PROCEDE DE PREPARATION D'UN CATALYSEUR PAR EXTRACTION SELECTIVE A PARTIR D'UN CATALYSEUR CONTAMINE

Domaine technique

La présente invention concerne le recyclage des métaux des catalyseurs provenant notamment des unités d'hydrotraitement ou d'hydroconversion d'hydrocarbures pour refabriquer des catalyseurs. Plus particulièrement, la présente invention concerne un procédé de préparation d'un catalyseur impliquant une étape d'extraction des métaux recherchés contenus dans un catalyseur contaminé. Elle concerne en particulier un procédé de préparation d'un catalyseur impliquant une étape d'extraction des métaux recherchés contenus dans un catalyseur contaminé en arsenic tout en limitant l'extraction de l'arsenic. La solution d'extraction est ensuite utilisée comme solution d'imprégnation pour préparer un catalyseur. Le catalyseur ainsi obtenu est destiné, notamment, à être utilisé dans des unités d'hydrotraitement ou d'hydroconversion d'hydrocarbures.

Technique antérieure

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

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

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

Par exemple, la demande de brevet US 2007/0167321 propose de récupérer le molybdène de catalyseurs usés pour faire de nouveaux catalyseurs. Pour ce faire, selon ce procédé, on disperse le catalyseur usé dans une solution basique, on retire de la solution un

contaminant/composé contenu dans le catalyseur usé qu'on souhaite éliminer (arsenic, phosphore) en le faisant précipiter puis on filtre la solution. On fait ensuite précipiter le molybdène en modifiant le pH de la solution vers un pH acide. Le précipité de molybdène est filtré pour pouvoir être réutilisé par dispersion dans une solution d'imprégnation contenant par ailleurs des précurseurs d'autres métaux, tels des précurseurs de césium, d'antimoine ou de vanadium, et d'autres composants nécessaires pour constituer le nouveau catalyseur par imprégnation d'un support.

La demande de brevet FR3117381 propose la production d'un catalyseur recyclé d'hydrotraitement ou d'hydroconversion d'hydrocarbures. Le métal du groupe VIII et le métal du groupe VIB sont extraits par une solution aqueuse contentant au moins un composé organique ayant des propriétés complexantes, et éventuellement également acides. La solution obtenue est ensuite directement utilisée pour l'imprégnation sur un support d'oxyde pour produire un catalyseur recyclé, c'est-à-dire que les métaux extraits restent en phase liquide durant la totalité de ce procédé. Contrairement aux techniques antérieures, ce procédé ne cherche pas à récupérer le métal sous forme solide et monométallique, s'épargnant ainsi quantité d'opérations de type précipitation/filtration. Le procédé est donc facile à mettre en œuvre à l'échelle industrielle.

Lors de son fonctionnement en procédé d'hydrotraitement ou d'hydroconversion, un catalyseur se désactive par accumulation du coke et/ou de composés soufrés et/ou d'autres contaminants à la surface du catalyseur. Les contaminants proviennent entre autres de la charge. Les contaminants les plus répandus sont des métaux tels que le nickel, le vanadium, le fer et le titane, mais aussi le silicium, le calcium, le sodium, le potassium, le chlore et l'arsenic. Si l'empoisonnement par exemple par le coke est réversible, l'empoisonnement par les métaux en revanche peut entraîner une modification de la structure et une désactivation irréversible du catalyseur. Les métaux les plus présents dans les pétroles bruts et les charges lourdes sont le vanadium et le nickel. Ces métaux sont généralement moins présents dans des charges plus légères. Cependant, plusieurs études ont montré l'influence néfaste d'une faible quantité d'arsenic sur la durée de vie des catalyseurs d'hydrotraitement et/ou d'hydroconversion. Les composés organiques arséniés réagissent en effet rapidement dans les conditions d'hydrotraitement pour être décomposés et adsorbés à la surface du catalyseur. Le contaminant le plus problématique dans un catalyseur d'hydrotraitement et/ou d'hydroconversion est ainsi souvent l'arsenic.

Lorsqu'on effectue une extraction de métaux d'un catalyseur contaminé pour utiliser la solution obtenue directement pour l'imprégnation sur un support afin de produire un catalyseur tel que décrit dans le document FR3117381, il serait ainsi avantageux d'extraire les métaux d'intérêts,

notamment un métal du groupe VIII et/ou un métal du groupe VIB, tout en évitant d'extraire les contaminants, et notamment l'arsenic, pour éviter de « polluer » la future solution d'imprégnation. La présente invention vise ainsi une extraction sélective des métaux du groupe VIII et/ou du groupe VIB par rapport aux contaminants, et notamment à l'arsenic. Or, lorsqu'on extrait les métaux recherchés, l'extraction d'au moins une partie d'un ou de contaminants est souvent inévitable. Le traitement des catalyseurs contaminés n'est pas trivial car l'extraction des contaminants dépend de leur nature et de leur teneur. Les contaminants ne vont pas tous se répartir de la même façon entre la solution et le catalyseur lixivié en fonction de leur nature et de l'agent de lixiviation.

Le document FR3117381 propose d'éliminer l'arsenic par un traitement thermique sous un flux gazeux contenant de l'hydrogène sulfuré avant l'extraction. La présente invention présente notamment une amélioration du procédé décrit dans le document FR3117381 permettant de supprimer le traitement thermique sous un flux gazeux contenant de l'hydrogène sulfuré pour éliminer l'arsenic.

De plus, le choix de certains composés organiques, combiné avec une forte concentration de ces composés organiques dans la solution d'extraction permet d'observer une forte sélectivité d'extraction du métal du groupe VIB et du métal du groupe VIII par rapport à l'arsenic, qui lui reste en grande partie dans le catalyseur lixivié.

Résumé de l'invention

L'invention concerne un procédé de production d'un catalyseur comprenant au moins un métal du groupe VIB, et/ou au moins un métal du groupe VIII, optionnellement du phosphore et/ou du soufre, et un support à base d'oxyde(s), caractérisé en ce que ledit procédé comprend le recyclage d'au moins une partie du ou des métaux du groupe VIB et/ou du groupe VIII d'un catalyseur source comprenant au moins un métal du groupe VIB et/ou au moins un métal du groupe VIII commun avec le catalyseur à produire, ledit catalyseur source étant contaminé, le procédé comportant :

- une extraction du métal du groupe VIB et/ou du métal du groupe VIII dudit catalyseur source par une solution d'extraction comprenant au moins un composé organique ayant des propriétés complexantes, pour obtenir une solution de métal/métaux extrait(s), puis

- une imprégnation du support avec une solution d'imprégnation issue de ladite solution de métal/métaux extrait(s), pour obtenir un substrat imprégné, ledit ou lesdits métaux extraits restant en phase liquide depuis l'extraction jusqu'à l'imprégnation.

Le procédé selon l'invention permet d'assurer un taux élevé d'extraction des métaux du groupe VIII et/ou VIB tout en limitant l'extraction des contaminants, et notamment de l'arsenic.

De plus, l'invention propose un procédé, où le métal provenant du catalyseur source est mis en solution, et reste en solution jusqu'à son réemploi comme appoint de solution d'imprégnation pour produire le catalyseur frais/neuf. Contrairement aux techniques antérieures, l'invention ne cherche pas à récupérer le métal du catalyseur source sous forme solide et monométallique, s'épargnant ainsi quantité d'opérations de type précipitation/filtration. Le procédé de l'invention est donc plus facile à mettre en œuvre à l'échelle industrielle. Il s'en trouve encore davantage simplifié quand la solution d'extraction et la solution d'imprégnation ont un solvant (ou mélange de solvants) en commun, notamment quand les solvants des deux solutions sont identiques (ou analogues, à la proportion de solvants près, par exemple, en cas de mélange de solvants).

Selon une variante, le catalyseur source est contaminé au nickel et/ou au vanadium et/ou au fer et/ou au titane et/ou au silicium et/ou au calcium et/ou au sodium et/ou au potassium et/ou au chlore et/ou à l'arsenic.

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

Selon une variante, la solution d'extraction comprend au moins un composé organique ayant des propriétés complexantes et également acides.

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

Selon une variante, le composé organique est choisi parmi l'acide formique, l'acide acétique, l'acide oxalique, l'acide citrique, l'acide γ-cétovalérique, le fructose, l'éthylèneglycol, le diéthylèneglycol et le triéthylèneglycol.

Selon une variante, le catalyseur source est un catalyseur usé préalablement régénéré et/ou réjuvéné.

Selon une variante, la solution d'extraction comprend un acide minéral choisi parmi l'acide phosphorique, l'acide nitrique ou l'acide borique.

Selon une variante, la concentration en chaque composé organique de la solution d'extraction est comprise entre 0,03 et 2 mol/L.

Selon une variante, le catalyseur source est soumis à au moins une étape de prétraitement avant l'étape d'extraction choisie parmi un déshuilage, une régénération, un broyage ou un lavage à l'eau.

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

Selon une variante, l'imprégnation du support avec une solution d'imprégnation se fait à partir de la solution de métal/métaux extrait(s) et d'un appoint en au moins un des métaux du groupe VIII/VIB, et éventuellement en phosphore et/ou en additif(s) organique(s).

Selon une variante, on réutilise une partie au moins de la solution d'imprégnation après l'imprégnation du support comme appoint de la solution d'extraction.

Selon une variante, le support sur lequel l'imprégnation est réalisée avec la solution d'imprégnation issue de la solution de métal/métaux extrait(s) est pré-imprégné ou post-imprégné avec une solution d'imprégnation ou est un catalyseur appauvri en métal.

Selon une variante, ledit substrat imprégné obtenu après l'imprégnation est soumis à une étape de séchage, optionnellement à une étape de calcination et optionnellement à une étape de sulfuration.

Selon une variante, le catalyseur source est contaminé à l'arsenic et le taux d'extraction du métal du groupe VIII ou du groupe VIB est respectivement supérieur à 50% poids et le taux d'extraction de l'arsenic est inférieur à 30 % poids, le taux d'extraction correspondant à la masse du métal/métaux extrait(s) et de l'arsenic extrait dans la solution d'extraction par rapport à la masse de métal/métaux présent(s) et de l'arsenic présent initialement sur le catalyseur source.

Définitions

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

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

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

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

Selon la présente invention, on comprend que la solution d'imprégnation est « issue » de la solution d'extraction comme signifiant qu'il n'y a pas de traitement intermédiaire où le ou les métaux extraits seraient en phase solide, ni de traitement d'extraction liquide/liquide de celui/ceux-ci.

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

Dans la présente description, le terme « métal/métaux extrait(s) » se réfèrent aux métaux recherchés, c'est-à-dire aux métaux du groupe VIII et/ou VIB. Les autres métaux sont considérés comme contaminants.

Dans la présente description, le terme « contaminants » se réfèrent aux éléments indésirables dans le catalyseur source et dans la solution d'extraction et qu'on ne souhaite pas extraire. Les contaminants sont notamment le nickel et/ou le vanadium et/ou le fer et/ou le titane et/ou le silicium et/ou le calcium et/ou le sodium et/ou le potassium et/ou le chlore et/ou l'arsenic.

Dans le sens de la présente invention, il faut distinguer le nickel éventuellement contenu dans la phase active du catalyseur source (et qu'on souhaite extraire) du nickel de contamination apporté par la charge. A la différence du nickel de la phase active qui est distribué de façon homogène dans tout le catalyseur, le nickel de contamination est généralement plus concentré en périphérie du grain de catalyseur (billes, extrudés...), et forme des amas plus ou moins bien répartis. Sa présence en décoration du MoS_2 est aussi très limitée.

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.

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

Des analyses élémentaires, typiquement par spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP pour Inductively coupled plasma selon la terminologie anglo-saxonne), ou par spectrométrie de fluorescence des rayons X, plus communément appelée fluorescence X (FX), permettent de quantifier la teneur des différents éléments du catalyseur prétraité à 550°C sous air et de la solution d'extraction.

Description détaillée

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

Par hydrotraitement, on désigne l'ensemble des procédés d'épuration qui permettent d'éliminer, par action de l'hydrogène, les impuretés diverses contenues dans des charges hydrocarbonées. Les procédés d'hydrotraitement permettent d'éliminer, par action de l'hydrogène, des impuretés présentes dans les charges telles que l'azote (hydrodéazotation), le soufre (hydrodésulfuration), l'oxygène (hydrodéoxygénation), et les composés contenant des métaux qui peuvent empoisonner le catalyseur et engendrer des problèmes opératoires en aval (hydrodémétallation). L'hydrotraitement peut ainsi permettre de mettre l'hydrocarbure aux spécifications requises (teneur en soufre, en aromatiques …) pour une application donnée (carburant automobile, essence ou gazole, fioul domestique…). Les normes automobiles, notamment, ont imposé une réduction très forte du soufre dans les carburants diesel et essence, l'hydrotraitement permettant ainsi de mettre ces produits aux spécifications requises.

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

On rappelle que l'hydrocraquage (aussi désigné sous le terme d'hydroconversion) de coupes hydrocarbonées lourdes est un procédé clé du raffinage qui permet de produire, à partir de charges lourdes excédentaires et peu valorisables, les fractions plus légères telles qu'essences, carburéacteurs et gazoles légers que recherche le raffineur pour adapter sa production à la demande. Certains procédés d'hydrocraquage permettent d'obtenir également un résidu fortement purifié pouvant constituer d'excellentes bases pour huiles.

La charge hydrocarbonée visée par un hydrotraitement et/ou une hydroconversion peut être de nature différente. La charge peut notamment être d'origine fossile ou issue de la conversion de la biomasse ou de déchets, prise seule ou en mélange. Les charges qui sont traitées, et en particulier celles citées ci-dessous, contiennent généralement des hétéroatomes tels que le soufre, l'oxygène et l'azote et peuvent contenir d'autres contaminants comme le fer, le titane, le silicium, le calcium, le sodium, le potassium, le chlore et l'arsenic, mais aussi, notamment pour des charges plus lourdes, du nickel et du vanadium.

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

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

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

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

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

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

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

Les catalyseurs utilisés en hydrocraquage sont de type bifonctionnel, c'est-à-dire associant une fonction acide à une fonction hydrogénante. La fonction acide est apportée par des supports de grandes surfaces (150 à 800 $m^2.g^{-1}$ généralement) présentant une acidité importante, telles que les alumines halogénées (chlorées ou fluorées notamment), les combinaisons d'oxydes de bore et d'aluminium, les silice-alumines amorphes et les zéolithes. La fonction hydrogénante est apportée soit par un ou plusieurs métaux du groupe VIII, soit par une association d'au moins un métal du groupe VIB et au moins un métal du groupe VIII, mise

en œuvre en présence de soufre. L'équilibre entre les deux fonctions acide et hydrogénante régit l'activité et la sélectivité du catalyseur.

Lors de son fonctionnement en procédé d'hydrotraitement ou d'hydroconversion, le catalyseur se désactive par accumulation à la surface du catalyseur du coke et/ou de composés soufrés et/ ou d'autres contaminants tels que le nickel, le vanadium, le fer, le titane, mais aussi le silicium, le calcium, le sodium, le potassium, le chlore et l'arsenic. Au-delà d'une certaine période, son remplacement est donc nécessaire.

Pour lutter contre ces inconvénients, la régénération (appelée aussi calcination douce) des catalyseurs d'hydrotraitement/d'hydroconversion 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). La régénération consiste en un traitement thermique, généralement entre 350°C et 550°C, en présence d'oxygène pur ou dilué, ayant pour but d'éliminer au moins une partie du coke présent sur le catalyseur usé par combustion. Cette régénération permet au catalyseur dit « régénéré » de récupérer de l'activité d'hydrotraitement/d'hydroconversion. Mais les catalyseurs régénérés sont généralement moins actifs que les catalyseurs de départ, dits également « frais ». En conséquence, leur durée de cycle dans l'unité d'hydrotraitement/d'hydroconversion se voit ainsi réduite par rapport à celle d'un catalyseur frais. Eventuellement, il peut être réutilisé dans des applications moins exigeantes.

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

Bien que la présente invention vise le recyclage des métaux des catalyseurs provenant notamment des unités d'hydrotraitement ou d'hydroconversion d'hydrocarbures, il est bien entendu que le procédé selon l'invention s'applique à tout catalyseur comprenant au moins un métal du groupe VIII et/ou au moins un métal du groupe VIB, et un support d'oxyde, tel que

par exemple des catalyseurs d'hydrogénation sélective, des catalyseurs d'hydrotraitement pour des résidus (par exemple effectué en lit bouillonnant) ou encore des catalyseurs de Fischer-Tropsch.

Le catalyseur source

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

Le catalyseur source comprend au moins un métal du groupe VIII et/ou au moins un métal du groupe VIB, un support d'oxyde, et optionnellement du phosphore. Le catalyseur source est contaminé. Il peut être contaminé au nickel et/ou au vanadium et/ou au fer et/ou au titane et/ou au silicium et/ou au calcium et/ou au sodium et/ou au potassium et/ou au chlore et/ou à l'arsenic. De préférence, il comprend comme contaminant au moins l'arsenic. Il peut également, de manière non limitative, comprendre du coke et/ou du soufre.

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

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

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

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

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

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

La surface spécifique du support d'oxyde est avantageusement comprise entre 5 et 400 $m^2.g^{-1}$, 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.

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

La teneur en métal du groupe VIII est comprise entre 1 et 50 % poids d'oxyde du métal du groupe VIII par rapport au poids total du catalyseur source, de préférence comprise entre 1 et 10 % poids, de préférence comprise entre 1,5 et 9 % poids, et de préférence comprise entre 2 et 8 % poids. Lorsque le métal est le cobalt ou le nickel, la teneur en métal s'exprime en CoO et NiO respectivement.

La teneur en métal du groupe VIB est comprise entre 5 et 40 % poids d'oxyde du métal du groupe VIB par rapport au poids total du catalyseur source, de préférence comprise entre 8 et 35 % poids, de manière très préférée comprise entre 10 et 30 % poids. Lorsque le métal est le molybdène ou le tungstène, la teneur en métal s'exprime en MoO_3 et WO_3 respectivement.

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

Le catalyseur source peut également comprendre du phosphore en tant que dopant. Le dopant est un élément ajouté qui, en lui-même, ne présente aucun caractère catalytique mais qui accroît l'activité catalytique de la phase active.

La teneur en phosphore dans ledit catalyseur source est alors de préférence comprise entre 0,1 et 20 % poids exprimé en P_2O_5 par rapport au poids total du catalyseur source, de préférence entre 0,2 et 15 % poids exprimé en P_2O_5, et de manière très préférée entre 0,3 et 8% poids exprimé en P_2O_5.

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

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

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

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

Le catalyseur source est contaminé avec au moins un contaminant choisi parmi le nickel, le vanadium, le fer, le titane, le silicium, le calcium, le sodium, le potassium, le chlore et l'arsenic. De préférence, il comprend comme contaminant au moins l'arsenic.

La teneur en arsenic du catalyseur source est généralement inférieure ou égale à 25000 ppm poids par rapport au poids total du catalyseur source. De préférence, elle est comprise entre 0 et 25000 ppm poids, de préférence entre 1500 et 25000 ppm poids, et de manière préférée comprise entre 2500 et 20000 ppm poids par rapport au poids total du catalyseur source.

La teneur en nickel (de contamination) du catalyseur source (outre celui éventuellement présent en tant que phase active sur le catalyseur frais) est généralement inférieure ou égale à 30000 ppm poids par rapport au poids total du catalyseur source. De préférence, elle est comprise entre 0 et 30000 ppm poids, de préférence entre 1000 et 30000 ppm poids, et de manière préférée comprise entre 4000 à 10000 ppm poids par rapport au poids total du catalyseur source.

La teneur en vanadium du catalyseur source est généralement inférieure ou égale à 50000 ppm poids par rapport au poids total du catalyseur source. De préférence, elle est comprise entre 0 et 50000 ppm poids, de préférence entre 1000 et 50000 ppm poids, et de manière préférée comprise entre 4000 et 30000 ppm poids par rapport au poids total du catalyseur source.

La teneur en fer du catalyseur source est généralement inférieure ou égale à 50000 ppm poids par rapport au poids total du catalyseur source. De préférence, elle est comprise entre 0 et 50000 ppm poids, de préférence entre 1500 et 50000 ppm poids, et de manière très préférée comprise entre 2000 et 10000 ppm poids par rapport au poids total du catalyseur source.

La teneur en titane du catalyseur source est généralement inférieure ou égale à 5000 ppm poids par rapport au poids total du catalyseur source. De préférence, elle est comprise entre 0 et 5000 ppm poids, de préférence entre 100 et 5000 ppm poids, et de manière très préférée comprise entre 200 et 2000 ppm poids par rapport au poids total du catalyseur source.

La teneur en silicium du catalyseur source (outre celui éventuellement présent sur le catalyseur frais) est généralement inférieure ou égale à 100000 ppm poids par rapport au poids total du catalyseur source. De préférence, elle est comprise entre 0 et 100000 ppm poids, de préférence entre 1000 et 100000 ppm poids, et de manière très préférée comprise entre 2000 et 50000 ppm poids par rapport au poids total du catalyseur source.

La teneur en calcium du catalyseur source est généralement inférieure ou égale à 10000 ppm poids par rapport au poids total du catalyseur source. De préférence, elle est comprise entre

0 et 10000 ppm poids, de préférence entre 100 et 10000 ppm poids, et de manière préférée comprise entre 500 et 5000 ppm poids par rapport au poids total du catalyseur source.

La teneur en sodium du catalyseur source (outre celui éventuellement présent sur le catalyseur frais) est généralement inférieure ou égale à 10000 ppm poids par rapport au poids total du catalyseur source. De préférence, elle est comprise entre 0 et 10000 ppm poids, de préférence entre 100 et 10000 ppm poids, et de manière préférée comprise entre 500 et à 5000 ppm poids par rapport au poids total du catalyseur source.

La teneur en potassium du catalyseur source est généralement inférieure ou égale à 20000 ppm poids par rapport au poids total du catalyseur source. De préférence, elle est comprise entre 0 et 20000 ppm poids, de préférence entre 100 et 20000 ppm poids, et de manière préférée comprise entre 500 et à 10000 ppm poids par rapport au poids total du catalyseur source.

La teneur en chlore du catalyseur source est généralement inférieure ou égale à 5000 ppm poids par rapport au poids total du catalyseur source. De préférence, elle est comprise entre 0 et 5000 ppm poids, de préférence entre 100 et 5000 ppm poids, et de manière très préférée comprise entre 200 et 2000 ppm poids par rapport au poids total du catalyseur source.

Le catalyseur source issu d'un procédé d'hydrotraitement d'une charge distillat moyen (diesel, kérosène) ou d'une charge naphta se distingue par des teneurs en vanadium et nickel (outre que la phase active) moins élevées que celle d'un catalyseur issu d'un procédé d'hydroconversion d'une charge plus lourde. Les teneurs en vanadium et nickel d'un catalyseur source issu d'un procédé d'hydrotraitement d'une charge distillat moyen (diesel, kérosène) ou d'une charge naphta sont généralement inférieures ou égales à 10000 ppm poids pour le nickel (outre que la phase active), et inférieure ou égale à 50000 ppm poids pour le vanadium par rapport au poids du catalyseur source.

Prétraitements (optionnel)

Le catalyseur source peut être soumis à au moins une étape de prétraitement préalablement à l'extraction selon le procédé selon l'invention. L'étape optionnelle de prétraitement consiste à retirer tout ou partie d'une ou plusieurs des impuretés éventuellement contenues dans ledit catalyseur source avant l'étape d'extraction des métaux, par toute méthode connue de l'homme du métier. L'étape de prétraitement peut être choisie parmi un déshuilage, une régénération, un broyage ou encore un lavage à l'eau. Ces traitements préliminaires ont pour but de rendre plus efficace l'extraction, par des traitements mécaniques, physiques ou chimiques : un broyage diminue la granulométrie des particules du catalyseur source, et

augmente la surface de contact particules/solution d'extraction. La suppression ou la diminution de la quantité de coke et autres contaminants va dans le même sens, en améliorant/augmentant le contact entre la solution d'extraction et les métaux à extraire contenus dans le catalyseur source. De manière préférée, l'étape de prétraitement comprend une étape de régénération pour enlever tout ou partie du coke, du soufre et/ou du chlore, telle que détaillée ci-dessous.

- Déshuilage

Le déchargement du catalyseur source d'un procédé d'hydrotraitement et/ou d'hydroconversion est de préférence précédé d'une étape de déshuilage. L'étape de déshuilage comprend généralement la mise en contact du catalyseur source 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 $NL.h^{-1}$ 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 est généralement suivie d'une étape de séchage et/ou d'une étape de chauffage, de préférence à une température comprise entre 50°C et 200°C. Le gaz de séchage est de préférence un gaz inerte comme l'azote.

- Régénération

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

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

L'étape de régénération est généralement effectuée dans un flux de gaz contenant de l'oxygène, généralement de l'air. La teneur en eau dans le gaz est généralement comprise entre 0 et 50% poids. Le débit de gaz en termes de débit par unité de volume du catalyseur source est de préférence de 20 à 2000 $NL.h^{-1}$, plus préférablement de 30 à 1000 NL.h-1, et de manière particulièrement préférée de 40 à 500 $NL.h^{-1}$. La durée de la régénération est de préférence de 2 heures ou plus, plus préférablement de 2,5 heures ou plus, et de manière

particulièrement préférée de 3 heures ou plus. La régénération du catalyseur source est généralement réalisée à une température comprise entre 320°C et 550°C, de préférence comprise entre 360 et 500°C.

Le catalyseur régénéré est composé du support d'oxyde et de la phase active formée d'au moins un métal du groupe VIB et/ou d'au moins un métal du groupe VIII et optionnellement du phosphore du catalyseur source. Le catalyseur régénéré contient sensiblement la même teneur en métal du groupe VIB et/ou VIII que le catalyseur source. Le catalyseur régénéré contient sensiblement la même teneur en contaminants à l'exception du coke, du soufre et du chlore.

Le catalyseur régénéré se caractérise par une surface spécifique comprise entre 20 et 300 m^2/g, de préférence comprise entre 30 et 280 m^2/g, de préférence comprise entre 40 et 260 m^2/g, de manière très préférée comprise entre 80 et 250 m^2/g.

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

Le catalyseur régénéré obtenu dans l'étape de régénération contient du carbone résiduel à une teneur inférieure à 3% poids par rapport au poids total du catalyseur régénéré, de préférence comprise entre 0% et 2,9 % poids par rapport au poids total du catalyseur régénéré, préférentiellement comprise entre 0% et 2,0% poids et de manière particulièrement préférée entre 0% et 1,0% poids. On notera que le terme "carbone résiduel" dans la présente demande signifie du carbone (coke) restant dans le catalyseur régénéré après régénération du catalyseur source. Cette teneur en carbone résiduel dans le catalyseur régénéré est mesurée selon la méthode ASTM D5373. La teneur en soufre après régénération est de préférence comprise entre 0 et 4 % poids exprimée en élément par rapport au poids du catalyseur, de préférence entre 0 et 2 % poids. La teneur en chlore après régénération est de préférence comprise entre 0 et 0,2 % poids exprimée en élément par rapport au poids du catalyseur, de préférence entre 0 et 0,1 % poids.

- Broyage

Le catalyseur source, éventuellement déshuilé et/ou régénéré, peut avantageusement subir, avant l'extraction, une étape optionnelle de broyage afin de favoriser la cinétique d'extraction des métaux lors du procédé selon l'invention. Dans ce cas, l'étape comporte une première phase optionnelle de conditionnement du catalyseur source avec au moins un broyage de façon à obtenir des particules de catalyseur ayant une taille d'au plus 1 mm. Il est bien entendu possible de procéder à plusieurs étapes de broyage successives afin d'atteindre la taille de

particule visée. Toute méthode connue de l'homme du métier peut être mise en œuvre pour réaliser cette étape de concassage ou de broyage, telle que par exemple l'utilisation d'un broyeur à boulets ou un broyeur à lames. Préférentiellement, 90 % de la distribution en volume des particules du catalyseur source présentent un diamètre équivalent compris entre 1 et 1000 micromètres, de préférence compris entre 5 et 500 micromètres, de manière préférée entre 10 et 300 micromètres et de manière particulièrement préférence entre 15 et 150 micromètres. Le diamètre équivalent noté « de » est défini selon la relation suivante de=6xV/S avec V le volume de la particule et S la surface de la sphère de même volume que la particule.

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

- Lavage à l'eau

Le catalyseur source, éventuellement déshuilé et/ou régénéré et/ou broyé, peut subir une étape de lavage à l'eau.

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

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

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

Etape d'extraction

Selon le procédé selon l'invention, on effectue une extraction du métal du groupe VIB et/ou du métal du groupe VIII dudit catalyseur source, éventuellement prétraité, par une solution d'extraction comprenant au moins un composé organique ayant des propriétés complexantes pour obtenir une solution de métal/métaux extrait(s).

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

De préférence, la solution d'extraction et la solution d'imprégnation de l'étape suivante ont au moins un solvant en commun. Elles peuvent avoir un solvant ou un mélange de solvants identiques, ou variant par la proportion de solvants dans le cas d'un mélange. Il peut par exemple s'agir d'eau, ou d'un mélange de solvants comprenant majoritairement, ou essentiellement, un solvant aqueux.

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

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

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

Ce composé organique, ou au moins l'un d'entre eux quand il y en a plusieurs, peut comprendre une ou plusieurs fonctions chimiques choisies parmi une fonction acide carboxylique, acide phosphorique, acide sulfonique, alcool, thiol, thioéther, sulfone, sulfoxyde,

éther, aldéhyde, cétone, ester, carbonate, amine, nitrile, imide, oxime, urée et amide, ou encore les composés incluant un cycle furanique ou encore les sucres.

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

Le composé organique (ou au moins l'un d'eux quand il y en a plusieurs) présentant des propriétés complexantes peut être choisi parmi l'un au moins des composés suivants : le diméthylglyoxime, l'acétoacétate de méthyle, l'acétoacétate d'éthyle, le lactate d'éthyle, le glycolate de méthyle, le glycolate d'éthyle, le malate de diméthyle, le malate de diéthyle, le tartrate de diméthyle, le tartrate de diéthyle, le 3-hydroxybutanoate d'éthyle, le 3-éthoxypropanoate d'éthyle, le 3-méthoxypropanoate de méthyle, le 3-(méthylthio)propanoate de méthyle, le 3-(méthylthio)propanoate d'éthyle, l'éthylèneglycol , le diéthylèneglycol, le triéthylèneglycol, un polyéthylèneglycol (avec un poids moléculaire compris entre 200 et 1500 g/mol), le propylèneglycol, le glycérol, le 2-butoxyéthanol, le 2-(2-butoxyéthoxy)éthanol, le 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol, le triéthylèneglycoldiméthyléther, un éther couronne, l'acétophénone, la 2,4-pentanedione, la pentanone, le glucose, le fructose, le saccharose, le sorbitol, le xylitol, le mannitol, la γ-valérolactone, le carbonate de propylène, l'octylamine, le N,—diéthylformamide, le N,N-diméthylformamide, le N-méthylformamide, le N,N-diméthylacétamide, le propanamide, la 1-méthyl-2-pyrrolidinone, la tétraméthylurée, la N,N′-diméthylurée, l'acétonitrile, le lactamide, le furfurol, le 2-furaldéhyde, le 5-hydroxyméthylfurfural, le 3-hydroxybutanoate d'éthyle, l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, la 1-

vinyl-2-pyrrolidinone, le N,N,N',N'-tétraméthyltartramide, le 3-hydroxypropionitrile et la N,N'-bis(2-hydroxyéthyl)éthylènediamine.

La concentration en chaque composé organique de la solution d'extraction est définie de manière que le rapport molaire composé organique/métaux extraits soit compris entre 0,1 et 25, de préférence entre 0,2 et 11, de préférence entre 0,2 et 5, de préférence entre 0,3 et 3, et de manière préférée entre 0,4 et 2.

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

La concentration en chaque composé organique de la solution d'extraction est généralement comprise entre 0,03 et 2 mol/L, de préférence entre 0,1 et 1,3 mol/L, et de manière particulièrement préférée entre 0,5 et 1 mol/L.

La solution d'extraction comprenant au moins un composé organique ayant des propriétés complexantes et éventuellement acides est choisie de manière à maximiser le taux d'extraction du métal du groupe VIII et/ou VIB tout en limitant l'extraction des contaminants notamment de l'arsenic.

Le choix de certains composés organiques permet d'observer une forte sélectivité d'extraction du métal du groupe VIII et du métal du groupe VIIB par rapport à l'arsenic, qui lui reste en grande partie dans le catalyseur lixivié.

Selon une variante préférée, le composé organique est choisi parmi un acide carboxylique qui comprend de préférence entre 1 et 8 atomes de carbone et qui peut être un mono-acide, di-acide ou tri-acide. De manière préférée, le composé organique est choisi parmi l'acide acétique, l'acide glutarique, l'acide oxalique, l'acide glycolique, l'acide lactique, l'acide citrique, l'acide γ-cétovalérique, l'acide acétoacétique et l'acide gluconique.

Selon une autre variante préférée, le composé organique est choisi parmi le fructose, l'éthylèneglycol, le diéthylèneglycol et le triéthylèneglycol.

Selon une variante très préférée, le composé organique est choisi parmi l'acide formique, l'acide acétique, l'acide oxalique, l'acide citrique, l'acide γ-cétovalérique, le fructose, l'éthylèneglycol, le diéthylèneglycol et le triéthylèneglycol.

De plus, pour le même composé organique on observe que le taux d'extraction du métal du groupe VIII et/ou du groupe VIB peut être amélioré en utilisant une plus forte concentration de ce composé organique dans la solution d'extraction. On observe généralement que le taux

d'extraction du métal du groupe VIII et/ou VIB peut être augmenté en utilisant une solution d'extraction plus concentrée en composé organique, mais que le taux d'extraction d'arsenic reste stable. La concentration en composé organique de la solution d'extraction est de préférence comprise entre 0,5 et 1 mol/L.

Le choix de certains composés organiques, combiné avec une forte concentration de ce composé organique dans la solution d'extraction permet ainsi d'augmenter significativement le taux d'extraction du métal du groupe VIII et/ou du groupe VIB tout en observant un taux d'extraction de l'arsenic stable. Ceci est particulièrement le cas lorsque le composé organique est choisi parmi l'acide acétique, l'acide oxalique, l'acide citrique, l'acide γ-cétovalérique, le fructose, l'éthylèneglycol, le diéthylèneglycol et le triéthylèneglycol, combiné avec une concentration en composé organique de la solution d'extraction comprise entre 0,5 et 1 mol/L.

Dans un mode de réalisation selon l'invention, la solution d'extraction peut également contenir du phosphore. La présence de phosphore favorise l'extraction des métaux, et en particulier du molybdène, en raison de la grande stabilité des hétéropolyanions que forme ce métal avec le phosphore. L'ajout de phosphore sous forme d'acide phosphorique H_3PO_4 permet également d'abaisser le pH de la solution, ce qui est également généralement bénéfique pour l'extraction des métaux contenus dans le catalyseur source. On peut aussi utiliser d'autres acides minéraux que l'acide phosphorique, notamment, l'acide nitrique ou l'acide borique. Il est à remarquer que l'utilisation d'acide sulfurique, agent d'extraction classique de métaux, est déconseillée. En effet, l'acide sulfurique n'est pas un agent d'extraction sélective et extrait beaucoup d'arsenic en même temps que les métaux du groupe VIII et/ou VIB. La solution d'extraction ne comprend donc de préférence pas d'acide sulfurique.

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

De manière générale, les conditions opératoires de l'étape d'extraction selon invention sont choisies de manière à maximiser l'extraction des métaux du groupe VIII et/ou VIB contenus dans le catalyseur source, tout en minimisant la dissolution des contaminants, et notamment de l'arsenic dudit catalyseur source, et en limitant autant que possible la quantité de composé organique afin que ce dernier ne soit pas en trop fort excès par rapport à la quantité de composé organique optimale nécessaire à l'étape d'imprégnation pour obtenir des catalyseurs performants. On cherche également à minimiser la quantité de solution d'extraction à utiliser, afin d'obtenir une solution métallique la plus concentrée possible en fin d'extraction : on limite

ainsi la nécessité de concentrer la solution avant de l'utiliser dans la solution d'imprégnation ou en tant que solution d'imprégnation.

La mise en contact est réalisée avec la solution d'extraction dans les conditions suivantes :

La température est généralement comprise entre 0 et 300°C, de préférence comprise entre 10 et 100°C, et de manière plus préférée comprise entre 15 et 40°C. De manière particulièrement préférée, la température est la température ambiante.

La pression est généralement comprise entre la pression atmosphérique et 20 bars (2 MPa), notamment comprise entre la pression atmosphérique et 10 bars (1 MPa).

La durée de mise en contact par étape d'extraction est généralement entre 1 minute et 20 heures, de préférence entre 5 et 300 minutes, et de manière préférée entre 5 et 120 minutes.

La quantité de solution d'extraction mise en jeu pour cette étape est de préférence la plus faible possible pour obtenir l'effet souhaité, comme indiqué plus haut. De manière préférée, cette étape est réalisée en mettant en contact le catalyseur source avec un volume de ladite solution compris entre 1,5 et 60 fois le volume du catalyseur source. De préférence, le volume de ladite solution est compris entre 2 et 30 fois le volume du catalyseur source et plus préférentiellement entre 2 et 20 fois le volume du catalyseur source, et de manière particulièrement préférée entre 2 et 10 fois le volume du catalyseur source.

Lorsque le ou les outils réalisant la mise en contact ne disposent pas d'équipements de chauffe, et la température de la mise en contact est régulée par la température de la solution d'extraction. Elle peut donc être à température ambiante, ou avoir été chauffée, pour cette étape de mise en contact spécifique. Elle peut aussi se trouver à une température donnée, notamment au-dessus de la température ambiante, parce qu'elle provient, au moins en partie, du recyclage d'effluents liquides produits lors de son utilisation en tant que solution d'imprégnation et se trouvant déjà dans cette gamme de température.

Selon la présente invention, on comprend par « extraction » le fait qu'il y a une étape d'extraction, mais que l'extraction peut être réalisée par une opération d'extraction ou une pluralité d'opérations d'extraction successives.

Tous les modes de mise en contact en une seule étape ou en plusieurs étapes suivant un mode co-courant, contre-courant ou courants-croisés sont possibles pour la mise en œuvre de l'étape d'extraction en mode continu. L'étape d'extraction inclut la mise en contact de la solution d'extraction avec le catalyseur source, puis une étape de séparation solide/liquide permettant d'obtenir d'une part, un catalyseur lixivié et appauvri en métal/métaux du groupe VIII et/ou VIB mais contenant la majeure partie de l'arsenic, et, d'autre part, la solution

d'extraction enrichie en au moins un métal du groupe VIB et/ou au moins un métal du groupe VIII et ne contenant le moins d'arsenic possible.

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

La séparation liquide/solide peut se faire par toute méthode connue de l'homme du métier, par exemple par sédimentation, par filtration, par égouttage, par exemple gravitaire, et/ou par centrifugation. Le résidu solide restant peut être lavé par le solvant d'extraction et/ou par de l'eau. Il peut aussi être séché.

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

A la fin de l'étape d'extraction, on obtient, d'une part, un catalyseur lixivié et appauvri en métal/métaux mais contenant la majeure partie de l'arsenic, et, d'autre part, la solution de d'extraction enrichie en au moins un métal du groupe VIB et/ou au moins un métal du groupe VIII et contenant le moins possible d'arsenic.

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

Le taux d'extraction du métal du groupe VIII généralement supérieur à 50%, de préférence supérieur à 60%, de manière préférée supérieur à 70%. De préférence, le taux d'extraction du métal du groupe VIII est compris entre 50 et 100%, de préférence entre 60 et 100%, et de manière préférée entre 70 et 100%.

Le taux d'extraction du métal du groupe VIB généralement supérieur à 50%, de préférence supérieur à 60%, de manière préférée supérieur à 70%. De préférence, le taux d'extraction du

métal du groupe VIB est compris entre 50 et 100%, de préférence entre 60 et 100%, et de manière préférée entre 70 et 100%.

Le taux d'extraction correspond à la masse du métal/métaux extrait(s) dans la solution d'extraction par rapport à la masse de métal/métaux présent(s) initialement sur le catalyseur source.

Le taux d'extraction d'arsenic est de préférence inférieur à 30%, de préférence inférieur à 20%, de manière préférée inférieur à 15% et de manière encore plus préférée inférieure à 10%.

Les contaminants titane et fer sont généralement, tout comme l'arsenic, peu extraits et restent en grande partie dans le catalyseur lixivié. De même on peut observer dans la solution d'extraction une faible teneur de phosphore (issu du catalyseur source lorsqu'il est présent) et d'aluminium (issu du support du catalyseur source). Le taux d'extraction du phosphore, de l'aluminium, du titane et du fer est respectivement de préférence inférieur à 30%, de préférence inférieur à 20%, de manière préférée inférieur à 15% et de manière encore plus préférée inférieure à 10%.

Les contaminants vanadium, nickel (contaminant issue de la charge et non pas de la phase active), silicium, sodium, calcium et potassium se répartissent entre la solution d'extraction et le catalyseur lixivié. Le taux d'extraction du vanadium, du nickel (contaminant), du silicium, du sodium, du calcium et du potassium est respectivement généralement compris entre 20 et 70%, de préférence entre 25 et 65%, de manière préférée entre 25 et 60%.

Le taux d'extraction correspond à la masse du contaminant dans la solution d'extraction par rapport à la masse du contaminant présent initialement sur le catalyseur source.

Les contaminants vanadium, nickel (contaminant issue de la charge et non pas de la phase active), silicium, sodium, calcium et potassium se répartissant entre la solution d'extraction et le catalyseur lixivié, on peut donc en trouver en quantité non négligeable dans la solution d'extraction.

Dans ce cas, leurs teneurs dans la solution d'imprégnation peuvent être réduites par dilution (par exemple avec une autre solution d'extraction ne contenant pas ou moins de contaminants). Selon une autre variante, on peut également prévoir d'ajouter un métal du groupe VIII et/ou VIB dans la solution d'extraction/d'imprégnation contenant trop de contaminants.

Etape(s) de traitement de la solution d'extraction avant l'imprégnation (optionnelle(s))

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

- Purification

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

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

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

- Concentration

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

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

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

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

- Ajustement de la composition de la solution métallique

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

Même si l'on souhaite que le catalyseur obtenu selon l'invention ait une formulation identique à celle du catalyseur source, les ratios entre métaux de la solution métallique sont potentiellement à ajuster, d'une part car la purification du catalyseur peut modifier les teneurs en métaux initiales du catalyseur source, et d'autre part car l'étape d'extraction peut induire des taux d'extraction différents pour chacun des métaux.

L'ajustement des ratios entre métaux se fait soit par ajout d'une solution d'appoint contenant un ou plusieurs desdits métaux, soit par dissolution directe d'un ou plusieurs précurseurs métalliques dans la solution de métal/métaux extrait(s), cette dernière alternative étant préférée. Le rapport molaire métal du groupe VIII sur métal du groupe VIB dans la solution

métallique à l'issue de cette étape d'ajustement est généralement compris entre 0,1 et 0,8, de préférence compris entre 0,15 et 0,6.

A titre d'exemple pour les précurseurs métalliques, parmi les sources de molybdène, on peut utiliser les oxydes et hydroxydes, les acides molybdiques et leurs sels en particulier les sels d'ammonium tels que le molybdate d'ammonium, l'heptamolybdate d'ammonium, l'acide phosphomolybdique ($H_3PMo_{12}O_{40}$), 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.

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

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

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

préférée compris entre 0,1 et 1,0 mol/mol ou entre 0,15 et 0,8 mol/mol, ou encore entre 0,2 et 0,6 mol/mol.

Le précurseur de phosphore préféré est l'acide phosphorique H_3PO_4, mais ses esters et ses sels comme les phosphates d'ammonium conviennent également tout comme les polyphosphates. Le phosphore peut également être introduit en même temps que le(s) élément(s) du groupe VIB sous la forme d'hétéropolyanions de Keggin, Keggin lacunaire, Keggin substitué ou de type Strandberg.

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

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

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

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

Etape d'imprégnation

La solution de métal/métaux extrait(s), au préalable éventuellement soumise à un ou plusieurs des traitements décrits ci-dessous, peut être utilisée pour la préparation d'un nouveau catalyseur. Selon le procédé selon l'invention, on effectue une imprégnation du support avec une solution d'imprégnation issue de ladite solution de métal/métaux extrait(s), pour obtenir un substrat imprégné, ledit ou lesdits métaux extraits restant en phase liquide depuis l'extraction jusqu'à l'imprégnation.

Selon la présente invention, on comprend par « support » (qu'on va venir imprégner avec la solution d'imprégnation issue de la solution de métal/métaux extrait(s)) un support « neuf » d'oxydes, mais également un support qui a déjà été imprégné par une autre solution d'imprégnation - on parle de support pré-imprégné -, ou d'un support qui est en fait un catalyseur (un support muni de métaux) mais qui contient une quantité insuffisante en métaux, comme un catalyseur usé ou régénéré.

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

Selon un mode préféré, l'imprégnation dudit support avec la solution d'imprégnation est réalisée par imprégnation en excès ou par imprégnation à sec. L'imprégnation à l'équilibre ou en excès consiste à immerger le support ou le catalyseur dans un volume de solution (souvent largement) supérieur au volume poreux du support ou du catalyseur. L'imprégnation à sec consiste, quant à elle, à introduire un volume de solution d'imprégnation égal ou légèrement inférieur au volume poreux du support ou du catalyseur. L'imprégnation à sec permet de déposer sur un support ou un catalyseur donné l'intégralité des constituants de la solution d'imprégnation. L'étape d'imprégnation peut être avantageusement effectuée par une ou plusieurs imprégnations en excès de solution ou de préférence par une ou plusieurs imprégnation(s) à sec, et, par exemple, par une seule imprégnation en excès, à l'aide de la solution d'imprégnation. Selon la présente invention, on comprend par « imprégnation » le fait qu'il y a une étape d'imprégnation, mais que l'imprégnation peut être réalisée par une imprégnation ou une pluralité d'opérations d'imprégnation successives.

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

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

Toute étape de maturation est avantageusement réalisée à pression atmosphérique, dans une atmosphère saturée en eau et à une température comprise entre 17°C et 50°C, et de préférence à température ambiante. Généralement, une durée de maturation comprise entre 10 minutes et 48 heures, et de préférence comprise entre 30 minutes et 6 heures, est suffisante.

Avantageusement, l'étape d'imprégnation en contact est suivie d'une étape de séchage à une température inférieure à 200°C, de préférence comprise entre 50 et 180°C, plus préférentiellement entre 70 et 150°C, et de manière très préférée entre 75 et 130°C. L'étape de séchage est préférentiellement réalisée pendant une durée comprise entre 10 minutes et 24 heures. Des durées plus longues ne sont pas exclues, mais n'apportent pas nécessairement d'amélioration. L'étape de séchage peut être effectuée par toute technique connue. Elle est avantageusement effectuée à pression atmosphérique ou à pression réduite. De manière préférée, cette étape est réalisée à pression atmosphérique. Elle est avantageusement effectuée en utilisant de l'air ou tout autre gaz chaud. De manière préférée, le gaz utilisé est soit l'air, soit un gaz inerte comme l'argon ou l'azote. De manière très préférée, le séchage est réalisé en présence d'azote et/ou d'air et est avantageusement effectué en lit traversé.

Selon une variante, le séchage est avantageusement conduit de manière à conserver de préférence au moins 30 % poids de l'additif organique introduit lors d'un éventuel ajustement de composé organique après l'étape d'extraction et/ou introduit lors de l'étape d'imprégnation. De préférence cette quantité est supérieure à 50% poids et de manière encore plus préférée, supérieure à 70 % poids, calculée sur la base du carbone restant sur le catalyseur.

Selon une variante, le séchage est avantageusement conduit de manière à conserver de préférence au moins 30 % poids du composé organique d'extraction introduit lors de l'étape d'extraction, 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.

Optionnellement, le séchage peut être suivi d'une étape de calcination. Cela peut être le cas par exemple si l'on souhaite éliminer tout ou partie d'un ou plusieurs composés organiques d'extraction. Selon cette variante, à l'issue de l'étape de séchage, on effectue une étape de calcination à une température comprise entre 200°C et 600°C, de préférence comprise entre

250°C et 550°C, sous une atmosphère inerte (azote par exemple) ou sous une atmosphère contenant de l'oxygène (air par exemple). La durée de ce traitement thermique est généralement comprise entre 0,5 heure et 16 heures, de préférence entre 1 heure et 5 heures. Après ce traitement, la phase active se trouve ainsi généralement sous forme oxyde, les hétéropolyanions sont ainsi transformés en oxydes. De même, le catalyseur ne contient plus ou très peu de composé organique d'extraction et d'additif organique. Cependant l'introduction de l'additif organique lors de sa préparation a permis d'augmenter la dispersion de la phase active menant ainsi à un catalyseur plus actif.

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

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

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

Le support peut contenir aussi au moins une partie du ou des métaux VIB et VIII, et/ou au moins une partie du phosphore et/ou au moins une partie du soufre et/ou au moins une partie du ou des additifs organiques en dehors de ceux qui peuvent être introduits lors de l'étape d'ajustement de la composition de la solution métallique et/ou de l'étape d'imprégnation. Ils sont introduits par exemple lors de la préparation du support. On parle alors de support « pré-imprégné ».

Il est également possible d'ajouter un/des métaux sur le support déjà imprégné avec la solution d'imprégnation selon l'invention. On parle alors de support « post-imprégné ».

Dans les deux cas, support « pré-imprégné » ou « post-imprégné », le but est le même : il s'agit d'ajuster la teneur en métaux du catalyseur final, soit en ajoutant une certaine quantité du ou des métaux présents dans la solution d'imprégnation selon l'invention, soit en ajoutant un ou plusieurs autres métaux dans une étape distincte, avec une autre solution d'imprégnation notamment, avant et/ou après l'étape d'imprégnation avec la solution d'imprégnation de l'invention.

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

La phase active du catalyseur recyclé visé par le procédé selon l'invention est généralement du type de celle déjà décrite plus haut pour le catalyseur dit source.

Il est à souligner que le nouveau catalyseur peut avoir une formulation différente du catalyseur source utilisé pour récupérer les métaux et des quantités de métal différentes et des ratios entre métaux différents : ainsi, un catalyseur usé fortement chargé en métaux peut selon l'invention être utilisé pour produire un catalyseur plus faiblement chargé en métaux (ou l'inverse). Cela permet, le cas échéant, d'éviter une étape de concentration de la solution après extraction ou tout au moins d'en réduire l'intensité/la durée. Le catalyseur recyclé pourra alors être utilisé différemment (sur différentes charges d'hydrocarbures) que le catalyseur source dont il est issu (par exemple un catalyseur à 20% poids de Mo exprimé en MoO_3 par rapport au poids du catalyseur sec peut être utilisé pour l'hydrotraitement de distillats, alors qu'un catalyseur moins chargé en Mo, de 10% poids en Mo exprimé en MoO_3, pourra être utilisé pour l'hydrotraitement de naphta). Ainsi, on peut utiliser un catalyseur source qui n'ait pas la même fonction que le catalyseur recyclé à produire, tant qu'ils ont au moins un métal en commun (catalyseur d'hydrotraitement, catalyseur d'hydrocraquage, catalyseur Fischer-Tropsch), ou qui a la même fonction (catalyseur d'hydrotraitement dans les deux cas par exemple).

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

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

Avant son utilisation, le nouveau catalyseur peut subir une étape optionnelle de sulfuration. La sulfuration est de préférence réalisée en milieu sulforéducteur, c'est-à-dire en présence d'H_2S et d'hydrogène, afin de transformer les oxydes métalliques en sulfures tels que par exemple, le MoS_2 et le Co_9S_8. La sulfuration est réalisée en injectant sur le catalyseur un flux contenant H_2S et de l'hydrogène, ou bien un composé soufré susceptible de se décomposer en H_2S en présence du catalyseur et de l'hydrogène. Les polysulfures tel que le diméthyldisulfure (DMDS) sont des précurseurs d'H_2S couramment utilisés pour sulfurer les catalyseurs. Le soufre peut aussi provenir de la charge. La température est ajustée afin que H_2S réagisse avec les oxydes métalliques pour former des sulfures métalliques. Cette sulfuration peut être réalisée in situ ou

ex situ (en dedans ou dehors du réacteur) du réacteur du procédé d'hydrotraitement ou d'hydroconversion selon l'invention à des températures comprises entre 200 et 600°C, et plus préférentiellement entre 300 et 500°C.

Selon une variante, on peut réutiliser une partie au moins de la solution d'imprégnation après imprégnation du support, notamment comme appoint de la solution d'extraction. On limite ainsi la consommation du procédé en solvant et en composé organique (optionnel).

Exemples

On part d'un catalyseur usé dit CoMoP, contenant du molybdène, du cobalt et du phosphore déposés sur un support d'alumine utilisé dans un procédé d'hydrotraitement et qui a été contaminé à l'arsenic. Il a préalablement été régénéré sous flux d'air sec à 450°C pendant 4 heures.

Le catalyseur régénéré contient du molybdène, du phosphore et du cobalt. La composition du catalyseur est exprimée sous forme d'oxydes et rapportée à la masse de catalyseur sec : 20,3% poids de MoO_3 (13,5 % poids de molybdène), 4,1 %poids de CoO (3,2% poids de cobalt soit un rapport molaire Co/Mo égal à 0,39) et 3,4% poids de P_2O_5 (1,5% poids de phosphore soit un rapport molaire P/Mo égal à 0,34). Il contient également 8400 ppm pds d'arsenic.

Extraction avec solution aqueuse contenant 0,15 mol/L d'acide citrique :

Une étape d'extraction des métaux molybdène et cobalt à partir de ce catalyseur régénéré est réalisée à l'échelle du laboratoire : 30 g de ce catalyseur régénéré contaminé (dit catalyseur source), préalablement broyé à une granulométrie comprise entre 100 et 300 microns, et 75 mL de solution d'extraction sont introduits dans un ballon. La solution d'extraction est une solution aqueuse contenant 0,15 mol/L d'acide citrique. Le mélange est agité à température ambiante à 200tr/min via un barreau aimanté pendant 6 heures. Le mélange est ensuite filtré sur un verre fritté de porosité 5, afin de récupérer une solution polymétallique d'une part et un résidu solide d'autre part. L'analyse de la solution montre qu'elle contient 30,5 g/L de molybdène, 7,2 g/L de cobalt et 0,57 g/L d'arsenic. Les taux d'extraction calculés du Mo et Co sont donc respectivement de 56% et 55% et le taux d'extraction de l'arsenic est de 17%.

7,6 mL de solution de lixiviation est prélevée à laquelle on ajout 2,58 g d'oxyde de molybdène (MoO_3), 0,63 g d'hydroxyde de cobalt ($Co(OH)_2$), 0,60 g d'acide phosphorique (H_3PO_4 100% pur) et 1,42 g d'acide citrique (100%). On obtient 8 mL de solution d'imprégnation que l'on imprègne sur 10 g d'alumine (imprégnation à sec). Après 16 heures de maturation à

température ambiante en atmosphère humide et 2 heures de séchage à 120°C, le catalyseur recyclé obtenu A contient 21% poids de MoO_3 et les ratio molaires Co/Mo 0,38, P/Mo 0,3 et AC/Mo 0,4.

Extraction avec solution aqueuse contenant 1 mol/L d'acide citrique :

Une étape d'extraction des métaux molybdène et cobalt à partir de ce catalyseur régénéré est réalisée à l'échelle du laboratoire : 30 g de ce catalyseur régénéré contaminé (dit catalyseur source), préalablement broyé à une granulométrie comprise entre 100 et 300 microns, et 75 mL de solution d'extraction sont introduits dans un ballon. La solution d'extraction est une solution aqueuse contenant 1 mol/L d'acide citrique. Le mélange est agité à température ambiante à 200tr/min via un barreau aimanté pendant 6 heures. Le mélange est ensuite filtré sur un verre fritté de porosité 5, afin de récupérer une solution polymétallique d'une part et un résidu solide d'autre part. L'analyse de la solution montre qu'elle contient 48,2 g/L de molybdène, 11,3 g/L de cobalt et 0,64 g/L d'arsenic. Les taux d'extraction calculés du Mo et Co sont donc respectivement de 88% et 87% et le taux d'extraction de l'arsenic est de 19%.

7,6 mL de solution de lixiviation est prélevée à laquelle on ajout 2,38 g d'oxyde de molybdène (MoO_3), 0,58 g d'hydroxyde de cobalt ($Co(OH)_2$), 0,60 g d'acide phosphorique (H_3PO_4 100% pur) et 0,19 g d'acide citrique (100%). On obtient 8 mL de solution d'imprégnation que l'on imprègne sur 10 g d'alumine (imprégnation à sec). Après 16 heures de maturation à température ambiante en atmosphère humide et 2 heures de séchage à 120°C, le catalyseur recyclé obtenu B contient 21% poids de MoO_3 et les ratio molaires Co/Mo 0,38, P/Mo 0,3 et AC/Mo 0,4.

L'augmentation de la concentration en acide citrique permet ainsi d'augmenter le taux d'extraction des métaux Mo et Co sans significativement augmenter celui de l'arsenic.

Le catalyseur B qui contient moins d'arsenic présente un niveau de performance supérieur au catalyseur A qui contient plus d'arsenic.

Revendications

1. Procédé de production d'un catalyseur comprenant au moins un métal du groupe VIB et/ou au moins un métal du groupe VIII, optionnellement du phosphore et/ou du soufre, et un support à base d'oxyde(s), caractérisé en ce que ledit procédé comprend le recyclage d'au moins une partie du ou des métaux du groupe VIB et/ou du groupe VIII d'un catalyseur source comprenant au moins un métal du groupe VIB et/ou au moins un métal du groupe VIII commun avec le catalyseur à produire, ledit catalyseur source étant contaminé, le procédé comportant :

- une extraction du métal du groupe VIB et/ou du métal du groupe VIII dudit catalyseur source par une solution d'extraction comprenant au moins un composé organique ayant des propriétés complexantes, pour obtenir une solution de métal/métaux extrait(s), puis

- une imprégnation du support avec une solution d'imprégnation issue de ladite solution de métal/métaux extrait(s), pour obtenir un substrat imprégné, ledit ou lesdits métaux extraits restant en phase liquide depuis l'extraction jusqu'à l'imprégnation.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le catalyseur source est contaminé au nickel et/ou au vanadium et/ou au fer et/ou au titane et/ou au silicium et/ou au calcium et/ou au sodium et/ou au potassium et/ou au chlore et/ou à l'arsenic.

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

4. Procédé selon les revendications 1 à 2, dans lequel la solution d'extraction comprend au moins un composé organique ayant des propriétés complexantes et également acides.

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

6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le composé organique est choisi parmi l'acide formique, l'acide acétique, l'acide oxalique, l'acide citrique, l'acide γ-cétovalérique, le fructose, l'éthylèneglycol, le diéthylèneglycol et le triéthylèneglycol.

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le catalyseur source est un catalyseur usé préalablement régénéré et/ou réjuvéné.

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la solution d'extraction comprend un acide minéral choisi parmi l'acide phosphorique, l'acide nitrique ou l'acide borique.

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la concentration en chaque composé organique de la solution d'extraction est comprise entre 0,03 et 2 mol/L.

10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le catalyseur source est soumis à au moins une étape de prétraitement avant l'étape d'extraction choisie parmi un déshuilage, une régénération, un broyage ou un lavage à l'eau.

11. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la solution de métal/métaux extrait(s) est soumise à au moins une étape de traitement avant l'imprégnation du support, ladite étape de traitement étant choisie parmi une concentration, une dilution et/ou une modification de la composition de la solution par ajout ou élimination, totale ou partielle, d'au moins un composé de ladite solution.

12. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'imprégnation du support avec une solution d'imprégnation se fait à partir de la solution de métal/métaux extrait(s) et d'un appoint en au moins un des métaux du groupe VIII/VIB, et éventuellement en phosphore et/ou en additif(s) organique(s).

13. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel on réutilise une partie au moins de la solution d'imprégnation après l'imprégnation du support comme appoint de la solution d'extraction.

14. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le support sur lequel l'imprégnation est réalisée avec la solution d'imprégnation issue de la solution de métal/métaux extrait(s) est pré-imprégné ou post-imprégné avec une solution d'imprégnation ou est un catalyseur appauvri en métal.

15. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel ledit substrat imprégné obtenu après l'imprégnation est soumis à une étape de séchage, optionnellement à une étape de calcination et optionnellement à une étape de sulfuration.

16. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le catalyseur source est contaminé à l'arsenic et le taux d'extraction du métal du groupe VIII ou du groupe VIB est respectivement supérieur à 50% poids et le taux d'extraction de l'arsenic est inférieur à 30 % poids, le taux d'extraction correspondant à la masse du métal/métaux extrait(s) et de l'arsenic extrait dans la solution d'extraction par rapport à la masse de métal/métaux présent(s) et de l'arsenic présent initialement sur le catalyseur source.