

PROCEDE DE REJUVENATION D'UN CATALYSEUR D'UN PROCEDE D'HYDROTRAITEMENT ET/OU D'HYDROCRAQUAGE

Domaine de l'invention

L'invention concerne un procédé de réjuvenation d'un catalyseur d'hydrotraitement et/ou
5 d'hydrocraquage et l'utilisation du catalyseur réjuvené dans le domaine de l'hydrotraitement
et/ou de l'hydrocraquage.

État de la technique

Habituellement, un catalyseur d'hydrotraitement de coupes hydrocarbonées a pour but
d'éliminer les composés soufrés ou azotés contenus dans celles-ci afin de mettre par exemple
10 un produit pétrolier aux spécifications requises (teneur en soufre, teneur en aromatiques etc...) pour une application donnée (carburant automobile, essence ou gazole, fioul domestique, carburéacteur).

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
15 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 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 soumis à une sulfuration afin de former l'espèce active.

20 L'ajout d'un composé organique sur les catalyseurs d'hydrotraitement pour améliorer leur activité a été préconisé par l'Homme du métier, notamment pour des catalyseurs qui ont été préparés par imprégnation suivie d'un séchage sans calcination ultérieure. Ces catalyseurs sont souvent appelés «catalyseurs séchés additivés».

Lors de son fonctionnement en procédé d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage, le
25 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 est donc nécessaire.

Pour lutter contre ces inconvénients, la régénération des catalyseurs d'hydrotraitement de
distillats moyens ou de résidus usagés est un procédé économiquement et écologiquement
30 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). Mais les catalyseurs régénérés sont généralement moins actifs que les catalyseurs de départ.

Afin de pallier au déficit d'activité hydrodésulfurante du catalyseur régénéré, il est possible d'appliquer un traitement supplémentaire dit de « réjuvenation ». Le procédé de réjuvenation
5 consiste à réimprégner le catalyseur régénéré avec une solution contenant des précurseurs métalliques en présence ou non d'additifs organiques ou inorganiques. Ces procédés dits de réjuvenation sont bien connus de l'Homme du métier dans le domaine des distillats moyens. De nombreux brevets tels que par exemple, US 7 906 447, US 8 722 558, US 7 956 000, US 7 820 579, WO2005/070543, FR 2 972 648, US2017/036202, WO2001/02091,
10 WO2001/02092 ou encore CN102463127 proposent ainsi différentes méthodes pour procéder à la réjuvenation des catalyseurs d'hydrotraitement de distillats moyens.

Le document US 7 956 000 notamment décrit un procédé de réjuvenation mettant en contact un catalyseur comprenant un oxyde de métal du groupe VIB et un oxyde de métal du groupe VIII avec un acide et un additif organique dont le point d'ébullition est compris entre 80 et
15 500°C et une solubilité dans l'eau d'au moins 5 grammes par litre (20°C, pression atmosphérique), éventuellement suivie d'un séchage dans des conditions telles qu'au moins 50% de l'additif soit maintenu dans le catalyseur. Le catalyseur d'hydrotraitement peut être un catalyseur d'hydrotraitement frais ou un catalyseur d'hydrotraitement usé qui a été régénéré.

Le document FR3 089 826 décrit un procédé de réjuvenation mettant en contact un catalyseur
20 comprenant un oxyde de métal du groupe VIB et un oxyde de métal du groupe VIII avec de l'acide phosphorique et un acide organique ayant chaque constante d'acidité pKa supérieure à 1,5, suivi d'un séchage à une température inférieure à 200°C sans calcination ultérieure. La régénération est effectuée auparavant à une température entre 300 et 500°C, de préférence entre 420 et 500°C. Plus particulièrement, le document FR 3 089 826 décrit que la
25 combinaison de l'acide phosphorique avec un acide organique ayant chaque constante d'acidité pKa supérieure à 1,5, et de préférence supérieure à 3,5, c'est-à-dire un acide organique pas trop fort, permet d'observer un effet synergique au niveau de l'activité catalytique qui n'est pas prévisible lorsque l'on utilise l'acide phosphorique ou l'acide organique seul.

30 L'objectif de la présente invention est de proposer une amélioration du procédé de réjuvenation décrit dans FR 3 089 826 en effectuant une régénération contrôlée dans une gamme de température précise.

Objets de l'invention

L'invention concerne un procédé de régénération d'un catalyseur au moins partiellement utilisé issu d'un procédé d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage, ledit catalyseur au moins partiellement utilisé étant issu d'un catalyseur frais comprenant au moins un métal du groupe VIII, au moins un métal du groupe VIB, un support d'oxyde ne comportant pas de zéolite, et optionnellement du phosphore, ledit procédé comprend les étapes suivantes :

- a) on régénère le catalyseur au moins partiellement utilisé dans un flux de gaz contenant de l'oxygène à une température comprise entre 360°C et inférieure à 420°C de manière à obtenir un catalyseur régénéré comprenant une teneur en carbone comprise entre 0,1 et 0,5 % poids, une teneur en soufre comprise entre 0,3 et 0,8 % poids et une proportion de phase cristalline issue d'au moins un métal du groupe VIII et d'au moins un métal du groupe VIB déterminée par diffraction des rayons X et caractérisée par un ratio entre la surface du pic de diffraction du cristal à 26,6°, 2 θ et la surface du pic caractéristique de l'alumine à 45,7°, 2 θ inférieur à 0,6,
 - b) puis on met en contact ledit catalyseur régénéré avec une solution aqueuse constituée d'eau, d'acide phosphorique et d'un acide organique ayant chaque constante d'acidité pKa supérieure à 1,5,
 - c) on effectue une étape de séchage à une température inférieure à 200°C sans le calciner ultérieurement, de manière à obtenir un catalyseur régénéré.
- D'une manière générale, la régénération est effectuée pour enlever le coke et/ou les composés soufrés et/ou d'autres hétéroéléments qui se sont accumulés dans le catalyseur lors de son utilisation. La disparition du coke et des autres impuretés par régénération permet de déboucher les pores du catalyseur et ainsi de rendre la phase active de nouveau accessible à la charge. Plus la température de régénération est élevée, plus la teneur en coke et d'autres impuretés est diminuée.

Cependant, une régénération à trop haute température fait apparaître une phase cristalline issue d'au moins un métal du groupe VIII et d'au moins un métal du groupe VIB (par exemple de nickel molybdate NiMoO₄ et/ou de cobalt molybdate CoMoO₄) qui se forme par frittage des précurseurs oxydes de la phase active composée des métaux du groupe VIII et/ou des métaux du groupe VIB. La formation d'une telle phase cristalline n'est pas souhaitée car elle conduit à des espèces catalytiquement non actives après activation par sulfuration.

Le choix de la température de régénération est donc antagoniste. D'un côté la température doit être suffisamment élevée pour enlever le coke et/ou les autres impuretés afin de libérer

- l'accès à la phase active, et d'un autre côté la température ne doit être pas trop élevée enfin d'éviter la formation de la phase cristalline. Les conditions de température de régénération doivent donc être choisies afin d'obtenir un catalyseur régénéré qui contient entre 0,1 et 0,5% pds de carbone, entre 0,3 et 0,8% pds de soufre, et une proportion de phase cristalline issue d'au moins un métal du groupe VIII et d'au moins un métal du groupe VIB déterminée par diffraction des rayons X et caractérisée par un ratio entre la surface du pic de diffraction du cristal à $26,6^\circ 2\theta$ et la surface du pic caractéristique de l'alumine à $45,7^\circ 2\theta$ inférieur à 0,6. Les conditions de température de régénération qui permettent d'obtenir un tel solide sont comprises entre 360°C et inférieure à 420°C .
- 10 La réjuvenation en présence de deux acides spécifiques utilisée sur un catalyseur régénéré qui contient entre 0,1 de 0,5 %pds de carbone, entre 0,3 et 0,8 %pds de soufre, et une proportion de phase cristalline issue d'au moins un métal du groupe VIII et d'au moins un métal du groupe VIB caractérisée par ledit ratio inférieur à 0,6, avec une régénération à une température comprise entre 360°C et inférieure à 420°C conduit à un solide avec une
- 15 proportion de phase cristalline issue d'au moins un métal du groupe VIII et d'au moins un métal du groupe VIB déterminée par diffraction des rayons X et caractérisée par un ratio entre la surface du pic de diffraction du cristal à $26,6^\circ 2\theta$ et la surface du pic caractéristique de l'alumine à $45,7^\circ 2\theta$ inférieur à 0,4. Une telle réjuvenation semble ainsi permettre une bonne dissolution de la phase cristalline et une dispersion des phases métalliques afin de récupérer une
- 20 dispersion proche du catalyseur frais et donc une activité proche du catalyseur frais, et ceci sans qu'il soit nécessaire de rajouter des métaux de la phase active.

La demanderesse a en effet constaté que la mise en œuvre de ce procédé de réjuvenation permettait d'obtenir un catalyseur d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage avec des performances catalytiques améliorées par rapport au catalyseur réjuvené à partir d'un catalyseur régénéré qui ne répondrait pas aux caractéristiques combinées de teneurs en carbone, soufre et phase cristalline.

25

Grâce à la régénération contrôlée, les performances catalytiques sont améliorées d'une telle façon que l'ajout de métaux lors de la réjuvenation n'est pas nécessaire.

L'augmentation des performances catalytiques est observable sur des catalyseurs à base de cobalt ou de nickel, mais tout particulièrement sur des catalyseurs à base de nickel.

30

Typiquement, grâce à l'amélioration de l'activité, la température nécessaire pour atteindre une teneur en soufre ou azote souhaitée (par exemple 10 ppm de soufre dans le cas d'une charge gazole, en mode ULSD ou Ultra Low Sulfur Diesel selon la terminologie anglo-saxonne) est proche de celle du catalyseur frais.

Selon une variante, la température de l'étape a) est comprise entre 380 et 410°C.

Selon une variante, la proportion de phase cristalline issue d'au moins un métal du groupe VIII et d'au moins un métal du groupe VIB déterminée par diffraction des rayons X et caractérisée par un ratio entre la surface du pic de diffraction du cristal à 26,6° 2θ et la surface du pic caractéristique de l'alumine à 45,7° 2θ dans l'étape a) est inférieur à 0,50.

Selon une variante, l'acide organique utilisé dans l'étape b) est choisi parmi l'acide acétique, l'acide maléique, l'acide malique, l'acide malonique, l'acide gluconique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide γ-cétovalérique, l'acide lactique, l'acide pyruvique, l'acide ascorbique ou l'acide succinique.

10 Selon une variante, l'acide organique utilisé dans l'étape b) est un acide organique ayant chaque constante d'acidité pKa supérieure à 3,5.

Selon une variante, l'acide organique utilisé dans l'étape b) est choisi parmi l'acide gluconique, l'acide γ-cétovalérique, l'acide lactique, l'acide pyruvique, l'acide ascorbique ou l'acide succinique.

15 Selon une variante, le rapport molaire acide organique ajouté par métal/métaux du groupe VIB présent dans le catalyseur régénéré est compris entre 0,01 à 5 mol/mol.

Selon une variante, le rapport molaire phosphore ajouté par métal du groupe VIB déjà présent dans le catalyseur régénéré est compris entre 0,01 à 5 mol/mol.

20 Selon une variante, le catalyseur frais a une teneur en métal du groupe VIB comprise entre 1 et 40 % poids d'oxyde dudit métal du groupe VIB par rapport au poids du catalyseur et une teneur totale en métal du groupe VIII comprise entre 1 et 10% poids d'oxyde dudit métal du groupe VIII par rapport au poids du catalyseur.

25 Selon une variante, le catalyseur frais contient du phosphore, la teneur totale en phosphore étant comprise entre 0,1 et 20% poids exprimé en P₂O₅ par rapport au poids total du catalyseur.

Selon une variante, le support d'oxyde ne comportant pas de zéolite est choisi parmi les alumines, la silice, les silices alumine ou encore les oxydes de titane ou de magnésium utilisés seul ou en mélange avec l'alumine ou la silice alumine.

30 Selon une variante, le catalyseur réjuvené issu de l'étape c) contient une proportion de phase cristalline issue d'au moins un métal du groupe VIII et d'au moins un métal du groupe VIB déterminée par diffraction des rayons X et caractérisée par un ratio entre la surface du pic de

diffraction du cristal à $26,6^\circ$, 2θ et la surface du pic caractéristique de l'alumine à $45,7^\circ$, 2θ inférieur à $0,4$.

Selon une variante, l'étape a) de régénération est précédée d'une étape de déshuilage qui comprend la mise en contact d'un catalyseur au moins partiellement usé issu d'un procédé
5 d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage avec un courant de gaz inerte à une température comprise entre 300°C et 400°C .

Selon une variante, le catalyseur réjuvené est soumis à une étape de sulfuration après l'étape c).

L'invention concerne également l'utilisation du catalyseur réjuvené préparé selon le procédé
10 de l'invention dans un procédé d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage de coupes hydrocarbonées.

Selon la présente invention, 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
15 incluses dans la gamme décrite, une telle précision sera apportée par la présente invention.

Dans le sens de la présente invention, les différentes plages de paramètre pour une étape donnée tels que les plages de pression et les plages de température peuvent être utilisés seul ou en combinaison. Par exemple, dans le sens de la présente invention, une plage de valeurs préférées de pression peut être combinée avec une plage de valeurs de température plus
20 préférées.

Dans la suite, des modes de réalisation particuliers et/ou préférés de l'invention peuvent être décrits. Ils pourront être mis en œuvre séparément ou combinés entre eux, sans limitation de combinaison lorsque c'est techniquement réalisable.

Dans la suite, les groupes d'éléments chimiques sont donnés selon la classification CAS (CRC
25 Handbook of Chemistry and Physics, éditeur CRC press, rédacteur en chef D.R. Lide, 81^{ème} 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.

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.

30 La teneur en métaux est mesurée par fluorescence X.

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

Description de l'invention

5 Le catalyseur réjuvené obtenu par le procédé selon l'invention est issu d'un catalyseur au moins partiellement usé, lui-même issu d'un catalyseur frais, utilisé dans un procédé d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage de coupes hydrocarbonées pendant une certaine période de temps et qui présente une activité sensiblement inférieure au catalyseur frais ce qui nécessite son remplacement.

Catalyseur frais

10 Le catalyseur frais utilisé dans un procédé d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage de coupes hydrocarbonées est connu de l'homme du métier. Il comprend au moins un métal du groupe VIII, au moins un métal du groupe VIB, un support d'oxyde ne comportant pas de zéolite, et optionnellement du phosphore et/ou un composé organique tel que décrit ci-dessous.

15 Le métal du groupe VIB présent dans la phase active du catalyseur frais est préférentiellement choisi parmi le molybdène et le tungstène. Le métal du groupe VIII présent dans la phase active du catalyseur frais est préférentiellement choisi parmi le cobalt, le nickel et le mélange de ces deux éléments. La phase active du catalyseur frais est choisie de préférence dans le groupe formé par la combinaison des éléments nickel-molybdène, cobalt-molybdène, nickel-tungstène, nickel-molybdène-tungstène et nickel-cobalt-molybdène, et de manière très
20 préférée la phase active est constituée de cobalt et de molybdène, de nickel et de molybdène, de nickel et de tungstène ou d'une combinaison nickel-molybdène-tungstène. De manière particulièrement préférée, la phase active est constituée de nickel et de molybdène.

La teneur en métal du groupe VIII est comprise entre 1 et 10 % poids, de préférence entre 1,5 et 9 % poids, et de manière plus préférée entre 2 et 8 % poids exprimée en oxyde de métal du
25 groupe VIII par rapport au poids total du catalyseur frais.

La teneur en métal du groupe VIB est comprise entre 1 et 40 % poids, de préférence entre 1 et 35 % poids, et de manière plus préférée entre 2 et 30 % poids exprimée en oxyde de métal du groupe VIB par rapport au poids total du catalyseur frais.

Le rapport molaire métal du groupe VIII sur métal du groupe VIB du catalyseur frais est
30 généralement compris entre 0,1 et 0,8, de préférence compris entre 0,15 et 0,6.

Optionnellement, le catalyseur frais peut présenter en outre une teneur en phosphore généralement comprise entre 0,1 et 20% poids de P_2O_5 par rapport au poids total de catalyseur frais, de préférence comprise entre 0,2 et 15% poids de P_2O_5 , de manière très préférée comprise entre 0,3 et 11% poids de P_2O_5 . Par exemple, le phosphore présent dans le catalyseur frais est combiné avec le métal du groupe VIB et éventuellement avec également le métal du groupe VIII sous la forme d'hétéropolyanions.

Par ailleurs, le rapport molaire phosphore/(métal du groupe VIB) est généralement compris entre 0,08 et 1, de préférence compris entre 0,1 et 0,9, et de manière très préférée compris entre 0,15 et 0,8.

Le support d'oxyde ne comportant pas de zéolite du catalyseur frais est habituellement un solide poreux choisi dans le groupe constitué par : les alumines, la silice, les silices alumine ou encore les oxydes de titane ou de magnésium utilisés seul ou en mélange avec l'alumine ou la silice alumine. De préférence, le support d'oxyde ne comportant pas de zéolite est un support à base d'alumine ou de silice ou de silice-alumine.

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

De préférence, le support d'oxyde ne comportant pas de zéolite comprend de l'alumine, et de préférence de l'alumine extrudée. De préférence, l'alumine est l'alumine gamma.

Le support d'alumine présente avantageusement un volume poreux total compris entre 0,1 et 1,5 $cm^3.g^{-1}$, de préférence entre 0,4 et 1,1 $cm^3.g^{-1}$. Le volume poreux total est mesuré par porosimétrie au mercure selon la norme ASTM D4284 avec un angle de mouillage de 140° , telle que décrite dans l'ouvrage Rouquerol F. ; Rouquerol J. ; Singh K. « Adsorption by Powders & Porous Solids : Principle, methodology and applications », Academic Press, 1999, par exemple au moyen d'un appareil modèle Autopore IIITM de la marque MicromeriticsTM.

La surface spécifique du support d'alumine est avantageusement comprise entre 5 et 400 $m^2.g^{-1}$, de préférence entre 10 et 350 $m^2.g^{-1}$, de manière plus préférée entre 40 et 350 $m^2.g^{-1}$. La surface spécifique est déterminée dans la présente invention par la méthode B.E.T selon la norme ASTM D3663, méthode décrite dans le même ouvrage cité ci-dessus.

Dans un autre cas préféré, le support d'oxyde est une silice-alumine contenant au moins 50 % poids d'alumine par rapport au poids total du support. 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 égale à 40%.

Les sources de silicium sont bien connues de l'Homme du métier. On peut citer à titre d'exemple l'acide silicique, la silice sous forme de poudre ou sous forme colloïdale (sol de silice), le tétraéthylorthosilicate $\text{Si}(\text{OEt})_4$.

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

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

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

Le composé organique contenant de l'oxygène peut être l'un ou plusieurs choisis parmi les composés comportant une ou plusieurs fonctions chimiques choisies parmi une fonction carboxylique, alcool, éther, aldéhyde, cétone, ester ou carbonate ou encore les composés incluant un cycle furanique ou encore les sucres. A titre d'exemple, le composé organique contenant de l'oxygène peut être l'un ou plusieurs choisis dans le groupe constitué par l'éthylèneglycol, le diéthylèneglycol, le triéthylèneglycol, un polyéthylèneglycol (avec un poids moléculaire compris entre 200 et 1500 g/mol), le propylèneglycol, le 2-butoxyéthanol, 2-(2-butoxyéthoxy)éthanol, 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol, le triéthylèneglycoldiméthyléther, le glycérol, l'acétophénone, la 2,4-pentanedione, la pentanone, l'acide acétique, l'acide maléique, l'acide malique, l'acide malonique, l'acide oxalique, l'acide gluconique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide γ -cétovalérique, un succinate de dialcyle C1-C4, et plus particulièrement le succinate de diméthyle, l'acétoacétate de méthyle, l'acétoacétate d'éthyle, le 3-oxobutanoate de 2-méthoxyéthyle, le 3-oxobutanoate de 2-méthacryloyloxyéthyle, le dibenzofurane, un éther couronne, l'acide orthophtalique, le glucose, le fructose, le saccharose, le sorbitol, le xylitol, la γ -valérolactone, la 2-acétylbutyrolactone, le carbonate de propylène, le 2-furaldéhyde (aussi connu sous le nom furfural), le 5-hydroxyméthylfurfural (aussi connu sous le nom 5-(hydroxyméthyl)-2-furaldéhyde ou 5-HMF), le 2-acétylfurane, le 5-

méthyl-2-furaldéhyde, le 2-furoate de méthyle, l'alcool furfurylique (aussi connu sous le nom furfuranol), l'acétate de furfuryle, l'acide ascorbique, le lactate de butyle, le butyryllactate de butyle, le 3-hydroxybutanoate d'éthyle, le 3-éthoxypropanoate d'éthyle, le 3-méthoxypropanoate de méthyle, l'acétate de 2-éthoxyéthyle, l'acétate de 2-butoxyéthyle, 5 l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, et la 5-méthyl-2(3H)-furanone.

Le composé organique contenant de l'azote peut être l'un ou plusieurs choisis parmi les composés comportant une ou plusieurs fonctions chimiques choisies parmi une fonction amine ou nitrile. A titre d'exemple, le composé organique contenant de l'azote peut être l'un ou 10 plusieurs choisis dans le groupe constitué par l'éthylènediamine, la diéthylènetriamine, l'hexaméthylènediamine, la triéthylènetétramine, la tétraéthylènepentamine, la pentaéthylènehexamine, l'acétonitrile, l'octylamine, la guanidine ou un carbazole.

Le composé organique contenant de l'oxygène et de l'azote peut être l'un ou plusieurs choisis parmi les composés comportant une ou plusieurs fonctions chimiques choisies parmi une 15 fonction acide carboxylique, alcool, éther, aldéhyde, cétone, ester, carbonate, amine, nitrile, imide, amide, urée ou oxime. A titre d'exemple, le composé organique contenant de l'oxygène et de l'azote peut être l'un ou plusieurs choisis dans le groupe constitué par l'acide 1,2-cyclohexanediaminetétraacétique, la monoéthanolamine (MEA), la 1-méthyl-2-pyrrolidinone, le diméthylformamide, l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA), l'alanine, la glycine, 20 l'acide nitrilotriacétique (NTA), l'acide N-(2-hydroxyéthyl)éthylènediamine-N,N',N'-triacétique (HEDTA), l'acide diéthylène-triaminepentaacétique (DTPA), la tétraméthylurée, l'acide glutamique, le diméthylglyoxime, la bicine, la tricine, le cyanoacétate de 2-méthoxyéthyle, la 1-éthyl-2-pyrrolidinone, la 1-vinyl-2-pyrrolidinone, la 1,3-diméthyl-2-imidazolidinone, la 1-(2-hydroxyéthyl)-2-pyrrolidinone, la 1-(2-hydroxyéthyl)-2,5-pyrrolidinedione, la 1-méthyl-2- 25 pipéridinone, la 1-acétyl-2-azépanone, la 1-vinyl-2-azépanone et l'acide 4-aminobutanoïque.

Le composé organique contenant du soufre peut être l'un ou plusieurs choisis parmi les composés comportant une ou plusieurs fonctions chimiques choisies parmi une fonction thiol, thioéther, sulfone ou sulfoxyde. A titre d'exemple, le composé organique contenant du soufre peut être l'un ou plusieurs choisis dans le groupe constitué par l'acide thioglycolique, le 2,2'- 30 thiodiéthanol, l'acide 2-hydroxy-4-méthylthiobutanoïque, un dérivé sulfoné d'un benzothiophène ou un dérivé sulfoxydé d'un benzothiophène, le 3-(méthylthio)propanoate de méthyle et le 3-(méthylthio)propanoate d'éthyle.

De préférence, le composé organique contient de l'oxygène, et de manière préférée, il contient que l'oxygène comme hétéroatome. De manière préférée, il est choisi parmi la γ -valérolactone,

la 2-acétylbutyrolactone, le triéthylèneglycol, le diéthylèneglycol, l'éthylèneglycol, l'acide éthylènediaminetétra-acétique (EDTA), l'acide maléique, l'acide malonique, l'acide citrique, l'acide gluconique, le succinate de diméthyle, le glucose, le fructose, le saccharose, le sorbitol, le xylitol, l'acide γ -cétovalérique, le diméthylformamide, la 1-méthyl-2-pyrrolidinone, le carbonate de propylène, le 3-oxobutanoate de 2-méthoxyéthyle, la bicine, la tricine, le 2-furaldéhyde (aussi connu sous le nom furfural), le 5-hydroxyméthylfurfural (aussi connu sous le nom 5-(hydroxyméthyl)-2-furaldéhyde ou 5-HMF), le 2-acétylfurane, le 5-méthyl-2-furaldéhyde, l'acide ascorbique, le lactate de butyle, le 3-hydroxybutanoate d'éthyle, le 3-éthoxypropanoate d'éthyle, l'acétate de 2-éthoxyéthyle, l'acétate de 2-butoxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, la 1-vinyl-2-pyrrolidinone, la 1,3-diméthyl-2-imidazolidinone, la 1-(2-hydroxyéthyl)-2-pyrrolidinone, la 1-(2-hydroxyéthyl)-2,5-pyrrolidinedione, la 5-méthyl-2(3H)-furanone, la 1-méthyl-2-pipéridinone et l'acide 4-aminobutanoïque.

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

La préparation du catalyseur frais est connue et comprend généralement une étape d'imprégnation des métaux du groupe VIII et du groupe VIB et éventuellement du phosphore et/ou du composé organique sur le support d'oxyde ne comportant pas de zéolite, suivie d'un séchage, puis d'une calcination optionnelle permettant d'obtenir la phase active sous leurs formes oxydes. Avant son utilisation dans un procédé d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage de coupes hydrocarbonées, le catalyseur frais est généralement soumis à une sulfuration afin de former l'espèce active telle que décrite ci-dessous.

L'étape d'imprégnation de la préparation du catalyseur frais peut être réalisée soit par imprégnation en slurry, soit par imprégnation en excès, soit par imprégnation à sec, soit par tous autres moyens connus de l'Homme du métier.

A titre d'exemple, 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 ($H_3PMo_{12}O_{40}$), et leurs sels, et éventuellement l'acide silicomolybdique ($H_4SiMo_{12}O_{40}$) 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 ($H_4SiW_{12}O_{40}$) 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.

- 5
- 10 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.

- 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.
- 15 L'hydroxyde de nickel et l'hydroxycarbonate de nickel sont utilisés de manière préférée.

- Le précurseur de phosphore préféré est l'acide orthophosphorique H_3PO_4 , mais ses sels et esters comme les phosphates d'ammonium conviennent également. 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.
- 20 L'étape d'imprégnation comporte plusieurs modes de mises en œuvre. Ils se distinguent notamment par le moment de l'introduction du composé organique lorsqu'il est présent et qui peut être effectuée soit en même temps que l'imprégnation du composé comportant un métal du groupe VIB (co-imprégnation), soit après (post-imprégnation), soit avant (pré-imprégnation). De plus, on peut combiner les modes de mise en œuvre.

- 25 Avantageusement, après chaque étape d'imprégnation, que ce soit une étape d'imprégnation des métaux et optionnellement du phosphore ou du composé organique, on laisse mûrir le support imprégné.

- 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
- 30 préférence à température ambiante. Généralement, une durée de maturation comprise entre dix minutes et quarante-huit heures et de préférence comprise entre trente minutes et six heures, est suffisante.

La solution d'imprégnation peut comprendre tout solvant polaire connu de l'homme du métier. Ledit solvant polaire utilisé est avantageusement choisi dans le groupe formé par le méthanol, l'éthanol, l'eau, le phénol, le cyclohexanol, pris seuls ou en mélange. Ledit solvant polaire peut également être avantageusement choisi dans le groupe formé par le carbonate de propylène, le DMSO (diméthylsulfoxyde), la N-méthylpyrrolidone (NMP) ou le sulfolane, pris seul ou en mélange. De manière préférée, on utilise un solvant protique polaire. Une liste des solvants polaires usuels ainsi que leur constante diélectrique peut être trouvée dans le livre « Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry » C. Reichardt, Wiley-VCH, 3ème édition, 2003, pages 472-474. De manière très préférée, le solvant utilisé est l'eau ou l'éthanol, et de manière particulièrement préférée, le solvant est l'eau. Dans un mode de réalisation possible, le solvant peut être absent dans la solution d'imprégnation.

Après l'étape d'imprégnation et une éventuelle étape de maturation, le catalyseur est soumis à une étape de séchage à une température inférieure à 200°C, avantageusement comprise entre 50°C et 180°C, de préférence entre 70°C et 150°C, de manière très préférée entre 75°C et 130°C, sans étape de calcination ultérieure. L'étape de séchage est préférentiellement réalisée sous une atmosphère inerte ou sous une atmosphère contenant de l'oxygène.

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

Selon une autre variante de l'invention, le catalyseur frais a subi une étape de calcination lors de sa préparation, c'est-à-dire que le précurseur catalytique imprégné a été soumis à une étape de traitement thermique à une température comprise entre 200 et 1000°C et de préférence entre 250 et 750°C, pendant une durée typiquement comprise entre 15 minutes et 10 heures, sous une atmosphère inerte ou sous une atmosphère contenant de l'oxygène, en présence d'eau ou non.

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

On entend par un catalyseur au moins partiellement usé un catalyseur qui sort d'un procédé d'hydrotraitement effectué dans les conditions telles que décrites ci-dessous et qui n'a pas subi de traitement thermique sous un gaz contenant de l'air ou de l'oxygène à une température

supérieure à 200°C (souvent aussi appelée étape de régénération). Il peut avoir subi un déshuilage.

Le catalyseur au moins partiellement utilisé est composé du support d'oxyde ne comportant pas de zéolite et de la phase active formée d'au moins un métal du groupe VIB et d'au moins un
5 métal du groupe VIII et optionnellement du phosphore du catalyseur frais, ainsi que du carbone, du soufre et optionnellement d'autres contaminants issus de la charge tels que le silicium, l'arsenic et des métaux.

Les teneurs en métal du groupe VIB, en métal du groupe VIII et en phosphore dans le catalyseur frais, au moins partiellement utilisé, régénéré ou réjuvéné sont exprimées en oxydes
10 après correction de la perte au feu de l'échantillon de catalyseur à 550°C pendant deux heures en four à moufle. La perte au feu est due à la perte d'humidité, de carbone, de soufre et/ou d'autres contaminants. Elle est déterminée selon l'ASTM D7348.

Les teneurs en métal du groupe VIB, en métal du groupe VIII et optionnellement en phosphore dans le catalyseur au moins partiellement utilisé sont sensiblement identiques aux teneurs du
15 catalyseur frais dont il est issu. On entend par « sensiblement identique » que chacun des éléments métalliques cités est présent dans les mêmes proportions que dans le catalyseur frais initial à 5% relatif près.

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

Le catalyseur au moins partiellement utilisé contient notamment du carbone à une teneur généralement supérieure ou égale à 2 % poids, de préférence comprise entre 2% et 25% poids, et de manière encore plus préférée comprise entre 4 et 16 % poids par rapport au poids
25 total du catalyseur au moins partiellement utilisé.

Le catalyseur au moins partiellement utilisé contient notamment du soufre à une teneur généralement supérieure ou égale à 2 % poids, de préférence comprise entre 2 % et 25% poids, et de manière encore plus préférée comprise entre 4 et 16 % poids par rapport au poids total du catalyseur au moins partiellement utilisé.

30 ***Régénération (étape a)***

Le procédé de réjuvénation selon l'invention du catalyseur au moins partiellement utilisé comprend une étape d'élimination du coke et du soufre (étape de régénération). En effet, selon

l'étape a) du procédé selon l'invention, on régénère le catalyseur au moins partiellement utilisé dans un flux de gaz contenant de l'oxygène à une température comprise entre 360°C et inférieure à 420°C de manière à obtenir un catalyseur régénéré comprenant une teneur en carbone comprise entre 0,1 et 0,5 % poids, une teneur en soufre comprise entre 0,3 et 0,8 % poids et une proportion de phase cristalline issue d'au moins un métal du groupe VIII et d'au moins un métal du groupe VIB déterminée par diffraction des rayons X et caractérisée par un ratio entre la surface du pic de diffraction du cristal à 26,6° 2θ et la surface du pic caractéristique de l'alumine à 45,7° 2θ inférieur à 0,6.

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 catalyseur au moins partiellement 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 a) de régénération est de préférence précédée d'une étape de déshuilage. L'étape de déshuilage comprend généralement la mise en contact du catalyseur au moins partiellement utilisé avec un courant de gaz inerte (c'est-à-dire essentiellement exempt d'oxygène), par exemple dans une atmosphère d'azote ou analogue, 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.L⁻¹.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.

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

L'étape a) de régénération est généralement effectuée dans un flux de gaz contenant de l'oxygène, généralement de l'air. La teneur en eau 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 utilisé est de préférence de 20 à 2000 NL.L⁻¹.h⁻¹, plus préférablement de 30 à 1000 NL.L⁻¹.h⁻¹, et de manière particulièrement préférée de 40 à 500 NL.L⁻¹.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 au moins partiellement utilisé est généralement réalisée à une température comprise entre 360°C et inférieure à 420°C, de préférence comprise entre 360 et 415°C, de manière préférée comprise entre 360 et 410°C ou encore comprise entre 380 et 410°C.

L'étape a) de régénération peut être effectué par exemple en lit traversé, en lit léché ou en atmosphère statique. Par exemple, le four utilisé peut être un four rotatif tournant ou un four vertical à couches traversées radiales ou encore un four à bandes.

Il est en effet important que la température soit suffisamment élevée pour enlever le coke et/ou les autres impuretés afin de libérer l'accès à la phase active, et en même temps elle ne doit être pas trop élevée enfin d'éviter la formation de la phase cristalline.

Le catalyseur régénéré est composé du support d'oxyde ne comportant pas de zéolite et de la phase active formée d'au moins un métal du groupe VIB et d'au moins un métal du groupe VIII et optionnellement du phosphore du catalyseur frais. Suite à la régénération, la fonction hydrogénante comprenant les métaux du groupe VIB et du groupe VIII du catalyseur régénéré se trouve sous une forme oxyde.

Les teneurs en métal du groupe VIB, en métal du groupe VIII et optionnellement en phosphore dans le catalyseur régénéré sont sensiblement identiques aux teneurs du catalyseur au moins partiellement usé et aux teneurs du catalyseur frais dont il est issu. On entend par « sensiblement identique » que chacun des éléments métalliques cités est présent dans les mêmes proportions que dans le catalyseur frais initial à 5% relatif près.

Le catalyseur régénéré se caractérise par une surface spécifique comprise entre 5 et 400 m²/g, de préférence comprise entre 10 et 350 m²/g, de préférence comprise entre 40 et 350 m²/g, de manière très préférée comprise entre 150 et 340 m²/g.

Le volume poreux du catalyseur régénéré est généralement compris entre 0,1 cm³/g et 1,5 cm³/g, de préférence compris entre 0,3 cm³/g et 1,1 cm³/g.

Le catalyseur régénéré obtenu dans l'étape a) de régénération contient du carbone résiduel à une teneur comprise entre 0,1 et 0,5 % poids par rapport au poids total du catalyseur régénéré, de préférence comprise entre 0,1 et 0,49 % poids par rapport au poids total du catalyseur régénéré, préférentiellement comprise entre 0,1 et 0,45 % poids et de manière particulièrement préférée entre 0,1 et 0,4 % 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 d'hydrotraitement usé. Cette teneur en carbone résiduel dans le catalyseur d'hydrotraitement régénéré est mesurée par analyse élémentaire selon la norme ASTM D 5373.

Le catalyseur régénéré peut contenir du soufre résiduel à une teneur comprise entre 0,3 et 0,8 % poids par rapport au poids total du catalyseur régénéré, de préférence comprise entre 0,3

et 0,75 % poids par rapport au poids total du catalyseur régénéré, préférentiellement comprise entre 0,4 et 0,75 % poids et de manière particulièrement préférée entre 0,4 et 0,7 % poids. Cette teneur en soufre résiduel dans le catalyseur d'hydrotraitement régénéré est mesurée par analyse élémentaire selon ASTM D5373.

- 5 Il est en effet surprenant qu'une régénération à une température de régénération peu élevée permet d'obtenir un catalyseur régénéré ne contenant que très peu de carbone résiduel et/ou de soufre. Une teneur en carbone résiduel et/ou soufre peu élevée est important afin de libérer l'accès à la phase active.

- Lors de l'étape de régénération, une partie de la phase active peut former une phase cristalline
10 issue d'au moins un métal du groupe VIII et d'au moins un métal du groupe VIB. La phase cristalline peut être un composé cristallin unique ou un mélange de différents composés cristallins. En fonction de la composition en métal des catalyseurs, différents composés cristallins peuvent être formés, par exemple du nickel molybdate NiMoO_4 , du cobalt molybdate CoMoO_4 , du nickel tungstate NiWO_4 ou du cobalt tungstate CoWO_4 , des mélanges de ceux-ci
15 ou des cristaux métalliques mixtes peuvent être également formés.

La formation d'une telle phase cristalline n'est pas souhaitée car elle conduit à des espèces catalytiquement non actives après activation par sulfuration et présente donc une perte de phase active.

- La proportion de phase cristalline issue d'au moins un métal du groupe VIII et d'au moins un
20 métal du groupe VIB est caractérisée par un ratio entre la surface du pic de diffraction du cristal à $26,6^\circ$, 2θ et la surface du pic caractéristique de l'alumine à $45,7^\circ$, 2θ inférieur à 0,6, de préférence inférieure à 0,55, de manière préférée inférieure à 0,5. Le catalyseur régénéré peut aussi ne pas contenir de phase cristalline.

- La teneur en phase cristalline est mesurée par diffraction des rayons X (DRX). Le diagramme
25 de diffraction est obtenu au moyen d'un diffractomètre en utilisant la méthode classique des poudres avec la raie $K\alpha_1$ du cuivre ($\lambda = 1,5406\text{\AA}$). A partir de la position des pics de diffraction représentée par l'angle 2θ , on calcule, par la relation de Bragg, les distances inter-réticulaires d_{hkl} caractéristiques d'une phase cristalline et qui permettent son identification en s'appuyant sur les bases de données existantes (COD Crystallography open Database, ICDD
30 International Center for Diffraction data selon la terminologie anglo-saxonne). L'erreur de mesure $\Delta(d_{hkl})$ sur d_{hkl} est calculée grâce à la relation de Bragg en fonction de l'erreur absolue $\Delta(2\theta)$ affectée à la mesure de 2θ . L'erreur absolue $\Delta(2\theta)$ est de $\pm 0,5^\circ$. L'aire relative A_{rel} affectée à chaque valeur de d_{hkl} est mesurée par intégration du pic de diffraction correspondant

après soustraction de la ligne de base. Les logiciels d'intégration et de soustraction de la ligne de base sont connus et classiquement utilisés par l'homme du métier.

La proportion de la phase cristalline est évaluée relativement au signal de l'alumine à partir du diffractogramme de rayons X en évaluant le ratio entre la surface du pic de diffraction du cristal, par exemple de nickel molybdate ($26,6^\circ 2\theta$) ou de cobalt molybdate (également $26,6^\circ 2\theta$), et la surface d'un pic caractéristique de l'alumine (par exemple celui à $45,7^\circ 2\theta$ pour l'alumine γ), les surfaces ayant été calculées après soustraction de la ligne de base du diffractogramme.

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

De préférence, la teneur en silicium (outre celui éventuellement présent sur le catalyseur frais) est inférieure à 2% poids et de manière très préférée inférieure à 1% poids par rapport au poids total du catalyseur régénéré.

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

De préférence, la teneur pour chaque métaux, nickel, vanadium, fer, est inférieure à 1% poids et de manière très préférée inférieure à 5000 ppm poids par rapport au poids total du catalyseur régénéré.

Réjuvénation (étape b)

Le procédé de réjuvénation selon l'invention comprend après l'étape a) de régénération une étape b) selon laquelle on met en contact ledit catalyseur régénéré avec une solution aqueuse constituée d'eau, d'acide phosphorique et d'un acide organique ayant chaque constante d'acidité pKa supérieure à 1,5, de préférence supérieur à 3,5.

L'acide organique peut contenir une ou plusieurs fonctions carboxyliques, chaque constante d'acidité étant supérieure à 1,5 et de préférence supérieure à 3,0, et de manière particulièrement préférée supérieure à 3,5. La constante d'acidité est mesurée à 25°C dans de l'eau. L'acide organique peut contenir en plus de la ou des fonctions carboxyliques d'autres fonctions chimiques de type alcool, éther, aldéhyde, cétone ou ester.

L'acide organique est de préférence choisi parmi l'acide acétique, l'acide maléique, l'acide malique, l'acide malonique, l'acide gluconique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide γ -cétovalérique, l'acide lactique, l'acide pyruvique, l'acide ascorbique ou encore l'acide

succinique, et de manière préférée, l'acide organique est choisi parmi l'acide citrique, l'acide acétique, l'acide gluconique, l'acide γ -cétovalérique, l'acide lactique, l'acide ascorbique et l'acide succinique.

- De manière particulièrement préférée, l'acide est un acide organique ayant chaque constante d'acidité pK_a supérieure à 3,5. De préférence, l'acide organique est choisi parmi l'acide gluconique, l'acide γ -cétovalérique, l'acide lactique, l'acide ascorbique ou l'acide succinique.

Ces acides ont les constantes d'acidités suivantes :

	acide acétique	$pK_a = 4,76$	
10	acide maléique	$pK_{a1} = 1,89$	$pK_{a2} = 6,23$
	acide malique	$pK_{a1} = 3,46$	$pK_{a2} = 5,10$
	acide malonique	$pK_{a1} = 2,85$	$pK_{a2} = 5,70$
	acide gluconique	$pK_a = 3,86$	
	acide tartrique	$pK_{a1} = 2,50$	$pK_{a2} = 4,20$
15	acide citrique	$pK_{a1} = 3,13$	$pK_{a2} = 4,76$ $pK_{a3} = 6,40$
	acide γ -cétovalérique	$pK_{a1} = 4,64$	
	acide lactique	$pK_a = 3,86$	
	acide pyruvique	$pK_a = 2,49$	
	acide ascorbique	$pK_{a1} = 4,10$	$pK_{a2} = 11,80$
20	acide succinique	$pK_{a1} = 4,21$	$pK_{a2} = 5,64$.

L'acide organique est avantageusement introduit dans la solution aqueuse d'imprégnation dans une quantité correspondant :

- à un rapport molaire acide organique ajouté par métal/métaux du groupe VIB présent dans le catalyseur régénéré compris entre 0,01 à 5 mol/mol, de préférence compris entre 0,05 à 3 mol/mol, de manière préférée compris entre 0,05 et 2 mol/mol et de manière très préférée, compris entre 0,1 et 1,5 mol/mol, et
- à un rapport molaire acide organique ajouté par métal/métaux du groupe VIII présent dans le catalyseur régénéré compris entre 0,02 à 17 mol/mol, de préférence compris entre 0,1 à 10 mol/mol, de manière préférée compris entre 0,15 et 5 mol/mol et de manière très préférée, compris entre 0,2 et 3,5 mol/mol.

Lorsque plusieurs acides organiques sont présents, les différents rapports molaires s'appliquent pour chacun des acides organiques présents.

Quant à l'acide phosphorique, celui-ci est avantageusement introduit dans la solution aqueuse d'imprégnation dans une quantité correspondant à un rapport molaire phosphore ajouté par métal du groupe VIB déjà présent dans le catalyseur régénéré compris entre 0,01 à 5 mol/mol, de préférence compris entre 0,05 à 3 mol/mol, de manière préférée compris entre 0,05 et 2 mol/mol et de manière très préférée, compris entre 0,1 et 1,5 mol/mol.

L'étape b) de mise en contact dudit peut être réalisée soit par imprégnation en slurry, soit par imprégnation en excès, soit par imprégnation à sec, soit par tous autres moyens connus de l'Homme du métier.

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 en maintenant le système sous agitation pour améliorer les échanges entre la solution et le support ou catalyseur. Un équilibre est finalement atteint après diffusion des différentes espèces dans les pores du support ou catalyseur. La maîtrise de la quantité d'éléments déposés est assurée par la mesure préalable d'une isotherme d'adsorption qui relie la concentration des éléments à déposer contenus dans la solution à la quantité des éléments déposés sur le solide en équilibre avec cette solution.

L'imprégnation à sec consiste, quant à elle, à introduire un volume de solution d'imprégnation égal au volume poreux du support ou du catalyseur. L'imprégnation à sec permet de déposer sur un support ou catalyseur donné l'intégralité des composants contenus dans la solution d'imprégnation.

L'étape b) peut être avantageusement effectuée par une ou plusieurs imprégnations en excès de solution ou de préférence par une ou plusieurs imprégnations à sec et de manière très préférée par une seule imprégnation à sec dudit catalyseur au moins partiellement usé et préalablement régénéré dans l'étape a), à l'aide de la solution d'imprégnation.

L'acide phosphorique et l'acide organique peuvent être introduits ensemble en une seule étape d'imprégnation (co-imprégnation) ou indépendamment en plusieurs étapes d'imprégnation, et ceci dans n'importe quel ordre.

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

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

dix minutes et quarante-huit heures, de préférence comprise entre trente minutes et quinze heures et de manière particulièrement préférée entre trente minutes et six heures, est suffisante.

- 5 Lorsqu'on effectue plusieurs étapes d'imprégnation, chaque étape d'imprégnation est de préférence suivie d'une étape de séchage intermédiaire à une température inférieure à 200°C, avantageusement comprise entre 50°C et 180°C, de préférence entre 70°C et 150°C, de manière très préférée entre 75°C et 130°C et optionnellement une période de maturation a été observée entre l'étape d'imprégnation et l'étape de séchage intermédiaire.

Séchage (étape c)

- 10 Après l'étape de réjuvenation, le catalyseur est soumis à une étape de séchage à une température inférieure à 200°C, avantageusement comprise entre 50°C et 180°C, de préférence entre 70°C et 150°C, de manière très préférée entre 75°C et 130°C, sans étape de calcination ultérieure.

- 15 L'étape de séchage est préférentiellement réalisée sous une atmosphère inerte ou sous une atmosphère contenant de l'oxygène.

- L'étape de séchage peut être effectuée par toute technique connue de l'Homme du métier. Elle est avantageusement effectuée à pression atmosphérique ou à pression réduite. De manière préférée, cette étape est réalisée à pression atmosphérique. Elle est avantageusement effectuée en lit traversé en utilisant de l'air ou tout autre gaz chaud.
- 20 De manière préférée, lorsque le séchage est effectué en lit fixe, 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 lit traversé en présence d'azote et/ou d'air. De préférence, l'étape de séchage a une durée comprise entre 5 minutes et 4 heures, de préférence entre 30 minutes et 4 heures et de manière très préférée entre 1 heure et 3 heures.

- 25 Le séchage est conduit de manière à conserver de préférence au moins 30 poids % de l'acide organique introduit lors d'une 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 réjuvené.

- 30 Il est important de souligner que le catalyseur réjuvené ne subit pas de calcination après l'introduction de l'acide phosphorique et de l'acide organique afin de préserver au moins en partie l'acide organique dans le catalyseur. On entend ici par calcination un traitement

thermique sous un gaz contenant de l'air ou de l'oxygène à une température supérieure ou égale à 200°C.

A l'issue de l'étape de séchage, on obtient alors un catalyseur réjuvené, qui sera de préférence soumis à une étape d'activation optionnelle (sulfuration) pour sa mise en œuvre ultérieure en
5 procédé d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage.

Catalyseur réjuvené

Le catalyseur réjuvené est composé du support d'oxyde ne comportant pas de zéolite et de la phase active formée d'au moins un métal du groupe VIB et d'au moins un métal du groupe VIII, du phosphore et de l'acide organique et contient une proportion de phase cristalline issue
10 d'au moins un métal du groupe VIII et d'au moins un métal du groupe VIB déterminée par diffraction des rayons X et caractérisée par un ratio entre la surface du pic de diffraction du cristal à $26,6^\circ$, 2θ et la surface du pic caractéristique de l'alumine à $45,7^\circ$, 2θ inférieur à 0,4.

La teneur totale en métal du groupe VIII est comprise entre 1 et 15% poids d'oxyde du métal du groupe VIII par rapport au poids total du catalyseur réjuvené, de préférence comprise entre
15 1,5 et 12 % poids, de préférence comprise entre 2 et 10%, poids d'oxyde du métal du groupe VIII par rapport au poids total du catalyseur réjuvené.

La teneur totale en métal du groupe VIB est comprise entre 5 et 45 % poids d'oxyde du métal du groupe VIB par rapport au poids total du catalyseur réjuvené, de préférence comprise entre
20 8 et 40 % poids, de manière très préférée comprise entre 10 et 30% poids d'oxyde du métal du groupe VIB par rapport au poids total du catalyseur réjuvené.

Le rapport molaire métal du groupe VIII sur métal du groupe VIB du catalyseur réjuvené est généralement compris entre 0,1 et 0,8, de préférence compris entre 0,2 et 0,6.

La proportion de phase cristalline issue d'au moins un métal du groupe VIII et d'au moins un métal du groupe VIB déterminée par diffraction des rayons X et caractérisée par un ratio entre
25 la surface du pic de diffraction du cristal à $26,6^\circ$, 2θ et la surface du pic caractéristique de l'alumine à $45,7^\circ$, 2θ est inférieur à 0,4, de préférence inférieur à 0,35, de manière préférée inférieur à 0,3 et de manière encore plus préférée inférieure à 0,25. Le catalyseur réjuvené peut aussi ne pas contenir de phase cristalline.

La teneur en acide(s) organique(s) sur le catalyseur réjuvené est comprise entre 1 et 45 %
30 poids, de préférence entre 2 et 30% poids, et de manière plus préférée entre 3 et 25 % poids par rapport au poids total du catalyseur réjuvené.

La teneur totale en phosphore (introduit par l'acide phosphorique lors de l'étape b) et éventuellement déjà présent dans le catalyseur régénéré) dans le catalyseur réjuvené est généralement comprise entre 0,3 et 25% poids de P_2O_5 par rapport au poids total de catalyseur, de préférence entre 0,5 et 20% poids de P_2O_5 par rapport au poids total de catalyseur, de manière très préférée comprise entre 1 et 15% poids de P_2O_5 par rapport au poids total de catalyseur.

Sulfuration (étape optionnelle)

Avant son utilisation pour la réaction d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage, il est avantageux de transformer le catalyseur réjuvené obtenu selon le procédé selon l'invention en un catalyseur sulfuré afin de former son espèce active. Cette étape d'activation ou de sulfuration s'effectue par les méthodes bien connues de l'Homme de l'art, et avantageusement sous une atmosphère sulfo-réductrice en présence d'hydrogène et d'hydrogène sulfuré.

A l'issue de l'étape c) du procédé de réjuvenation selon l'invention, ledit catalyseur réjuvené est donc avantageusement soumis à une étape de sulfuration, sans étape de calcination intermédiaire.

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

Procédé d'hydrotraitement et/ou hydrocraquage

Enfin, un autre objet de l'invention est l'utilisation du catalyseur réjuvené selon l'invention dans des procédés d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage de coupes hydrocarbonées.

Le procédé d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage de coupes hydrocarbonées peut être réalisé dans un ou plusieurs réacteurs en série du type lit fixe ou du type lit bouillonnant.

Le procédé d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage de coupes hydrocarbonées est effectué en présence d'un catalyseur réjuvéné. Il peut également être effectué en présence d'un
5 mélange d'un catalyseur réjuvéné et d'un catalyseur frais ou d'un catalyseur régénéré.

Lorsque que le catalyseur frais ou régénéré est présent, il comprend au moins un métal du groupe VIII, au moins un métal du groupe VIB et un support d'oxyde, et optionnellement du phosphore et/ou un composé organique tel que décrits ci-dessus.

La phase active et le support du catalyseur frais ou régénéré peuvent être identiques ou non
10 à la phase active et au support du catalyseur réjuvéné.

La phase active et le support du catalyseur frais peuvent être identiques ou non à la phase active et au support du catalyseur régénéré.

Lorsque le procédé d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage de coupes hydrocarbonée est effectué en présence d'un catalyseur réjuvéné et d'un catalyseur frais ou régénéré, il peut être
15 réalisé dans un réacteur du type lit fixe contenant plusieurs lits catalytiques.

Dans ce cas, et selon une première variante, un lit catalytique contenant le catalyseur frais ou régénéré peut précéder un lit catalytique contenant le catalyseur réjuvéné dans le sens de la circulation de la charge.

Dans ce cas, et selon une deuxième variante, un lit catalytique contenant le catalyseur réjuvéné peut précéder un lit catalytique contenant le catalyseur frais ou régénéré dans le sens
20 de la circulation de la charge.

Dans ce cas, et selon une troisième variante, un lit catalytique peut contenir un mélange d'un catalyseur réjuvéné et d'un catalyseur frais et/ou d'un catalyseur régénéré.

Dans ces cas, les conditions opératoires sont celles décrites ci-dessus. Elles sont
25 généralement identiques dans les différents lits catalytiques à l'exception de la température qui augmente généralement dans un lit catalytique suite à l'exothermie des réactions d'hydrodésulfuration.

Lorsque le procédé d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage de coupes hydrocarbonée est effectué en présence d'un catalyseur réjuvéné et d'un catalyseur frais ou régénéré en plusieurs
30 réacteurs en série du type lit fixe ou du type lit bouillonnant, un réacteur peut comprendre un catalyseur réjuvéné alors qu'un autre réacteur peut comprendre un catalyseur frais ou

5 régénéré, ou un mélange d'un catalyseur réjuvené et d'un catalyseur frais et/ou régénéré, et ceci dans n'importe quel ordre. On peut prévoir un dispositif d'élimination de l' H_2S de l'effluent issu du premier réacteur d'hydrodésulfuration avant de traiter ledit effluent dans le deuxième réacteur d'hydrodésulfuration. Dans ces cas, les conditions opératoires sont celles décrites ci-dessus et peuvent être identiques ou non dans les différents réacteurs.

10 Le catalyseur réjuvené et ayant de préférence préalablement subi une étape de sulfuration est avantageusement utilisé pour les réactions d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage de charges hydrocarbonées telles que les coupes pétrolières, les coupes issues du charbon ou les hydrocarbures produits à partir du gaz naturel, éventuellement en mélanges ou encore à partir d'une coupe hydrocarbonée issue de la biomasse et plus particulièrement pour les réactions d'hydrogénation, d'hydrodézotation, d'hydrodésaromatisation, d'hydrodésulfuration, d'hydrodéoxygénation, d'hydrodémétallation ou d'hydroconversion de charges hydrocarbonées.

15 Dans ces utilisations, le catalyseur réjuvené et ayant de préférence préalablement subi une étape de sulfuration présente une activité améliorée par rapport aux catalyseurs de l'art antérieur. Ce catalyseur peut aussi avantageusement être utilisé lors du prétraitement des charges de craquage catalytique ou d'hydrocraquage, ou l'hydrodésulfuration des résidus ou l'hydrodésulfuration poussée des gazoles (ULSD Ultra Low Sulfur Diesel selon la terminologie anglo-saxonne).

20 Les charges employées dans le procédé d'hydrotraitement 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 des bruts désasphaltés, des charges provenant des procédés de conversions thermiques ou catalytiques, des charges lignocellulosiques ou plus généralement des charges issues de la biomasse, prises seules ou en mélange. Les charges qui sont traitées, et en particulier celles citées ci-dessus, contiennent généralement des hétéroatomes tels que le soufre, l'oxygène et l'azote et, pour les charges lourdes, elles contiennent le plus souvent également des métaux.

30 Les conditions opératoires utilisées dans les procédés mettant en œuvre les réactions d'hydrotraitement de charges hydrocarbonées décrites ci-dessus sont généralement les suivantes : la température est avantageusement comprise entre 180 et 450°C, et de préférence entre 250 et 440°C, la pression est avantageusement comprise entre 0,5 et 30 MPa, et de préférence entre 1 et 18 MPa, la vitesse volumique horaire est avantageusement comprise entre 0,1 et 20 h⁻¹ et de préférence entre 0,2 et 5 h⁻¹, et le rapport hydrogène/charge

exprimé en volume d'hydrogène, mesuré dans les conditions normales de température et pression, par volume de charge liquide est avantageusement compris entre 50 l/l à 5000 l/l et de préférence 80 à 2000 l/l.

5 Selon un premier mode d'utilisation, ledit procédé d'hydrotraitement est un procédé d'hydrotraitement, et notamment d'hydrodésulfuration (HDS) d'une coupe gazole réalisé en présence d'au moins un catalyseur réjuvé né selon l'invention. Ledit procédé d'hydrotraitement vise à éliminer les composés soufrés présents dans ladite coupe gazole de façon à atteindre les normes environnementales en vigueur, à savoir une teneur en soufre autorisée jusqu'à 10 ppm. Il permet aussi de réduire les teneurs en aromatiques et en azote de la coupe gazole à
10 hydrotraiter.

Ladite coupe gazole à hydrotraiter contient de 0,02 à 5,0 % poids de soufre. Elle est avantageusement issue de la distillation directe (ou gazole straight run selon la terminologie anglo-saxonne), d'une unité de cokéfaction (coking selon la terminologie anglo-saxonne), d'une unité de viscoréduction (visbreaking selon la terminologie anglo-saxonne), d'une unité
15 de vapocraquage (steam cracking selon la terminologie anglo-saxonne), d'une unité d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage de charges plus lourdes et/ou d'une unité de craquage catalytique (Fluid Catalytic Cracking selon la terminologie anglo-saxonne). Ladite coupe gazole présente préférentiellement au moins 90% des composés dont la température d'ébullition est comprise entre 250°C et 400°C à pression atmosphérique.

20 Le procédé d'hydrotraitement de ladite coupe gazole est mis en œuvre dans les conditions opératoires suivantes : une température comprise entre 200 et 400°C, préférentiellement entre 300 et 380°C, une pression totale comprise entre 2 MPa et 10 MPa et plus préférentiellement entre 3 MPa et 8 MPa avec un ratio volume d'hydrogène par volume de charge hydrocarbonée, exprimé en volume d'hydrogène, mesuré dans les conditions normales de température et
25 pression, par volume de charge liquide, compris entre 100 et 600 litres par litre et plus préférentiellement entre 200 et 400 litres par litre et une vitesse volumique horaire (VVH) comprise entre 1 et 10 h⁻¹, préférentiellement entre 2 et 8 h⁻¹. La VVH correspond à l'inverse du temps de contact exprimée en heure et est définie par le rapport du débit volumique de charge hydrocarbonée liquide par le volume de catalyseur chargé dans l'unité réactionnelle
30 mettant en œuvre le procédé d'hydrotraitement selon l'invention. L'unité réactionnelle mettant en œuvre le procédé d'hydrotraitement de ladite coupe gazole est préférentiellement opérée en lit fixe, en lit mobile ou en lit bouillonnant, de préférence en lit fixe.

Selon un second mode d'utilisation, ledit procédé d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage est un procédé d'hydrotraitement (notamment hydrodésulfuration, hydrodéazotation,

hydrogénation des aromatiques) et/ou d'hydrocraquage d'une coupe de distillat sous vide réalisé en présence d'au moins un catalyseur réjuvené selon l'invention. Ledit procédé d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage, autrement appelé procédé de prétraitement d'hydrocraquage ou d'hydrocraquage vise selon les cas à éliminer les composés soufrés, azotés ou aromatiques présents dans ladite coupe distillat de façon à effectuer un prétraitement avant conversion dans des procédés de craquage catalytique ou d'hydroconversion, ou à hydrocraquer la coupe distillat qui aurait éventuellement été prétraitée auparavant si besoin.

Des charges très variées peuvent être traitées par les procédés d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage de distillats sous vide décrits ci-dessus. Généralement elles contiennent au moins 20% volume et souvent au moins 80% volume de composés bouillant au-dessus de 340°C à pression atmosphérique. La charge peut être par exemple des distillats sous vide ainsi que des charges provenant d'unités d'extraction d'aromatiques des bases d'huile lubrifiante ou issues du déparaffinage au solvant des bases d'huile lubrifiante, et/ou d'huiles désasphaltées, ou encore la charge peut être une huile désasphaltée ou des paraffines issues du procédé Fischer-Tropsch ou encore tout mélange des charges précédemment citées. En général, les charges ont un point d'ébullition T5 supérieur à 340°C à pression atmosphérique, et mieux encore supérieur à 370°C à pression atmosphérique, c'est à dire que 95% des composés présents dans la charge ont un point d'ébullition supérieur à 340°C, et mieux encore supérieur à 370°C. La teneur en azote des charges traitées dans les procédés selon l'invention est usuellement supérieure à 200 ppm poids, de préférence comprise entre 500 et 10 000 ppm poids. La teneur en soufre des charges traitées dans les procédés selon l'invention est usuellement comprise entre 0,01 et 5,0 % poids. La charge peut éventuellement contenir des métaux (par exemple le nickel et vanadium). La teneur en asphaltènes est généralement inférieure à 3 000 ppm poids.

Le catalyseur réjuvené est généralement mis en contact, en présence d'hydrogène, avec les charges décrites précédemment, à une température supérieure à 200°C, souvent comprise entre 250°C et 480°C, avantageusement comprise entre 320°C et 450°C, de préférence entre 330°C et 435°C, sous une pression supérieure à 1 MPa, souvent comprise entre 2 et 25 MPa, de manière préférée entre 3 et 20 MPa, la vitesse volumique étant comprise entre 0,1 et 20,0 h⁻¹ et de préférence 0,1-6,0 h⁻¹, de préférence, 0,2-3,0 h⁻¹, et la quantité d'hydrogène introduite est telle que le rapport volumique litre d'hydrogène/litre d'hydrocarbure, exprimé en volume d'hydrogène, mesuré dans les conditions normales de température et pression, par volume de charge liquide, soit compris entre 80 et 5 000 l/l et le plus souvent entre 100 et 2 000 l/l. Ces conditions opératoires utilisées dans les procédés selon l'invention permettent généralement

d'atteindre des conversions par passe, en produits ayant des points d'ébullition inférieurs à 340°C à pression atmosphérique, et mieux inférieurs à 370°C à pression atmosphérique, supérieures à 15% et de manière encore plus préférée comprises entre 20 et 95%.

5 Les procédés d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage de distillats sous vide mettant en œuvre les catalyseurs réjuvenés selon l'invention couvrent les domaines de pression et de conversion allant de l'hydrocraquage doux à l'hydrocraquage haute pression. On entend par hydrocraquage doux, un hydrocraquage conduisant à des conversions modérées, généralement inférieures à 40%, et fonctionnant à basse pression, généralement entre 2 MPa et 6 MPa.

10 Le catalyseur réjuvené selon l'invention peut être utilisé seul, en un seul ou plusieurs lits catalytiques en lit fixe, dans un ou plusieurs réacteurs, dans un schéma d'hydrocraquage dit en une étape, avec ou sans recyclage liquide de la fraction non convertie, ou encore dans un schéma d'hydrocraquage dit en deux étapes, éventuellement en association avec un catalyseur d'hydroraffinage situé en amont du catalyseur réjuvené.

15 Selon un troisième mode d'utilisation, ledit procédé d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage est avantageusement mis en œuvre comme prétraitement dans un procédé de craquage catalytique à lit fluidisé (ou procédé FCC pour Fluid Catalytic Cracking selon la terminologie anglo-saxonne). Les conditions opératoires du prétraitement en termes de gamme de température, pression, taux de recyclage d'hydrogène, vitesse volumique horaire sont
20 généralement identiques à celles décrites ci-dessus pour les procédés d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage de distillats sous vide. Le procédé FCC peut être exécuté de manière classique connue des Hommes du métier dans les conditions adéquates de craquage en vue de produire des produits hydrocarbonés de plus faible poids moléculaire. On trouvera par exemple une description sommaire du craquage catalytique dans ULLMANS
25 *ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY VOLUME A* 18, 1991, pages 61 à 64.

Selon un quatrième mode d'utilisation, ledit procédé d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage selon l'invention est un procédé d'hydrotraitement (notamment hydrodésulfuration) d'une coupe d'essence en présence d'au moins un catalyseur réjuvené selon l'invention.

30 Contrairement à d'autres procédés d'hydrotraitement, l'hydrotraitement (notamment l'hydrodésulfuration) des essences doit permettre de répondre à une double contrainte antagoniste : assurer une hydrodésulfuration profonde des essences et limiter l'hydrogénation des composés insaturés présents afin de limiter la perte d'indice d'octane.

La charge est généralement une coupe d'hydrocarbures ayant un intervalle de distillation compris entre 30 et 260°C. De préférence, cette coupe d'hydrocarbures est une coupe du type essence. De manière très préférée, la coupe essence est une coupe essence oléfinique issue par exemple d'une unité de craquage catalytique (Fluid Catalytic Cracking selon la terminologie anglo-saxonne).

Le procédé d'hydrotraitement consiste à mettre en contact la coupe d'hydrocarbures avec le catalyseur réjuvené et de l'hydrogène dans les conditions suivantes: à une température comprise entre 200 et 400°C, de préférence comprise entre 230 et 330°C, à une pression totale comprise entre 1 et 3 MPa, de préférence comprise entre 1,5 et 2,5 MPa, à une Vitesse Volumique Horaire (VVH), définie comme étant le débit volumique de charge rapporté au volume de catalyseur, comprise entre 1 et 10 h⁻¹, de préférence comprise entre 2 et 6 h⁻¹ et à un rapport volumique hydrogène/charge essence compris entre 100 et 600 NI/l, de préférence compris entre 200 et 400 NI/l.

Le procédé d'hydrotraitement des essences peut être réalisé dans un ou plusieurs réacteurs en série du type lit fixe ou du type lit bouillonnant. Si le procédé est mis en œuvre au moyen d'au moins deux réacteurs en série, il est possible de prévoir un dispositif d'élimination de l'H₂S de l'effluent issu du premier réacteur d'hydrodésulfuration avant de traiter ledit effluent dans le deuxième réacteur d'hydrodésulfuration.

Les exemples qui suivent démontrent le gain d'activité important sur les catalyseurs réjuvenés préparés selon le procédé selon l'invention par rapport aux catalyseurs de l'art antérieur.

Exemples

Exemple 1 : Obtention du catalyseur régénéré A1

Un catalyseur d'hydrotraitement a été utilisé en raffinerie pendant 2 ans sur une unité d'hydrotraitement de gazole. Le catalyseur usé contient 10% pds de carbone et 9% de soufre. Après une étape de déshuilage le catalyseur subit une régénération sous atmosphère oxydante à 480°C. On obtient le catalyseur régénéré A1 qui contient du nickel, du molybdène, du phosphore dont les teneurs en équivalent oxydes sont 4,5% NiO, 20,3%MoO₃ et 4,4% P₂O₅, supportés sur une alumine gamma. Le volume de rétention en eau du catalyseur A1 est de 0,4 cc/g. Ce catalyseur possède des teneurs en carbone et soufre respectivement de 0,03% pds et 0,2% pds. Son ratio des surfaces des pics de diffraction NiMoO₄ (26,6° 2θ) / γ-Al₂O₃ (45,7° 2θ) est de 0,85.

Exemple 2 : Obtention des catalyseurs régénérés A2, A3, A4, A5, A6

Le même catalyseur usé et déshuilé de l'exemple 1 subit une régénération sous atmosphère oxydante à différentes températures : 450°C, 400°C, 380°C, 360°C et 340°C pour obtenir respectivement les catalyseurs régénérés A2, A3, A4, A5 et A6 qui possèdent un volume de rétention en eau de 0,4 cc/g.

Le catalyseur A2 possède des teneurs en carbone et soufre respectivement de 0,05%pds et 0,3%pds. Son ratio des surfaces des pics de diffraction NiMoO_4 ($26,6^\circ 2\theta$) / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($45,7^\circ 2\theta$) est de 0,78.

Le catalyseur A3 possède des teneurs en carbone et soufre respectivement de 0,1%pds et 0,6%pds. Son ratio des surfaces des pics de diffraction NiMoO_4 ($26,6^\circ 2\theta$) / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($45,7^\circ 2\theta$) est de 0,47.

Le catalyseur A4 possède des teneurs en carbone et soufre respectivement de 0,3%pds et 0,7%pds. Son ratio des surfaces des pics de diffraction NiMoO_4 ($26,6^\circ 2\theta$) / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($45,7^\circ 2\theta$) est de 0,23.

Le catalyseur A5 possède des teneurs en carbone et soufre respectivement de 0,5%pds et 0,8%pds. Son ratio des aires NiMoO_4 /Alumine est de 0,11.

Le catalyseur A6 possède des teneurs en carbone et soufre respectivement de 1,8%pds et 1,4%pds. Son ratio des surfaces des pics de diffraction NiMoO_4 ($26,6^\circ 2\theta$) / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($45,7^\circ 2\theta$) est de 0,10.

Exemple 3 : Obtention des catalyseurs B1 et B2 non-conformes à l'invention

Le catalyseur B1 est préparé à partir du catalyseur régénéré A1 sur lequel on imprègne à sec une solution contenant de l'acide phosphorique et d'acide gluconique de façon à obtenir sur le catalyseur réjuvéné les ratios molaires P/Mo de 0,8 et acide gluconique/Mo de 0,8. Après une maturation de 3h, le catalyseur est séché à 120°C pendant 2h. Son ratio des surfaces des pics de diffraction NiMoO_4 ($26,6^\circ 2\theta$) / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($45,7^\circ 2\theta$) est de 0,57. Le catalyseur B2 est obtenu avec les mêmes étapes mais à partir du catalyseur régénéré A2. Son ratio des surfaces des pics de diffraction NiMoO_4 ($26,6^\circ 2\theta$) / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($45,7^\circ 2\theta$) est de 0,45.

Exemple 4 : Obtention des catalyseurs B3, B4 et B5 conformes à l'invention

Le catalyseur B3 est préparé à partir du catalyseur régénéré A3 sur lequel on imprègne à sec une solution contenant de l'acide phosphorique et d'acide gluconique de façon à obtenir sur le catalyseur réjuvéné les ratios molaires P/Mo de 0,8 et acide gluconique/Mo de 0,8. Après une

5 maturation de 3h, le catalyseur est séché à 120°C pendant 2h. Son ratio des surfaces des pics de diffraction NiMoO_4 ($26,6^\circ 2\theta$) / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($45,7^\circ 2\theta$) est de 0,20. Les catalyseurs B4 et B5 sont obtenus avec les mêmes étapes mais respectivement à partir des catalyseurs régénérés A4 et A5. Leurs ratios des surfaces des pics de diffraction NiMoO_4 ($26,6^\circ 2\theta$) / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($45,7^\circ 2\theta$) sont respectivement de 0,13 et 0,06.

10 Exemple 5 : Obtention du catalyseur B6 non-conforme à l'invention

Le catalyseur B6 est préparé à partir du catalyseur régénéré A6 sur lequel on imprègne à sec une solution contenant de l'acide phosphorique et d'acide gluconique de façon à obtenir sur le catalyseur réjuvéné les ratios molaires P/Mo de 0,8 et acide gluconique/Mo de 0,8. Après une

15 maturation de 3h, le catalyseur est séché à 120°C pendant 2h. Son ratio des surfaces des pics de diffraction NiMoO_4 ($26,6^\circ 2\theta$) / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($45,7^\circ 2\theta$) est de 0,05.

[Table 1]

Tableau 1 : Description des catalyseurs et performances catalytiques en HDA de gazole

Référence catalyseur régénéré	Référence catalyseur réjuvéné		T°C Régé	% pds C cata régé	% pds S cata régé	NiMoO_4 / Al_2O_3 régé*	NiMoO_4 / Al_2O_3 réju*	RVA HDA
A1	B1	comparatif	480	0,03	0,2	0,85	0,57	100
A2	B2	comparatif	450	0,05	0,3	0,78	0,45	106
A3	B3	invention	400	0,1	0,6	0,47	0,20	113
A4	B4	invention	380	0,3	0,7	0,23	0,13	114
A5	B5	invention	360	0,5	0,8	0,11	0,06	118
A6	B6	comparatif	340	1,8	1,4	0,10	0,05	107

* ratio des surfaces des pics de diffraction NiMoO_4 ($26,6^\circ 2\theta$) / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($45,7^\circ 2\theta$)

Exemple 6 : Evaluation en hydrogénation des aromatiques (HDA) de gazole des catalyseurs B1, B2 et B6 (non conformes à l'invention) et B3, B4 et B5 (conformes à l'invention)

Les catalyseurs B1, B2 et B6 (non conformes à l'invention) et B3, B4 et B5 (conformes à l'invention) ont été testés en HDA de gazole. Le catalyseur régénéré B1 sert de référence.

- 5 La charge est un mélange de 30 % volume gazole issu de distillation atmosphérique (aussi appelé straight-run selon la terminologie anglo-saxonne) et 70 % volume de gazole léger issu d'une unité de craquage catalytique (aussi appelé LCO pour light cycle oil selon la terminologie anglo-saxonne). Les caractéristiques de la charge de test utilisée sont les suivantes : densité à 15 °C = 0,8994 g/cm³ (NF EN ISO 12185), indice de réfraction à 20°C = 1,5143 (ASTM D1218-12), teneur en soufre = 0,38% en poids, teneur en azote = 0,05% en poids.

· Distillation Simulée (ASTM D2887) :

- PI : 133 °C
- 10 % : 223 °C
- 50 % : 285 °C
- 15 - 90 % : 357 °C
- PF : 419 °C

Le test est mené dans un réacteur pilote isotherme à lit fixe traversé, les fluides circulant de bas en haut.

- 20 Les catalyseurs sont préalablement sulfurés in situ à 350°C dans le réacteur sous pression au moyen d'une charge gazole de distillation atmosphérique (straight run selon la terminologie anglo-saxonne) (densité à 15 °C = 0,8491 g/cm³ (NF EN ISO 12185) et teneur initiale en soufre = 0,42% pds), à laquelle est additionnée 2% en poids de diméthylsulfure.

- 25 Les tests d'hydrogénation des aromatiques ont été conduits dans les conditions opératoires suivantes : une pression totale de 8 MPa, un volume de catalyseur de 4 cm³, une température de 330°C, avec un débit d'hydrogène de 3,0 L/h et avec un débit de charge de 4,5 cm³/h.

- 30 Les caractéristiques des effluents sont analysées : densité à 15 °C (NF EN ISO 12185), indice de réfraction à 20°C (ASTM D1218-12), distillation simulée (ASTM D2887), teneur en soufre et teneur en azote. Les teneurs en carbone aromatique résiduelles sont calculées par la méthode n-d-M (ASTM D3238). Le taux d'hydrogénation des aromatiques est calculé comme le ratio de la teneur en carbone aromatique des effluents sur celui de la charge de test. Les performances catalytiques des catalyseurs testés sont données dans le Tableau 1. Elles sont

exprimées en activité volumique relative (RVA) par rapport au catalyseur B1 choisi comme référence, en supposant un ordre d'1,7 pour la réaction concernée.

Les catalyseurs B3, B4 et B5 conformes à l'invention présentent les meilleures activités au-delà de RVA 110 car ils ont été préparés sur des catalyseurs régénérés présentant à la fois des teneurs en carbone et en soufre comprises respectivement entre 0,1 et 0,5% pds et 0,3 et 0,8 % pds S et un ratio des surfaces des pics de diffraction NiMoO_4 ($26,6^\circ 2\theta$) / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($45,7^\circ 2\theta$) inférieur à 0,6 grâce à une régénération contrôlée. L'étape de réjuvenation permet ensuite de dissoudre en partie la phase cristalline NiMoO_4 afin de redisperser les espèces à base de molybdène et de nickel et ainsi obtenir des catalyseurs réjuvenés selon l'invention

5

10

présentant un ratio des surfaces des pics de diffraction NiMoO_4 ($26,6^\circ 2\theta$) / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($45,7^\circ 2\theta$) inférieur à 0,4.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de réjuvenation d'un catalyseur au moins partiellement usé issu d'un procédé d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage, ledit catalyseur au moins partiellement usé étant issu d'un catalyseur frais comprenant au moins un métal du groupe VIII, au moins un métal du groupe VIB, un support d'oxyde ne comportant pas de zéolite, et optionnellement du phosphore, ledit procédé comprend les étapes suivantes :
 - a) on régénère le catalyseur au moins partiellement usé dans un flux de gaz contenant de l'oxygène à une température comprise entre 360°C et inférieure à 420°C de manière à obtenir un catalyseur régénéré comprenant une teneur en carbone comprise entre 0,1 et 0,5 % poids, une teneur en soufre comprise entre 0,3 et 0,8 % poids et une proportion de phase cristalline issue d'au moins un métal du groupe VIII et d'au moins un métal du groupe VIB déterminée par diffraction des rayons X et caractérisée par un ratio entre la surface du pic de diffraction du cristal à 26,6°, 2 θ et la surface du pic caractéristique de l'alumine à 45,7°, 2 θ inférieur à 0,6,
 - b) puis on met en contact ledit catalyseur régénéré avec une solution aqueuse constituée d'eau, d'acide phosphorique et d'un acide organique ayant chaque constante d'acidité pKa supérieure à 1,5,
 - c) on effectue une étape de séchage à une température inférieure à 200°C sans le calciner ultérieurement, de manière à obtenir un catalyseur réjuvené.
2. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel la température de l'étape a) est comprise entre 380 et 410°C.
3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la proportion de phase cristalline issue d'au moins un métal du groupe VIII et d'au moins un métal du groupe VIB déterminée par diffraction des rayons X et caractérisée par un ratio entre la surface du pic de diffraction du cristal à 26,6° 2 θ et la surface du pic caractéristique de l'alumine à 45,7° 2 θ dans l'étape a) est inférieur à 0,50.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'acide organique utilisé dans l'étape b) est choisi parmi l'acide gluconique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide γ -cétovalérique, l'acide lactique, l'acide pyruvique, l'acide ascorbique ou l'acide succinique.
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'acide organique utilisé dans l'étape b) est un acide organique ayant chaque constante d'acidité pKa supérieure à 3,5.

6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'acide organique utilisé dans l'étape b) est choisi parmi l'acide gluconique, l'acide γ -cétovalérique, l'acide lactique, l'acide pyruvique, l'acide ascorbique ou l'acide succinique.
7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le rapport molaire acide organique ajouté par métal/métaux du groupe VIB présent dans le catalyseur régénéré est compris entre 0,01 à 5 mol/mol.
8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel rapport molaire phosphore ajouté par métal du groupe VIB déjà présent dans le catalyseur régénéré est compris entre 0,01 à 5 mol/mol.
9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le catalyseur frais a une teneur en métal du groupe VIB comprise entre 1 et 40 % poids d'oxyde dudit métal du groupe VIB par rapport au poids du catalyseur et une teneur totale en métal du groupe VIII comprise entre 1 et 10% poids d'oxyde dudit métal du groupe VIII par rapport au poids du catalyseur.
10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le catalyseur frais contient du phosphore, la teneur totale en phosphore étant comprise entre 0,1 et 20% poids exprimé en P_2O_5 par rapport au poids total du catalyseur.
11. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le support d'oxyde ne comportant pas de zéolite est choisi parmi les alumines, la silice, les silices alumine ou encore les oxydes de titane ou de magnésium utilisés seul ou en mélange avec l'alumine ou la silice alumine.
12. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le catalyseur réjuvéné issu de l'étape c) contient une proportion de phase cristalline issue d'au moins un métal du groupe VIII et d'au moins un métal du groupe VIB déterminée par diffraction des rayons X et caractérisée par un ratio entre la surface du pic de diffraction du cristal à $26,6^\circ$, 2θ et la surface du pic caractéristique de l'alumine à $45,7^\circ$, 2θ inférieur à 0,4.
13. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'étape a) de régénération est précédée d'une étape de déshuilage qui comprend la mise en contact d'un catalyseur au moins partiellement usé issu d'un procédé d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage avec un courant de gaz inerte à une température comprise entre 300°C et 400°C .
14. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le catalyseur réjuvéné est soumis à une étape de sulfuration après l'étape c).

15. Utilisation du catalyseur obtenu selon le procédé selon l'une des revendications 1 à 14 dans un procédé d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage de coupes hydrocarbonées.