

**Procédé de production d'un catalyseur comprenant au moins un métal du groupe VIB,
au moins un métal du groupe VIIIB et un support à base d'oxyde(s)**

Domaine technique

La présente invention concerne la production de catalyseurs comprenant au moins un métal
5 du groupe VIB, au moins un métal du groupe VIIIB, et un support à base d'oxydes métallique
et/ou de silicium. Ces catalyseurs sont destinés, notamment, à être utilisés dans des unités
d'hydrotraitement ou d'hydroconversion d'hydrocarbures.

Technique antérieure

Par hydrotraitement, on désigne l'ensemble des procédés d'épuration qui permettent
10 d'éliminer, par action de l'hydrogène, les impuretés diverses contenues dans des charges
hydrocarbonées. Les procédés d'hydrotraitement permettent d'éliminer, par action de
l'hydrogène, des impuretés présentes dans les charges telles que l'azote (on parle alors
d'hydrodézazotation), le soufre (on parle alors d'hydrodésulfuration), l'oxygène (on parle alors
d'hydrodéoxygénation), et les composés contenant des métaux qui peuvent empoisonner le
15 catalyseur et engendrer des problèmes opératoires en aval (on parle alors
d'hydrodémétallation). L'hydrotraitement peut ainsi permettre de mettre l'hydrocarbure, le
produit pétrolier, 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
20 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
25 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.

Les charges hydrocarbonées visées par ce type de traitement sont notamment des coupes
30 issues du charbon ou des hydrocarbures produits à partir du gaz naturel, éventuellement en
mélanges, ou encore une coupe hydrocarbonée issue de la biomasse. 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

5 d'une charge par procédé de type hydroconversion/hydrocraquage.

On rappelle que l'hydrocraquage (aussi désigné sous le terme d'hydroconversion) de coupes pétrolières 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

10 demande. Certains procédés d'hydrocraquage permettent d'obtenir également un résidu fortement purifié pouvant constituer d'excellentes bases pour huiles.

Les charges employées dans le procédé d'hydrotraitement, de façon plus détaillées, sont par exemple des essences, des gazoles, des gazoles sous vide, des résidus atmosphériques, des résidus sous vide, des distillats atmosphériques, des distillats sous vide, des fuels lourds, des

15 huiles, des cires et des paraffines, des huiles usagées, des résidus ou des bruts désasphaltés, des charges provenant des procédés de conversions thermiques ou catalytiques, des charges lignocellulosiques, ou plus généralement des charges issues de la biomasse telles que des huiles végétales, prises seules ou en mélange. Les charges qui sont traitées, et en particulier celles citées ci-dessus, contiennent généralement des hétéroatomes tels que le soufre,

20 l'oxygène et l'azote et, pour les charges lourdes, elles contiennent le plus souvent également des métaux.

On peut par exemple citer le brevet EP 3 339 401 qui décrit une installation d'hydrotraitement et d'hydroconversion, avec un fractionnement commun, pour la production d'au moins un des produits suivants ; naphta (léger et/ou lourd), diesel, kérosène, distillat et résidu.

On peut également citer le brevet FR 2 966 835, qui décrit un procédé avec au moins une

25 étape d'hydrotraitement, et qui englobe différentes variantes dont un hydrotraitement, un hydrocraquage, un hydrotraitement suivi d'un hydrocraquage sans séparation entre hydrotraitement et hydrocraquage (appelé aussi « single-stage hydrocracking » en anglais), un hydrotraitement suivi d'un hydrocraquage avec séparation intermédiaire, ou encore un

30 hydrotraitement suivi d'un premier hydrocraquage, d'une séparation des produits et d'un traitement de la fraction non convertie par un autre hydrocraquage (appelé aussi « two-stage hydrocracking » en anglais). Ce brevet préconise, avec des charges azotées, de recycler une partie de l'effluent hydrotraité ou hydrocraqué vers l'étape d'hydrotraitement ou d'hydrocraquage après avoir été soumise à un stripping à l'hydrogène ou autre gaz inerte.

On peut également citer le brevet WO 2015/078675 qui décrit un hydrotraitement de deux fractions hydrocarbonées comportant chacune des composés soufrés et azotés, utilisant un catalyseur différent ou identique pour chacune des fractions, et recyclant l'hydrogène récupéré dans les deux effluents hydrotraités pour hydrotraiter une des deux fractions.

- 5 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
10 dans une réaction d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage, ces catalyseurs sont généralement également soumis à une sulfuration.

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

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

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

- 30 Pour lutter contre ces inconvénients, la régénération (appelée aussi calcination douce) des catalyseurs d'hydrotraitement 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 hydrodésulfurante. Mais les catalyseurs régénérés sont généralement moins actifs que les catalyseurs de départ, dits également « frais ». En conséquence, leur durée de cycle
5 dans l'unité d'hydrotraitement 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 hydrodésulfurante du catalyseur régénéré, il est possible d'appliquer un traitement supplémentaire dit de « réjuvenation ». Le procédé de réjuvenation consiste à réimprégner le catalyseur déjà régénéré avec une solution contenant des additifs
10 organiques ou inorganiques et/ou des précurseurs métalliques. Ces procédés de réjuvenation sont bien connus, notamment dans le domaine des distillats moyens. Bien que plus performante qu'une simple régénération, la réjuvenation des catalyseurs conduit cependant dans la plupart des cas à un catalyseur ayant une activité inférieure au catalyseur frais. Enfin, certains catalyseurs usés ne peuvent pas faire l'objet d'une réutilisation via une régénération
15 ou une réjuvenation, soit parce que leur intégrité est altérée (taille ou résistance mécanique trop faible), soit parce qu'ils contiennent une quantité trop importante de contaminants rendant la performance du produit régénéré ou réjuvené insuffisante.

De manière générale, les métaux contenus dans les catalyseurs d'hydrotraitement ou d'hydroconversion usés ne sont pas aujourd'hui industriellement recyclés pour la fabrication
20 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 par ailleurs été développés pour récupérer les métaux des catalyseurs, afin de les recycler pour la fabrication de catalyseurs neufs. C'est par exemple le cas du procédé décrit dans la demande de brevet US 2007/0167321, qui 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
25 / composé contenu dans le catalyseur usé qu'on souhaite éliminer (arsenic, phosphore) en le faisant précipiter puis en filtrant la solution. Puis on fait 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
30

d'autres composants nécessaires pour constituer le nouveau catalyseur par imprégnation d'un support.

- La demande de brevet EP- 2 064 358 propose un procédé assez similaire, visant à récupérer sélectivement les métaux du groupe VIB d'un catalyseur usé contenant des métaux du groupe VIB et des métaux du groupe VIII, pour les réutiliser en vue de fabriquer un catalyseur neuf. Le procédé proposé consiste à oxyder le catalyseur usé par calcination à 600°C, à séparer physiquement les oxydes des métaux du groupe VIB des oxydes des métaux du groupe VIII, puis à dissoudre les oxydes des métaux du groupe VIB dans une solution alcaline, à oxyder la solution avec un agent oxydant de type peroxyde, à précipiter les oxydes des métaux du groupe VIB en ajoutant des ions de métaux alcalino-terreux, à filtrer le précipité puis à le transformer en un composé métallique solide par ajout d'acide. C'est ce composé métallique solide qui est ensuite mis en solution dans une solution d'imprégnation contenant aussi des composés de métaux du groupe VIII pour imprégner des supports et produire ainsi des catalyseurs neufs.
- Ces procédés sont intéressants techniquement, mais ils ne sont toutefois pas dénués d'inconvénients. En effet, ils imposent un nombre d'opérations élevé, et des opérations qui restent complexes pour extraire les métaux d'intérêt des catalyseurs usés afin de les réutiliser dans des catalyseurs neufs, ce qui les rend compliqués à mettre en œuvre, et donc peu rentables.
- Le but de l'invention est alors de proposer de nouveaux procédés de recyclage de métaux contenus dans des catalyseurs usés pour faire des catalyseurs neufs. Il s'agit notamment de mettre au point des procédés améliorés, qui soient notamment plus simples à mettre en œuvre à l'échelle industrielle, tout en permettant un taux de récupération élevé des métaux

Résumé de l'invention

- L'invention a tout d'abord pour objet un procédé de production d'un catalyseur recyclé comprenant au moins un métal M1 du groupe VIB, et/ou au moins un métal M2 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 d'un catalyseur source comprenant le métal M1 et/ou le métal M2 commun avec le catalyseur recyclé à produire, le procédé comportant : - une extraction par une solution d'extraction du métal M1 et/ou du métal M2 dudit catalyseur source, pour obtenir une solution de métal/métaux extrait(s), puis - une imprégnation du support par 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 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.

- 5 Pour ce faire, de préférence, la solution d'imprégnation et la solution d'extraction 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.

- 10 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.

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

- 15 pluralité d'opérations d'imprégnation successives.

Selon la présente invention, on comprend par catalyseur « source » un catalyseur utilisé, c'est-à-dire qui a déjà été utilisé en production, notamment dans des installations d'hydrotraitement ou d'hydroconversion du type hydrocraquage. Ce catalyseur peut éventuellement avoir déjà été régénéré, réjuvené préalablement à son recyclage. On comprend aussi sous ce terme un

20 catalyseur qui n'a pas déjà été utilisé en production, mais qui est hors spécifications, par exemple parce qu'il contient une teneur en métal/métaux insuffisante, ou par un dimensionnement inférieur à celui recherché (des « fines » de particules de catalyseur par exemple).

- 25 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 utilisé ou régénéré.

- 30 L'invention s'applique avantageusement au recyclage des métaux de catalyseurs d'hydrotraitement.

De préférence, la solution d'extraction et/ou la solution d'imprégnation sont des milieux acides.

Quand ces milieux sont aqueux, l'acidité des milieux est exprimée par des valeurs de pH, notamment d'au plus 6, par exemple compris entre 0,5 et 6. Quand ces milieux sont organiques, l'acidité peut s'exprimer par une teneur en acide, minéral ou organique.

5 Avantageusement, la solution d'imprégnation est dépourvue d'éléments alcalins (colonne IA du tableau périodique selon la nomenclature du Chemical Abstract Service, correspondant à la colonne 1 selon la nomenclature de l'IUPAC). En effet, il s'avère que les alcalins tendent à se comporter comme des poisons des catalyseurs d'hydrotraitement.

10 Selon un mode de réalisation, on n'extrait selon l'invention qu'un seul métal M1 ou M2 du catalyseur, notamment quand il ne contient que le métal M1 ou que le métal M2. Selon un autre mode de réalisation, le catalyseur utilisé contient à la fois au moins un métal M1 et au moins un métal M2, et on extrait selon l'invention soit seulement le métal de type M1 ou de type M2, soit à la fois le métal de type M1 et de type M2.

15 L'invention propose ainsi un nouveau 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
20 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).

25 De préférence, on réalise l'extraction avec une solution comprenant un solvant, notamment aqueux, et au moins un composé organique ayant des propriétés complexantes, et éventuellement également acides.

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 du catalyseur utilisé restent en phase solide et sont ainsi facilement éliminables.

30 Il est à souligner que les composés organiques qui donnent les résultats les plus intéressants sont des composés à propriétés acides et complexantes. En effet, un acide organique permet de protoner l'oxyde métallique, limitant ainsi son interaction avec le support et favorisant sa dissolution dans la solution d'extraction. Un complexant permet quant à lui de former un

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.

- 5 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.
- 10 Le composé organique (ou au moins l'un d'eux quand il y en a plusieurs) 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
- 15 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
- 20 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(méthylèneposphonique), l'acide diéthylènetriaminepentakis(méthylèneposphonique), l'acide 4-Sulfophthalique, l'acide 3-(N-morpholino)-2-hydroxy-1-propanesulfonique (MOPSO), l'acide
- 25 2-(4-Pyridinyl)éthanesulfonique, l'acide phénol-4-sulfonique, l'acide thiodiacétique et l'acide diglycolique.

Les composés chimiques de ce groupe présentent en effet à la fois des propriétés acides et complexantes.

- 30 Le composé organique (ou au moins un d'entre eux) 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-
- 35 (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
5 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 furfural, le 2-furaldéhyde, le 5-hydroxyméthylfurfural, le 3-hydroxybutanoate d'éthyle, l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, la 1-
10 vinyl-2-pyrrolidinone, le N,N,N',N'-tétraméthyltartramide, le 3-hydroxypropionitrile et la N,N'-bis(2-hydroxyéthyl)éthylènediamine.

Les composés chimiques de ce groupe présentent en effet des propriétés complexantes.

Avantageusement, la solution d'extraction comprend aussi au moins un acide minéral, notamment de l'acide phosphorique, de l'acide nitrique ou de l'acide borique. Cette
15 combinaison entre un composé organique complexant et un acide minéral s'est avérée très efficace, permettant tout à la fois une bonne extraction des métaux visés, en créant, notamment, un milieu suffisamment acide propice, d'autant plus quand l'imprégnation de support utilisant cette solution doit se faire en milieu acide, a fortiori quand le catalyseur final doit contenir du phosphore quand c'est l'acide phosphorique qui est choisi.

20 La concentration en chaque composé organique de la solution d'extraction est définie de manière à ce que la concentration en composé(s) organique(s) de la solution d'extraction est définie de manière à ce que le rapport molaire composé organique /métal(aux) extrait(s), pour le composé organique, ou pour chacun des composé(s) organiques(s) quand il y en a plusieurs, soit compris entre 0,2 et 25, de préférence entre 0,2 et 11, de préférence entre 0,2
25 et 5, de préférence entre 0,4 et 2, et de manière préférée entre 0,4 et 1,2.

Avantageusement, le recyclage selon l'invention peut comprendre au moins une étape de traitement du catalyseur source, préalablement à l'extraction par voie liquide, choisie parmi un au moins des traitements suivants : décokage, séparation de composés de type contaminants/impuretés, broyage mécanique. Ces traitements préliminaires ont pour but de
30 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
35 source.

Avantageusement, le recyclage peut comprendre au moins une étape de traitement de la solution de métal/métaux extrait(s) avant imprégnation, choisie parmi au moins un des traitements suivants : concentration, dilution, modification de la composition de la solution par ajout ou élimination, totale ou partielle, d'au moins un composé. Selon un mode de réalisation, cette ou ces étapes de traitements sont uniquement choisies parmi une concentration, une dilution, une modification de la composition de la solution par ajout ou élimination, totale ou partielle, d'au moins un composé.

Ces post-traitements ont pour finalité de mettre la solution d'extraction dans les conditions voulues pour servir de solution d'imprégnation. Une concentration, en retirant donc au moins une partie du solvant/ des composés non métalliques de la solution, va la rendre plus efficace et la rapprocher des concentrations requises pour procéder à une imprégnation dans les procédés conventionnels d'imprégnation de catalyseur neuf. Il en est de même en faisant, par exemple, dans cette solution, un appoint en éléments constitutifs du catalyseur à produire, notamment un appoint en au moins un métal non présent dans la solution, ou présent en quantité insuffisante.

L'imprégnation du support peut ainsi se faire à partir de la solution de métal/métaux extrait(s) et d'un appoint en au moins un des métaux M1, M2, et éventuellement aussi d'un appoint en phosphore et éventuellement aussi d'un appoint en additif(s) organique(s). En effet, l'ajout d'un additif organique sur les catalyseurs d'hydrotraitement a été préconisé par l'homme de l'art pour améliorer leur activité. L'appoint peut être, soit préalablement ajouté à la solution de métal/métaux extrait(s) pour un prémélange, soit être ajouté séparément de la solution de métal/métaux extrait(s) dans le dispositif où est opérée l'imprégnation des supports. L'appoint peut se faire sous forme liquide ou non, il sera plutôt sous forme liquide s'il est ajouté séparément, et peut être sous forme liquide ou solide s'il est ajouté à la solution de métal(aux) extrait(s) préalablement à l'imprégnation proprement dite.

Optionnellement, le procédé selon l'invention peut aussi comprendre une étape de sulfuration du substrat imprégné : quand le catalyseur à produire doit contenir du soufre, il est connu d'introduire le soufre, en tout ou partie, tout à la fin du procédé de production, soit ex situ sur la ligne de production du catalyseur, soit in situ sur l'installation d'hydrotraitement dans le réacteur d'hydrotraitement, notamment lors de la phase de démarrage de l'installation.

Le procédé selon l'invention peut aussi comporter une/des étapes de traitement thermique du support une fois imprégné. Il comprend généralement au moins un traitement thermique du type séchage. Il peut aussi comprendre une calcination.

De façon connue dans la fabrication de catalyseurs neufs, on prévoit généralement après l'imprégnation :

- une étape de maturation optionnelle,
- un séchage ou une calcination,
- 5 - l'ajout optionnel d'un additif organique,
- et, dans le cas de l'ajout d'additif organique, à nouveau un séchage,
- et, en final, une sulfuration optionnelle.

Ces étapes, et notamment la post-imprégnation d'un additif organique, peuvent donc être réalisées de façon similaire pour le catalyseur recyclé de la présente invention.

- 10 Selon l'invention, 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).

- 15 Selon l'invention, on peut concentrer la solution de métal/métaux extrait(s), pour en retirer une partie au moins du solvant et éventuellement une partie au moins du composé organique optionnel qu'elle contient, et on réutilise alors au moins une partie du solvant / du composé organique ainsi retiré comme appoint de la solution d'extraction. Là encore, cette réutilisation permet de limiter la consommation du procédé en solvant/composé organique.

Selon un mode de réalisation, le procédé selon l'invention comprend les étapes (successives mais pas nécessairement consécutives) suivantes :

- 20 - au moins une étape (a1,a2,a3) de traitement du catalyseur source,
- l'extraction (b) par une solution d'extraction du ou des métaux dudit catalyseur source, pour obtenir une solution de métal/métaux extrait(s),
 - au moins une étape optionnelle (c) de purification de la solution de métal/métaux extrait(s), produite à l'étape (b) pour en retirer tout ou partie d'impuretés éventuelles,
 - 25 - au moins une étape (d) optionnelle de concentration de la solution de métal/métaux extrait(s),
 - au moins une étape optionnelle (e) d'ajustement de la composition de la solution de métal/métaux extrait(s) issue de l'étape (b), (c) ou (d)
 - l'imprégnation (f) par voie liquide du support par une solution d'imprégnation issue de ladite solution de métaux/métaux extrait(s) obtenue à l'étape (b), (c), (d) ou (e), avec un éventuel
 - 30 appoint en métal/métaux, en phosphore et en additif(s) organique(s), pour obtenir un substrat imprégné, ledit ou lesdits métaux extraits restant en phase liquide depuis l'extraction jusqu'à

l'imprégnation, (selon que les étapes (c), (d) et (e) sont réalisées ou non et selon l'ordre dans lequel elles sont réalisées)

- une sulfuration optionnelle (g) du support imprégné obtenu à l'étape (f).

5 Il est à noter que l'étape (b) se fait avant l'étape (f), et que la sulfuration (g) se fait après l'étape (f). Les étapes optionnelles c,d,e se font de préférence dans l'ordre de l'énoncé des étapes indiqué plus haut, c'est-à-dire étape c, puis d puis e, mais elles peuvent aussi être réalisées dans un ordre différent (comme dce ou ced ou ecd)

Comme évoqué plus haut, le procédé selon l'invention vise à produire plus particulièrement un catalyseur d'hydrotraitement ou d'hydrocraquage.

10 Le catalyseur utilisé dans le procédé de recyclage selon l'invention peut, préalablement, être régénéré ou réjuvené, avant recyclage par extraction liquide des métaux.

Le métal M1 du catalyseur à produire est de préférence Mo et/ou W, et le métal M2 dudit catalyseur est de préférence Ni et/ou Co. Son support est de préférence à base d'oxyde de silicium et/ou d'aluminium, et il contient de préférence du phosphore, et éventuellement du soufre. Le catalyseur source est de même type, et contient au moins le même métal M1 et/ou le même métal M2 que le catalyseur à produire.

20 Dans le procédé selon l'invention, on peut prévoir que le support sur lequel l'imprégnation est réalisée avec la solution d'imprégnation issue de la solution de métaux/métaux extrait(s) soit pré-imprégné avec une solution d'imprégnation (conventionnelle). Après imprégnation avec la solution d'imprégnation selon l'invention, le support peut aussi être post-imprégné par une solution d'imprégnation conventionnelle. On comprend par solution d'imprégnation « conventionnelle » une solution « fraîche » contenant, de façon connue, des précurseurs des composants de la phase active du catalyseur, tout particulièrement métalliques. Cette pré-imprégnation et/ou post-imprégnation du support ont notamment pour
25 but d'ajuster, si nécessaire, la quantité de métaux pour que le catalyseur ait au final la composition voulue.

Le support peut aussi, au sens de l'invention, être un catalyseur appauvri en métal du type catalyseur utilisé éventuellement régénéré /réjuvené.

30 L'invention concerne aussi le catalyseur produit selon le procédé décrit plus haut, qui peut donc comporter entièrement un/des métaux recyclés, ou pour partie un/des métaux recyclés et des métaux « frais ».

Elle concerne aussi tout catalyseur d'hydrotraitement ou d'hydrocraquage, qui comporte un mélange de particules de catalyseur frais (obtenu sans le recyclage selon l'invention) et de particules de catalyseur obtenu avec le procédé de recyclage de l'invention.

Liste des figures

- 5 La figure 1 représente un schéma bloc d'une première variante de l'installation mettant œuvre le procédé selon l'invention.

La figure 2 représente un schéma bloc d'une deuxième variante de l'installation mettant œuvre le procédé selon l'invention.

- Les figures sont très schématiques, ne représentent pas nécessairement toutes les opérations
10 qui peuvent être impliquées dans le procédé selon l'invention. Les références identiques d'une figure à l'autre se rapportent à la même opération/au même composant/au même dispositif.

Description des modes de réalisation

Définitions

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

Le catalyseur source

- Dans les exemples non limitatifs et dans la description détaillée de l'invention, on considère
20 que les spécifications, la formulation du catalyseur à produire par recyclage correspond à celle du catalyseur « source » (moins ses contaminants, coke etc... qui viennent progressivement le désactiver).

Naturellement, il reste dans le cadre de la présente invention de produire un catalyseur recyclé à partir d'un catalyseur source qui contient :

- 25 - au moins un métal commun avec lui, mais éventuellement pas tous les métaux communs avec lui,
- et/ou un ou des métaux communs mais dans des teneurs différentes,
- ou même un/ des métaux communs et un/des métaux supplémentaires qui ne feront pas partie de la composition du catalyseur recyclé produit.

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'hydrocrackage, catalyseur Fischer-Tropsch), ou qui a la même fonction (catalyseur d'hydrotraitement dans les deux cas par exemple).

- 5 On a vu plus haut, en effet, que le procédé selon l'invention permet, par une étape optionnelle d'ajustement, d'ajuster la composition du catalyseur produit. Et l'étape d'extraction selon l'invention peut être choisie sélective, c'est-à-dire opérée de façon à n'extraire du catalyseur source que le ou les métaux communs avec le catalyseur à produire.

Les spécifications sont les suivantes :

- 10 Le catalyseur source du procédé selon l'invention est un catalyseur comprenant au moins un support d'oxyde et au moins un métal, préférentiellement plusieurs métaux. Le terme « source » selon l'invention a été défini plus haut.

- Le catalyseur source comprend au moins un métal appartenant au groupe VIII et/ ou au moins un métal appartenant au groupe VIB, un support d'oxyde, et optionnellement du phosphore. Il
15 peut également, de manière non limitative, comprendre du coke et/ou du soufre tel que décrit ci-après.

- Le déchargement du catalyseur usé d'un procédé d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage est de préférence précédé d'une étape de déshuilage. L'étape de déshuilage comprend généralement la mise en contact du catalyseur au moins partiellement usé avec un courant de
20 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
25 procédé analogue.

- Le support d'oxyde dudit catalyseur source du procédé selon l'invention 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.
- 30 Dans un autre cas préféré, l'oxyde présent dans le support dudit catalyseur source du procédé selon l'invention 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.

- 5 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
10 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.

- 15 La phase active du catalyseur source comprend de préférence au moins un métal du groupe VIB et 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
20 phase active du catalyseur est choisie de préférence dans le groupe formé par la combinaison des éléments nickel-molybdène, cobalt-molybdène, nickel-cobalt-molybdène, nickel-tungstène, nickel-molybdène-tungstène et nickel-cobalt- tungstène.

- La teneur en métal du groupe VIII est comprise entre 1 et 10% poids d'oxyde du métal du groupe VIII par rapport au poids total du catalyseur sec, de préférence comprise entre 1,5 et
25 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 sec, de préférence comprise entre 8 et 35 % poids, de manière très préférée comprise entre 10 et 30 % poids. Lorsque le métal est le
30 molybdène ou le tungstène, la teneur en métal s'exprime en MoO₃ et WO₃ respectivement.

Le rapport molaire métal du groupe VIII sur métal du groupe VIB dans le catalyseur, quand celui-ci contient les deux types de métaux, est préférentiellement compris entre 0,1 et 0,8, de

préférence compris entre 0,15 et 0,6 et de manière encore plus préférée compris entre 0,2 et 0,6 ou encore entre 0,3 et 0,5.

Le catalyseur source du procédé selon l'invention 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 sec, 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 du procédé selon l'invention 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 sec, 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 du procédé selon l'invention 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 5 et 20 % poids, de préférence entre 6 et 16 % poids et notamment entre 7 et 14 % poids par rapport au poids total du catalyseur sec. La teneur en coke est déterminée selon la méthode ASTM D5373.

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

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

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

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

- 5 De préférence, la teneur en soufre est inférieure à 2% poids et de manière très préférée inférieure à 2000 ppm poids par rapport au poids total du catalyseur source.

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

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

- 15 Selon un autre mode de réalisation, le catalyseur source du procédé selon l'invention comprend ou est constitué de fines et/ou de produits en dehors de spécifications issus des différentes opérations unitaires de fabrication des catalyseurs neufs.

Les étapes du procédé de fabrication d'un catalyseur à base de métaux recyclés selon l'invention

- 20 - Etape (a) (Optionnelle) : étape(s) préliminaire(s) à l'extraction

Lorsque le catalyseur source est un catalyseur usé, celui-ci est produit au cours du procédé d'hydrotraitement, notamment d'hydrosulfuration ou d'hydroconversion d'une coupe hydrocarbure contenant du soufre ainsi que d'autres contaminants tels que le silicium, l'arsenic, le chlore, le fer, le sodium, l'azote. La formation de coke et/ou les dépôts de contaminants transforment le catalyseur frais en un catalyseur au moins partiellement usé.

L'étape optionnelle (a) consiste à retirer tout ou partie d'une ou plusieurs des impuretés éventuellement contenues dans ledit catalyseur source avant l'étape (b) d'extraction des métaux, par toute méthode connue de l'homme du métier. De manière préférée, l'étape (a) comprend une étape de régénération pour enlever tout ou partie du coke, du soufre et/ou du chlore, telle que détaillée ci-dessous, ou une étape de traitement thermique sous un flux gazeux contenant de l'hydrogène sulfuré, réalisée notamment pour enlever l'arsenic.

Exemple d'étape (a1) : Régénération

Le catalyseur au moins partiellement usé est 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.

- 5 Même si cela est possible, la régénération n'est de préférence pas réalisée en conservant le catalyseur chargé dans le réacteur d'hydrotraitement (régénération in-situ). De préférence, le catalyseur au moins partiellement usé est donc extrait du réacteur et envoyé dans une installation de régénération afin d'effectuer la régénération dans ladite installation (régénération ex-situ).
- 10 L'étape de régénération est généralement effectuée dans un flux de gaz contenant de l'oxygène, généralement de l'air. La teneur en eau dans le gaz est généralement comprise entre 0 et 50% poids. Le débit de gaz en termes de débit par unité de volume du catalyseur au moins partiellement usé est de préférence de 20 à 2000 NL.h⁻¹, plus préférablement de 30 à 1000 NL.h⁻¹, et de manière particulièrement préférée de 40 à 500 NL.h⁻¹. La durée de la
- 15 régénération est de préférence de 2 heures ou plus, plus préférablement de 2,5 heures ou plus, et de manière particulièrement préférée de 3 heures ou plus. La régénération du catalyseur au moins partiellement usé est généralement réalisée à une température comprise entre 320°C et 550°C, de préférence comprise entre 360 et 500°C.

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

- 25 Le volume poreux du catalyseur source (usé puis régénéré ici) est généralement compris entre 0,1 cm³/g et 1,3 cm³/g, de préférence compris entre 0,2 cm³/g et 1,1 cm³/g.

- Le catalyseur régénéré obtenu dans l'étape de régénération contient du carbone résiduel à une teneur inférieure à 3% poids par rapport au poids total du catalyseur régénéré, de préférence comprise entre 0% et 2,9 % poids par rapport au poids total du catalyseur régénéré,
- 30 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 d'hydrotraitement utilisé. Cette teneur en carbone résiduel dans le catalyseur d'hydrotraitement régénéré est mesurée selon la méthode ASTM D5373.

Exemple d'étape (a2) : Traitement thermique sous un flux gazeux contenant de l'hydrogène sulfuré (procédé cumulatif éventuellement avec la régénération de l'étape (a1) précédente)

- 5 Tout ou partie de l'arsenic élémentaire ou des composés arséniés potentiellement contenus dans le catalyseur source peuvent être éliminés en faisant passer un courant de sulfure d'hydrogène et de vapeur ou de gaz inerte à travers le solide à une température comprise entre 300°C et 750°C. Lors de ce traitement, l'arsenic contenu dans le catalyseur source forme du sulfure d'arsenic (de formule As_2S_3) qui est volatilisé à partir du solide. La réaction s'effectue
- 10 de préférence en fluidifiant le solide dans le courant de sulfure d'hydrogène et de vapeur ou de gaz inerte. Lorsqu'un mélange de sulfure d'hydrogène et de gaz inerte est utilisé, ce dernier est préférentiellement de l'azote, du dioxyde de carbone ou des gaz de combustion.

Exemple d'Etape (a3) : Broyage préalable optionnel.

- Le catalyseur source peut avantageusement subir, avant l'extraction, une étape optionnelle de
- 15 broyage afin de favoriser la cinétique d'extraction des métaux lors de l'étape d'extraction (b) du procédé selon l'invention. Dans ce cas, l'étape comporte une première phase optionnelle de conditionnement du catalyseur source (a3) avec au moins un broyage de façon à obtenir des particules de catalyseur source 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
- 20 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, la taille du catalyseur source utilisé lors de l'étape d'extraction (b) selon l'invention est comprise entre 1 et 1000 micromètres (1 mm), de préférence elle est comprise entre 80 et 500 micromètres, de manière préférée
- 25 entre 100 et 400 micromètres. 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.

- Etape (b) d'extraction

- Selon cette étape, on met en contact le catalyseur source avec une solution d'extraction
- 30 contenant au moins un composé organique ayant de préférence des propriétés complexantes et éventuellement 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) .

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

5 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.

Généralement, le composé organique est choisi parmi un composé comportant une ou

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

Il a déjà été listé plus haut des exemples de composés organiques complexants, et à la fois

15 complexants et acides, les listes ne seront donc pas répétées ici.

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

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

Dans un mode de réalisation selon l'invention, la solution d'extraction peut également contenir du phosphore. La présence de phosphore dans la solution d'extraction favorise l'extraction des métaux, et en particulier du molybdène, en raison de la grande stabilité des

25 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.

30 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. Sans être lié à aucune théorie, il semble que la combinaison de l'acide phosphorique avec un acide organique ayant une constante d'acidité pK_a supérieure à 1,5,

c'est-à-dire un acide organique faible, permet d'observer un effet synergique au niveau de l'extraction des métaux qui n'est pas prévisible lorsque l'on utilise l'acide phosphorique ou l'acide organique seul. L'extraction en présence de deux acides spécifiques permet une très bonne dissolution des phases métalliques.

- 5 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⁻¹.

- De manière générale les conditions opératoires de l'étape (b) sont choisies de manière à maximiser l'extraction des métaux contenus dans le catalyseur source, tout en minimisant la dissolution du ou des métaux contenus dans le support dudit catalyseur source, et en limitant la quantité de composé organique afin que ce dernier ne soit pas en trop fort excès par rapport à la quantité de composé organique optimale 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.
- 10
15

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

- température : entre 10 et 150°C, notamment entre 15 et 95°C,
- 20 - pression : entre la pression atmosphérique et 20 bars, notamment à la pression atmosphérique ou à au plus 10 bars
- durée : entre 1 minute et 20 heures, de préférence entre 5 et 300 minutes, de manière préférée entre 5 et 180 minutes.

- De manière préférée, 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 réglée par la température de la solution d'extraction. La température de la solution d'extraction peut être comprise entre 15, 20 ou 25°C et 95°C et préférentiellement entre 30°C et 90°C, et de manière encore plus préférée entre 50°C et 85°C. 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 dans le procédé selon l'invention et se trouvant déjà dans cette gamme de température.
- 25
30

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 (b) 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

5 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.

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 (b) en mode continu. On peut aussi prévoir une mise en contact par batch. A titre

10 d'illustration, la mise en contact peut être réalisée par trempage, ou bien sous écoulement de la solution d'extraction par exemple par une distribution de la solution d'extraction ruisselante sur le catalyseur source qui est éventuellement mis en mouvement.

A la fin de l'étape (b), on sépare la solution du résidu solide pour obtenir, d'une part, un catalyseur lixivié, et, d'autre part, la solution métallique qui sera utilisée dans les étapes

15 suivantes (c), (d), (e) ou (f). De manière préférée, la teneur résiduelle en métaux du catalyseur lixivié (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. Toute méthode de séparation liquide/solide peut être utilisée, telle que par exemple par filtration ou par égouttage, par exemple gravitaire. De

20 préférence, l'étape de séparation est réalisée avec un outil de type filtre-press.

- Etape (c) (Optionnelle) : Purification

L'étape optionnelle (c) de purification de la solution métallique produite à l'étape (b) 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

25 à une dissolution partielle du support dudit catalyseur. L'étape (c) peut se dérouler en une seule étape ou en plusieurs étapes successives.

Dans le cas où la solution métallique contiendrait des solides en suspension après l'étape de séparation, à la fin de l'étape (b), toute méthode connue pour éliminer ces matières en suspension pourra être utilisée lors de cette étape (c). De manière préférée, cette élimination

30 est réalisée par filtration (par exemple, microfiltration et ultrafiltration sur filtre à flux croisés). D'autres méthodes sont la centrifugation ou la coagulation.

Pour les impuretés dissoutes, telles que par exemple des arsénates ou arsénites, toutes les méthodes connues pourront être utilisées lors de cette étape (c), 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.

- Etape (d) (Optionnelle) : Concentration

5 L'étape (d) consiste à concentrer la solution métallique issue de l'étape (b) ou (c) par élimination d'une partie du solvant, et 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. L'étape (d) peut se dérouler en une seule étape ou en plusieurs étapes successives. Tout ou partie du
10 solvant contenant ou non du composé organique, extrait de la solution métallique à cette étape (d), peut être recyclé à l'étape (b) d'extraction.

De manière préférée, et en particulier dans le cas où la solution métallique est une solution aqueuse, l'étape (d) est réalisée par évapoconcentration. Dans ce cas, une neutralisation sera préférentiellement réalisée, de manière à ce que l'effluent entre dans l'évaporateur dans une
15 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 est recyclé à l'étape d'extraction (b).

20 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.

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

- Etape (e) d'ajustement de la composition de la solution métallique (Optionnelle)
L'étape (e) consiste à modifier la solution métallique issue de l'étape (b), (c) ou (d) 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
30 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 du catalyseur selon l'invention à l'étape d'imprégnation (f).

Cas des métaux :

Même si l'on souhaite que le catalyseur 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 - étape (a) - du catalyseur peut modifier les teneurs en métaux initiales du catalyseur source, et d'autre part car l'étape d'extraction (b) 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 métallique issue de l'étape (b), (c) ou (d), 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 l'étape (e), déjà précisé plus haut, est généralement compris entre 0,1 et 0,8, de préférence compris entre 0,15 et 0,6.

A titre d'exemple pour les précurseurs métalliques, parmi les sources de molybdène, on peut utiliser les oxydes et hydroxydes, les acides molybdiques et leurs sels en particulier les sels d'ammonium tels que le molybdate d'ammonium, l'heptamolybdate d'ammonium, l'acide phosphomolybdique ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$), et leurs sels, et éventuellement l'acide silicomolybdique ($\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$) et ses sels. Les sources de molybdène peuvent être également tout hétéropolycomposé de type Keggin, Keggin lacunaire, Keggin substitué, Dawson, Anderson, Strandberg, par exemple. On utilise de préférence le trioxyde de molybdène et les hétéropolycomposés de type Keggin, Keggin lacunaire, Keggin substitué et Strandberg.

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

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

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

Cas du phosphore :

- 5 Un précurseur de phosphore peut être utilisé pour l'étape (b) d'extraction. Si le ratio phosphore/métal de la solution métallique issue de l'étape (b), (c) ou (d) est inférieur à celui souhaité pour la solution d'imprégnation de l'étape (f), un précurseur de phosphore, identique ou différent de celui optionnellement utilisé à l'étape (b), peut être ajouté à la solution métallique lors de l'étape (e). Ce sera notamment le cas quand aucun composé/précurseur de phosphore n'a été ajouté à l'étape (b), 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.

Cas des additifs organiques :

- L'ajout d'un additif organique sur les catalyseurs d'hydrotraitement a été préconisé par l'Homme du métier pour améliorer leur activité. Ils sont connus pour améliorer la dispersion des métaux à la surface du support et/ou pour jouer un rôle bénéfique lors de la sulfuration des catalyseurs. Ainsi un ou plusieurs additifs organiques bien connus de l'Homme du métier peuvent être avantageusement ajoutés à cette étape. Généralement la quantité de chaque additif organique ajouté est définie de manière à ce que le ratio molaire additif / métaux 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 (aux étapes (e) ou (f)). 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.

Cas des composés organiques d'extraction des métaux :

La solution métallique issue de l'étape (b), (c) ou (d) 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
5 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
10 exemple inférieure à 5% 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 (b). Pour cela, toute méthode connue de l'homme du métier pour séparer une molécule organique d'une solution métallique est envisagée.

15 - Etape (f) : Imprégnation

Selon l'étape (f), on met en contact un support poreux, ou un catalyseur contenant déjà un ou des métaux (selon la définition de « support » donnée plus haut), avec la solution obtenue en étape (b), (c), (d) ou (e). Selon l'étape (f), la mise en contact dudit support poreux ou dudit catalyseur et du sel métallique en solution peut se faire par toute méthode connue, comme
20 par exemple l'échange ionique, l'imprégnation à sec, l'imprégnation par excès, le dépôt en phase vapeur, etc. La mise en contact peut se dérouler en une étape ou en plusieurs étapes successives.

Selon un mode préféré, l'étape (f) de mise en contact dudit support avec la solution métallique est réalisée par imprégnation en excès ou par imprégnation à sec.

25 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
30 des constituants de la solution d'imprégnation.

L'étape (f) 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.

L'étape (f) est réalisée à une température généralement comprise entre 10°C et 95°C, à une pression comprise entre la pression atmosphérique et 20 bars, 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'étape (f) est de préférence réalisée à une
5 température comprise entre 10°C et 60°C, de préférence à température ambiante.

Avantageusement, après chaque étape d'imprégnation, on laisse murer 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 décrite dans la présente invention est avantageusement réalisée à
10 pression atmosphérique, dans une atmosphère saturée en eau et à une température comprise entre 17°C et 50°C, et de préférence à température ambiante. Généralement, une durée de maturation comprise entre dix minutes et quarante-huit heures, et de préférence comprise entre trente minutes et six heures, est suffisante.

Avantageusement, l'étape (f) est suivie d'une étape de séchage à une température inférieure
15 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
20 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.

25 Selon une variante, le séchage est avantageusement conduit de manière à conserver de préférence au moins 30 % poids de l'additif organique introduit lors de l'étape (e) et/ou de l'étape (f). 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
30 préférence au moins 30 % poids du composé organique d'extraction introduit lors d'une étape (f), 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 heures et 16 heures, de préférence entre 1 heure et 5 heures. Après ce traitement, la phase active se trouve ainsi généralement sous forme oxyde, les hétéropolyanions sont ainsi transformés en oxydes. De même, le catalyseur ne contient plus ou très peu de composé organique d'extraction et d'additif organique. Cependant 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 (f) 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 mis en œuvre à l'étape (f) du procédé selon l'invention 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.

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.

La surface spécifique du support d'oxyde est avantageusement comprise entre 5 et 400 m².g⁻¹, de préférence entre 10 et 350 m².g⁻¹, de manière plus préférée entre 40 et 350 m².g⁻¹. La surface spécifique est déterminée dans la présente invention par la méthode B.E.T selon la norme ASTM D3663.

Le support d'oxyde du catalyseur recyclé selon l'invention peut être de même nature que le support du catalyseur source, dont une description a déjà été donnée plus haut.

Il est de préférence choisi dans le groupe constitué par: la silice, la famille des alumines de transition et les silice-alumines. De manière très préférée, le support d'oxyde est essentiellement constitué par au moins une alumine de transition, c'est-à-dire qu'il comprend au moins 51 % poids, de préférence au moins 60 % poids, de manière très préférée au moins 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 du procédé selon l'invention est une alumine de phase gamma.

Dans un autre cas préféré, l'oxyde présent dans le support dudit catalyseur du procédé selon l'invention 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%.

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

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

Selon une variante particulièrement préférée, le support 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 de l'Homme du métier 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 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 (e) et/ou de l'étape (f). 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 (f) d'imprégnation avec la solution d'imprégnation de l'invention.

Le support peut même être un catalyseur, qu'on vient ainsi « charger » davantage en métaux. Il peut s'agir d'un catalyseur qui a été appauvri en métaux, et notamment être un catalyseur
5 utilisé lui-même, éventuellement régénéré puis optionnellement réjuvené.

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.

La phase active du catalyseur recyclé visé par le procédé selon l'invention est généralement
10 du type de celle déjà décrite plus haut pour le catalyseur dit usé. On peut aussi chercher à faire un catalyseur recyclé selon l'invention qui soit moins chargé en métaux que le catalyseur usé utilisé, notamment si cela permet de ne pas concentrer la solution d'extraits avant imprégnation. Le catalyseur recyclé pourra alors être utilisé différemment (sur différentes
charges d'hydrocarbures) que le catalyseur usé dont il est issu (par exemple un catalyseur à
15 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).

La quantité de métaux recyclés contenue dans le catalyseur selon l'invention est comprise entre 1% et 100% pds des métaux contenus dans le catalyseur produit selon l'invention, de
20 préférence entre 10% et 100% poids, de manière préférée entre 20% et 100% poids, et de manière encore plus préférée entre 50% et 100% pds des métaux contenus dans le catalyseur selon l'invention.

Il est à souligner que le catalyseur produit selon l'invention peut avoir une formulation différente du catalyseur usé utilisé pour récupérer les métaux et des quantités de métal différentes et
25 des ratios entre métaux différents : ainsi, comme dit plus haut, 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 en fin d'étape (b) ou tout au moins d'en réduire l'intensité/la durée.

30 A noter aussi que le catalyseur produit selon l'invention 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 finale de l'étape (g), étant entendu que, de préférence, on n'effectue pas d'étape de calcination après son introduction.

- Etape (g) (Optionnelle) : Sulfuration

Avant son utilisation, le catalyseur produit par le procédé selon l'invention peut subir une étape optionnelle de sulfuration. La sulfuration est de préférence réalisée en milieu sulforéducteur, c'est-à-dire en présence d' H_2S et d'hydrogène, afin de transformer les oxydes métalliques en sulfures tels que par exemple, le MoS_2 et le Co_9S_8 . La sulfuration est réalisée en injectant sur le catalyseur un flux contenant H_2S et de l'hydrogène, ou bien un composé soufré susceptible de se décomposer en H_2S en présence du catalyseur et de l'hydrogène. Les polysulfures tel que le diméthylsulfure (DMS) 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.

La figure 1 représente sous forme de schéma bloc une première variante du procédé selon l'invention :

On envoie par la ligne 1 le catalyseur source dans une unité de purification 2 : étape optionnelle (a1). L'effluent contenant les contaminants est éliminé par la ligne 3 tandis que le catalyseur purifié est soutiré par la ligne 4 et envoyé dans un broyeur 5 : étape optionnelle (a3). Le catalyseur broyé 6 est envoyé dans une unité d'extraction 9 afin de récupérer une solution métallique 11 riche en métaux : c'est l'étape (b) d'extraction. Pour cela, une solution d'extraction 8 comprenant un composé organique est utilisée. Cette solution d'extraction 8 peut être un mélange de solution d'extraction recyclée 13 et d'une solution d'extraction en appoint 7 qui permet d'ajuster les ratios et les quantités des composants du catalyseur à produire, notamment les métaux. L'unité d'extraction 9 fonctionne dans une gamme de température allant de 10 à 150°C, notamment de 10 à 95°C, et une gamme de pression de 1 à 20 bars.

L'unité 9 génère également un effluent 10 contenant, entre autres, le support de catalyseur source/usé ainsi que des métaux résiduels. La solution métallique 11 est envoyée dans l'unité de concentration 12, c'est l'étape optionnelle de concentration (d), qui permet d'obtenir une solution 14 plus fortement chargée en métaux. L'unité de concentration 12 permet également de récupérer une fraction appauvrie en métaux recyclée par la ligne 13 (obtenue par exemple par condensation de la fraction vaporisée dans le cas où la concentration se fait par

évapoconcentration) pour constituer une partie de la solution d'extraction 8. Une solution d'appoint 16 pouvant contenir des métaux, du phosphore et des additifs organiques est ajoutée à la solution 14 afin d'ajuster la composition de la solution métallique: c'est l'étape (e) d'ajustement. Le mélange, qui constitue la solution d'imprégnation, ainsi que le support de catalyseur 15 sont ensuite utilisés dans l'unité d'imprégnation 17 afin de déposer les métaux sur le support du catalyseur :

c'est l'étape (f) d'imprégnation. Après les étapes bien connues de l'Homme du métier d'éventuelle maturation, de traitement thermique et d'éventuelle post-additivation, le catalyseur imprégné 18 peut être finalement envoyé dans l'unité de sulfuration 19 permettant de transformer les oxydes métalliques en leur forme sulfure :c'est l'étape (g) de sulfuration, qui est optionnelle (elle peut aussi être réalisée plus tard, in situ, dans les réacteurs d'hydrotraitement/hydroconversion). Le catalyseur 20 est finalement produit.

La figure 2 représente sous forme de schéma bloc une deuxième variante du procédé selon l'invention. Elle est proche de la première variante, seules les deux différences d'avec la première variante sont indiquées ci-après :

- l'étape (d) de concentration de la solution d'extraits métalliques est supprimée,
- la solution sortie de l'unité d'imprégnation 17 est réutilisée, pour constituer une partie, notamment la majorité ou l'essentiel de la solution d'extraction 8.

Exemple 1

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. 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 : 21,6% poids de MoO_3 (14,4 % poids de molybdène), 3,7 %poids de CoO (2,9% poids de cobalt soit un rapport molaire Co/Mo égal à 0,33) et 3,2% poids de P_2O_5 (1,4% poids de phosphore soit un rapport molaire P/Mo égal à 0,3).

Une étape d'extraction des métaux molybdène et cobalt à partir de ce catalyseur régénéré est réalisée à l'échelle du laboratoire : 40g de ce catalyseur régénéré (dit catalyseur source), préalablement broyé à une granulométrie comprise entre 100 et 300 microns, et 200 g de solution d'extraction sont introduits dans un ballon. La solution d'extraction est une solution aqueuse contenant 4% poids d'acide glutarique. Le pH du mélange est ajusté à 2,0 par ajout d'acide phosphorique. Les quantités d'acide organique d'une part (l'acide glutarique) et

minéral d'autre part (l'acide phosphorique) ont été choisies afin de ne pas avoir à les éliminer/réduire par la suite dans la solution d'extrait qui va servir de solution d'imprégnation. Le ballon, équipé d'un réfrigérant pour limiter les pertes en eau par évaporation, est ensuite placé dans un bain d'eau chauffée à 85°C, et le mélange est agité 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 25,9 g/L de molybdène et 4,6g/L de cobalt. Les taux d'extraction calculés du Mo et Co sont donc respectivement de 90% et 80%.

Les ratios acide glutarique/Mo et Co/Mo de la solution polymétallique sont ajustés afin d'obtenir une solution utilisable pour l'imprégnation d'un support neuf.

Pour cela, la solution polymétallique est tout d'abord concentrée par évaporation. 80% du solvant (eau) est ainsi éliminé afin d'obtenir 40mL de solution à 13,0%pds de molybdène. La solution concentrée présente un ratio molaire acide glutarique / Mo de 1,1 compatible avec une solution d'imprégnation. Le ratio molaire Co/Mo est de 0,3. Le précurseur du cobalt $\text{Co}(\text{OH})_2$ a donc été ajouté en quantité suffisante, soit 180 mg, afin d'ajuster le ratio à 0,4.

Enfin, les 40mL de solution d'imprégnation obtenus (pH de 1,3) sont utilisés pour imprégner 10 g de support aluminique via un procédé d'imprégnation en excès pendant trois heures à température ambiante. Après 16 heures de maturation à température ambiante en atmosphère humide et 2 heures de séchage à 120°C, le catalyseur recyclé obtenu a une formulation 21,1% poids de MoO_3 , 3,6 %poids de CoO et 3,3% poids de P_2O_5 et contient 100% de Mo recyclé.

Le catalyseur ainsi produit à partir de métaux recyclé présente un niveau de performance sensiblement équivalent à celui d'un catalyseur frais sans métaux recyclés.

Revendications

1. Procédé de production d'un catalyseur recyclé comprenant au moins un métal M1 du groupe VIB, et/ou au moins un métal M2 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 d'un catalyseur source comprenant le métal M1 et/ou le métal M2 commun avec le catalyseur recyclé à produire, le procédé comportant :
 - une extraction par une solution d'extraction du métal M1 et/ou du métal M2 dudit catalyseur source, pour obtenir une solution de métal/métaux extrait(s), puis - une imprégnation du support par 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 précédente, caractérisé en ce que la solution d'extraction et la solution d'imprégnation ont au moins un solvant en commun.
3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la solution d'extraction et la solution d'imprégnation sont des milieux acides.
4. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce qu'on réalise l'extraction avec une solution comprenant un solvant, notamment aqueux, et au moins un composé organique ayant des propriétés complexantes, et éventuellement également acides.
5. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que la solution d'extraction comprend un acide minéral, notamment de l'acide phosphorique, nitrique ou borique.
6. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le composé organique comprend une ou plusieurs fonctions chimiques choisies parmi une fonction acide carboxylique, acide phosphonique, acide sulfonique, alcool, thiol, thioéther, sulfone, sulfoxyde, éther, aldéhyde, cétone, ester, carbonate, amine, nitrile, imide, oxime, urée et amide, ou encore les composés incluant un cycle furanique ou encore les sucres.
7. Procédé selon l'une des revendications 4 à 6, caractérisé en ce que le composé organique est choisi parmi un au moins des composés suivants : l'acide formique, l'acide acétique, l'acide oxalique, l'acide malonique, l'acide glutarique, l'acide glycolique, l'acide lactique, l'acide tartronique, l'acide citrique, l'acide tartrique, l'acide pyruvique, l'acide γ -cétovalérique, l'acide succinique, l'acide acétoacétique, l'acide gluconique, l'acide ascorbique, l'acide phtalique, l'acide salicylique, l'acide maléique, l'acide malique, l'acide fumarique, l'acide acrylique, l'acide thioglycolique, l'acide 2-hydroxy-4-méthylthiobutanoïque, l'acide glutamique, l'acide N-

acétylglutamique, l'alanine, la glycine, la cystéine, l'histidine, l'acide aspartique, l'acide N-acétylaspartique, l'acide 4-aminobutanoïque, l'acide 1,2-cyclohexanediaminotétracétique, l'acide éthylènediaminotétracétique (EDTA), l'acide nitrilotriacétique (NTA), l'acide iminodiacétique (IDA), l'acide N-(2-hydroxyéthyl)éthylènediamine-N,N',N'-triacétique (HEDTA), l'acide diéthylène-triaminopentaacétique (DTPA), la bicine, la tricine, l'acide 1-hydroxyéthylidène-1,1-diphosphonique (HEDP ou acide étidronique), l'acide nitrilotris(méthylènegphosphonique), l'acide diéthylènetriaminopentakis(méthylènegphosphonique), 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.

8. Procédé selon l'une des revendications 4 à 6 caractérisé en ce que le composé organique est choisi parmi l'un au moins des composés suivants : le diméthylglyoxime, l'acétoacétate de méthyle, l'acétoacétate d'éthyle, le lactate d'éthyle, le glycolate de méthyle, le glycolate d'éthyle, le malate de diméthyle, le malate de diéthyle, le tartrate de diméthyle, le tartrate de diéthyle, le 3-hydroxybutanoate d'éthyle, le 3-éthoxypropanoate d'éthyle, le 3-méthoxypropanoate de méthyle, le 3-(méthylthio)propanoate de méthyle, le 3-(méthylthio)propanoate d'éthyle, l'éthylèneglycol, le diéthylèneglycol, le triéthylèneglycol, un polyéthylèneglycol (avec un poids moléculaire compris entre 200 et 1500 g/mol), le propylèneglycol, le glycérol, le 2-butoxyéthanol, le 2-(2-butoxyéthoxy)éthanol, le 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol, le triéthylèneglycoldiméthyléther, un éther couronne, l'acétophénone, la 2,4-pentanedione, la pentanone, le glucose, le fructose, le saccharose, le sorbitol, le xylitol, le mannitol, 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'-tétraméthyltartramide, le 3-hydroxypropionitrile et la N,N'-bis(2-hydroxyéthyl)éthylènediamine.

9. Procédé selon l'une des revendications 4 à 8, caractérisé en ce que la concentration en composé(s) organique(s) de la solution d'extraction est définie de manière à ce que le rapport molaire composé organique /métal(aux) extrait(s), pour le composé organique ou pour chacun des composé(s) organiques(s) soit compris entre 0,2 et 25, de préférence entre 0,2 et 11, de préférence entre 0,2 et 5, de préférence entre 0,4 et 2, et de manière préférée entre 0,4 et 1,2.

10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le recyclage comprend au moins une étape de traitement du catalyseur source, préalablement à l'extraction par voie liquide, choisie parmi un au moins des traitements suivants : décokage, séparation de composés de type contaminants/impuretés, broyage mécanique.
- 5 11. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le recyclage comprend au moins une étape de traitement de la solution de métal/métaux extrait(s) avant imprégnation, choisie parmi au moins un des traitements suivants : concentration, dilution, modification de la composition de la solution par ajout ou élimination, totale ou partielle, d'au moins un composé.
- 10 12. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'imprégnation du support se fait à partir de la solution de métal/métaux extrait(s) et d'un appoint en au moins un des métaux M1, M2, et éventuellement en phosphore et/ou en additif(s) organique(s).
13. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit procédé comprend
- 15 - une sulfuration du substrat imprégné.
14. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on réutilise une partie au moins de la solution d'imprégnation après imprégnation du support, notamment comme appoint de la solution d'extraction.
15. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on concentre la
- 20 solution de métal/métaux extrait(s), pour en retirer une partie au moins du solvant et éventuellement une partie au moins du(des) composé(s) organique(s) optionnel(s) qu'elle contient, et en ce qu'on réutilise au moins une partie du solvant/du(des) composé(s) organique(s) ainsi retiré(s) comme appoint de la solution d'extraction.
16. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend les
- 25 étapes suivantes :
- au moins une étape (a1, a2, a3) de traitement du catalyseur source,
 - l'extraction (b) par une solution d'extraction du ou des métaux dudit catalyseur source, pour obtenir une solution de métal/métaux extrait(s),
 - au moins une étape optionnelle (c) de purification de la solution de métal/métaux extrait(s),
 - 30 produite à l'étape (b) pour en retirer tout ou partie d'impuretés éventuelles,
 - au moins une étape (d) optionnelle de concentration de la solution de métal/métaux extrait(s),

- au moins une étape optionnelle (e) d'ajustement de la composition de la solution de métal/métaux extrait(s) issue de l'étape (b), (c) ou (d)
 - l'imprégnation (f) par voie liquide du support par une solution d'imprégnation issue de ladite solution de métal/métaux extrait(s) obtenue à l'étape (b), (c), (d) ou (e), avec un éventuel
5 appoint en métal/métaux, en phosphore et en additif(s) organique(s), pour obtenir un substrat imprégné, ledit ou lesdits métaux extraits restant en phase liquide depuis l'extraction jusqu'à l'imprégnation,
 - une sulfuration optionnelle (g) du support imprégné obtenu à l'étape (f).
17. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le catalyseur
10 source est un catalyseur utilisé préalablement régénéré ou réjuvené.
18. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que 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 du type catalyseur utilisé éventuellement
15 régénéré/réjuvené.