

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

Domaine de l'invention

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

État de la technique

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

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

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

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

Pour lutter contre ces inconvénients, la régénération (calcination douce) des catalyseurs d'hydrotraitement de distillats moyens ou de résidus usagés est un procédé économiquement et écologiquement intéressant car il permet d'utiliser à nouveau ces catalyseurs dans les unités industrielles plutôt que de les mettre en décharge ou de les recycler (récupération des métaux). Mais les catalyseurs régénérés sont généralement moins actifs que les catalyseurs de départ.

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

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

Le document US 7 906 447 décrit un procédé de réjuvenation mettant en contact un catalyseur comprenant un oxyde de métal du groupe VIB et un oxyde de métal du groupe VIII avec une solution comprenant un métal du groupe VIB, un métal du groupe VIII et un additif complexant organique. Après l'imprégnation, le catalyseur est traité thermiquement par une calcination partielle supérieure à 200°C afin de décomposer l'additif complexant organique pour produire un résidu organique. Ainsi, le catalyseur réjuvené contient au moins 5 % poids de carbone sous forme de résidu organique par rapport au poids du catalyseur réjuvené et partiellement calciné.

Le document JP 5 892 989 B décrit un procédé de réjuvenation d'un catalyseur incluant une étape de régénération, suivie d'une étape de réjuvenation par introduction de molybdène, de nickel et d'un agent chélatant et d'une étape de séchage et/ou de calcination. La quantité de molybdène introduite lors de l'étape de réjuvenation, exprimé en MoO_3 , est comprise entre 0,5 et 3 % pds par rapport au poids du catalyseur et celle du nickel, exprimé en NiO , est comprise entre 0,2 et 3 % pds par rapport au poids du catalyseur. Quant à la quantité d'agent chélatant introduite, elle est comprise entre 0,1 et 10 % pds par rapport au poids du catalyseur. Le ratio Ni/Mo introduit est compris entre 0,8 et 2, le ratio $\text{AC}/(\text{Ni}+\text{Mo})$ est compris entre 0,6 et 1,4. A la fin du procédé de réjuvenation, le catalyseur subit une calcination.

Le document FR 3 089 826 décrit un procédé de réjuvenation d'un catalyseur incluant une étape de régénération, suivie d'une étape de réjuvenation par introduction d'acide phosphorique et d'un acide organique ayant chaque constante d'acidité pK_a supérieure à 1,5, et d'une étape de séchage à une température inférieure à 200°C sans calcination ultérieure. Optionnellement, des métaux peuvent également être ajoutés dans la solution d'imprégnation.

L'objectif de la présente invention est donc de proposer un procédé de réjuvenation d'un catalyseur d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage permettant de retrouver une activité catalytique suffisante.

Objets de l'invention

L'invention concerne un procédé de réjuvenation d'un catalyseur d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage au moins partiellement utilisé, ledit catalyseur au moins partiellement utilisé comprenant au moins un métal du groupe VIB, au moins un métal du groupe VIII, un support d'oxyde, et optionnellement du phosphore, le catalyseur au moins partiellement utilisé ayant une teneur en métal du groupe VIB comprise entre 1 et 40 % poids exprimée en oxyde dudit métal du groupe VIB par rapport au poids du catalyseur et une teneur en métal du groupe VIII comprise entre 1 et 10% poids exprimée en oxyde dudit métal du groupe VIII par rapport au poids du catalyseur, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

a) on régénère le catalyseur au moins partiellement utilisé dans un flux de gaz contenant de l'oxygène à une température comprise entre 300°C et 550°C de manière à obtenir un catalyseur régénéré,

- b) puis on met en contact ledit catalyseur régénéré avec une solution d'imprégnation consistant en un mélange d'eau, d'au moins un précurseur d'un métal du groupe VIB, d'au moins un précurseur d'un métal du groupe VIII et d'au moins un composé organique, la teneur en composé organique introduite dans la solution d'imprégnation étant comprise
- 5 entre 6 et 21 % poids de composé organique par rapport au poids du catalyseur régénéré, la teneur en métal du groupe VIB introduite dans la solution d'imprégnation étant comprise entre 1 et 5 % poids exprimée en oxyde de métal du groupe VIB par rapport au poids du catalyseur régénéré,
- la teneur en métal du groupe VIII introduite dans la solution d'imprégnation étant comprise
- 10 entre 0,2 et 1 % poids exprimée en oxyde de métal du groupe VIII par rapport au poids du catalyseur régénéré,
- le rapport molaire du composé organique sur la somme des métaux du groupe VIB et du groupe VIII présents dans ladite solution étant compris entre 0,9 et 11 mol/mol,
- c) puis on effectue une étape de séchage à une température inférieure à 200°C sans le
- 15 calciner ultérieurement, de manière à obtenir un catalyseur réjuvené.

La demanderesse a en effet constaté que la mise en œuvre de ce procédé de réjuvenation permettait d'obtenir un catalyseur d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage avec des performances catalytiques améliorées par rapport au catalyseur régénéré.

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

- Sans être lié à aucune théorie, il semble que lorsque la quantité de composé organique introduite dans le catalyseur régénéré est optimisée premièrement par rapport aux métaux
- 25 déjà présents dans le catalyseur régénéré, et deuxièmement par rapport à la quantité de métaux du groupe VIB et du groupe VIII introduite via la solution d'imprégnation, le tout couplé avec un simple séchage sans calcination ultérieure, ceci permet d'observer une augmentation de l'activité catalytique qui n'est pas prévisible.

La réjuvenation en présence d'une quantité précise de composé organique par rapport aux métaux déjà présents dans le catalyseur et par rapport aux métaux introduits par la solution d'imprégnation semble permettre une bonne dissolution et redistribution des phases métalliques, afin de récupérer une dispersion proche du catalyseur frais, et ceci en ajoutant
5 que très peu de métaux de la phase active.

L'augmentation de l'activité catalytique est plus particulièrement visible, lorsque, en plus de l'optimisation de la quantité de composé organique ajoutée, le rapport molaire métal du groupe VIII sur métal du groupe VIB dans la solution d'imprégnation de l'étape b) est compris entre 0,1 et 0,5 mol/mol, et est de préférence identique au rapport métal du groupe VIII sur
10 métal du groupe VIB déjà présents sur le catalyseur régénéré.

Ainsi, selon une variante, le rapport molaire métal du groupe VIII sur métal du groupe VIB dans la solution d'imprégnation de l'étape b) est compris entre 0,1 et 0,5 mol/mol.

Selon une variante, le rapport molaire métal du groupe VIII sur métal du groupe VIB du catalyseur régénéré est compris entre 0,1 et 0,5 mol/mol.

15 Selon une variante, le rapport molaire métal du groupe VIII sur métal du groupe VIB dans la solution d'imprégnation de l'étape b) est identique au rapport molaire métal du groupe VIII sur métal du groupe VIB du catalyseur régénéré.

Selon une variante, la teneur en composé organique introduite dans la solution d'imprégnation est comprise entre 6 et 16 % poids de composé organique par rapport au
20 poids du catalyseur régénéré.

Selon une variante, le rapport molaire du composé organique sur la somme des métaux du groupe VIB et du groupe VIII présents dans ladite solution est compris entre 1 et 4 mol/mol.

Selon une variante, le composé organique est choisi parmi un composé organique contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre.

25 Selon cette variante, le composé organique est choisi parmi un composé comportant une ou plusieurs fonctions chimiques choisies parmi une fonction carboxylique, alcool, thiol, thioéther, sulfone, sulfoxyde, éther, aldéhyde, cétone, ester, carbonate, amine, nitrile, imide, oxime, urée, amide, ou un composé incluant un cycle furanique ou encore un sucre.

Selon cette variante, le composé organique est choisi parmi la γ -valérolactone, la 2-acétylbutyrolactone, le triéthylèneglycol, le diéthylèneglycol, l'éthylèneglycol, l'acide éthylènediaminetétra-acétique (EDTA), l'acide maléique, l'acide malonique, l'acide citrique, l'acide acétique, l'acide oxalique, l'acide malique, l'acide gluconique, le glucose, le fructose, le saccharose, le sorbitol, le xylitol, l'acide γ -cétovalérique, un succinate de dialkyle C1-C4 et plus particulièrement le succinate de diméthyle, le diméthylformamide, la 1-méthyl-2-pyrrolidinone, le carbonate de propylène, le 3-oxobutanoate de 2-méthoxyéthyle, la bicine, la tricine, le 2-furaldéhyde (aussi connu sous le nom furfural), le 5-hydroxyméthylfurfural, le 2-acétylfurane, le 5-méthyl-2-furaldéhyde, l'acide ascorbique, le lactate de butyle, le lactate d'éthyle, le butyryllactate de butyle, le 3-hydroxybutanoate d'éthyle, le 3-éthoxypropanoate d'éthyle, l'acétate de 2-éthoxyéthyle, l'acétate de 2-butoxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, la 1-vinyl-2-pyrrolidinone, la 1,3-diméthyl-2-imidazolidinone, le 1,5-pentanediol, la 1-(2-hydroxyéthyl)-2-pyrrolidinone, la 1-(2-hydroxyéthyl)-2,5-pyrrolidinedione, la 5-méthyl-2(3H)-furanone, la 1-méthyl-2-pipéridinone, l'acide 4-aminobutanoïque, le glycolate de butyle, le 2-mercaptopropanoate d'éthyle, le 4-oxopentanoate d'éthyle, le maléate de diéthyle, le maléate de diméthyle, le fumarate de diméthyle, le fumarate de diéthyle, l'adipate de diméthyle et le 3-oxoglutarate de diméthyle.

Selon une variante, le catalyseur au moins partiellement utilisé contient du phosphore, la teneur totale en phosphore étant comprise entre 0,1 et 20% poids exprimée en P_2O_5 par rapport au poids du catalyseur.

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

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

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

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

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

Définitions

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

Les teneurs en métaux du groupe VIII, du groupe VIB et du phosphore sont mesurées par fluorescence X.

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

La teneur en carbone et soufre dans le catalyseur au moins partiellement utilisé ou régénéré est mesurée par analyse élémentaire selon la norme ASTM D 5373.

20 Description de l'invention

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

Catalyseur frais

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

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

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

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

Les teneurs en métal du groupe VIB, en métal du groupe VIII et optionnellement en phosphore dans le catalyseur frais sont sensiblement identiques aux teneurs du catalyseur au moins partiellement utilisé décrites ci-dessous, en faisant abstraction du coke et des autres impuretés dans le catalyseur au moins partiellement utilisé.

Le catalyseur frais peut comprendre en outre au moins un composé organique contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre avant sulfuration. De tels additifs sont connus. En particulier, le catalyseur frais peut comprendre au moins un des composés organiques décrit ci-dessous (l'étape b). La teneur en composé(s) organique(s) contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre sur le catalyseur frais est comprise entre 1 et 30 % poids, de 5 de préférence entre 1,5 et 25% poids, et de manière plus préférée entre 2 et 20 % poids par rapport au poids du catalyseur frais.

Catalyseur au moins partiellement utilisé

Au cours du procédé d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage de coupes hydrocarbonées, du coke et du soufre ainsi que d'autres contaminants issus de la charge tels que le silicium, 10 l'arsenic et des métaux se forment et/ou se déposent sur le catalyseur et transforment le catalyseur frais en un catalyseur au moins partiellement utilisé.

On entend par un catalyseur au moins partiellement utilisé un catalyseur qui sort d'un procédé d'hydrotraitement effectué dans les conditions telles que décrites ci-dessous et qui n'a pas 15 subi de traitement thermique sous un gaz contenant de l'air ou de l'oxygène à une température supérieure à 200°C (souvent aussi appelée étape de régénération). Il peut avoir subi un déshuilage.

Le catalyseur au moins partiellement utilisé est composé du support d'oxyde et de la phase active formée d'au moins un métal du groupe VIB et d'au moins un métal du groupe VIII et 20 optionnellement du phosphore du catalyseur frais, ainsi que du coke, du soufre et optionnellement d'autres contaminants issus de la charge tels que le silicium, l'arsenic et des métaux. Lorsque le catalyseur frais comprenait un composé organique avant son utilisation, celui-ci n'est en règle générale plus présent dans le catalyseur au moins partiellement utilisé.

La phase active du catalyseur au moins partiellement utilisé comprend au moins un métal du 25 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. Le métal du groupe VIII présent dans la phase active du catalyseur est préférentiellement choisi parmi le cobalt, le nickel et le mélange de ces deux éléments. La phase active du catalyseur est choisie de préférence dans le groupe formé par la combinaison des éléments

nickel-molybdène, cobalt-molybdène, nickel-tungstène, nickel-molybdène-tungstène et nickel-cobalt-molybdène, et de manière très préférée la phase active est constituée de cobalt et de molybdène, de nickel et de molybdène, de nickel et de tungstène ou d'une combinaison nickel-molybdène-tungstène. De manière particulièrement préférée, la phase
5 active est constituée de cobalt et de molybdène.

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

La teneur en métal du groupe VIB est comprise entre 1 et 40 % poids, de préférence entre 2 et 35 % poids, et de manière plus préférée entre 10 et 30 % poids, et de manière particulièrement préférée comprise entre supérieure à 20 et 30 % poids, exprimée en oxyde de métal du groupe VIB par rapport au poids du catalyseur au moins partiellement utilisé.
15 Lorsque le métal est le molybdène ou le tungstène, la teneur en métal s'exprime en MoO₃ et WO₃ respectivement.

Le rapport molaire métal du groupe VIII sur métal du groupe VIB du catalyseur au moins partiellement utilisé est généralement compris entre 0,1 et 0,5 mol/mol, de préférence compris entre 0,15 et 0,48 mol/mol, et de manière particulièrement préférée compris entre 0,2 et 0,45
20 mol/mol.

Optionnellement, le catalyseur au moins partiellement utilisé peut présenter en outre une teneur en phosphore généralement comprise entre 0,1 et 20% poids exprimée en P₂O₅ par rapport au poids du catalyseur, de préférence comprise entre 0,2 et 15% poids, de manière très préférée comprise entre 0,3 et 11% poids. Par exemple, le phosphore présent dans le
25 catalyseur est combiné avec le métal du groupe VIB et éventuellement avec également le métal du groupe VIII sous la forme d'hétéropolyanions.

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

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

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

De préférence, le support d'oxyde comprend de l'alumine, et de préférence de l'alumine
10 extrudée. De préférence, l'alumine est l'alumine gamma.

Le support d'alumine dans le catalyseur frais présente avantageusement un volume poreux total compris entre 0,1 et 1,5 cm³.g⁻¹, de préférence entre 0,4 et 1,1 cm³.g⁻¹. Le volume poreux total est mesuré par porosimétrie au mercure selon la norme ASTM D4284 avec un angle de mouillage de 140°, telle que décrite dans l'ouvrage Rouquerol F. ; Rouquerol J. ;
15 Singh K. « Adsorption by Powders & Porous Solids : Principle, methodology and applications », Academic Press, 1999, par exemple au moyen d'un appareil modèle Autopore III™ de la marque Micromeritics™.

La surface spécifique du support d'alumine dans le catalyseur frais est avantageusement comprise entre 5 et 400 m².g⁻¹, de préférence entre 100 et 350 m².g⁻¹, de manière plus
20 préférée entre 200 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, méthode décrite dans le même ouvrage cité ci-dessus.

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

Les sources de silicium sont bien connues de l'Homme du métier. On peut citer à titre d'exemple l'acide silicique, la silice sous forme de poudre ou sous forme colloïdale (sol de silice), le tétraéthylorthosilicate Si(OEt)₄.

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

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

Le support 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 du support. Dans ce cas, toutes les sources de zéolithe et toutes les méthodes de préparations 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 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.

De manière préférée, le catalyseur au moins partiellement utilisé se caractérise par une surface spécifique comprise entre 5 et 350 m²/g, de préférence comprise entre 10 et 300 m²/g, de préférence comprise entre 40 et 280 m²/g, de manière très préférée comprise entre 50 et 250 m²/g. La surface spécifique est déterminée dans la présente invention par la méthode B.E.T selon la norme ASTM D3663, telle que décrite dans l'ouvrage *Rouquerol F.; Rouquerol J.; Singh K. « Adsorption by Powders & Porous Solids: Principle, methodology and applications », Academic Press, 1999*, par exemple au moyen d'un appareil modèle Autopore III™ de la marque Micromeritics™.

Le volume poreux du catalyseur au moins partiellement utilisé est généralement compris entre 0,1 cm³/g et 1,5 cm³/g, de préférence compris entre 0,3 cm³/g et 1,1 cm³/g. Le volume poreux total est mesuré par porosimétrie au mercure selon la norme ASTM D4284 avec un angle de mouillage de 140°, telle que décrite dans le même ouvrage.

Le catalyseur au moins partiellement utilisé peut également contenir du coke, du soufre et optionnellement d'autres contaminants issus de la charge tels que le silicium, l'arsenic et des métaux.

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

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

Le catalyseur au moins partiellement utilisé peut contenir du soufre à une teneur généralement comprise entre 1 et 15 % poids exprimée en élément soufre, de préférence comprise entre 2 et 12 %, et de manière très préférée comprise entre 4 et 10 % poids par rapport au poids du catalyseur au moins partiellement utilisé.

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

De préférence, la teneur en silicium (outre celui éventuellement présent par la silice du support) est inférieure à 2% poids et de manière très préférée inférieure à 1% poids par rapport au poids du catalyseur au moins partiellement utilisé.

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

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

Régénération (étape a)

Le procédé de réjuvenation selon l'invention du catalyseur au moins partiellement utilisé comprend une étape d'élimination du coke et du soufre (étape de régénération). En effet, selon l'étape a) du procédé selon l'invention, on régénère le catalyseur au moins
5 partiellement utilisé dans un flux de gaz contenant de l'oxygène à une température comprise entre 300°C et 550°C de manière à obtenir un catalyseur régénéré.

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

L'étape a) de régénération est de préférence précédée d'une étape de déshuilage. L'étape de déshuilage comprend généralement la mise en contact du catalyseur au moins partiellement utilisé avec un courant de gaz inerte (c'est-à-dire essentiellement exempt
15 d'oxygène), par exemple dans une atmosphère d'azote ou analogue, à une température comprise entre 300°C et 400°C, de préférence comprise entre 300°C et 350°C. Le débit de gaz inerte en termes de débit par unité de volume du catalyseur est de 5 à 150 NL.L⁻¹.h⁻¹ pendant 3 à 7 heures.

En variante, l'étape de déshuilage peut être réalisée par des hydrocarbures légers, par
20 traitement à la vapeur ou tout autre procédé analogue.

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

L'étape a) de régénération est généralement effectuée dans un flux de gaz contenant de
25 l'oxygène, généralement de l'air. La teneur en eau est généralement comprise entre 0 et 50% poids. Le débit de gaz en termes de débit par unité de volume du catalyseur au moins partiellement utilisé est de préférence de 20 à 2000 NL.L⁻¹.h⁻¹, plus préférablement de 30 à 1000 NL.L⁻¹.h⁻¹, et de manière particulièrement préférée de 40 à 500 NL.L⁻¹.h⁻¹. La durée de la régénération est de préférence de 2 heures ou plus, plus préférablement de 2,5 heures ou

plus, et de manière particulièrement préférée de 3 heures ou plus. La régénération du catalyseur au moins partiellement usé est généralement réalisée à une température comprise entre 300°C et 550°C, de préférence comprise entre 320 et 520°C, de manière préférée comprise entre 400 et 510°C, et de manière particulièrement préférée comprise
5 entre 420°C et 500°C.

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

Les teneurs en métal du groupe VIB, en métal du groupe VIII et optionnellement en phosphore dans le catalyseur régénéré sont généralement sensiblement identiques aux teneurs du catalyseur au moins partiellement usé (en faisant abstraction du coke et des autres impuretés dans le catalyseur au moins partiellement usé) et aux teneurs du catalyseur
15 frais dont il est issu. On peut observer une légère perte de phase active (généralement inférieure à 10%poids) due à la régénération que l'Homme du métier peut aisément déterminer.

Le catalyseur régénéré se caractérise par une surface spécifique comprise entre 5 et 350 m²/g, de préférence comprise entre 10 et 300 m²/g, de préférence comprise entre 40 et 280
20 m²/g, de manière très préférée comprise entre 50 et 250 m²/g.

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

Le catalyseur régénéré obtenu dans l'étape a) de régénération contient du carbone résiduel à une teneur inférieure à 2% poids exprimée en élément carbone, de préférence comprise
25 entre 0,1% et inférieure à 2% poids, préférentiellement comprise entre 0,1% et 1% poids, et de manière particulièrement préférée comprise entre 0,1% et 0,5% poids par rapport au poids du catalyseur régénéré. Le catalyseur régénéré peut aussi ne pas contenir de carbone résiduel.

On notera que le terme "carbone résiduel" dans la présente demande signifie du carbone (coke) restant dans le catalyseur régénéré après régénération du catalyseur d'hydrotraitement usé. Cette teneur en carbone résiduel dans le catalyseur d'hydrotraitement régénéré est mesurée par analyse élémentaire selon la norme ASTM D 5373.

- 5 Le catalyseur régénéré peut contenir du soufre résiduel à une teneur inférieure à 5 % poids, de préférence comprise entre 0,1% et 3 % poids, préférentiellement comprise entre 0,1% et 2% poids, et de manière particulièrement préférée comprise entre 0,1% et 0,8% poids par rapport au poids du catalyseur régénéré. Le catalyseur régénéré peut aussi ne pas contenir de soufre résiduel. Cette teneur en soufre résiduel dans le catalyseur d'hydrotraitement
10 régénéré est mesurée par analyse élémentaire selon ASTM D5373.

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

15 Réjuvénation (étape b)

- Le procédé de réjuvénation selon l'invention comprend après l'étape a) de régénération une étape b) selon laquelle on met en contact ledit catalyseur régénéré avec une solution d'imprégnation consistant en un mélange d'eau, d'au moins un précurseur d'un métal du groupe VIB, d'au moins un précurseur d'un métal du groupe VIII et d'au moins un composé
20 organique,

- la teneur en composé organique introduite dans la solution d'imprégnation étant comprise entre 6 et 21 % poids de composé organique par rapport au poids du catalyseur régénéré, la teneur en métal du groupe VIB introduite dans la solution d'imprégnation étant comprise entre 1 et 5 % poids exprimée en oxyde de métal du groupe VIB par rapport au poids du
25 catalyseur régénéré,

- la teneur en métal du groupe VIII introduite dans la solution d'imprégnation étant comprise entre 0,2 et 1 % poids exprimée en oxyde de métal du groupe VIII par rapport au poids du catalyseur régénéré,

- le rapport molaire du composé organique sur la somme des métaux du groupe VIB et du
30 groupe VIII présents dans ladite solution étant compris entre 0,9 et 11 mol/mol.

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

5 L'imprégnation à l'équilibre (ou en excès), consiste à immerger le support ou le catalyseur dans un volume de solution (souvent largement) supérieur au volume poreux du support ou du catalyseur en maintenant le système sous agitation pour améliorer les échanges entre la solution et le support ou catalyseur. Un équilibre est finalement atteint après diffusion des différentes espèces dans les pores du support ou catalyseur. La maîtrise de la quantité d'éléments déposés est assurée par la mesure préalable d'une isotherme d'adsorption qui
10 relie la concentration des éléments à déposer contenus dans la solution à la quantité des éléments déposés sur le solide en équilibre avec cette solution.

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

L'étape b) peut être avantageusement effectuée par une ou plusieurs imprégnations en excès de solution ou de préférence par une ou plusieurs imprégnations à sec et de manière très préférée par une seule imprégnation à sec dudit catalyseur régénéré, à l'aide de ladite solution d'imprégnation.

20 Ladite solution d'imprégnation consiste en un mélange d'eau, d'au moins un précurseur d'un métal du groupe VIB, d'au moins un précurseur d'un métal du groupe VIII et d'au moins un composé organique.

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

ou d'une combinaison nickel-molybdène-tungstène. De manière particulièrement préférée, les métaux introduits sont le cobalt et de molybdène.

Le métal du groupe VIB introduit et/ou le métal du groupe VIII introduit peuvent être identiques ou non aux métaux déjà présents dans le catalyseur régénéré. De préférence, ils
5 sont identiques.

A titre d'exemple, parmi les sources de molybdène, on peut utiliser les oxydes et hydroxydes, les acides molybdiques et leurs sels en particulier les sels d'ammonium tels que le molybdate d'ammonium, l'heptamolybdate d'ammonium, l'acide phosphomolybdique ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$), et leurs sels, et éventuellement l'acide silicomolybdique ($\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$) et ses
10 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
15 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
20 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.
25 L'hydroxyde de cobalt et le carbonate de cobalt sont utilisés de manière préférée.

Les précurseurs de nickel qui peuvent être utilisés sont avantageusement choisis parmi les oxydes, les hydroxydes, les hydroxycarbonates, les carbonates et les nitrates, par exemple. L'hydroxyde de nickel et l'hydroxycarbonate de nickel sont utilisés de manière préférée.

La teneur en métal du groupe VIB introduite dans la solution d'imprégnation est comprise entre 1 et 5 % poids exprimée en oxyde de métal du groupe VIB, de préférence comprise entre 1,5 et 4 % poids, et de manière encore plus préférée comprise entre 2 et 3,5 % poids par rapport au poids du catalyseur régénéré.

- 5 Le rapport molaire du métal du groupe VIB ajouté par métal du groupe VIB déjà présent dans le catalyseur régénéré est ainsi compris entre 0,05 et 0,25 mol/mol, de préférence compris entre 0,08 et 0,21 mol/mol, et de manière encore plus préférée compris entre 0,11 et 0,18 mol/mol.

- 10 La teneur en métal du groupe VIII introduite dans la solution d'imprégnation est comprise entre 0,2 et 1 % poids exprimée en oxyde de métal du groupe VIII, de préférence comprise entre 0,3 et 0,8 % poids, et de manière encore plus préférée comprise entre 0,4 et 0,7 % poids par rapport au poids du catalyseur régénéré.

- Le rapport molaire du métal du groupe VIII ajouté par métal du groupe VIII déjà présent dans le catalyseur régénéré est ainsi compris entre 0,05 et 0,25 mol/mol, de préférence compris
15 entre 0,08 et 0,21 mol/mol, et de manière encore plus préférée compris entre 0,11 et 0,18 mol/mol.

- Le rapport molaire métal du groupe VIII sur métal du groupe VIB dans la solution d'imprégnation de l'étape b) est généralement compris entre 0,1 et à 0,5 mol/mol, de préférence compris entre 0,15 et 0,48 mol/mol, et de manière particulièrement préférée
20 compris entre 0,2 et 0,45 mol/mol.

De manière particulièrement préférée, le rapport molaire métal du groupe VIII sur métal du groupe VIB dans ladite solution est identique au rapport molaire métal du groupe VIII sur métal du groupe VIB dudit catalyseur régénéré.

- En effet, l'augmentation de l'activité catalytique est particulièrement observable, lorsque le
25 rapport molaire métal du groupe VIII sur métal du groupe VIB dans la solution d'imprégnation de l'étape b) est compris entre 0,1 et 0,5 mol/mol, et est de préférence identique au rapport métal du groupe VIII sur métal du groupe VIB déjà présent sur le catalyseur régénéré.

Le composé organique introduit dans la solution d'imprégnation de l'étape b) est un composé organique contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre. Le composé organique

est un composé organique permettant d'augmenter la dispersion de la phase active qu'elle soit déjà présente dans le catalyseur régénéré ou introduite via la solution d'imprégnation, menant ainsi à un catalyseur plus actif.

Généralement, le composé organique est choisi parmi un composé comportant une ou
5 plusieurs fonctions chimiques choisies parmi une fonction carboxylique, alcool, thiol, thioéther, sulfone, sulfoxyde, éther, aldéhyde, cétone, ester, carbonate, amine, nitrile, imide, oxime, urée et amide, ou un composé incluant un cycle furanique ou encore un sucre.

Le composé organique contenant de l'oxygène peut être l'un ou plusieurs choisis parmi les composés comportant une ou plusieurs fonctions chimiques choisies parmi une fonction
10 carboxylique, alcool, éther, aldéhyde, cétone, ester ou carbonate ou un composé incluant un cycle furanique ou encore un sucre. On entend ici par un composé organique contenant de l'oxygène un composé ne comportant pas d'autre hétéroatome. A titre d'exemple, le composé organique contenant de l'oxygène peut être l'un ou plusieurs choisis dans le groupe constitué par l'éthylèneglycol, le diéthylèneglycol, le triéthylèneglycol, un
15 polyéthylèneglycol (avec un poids moléculaire compris entre 200 et 1500 g/mol), le propylèneglycol, le 2-butoxyéthanol, 2-(2-butoxyéthoxy)éthanol, 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol, le triéthylèneglycoldiméthyléther, le glycérol, l'acétophénone, la 2,4-pentanedione, la pentanone, l'acide acétique, l'acide oxalique, l'acide maléique, l'acide malique, l'acide malonique, l'acide oxalique, l'acide gluconique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide γ -
20 cétovalérique, un succinate de dialcyle C1-C4 et plus particulièrement le succinate de diméthyle, l'acétoacétate de méthyle, l'acétoacétate d'éthyle, le 3-oxobutanoate de 2-méthoxyéthyle, le 3-oxobutanoate de 2-méthacryloyloxyéthyle, le dibenzofurane, un éther couronne, l'acide orthophtalique, le glucose, le fructose, le saccharose, le sorbitol, le xylitol, la γ -valérolactone, la 2-acétylbutyrolactone, le carbonate de propylène, le 2-furaldéhyde
25 (aussi connu sous le nom furfural), le 5-hydroxyméthylfurfural (aussi connu sous le nom 5-(hydroxyméthyl)-2-furaldéhyde ou 5-HMF), le 2-acétylfurane, le 5-méthyl-2-furaldéhyde, le 2-furoate de méthyle, l'alcool furfurylique (aussi connu sous le nom furfuranol), l'acétate de furfuryle, l'acide ascorbique, le lactate de butyle, le lactate d'éthyle, le butyryllactate de butyle, le 3-hydroxybutanoate d'éthyle, le 3-éthoxypropanoate d'éthyle, le 3-
30 méthoxypropanoate de méthyle, l'acétate de 2-éthoxyéthyle, l'acétate de 2-butoxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, le 1,5-pentanediol, le 3-

méthyl-1,5-pentanediol, le 1,5-hexanediol, le 3-éthyl-1,5-pentanediol, le 2,4-diéthyl-1,5-pentanediol, la 5-méthyl-2(3H)-furanone, le glycolate de butyle, le 4-oxo-pentanoate d'éthyle, le maléate de diéthyle, le maléate de diméthyle, le fumarate de diméthyle, le fumarate de diéthyle, l'adipate de diméthyle, le 3-oxoglutarate de diméthyle, le tartrate de diméthyle, le tartrate de diéthyle, le tartrate de diisopropyle, le tartrate de di-tert-butyle, le malate de diméthyle, le malate de diéthyle, le malate de diisopropyle et le malate de dibutyle.

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

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

Le composé organique contenant du soufre peut être l'un ou plusieurs choisis parmi les composés comportant une ou plusieurs fonctions chimiques choisies parmi une fonction

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

De préférence, le composé organique contient de l'oxygène, de manière préférée il est choisi parmi la γ -valérolactone, la 2-acétylbutyrolactone, le triéthylèneglycol, le diéthylèneglycol, l'éthylèneglycol, l'acide éthylènediaminetétra-acétique (EDTA), l'acide maléique, l'acide malonique, l'acide citrique, l'acide acétique, l'acide oxalique, l'acide malique, l'acide gluconique, le glucose, le fructose, le saccharose, le sorbitol, le xylitol, l'acide γ -cétovalérique, un succinate de dialkyle C1-C4 et plus particulièrement le succinate de diméthyle, le diméthylformamide, la 1-méthyl-2-pyrrolidinone, le carbonate de propylène, le 3-oxobutanoate de 2-méthoxyéthyle, la bicine, la tricine, le 2-furaldéhyde (aussi connu sous le nom furfural), le 5-hydroxyméthylfurfural (aussi connu sous le nom 5-(hydroxyméthyl)-2-furaldéhyde ou 5-HMF), le 2-acétylfurane, le 5-méthyl-2-furaldéhyde, l'acide ascorbique, le lactate de butyle, le lactate d'éthyle, le butyryllactate de butyle, le 3-hydroxybutanoate d'éthyle, le 3-éthoxypropanoate d'éthyle, l'acétate de 2-éthoxyéthyle, l'acétate de 2-butoxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, la 1-vinyl-2-pyrrolidinone, la 1,3-diméthyl-2-imidazolidinone, le 1,5-pentanediol, la 1-(2-hydroxyéthyl)-2-pyrrolidinone, la 1-(2-hydroxyéthyl)-2,5-pyrrolidinedione, la 5-méthyl-2(3H)-furanone, la 1-méthyl-2-pipéridinone, l'acide 4-aminobutanoïque, le glycolate de butyle, le 2-mercaptopropanoate d'éthyle, le 4-oxopentanoate d'éthyle, le maléate de diéthyle, le maléate de diméthyle, le fumarate de diméthyle, le fumarate de diéthyle, l'adipate de diméthyle et le 3-oxoglutarate de diméthyle.

De manière particulièrement préférée, le composé organique est choisi parmi l'acide maléique, l'acide malonique, l'acide citrique, l'acide acétique, l'acide oxalique, l'acide malique, l'acide gluconique, l'acide γ -cétovalérique, le 5-hydroxyméthylfurfural (aussi connu sous le nom 5-(hydroxyméthyl)-2-furaldéhyde ou 5-HMF), le fructose et le lactate de butyle.

Il est important que la teneur en composé organique introduite dans la solution d'imprégnation soit comprise entre 6 et 21 % poids de composé organique, de préférence

comprise entre 6 et 18 % poids, et de manière particulièrement préférée comprise entre 6 et 16% poids par rapport au poids du catalyseur régénéré. C'est en effet la quantité de composé organique optimisée premièrement par rapport aux métaux déjà présents dans le catalyseur régénéré, et deuxièmement par rapport à la quantité de métaux du groupe VIB et du groupe VIII introduite via la solution d'imprégnation qui permet d'observer une activité catalytique du catalyseur réjuvené proche de celle du catalyseur frais.

Ainsi, le composé organique est introduit dans ladite solution d'imprégnation de l'étape b) dans une quantité correspondant à un rapport molaire composé organique dans ladite solution par métal/métaux du groupe VIB présent en solution compris entre 1 à 15 mol/mol, de préférence compris entre 1,1 à 10 mol/mol, de manière préférée compris entre 1,2 et 8 mol/mol et de manière très préférée compris entre 1,3 et 6 mol/mol.

De même, le composé organique est introduit dans ladite solution d'imprégnation de l'étape b) dans une quantité correspondant à un rapport molaire composé organique dans ladite solution par métal/métaux du groupe VIII présent en solution compris entre 3 à 40 mol/mol, de préférence compris entre 3,1 à 25 mol/mol, de manière préférée compris entre 3,3 et 20 mol/mol et de manière très préférée, compris entre 3,5 et 15 mol/mol.

Lorsque plusieurs composés organiques sont présents, le rapport molaire de tous les composés organiques (donc de la somme des composés organiques) doit répondre aux rapports molaires précités.

Il est également important que les teneurs en composé organique et en métal du groupe VIB et VIII soient introduits dans la solution d'imprégnation de telle manière que le rapport molaire du composé organique sur la somme des métaux du groupe VIB et du groupe VIII présents dans ladite solution soit compris entre 0,9 et 11 mol/mol, de préférence compris entre 1 et 4 mol/mol.

C'est en effet l'introduction d'une quantité précise de composé organique par rapport aux métaux déjà présents dans le catalyseur et par rapport aux métaux introduits par la solution d'imprégnation qui semble permettre une bonne dissolution et redistribution des phases métalliques afin de récupérer une dispersion proche du catalyseur frais, et ceci en ajoutant que très peu de métaux de la phase active.

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

5 Toute étape de maturation est avantageusement réalisée à pression atmosphérique, dans une atmosphère saturée en eau et à une température comprise entre 17°C et 50°C, et de préférence à température ambiante. Généralement une durée de maturation comprise entre dix minutes et quarante-huit heures, de préférence comprise entre trente minutes et quinze heures et de manière particulièrement préférée entre trente minutes et six heures, est suffisante.

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

15 Séchage (étape c)

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

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

L'étape de séchage peut être effectuée par toute technique connue de l'Homme du métier. Elle est avantageusement effectuée à pression atmosphérique ou à pression réduite. De manière préférée, cette étape est réalisée à pression atmosphérique. Elle est
25 avantageusement effectuée en lit traversé en utilisant de l'air ou tout autre gaz chaud. De manière préférée, lorsque le séchage est effectué en lit fixe, le gaz utilisé est soit l'air, soit un gaz inerte comme l'argon ou l'azote. De manière très préférée, le séchage est réalisé en lit traversé en présence d'azote et/ou d'air. De préférence, l'étape de séchage a une durée

comprise entre 5 minutes et 4 heures, de préférence entre 30 minutes et 4 heures et de manière très préférée entre 1 heure et 3 heures.

Le séchage est conduit de manière à conserver de préférence au moins 30 poids % du composé organique introduit lors d'une étape d'imprégnation, de préférence cette quantité
5 est supérieure à 50% poids et de manière encore plus préférée, supérieure à 70 % poids, calculée sur la base du carbone restant sur le catalyseur réjuvené.

Il est important de souligner que le catalyseur réjuvené ne subit pas de calcination après l'introduction des métaux et du composé organique lors de l'étape b) afin de préserver au maximum le composé organique dans le catalyseur. On entend ici par calcination un
10 traitement thermique sous un gaz contenant de l'air ou de l'oxygène à une température supérieure ou égale à 200°C.

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

15 Catalyseur réjuvené

Le catalyseur réjuvené est composé du support d'oxyde et de la phase active formée d'au moins un métal du groupe VIB et d'au moins un métal du groupe VIII, du composé organique et optionnellement du phosphore.

La teneur totale en métal du groupe VIII (présent dans le catalyseur régénéré et introduit par imprégnation lors de l'étape b) est comprise entre 1 et 10,5 % poids exprimée en oxyde de
20 métal du groupe VIII par rapport au poids du catalyseur réjuvené, de préférence comprise entre 1,7 et 9,5 % poids, de préférence comprise entre 2,2 et 8,5 % poids.

La teneur totale en métal du groupe VIB (présent dans le catalyseur régénéré et introduit par imprégnation lors de l'étape b) est comprise entre 5 et 42,5 % poids exprimée en oxyde de
25 métal du groupe VIB par rapport au poids du catalyseur réjuvené, de préférence comprise entre 8 et 38 % poids, de manière très préférée comprise entre 11 et 33 % poids, et de manière particulièrement préférée comprise entre 20,8 et 33 % poids.

Le rapport molaire métal du groupe VIII sur métal du groupe VIB du catalyseur réjuvéné est généralement compris entre 0,1 et inférieure à 0,5 mol/mol, de préférence compris entre 0,15 et 0,48 mol/mol, et de manière particulièrement préférée compris entre 0,2 et 0,45 mol/mol. De manière particulièrement préférée, le rapport molaire métal du groupe VIII sur
5 métal du groupe VIB du catalyseur réjuvéné est identique au rapport molaire métal du groupe VIII sur métal du groupe VIB dudit catalyseur régénéré.

La teneur en composé organique sur le catalyseur réjuvéné est comprise entre 6 et 21 % poids, de préférence entre 6 et 18% poids, et de manière plus préférée entre 6 et 16% poids par rapport au poids du catalyseur régénéré.

10 La teneur totale en phosphore (éventuellement déjà présent dans le catalyseur régénéré) dans le catalyseur réjuvéné est généralement comprise entre 0,1 et 20% poids exprimée en P_2O_5 , de préférence comprise entre 0,2 et 15% poids, de manière très préférée comprise entre 0,3 et 11% poids par rapport au poids de catalyseur réjuvéné.

Le catalyseur réjuvéné se caractérise par une surface spécifique comprise entre 5 et 350
15 m^2/g , de préférence comprise entre 10 et 300 m^2/g , de préférence comprise entre 40 et 280 m^2/g , de manière très préférée comprise entre 50 et 250 m^2/g . Le volume poreux du catalyseur réjuvéné est généralement compris entre 0,1 cm^3/g et 1,5 cm^3/g , de préférence compris entre 0,3 cm^3/g et 1,1 cm^3/g .

Sulfuration (étape optionnelle)

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

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

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

Procédé d'hydrotraitement et/ou hydrocraquage

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

15

Lorsque le procédé d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage de coupes hydrocarbonée est effectué en présence d'un catalyseur réjuvené et d'un catalyseur frais ou régénéré en plusieurs réacteurs en série du type lit fixe ou du type lit bouillonnant, un réacteur peut comprendre un catalyseur réjuvené alors qu'un autre réacteur peut comprendre un catalyseur frais ou régénéré, ou un mélange d'un catalyseur réjuvené et d'un catalyseur frais et/ou régénéré, et ceci dans n'importe quel ordre. On peut prévoir un dispositif d'élimination de l'H₂S de l'effluent issu du premier réacteur d'hydrodésulfuration avant de traiter ledit effluent dans le deuxième réacteur d'hydrodésulfuration. Dans ces cas, les conditions opératoires sont celles décrites ci-dessous et peuvent être identiques ou non dans les différents réacteurs.

20

25

Le catalyseur réjuvené et ayant de préférence préalablement subi une étape de sulfuration est avantageusement utilisé pour les réactions d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage de charges hydrocarbonées telles que les coupes pétrolières, les coupes issues du charbon ou les hydrocarbures produits à partir du gaz naturel, éventuellement en mélanges ou encore à

partir d'une coupe hydrocarbonée issue de la biomasse et plus particulièrement pour les réactions d'hydrogénation, d'hydrodézazotation, d'hydrodésaromatisation, d'hydrodésulfuration, d'hydrodéoxygénation, d'hydrodémétallation ou d'hydroconversion de charges hydrocarbonées.

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

Les charges employées dans le procédé d'hydrotraitement sont par exemple des essences, des gazoles, des gazoles sous vide, des résidus atmosphériques, des résidus sous vide, des distillats atmosphériques, des distillats sous vide, des fuels lourds, des huiles, des cires et des paraffines, des huiles usagées, des résidus ou des bruts désasphaltés, des charges
15 provenant des procédés de conversions thermiques ou catalytiques, des charges lignocellulosiques ou plus généralement des charges issues de la biomasse, prises seules ou en mélange. Les charges qui sont traitées, et en particulier celles citées ci-dessus, contiennent généralement des hétéroatomes tels que le soufre, l'oxygène et l'azote et, pour les charges lourdes, elles contiennent le plus souvent également des métaux.

- 20 Les conditions opératoires utilisées dans les procédés mettant en œuvre les réactions d'hydrotraitement de charges hydrocarbonées décrites ci-dessus sont généralement les suivantes : la température est avantageusement comprise entre 180 et 450°C, et de préférence entre 250 et 440°C, la pression est avantageusement comprise entre 0,5 et 30 MPa, et de préférence entre 1 et 18 MPa, la vitesse volumique horaire est avantageusement
25 comprise entre 0,1 et 20 h⁻¹ et de préférence entre 0,2 et 5 h⁻¹, et le rapport hydrogène/charge exprimé en volume d'hydrogène, mesuré dans les conditions normales de température et pression, par volume de charge liquide est avantageusement compris entre 50 à 5000 L/L et de préférence 80 à 2000 L/L.

Selon un premier mode d'utilisation, ledit procédé d'hydrotraitement est un procédé
30 d'hydrotraitement, et notamment d'hydrodésulfuration (HDS) d'une coupe gazole réalisé en

présence d'au moins un catalyseur réjuvené selon l'invention. Ledit procédé d'hydrotraitement vise à éliminer les composés soufrés présents dans ladite coupe gazole de façon à atteindre les normes environnementales en vigueur, à savoir une teneur en soufre autorisée jusqu'à 10 ppm poids. Il permet aussi de réduire les teneurs en aromatiques et en azote de la coupe gazole à hydrotraiter.

Ladite coupe gazole à hydrotraiter contient généralement de 0,02 à 5,0 % poids de soufre. Elle est avantageusement issue de la distillation directe (ou gazole straight run selon la terminologie anglo-saxonne), d'une unité de cokéfaction (coking selon la terminologie anglo-saxonne), d'une unité de viscoréduction (visbreaking selon la terminologie anglo-saxonne), d'une unité de vapocraquage (steam cracking selon la terminologie anglo-saxonne), d'une unité d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage de charges plus lourdes et/ou d'une unité de craquage catalytique (Fluid Catalytic Cracking selon la terminologie anglo-saxonne). Ladite coupe gazole présente préférentiellement au moins 90% des composés dont la température d'ébullition est comprise entre 250°C et 400°C à pression atmosphérique (ASTM D2887).

Le procédé d'hydrotraitement de ladite coupe gazole est mis en œuvre dans les conditions opératoires suivantes : une température comprise entre 200 et 400°C, préférentiellement entre 300 et 380°C, une pression totale comprise entre 2 MPa et 10 MPa et plus préférentiellement entre 3 MPa et 8 MPa avec un ratio volume d'hydrogène par volume de charge hydrocarbonée, exprimé en volume d'hydrogène, mesuré dans les conditions normales de température et pression, par volume de charge liquide, compris entre 100 et 600 L/L et plus préférentiellement entre 200 et 400 L/L et une vitesse volumique horaire (VVH) comprise entre 0,5 et 10 h⁻¹, préférentiellement entre 0,7 et 8 h⁻¹. La VVH correspond à l'inverse du temps de contact exprimée en heure et est définie par le rapport du débit volumique de charge hydrocarbonée liquide par le volume de catalyseur chargé dans l'unité réactionnelle mettant en œuvre le procédé d'hydrotraitement selon l'invention. L'unité réactionnelle mettant en œuvre le procédé d'hydrotraitement de ladite coupe gazole est préférentiellement opérée en lit fixe, en lit mobile ou en lit bouillonnant, de préférence en lit fixe.

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

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

Des charges très variées peuvent être traitées par les procédés d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage de distillats sous vide décrits ci-dessus. Généralement elles contiennent au moins 20% volume et souvent au moins 80% volume de composés bouillant au-dessus de 340°C à pression atmosphérique (ASTM D6352). La charge peut être par exemple des distillats sous vide ainsi que des charges provenant d'unités d'extraction d'aromatiques des bases d'huile lubrifiante ou issues du déparaffinage au solvant des bases d'huile lubrifiante, et/ou d'huiles désasphaltées, ou encore la charge peut être une huile désasphaltée ou des paraffines issues du procédé Fischer-Tropsch ou encore tout mélange des charges précédemment citées. En général, les charges ont un point d'ébullition T5 supérieur à 340°C à pression atmosphérique, et mieux encore supérieur à 370°C à pression atmosphérique, c'est à dire que 95% des composés présents dans la charge ont un point d'ébullition supérieur à 340°C, et mieux encore supérieur à 370°C. La teneur en azote des charges traitées dans les procédés selon l'invention est usuellement supérieure à 200 ppm poids, de préférence comprise entre 500 et 10 000 ppm poids. La teneur en soufre des charges traitées dans les procédés selon l'invention est usuellement comprise entre 0,01 et 5,0 % poids. La charge peut éventuellement contenir des métaux (par exemple le nickel et vanadium). La teneur en asphaltènes est généralement inférieure à 3 000 ppm poids.

Le catalyseur réjuvené est généralement mis en contact, en présence d'hydrogène, avec les charges décrites précédemment, à une température supérieure à 200°C, souvent comprise entre 250°C et 480°C, avantageusement comprise entre 320°C et 450°C, de préférence entre 330°C et 435°C, sous une pression supérieure à 1 MPa, souvent comprise entre 2 et 25 MPa, de manière préférée entre 3 et 20 MPa, la vitesse volumique étant comprise

- entre 0,1 et 20,0 h⁻¹ et de préférence 0,1-6,0 h⁻¹, de préférence, 0,2-3,0 h⁻¹, et la quantité d'hydrogène introduite est telle que le rapport volumique litre d'hydrogène/litre d'hydrocarbure, exprimé en volume d'hydrogène, mesuré dans les conditions normales de température et pression, par volume de charge liquide, soit compris entre 80 et 5 000 L/L et
- 5 le plus souvent entre 100 et 2 000 L/L. Ces conditions opératoires utilisées dans les procédés selon l'invention permettent généralement d'atteindre des conversions par passe, en produits ayant des points d'ébullition inférieurs à 340°C à pression atmosphérique, et mieux inférieurs à 370°C à pression atmosphérique, supérieures à 15% et de manière encore plus préférée comprises entre 20 et 95%.
- 10 Les procédés d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage de distillats sous vide mettant en œuvre les catalyseurs réjuvenés selon l'invention couvrent les domaines de pression et de conversion allant de l'hydrocraquage doux à l'hydrocraquage haute pression. On entend par hydrocraquage doux, un hydrocraquage conduisant à des conversions modérées, généralement inférieures à 40%, et fonctionnant à basse pression, généralement entre 2
- 15 MPa et 6 MPa.

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

20 catalyseur d'hydrosaffinage situé en amont du catalyseur réjuvené.

Selon un troisième mode d'utilisation, ledit procédé d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage est avantageusement mis en œuvre comme prétraitement dans un procédé de craquage catalytique à lit fluidisé (ou procédé FCC pour Fluid Catalytic Cracking selon la terminologie anglo-saxonne). Les conditions opératoires du prétraitement en termes de gamme de

25 température, pression, taux de recyclage d'hydrogène, vitesse volumique horaire sont généralement identiques à celles décrites ci-dessus pour les procédés d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage de distillats sous vide. Le procédé FCC peut être exécuté de manière classique connue des Hommes du métier dans les conditions adéquates de craquage en vue de produire des produits hydrocarbonés de plus faible poids moléculaire. On trouvera par

exemple une description sommaire du craquage catalytique dans ULLMANS
ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY VOLUME A 18, 1991, pages 61 à 64.

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

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

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

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

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

Les exemples qui suivent démontrent le gain d'activité important par rapport au catalyseur
régénéré des catalyseurs réjuvenés préparés selon le procédé selon l'invention.

Exemples

Exemple 1 : Obtention du catalyseur régénéré C1

Un catalyseur d'hydrotraitement a été utilisé en raffinerie pendant 2 ans sur une unité d'hydrodésulfuration de gazole. Le catalyseur usé contient du cobalt, du molybdène, du phosphore dont les teneurs en équivalent oxydes sont 4,1% CoO, 20,5%MoO₃ et 5,6% P₂O₅, (en faisant abstraction du carbone et du soufre) supportés sur une alumine gamma et 13% pds de carbone et 8,5% de soufre. Après une étape de déshuilage le catalyseur subit une régénération sous atmosphère oxydante à 500°C. On obtient le catalyseur régénéré C1 qui contient les mêmes teneurs en cobalt, molybdène et phosphore. Le ratio molaire Co/Mo dans le catalyseur régénéré est ainsi de 0,38 mol/mol. Le volume de rétention en eau du catalyseur C1 est de 0,4 ml/g.

Exemple 2 : Préparation du catalyseur C2 conforme à l'invention

Le catalyseur C2 est préparé à partir du catalyseur régénéré C1 sur lequel on imprègne à sec une solution aqueuse contenant de l'acide malique, de l'hydroxyde de cobalt et de l'oxyde de molybdène, de façon à obtenir des ratios molaires de métaux ajoutés par rapport au catalyseur régénéré de 0,13 à la fois pour le cobalt et le molybdène et le ratio molaire acide malique ajouté / (Mo+Co) en solution de 3,4, soit 2,7%pds de MoO₃, 0,5%pds de CoO et 12%pds d'acide malique ajoutés par rapport au catalyseur régénéré. Le ratio Co/Mo dans la solution d'imprégnation est de 0,38 mol/mol et le ratio Co/Mo sur le catalyseur réjuvéné est également de 0,38 mol/mol. Après une maturation de 3h, le catalyseur est séché à 120°C pendant 2h.

Exemple 3 : Préparation du catalyseurs C3 non-conforme à l'invention

Le catalyseur C3 est obtenu en calcinant sous air le catalyseur C2 de l'exemple 2 à 500°C pendant 2h.

Exemple 4 : Préparation du catalyseur C4 non-conforme à l'invention

Le catalyseur C4 est préparé à partir du catalyseur régénéré C1 sur lequel on imprègne à sec une solution aqueuse contenant uniquement de l'acide malique, de façon à ajouter 12%pds d'acide malique par rapport au catalyseur régénéré. Après une maturation de 3h, le catalyseur est séché à 120°C pendant 2h.

Exemple 5 : Préparation du catalyseur C5 non-conforme à l'invention

Le catalyseur C5 est préparé à partir du catalyseur régénéré C1 sur lequel on imprègne à sec une solution aqueuse contenant du nitrate de cobalt et de l'heptamolybdate d'ammonium, de façon à obtenir des ratios molaires de métaux ajoutés par rapport au catalyseur régénéré de 0,13 à la fois pour le cobalt et le molybdène, soit 2,7%pds de MoO₃ et 0,5%pds de CoO ajoutés par rapport au catalyseur régénéré. Après une maturation de 3h, le catalyseur est séché à 120°C pendant 2h.

Exemple 6 : Préparation du catalyseur C6 non-conforme à l'invention

Le catalyseur C6 est préparé à partir du catalyseur régénéré C1 sur lequel on imprègne à sec une solution aqueuse contenant de l'acide malique, de l'hydroxyde de cobalt et de l'oxyde de molybdène, de façon à obtenir des ratios molaires de métaux ajoutés par rapport au catalyseur régénéré de 0,13 à la fois pour le cobalt et le molybdène et le ratio molaire acide malique ajouté / (Mo+Co) en solution de 0,9, soit 2,7%pds de MoO₃, 0,5%pds de CoO et 3%pds d'acide malique ajoutés par rapport au catalyseur régénéré. Après une maturation de 3h, le catalyseur est séché à 120°C pendant 2h.

Exemple 7 : Préparation du catalyseur C7 non-conforme à l'invention

Le catalyseur C7 est préparé à partir du catalyseur régénéré C1 sur lequel on imprègne à sec une solution aqueuse contenant de l'acide malique, de l'hydroxyde de cobalt et de l'oxyde de molybdène, de façon à obtenir des ratios molaires de métaux ajoutés par rapport au catalyseur régénéré de 0,03 à la fois pour le cobalt et le molybdène et le ratio molaire acide malique ajouté / (Mo+Co) en solution de 17,6, soit 0,5%pds de MoO₃, 0,1%pds de CoO et 12% d'acide malique ajoutés par rapport au catalyseur régénéré. Après une maturation de 3h, le catalyseur est séché à 120°C pendant 2h.

Exemple 8 : Préparation du catalyseur C8 non-conforme à l'invention

Le catalyseur C8 est préparé à partir du catalyseur régénéré C1 sur lequel on imprègne à sec une solution aqueuse contenant de l'acide malique, de l'hydroxyde de cobalt et de l'oxyde de molybdène, de façon à obtenir des ratios molaires de métaux ajoutés par rapport au catalyseur régénéré de 0,76 et 0,13 pour respectivement le cobalt et le molybdène, et le ratio molaire acide malique ajouté / (Mo+Co) en solution de 1,5, soit 2,7%pds de MoO₃, 3,1%pds de CoO et 12% d'acide malique ajoutés par rapport au catalyseur régénéré. Le ratio Co/Mo dans la solution d'imprégnation est de 2,3 et le ratio Co/Mo sur le catalyseur réjuvéné est de 0,6. Après une maturation de 3h, le catalyseur est séché à 120°C pendant 2h.

Exemple 9 : Préparation du catalyseur C9 conforme à l'invention

Le catalyseur C9 est préparé à partir du catalyseur régénéré C1 sur lequel on imprègne à sec une solution aqueuse contenant de l'acide malique, de l'hydroxyde de cobalt et de l'oxyde de molybdène, de façon à obtenir des ratios molaires de métaux ajoutés par rapport au catalyseur régénéré de 0,03 et 0,13 pour respectivement le cobalt et le molybdène, et le ratio molaire acide malique ajouté / (Mo+Co) en solution de 4,3, soit 2,7%pds de MoO₃, 0,13 %pds de CoO et 12% d'acide malique ajoutés par rapport au catalyseur régénéré. Le ratio Co/Mo dans la solution d'imprégnation est de 0,1 et le ratio Co/Mo sur le catalyseur est de 0,35. Après une maturation de 3h, le catalyseur est séché à 120°C pendant 2h.

20 Exemple 10 : Evaluation en hydrodésulfuration (HDS) de gazole des catalyseurs C2 et C9 (conformes à l'invention) et C3 à C8 (non-conformes à l'invention)

Les catalyseurs C2 et C9 (conformes à l'invention) et C3 à C8 (non-conformes à l'invention) ont été testés en hydrodésulfuration de gazole. Le catalyseur régénéré C1 a également été testé et sert de référence.

25 Les caractéristiques de la charge gazole utilisée sont les suivantes : densité à 15 °C = 0,8522 g/cm³, teneur en soufre = 1,44 % en poids.

Distillation Simulée (ASTM D2887) :

- PI : 155 °C
- 10 % : 247 °C
- 50 % : 315 °C
- 5 90 % : 392 °C
- PF : 444 °C

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

- Les catalyseurs sont préalablement sulfurés in situ à 350°C dans le réacteur sous pression
- 10 au moyen du gazole du test auquel est additionné 2% en poids de diméthylsulfure.

Les tests d'hydrodésulfuration ont été conduits dans les conditions opératoires suivantes : une pression totale de 7 MPa, un volume de catalyseur de 30 cm³, une température de 330 à 360°C, avec un débit d'hydrogène de 24 l/h et avec un débit de charge de 60 cm³/h.

- Les performances catalytiques des catalyseurs testés sont données dans le Tableau 1. Elles
- 15 sont exprimées en degrés Celsius par rapport au catalyseur C1 régénéré choisi comme référence : elles correspondent à l'écart de température à appliquer pour atteindre 50 ppm de soufre dans l'effluent. Une valeur négative signifie que la cible de teneur en soufre est atteinte pour une température plus basse et qu'il y a donc un gain d'activité.

Tableau 1

Catalyseur	Solution de réjuvénation, Traitement Thermique	Ajout métaux (% poids) ajouté par rapport au catalyseur régénéré et ratio Co/Mo dans la solution de réjuvénation	Ajout AM* (% poids) par rapport au catalyseur régénéré	Delta T(°C) /régénéré
Référence C1	- (régénéré)	-	-	0,0
Invention C2	CoMo + AM Séché	+2,7% poids MoO ₃ , Co/Mo 0,38	12% poids	-8,9
Comparatif C3	CoMo + AM Calciné	+2.7% poids MoO ₃ , Co/Mo 0,38	12% poids	-2,7
Comparatif C4	AM seul Séché	-	12% poids	-5,8
Comparatif C5	CoMo seul Séché	+2.7% poids MoO ₃ , Co/Mo 0,38	-	-1,8
Comparatif C6	CoMo + AM basse teneur AM séché	+2.7% poids MoO ₃ , Co/Mo 0,38	3% poids	-3,1
Comparatif C7	CoMo+ AM basses teneurs métaux séché	+0.5% poids MoO ₃ , Co/Mo 0,38	12% poids	-6,8
Comparatif C8	CoMo+AM avec Co/Mo solution > 0,5 séché	+2.7% poids MoO ₃ , Co/Mo 2,1	12% poids	-6,1
Invention C9	CoMo + AM Co/Mo solution ≠ Co/Mo catalyseur régénéré Séché	+2,7% poids MoO ₃ , Co/Mo 0,1	12% poids	-8,3

*AM= acide malique

Le catalyseur C2 (selon l'invention) présente une activité améliorée par rapport à un catalyseur simplement régénéré (catalyseur C1) ou un catalyseur étant réjuvené avec une solution selon l'invention mais ayant été calciné après réjuvenation (catalyseur C3).

5 Le catalyseur C2 (selon l'invention) présente également une activité améliorée par rapport à un catalyseur ne contenant que les métaux ou le composé organique dans la solution d'imprégnation (catalyseurs C4 et C5).

La comparaison des activités des catalyseurs C6 et C7 (non-conformes) avec celle du catalyseur C2 (selon l'invention) montre que l'optimisation de la quantité de composé organique introduite dans le catalyseur régénéré ainsi que l'optimisation de la quantité de
10 métaux du groupe VIB et du groupe VIII introduite permet d'observer une augmentation de l'activité catalytique.

La comparaison de l'activité du catalyseur C9 (selon l'invention) avec celle du catalyseur C2 (selon l'invention) montre que cette augmentation est particulièrement visible lorsque le rapport molaire métal du groupe VIII sur métal du groupe VIB dans la solution d'imprégnation
15 est identique au rapport métal du groupe VIII sur métal du groupe VIB déjà présents sur le catalyseur régénéré (ratio Co/Mo = 0,38 mol/mol dans les deux cas pour le catalyseur C2).

REVENDEICATIONS

1. Procédé de réjuvenation d'un catalyseur d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage au moins partiellement usé, ledit catalyseur au moins partiellement usé comprenant au moins un métal du groupe VIB, au moins un métal du groupe VIII, un support d'oxyde, et
5 optionnellement du phosphore, le catalyseur au moins partiellement usé ayant une teneur en métal du groupe VIB comprise entre 1 et 40 % poids exprimée en oxyde dudit métal du groupe VIB par rapport au poids du catalyseur et une teneur en métal du groupe VIII comprise entre 1 et 10% poids exprimée en oxyde dudit métal du groupe VIII par rapport au poids du catalyseur, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :
 - 10 a) on régénère le catalyseur au moins partiellement usé dans un flux de gaz contenant de l'oxygène à une température comprise entre 300°C et 550°C de manière à obtenir un catalyseur régénéré,
 - b) puis on met en contact ledit catalyseur régénéré avec une solution d'imprégnation consistant en un mélange d'eau, d'au moins un précurseur d'un métal du groupe VIB,
15 d'au moins un précurseur d'un métal du groupe VIII et d'au moins un composé organique,
la teneur en composé organique introduite dans la solution d'imprégnation étant comprise entre 6 et 21 % poids de composé organique par rapport au poids du catalyseur régénéré,
20 la teneur en métal du groupe VIB introduite dans la solution d'imprégnation étant comprise entre 1 et 5 % poids exprimée en oxyde de métal du groupe VIB par rapport au poids du catalyseur régénéré,
la teneur en métal du groupe VIII introduite dans la solution d'imprégnation étant comprise entre 0,2 et 1 % poids exprimée en oxyde de métal du groupe VIII par
25 rapport au poids du catalyseur régénéré,
le rapport molaire du composé organique sur la somme des métaux du groupe VIB et du groupe VIII présents dans ladite solution étant compris entre 0,9 et 11 mol/mol,
 - c) puis on effectue une étape de séchage à une température inférieure à 200°C sans le calciner ultérieurement, de manière à obtenir un catalyseur réjuvené.

2. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel le rapport molaire métal du groupe VIII sur métal du groupe VIB dans la solution d'imprégnation de l'étape b) est compris entre 0,1 et 0,5 mol/mol.
3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le rapport molaire
5 métal du groupe VIII sur métal du groupe VIB du catalyseur régénéré est compris entre 0,1 et 0,5 mol/mol.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le rapport molaire métal du groupe VIII sur métal du groupe VIB dans la solution d'imprégnation de l'étape b) est identique au rapport molaire métal du groupe VIII sur métal du groupe VIB du
10 catalyseur régénéré.
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la teneur en composé organique introduite dans la solution d'imprégnation est comprise entre 6 et 16 % poids de composé organique par rapport au poids du catalyseur régénéré.
6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le rapport molaire du
15 composé organique sur la somme des métaux du groupe VIB et du groupe VIII présents dans ladite solution est compris entre 1 et 4 mol/mol.
7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le composé organique est choisi parmi un composé organique contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre.
- 20 8. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel le composé organique est choisi parmi un composé comportant une ou plusieurs fonctions chimiques choisies parmi une fonction carboxylique, alcool, thiol, thioéther, sulfone, sulfoxyde, éther, aldéhyde, cétone, ester, carbonate, amine, nitrile, imide, oxime, urée, amide, ou un composé incluant un cycle furanique ou encore un sucre.

9. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel le composé organique est choisi parmi la γ -valérolactone, la 2-acétylbutyrolactone, le triéthylèneglycol, le diéthylèneglycol, l'éthylèneglycol, l'acide éthylènediaminetétra-acétique (EDTA), l'acide maléique, l'acide malonique, l'acide citrique, l'acide acétique, l'acide oxalique, l'acide malique, l'acide gluconique, le glucose, le fructose, le saccharose, le sorbitol, le xylitol, l'acide γ -cétovalérique, un succinate de dialkyle C1-C4 et plus particulièrement le succinate de diméthyle, le diméthylformamide, la 1-méthyl-2-pyrrolidinone, le carbonate de propylène, le 3-oxobutanoate de 2-méthoxyéthyle, la bicine, la tricine, le 2-furaldéhyde (aussi connu sous le nom furfural), le 5-hydroxyméthylfurfural, le 2-acétylfurane, le 5-méthyl-2-furaldéhyde, l'acide ascorbique, le lactate de butyle, le lactate d'éthyle, le butyryllactate de butyle, le 3-hydroxybutanoate d'éthyle, le 3-éthoxypropanoate d'éthyle, l'acétate de 2-éthoxyéthyle, l'acétate de 2-butoxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, la 1-vinyl-2-pyrrolidinone, la 1,3-diméthyl-2-imidazolidinone, le 1,5-pentanediol, la 1-(2-hydroxyéthyl)-2-pyrrolidinone, la 1-(2-hydroxyéthyl)-2,5-pyrrolidinedione, la 5-méthyl-2(3H)-furanone, la 1-méthyl-2-pipéridinone, l'acide 4-aminobutanoïque, le glycolate de butyle, le 2-mercaptopropanoate d'éthyle, le 4-oxopentanoate d'éthyle, le maléate de diéthyle, le maléate de diméthyle, le fumarate de diméthyle, le fumarate de diéthyle, l'adipate de diméthyle et le 3-oxoglutarate de diméthyle.
10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le catalyseur au moins partiellement utilisé contient du phosphore, la teneur totale en phosphore étant comprise entre 0,1 et 20% poids exprimée en P_2O_5 par rapport au poids du catalyseur.
11. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le support d'oxyde est choisi parmi les alumines, la silice, les silices alumine ou encore les oxydes de titane ou de magnésium utilisés seul ou en mélange avec l'alumine ou la silice alumine.
12. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'étape de régénération est précédée d'une étape de déshuilage qui comprend la mise en contact d'un catalyseur au moins partiellement utilisé issu d'un procédé d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage avec un courant de gaz inerte à une température comprise entre 300°C et 400°C.

13. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le catalyseur réjuvené est soumis à une étape de sulfuration après l'étape c).
14. Utilisation du catalyseur obtenu selon le procédé selon l'une des revendications 1 à 13 dans un procédé d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage de coupes hydrocarbonées.