

PROCEDE DE REJUVENATION D'UN CATALYSEUR USE NON REGENERE D'UN PROCEDE D'HYDRODESULFURATION D'ESSENCES

Domaine de l'invention

La présente invention concerne un procédé de réjuvenation d'un catalyseur utilisé dans un
5 procédé d'hydrotraitement et l'utilisation du catalyseur réjuvené dans un procédé
d'hydrodésulfuration d'une coupe essence.

État de la technique

Le soufre est un élément naturellement présent dans le pétrole brut et est donc présent dans
l'essence et le gazole s'il n'est pas retiré lors du raffinage. Or, le soufre dans l'essence nuit à
10 l'efficacité des systèmes de réduction des émissions (pots catalytiques) et contribue à la
pollution de l'air. Afin de lutter contre la pollution de l'environnement, l'ensemble des pays
adoptent en conséquence progressivement des spécifications sévères en soufre, les
spécifications étant par exemple 10 ppm (poids) de soufre dans les essences commerciales
en Europe, Chine, Etats-Unis et au Japon. Le problème de réduction des teneurs en soufre
15 se concentre essentiellement sur les essences obtenues par craquage, qu'il soit catalytique
(FCC Fluid Catalytic Cracking selon la terminologie anglo-saxonne) ou non catalytique
(cokéfaction, viscoréduction, vapocraquage), principaux précurseurs de soufre dans les
pools essence.

Une solution, bien connue de l'homme du métier, pour réduire la teneur en soufre consiste à
20 effectuer un hydrotraitement (ou hydrodésulfuration) des coupes hydrocarbonées (et
notamment des essences de craquage catalytique) en présence d'hydrogène et d'un
catalyseur hétérogène. Cependant ce procédé présente l'inconvénient majeur d'entraîner
une chute très importante de l'indice d'octane si le catalyseur mis en œuvre n'est pas assez
sélectif. Cette diminution de l'indice d'octane est notamment liée à l'hydrogénation des
25 oléfines présentes dans ce type d'essence de manière concomitante à l'hydrodésulfuration.
Contrairement à d'autres procédés d'hydrotraitement, notamment ceux pour des charges de
type gazole, l'hydrodésulfuration des essences doit donc permettre de répondre à une

double contrainte antagoniste : assurer une hydrodésulfuration profonde des essences et limiter l'hydrogénation des composés insaturés présents.

La voie la plus utilisée pour répondre à la double problématique mentionnée ci-dessus consiste à employer des procédés dont l'enchaînement des étapes unitaires permet à la fois de maximiser l'hydrodésulfuration tout en limitant l'hydrogénation des oléfines. Ainsi, les
5 procédés les plus récents, tels que le procédé Prime G+ (marque commerciale), permettent de désulfurer les essences de craquage riches en oléfines, tout en limitant l'hydrogénation des mono-oléfines et par conséquent la perte d'octane et la forte consommation d'hydrogène qui en résulte. De tels procédés sont par exemple décrits dans les demandes de brevet EP 1
10 077 247 et EP 1 174 485.

L'obtention de la sélectivité de réaction recherchée (ratio entre hydrodésulfuration et hydrogénation des oléfines) peut donc être en partie due au choix du procédé mais dans tous les cas l'utilisation d'un système catalytique intrinsèquement sélectif est très souvent un facteur clé. D'une façon générale, les catalyseurs utilisés pour ce type d'application sont des
15 catalyseurs de type sulfure contenant un élément du groupe VIB (Cr, Mo, W) et un élément du groupe VIII (Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Pd, Ni, Pt). Ainsi dans le brevet US 5 985 136, il est revendiqué qu'un catalyseur présentant une concentration de surface comprise entre $0,5 \cdot 10^{-4}$ et $3 \cdot 10^{-4}$ gMoO₃/m² permet d'atteindre des sélectivités élevées en hydrodésulfuration (93 % d'hydrodésulfuration (HDS) contre 33 % d'hydrogénation des oléfines (HDO)). Par ailleurs,
20 selon les brevets US 4 140 626 et US 4 774 220, il peut être avantageux d'ajouter un dopant (alcalin, alcalino-terreux) à la phase sulfure conventionnelle (CoMoS) dans le but de limiter l'hydrogénation des oléfines. On connaît également dans l'état de la technique les documents US 8 637 423 et EP 1 892 039 qui décrivent des catalyseurs d'hydrodésulfuration sélectifs.

25 Lors de son utilisation pour l'hydrotraitement d'une coupe pétrolière, un catalyseur d'hydrotraitement voit son activité diminuer en raison du dépôt de coke et/ou de composés soufrés ou contenant d'autres hétéroéléments. Au-delà d'une certaine période son remplacement est donc nécessaire. En particulier, la sévrisation des spécifications en soufre des carburants induit une augmentation de la fréquence de remplacement du

catalyseur, ce qui conduit à une augmentation du coût associé au catalyseur et à une augmentation de la quantité de catalyseur utilisé.

Pour lutter contre ces inconvénients, la régénération (calcination douce) des catalyseurs d'hydrodésulfuration de distillats moyens (gazole) ou de résidus usagés 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). Mais les catalyseurs régénérés sont généralement moins actifs que les solides 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 consiste à réimprégner le catalyseur régénéré avec une solution contenant des précurseurs métalliques en présence 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 ou encore CN102463127 proposent ainsi différentes méthodes pour procéder à la réjuvenation des catalyseurs d'hydrotraitement de distillats moyens. Le document US2017/036202 décrit une augmentation d'activité dans un procédé d'hydrotraitement de diesel lorsqu'on ajoute un métal du groupe VIB et du phosphore sur un catalyseur régénéré. Les catalyseurs d'hydrodésulfuration de distillats moyens, qui ont des teneurs élevées en métaux comparativement aux catalyseurs d'hydrodésulfuration sélective d'essences, connaissent un frittage important en cours d'usage et à la régénération. Ainsi, les traitements de réjuvenation se concentrent sur la dissolution et la redistribution des phases métalliques afin de récupérer une dispersion proche du catalyseur frais et donc une activité proche du catalyseur frais. Les méthodes actuelles de réjuvenation de catalyseurs d'hydrotraitement ont été développées pour restaurer uniquement l'activité hydrodésulfurante des catalyseurs d'hydrodésulfuration de distillats moyens et impliquent en règle générale une étape de régénération avant la réjuvenation proprement dite.

Les catalyseurs d'hydrodésulfuration sélective d'essences présentent des problématiques de réjuvenation différentes des catalyseurs d'hydrotraitements des gazoles, du fait notamment

de la nécessité de maintenir le caractère sélectif du catalyseur vis-à-vis des réactions d'hydrodésulfuration et d'hydrogénation des oléfines. En effet, une augmentation de la sélectivité est plus recherchée qu'une augmentation ou le maintien de l'activité dans le domaine des essences. Il existe donc un intérêt fort pour développer un procédé spécifique
5 de régénération pour les catalyseurs d'hydrodésulfuration sélective des essences.

Afin de proposer un moyen simple de désulfurer une essence oléfinique tout en mettant en œuvre des catalyseurs d'hydrotraitement usés, US 5 423 975 propose d'utiliser des catalyseurs usés d'hydrotraitement de résidus potentiellement contaminés par des métaux tels que le nickel et le vanadium. Ce catalyseur n'est ni régénéré, ni réjuvené. Cependant, si
10 cette solution paraît économiquement attractive, elle se heurte probablement au problème d'hétérogénéité des catalyseurs d'hydrotraitement de résidus usés dont les teneurs en coke, en contaminants (métalliques ou autres) peuvent être très variables, ce qui induit vraisemblablement de forte variation des performances du catalyseur pour l'hydrodésulfuration sélective des essences.

15 Le document EP 1 447 436 décrit un catalyseur frais partiellement coké utilisable dans un procédé d'hydrodésulfuration d'une essence de craquage catalytique.

Un procédé de régénération est décrit pour un catalyseur d'hydrodésulfuration sélective des essences de FCC utilisé dans le brevet CN105642312. Ce procédé complexe met en œuvre, outre un agent organique, un ou plusieurs additifs métalliques contenant au moins un
20 élément choisi parmi Na, K, Mg, Ca, Cu et Zn; et un traitement thermique avec une atmosphère à la teneur en oxygène contrôlée.

Il existe donc aujourd'hui un vif intérêt chez les fabricants et régénérateurs de catalyseurs et les raffineurs pour un procédé de régénération de catalyseurs d'hydrotraitement notamment d'hydrotraitement de coupes essences qui présentent des performances catalytiques
25 maintenues en termes d'activité catalytique en hydrodésulfuration et/ou de sélectivité et qui ainsi une fois mis en œuvre permettent de produire une essence à basse teneur en soufre sans réduction sévère de l'indice d'octane.

La présente invention concerne donc un procédé dit de réjuvenation adapté aux catalyseurs d'hydrotraitement qui a pour objet le maintien ou une perte minimale en activité hydrodésulfurante et l'amélioration de la sélectivité par rapport au catalyseur frais.

Objets de l'invention

- 5 L'invention concerne un procédé de réjuvenation d'un catalyseur au moins partiellement utilisé issu d'un procédé d'hydrotraitement, 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, et optionnellement du phosphore, ledit catalyseur au moins partiellement utilisé comprenant en outre du carbone dans une teneur comprise entre 2 et 20
10 % poids par rapport au poids total du catalyseur au moins partiellement utilisé et du soufre dans une teneur comprise entre 1 et 8 % poids par rapport au poids total du catalyseur au moins partiellement utilisé, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :
- a) on met en contact ledit catalyseur au moins partiellement utilisé avec une solution d'imprégnation contenant un composé comportant un métal du groupe VIB,
15 b) on effectue une étape de séchage à une température inférieure à 200°C de manière à obtenir un catalyseur réjuvené.

Il a en effet été constaté que le procédé de réjuvenation selon l'invention permet d'obtenir un catalyseur réjuvené montrant une activité catalytique acceptable par rapport à l'utilisation du même catalyseur frais et induit de manière surprenante une amélioration de la sélectivité
20 dans un procédé d'hydrodésulfuration sélective des essences. Sans être lié à aucune théorie, il semble que les changements sur la phase active provoqués par la réjuvenation du catalyseur au moins partiellement utilisé induisent une meilleure sélectivité envers la réaction d'hydrodésulfuration des sites actifs.

Contrairement aux procédés de réjuvenation connus, le procédé selon l'invention ne
25 nécessite pas d'étape de régénération avant l'étape a). On entend par étape de régénération un traitement thermique effectué dans un flux de gaz contenant de l'oxygène, généralement de l'air, réalisée à une température comprise entre 350°C et 550°C, de préférence comprise entre 360°C et 500°C. Le catalyseur au moins partiellement utilisé est

donc un catalyseur n'ayant pas subi d'étape de régénération après son utilisation dans le procédé d'hydrotraitement. L'étape a) de réjuvénation est ainsi effectuée sur un catalyseur au moins partiellement utilisé non régénéré.

Selon une variante, le rapport molaire du métal du groupe VIB ajouté par métal du groupe VIB déjà présent dans le catalyseur au moins partiellement utilisé est compris entre 0,15 et 2,5 mol/mol.

Selon une variante, à l'étape a) la solution d'imprégnation contient en outre un composé comportant un métal du groupe VIII, le rapport molaire du métal du groupe VIII ajouté par métal du groupe VIII déjà présent dans le catalyseur au moins partiellement utilisé est compris entre 0,1 et 2,5 mol/mol.

Selon une variante, à l'étape a) la solution d'imprégnation contient en outre du phosphore, le rapport molaire du phosphore ajouté par métal du groupe VIB déjà présent dans le catalyseur au moins partiellement utilisé est compris entre 0,1 et 2,5 mol/mol.

Selon une variante, à l'étape a) la solution d'imprégnation contient en outre un composé organique contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre, le rapport molaire du composé organique ajouté par métal du groupe VIB déjà présent dans le catalyseur au moins partiellement utilisé est compris entre 0,01 à 5 mol/mol.

Selon une variante, le composé organique contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre 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, amide ou encore les composés incluant un cycle furanique ou encore les sucres.

Selon une variante, le composé organique contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre est choisi parmi la γ -valérolactone, la 2-acétylbutyrolactone, le triéthylèneglycol, le diéthylèneglycol, l'éthylèneglycol, l'acide éthylènediaminetétra-acétique, l'acide maléique, l'acide malonique, l'acide citrique, l'acide gluconique, un succinate de dialkyle C1-C4, 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, le 5-hydroxyméthylfurfural, 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.

Selon une variante, à l'étape a) la solution d'imprégnation comprend un mélange eau-éthanol ou eau-méthanol.

- 10 Selon une variante, l'étape de réjuvenation a) est précédée d'une étape de déshuilage qui comprend la mise en contact du catalyseur au moins partiellement usé avec un courant de gaz inerte à une température comprise entre 300°C et 400°C.

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 total du catalyseur.

- 15 Selon une variante, le catalyseur frais a une teneur en métal du groupe VIII comprise entre 0,1 et 10% poids d'oxyde dudit métal du groupe VIII par rapport au poids total du catalyseur.

Selon une variante, le catalyseur frais a une teneur en phosphore comprise entre 0,3 et 10% poids exprimé en P_2O_5 par rapport au poids total du catalyseur et le rapport molaire phosphore/(métal du groupe VIB) dans le catalyseur est compris entre 0,1 et 0,7.

- 20 Selon une variante, le support d'oxyde du catalyseur frais 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.

Selon une variante, le catalyseur au moins partiellement usé est issu d'un procédé d'hydrodésulfuration sélective d'une coupe essence oléfinique contenant du soufre.

- 25 La présente invention concerne également un procédé d'hydrodésulfuration d'une coupe essence oléfinique contenant du soufre dans lequel on met en contact ladite coupe essence, de l'hydrogène et le catalyseur réjuvené selon le procédé de l'invention, ledit procédé

d'hydrodésulfuration étant effectué à une température comprise entre 200 et 400°C, une pression totale comprise entre 1 et 3 MPa, une vitesse volumique horaire, définie comme étant le débit volumique de charge rapporté au volume de catalyseur, comprise entre 1 et 10 h⁻¹, et un rapport volumique hydrogène/charge essence compris entre 100 et 1200 NL/L.

- 5 Selon une variante, le catalyseur réjuvené est soumis à une étape de sulfuration avant ou pendant le procédé d'hydrodésulfuration.

Selon une variante, le procédé d'hydrodésulfuration est effectué dans un lit catalytique d'un réacteur du type lit fixe contenant plusieurs lits catalytiques, au moins un autre lit catalytique en amont ou en aval du lit catalytique contenant le catalyseur réjuvené dans le sens de la
10 circulation de la charge contient au moins en partie un catalyseur frais et/ou un catalyseur régénéré.

Selon une variante, le procédé d'hydrodésulfuration est effectué dans au moins deux réacteurs en série du type lit fixe ou du type lit bouillonnant, au moins un des réacteurs contient un catalyseur réjuvené alors qu'un autre réacteur contient un catalyseur frais ou un
15 catalyseur régénéré, ou un mélange d'un catalyseur réjuvené et d'un catalyseur frais et/ou régénéré, et ceci dans n'importe quel ordre, avec ou sans élimination d'au moins une partie de l'H₂S de l'effluent issu du premier réacteur avant de traiter ledit effluent dans le deuxième réacteur.

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

Description de l'invention

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

Le catalyseur au moins partiellement usé peut être issu d'un hydrotraitement de n'importe quelle coupe pétrolière, telle qu'une coupe naphta, kérosène, gazole, distillat sous vide ou résidu. On entend par hydrotraitement des réactions englobant notamment l'hydrodésulfuration (HDS), l'hydrodéazotation (HDN) et l'hydrogénation des aromatiques
5 (HDA). Il peut également être issu d'un hydrotraitement de biomasse ou de bio-huiles.

De préférence, le catalyseur au moins partiellement usé est issu d'un procédé d'hydrodésulfuration d'une coupe essence oléfinique contenant du soufre effectué dans les conditions telles que décrites ci-dessous.

Le catalyseur frais utilisé dans un procédé d'hydrotraitement est connu de l'homme du
10 métier. Il comprend au moins un métal du groupe VIII, au moins un métal du groupe VIB, un support d'oxyde et optionnellement du phosphore et/ou un composé organique. Selon une autre variante, le catalyseur frais ne comprend pas de phosphore.

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
15 et/ou du composé organique sur le support d'oxyde, 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'hydrodésulfuration d'une coupe essence oléfinique contenant du soufre, le catalyseur frais est généralement soumis à une sulfuration afin de former l'espèce active telle que décrite ci-dessous.

20 Selon une variante de l'invention, 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
25 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.

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
5 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 et nickel-cobalt-molybdène et de manière très préférée la phase active est constituée de cobalt et de molybdène.

10 La teneur en métal du groupe VIII est comprise entre 0,1 et 10% poids d'oxyde du métal du groupe VIII par rapport au poids total du catalyseur frais, de préférence comprise entre 0,6 et 8% poids, de préférence comprise entre 2 et 7%, de manière très préférée comprise entre 2 et 6% poids et de manière encore plus préférée comprise entre 2,5 et 6% poids.

La teneur en métal du groupe VIB est comprise entre 1 et 40 % poids d'oxyde du métal du
15 groupe VIB par rapport au poids total du catalyseur frais, de préférence comprise entre 1 et 25 % poids, de manière très préférée comprise entre 2 et 18% poids.

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

20 En outre, le catalyseur frais présente une densité en métal du groupe VIB, exprimée en nombre d'atomes dudit métal par unité de surface du catalyseur, qui est comprise entre 0,5 et 30 atomes de métal du groupe VIB par nm² de catalyseur, de manière préférée comprise entre 2 et 25, de manière encore plus préférée comprise entre 3 et 15. La densité en métal du groupe VIB, exprimée en nombre d'atomes de métal du groupe VIB par unité de surface
25 du catalyseur (nombre d'atomes de métal du groupe VIB par nm² de catalyseur) est calculée par exemple à partir de la relation suivante :

$$d(\text{métal du groupe VIB}) = \frac{(X \times N_A)}{(100 \times 10^{18} \times S \times M_M)}$$

avec :

- X = % poids de métal du groupe VIB;
- N_A = Nombre d'Avogadro égal à $6,022 \cdot 10^{23}$;
- S = Surface spécifique du catalyseur (m^2/g), mesurée selon la norme ASTM D3663 ;
- 5 • M_M = Masse molaire du métal du groupe VIB (par exemple 95,94 g/mol pour le molybdène).

A titre d'exemple, si le catalyseur contient 20% poids d'oxyde de molybdène MoO_3 (soit 13,33% poids de Mo) et a une surface spécifique de $100 m^2/g$, la densité $d(Mo)$ est égale à :

$$d(Mo) = \frac{(13,33 \times N_A)}{(100 \times 10^{18} \times 100 \times 96)} = 8,4 \text{ atomes de Mo/nm}^2 \text{ de catalyseur}$$

- 10 Optionnellement, le catalyseur frais peut présenter en outre une teneur en phosphore généralement comprise entre 0,3 et 10% poids de P_2O_5 par rapport au poids total du catalyseur frais, de préférence entre 0,5 et 5% poids, de manière très préférée comprise entre 1 et 3% poids. Par exemple, le phosphore présent dans le catalyseur frais est combiné
- 15 la forme d'hétéropolyanions.

Par ailleurs, le rapport molaire phosphore/(métal du groupe VIB) est généralement compris entre 0,1 et 0,7 lorsque le phosphore est présent.

- De manière préférée, le catalyseur frais se caractérise par une surface spécifique comprise entre 5 et $400 m^2/g$, de préférence comprise entre 10 et $250 m^2/g$, de préférence comprise
- 20 entre 20 et $200 m^2/g$, de manière très préférée comprise entre 30 et $180 m^2/g$. La surface spécifique est déterminée dans la présente invention par la méthode B.E.T selon la norme ASTM D3663, 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 III™ de la
- 25 marque Micromeritics™.

Le volume poreux du catalyseur frais est généralement compris entre 0,4 cm³/g et 1,3 cm³/g, de préférence compris entre 0,6 cm³/g et 1,1 cm³/g. 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 le même ouvrage.

- 5 La densité de remplissage tassée (DRT) du catalyseur frais est généralement comprise entre 0,4 et 0,7 g/mL, de préférence comprise entre 0,45 et 0,69 g/mL. La mesure de DRT consiste à introduire le catalyseur dans une éprouvette dont on a préalablement déterminé le volume puis, par vibration, à le tasser jusqu'à obtenir un volume constant. La masse volumique apparente du produit tassé est calculée en comparant la masse introduite et le
- 10 volume occupé après tassement.

Le catalyseur frais peut se trouver sous forme d'extrudés de petit diamètre, cylindriques ou multilobés (trilobes, quadrilobes,...), ou de sphères.

- Le support d'oxyde 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
- 15 titane ou de magnésium utilisés seul ou en mélange avec l'alumine ou la silice alumine. Il est de préférence choisi dans le groupe constitué par la silice, la famille des alumines de transition et les silices alumine, de manière très 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
- 20 80 % poids, voire au moins 90 % poids d'alumine de transition. Il est de préférence constitué uniquement d'une alumine de transition. De manière préférée, le support d'oxyde du catalyseur frais est une alumine de transition « haute température », c'est-à-dire qui contient des alumines de phase thêta, delta, kappa ou alpha, seules ou en mélange et une quantité inférieure à 20% d'alumine de phase gamma, chi ou éta.

- 25 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 décrits par la suite.

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

Le catalyseur au moins partiellement utilisé est ainsi composé du support d'oxyde et de la
5 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, ainsi que du carbone, du soufre et optionnellement d'autres contaminants issus de la charge tels que le silicium, l'arsenic et le chlore.

Les teneurs en métal du groupe VIB, en métal du groupe VIII et en phosphore dans le
10 catalyseur frais, au moins partiellement utilisé ou réjuvené sont exprimées en oxydes 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
15 phosphore dans le catalyseur au moins partiellement utilisé sont sensiblement identiques aux teneurs du catalyseur frais dont il est issu.

On entend par un catalyseur au moins partiellement utilisé un catalyseur qui sort d'un procédé d'hydrotraitement, et de préférence qui sort d'un procédé d'hydrodésulfuration d'une coupe essence oléfinique contenant du soufre effectué dans les conditions telles que décrites ci-
20 dessous, et qui n'a pas subi de régénération, c'est-à-dire un traitement thermique sous un gaz contenant de l'air ou de l'oxygène à une température supérieure à 200°C. Il peut avoir subi un déshuilage.

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 lors de son
25 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 5 et 16 % poids par rapport au

poids total du catalyseur au moins partiellement usé. Cette teneur en carbone est mesurée par analyse élémentaire selon ASTM D5373.

Le catalyseur au moins partiellement usé contient du soufre (avant la sulfuration optionnelle) à une teneur comprise entre 1% et 8 % poids par rapport au poids total du catalyseur au moins partiellement usé, préférentiellement comprise entre 1 % et 6 % poids et de manière particulièrement préférée entre 2% et 5 % poids. Cette teneur en soufre résiduel dans le catalyseur d'hydrotraitement régénéré est mesurée par analyse élémentaire selon ASTM D5373.

Optionnellement, le catalyseur au moins partiellement 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 ou le chlore.

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 au moins partiellement 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 au moins partiellement usé.

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 au moins partiellement usé.

Déshuilage (étape optionnelle)

L'étape a) de réjuvenation est de préférence précédée d'une étape de déshuilage. L'étape de déshuilage comprend généralement la mise en contact du catalyseur au moins partiellement usé 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 et donc de libérer la porosité du catalyseur au moins partiellement usé nécessaire pour la réjuvenation.

5 Réjuvenation (étape a)

Le procédé de réjuvenation selon l'invention comprend après l'étape optionnelle de déshuilage une étape a) de réjuvenation selon laquelle on met en contact ledit catalyseur au moins partiellement usé avec une solution d'imprégnation contenant un composé comportant un métal du groupe VIB.

- 10 De préférence, le rapport molaire du métal du groupe VIB ajouté par métal du groupe VIB déjà présent dans le catalyseur au moins partiellement usé est compris entre 0,15 et 2,5 mol/mol, de préférence compris entre 0,2 et 2,0 mol/mol, et de manière encore plus préférée compris entre 0,3 et 1,0 mol/mol.

En effet, au cours de l'utilisation du catalyseur dans le procédé d'hydrotraitement, les pores
15 du catalyseur se bouchent au fil du temps et la phase active contenant les métaux devient de plus en plus inaccessible. On observe ainsi une diminution de l'activité catalytique. Afin de pallier au déficit d'activité hydrodésulfurante du catalyseur au moins partiellement usé, il est possible de réimprégner le catalyseur avec une solution contenant un composé comportant un métal du groupe VIB et optionnellement également un composé comportant un métal du
20 groupe VIII et/ou du phosphore afin de limiter la baisse d'activité et de manière surprenante d'augmenter la sélectivité.

Selon une première variante, l'étape a) de réjuvenation peut également comprendre la mise en contact du catalyseur au moins partiellement usé avec une solution d'imprégnation contenant un composé comportant un métal du groupe VIII, en plus du composé comportant
25 un métal du groupe VIB.

Dans ce cas, le rapport molaire du métal du groupe VIII ajouté par métal du groupe VIII déjà présent dans le catalyseur au moins partiellement usé 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.

Selon une variante préférée de cette première variante, la solution d'imprégnation ne contient que le ou les composé(s) comportant un métal du groupe VIB et le ou les
5 composé(s) comportant un métal du groupe VIII, en plus du ou des solvants.

Le métal du groupe VIB introduit est préférentiellement choisi parmi le molybdène et le tungstène. Le métal du groupe VIII introduit est préférentiellement choisi parmi le cobalt, le nickel et le mélange de ces deux éléments. De préférence, on choisit la combinaison des éléments nickel-molybdène, cobalt-molybdène et nickel-cobalt-molybdène et de manière très
10 préférée la combinaison cobalt-molybdène.

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
15 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
20 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
25 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.

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

Toute solution d'imprégnation décrite dans 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. De manière préférée, la solution d'imprégnation comprend un mélange eau-éthanol ou eau-méthanol en tant que solvants afin de faciliter l'imprégnation du composé contenant un métal du groupe VIB (et éventuellement du composé contenant un métal du groupe VIII et/ou du phosphore et/ou du composé organique) sur le catalyseur au moins partiellement utilisé contenant du coke et qui est donc en partie hydrophobe. De préférence, le solvant utilisé dans la solution d'imprégnation est constitué d'un mélange eau-éthanol ou eau-méthanol.

Selon une deuxième variante, l'étape a) de réjuvenation peut également comprendre la mise en contact du catalyseur au moins partiellement utilisé avec une solution d'imprégnation contenant du phosphore, en plus du composé comportant un métal du groupe VIB et éventuellement du composé comportant un métal du groupe VIII.

Dans ce cas, le rapport molaire du phosphore ajouté par métal du groupe VIB déjà présent dans le catalyseur au moins partiellement utilisé 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.

Selon une variante préférée de cette deuxième variante, la solution d'imprégnation ne contient que le ou les composé(s) comportant un métal du groupe VIB et le ou les composé(s) comportant un métal du groupe VIII et le phosphore, de préférence sous forme d'acide phosphorique, en plus du ou des solvants.

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.

- 5 L'étape a) de mise en contact dudit catalyseur au moins partiellement usé et éventuellement déshuilé avec une solution d'imprégnation contenant un composé comportant un métal du groupe VIB et éventuellement un composé comportant un métal du groupe VIB et/ou du phosphore peut être réalisée soit par imprégnation en slurry, soit par imprégnation en excès, soit par imprégnation à sec, soit par tout autre moyen connu de l'Homme du métier.
- 10 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
- 15 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
- 20 permet de déposer sur un support ou catalyseur donné l'intégralité des métaux et additifs contenus dans la solution d'imprégnation.

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

Selon une troisième variante, l'étape a) de réjuvenation peut également comprendre la mise en contact du catalyseur au moins partiellement usé avec une solution d'imprégnation contenant un composé organique contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre, en

plus du composé comportant un métal du groupe VIB et éventuellement du composé comportant un métal du groupe VIII et/ou du phosphore. La fonction des additifs ou composés organiques est d'augmenter l'activité catalytique par rapport aux catalyseurs non additivés. Ledit composé organique est préférentiellement imprégné sur ledit catalyseur
5 après solubilisation en solution aqueuse ou non aqueuse.

Dans ce cas, le rapport molaire du composé organique ajouté par métal du groupe VIB déjà présent dans le catalyseur au moins partiellement utilisé est 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.

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

Selon une variante préférée de cette troisième variante, la solution d'imprégnation ne contient que le ou les composé(s) comportant un métal du groupe VIB, et le ou les composé(s) comportant un métal du groupe VIII, le phosphore, de préférence sous forme
15 d'acide phosphorique et le ou les composé(s) organiques, en plus du ou des solvants.

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
20 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
25 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 dialkyle 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, 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 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 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, 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-
5 (2-hydroxyéthyl)-2,5-pyrrolidinedione, la 1-méthyl-2-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
10 soufre peut être l'un ou plusieurs choisis dans le groupe constitué par l'acide thioglycolique, le 2,2'-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, de manière préférée il est choisi
15 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,
20 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.
25

L'étape a) de mise en contact 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.

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

Toute étape de maturation décrite dans la présente invention 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
10 durée de maturation comprise entre dix minutes et quarante-huit heures et de préférence comprise entre trente minutes et six heures, est suffisante.

Séchage (étape b)

Conformément à l'étape de séchage b) du procédé de réjuvenation selon l'invention, le catalyseur réjuvené obtenu à l'étape a) est soumis à une étape de séchage à une
15 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 calcination ultérieure.

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

20 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. De manière préférée, lorsque le séchage est effectué en lit fixe, le gaz utilisé est soit l'air, soit un
25 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 15 heures, de préférence entre 30 minutes et 12 heures.

Selon une première variante et avantageusement lorsqu'un composé organique est présent, le séchage est conduit de manière à conserver de préférence au moins 30 % poids du composé 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.

Le catalyseur issu de l'étape b) n'est par la suite pas soumis à une calcination. On entend par calcination un traitement thermique sous un gaz contenant de l'air ou de l'oxygène à une température supérieure à 200°C.

A l'issue de l'étape de séchage b), on obtient alors un catalyseur réjuvené, qui sera soumis à une étape d'activation optionnelle (sulfuration) pour sa mise en œuvre ultérieure en procédé d'hydrodésulfuration d'essences.

Sulfuration (étape optionnelle)

Avant la mise en contact avec la charge à traiter dans un procédé d'hydrodésulfuration d'essences, le catalyseur réjuvené du procédé selon l'invention subit généralement une étape de sulfuration. La sulfuration est de préférence réalisée en milieu sulforéducteur, c'est-à-dire en présence d'H₂S et d'hydrogène, afin de transformer les oxydes métalliques en sulfures tels que par exemple, le MoS₂ et le Co₉S₈. La sulfuration est réalisée en injectant sur le catalyseur un flux contenant de l'H₂S et de l'hydrogène, ou bien un composé soufré susceptible de se décomposer en H₂S en présence du catalyseur et de l'hydrogène. Les polysulfures tel que le diméthylsulfure (DMS) sont des précurseurs d'H₂S couramment utilisés pour sulfurer les catalyseurs. Le soufre peut aussi provenir de la charge. La température est ajustée afin que l'H₂S 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 selon l'invention à des températures comprises entre 200 et 600°C, et plus préférentiellement entre 300 et 500°C.

Procédé d'hydrodésulfuration

La présente invention concerne également un procédé d'hydrodésulfuration d'une coupe essence oléfinique contenant du soufre dans lequel on met en contact ladite coupe essence,

de l'hydrogène et le catalyseur réjuvéné selon le procédé de l'invention, ledit procédé d'hydrodésulfuration étant effectué à une température comprise entre 200 et 400°C, de préférence comprise entre 230 et 330°C, une pression totale comprise entre 1 et 3 MPa, de préférence comprise entre 1,5 et 2,5 MPa, une vitesse volumique horaire (VVH), définie
5 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 un rapport volumique hydrogène/charge essence compris entre 100 et 1200 NL/L, de préférence compris entre 150 et 400 NL/L.

Le procédé d'hydrodésulfuration selon l'invention permet de transformer les composés
10 organo-soufrés d'une coupe essence en sulfure d'hydrogène (H₂S) tout en limitant autant que possible l'hydrogénation des oléfines présentes dans ladite coupe.

Charge à traiter

Le procédé selon l'invention permet de traiter tout type de coupe essence oléfinique contenant du soufre, telle que par exemple une coupe issue d'une unité de cokéfaction
15 (coking selon la terminologie anglo-saxonne), de viscoréduction (visbreaking selon la terminologie anglo-saxonne), de vapocraquage (steam cracking selon la terminologie anglo-saxonne) ou de craquage catalytique (FCC, Fluid Catalytic Cracking selon la terminologie anglo-saxonne). Cette essence peut éventuellement être composée d'une fraction significative d'essence provenant d'autres procédés de production telle que la distillation
20 atmosphérique (essence issue d'une distillation directe (ou essence straight run selon la terminologie anglo-saxonne) ou de procédés de conversion (essence de cokéfaction ou de vapocraquage). La dite charge est de préférence constituée d'une coupe essence issue d'une unité de craquage catalytique.

La charge est une coupe essence oléfinique contenant du soufre dont la gamme de points
25 d'ébullition s'étend typiquement depuis les points d'ébullitions des hydrocarbures à 2 ou 3 atomes de carbone (C2 ou C3) jusqu'à 260°C, de préférence depuis les points d'ébullitions des hydrocarbures à 2 ou 3 atomes de carbone (C2 ou C3) jusqu'à 220°C, de manière plus préférée depuis les points d'ébullitions des hydrocarbures à 5 atomes de carbone jusqu'à

220°C. Le procédé selon l'invention peut aussi traiter des charges ayant des points finaux inférieurs à ceux mentionnés précédemment, tel que par exemple une coupe C5-180°C.

La teneur en soufre des coupes essences produites par craquage catalytique (FCC) dépend de la teneur en soufre de la charge traitée par le FCC, de la présence ou non d'un
5 prétraitement de la charge du FCC, ainsi que du point final de la coupe. Généralement, les teneurs en soufre de l'intégralité d'une coupe essence, notamment celles provenant du FCC, sont supérieures à 100 ppm en poids et la plupart du temps supérieures à 500 ppm en poids. Pour des essences ayant des points finaux supérieurs à 200°C, les teneurs en soufre sont souvent supérieures à 1000 ppm en poids, elles peuvent même dans certains cas atteindre
10 des valeurs de l'ordre de 4000 à 5000 ppm en poids.

Par ailleurs les essences issues d'unités de craquage catalytique (FCC) contiennent, en moyenne, entre 0,5% et 5% poids de dioléfines, entre 20% et 50% poids d'oléfines, entre 10 ppm et 0,5% poids de soufre dont généralement moins de 300 ppm de mercaptans. Les mercaptans se concentrent généralement dans les fractions légères de l'essence et plus
15 précisément dans la fraction dont la température d'ébullition est inférieure à 120°C.

Il est à noter que les composés soufrés présents dans l'essence peuvent également comprendre des composés soufrés hétérocycliques, tels que par exemple les thiophènes, les alkylthiophènes ou des benzothiophènes. Ces composés hétérocycliques, contrairement aux mercaptans, ne peuvent pas être éliminés par les procédés extractifs. Ces composés
20 soufrés sont par conséquent éliminés par un hydrotraitement, qui conduit à leur transformation en hydrocarbures et en H₂S.

De préférence, l'essence traitée par le procédé selon l'invention est une essence lourde (ou HCN pour Heavy Cracked Naphtha selon la terminologie anglo-saxonne) issue d'une étape de distillation visant à séparer une coupe large de l'essence issue d'un procédé de craquage
25 (ou FRCN pour Full Range Cracked Naphtha selon la terminologie anglo-saxonne) en une essence légère (LCN pour Light Cracked Naphtha selon la terminologie anglo-saxonne) et une essence lourde HCN. Le point de coupe de l'essence légère et de l'essence lourde est déterminé afin de limiter la teneur en soufre de l'essence légère et de permettre son

utilisation dans le pool essence de préférence sans post traitement supplémentaire. De façon avantageuse, la coupe large FRCN est soumise à une étape d'hydrogénation sélective décrite ci-après avant l'étape de distillation.

Le procédé d'hydrodésulfuration 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.

Le procédé d'hydrodésulfuration selon l'invention est effectué en présence d'un catalyseur réjuvéné. Il peut également être effectué en présence d'un 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 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'hydrodésulfuration est effectué en présence d'un catalyseur réjuvéné et d'un catalyseur frais ou régénéré, il peut être 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 de la circulation de la charge.

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

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

Lorsque le procédé d'hydrodésulfuration est effectué en présence d'un catalyseur réjuvené et d'un catalyseur frais ou régénéré en plusieurs réacteurs en série du type lit fixe ou du type lit bouillonnant, un réacteur peut comprendre un catalyseur réjuvené alors qu'un autre
10 réacteur peut comprendre un catalyseur frais ou 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'H₂S 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
15 et peuvent être identiques ou non dans les différents réacteurs.

Hydrogénation sélective (étape optionnelle)

Selon une variante, la coupe d'essence est soumise à une étape d'hydrogénation sélective avant le procédé d'hydrodésulfuration selon l'invention.

De préférence, l'essence traitée par le procédé d'hydrodésulfuration selon l'invention est une
20 essence lourde issue d'une étape de distillation visant à séparer une coupe large de l'essence issue d'un procédé de craquage (ou FRCN pour Full Range Cracked Naphtha selon la terminologie anglo-saxonne) en une essence légère et une essence lourde.

De façon avantageuse, la coupe large FRCN est soumise à une étape d'hydrogénation sélective décrite ci-après avant l'étape de distillation.

25 Ladite coupe FRCN est préalablement traitée en présence d'hydrogène et d'un catalyseur d'hydrogénation sélective de manière à hydrogéner au moins partiellement les dioléfines et réaliser une réaction d'alourdissement d'une partie des composés mercaptans (RSH) présents dans la charge en thioéthers, par réaction avec des oléfines.

- A cette fin, la coupe large FRCN est envoyée dans un réacteur catalytique d'hydrogénation sélective contenant au moins un lit fixe ou mobile de catalyseur d'hydrogénation sélective des dioléfines et d'alourdissement des mercaptans. La réaction d'hydrogénation sélective des dioléfines et d'alourdissement des mercaptans s'effectue préférentiellement sur un catalyseur sulfuré comprenant au moins un élément du groupe VIII et éventuellement au moins un élément du groupe VIB et un support d'oxyde. L'élément du groupe VIII est choisi de préférence parmi le nickel et le cobalt et en particulier le nickel. L'élément du groupe VIB, lorsqu'il est présent, est de préférence choisi parmi le molybdène et le tungstène et de manière très préférée le molybdène.
- 10 Le support d'oxyde du catalyseur est de préférence choisi parmi l'alumine, l'aluminate de nickel, la silice, le carbure de silicium, ou un mélange de ces oxydes. On utilise, de manière préférée, de l'alumine et de manière encore plus préférée, de l'alumine de haute pureté. Selon un mode de réalisation préféré le catalyseur d'hydrogénation sélective contient du nickel à une teneur en poids d'oxyde de nickel (sous forme NiO) comprise entre 1 et 12%, et
- 15 du molybdène à une teneur en poids d'oxyde de molybdène (sous forme MoO₃) comprise entre 6% et 18% et un rapport molaire nickel/molybdène compris entre 0,3 et 2,5, les métaux étant déposés sur un support constitué d'alumine et dont le taux de sulfuration des métaux constituant le catalyseur étant supérieur à 50%.
- Lors de l'étape optionnelle d'hydrogénation sélective, l'essence est mise en contact avec le catalyseur à une température comprise entre 50°C et 250°C, et de préférence entre 80°C et 220°C, et de manière encore plus préférée entre 90°C et 200°C, avec une vitesse spatiale liquide (LHSV) comprise entre 0,5 h⁻¹ et 20 h⁻¹, l'unité de la vitesse spatiale liquide étant le litre de charge par litre de catalyseur et par heure (L/L.h). La pression est comprise entre 0,4 MPa et 5 MPa, de préférence entre 0,6 et 4 MPa et de manière encore plus préférée entre 1
- 25 et 2 MPa. L'étape optionnelle d'hydrogénation sélective est typiquement réalisée avec un rapport H₂/charge essence compris entre 2 et 100 Nm³ d'hydrogène par m³ de charge, de manière préférée entre 3 et 30 Nm³ d'hydrogène par m³ de charge.

Exemples

Exemple 1 – Préparation d'un catalyseur calciné A1 frais CoMo (comparatif)

Le support du catalyseur A1 est une alumine de transition de surface spécifique 140 m²/g et de volume poreux 1,0 cm³/g. Le catalyseur A1 est préparé par imprégnation à sec du support
5 par une solution aqueuse d'heptamolybdate d'ammonium et de nitrate de cobalt, le volume de la solution contenant les précurseurs des métaux étant rigoureusement égal au volume poreux de la masse de support d'alumine. La concentration des précurseurs de métaux en solution aqueuse est ajustée de manière à obtenir le pourcentage pondéral désiré en molybdène et cobalt sur le catalyseur final. Après imprégnation à sec sur le support, le
10 catalyseur est laissé à maturer pendant 1h30 en enceinte saturée en eau, séché sous air en étuve à 90°C pendant 12 heures puis calciné sous air à 450°C pendant 2 heures.

Le catalyseur A1 frais obtenu après calcination a une teneur de 9,2% poids en molybdène (équivalent MoO₃) et 2,5% poids de cobalt (équivalent CoO). Ce catalyseur présente un rapport atomique Co/Mo de 0,52 et une surface spécifique de 124 m²/g.

15 Exemple 2 – Préparation d'un catalyseur réjuvené A2 par ajout de Co et Mo (selon l'invention)

Le catalyseur A1 frais est utilisé pour désulfurer une essence de craquage catalytique (FCC) dont les caractéristiques sont rassemblées dans le tableau 1. La réaction est effectuée à 270°C pendant 900 heures en réacteur de type lit traversé dans les conditions suivantes :
20 P=2 MPa, VVH=4 h⁻¹, H₂/HC=300 litres/litres de charge hydrocarbonée. Le catalyseur est préalablement traité à 350°C par une charge contenant 4% poids de soufre sous forme de DMDS (diméthyldisulfure) pour assurer la sulfuration des phases oxydes. La réaction se déroule en courant ascendant dans un réacteur pilote isotherme.

Tableau 1

S ppm	392
Aromatiques %poids	41,3
Paraffines % poids	27,2
Naphténiques % poids	11,0
Oléfines %poids	20,5
T5 °C	62
T95 °C	225

Le catalyseur A1 utilisé est prélevé dans le réacteur à l'issue de l'hydrodésulfuration d'une essence de craquage catalytique (FCC) décrite ci-dessus. Le catalyseur A1 utilisé est ensuite lavé au toluène en Soxhlet pendant 7 heures à 250°C (désuilage). Ses teneurs résiduelles en carbone et en soufre sont respectivement de 2,6% poids et 4,3% poids.

Le catalyseur A2 est préparé par imprégnation à sec du catalyseur A1 utilisé par une solution aqueuse d'heptamolybdate d'ammonium et de nitrate de cobalt, le volume de la solution contenant les précurseurs des métaux étant rigoureusement égal au volume poreux de la masse du catalyseur A1 utilisé. La concentration des précurseurs de métaux en solution aqueuse est ajustée de manière à obtenir le pourcentage pondéral désiré en molybdène, et cobalt sur le catalyseur final. Après imprégnation à sec sur le catalyseur A1 utilisé, le catalyseur A2 est laissé à maturer pendant 1h30 en enceinte saturée en eau, puis séché sous air en étuve à 90°C pendant 12 heures.

Le catalyseur A2 obtenu après séchage a une teneur de 13,8% poids en molybdène (équivalent MoO_3) et 3,6% poids de cobalt (équivalent CoO), un rapport atomique Co/Mo de 0,50 et une surface spécifique de 113 m^2/g . Le rapport molaire du métal du groupe VIB ajouté par métal du groupe VIB déjà présent dans le catalyseur A1 utilisé est de 0,5 mol/mol.

Exemple 3 – Préparation d'un catalyseur réjuvené A3 par ajout de Co, Mo et P (selon l'invention)

- Le catalyseur A1 frais est utilisé pour désulfurer une essence de craquage catalytique (FCC) dont les caractéristiques sont rassemblées dans le tableau 1. La réaction est effectuée à 270°C pendant 1400 heures en réacteur de type lit traversé dans les conditions suivantes : P=2 MPa, VVH=4 h⁻¹, H₂/HC=300 litres/litres de charge hydrocarbonée. Le catalyseur est préalablement traité à 350°C par une charge contenant 4% poids de soufre sous forme de DMDS (diméthylsulfure) pour assurer la sulfuration des phases oxydes. La réaction se déroule en courant ascendant dans un réacteur pilote isotherme.
- 10 Le catalyseur A1 usé est prélevé dans le réacteur à l'issue de l'hydrodésulfuration d'une essence de craquage catalytique (FCC) décrite ci-dessus dans le Tableau 1. Le catalyseur A1 usé est ensuite lavé au toluène en Soxhlet pendant 7 heures à 250°C. Ses teneurs résiduelles en carbone et en soufre sont respectivement de 3,0% poids et 4,2% poids. Sa surface spécifique est 120 m²/g.
- 15 Le catalyseur A3 est préparé par imprégnation à sec du catalyseur A1 usé par une solution aqueuse d'oxyde de molybdène, d'hydroxyde de cobalt et d'acide orthophosphorique, le volume de la solution contenant les précurseurs des métaux étant rigoureusement égal au volume poreux de la masse du catalyseur A1 usé. La concentration des précurseurs de métaux en solution aqueuse est ajustée de manière à obtenir le pourcentage pondéral désiré
- 20 en molybdène, cobalt et phosphore sur le catalyseur final. Après imprégnation à sec sur le catalyseur A1 usé, le catalyseur A3 est laissé à maturer pendant 1h30 en enceinte saturée en eau, séché sous air en étuve à 120°C pendant 12 heures
- Le catalyseur A3 obtenu après séchage a une teneur de 13,8% poids en molybdène (équivalent MoO₃), 3,6% poids de cobalt (équivalent CoO) et 1,3% poids en phosphore (équivalent P₂O₅), un rapport atomique Co/Mo de 0,50, un rapport atomique P/Mo de 0,19 et
- 25 une surface spécifique de 110 m²/g. Le rapport molaire du métal du groupe VIB ajouté par métal du groupe VIB déjà présent dans le catalyseur A1 usé est de 0,5 mol/mol.

Exemple 4 – Préparation d'un catalyseur réjuvéné A4 par ajout de Co, Mo, P et de l'acide citrique (selon l'invention)

Le catalyseur A1 frais est utilisé pour désulfurer une essence de craquage catalytique (FCC) dont les caractéristiques sont rassemblées dans le tableau 1. La réaction est effectuée à 5 270°C pendant 1600 heures en réacteur de type lit traversé dans les conditions suivantes : P=2 MPa, VVH=4 h⁻¹, H₂/HC=360 litres/litres de charge hydrocarbonée. Le catalyseur est préalablement traité à 350°C par une charge contenant 4% poids de soufre sous forme de DMDS (diméthylsulfure) pour assurer la sulfuration des phases oxydes. La réaction se déroule en courant ascendant dans un réacteur pilote isotherme.

10 Le catalyseur A1 usé est prélevé dans le réacteur à l'issue de l'hydrodésulfuration d'une essence de craquage catalytique (FCC) décrite ci-dessus dans le Tableau 1. Le catalyseur A1 usé est ensuite lavé au toluène en Soxhlet pendant 7 heures à 250°C. Ses teneurs résiduelles en carbone et en soufre sont respectivement de 2,4% poids et 4,2% poids.

Le catalyseur A4 est préparé par imprégnation à sec du catalyseur A1 usé par une solution 15 aqueuse d'oxyde de molybdène, d'hydroxyde de cobalt, d'acide orthophosphorique et d'acide citrique, le volume de la solution contenant les précurseurs des métaux étant rigoureusement égal au volume poreux de la masse du catalyseur A1 usé. La concentration des précurseurs de métaux en solution aqueuse est ajustée de manière à obtenir le pourcentage pondéral désiré en molybdène, cobalt et phosphore sur le catalyseur final. Le 20 rapport molaire acide citrique sur molybdène est de 0,4 sur le catalyseur final. Après imprégnation à sec sur le catalyseur A1 usé, le catalyseur A4 est laissé à maturer pendant 1h30 en enceinte saturée en eau, séché sous air en étuve à 120°C pendant 12 heures

Le catalyseur A4 obtenu après séchage a une teneur de 18,5% poids en molybdène (équivalent MoO₃), 4,5% poids de cobalt (équivalent CoO) et 1,3% poids en phosphore 25 (équivalent P₂O₅), un rapport atomique Co/Mo de 0,47, un rapport atomique P/Mo de 0,14 et une surface spécifique de 103 m²/g. Le rapport molaire du métal du groupe VIB ajouté par métal du groupe VIB déjà présent dans le catalyseur A1 usé est de 1,0 mol/mol.

Exemple 5 – Préparation d'un catalyseur calciné A5 frais CoMoP (comparatif)

Le support du catalyseur A5 est une alumine de transition de surface spécifique 140 m²/g et de volume poreux 1,0 cm³/g. Le catalyseur A5 est préparé par imprégnation à sec du support par une solution aqueuse d'oxyde de molybdène, d'hydroxyde de cobalt et d'acide orthophosphorique, le volume de la solution contenant les précurseurs des métaux étant rigoureusement égal au volume poreux de la masse de support d'alumine. La concentration des précurseurs de métaux en solution aqueuse est ajustée de manière à obtenir le pourcentage pondéral désiré en molybdène, cobalt et phosphore sur le catalyseur final. Après imprégnation à sec sur le support, le catalyseur est laissé à maturer pendant 1h30 en enceinte saturée en eau, séché sous air en étuve à 90°C pendant 12 heures puis calciné sous air à 450°C pendant 2 heures.

Le catalyseur A5 frais obtenu après calcination a une teneur de 10,3% poids en molybdène (équivalent MoO₃), 2,0% poids de cobalt (équivalent CoO) et 1,2% poids de phosphore (équivalent P₂O₅). Ce catalyseur présente un rapport atomique Co/Mo de 0,37, un rapport atomique P/Mo de 0,24 et une surface spécifique de 121 m²/g.

Exemple 6 – Préparation d'un catalyseur réjuvéné A6 par ajout de Co et Mo (selon l'invention)

Le catalyseur A5 frais est utilisé pour désulfurer une essence de craquage catalytique (FCC) dont les caractéristiques sont rassemblées dans le tableau 1. La réaction est effectuée à 290°C pendant 1500 heures en réacteur de type lit traversé dans les conditions suivantes : P=2 MPa, VVH=4 h⁻¹, H₂/HC=300 litres/litres de charge hydrocarbonée. Le catalyseur est préalablement traité à 350°C par une charge contenant 4% poids de soufre sous forme de DMDS (diméthyldisulfure) pour assurer la sulfuration des phases oxydes. La réaction se déroule en courant ascendant dans un réacteur pilote isotherme.

Le catalyseur A5 utilisé est prélevé dans le réacteur à l'issue de l'hydrodésulfuration d'une essence de craquage catalytique (FCC) décrite ci-dessus. Le catalyseur A5 utilisé est ensuite lavé au toluène en Soxhlet pendant 7 heures à 250°C. Ses teneurs résiduelles en carbone et en soufre sont respectivement de 5,7% poids et 4,5% poids.

Le catalyseur A6 est préparé par imprégnation à sec du catalyseur A5 usé par une solution aqueuse d'heptamolybdate d'ammonium et de nitrate de cobalt, le volume de la solution contenant les précurseurs des métaux étant rigoureusement égal au volume poreux de la masse du catalyseur A5 usé. La concentration des précurseurs de métaux en solution aqueuse est ajustée de manière à obtenir le pourcentage pondéral désiré en molybdène, et cobalt sur le catalyseur final. Après imprégnation à sec sur le catalyseur A5 usé, le catalyseur A6 est laissé à maturer pendant 1h30 en enceinte saturée en eau, puis séché sous air en étuve à 90°C pendant 12 heures.

Le catalyseur A6 obtenu après séchage a une teneur de 18,5% poids en molybdène (équivalent MoO_3), 4,5% poids de cobalt (équivalent CoO) et 1,2% poids de phosphore (équivalent P_2O_5), un rapport atomique Co/Mo de 0,47, un rapport atomique P/Mo de 0,13 et une surface spécifique de 101 m^2/g . Le rapport molaire du métal du groupe VIB ajouté par métal du groupe VIB déjà présent dans le catalyseur A1 usé est de 0,8 mol/mol.

Exemple 7 – Préparation d'un catalyseur réjuvené A7 par ajout de Co, Mo et P (selon l'invention)

Le catalyseur A5 frais est utilisé pour désulfurer une essence de craquage catalytique (FCC) dont les caractéristiques sont rassemblées dans le tableau 1. La réaction est effectuée à 270°C pendant 1400 heures en réacteur de type lit traversé dans les conditions suivantes : $P=2$ MPa, $VVH=4$ h^{-1} , $\text{H}_2/\text{HC}=300$ litres/litres de charge hydrocarbonée. Le catalyseur est préalablement traité à 350°C par une charge contenant 4% poids de soufre sous forme de DMDS (diméthylsulfure) pour assurer la sulfuration des phases oxydes. La réaction se déroule en courant ascendant dans un réacteur pilote isotherme.

Le catalyseur A5 usé est prélevé dans le réacteur à l'issue de l'hydrodésulfuration d'une essence de craquage catalytique (FCC) décrite ci-dessus dans le Tableau 1. Le catalyseur A5 usé est ensuite lavé au toluène en Soxhlet pendant 7 heures à 250°C. Ses teneurs résiduelles en carbone et en soufre sont respectivement de 3,0% poids et 4,2% poids. Sa surface spécifique est 120 m^2/g .

Le catalyseur A7 est préparé par imprégnation à sec du catalyseur A5 usé par une solution aqueuse d'oxyde de molybdène, d'hydroxyde de cobalt et d'acide orthophosphorique, le volume de la solution contenant les précurseurs des métaux étant rigoureusement égal au volume poreux de la masse du catalyseur A5 usé. La concentration des précurseurs de métaux en solution aqueuse est ajustée de manière à obtenir le pourcentage pondéral désiré en molybdène, cobalt et phosphore sur le catalyseur final. Après imprégnation à sec sur le catalyseur A5 usé, le catalyseur A7 est laissé à maturer pendant 1h30 en enceinte saturée en eau, séché sous air en étuve à 120°C pendant 12 heures.

Le catalyseur A7 obtenu après séchage a une teneur de 15,3% poids en molybdène (équivalent MoO_3), 3,4% poids de cobalt (équivalent CoO) et 2,5% poids en phosphore (équivalent P_2O_5), un rapport atomique Co/Mo de 0,43, un rapport atomique P/Mo de 0,33 et une surface spécifique de 104 m^2/g . Le rapport molaire du métal du groupe VIB ajouté par métal du groupe VIB déjà présent dans le catalyseur A5 usé est de 0,5 mol/mol.

Exemple 8 – Préparation d'un catalyseur réjuvené A8 par ajout de Co, Mo, P et de l'acide citrique (selon l'invention)

Le catalyseur A5 frais est utilisé pour désulfurer une essence de craquage catalytique (FCC) dont les caractéristiques sont rassemblées dans le tableau 1. La réaction est effectuée à 250°C pendant 800 heures en réacteur de type lit traversé dans les conditions suivantes : $P=2$ MPa, $VVH=4$ h^{-1} , $\text{H}_2/\text{HC}=400$ litres/litres de charge hydrocarbonée. Le catalyseur est préalablement traité à 350°C par une charge contenant 4% poids de soufre sous forme de DMDS (diméthyldisulfure) pour assurer la sulfuration des phases oxydes. La réaction se déroule en courant ascendant dans un réacteur pilote isotherme.

Le catalyseur A5 usé est prélevé dans le réacteur à l'issue de l'hydrodésulfuration d'une essence de craquage catalytique (FCC) décrite ci-dessus dans le Tableau 1. Le catalyseur A5 usé est ensuite lavé au toluène en Soxhlet pendant 7 heures à 250°C. Ses teneurs résiduelles en carbone et en soufre sont respectivement de 1,5% poids et 4,5% poids.

Le catalyseur A8 est préparé par imprégnation à sec du catalyseur A5 usé par une solution aqueuse d'oxyde de molybdène, d'hydroxyde de cobalt, d'acide orthophosphorique et

d'acide citrique, le volume de la solution contenant les précurseurs des métaux étant rigoureusement égal au volume poreux de la masse du catalyseur A5 utilisé. La concentration des précurseurs de métaux en solution aqueuse est ajustée de manière à obtenir le pourcentage pondéral désiré en molybdène, cobalt et phosphore sur le catalyseur final. Le rapport molaire acide citrique sur molybdène est de 0,4 sur le catalyseur final. Après imprégnation à sec sur le catalyseur A5 utilisé, le catalyseur A8 est laissé à maturer pendant 1h30 en enceinte saturée en eau, séché sous air en étuve à 120°C pendant 12 heures.

Le catalyseur A8 obtenu après séchage a une teneur de 18,5% poids en molybdène (équivalent MoO_3), 4,5% poids de cobalt (équivalent CoO) et 1,3% poids en phosphore (équivalent P_2O_5), un rapport atomique Co/Mo de 0,43, un rapport atomique P/Mo de 0,33 et une surface spécifique de 103 m^2/g . Le rapport molaire du métal du groupe VIB ajouté par métal du groupe VIB déjà présent dans le catalyseur A5 utilisé est de 0,8 mol/mol.

Exemple 9 – Évaluation des catalyseurs A1 frais, A2, A3 et A4.

Une charge modèle représentative d'une essence de craquage catalytique (FCC) contenant 10 % poids de 2,3-diméthylbut-2-ène et 0,33 % poids de 3-méthylthiophène (soit 1000 ppm pds de soufre dans la charge) est utilisée pour l'évaluation des performances catalytiques des différents catalyseurs. Le solvant utilisé est l'heptane.

La réaction d'hydrodésulfuration (HDS) est opérée dans un réacteur à lit fixe traversé sous une pression totale de 1,5 MPa, 210°C, $\text{VVH} = 6 \text{ h}^{-1}$ (VVH = débit volumique de charge/volume de catalyseur) en présence de 4 mL de catalyseur. Au préalable à la réaction d'HDS, le catalyseur est sulfuré *in-situ* à 350°C pendant 2 heures sous flux d' H_2 contenant 15%mol d' H_2S à pression atmosphérique.

Chacun des catalyseurs sont placés successivement dans ledit réacteur. Des échantillons sont prélevés à différents intervalles de temps et sont analysés par chromatographie en phase gazeuse de façon à observer la disparition des réactifs et la formation des produits.

Les performances catalytiques des catalyseurs sont évaluées à partir de l'activité catalytique et de la sélectivité. L'activité HDS est exprimée à partir de la constante de vitesse pour la réaction d'HDS du 3-méthylthiophène (kHDS), normalisée par volume de catalyseur introduit,

en supposant une cinétique d'ordre 1 par rapport au composé soufré. L'activité HydO est exprimée à partir de la constante de vitesse pour la réaction d'hydrogénation de l'oléfine (HydO), à savoir dans le cas présent pour la réaction d'hydrogénation du 2,3-diméthylbut-2-ène, normalisée par volume de catalyseur introduit, en supposant une cinétique d'ordre 1 par rapport à l'oléfine. La sélectivité du catalyseur est exprimée en rapport normalisé des constantes de vitesse k_{HDS}/k_{HydO} . Le rapport k_{HDS}/k_{HydO} sera d'autant plus élevé que le catalyseur sera plus sélectif, signifiant une hydrogénation limitée du 2,3-diméthylbut-2-ène. Une augmentation du rapport k_{HDS}/k_{HydO} est donc favorable sur la qualité de l'essence obtenue à l'issue de la réaction d'hydrodésulfuration, dès lors que l'hydrogénation des oléfines ayant été limitée, la perte d'indice d'octane de l'essence résultante est fortement minimisée.

L'activité HDS et la sélectivité des catalyseurs sont données dans le tableau suivant. Les valeurs sont normalisées en prenant le catalyseur A1 frais comme référence, c'est-à-dire que l'activité HDS et la sélectivité des catalyseurs A2, A3 et A4 sont comparées en relatif à celles du catalyseur A1 frais pour lequel l'activité HDS et la sélectivité sont fixées à 100. On observe que les catalyseurs selon l'invention montrent une augmentation de la sélectivité tout en maintenant l'activité.

Tableau 2

Catalyseurs	A1 (comp)	A2	A3	A4
Activité HDS relative	100	102	108	111
Sélectivité relative	100	118	126	127

Exemple 10 – Évaluation des catalyseurs A5, A6, A7 et A8

Les catalyseurs A5 frais, A6, A7 et A8 sont testés dans les conditions de l'Exemple 9. L'activité HDS et la sélectivité des catalyseurs sont données dans le tableau suivant. Les valeurs sont normalisées en prenant le catalyseur A5 frais comme référence, c'est-à-dire que

l'activité HDS et la sélectivité des catalyseurs A6, A7 et A8 sont comparées en relatif à celles du catalyseur A5 frais pour lequel l'activité HDS et la sélectivité sont fixées à 100. On observe que les catalyseurs selon l'invention montrent une augmentation de la sélectivité tout en maintenant l'activité.

5 Tableau 3

Catalyseurs	A5 (comp)	A6	A7	A8
Activité HDS relative	100	100	105	109
Sélectivité relative	100	107	111	115

REVENDICATIONS

1. Procédé de réjuvenation d'un catalyseur au moins partiellement usé issu d'un procédé d'hydrotraitement, 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,
5 un support d'oxyde, et optionnellement du phosphore, ledit catalyseur au moins partiellement usé comprenant en outre du carbone dans une teneur comprise entre 2 et 20 % poids par rapport au poids total du catalyseur au moins partiellement usé et du soufre dans une teneur comprise entre 1 et 8 % poids par rapport au poids total du catalyseur au moins partiellement usé, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :
10 a) on met en contact ledit catalyseur au moins partiellement usé avec une solution d'imprégnation contenant un composé comportant un métal du groupe VIB,
b) on effectue une étape de séchage à une température inférieure à 200°C de manière à obtenir un catalyseur réjuvené.
2. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel à l'étape a) le rapport molaire
15 du métal du groupe VIB ajouté par métal du groupe VIB déjà présent dans le catalyseur au moins partiellement usé est compris entre 0,15 et 2,5 mol/mol.
3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel à l'étape a) la solution d'imprégnation contient en outre un composé comportant un métal du groupe VIII, le rapport molaire du métal du groupe VIII ajouté par métal du groupe VIII déjà présent
20 dans le catalyseur au moins partiellement usé est compris entre 0,1 et 2,5 mol/mol.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel à l'étape a) la solution d'imprégnation contient en outre du phosphore, le rapport molaire du phosphore ajouté par métal du groupe VIB déjà présent dans le catalyseur au moins partiellement usé est compris entre 0,1 et 2,5 mol/mol.

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel à l'étape a) la solution d'imprégnation contient en outre un composé organique contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre, le rapport molaire du composé organique ajouté par métal du groupe VIB déjà présent dans le catalyseur au moins partiellement utilisé est compris entre 0,01 à 5 mol/mol.
6. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel le composé organique contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre 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, amide ou encore les composés incluant un cycle furanique ou encore les sucres.
7. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel le composé organique contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre est choisi parmi la γ -valérolactone, la 2-acétylbutyrolactone, le triéthylèneglycol, le diéthylèneglycol, l'éthylèneglycol, l'acide éthylènediaminetétra-acétique, l'acide maléique, l'acide malonique, l'acide citrique, l'acide gluconique, un succinate de dialcyle C1-C4, 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, le 5-hydroxyméthylfurfural, 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.
8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel à l'étape a) la solution d'imprégnation comprend un mélange eau-éthanol ou eau-méthanol.

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'étape de réjuvenation a) est précédée d'une étape de déshuilage qui comprend la mise en contact du catalyseur au moins partiellement usé avec un courant de gaz inerte à une température comprise entre 300°C et 400°C.
- 5 10. 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 total du catalyseur.
11. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le catalyseur frais a une teneur en métal du groupe VIII comprise entre 0,1 et 10% poids d'oxyde dudit métal
10 du groupe VIII par rapport au poids total du catalyseur.
12. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le catalyseur frais a une teneur en phosphore comprise entre 0,3 et 10% poids exprimé en P_2O_5 par rapport au poids total du catalyseur et le rapport molaire phosphore/(métal du groupe VIB) dans le catalyseur est compris entre 0,1 et 0,7.
- 15 13. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le support d'oxyde du catalyseur frais 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.
14. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le catalyseur au moins
20 partiellement usé est issu d'un procédé d'hydrodésulfuration sélective d'une coupe essence oléfinique contenant du soufre.
15. Procédé d'hydrodésulfuration d'une coupe essence oléfinique contenant du soufre dans lequel on met en contact ladite coupe essence, de l'hydrogène et le catalyseur réjuvené selon le procédé selon l'une des revendications 1 à 14, ledit procédé
25 d'hydrodésulfuration étant effectué à une température comprise entre 200 et 400°C, une pression totale comprise entre 1 et 3 MPa, une vitesse volumique horaire, définie

comme étant le débit volumique de charge rapporté au volume de catalyseur, comprise entre 1 et 10 h⁻¹; et un rapport volumique hydrogène/charge essence compris entre 100 et 1200 NL/L.

16. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel le catalyseur réjuvené est
5 soumis à une étape de sulfuration avant ou pendant le procédé d'hydrodésulfuration.
17. Procédé selon l'une des revendications 15 et 16, lequel est effectué dans un lit catalytique d'un réacteur du type lit fixe contenant plusieurs lits catalytiques, au moins un autre lit catalytique en amont ou en aval du lit catalytique contenant le catalyseur réjuvené dans le sens de la circulation de la charge contient au moins en partie un
10 catalyseur frais et/ou un catalyseur régénéré.
18. Procédé selon l'une des revendications 15 à 17, lequel est effectué dans au moins deux réacteurs en série du type lit fixe ou du type lit bouillonnant, au moins un des réacteurs contient un catalyseur réjuvené alors qu'un autre réacteur contient un catalyseur frais ou un catalyseur régénéré, ou un mélange d'un catalyseur réjuvené et d'un catalyseur frais
15 et/ou régénéré, et ceci dans n'importe quel ordre, avec ou sans élimination d'au moins une partie de l'H₂S de l'effluent issu du premier réacteur avant de traiter ledit effluent dans le deuxième réacteur.