

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
COURBEVOIE

①1 N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**3 138 053**

②1 N° d'enregistrement national : **22 07550**

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : **B 01 J 29/90 (2022.01), B 01 J 38/12, C 10 G 45/04, B 01 J 23/90**

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

**A1**

⑫② Date de dépôt : 22.07.22.

⑫③ Priorité :

⑫④ Date de mise à la disposition du public de la demande : 26.01.24 Bulletin 24/04.

⑫⑤ Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑫⑥ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : IFP Energies nouvelles EPIC — FR.

⑦② Inventeur(s) : DUBREUIL Anne-Claire et GUICHARD Bertrand.

⑦③ Titulaire(s) : IFP Energies nouvelles EPIC.

⑦④ Mandataire(s) :

⑤④ Procédé de régénération comprenant une étape de régénération, une étape de réjuvenation et une étape de calcination d'un catalyseur d'hydrocraquage à base de zéolithe et son utilisation dans un procédé d'hydrocraquage.

⑤⑦ La présente invention concerne un procédé de régénération d'un catalyseur au moins partiellement usé issu d'un procédé d'hydrocraquage, ledit catalyseur au moins partiellement usé étant issu d'un catalyseur frais comprenant au moins un métal du groupe VIII, au moins un métal du groupe VIB, et un support comprenant au moins une zéolithe, ledit procédé comprend au moins les étapes suivantes :

a) une étape de régénération dans laquelle le catalyseur au moins partiellement usé est soumis à un traitement thermique et/ou hydrothermal en présence d'un gaz contenant de l'oxygène à une température comprise entre 350°C et 460°C de manière à obtenir un catalyseur régénéré,

b) une étape de réjuvenation du catalyseur régénéré issu de l'étape a) par mise en contact de celui-ci avec un composé organique ou inorganique, acide ou basique,

c) une étape de calcination du catalyseur issu de l'étape b) à une température supérieure à 300°C, éventuellement en présence d'eau, pour obtenir un catalyseur réjuvené calciné.

FR 3 138 053 - A1



## **Description**

### **Titre de l'invention : Procédé de régénération comprenant une étape de régénération, une étape de réjuvenation et une étape de calcination d'un catalyseur d'hydrocraquage à base de zéolithe et son utilisation dans un procédé d'hydrocraquage.**

#### **Domaine de l'invention**

[0001] L'invention concerne un procédé de régénération d'un catalyseur d'hydrocraquage comprenant au moins deux étapes dont une étape de traitement thermique et/ou hydrothermal, une étape de modification chimique et l'utilisation du catalyseur réjuvené dans le domaine de l'hydrocraquage. La présente invention concerne également le catalyseur réjuvené obtenu par le procédé de régénération selon l'invention.

#### **Technique antérieure**

[0002] L'hydrocraquage de coupes pétrolières lourdes est un procédé clé du raffinage qui permet de produire, à partir de charges lourdes excédentaires et peu valorisables, les fractions plus légères telles que essences, carburateurs et gazoles légers que recherche le raffineur pour adapter sa production à la demande. Certains procédés d'hydrocraquage permettent d'obtenir également un résidu fortement purifié pouvant constituer d'excellentes bases pour huiles ou une charge valorisable facilement dans une unité de craquage catalytique par exemple. Un des effluents particulièrement ciblés par le procédé d'hydrocraquage est le distillat moyen (fraction qui contient la coupe gazole et la coupe kérosène), mais l'essence produite peut aussi être valorisée en particulier pour alimenter des voies de production d'intermédiaires pétrochimiques selon qu'on intègre au complexe une installation de réformage catalytique ou de vapo-craquage. Un autre avantage de l'hydrocraquage est que la mise en œuvre de fonctions hydrogénantes fortes permet l'obtention d'effluents dont les qualités produits sont très attractives en tant que bases carburant. On citera notamment les indices de cétane des gazoles obtenus qui sont parmi les meilleurs du marché, en particulier du fait des conditions d'obtention dans lesquelles le procédé est mis en œuvre et qui induit un degré d'hydrogénation des aromatiques très fort. On peut également citer l'indice de viscosité de l'huile non convertie qui sera particulièrement intéressante pour les motoristes.

[0003] Les catalyseurs d'hydrocraquage sont généralement classés sur la base de la nature de leur fonction acide, en particulier les catalyseurs comprenant une fonction acide amorphe de type silice-alumine et les catalyseurs comprenant une fonction craquante zéolithique telle que la zéolithe Y ou la zéolithe beta, voire un mélange de plusieurs

zéolithes.

- [0004] Les catalyseurs d'hydrocraquage sont également classés en fonction du produit majoritaire obtenu lors de leur utilisation dans un procédé d'hydrocraquage, les deux produits principaux étant les distillats moyens et le naphta. On entend par « coupe naphta » ou « naphta », la fraction pétrolière ayant un point d'ébullition inférieur à la coupe distillats moyens. La coupe distillats moyens présente généralement un point de coupe compris entre 150 °C et 370 °C pour maximiser la production de kérosène et de gazole. Néanmoins, dans le cas de procédé orienté spécifiquement à la production de naphta par exemple, le point de coupe inférieur de la coupe distillats moyens peut être augmenté pour accroître les rendements en naphta. Dans ce but, la coupe naphta peut présenter des points d'ébullition compris entre celui des composés hydrocarbonés ayant 6 atomes de carbone par molécule (ou 68°C de point d'ébullition) jusqu'à 216°C et inclut la coupe essence. De même les points de coupe des distillats moyens sont susceptibles de varier pour augmenter les rendements tant que le produit reste aux spécifications en vigueur, elles-mêmes dépendantes de la zone géographique d'utilisation.
- [0005] Il est connu d'utiliser des catalyseurs à base de zéolithe de type FAU pour produire lesdites coupes légères, essences ou distillats moyens, plus valorisables. Ces solides acides sont le plus souvent utilisés mis en forme dans une matrice aluminique qui sert de liant. Le catalyseur, de type bifonctionnel, est alors obtenu après imprégnation et activation d'une phase métallique sur le précédent support mis en forme. En général il est communément admis que ces catalyseurs sont constitués d'un métal du groupe VIB choisi parmi le molybdène ou le tungstène et d'un métal du groupe VIII choisi parmi le cobalt ou le nickel.
- [0006] Ce type de catalyseur n'est généralement pas recyclé en boucle courte par le raffineur et le catalyseur est alors mis en décharge pour un recyclage séparé des différents constituants de ce dernier, avec en particulier des métaux repris par des filières métallurgiques. Néanmoins dans certains cas il peut être avantageux de procéder à une ou plusieurs étapes de retraitement du catalyseur en vue de son insertion dans un nouveau cycle catalytique d'une unité d'hydrocraquage. L'art antérieur existant pour se faire comprend les exemples ci-après.
- [0007] Le brevet US9266099 (Cosmo Oil) décrit un procédé de régénération de catalyseurs d'hydrocraquage, le catalyseur d'hydrocraquage étant constitué d'une zéolithe apportant la fonction acide et d'une phase métallique choisie dans les groupes VI et VIII et qui porte la fonction hydrogénante. Les catalyseurs usés issus du procédé précité contiennent généralement entre 0,05 et 1% poids de carbone et sont de préférence constitués de platine et de zéolithe USY avec une utilisation en hydrocraquage de cires de Fischer-Tropsch. Le procédé de régénération repose sur une étape préalable de lavage des résidus carbonés de charge présent dans la porosité avant une

combustion sous atmosphère oxydante du coke à température intermédiaire comprise entre 250 et 400°C avant un palier à une seconde température plus élevée comprise entre 350 et 550°C. Les exemples de ce brevet nous enseignent qu'il serait préférable de régénérer à une plus haute température, c'est-à-dire 450°C (exemple selon l'invention), plutôt que 430°C (exemple comparatif) si l'objectif est de préserver une haute activité et une haute sélectivité en hydrocraquage.

[0008] Le brevet FR2771950 (IFPEN) décrit un procédé de régénération d'un solide acide comprenant au moins un oxyde réfractaire et/ou au moins un tamis moléculaire, ayant été utilisé pour le traitement de charges hydrocarbonées. Pour ce faire, le solide usé est traité en température entre 320 et 550°C en présence d'un précurseur d'oxyde d'azote choisi parmi des anions nitrate ou nitrite, cations nitryl, nitrosyl ou NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, ou encore des composés organiques contenant une fonction nitro, nitroso, amino ou ammonium.

[0009] Le brevet FR2498477 (IFPEN) décrit un procédé de régénération d'un solide acide constitué également d'au moins un métal choisi parmi les groupes IB, IIB ou VIII. Pour ce faire, le solide usé est traité en température entre 300 et 600°C avant d'être traité à plus basse température en présence de 0,5% à 100% de vapeur d'eau, à moins de 200°C.

[0010] De manière générale les procédés de régénération ci-avant ne permettent néanmoins pas de recouvrer les performances du catalyseur dans le cas des solides d'hydrocraquage dits bifonctionnels et ils restent donc peu appliqués par les industriels qui leur préfèrent des catalyseurs frais.

[0011] Dans le cas des catalyseurs d'hydrotraitement, des solutions ont été trouvées pour contourner ce problème. L'ajout d'un composé organique sur les catalyseurs d'hydrotraitement c'est-à-dire sans fonction acide, zéolithe ou silice-alumine notamment, est ainsi bien exemplifié dans la littérature. Leur introduction permet d'améliorer leur activité, pour des catalyseurs qui ont été préparés par imprégnation suivie d'un séchage sans calcination ultérieure. Ces catalyseurs sont souvent appelés «catalyseurs séchés additivés». Afin de pallier au déficit d'activité hydrodésulfurante du catalyseur régénéré, l'Homme du métier peut ainsi avoir recours à un traitement supplémentaire dit de «réjuvenation». Le procédé de rejuvenation consiste à ré-imprégner le catalyseur régénéré avec une solution contenant des précurseurs métalliques en présence ou non d'additifs organiques ou inorganiques. Ces procédés dits de rejuvenation sont bien connus de l'Homme du métier dans le domaine des distillats moyens. De nombreux brevets tels que par exemple, US 7 906 447, US 8 722 558, US 7 956 000, US 7 820 579, FR 2 972 648, US2017/036202, WO12021387, WO12021388, WO12021389, US2010/0326889 ou encore CN102463127 proposent ainsi différentes méthodes pour procéder à la rejuvenation des catalyseurs d'hydrotraitement de distillats moyens.

- [0012] Le document US 7 956 000 notamment décrit un procédé de réjuvenation mettant en contact un catalyseur comprenant un oxyde de métal du groupe VIB et un oxyde de métal du groupe VIII avec un acide et un additif organique dont le point d'ébullition est compris entre 80 et 500°C et une solubilité dans l'eau d'au moins 5 grammes par litre (20°C, pression atmosphérique), éventuellement suivi 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.
- [0013] De manière analogue les documents WO12021387, WO12021388 décrivent 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 molécule polaire dont le moment dipolaire est de préférence supérieur à 0,45.
- [0014] Le document US2014076780 décrit la méthode d'obtention d'un catalyseur comprenant un support amorphe à base d'alumine, un succinate de dialkyle C1-C4, de l'acide citrique et éventuellement l'acide acétique, du phosphore et une fonction hydrodeshydrogénante comprenant au moins un élément du groupe VIII et au moins un élément du groupe VIB. Le procédé de préparation dudit catalyseur comprend l'imprégnation d'un précurseur catalytique qui peut être à l'état séché, calciné ou régénéré par une solution d'imprégnation comprenant au moins un succinate de dialkyle C1-C4 et l'acide citrique. Le document nous enseigne que ce traitement de réjuvenation permet notamment d'éliminer les phases cristallines réfractaires à la sulfuration qui sont générées au cours des traitements thermiques à haute température.
- [0015] Beaucoup moins de documents décrivent des procédés de réjuvenation tels que ceux proposés pour les catalyseurs d'hydrotraitement ci-avant, sans doute en raison de la complexité de mise en œuvre sur des catalyseurs bifonctionnels pour lesquels la fonction hydrogénante, mais aussi la fonction acide doivent être restaurées simultanément. Quelques documents sont néanmoins repris ci-après.
- [0016] Le brevet US5206194 (Union Oil Company) décrit un procédé de réjuvenation de catalyseurs d'hydrocraquage constitué d'une fonction acide choisie parmi une large liste de zéolithes dont des USY CBV720, CBV712 ou LZ-210 et une fonction hydrogénante apportée par un métal du groupe VIII choisi parmi le platine ou le palladium. Le catalyseur usé est constitué de 2 à 20% de carbone et régénéré avant d'être réactivé. Le catalyseur régénéré entre 510°C et 680°C contient moins de 1% poids de carbone et est réjuvené avec une solution constituée de sels d'ammonium, choisis de préférence parmi les nitrate, carbonate ou bicarbonate d'ammonium. Le catalyseur d'hydrocraquage obtenu est mis en œuvre dans des conditions telles que la teneur en azote équivalente est inférieure à moins de 200ppm. Les exemples du document nous enseignent assez clairement qu'une température de régénération optimale relativement

élevée, entre 540 et 590°C (respectivement entre 1000 et 1100°F), est nécessaire pour maximiser l'activité convertissante qu'il s'agisse d'une mise en œuvre dans la première étape d'hydrocraquage ou dans la seconde étape, mais dans aucun des cas, cette température ne permet d'atteindre une activité comparable à celle du catalyseur frais. L'étape de régénération permet d'améliorer les performances, mais comme avec une régénération seule, les enseignements nous conduisent à cibler une température de régénération élevée.

[0017] La demande de brevet US20130137913 (SHELL) décrit un procédé de régénération d'un catalyseur zéolithique qui est de préférence utilisé pour la transformation de composés oxygénés en oléfines d'au moins quatre atomes de carbone. La fonction acide des catalyseurs est apportée par une zéolithe 10MR. Le traitement de régénération consiste à traiter le catalyseur avec une solution acide constituée d'acide acétique, oxalique, ou tartrique, ou encore avec une solution ammoniacquée acidifiée constituée de divers acides inorganiques ou organiques choisis parmi HCl, HBr, HI, l'acide nitrique, l'acide sulfurique, ou l'acide para toluène sulphonique. De surcroît, le catalyseur usé peut être préalablement traité thermiquement en milieu oxydant avec, au choix, O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, SO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O, NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> à une température comprise entre 550 et 750°C, mais le traitement peut aussi intervenir avant l'étape de régénération avec l'acide organique. Les exemples de ce document nous enseignent qu'une régénération unique conduit à une très forte baisse d'activité et que la régénération améliore les performances, mais ne permet pas d'atteindre des conversions équivalentes à celles du catalyseur frais.

[0018] La demande de brevet US2018318822 (EXXON MOBIL) décrit un procédé de régénération et de régénération d'un catalyseur usé. Le catalyseur usé est de nature bifonctionnelle avec une zéolithe ou un mélange de plusieurs zéolithes et une phase métallique composée d'un métal du groupe VI et d'un métal du groupe VIII. Cette demande de brevet cible une utilisation en déparaffinage catalytique. Le catalyseur usé est d'abord régénéré sous air à une température comprise entre 370 et 710°C pour enlever le coke et obtenir un catalyseur calciné qui est ensuite mis en contact avec une solution contenant un agent complexant, avec un ratio molaire agent complexant par rapport aux métaux de 1,25 à 10. Enfin le catalyseur ainsi régénéré est uniquement séché à basse température. L'acide citrique est préféré et un glycol peut aussi être utilisé comme agent complexant, et éventuellement les deux peuvent être imprégnés en mélange. Encore une fois, quelles que soient les fonctions du catalyseur illustrées dans les exemples, l'HDS, l'HDN, l'amélioration du point de trouble, qui sont liées à l'activité isomérisante du catalyseur, les performances du catalyseur régénéré à 540°C sont en retrait par rapport à celles du catalyseur frais et une régénération conduit à une amélioration, mais qui reste insuffisante pour revenir aux performances du catalyseur

frais.

- [0019] Il apparaît alors qu'aucune solution technique suffisamment attractive n'existe pour permettre la régénération et/ou la réjuvenation d'un catalyseur d'hydrocraquage bifonctionnel constitué d'une phase métallique à base de métaux de groupe VI et du groupe VIII et d'une phase acide constituée d'au moins une zéolithe. Les exemples de la littérature font généralement état d'une activité catalytique ou d'un rendement insuffisant. D'autre part, aucune information n'est fournie sur les performances en hydrogénation des catalyseurs régénérés qui seraient obtenues, mais sur la base des enseignements établis dans le domaine des catalyseurs d'hydrotraitement, il paraît évident qu'une forte dégradation des qualités produits telles que l'indice de cétane du gazole, devrait être subie si l'on régénère à haute température, c'est-à-dire au-delà d'une valeur de 460°C et ce, quand bien même, on procéderait à la réjuvenation du catalyseur d'hydrocraquage après une première étape de régénération qui serait conduite à une haute température, comme mentionné ci-avant.
- [0020] L'objectif de la présente invention est donc de proposer un procédé de régénération qui conduise au moins à maintenir voire améliorer vis-à-vis du catalyseur frais correspondant, les activités convertissantes et/ou les propriétés hydrogénantes des catalyseurs d'hydrocraquage à base de métaux du groupe VIII et du groupe VI, ainsi que d'une zéolithe, lesdits catalyseurs ayant été préalablement désactivés au cours d'un cycle de fonctionnement dans des réactions d'hydrocraquage. En particulier, l'invention s'adresse au traitement de catalyseurs usés dans des procédés d'hydrocraquage de charges hydrocarbonées de toute origine (fossile et/ou végétale et/ou animale et/ou issue de plastique) présentant au moins 2% poids de coke et dont la perte d'activité subie est d'au moins 7°C par rapport au catalyseur frais, à un niveau de conversion cible défini préalablement par le raffineur (et typiquement compris entre 60% et 90% de conversion de la charge hydrocarbonée à traiter).
- [0021] La demanderesse a en effet constaté que de manière surprenante, contrairement aux enseignements récurrents de l'art antérieur, la mise en œuvre d'un procédé de régénération d'un catalyseur d'hydrocraquage usé comprenant au moins un métal du groupe VIII, au moins un métal du groupe VIB et au moins une fonction acide, à une température suffisamment basse, c'est-à-dire inférieure à 460°C, couplée à l'application d'un traitement de réjuvenation chimique et à une étape de calcination permet d'obtenir un catalyseur d'hydrocraquage avec des performances catalytiques améliorées par rapport aux catalyseurs régénérés à des températures plus élevées, qu'ils soient uniquement régénérés ou qu'ils aient ensuite subi un quelconque traitement de réjuvenation. De façon surprenante et sans y voir une quelconque explication, la demanderesse a constaté que l'étape de calcination permet d'améliorer les performances catalytiques des catalyseurs réjuvenés.

## Résumé de l'invention

- [0022] L'invention concerne un procédé de régénération d'un catalyseur au moins partiellement usé issu d'un procédé d'hydrocraquage, ledit catalyseur au moins partiellement usé étant issu d'un catalyseur frais comprenant au moins un métal du groupe VIII, au moins un métal du groupe VIB, et un support comprenant au moins une zéolithe,
- [0023] ledit procédé comprend au moins les étapes suivantes :
- a) une étape de régénération dans laquelle le catalyseur au moins partiellement usé est soumis à un traitement thermique et/ou hydrothermal en présence d'un gaz contenant de l'oxygène à une température comprise entre 350°C et 460°C de manière à obtenir un catalyseur régénéré,
- [0024] b) une étape de réjuvenation du catalyseur régénéré issu de l'étape a) par mise en contact de celui-ci avec un composé organique ou inorganique, acide ou basique,
- [0025] c) une étape de calcination du catalyseur issu de l'étape b) à une température supérieure à 300°C, éventuellement en présence d'eau, pour obtenir un catalyseur réjuvené calciné
- [0026] Le procédé peut également avantageusement comprendre une étape de séchage du catalyseur issu de l'étape b) à une température inférieure à 200°C avant l'étape de calcination c).
- [0027] Un avantage de l'invention est de fournir un procédé de régénération en au moins trois étapes, dont la première étape de régénération est opérée à basse température, permettant d'obtenir un catalyseur d'hydrocraquage régénéré et réjuvené avec des performances catalytiques améliorées par rapport aux catalyseurs de l'art antérieur, régénérés à des températures plus élevées qu'ils soient uniquement régénérés ou qu'ils aient ensuite subi un quelconque traitement de réjuvenation.
- [0028] Un autre avantage de l'invention est de fournir un procédé de régénération d'un catalyseur d'hydrocraquage en au moins trois étapes permettant au moins de maintenir vis-à-vis du catalyseur frais correspondant, les activités convertissantes et/ou les propriétés hydrogénantes dudit catalyseur.
- [0029] On entend ici par « maintien de l'activité », un écart de température à appliquer pour obtenir une conversion cible d'une charge hydrocarbonée, typiquement un distillat sous vide qui soit minimal voire nul par rapport au catalyseur frais et maximal par rapport au catalyseur usé. On entend également par « maintien des performances HDN, HDA et indirectement de l'indice de cétane » le fait de disposer d'un catalyseur régénéré qui présente les performances les plus proches possibles de celles du catalyseur frais et donc les meilleures possibles par rapport au catalyseur usé.
- [0030] Sans être lié à aucune théorie, il semble que contrairement aux catalyseurs

d'hydrotraitement composés uniquement d'oxydes amorphes sans fonction acide zéolithique dans leur support, les catalyseurs d'hydrocraquage forment assez peu de phase cristalline réfractaire à la sulfuration telles que le NiMoO<sub>4</sub> à des températures basses de régénération, ce qui permet d'améliorer l'efficacité d'une étape consécutive de traitement par régénération avec un composé chimique quelle que soit sa nature et conduit ainsi à maximiser les performances du catalyseur obtenu selon le procédé de l'invention.

- [0031] Un autre avantage avec l'étape de régénération de la présente invention est aussi de limiter les quantités de produits chimiques à mettre en jeu. Autrement dit, il semble que la mise en contact d'un catalyseur d'hydrocraquage contenant une zéolithe avec une faible quantité d'un composé organique ou inorganique, acide ou basique, (faible teneur en composé ou faible rapport composé sur métaux), conduite à d'excellents résultats catalytiques tant du point de vue de l'activité convertissante que des rendements et des qualités des produits formés en lien avec la fonction hydrogénante des catalyseurs. Il existe donc une synergie positive de la mise en contact d'un composé organique ou inorganique, acide ou basique, dans l'étape de régénération de la présente invention avec la formulation catalytique contenant une zéolithe puisque ce résultat n'est pas obtenu à notre connaissance en l'absence de zéolithe dans la formulation.
- [0032] Sans être lié à aucune théorie, la régénération en présence de composé organique ou inorganique, acide ou basique dans des proportions faibles, semble permettre une bonne dissolution et redistribution des phases métalliques qui sont au moins partiellement cristallisées sur le catalyseur préalablement régénéré afin de récupérer une dispersion proche de celle du catalyseur frais, mais aussi la conservation des propriétés de la phase acide favorables à l'activité et au rendement des réactions d'hydrocraquage. Ces traitements permettent donc de s'approcher de l'activité du catalyseur frais, tout en conférant d'excellentes propriétés aux produits d'hydrocraquage usuellement recherchés par le raffineur, l'essence, le gazole, le kérosène ou encore l'huile non convertie.
- [0033] Un autre avantage de la présente invention est donc de fournir un procédé de régénération en au moins trois étapes économiquement attractif et environnementalement durable pour les industriels. Ce résultat semble spécifique aux catalyseurs d'hydrocraquage préparés à base de métaux non nobles tels que le nickel, le cobalt, le molybdène ou le tungstène.
- [0034] La présente invention concerne également l'utilisation du catalyseur régénéré préparé selon le procédé de l'invention dans un procédé d'hydrocraquage de coupes hydrocarbonées.
- [0035] La présente invention concerne également le catalyseur régénéré obtenu par le

procédé de régénération selon l'invention.

[0036] Techniques de caractérisation

[0037] 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, 81ème édition, 2000-2001). Par exemple, le groupe VIII selon la classification CAS correspond aux métaux des colonnes 8, 9 et 10 selon la nouvelle classification IUPAC.

[0038] Les différentes teneurs atomiques dans les zéolithes, les précurseurs d'alumine, les supports ou les catalyseurs sont mesurées par fluorescence X, par spectrométrie d'absorption atomique, par spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP ou par combustion), en utilisant la méthode la plus adaptée à la valeur mesurée

[0039] Les teneurs en métal du groupe VIB, en métal du groupe VIII et éventuellement en phosphore dans le catalyseur frais, dans le catalyseur au moins partiellement usé, dans le catalyseur régénéré, ou dans le catalyseur réjuvené sont exprimées en oxydes après correction de la perte au feu de l'échantillon de catalyseur. Cette correction permet de comparer les teneurs en métaux des catalyseurs frais, au moins partiellement usés et régénérés. La perte au feu du catalyseur correspond à la somme de ses teneurs en eau, en carbone, en soufre, en azote et/ou en tout autre contaminant qui sont éliminés par le traitement thermique appliqué pour la mesure de cette perte au feu. Celle-ci est mesurée après un traitement thermique en four à moufle à 550°C pendant 1,5 heure.

[0040] A l'inverse des teneurs en métaux, les teneurs en carbone ou en soufre dans le catalyseur au moins partiellement usé ou dans le catalyseur régénéré sont exprimées par rapport au poids total du catalyseur considéré, sans correction de la perte au feu.

[0041] Le paramètre cristallin  $a_0$  de la maille élémentaire de la zéolithe ou paramètre de maille, est mesuré par diffraction des rayons X (DRX) selon la norme ASTM 03942-80. La diffraction des rayons X est effectuée avec un diffractomètre PANalytical X'Pert Pro opérant en réflexion et équipé d'un monochromateur arrière en utilisant la radiation CuKalpha ( $\lambda_{K_{\alpha 1}} = 1.5406 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_{K_{\alpha 2}} = 1.5444 \text{ \AA}$ ).

[0042] D'après la base de données ICDD, fiche PDF 00-012-0348, la phase cristallisée  $\text{NiMoO}_4$  présente plusieurs raies de diffraction, la raie la plus intense étant située à  $d = 3,35 \text{ \AA}$ . La distance inter-réticulaire  $d$  et la position angulaire  $\theta$  sont reliées par la relation de Bragg (avec  $n$  l'ordre de diffraction = 1 et  $l$  la longueur d'onde des rayons X ( $1,5406 \text{ \AA}$ )) :  $2 d \sin(\theta) = n l$

[0043] Dans la présente description, on entend par "surface spécifique" ou « surface BET » des zéolithes, des supports ou des catalyseurs, la surface spécifique B.E.T. déterminée par adsorption d'azote conformément à la norme ASTM D 3663-78 établie à partir de la méthode BRUNAUER-EMMETT-TELLER décrite dans le périodique "The Journal of American Society", 60, 309, (1938). Quatre points de pression sont utilisés,  $P/P_0 =$

0,050, 0,075, 0,100 et 0,125. Préalablement à la mesure de l'isotherme d'adsorption - désorption d'azote, l'échantillon est pré-traité à 450°C pendant 4 heures sous vide secondaire ( $10^{-4}$  Pa).

- [0044] La distribution poreuse mesurée par adsorption d'azote a été déterminée par le modèle Barrett-Joyner-Halenda (BJH). L'isotherme d'adsorption - désorption d'azote selon le modèle BJH est décrite dans le périodique "The Journal of American Society", 73, 373 (1951) écrit par E.P.Barrett, L.G.Joyner et P.P.Halenda. On entend par "volume poreux total" des zéolithes, des supports ou des catalyseurs, le volume mesuré par adsorption d'azote pour  $P/P_0 = 0,99$ , pression pour laquelle il est admis que l'azote a rempli tous les pores.
- [0045] On entend par « volume mésoporeux » des zéolithes la différence entre le volume poreux total décrit ci-dessus et le volume microporeux. Le volume microporeux est également déterminé à partir de l'isotherme d'adsorption - désorption d'azote, à l'aide de la méthode "t" (méthode de Lippens-De Boer, 1965) qui correspond à une transformée de l'isotherme d'adsorption d'azote comme décrit dans l'ouvrage "Adsorption by powders and porous solids. Principles, methodology and applications" écrit par F. Rouquérol, J. Rouquérol et K. Sing, Academic Press, 1999. Huit points de pression sont utilisés,  $P/P_0 = 0,075, 0,100, 0,125, 0,150, 0,175, 0,200, 0,250$  et  $0,300$ .
- [0046] Dans la suite du texte, les expressions « compris entre ... et ... » et « entre .... et ... » sont équivalentes et signifient que les valeurs limites de l'intervalle sont incluses dans la gamme de valeurs décrite. Si tel n'était pas le cas et que les valeurs limites n'étaient pas incluses dans la gamme décrite, une telle précision sera apportée par la présente invention.
- [0047] Dans le sens de la présente invention, les différentes plages de paramètres pour une étape donnée telles que les plages de pression et les plages de température peuvent être utilisées seules ou en combinaison. Par exemple, dans le sens de la présente invention, une plage préférée de valeurs de pression peut être combinée avec une plage de valeurs de température plus préférée.
- [0048] On entend par « hydrotraitement » des réactions englobant notamment l'hydrodésulfuration (HDS), l'hydrodéazotation (HDN) et l'hydrogénation des aromatiques (HDA).
- [0049] L'hydrocraquage consiste au contraire en toutes les réactions qui impliquent une réduction du point d'ébullition des composés présents dans la charge. En d'autres termes on parle de conversion des composés ayant un point d'ébullition supérieur à une température cible en des produits ayant une température d'ébullition inférieure à cette même température. Le choix de la température dépend du procédé et des charges. Pour un procédé visant à maximiser l'essence, on parle le plus souvent de conversion par rapport à une température voisine de 150 à 200°C, alors que pour un procédé visant

à maximiser les distillats moyens (gazole et kérosène), on définira la conversion par rapport à une température comprise entre 350 et 385°C environ.

[0050] On entend par « fraction X+ » l'ensemble des composés ayant un point d'ébullition supérieur à cette température X. On entend par « conversion nette de la fraction X+ » la différence entre le rendement en coupe (ou fraction) de point d'ébullition inférieur à la température X et le rendement en coupe de point d'ébullition inférieur à la température X présente dans la charge de test rapportée au rendement en coupe de point d'ébullition supérieur à la température X dans la charge, tous les rendements ci-avant étant massiques.

### **Description des modes de réalisation**

[0051] Conformément à l'invention, l'invention concerne un procédé de régénération d'un catalyseur au moins partiellement usé issu d'un procédé d'hydrocraquage, ledit catalyseur au moins partiellement usé étant issu d'un catalyseur frais comprenant au moins un métal du groupe VIII, au moins un métal du groupe VIB, et un support comprenant au moins une zéolithe, ledit procédé comprend au moins les étapes suivantes :

[0052] a) une étape de régénération dans laquelle le catalyseur au moins partiellement usé est soumis à un traitement thermique et/ou hydrothermal en présence d'un gaz contenant de l'oxygène à une température comprise entre 350°C et 460°C de manière à obtenir un catalyseur régénéré,

[0053] b) une étape de réjuvenation du catalyseur régénéré issu de l'étape a) par mise en contact de celui-ci avec un composé organique ou inorganique, acide ou basique,,

[0054] c) une étape de calcination du catalyseur issu de l'étape b) à une température supérieure à 300°C, éventuellement en présence d'eau, pour obtenir le catalyseur réjuvené.

[0055] Le catalyseur réjuvené obtenu par le procédé selon l'invention est issu d'un catalyseur au moins partiellement usé, lui-même issu d'un catalyseur frais, utilisé dans un procédé d'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.

[0056] On entend par un « catalyseur au moins partiellement usé », un catalyseur déchargé d'un procédé d'hydrocraquage effectué dans les conditions telles que décrites ci-dessous et qui n'a pas subi de traitement thermique sous un gaz contenant de l'air ou de l'oxygène à une température supérieure à 250°C (souvent aussi appelée étape de régénération). Il peut avoir subi un déshuilage ou une étape de lavage.

[0057] De préférence, on entend par « catalyseur au moins partiellement usé » un catalyseur utilisé dans un procédé d'hydrocraquage de distillats sous vide présentant au moins

2% poids de coke et dont la perte d'activité subie est d'au moins 7°C, de préférence comprise entre 7°C et 60°C, et de manière encore plus préférée, comprise entre 10°C et 40°C, par rapport au catalyseur frais, à un niveau de conversion cible défini préalablement par le raffineur (et typiquement compris entre 60% et 90% de conversion de la charge hydrocarbonée à traiter).

[0058] Performances cibles

[0059] Les performances du catalyseur d'hydrocraquage régénéré obtenu selon l'invention peuvent être comparées selon l'activité convertissante par rapport à un point de coupe défini. Par exemple, on peut évaluer à une température et à des conditions opératoires données, la fraction de la charge hydrocarbonées ayant un point d'ébullition supérieur à une température donnée, 370°C pour des procédés dits maxi-distillats moyens, ou 175°C pour des procédés maxi-naphta, qui est convertie. Un autre moyen d'évaluer le catalyseur est de regarder le rendement en coupes hydrocarbonées d'intérêt dans des conditions données ou pour une conversion donnée, cette-dernière étant définie comme ci-avant. Les coupes dont on cherche à maximiser le rendement peuvent être aussi bien, l'essence lourde, le kérosène ou le gazole selon les points de coupes que le raffineur désirera. Enfin, un dernier critère d'évaluation du catalyseur régénéré selon le procédé de l'invention est sa capacité à réaliser une hydrodézotation de la coupe hydrocarbonée, soit un pourcentage d'élimination de l'azote organique, ou encore sa capacité à hydrogéner des composés aromatiques, ou encore sa capacité à obtenir des coupes essence, kérosène, gasole ou encore huile non convertie ayant des qualités intéressantes, celles-ci pouvant être toutes celles que le raffineur cherche à maximiser dans son service. A titre d'exemple on citera l'indice de cétane du gazole, l'indice de viscosité de l'huile non convertie, mais d'autres propriétés de produits peuvent aussi être récupérées par l'application du procédé faisant l'objet de l'invention.

[0060] Catalyseur frais

[0061] Le catalyseur frais utilisé dans un procédé 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, et un support comprenant au moins une zéolithe tel que décrit ci-dessous.

[0062] Le métal du groupe VIB présent dans la phase active du catalyseur frais est préférentiellement choisi parmi le molybdène et le tungstène. Le métal du groupe VIII présent dans la phase active du catalyseur frais est préférentiellement choisi parmi le cobalt, le nickel et le mélange de ces deux éléments. La phase active du catalyseur frais est choisie de préférence dans le groupe formé par la combinaison des éléments nickel-molybdène, cobalt-molybdène, nickel-tungstène, nickel-molybdène-tungstène et nickel-cobalt-molybdène, et de manière très préférée la phase active est constituée de nickel et de molybdène, de nickel et de tungstène ou d'une combinaison nickel-

molybdène-tungstène.

- [0063] La teneur en métal du groupe VIII dans le catalyseur frais est inférieure à 20 % poids, de préférence comprise entre 0,03 et 15 % poids, de manière très préférée entre 0,5 et 10 % poids, et de manière encore plus préférée entre 1 et 8 % poids exprimé en oxyde de métal du groupe VIII par rapport au poids total du catalyseur frais.
- [0064] La teneur en métal du groupe VIB dans le catalyseur frais est comprise entre 1 et 50 % poids, de préférence entre 5 et 40 % poids, et de manière plus préférée entre 10 et 35 % poids exprimé en oxyde de métal du groupe VIB par rapport au poids total du catalyseur frais.
- [0065] Le rapport molaire métal du groupe VIII sur métal du groupe VIB du catalyseur frais est généralement inférieur à 1, de préférence compris entre 0,01 et 0,75, et de manière très préférée compris entre 0,10 et 0,60.
- [0066] Optionnellement, le catalyseur frais peut présenter en outre une teneur en phosphore généralement inférieure à 15% poids, de préférence comprise entre 0,1 et 10 % poids, de manière très préférée comprise entre 0,1 et 8 % poids, et de manière encore plus préférée comprise entre 0,2 et 6 % poids de  $P_2O_5$  par rapport au poids total de catalyseur frais.
- [0067] Par ailleurs, dans le cas où le catalyseur frais comprend du phosphore, le rapport molaire phosphore/(métal du groupe VIB) est généralement compris entre 0,02 et 1, de préférence compris entre 0,04 et 0,8, et de manière très préférée compris entre 0,1 et 0,75.
- [0068] Selon l'invention, le support comprend au moins une zéolithe. Ladite zéolithe est de préférence choisie parmi les zéolithes appartenant aux groupes FAU (incluant les zéolithes X, Y, USY et toute autre désignation de zéolithes Y ayant subi un traitement de désalumination), BEA, ISV, IWR, IWW, MEI, UWY, MEL, MTW, MTT, MRE, FER ou MFI et de manière préférée, la zéolithe est choisie parmi les zéolithes 10MR ou 12MR ou encore de préférence parmi les zéolithes des groupes FAU ou BEA. Quelques exemples de zéolithes issues des familles précédentes sans qu'ils n'en restreignent la liste des choix possibles sont cités ci-après : ZSM-5 (MFI), ZSM-11 (MEL), ZSM-12 (MTW), ZSM-23 (MTT), ZSM-35 (FER), ZSM-48 (MRE), CP841E, CP814C, CP811C-300, HSZB25, HSZB30, HSZB150, HSZ931, HSZ940, HSZ980 (BEA), ou Y82, Y84, CP300-56, CBV712, CBV720, CBV760, CBV780, CBV500, HSZ320, HSZ330, HSZ331, HSZ385, HSZ350, HSZ360, HSZ390, HSZ341, ou HSZ371 (FAU, ou USY).
- [0069] De préférence le support comprend une zéolithe USY et/ou une zéolithe Beta, seules ou en mélange, et de manière préférée, il comprend et de préférence est constitué d'une zéolithe USY. Toutes les méthodes de préparation des zéolithes sont susceptibles d'être appliquées à l'obtention des zéolithes utilisées dans la préparation du catalyseur

frais.

- [0070] La teneur pondérale en zéolithe dans ledit support est comprise entre 1 et 80 %poids, de préférence, entre 2 et 70 %poids et de manière très préférée, entre 3 et 60 %poids par rapport au poids total dudit support.
- [0071] Lorsque le support comprend un mélange d'une zéolithe USY et d'une zéolithe Beta, le ratio pondéral de USY par rapport à Beta est compris entre 1 et 20, de préférence entre 1,5 et 18 et de manière encore plus préférée entre 2 et 15.
- [0072] De préférence, lorsque le support contient une zéolithe USY, celle-ci présente un paramètre de maille compris entre 24,10 et 24,70 Å, de manière préférée entre 24,15 et 24,60 Å, de manière encore plus préférée entre 24,20 et 24,56 Å, un rapport molaire Si/Al compris entre 2 et 300, de manière préférée entre 2,5 et 150, de manière encore plus préférée entre 2,5 et 100, une surface BET supérieure à 500 m<sup>2</sup>/g, de manière préférée comprise entre 600 et 1100 m<sup>2</sup>/g, de manière encore plus préférée entre 750 et 1000 m<sup>2</sup>/g, un volume mésoporeux compris entre 0,05 et 0,9 mL/g, de manière préférée entre 0,08 et 0,7 mL/g et de manière encore plus préférée entre 0,1 et 0,6 mL/g.
- [0073] De préférence, lorsque le support contient une zéolithe Beta, celle-ci présente un rapport molaire Si/Al compris entre 5 et 300, de manière préférée entre 6 et 200, de manière encore plus préférée entre 6 et 100, une surface BET supérieure à 500 m<sup>2</sup>/g, de manière préférée comprise entre 550 et 900 m<sup>2</sup>/g, de manière encore plus préférée entre 550 et 800 m<sup>2</sup>/g, un volume mésoporeux compris entre 0,05 et 0,9 mL/g, de manière préférée entre 0,1 et 0,9 mL/g et de manière encore plus préférée entre 0,15 et 0,85 mL/g.
- [0074] Le support peut également avantageusement comprendre au moins un liant oxyde et de préférence un solide poreux choisi dans le groupe constitué par les alumines, les silices, les silices-alumines ou encore les oxydes de titane, de bore, de zircon ou de magnésium utilisés seul ou en mélange avec l'alumine ou la silice-alumine. De préférence, le liant est à base d'alumine ou de silice ou de silice-alumine.
- [0075] Lorsque le liant oxyde est à base d'alumine, il contient plus de 50 % poids d'alumine par rapport au poids total du support et, de façon générale, il contient uniquement de l'alumine ou de la silice-alumine telle que définie ci-dessous.
- [0076] De préférence, le liant oxyde comprend de l'alumine. L'alumine peut avantageusement se présenter sous toutes ses formes connues de l'Homme du métier. De préférence, l'alumine est choisie dans le groupe composé par les alumines alpha rho, chi, kappa, êta, gamma. De manière très préférée, l'alumine est l'alumine gamma.
- [0077] Dans un autre mode de réalisation, le liant oxyde est une silice-alumine contenant au moins 50 % poids d'alumine par rapport au poids total dudit liant oxyde. La teneur en silice dans le liant est inférieure à 50 % poids par rapport au poids total du support, le

plus souvent inférieure à 45 % poids, de préférence inférieure à 40 % poids.

[0078] Lorsque le liant dudit catalyseur est à base de silice, il contient plus de 50 % poids de silice par rapport au poids total du liant et, de façon générale, il contient uniquement de la silice.

[0079] De préférence, le support comprenant au moins une zéolithe présente avantageusement un volume poreux total compris entre 0,15 et 1,2 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>, de préférence entre 0,18 et 1,1 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>, et de manière très préférée entre 0,2 et 1,0 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>.

[0080] La surface BET du support comprenant au moins une zéolithe est avantageusement supérieure à 150 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, de préférence comprise entre 150 et 900 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, de manière très préférée entre 180 et 850 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, et de manière encore plus préférée entre 200 et 800 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.

[0081] 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.

[0082] Le catalyseur frais peut également comprendre en outre au moins un composé organique contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre avant sulfuration. De tels additifs sont connus de l'Homme du métier. Généralement, le composé organique est choisi parmi un composé comportant une ou plusieurs fonctions chimiques choisies parmi une fonction carboxylique, alcool, thiol, thioéther, sulfone, sulfoxyde, éther, aldéhyde, cétone, ester, carbonate, amine, nitrile, imide, oxime, urée et amide ou encore les composés incluant un cycle furanique ou encore les sucres.

[0083] La teneur en composé(s) organique(s) contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre sur le catalyseur frais est comprise entre 1 et 30 % poids, de préférence entre 1,5 et 25 % poids, et de manière plus préférée entre 2 et 20 % poids par rapport au poids total du catalyseur frais.

[0084] La préparation du catalyseur frais est connue de l'Homme du métier 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 comprenant au moins une zéolithe, suivie d'un séchage, puis d'une calcination optionnelle permettant d'obtenir les métaux sous leurs formes oxydes. Avant son utilisation dans un procédé d'hydrocraquage de coupes hydrocarbonées, le catalyseur frais est généralement soumis à une sulfuration afin d'obtenir les métaux sous leurs formes sulfurées ou partiellement sulfurées telle que décrite ci-dessous.

[0085] Selon une variante de l'invention, 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.

- [0086] 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.
- [0087] Catalyseur usé
- [0088] Au cours du procédé d'hydrocraquage de coupes hydrocarbonées, du coke, du soufre et de l'azote ainsi qu'éventuellement d'autres contaminants issus de la charge tels que le silicium, l'arsenic et des métaux se forment et/ou se déposent sur le catalyseur et transforment le catalyseur frais en un catalyseur au moins partiellement usé.
- [0089] On entend par un « catalyseur au moins partiellement usé », un catalyseur déchargé d'un procédé d'hydrocraquage effectué dans les conditions telles que décrites ci-dessous et qui n'a pas subi de traitement thermique sous un gaz contenant de l'air ou de l'oxygène à une température supérieure à 250°C (souvent aussi appelée étape de régénération). Il peut avoir subi un déshuilage ou une étape de lavage.
- [0090] De préférence, on entend par « catalyseur au moins partiellement usé » un catalyseur utilisé dans un procédé d'hydrocraquage de distillats sous vide présentant au moins 2 %poids de coke et dont la perte d'activité subie est d'au moins 7°C, de préférence comprise entre 7°C et 60°C, de manière encore plus préférée, entre 10°C et 40°C, par rapport au catalyseur frais, à un niveau de conversion cible défini préalablement par le raffineur (et typiquement compris entre 60% et 90% de conversion de la charge hydrocarbonée à traiter).
- [0091] Le catalyseur au moins partiellement usé est composé d'un support comprenant au moins une zéolithe et d'une phase hydrogénante formée d'au moins un métal du groupe VIB, d'au moins un métal du groupe VIII, ainsi que du carbone, du soufre, de l'azote et optionnellement d'autres contaminants issus de la charge tels que l'arsenic et des métaux.
- [0092] Les teneurs en métaux du groupe VIB et du groupe VIII et optionnellement en phosphore dans le catalyseur au moins partiellement usé sont sensiblement identiques aux teneurs dans le catalyseur frais dont il est issu.
- [0093] On entend par « sensiblement identique » que chacun des éléments métalliques cités est présent dans les mêmes proportions que dans le catalyseur frais initial à 5% relatif près.
- [0094] On notera que le terme "coke" ou « carbone » dans la présente demande désigne une substance à base d'hydrocarbures déposée sur la surface du catalyseur au moins partiellement usé lors de son utilisation, cette substance ayant une structure fortement cyclisée et condensée.

- [0095] Le catalyseur au moins partiellement usé contient notamment du carbone à une teneur généralement supérieure à 2 % poids, de préférence comprise entre 2,5 % et 40 % poids, de manière très préférée entre 3 et 30 % poids, et de manière encore plus préférée entre 3,5 et 25 % poids par rapport au poids total du catalyseur au moins partiellement usé.
- [0096] Procédé de régénération
- [0097] Régénération (étape a)
- [0098] Le procédé de régénération selon l'invention comprend une étape a) dans laquelle le catalyseur au moins partiellement usé est soumis à un traitement thermique et/ou hydrothermal en présence d'un gaz contenant de l'oxygène à une température comprise entre 350°C et 460°C de manière à obtenir un catalyseur régénéré. Cette étape permet l'élimination au moins partielle du coke, du soufre et de l'azote du catalyseur au moins partiellement usé, à relativement basse température.
- [0099] Même si cela est possible, cette étape a) de régénération n'est de préférence pas réalisée en conservant le catalyseur chargé dans le réacteur d'hydrocraquage (régénération *in-situ*). De préférence, le catalyseur au moins partiellement usé est donc extrait du réacteur et traité dans une installation de régénération afin d'effectuer la régénération dans ladite installation (régénération *ex-situ*).
- [0100] L'étape de régénération est de préférence précédée d'une étape de déshuilage. L'étape de déshuilage comprend de préférence la mise en contact du catalyseur au moins partiellement usé avec un courant de gaz inerte (c'est-à-dire essentiellement exempt d'oxygène), de préférence dans une atmosphère d'azote ou analogue, à une température comprise entre 200°C et 400°C, de préférence entre 250°C et 350°C. Le débit de gaz inerte en terme de débit par unité de volume du catalyseur est compris entre 5 et 150 NL.L<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>. L'étape de déshuilage a une durée comprise de préférence entre 3 et 7 heures. Elle peut avantageusement être réalisée dans l'unité d'hydrocraquage, mais peut être réalisée aussi *ex-situ* comme l'étape de régénération proprement dite.
- [0101] Dans un mode de réalisation, l'étape de déshuilage peut être réalisée par des hydrocarbures légers, par traitement à la vapeur ou tout autre procédé analogue.
- [0102] Dans un mode préféré l'étape de déshuilage est remplacée par une étape de lavage avec une charge hydrocarbonée plus légère que celle mise en œuvre dans le procédé d'hydrocraquage, par exemple, un gazole, ou un solvant liquide à température ambiante, de préférence un composé aromatique comme le toluène ou le xylène. Le lavage est effectué à une température inférieure à 250°C et peut être opéré en continu selon un montage en lit traversé, ou à reflux.
- [0103] 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.

- [0104] Selon l'invention, l'étape a) de régénération consiste en un traitement thermique et/ou hydrothermal en présence d'un gaz contenant de l'oxygène, selon toute technique connue de l'Homme du métier. Ce traitement peut être effectué par exemple en lit traversé, en lit léché ou en atmosphère statique. Par exemple, le four utilisé peut être un four rotatif tournant ou un four vertical à couches traversées radiales ou encore un four à bandes.
- [0105] Selon l'invention, la régénération du catalyseur au moins partiellement usé est réalisée à une température comprise entre 350°C et 460°C, de préférence entre 360 et 450°C, de manière préférée entre 370 et 430°C, et de manière encore plus préférée entre 380 et 420°C. La durée de la régénération est de préférence supérieure à 1 heure, plus préférablement comprise entre 1 et 100 heures, de manière préférée entre 1,5 et 25 heures et de manière particulièrement préférée entre 2 et 10 heures. La teneur en oxygène dudit gaz est inférieure à celle de l'air (20% v/v), de manière préférée elle est comprise entre 2 et 20% v/v, de manière plus préférée entre 5 et 20% v/v, et de manière encore plus préférée le gaz utilisé est de l'air seul.
- [0106] La teneur en vapeur d'eau est avantageusement comprise entre 0 et 1000 g d'eau par kg d'air sec, de préférence entre 0 et 500 g d'eau par kg d'air sec, de manière préférée entre 0 et 250 g d'eau par kg d'air sec, et de manière encore plus préférée entre 0 et 100 g d'eau par kg d'air sec.
- [0107] De manière préférée, l'étape de régénération est effectuée dans un flux de gaz contenant de l'oxygène. Le débit de gaz en terme de débit par unité de volume du catalyseur au moins partiellement usé est de préférence compris entre 20 et 2000 NL.L<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>, plus préférablement entre 30 et 1000 NL.L<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>, et de manière particulièrement préférée entre 40 et 500 NL.L<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>.
- [0108] Dans une variante du procédé de régénération, un ou plusieurs paliers de température sont effectués à des températures inférieures aux températures maximales de l'étape de régénération.
- [0109] Dans une variante préférée, la teneur en oxygène dudit gaz est progressivement augmentée d'une teneur comprise entre 2 et 10% v/v à une teneur maximale inférieure ou égale à 20% v/v au cours d'au moins un des paliers de régénération réalisés en un seul pas ou en incluant des paliers avec des proportions d'oxygène intermédiaires, de préférence la teneur en oxygène est progressivement augmentée lors du dernier palier de régénération réalisé entre 350 et 460°C.
- [0110] Dans le cas où le catalyseur au moins partiellement usé est soumis à un traitement hydrothermal, celui-ci peut être réalisé à la place de ou en combinaison avec un traitement thermique sans vapeur d'eau.
- [0111] Le catalyseur régénéré comprend une phase métallique formée d'au moins un métal

du groupe VIB et d'au moins un métal du groupe VIII et un support comprenant au moins une zéolithe. Suite à l'étape a) de régénération, la fonction hydrogénante comprenant les métaux du groupe VIB et du groupe VIII du catalyseur régénéré se trouve sous une forme partiellement oxydée. Avantageusement, il contient moins de  $\text{NiMoO}_4$  (d'après l'aire de la raie de diffraction située à la distance inter-réticulaire  $d = 3,35 \text{ \AA}$ ) que si le catalyseur avait été régénéré à plus haute température, c'est-à-dire à une température strictement supérieure à  $460^\circ\text{C}$ . De préférence, le catalyseur ne contient pas ou uniquement des traces de phases cristallisées telles que le  $\text{NiMoO}_4$ .

- [0112] Les teneurs en métaux du groupe VIB et du groupe VIII et optionnellement en phosphore dans le catalyseur régénéré sont sensiblement identiques aux teneurs du catalyseur au moins partiellement usé et aux teneurs du catalyseur frais dont il est issu. Pour ce faire, les teneurs sont exprimées par rapport au poids du catalyseur après correction par la perte au feu (comme décrit dans la partie « Techniques de caractérisation »). Encore une fois, on entend par « sensiblement identique » que chacun des éléments métalliques cités est présent dans les mêmes proportions à 5% relatif près que dans le catalyseur au moins partiellement usé ou dans le catalyseur frais dont il est issu.
- [0113] Le catalyseur régénéré se caractérise par une surface BET supérieure à 80%, de préférence supérieure à 85% et de manière très préférée supérieure à 90% de celle du catalyseur frais correspondant.
- [0114] Le volume poreux total du catalyseur régénéré est généralement supérieur à 80% de celui du catalyseur frais correspondant, de préférence supérieur à 85% et de manière très préférée supérieur à 90% de celui du catalyseur frais correspondant.
- [0115] Le catalyseur régénéré obtenu dans l'étape a) de régénération contient du carbone résiduel à une teneur inférieure à 2% poids, de préférence inférieure à 1,5% poids, de manière particulièrement préférée inférieure à 1% poids et de manière très préférée comprise entre 0,01 et 0,8% poids par rapport au poids total du catalyseur régénéré. Le catalyseur régénéré peut aussi ne pas contenir de carbone résiduel.
- [0116] Le catalyseur régénéré peut contenir du soufre résiduel à une teneur inférieure à 3 % poids, de préférence inférieure à 2% poids, de manière préférée comprise entre 0,01% et 1,5 % poids, et encore plus préférentiellement comprise entre 0,1% et 1,2% poids par rapport au poids total du catalyseur régénéré. Le catalyseur régénéré peut aussi ne pas contenir de soufre résiduel.
- [0117] 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 issu tels que de l'arsenic, du mercure, et des métaux tels que du nickel, du vanadium, du fer, du calcium, du sodium.
- [0118] De préférence, la teneur en arsenic ou en mercure est inférieure à 2000 ppm poids et de manière très préférée inférieure à 1000 ppm poids par rapport au poids total du ca-

talyseur régénéré.

[0119] De préférence, la teneur pour chaque métal qui ne serait pas présent dans la formulation initiale du catalyseur frais, est inférieure à 1% poids et de manière très préférée inférieure à 5000 ppm poids par rapport au poids total du catalyseur régénéré.

[0120] Réjuvénation (étape b)

[0121] Le procédé de régénération selon l'invention comprend, après l'étape a) de régénération, une étape b) selon laquelle ledit catalyseur régénéré issu de l'étape a) est mis en contact avec au moins un composé organique ou inorganique, acide ou basique.

[0122] Lorsque le composé mis en contact dans l'étape b) de réjuvénation est un composé organique, celui-ci est choisi parmi les composés organiques complexants et/ou chélatants et/ou polaires, de préférence choisi parmi les acides carboxyliques, les acides aminocarboxyliques, les polyamines, les amino-alcools, les oxymes ou les polyéthylène-imines.

[0123] Lorsque le composé organique complexant est choisi parmi les acides carboxyliques, celui-ci peut alors contenir une ou plusieurs fonctions carboxyliques, dont au moins une des constantes d'acidité est comprise entre 1 et 5, de manière préférée, chaque constante d'acidité est comprise entre 1 et 5, de manière très préférée, au moins une des constantes est comprise entre 1,5 et 5, et de manière encore plus préférée, au moins une des constantes est supérieure à 3 et inférieure à 5.

[0124] L'acide organique carboxylique est de préférence choisi parmi l'acide acétique, l'acide maléique, l'acide malique, l'acide malonique, l'acide gluconique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide  $\gamma$ -cétovalérique, l'acide lactique, l'acide pyruvique, l'acide ascorbique, l'acide oxalique ou encore l'acide succinique, et de manière préférée, l'acide organique est choisi parmi l'acide acétique, l'acide citrique, l'acide  $\gamma$ -cétovalérique ou l'acide oxalique. Ces acides ont les constantes d'acidité suivantes :

[0125] acide acétique  $pK_a = 4,76$

[0126] acide maléique  $pK_{a1} = 1,89$   $pK_{a2} = 6,23$

[0127] acide malique  $pK_{a1} = 3,46$   $pK_{a2} = 5,10$

[0128] acide malonique  $pK_{a1} = 2,85$   $pK_{a2} = 5,70$

[0129] acide gluconique  $pK_a = 3,86$

[0130] acide tartrique  $pK_{a1} = 2,50$   $pK_{a2} = 4,20$

[0131] acide citrique  $pK_{a1} = 3,13$   $pK_{a2} = 4,76$   $pK_{a3} = 6,40$

[0132] acide  $\gamma$ -cétovalérique  $pK_{a1} = 4,64$

[0133] acide lactique  $pK_a = 3,86$

[0134] acide pyruvique  $pK_a = 2,49$

[0135] acide ascorbique  $pK_{a1} = 4,10$   $pK_{a2} = 11,80$

[0136] acide succinique  $pK_{a1} = 4,21$   $pK_{a2} = 5,64$ .

[0137] acide oxalique  $pK_{a1} = 1,25$   $pK_{a2} = 4,27$

- [0138] Lorsque le composé organique mis en contact à l'étape b) est un acide aminocarboxylique, celui-ci est choisi parmi les acides éthylène-diamine-tétraacétique (EDTA), hydroxide-éthylène-diamine-tétraacétique (HEDTA), diéthylène-triamine-pentacétique (DTPA) ou nitrilo-triacétique (NTA). De préférence l'acide aminocarboxylique est l'EDTA ou la NTA. Selon une variante, la forme di-ammonium-EDTA est utilisée.
- [0139] Lorsque le composé organique mis en contact à l'étape b) est une polyamine, celui-ci est choisi parmi l'éthylène-diamine, le diéthylène-triamine, le triéthylène-tétraamine ou le triamino-triéthyle-amine.
- [0140] Lorsque le composé organique mis en contact à l'étape b) est un amino-alcool, celui-ci est choisi parmi les triéthanolamine et N-hydroxyéthylène-diamine .
- [0141] Lorsque le composé organique mis en contact à l'étape b) est un composé polaire, il est choisi parmi les glycols ou les éthers de glycols, les sucres, les amines, les amides, les furanes, les carbazoles ou les cétones. De préférence le composé polaire présente un moment dipolaire supérieur ou égal à 0,6 Debye. De manière très préférée, le composé polaire est choisi parmi le diméthylformamide (DMF), la N-méthyl-pyrolidone (NMP), l'éthylène glycol (EG), le di-éthylène glycol (DEG), le tri-éthylène glycol (TEG), un polyéthylène glycol (PEG), la 2,4 pentanedione, l'acétophénone, le n-éthylcarbazole, le pentanol, l'octylamine, le dibenzofurane, le glucose, le fructose, le lactose, ou le sucrose. De manière très préférée, le composé organique polaire est le DMF, la NMP, l'éthylène glycol, le DEG, le TEG ou un PEG. De manière encore plus préférée, le composé organique polaire est le DMF ou le PEG400.
- [0142] Lorsque le composé mis en contact à l'étape b) est un acide inorganique, celui-ci est de préférence choisi parmi l'acide phosphorique, l'acide nitrique ou l'acide borique, de préférence parmi l'acide phosphorique ou l'acide nitrique.
- [0143] Le composé introduit à l'étape b) est avantageusement introduit dans une solution d'imprégnation dans une quantité correspondant :
- [0144] - à un rapport molaire composé ajouté par métal(aux) du groupe VIB présent(s) dans le catalyseur régénéré compris entre 0,01 et 2,0 mol/mol, de préférence entre 0,01 et 1,5 mol/mol, de manière préférée entre 0,01 et 1,0 mol/mol, et de manière très préférée, entre 0,02 et 0,5 mol/mol,
- [0145] - et à un rapport molaire composé ajouté par métal(aux) du groupe VIII présent(s) dans le catalyseur régénéré compris entre 0,02 et 6,0 mol/mol, de préférence entre 0,03 et 4,0 mol/mol, de manière préférée entre 0,04 et 3,0 mol/mol, et de manière très préférée, entre 0,05 et 1,5 mol/mol.
- [0146] Lorsque plusieurs composés sont présents, les différents rapports molaires s'additionnent pour que la somme des composés ajoutés corresponde aux valeurs ci-avant.

- [0147] L'étape b) de mise en contact dudit catalyseur régénéré avec une solution d'imprégnation contenant le composé choisi 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.
- [0148] L'imprégnation à l'équilibre (ou en excès), consiste à immerger le support ou le catalyseur dans un volume de solution (souvent largement) supérieur au volume poreux du support ou du catalyseur en maintenant le système sous agitation pour améliorer les échanges entre la solution et le support ou catalyseur. Un équilibre est finalement atteint après diffusion des différentes espèces dans les pores du support ou catalyseur. La maîtrise de la quantité d'éléments déposés est assurée par la mesure préalable d'une isotherme d'adsorption qui relie la concentration des éléments à déposer contenus dans la solution à la quantité des éléments déposés sur le solide en équilibre avec cette solution.
- [0149] 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 composés contenus dans la solution d'imprégnation.
- [0150] L'étape b) peut être avantageusement effectuée par une ou plusieurs imprégnations en excès ou de préférence par une ou plusieurs imprégnations à sec et de manière très préférée par une seule imprégnation à sec dudit catalyseur au moins partiellement usé et préalablement régénéré dans l'étape a), à l'aide de la solution d'imprégnation.
- [0151] Le (ou les) composé(s) choisi(s) est(sont) introduit(s) dans la solution d'imprégnation en présence d'un solvant. Le solvant est choisi parmi l'eau ou des solvants organiques de type alcool ou solvants polaires, du moment qu'ils sont liquides à température ambiante. De préférence le solvant est choisi parmi l'éthanol, le méthanol, le phénol, le cyclohexanol, l'acétonitrile, le propanol, l'isopropanol, le carbonate de propylène, le DMSO (diméthylsulfoxyde), la N-méthylpyrrolidone (NMP) ou le sulfolane pris seuls ou en mélange de ces composés. De préférence, le solvant est lui-même protique et polaire. Une liste des solvants polaires usuels ainsi que leur constante diélectrique peut être trouvée dans le livre « Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry » C. Reichardt, Wiley-VCH, 3ème édition, 2003, pages 472-474. De préférence, la solution d'imprégnation est de nature aqueuse, avec une teneur en eau supérieure à 30%poids, de manière très préférée, supérieure à 50%poids et de manière encore plus préférée, supérieure à 70%poids en eau par rapport au poids total de la solution.
- [0152] Selon une variante, pour obtenir des performances du catalyseur réjuvéné proches du catalyseur frais, l'étape b) de mise en contact peut également comprendre la mise en contact du catalyseur régénéré avec au moins un composé inorganique comportant un métal du groupe VIB et/ou au moins un composé inorganique comportant un métal du

groupe VIII, seul(s) ou en mélange avec des composés chimiques précédemment décrits.

- [0153] Le métal du groupe VIB introduit est préférentiellement choisi parmi le molybdène et le tungstène. Le métal du groupe VIII introduit est préférentiellement choisi parmi le cobalt, le nickel et le mélange de ces deux éléments. De préférence, on choisit parmi la combinaison des éléments nickel-molybdène, cobalt-molybdène, nickel-tungstène, nickel-molybdène-tungstène et nickel-cobalt-molybdène, et de manière très préférée parmi la combinaison des éléments nickel-molybdène, nickel-tungstène et nickel-molybdène-tungstène.
- [0154] 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.
- [0155] Les précurseurs de molybdène qui peuvent être utilisés sont bien connus de l'Homme du métier. A titre d'exemple, parmi les sources de molybdène, on peut utiliser les oxydes et hydroxydes, les acides molybdiques et leurs sels en particulier les sels d'ammonium tels que le molybdate d'ammonium, l'heptamolybdate d'ammonium, l'acide phosphomolybdique ( $H_3PMo_{12}O_{40}$ ), et leurs sels, et éventuellement l'acide silicomolybdique ( $H_4SiMo_{12}O_{40}$ ) et ses sels. Les sources de molybdène peuvent être également tout hétéropolycomposé de type Keggin, Keggin lacunaire, Keggin substitué, Dawson, Anderson, Strandberg, par exemple. On utilise de préférence le trioxyde de molybdène et les hétéropolycomposés de type Keggin, Keggin lacunaire, Keggin substitué et Strandberg.
- [0156] Les précurseurs de tungstène qui peuvent être utilisés sont également bien connus de l'homme du métier. Par exemple, parmi les sources de tungstène, on peut utiliser les oxydes et hydroxydes, les acides tungstiques et leurs sels en particulier les sels d'ammonium tels que le tungstate d'ammonium, le métatungstate d'ammonium, l'acide phosphotungstique et leurs sels, et éventuellement l'acide silicotungstique ( $H_4SiW_{12}O_{40}$ ) et ses sels. Les sources de tungstène peuvent également être tout hétéropolycomposé de type Keggin, Keggin lacunaire, Keggin substitué, Dawson, par exemple. On utilise de préférence les oxydes et les sels d'ammonium tel que le métatungstate d'ammonium ou les hétéropolyanions de type Keggin, Keggin lacunaire ou Keggin substitué.
- [0157] Les précurseurs de cobalt qui peuvent être utilisés sont avantageusement choisis parmi les oxydes, les hydroxydes, les hydroxycarbonates, les carbonates et les nitrates, par exemple. L'hydroxyde de cobalt et le carbonate de cobalt sont utilisés de manière préférée.
- [0158] 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.

- [0159] Lorsqu'on introduit un composé comportant un métal du groupe VIB, le rapport molaire du métal du groupe VIB ajouté par métal du groupe VIB déjà présent dans le catalyseur régénéré est compris entre 0,01 et 1,5 mol/mol, de préférence entre 0,02 et 1,0 mol/mol, et de manière encore plus préférée entre 0,03 et 0,5 mol/mol.
- [0160] Lorsqu'on introduit un composé comportant un métal du groupe VIII, le rapport molaire du métal du groupe VIII ajouté par métal du groupe VIII déjà présent dans le catalyseur régénéré est compris entre 0,01 et 1,5 mol/mol, de préférence entre 0,02 et 1,0 mol/mol, et de manière encore plus préférée entre 0,03 et 0,8 mol/mol.
- [0161] Dans un premier mode de réalisation préféré, l'étape b) de réjuvenation est réalisée par mise en contact du catalyseur régénéré avec uniquement l'acide phosphorique et un acide carboxylique, et un solvant de préférence, de l'eau et de préférence, la solution d'imprégnation utilisée au cours de l'étape b) selon l'invention comprend uniquement l'acide phosphorique et un acide carboxylique, et un solvant de préférence, de l'eau.
- [0162] Dans un second mode de réalisation préféré, l'étape b) de réjuvenation est réalisée par mise en contact du catalyseur régénéré avec uniquement de l'acide citrique, et un solvant, de préférence l'eau et de préférence, la solution d'imprégnation utilisée au cours de l'étape b) selon l'invention comprend uniquement de l'acide citrique, et un solvant, de préférence l'eau.
- [0163] Dans un troisième mode de réalisation préféré, l'étape b) de réjuvenation est réalisée par mise en contact du catalyseur régénéré avec uniquement de l'acide citrique, des précurseurs métalliques, de préférence des composés à base de nickel, de molybdène ou de tungstène, et un solvant de préférence, de l'eau et éventuellement de l'acide phosphorique et de préférence, la solution d'imprégnation utilisée au cours de l'étape b) selon l'invention comprend uniquement de l'acide citrique, des précurseurs métalliques, de préférence des composés à base de nickel, de molybdène ou de tungstène, et un solvant de préférence, de l'eau éventuellement de l'acide phosphorique.
- [0164] Dans un quatrième mode de réalisation préféré, l'étape b) de réjuvenation est réalisée par mise en contact du catalyseur régénéré avec uniquement de l'acide citrique, un composé organique de type glycol ou éther de glycol et un solvant. De préférence, dans ce quatrième mode de réalisation préféré, le composé de type glycol est un PEG, l'EG, le DEG ou le TEG, de manière très préférée, le PEG400 est choisi et de préférence, la solution d'imprégnation utilisée au cours de l'étape b) selon l'invention comprend uniquement de l'acide citrique, un composé organique de type glycol ou éther de glycol et un solvant. En outre, de préférence le solvant est l'eau, l'isopropanol ou l'éthanol. De manière très préférée, le solvant est l'eau.
- [0165] Dans un cinquième mode de réalisation préféré, l'étape b) de réjuvenation est réalisée par mise en contact du catalyseur régénéré avec uniquement des précurseurs métalliques, de préférence des composés à base de nickel, de molybdène ou de tungstène,

et un solvant de préférence, de l'eau et éventuellement de l'acide phosphorique et de préférence, la solution d'imprégnation utilisée au cours de l'étape b) selon l'invention comprend uniquement des précurseurs métalliques, de préférence des composés à base de nickel, de molybdène ou de tungstène, et un solvant de préférence, de l'eau et éventuellement de l'acide phosphorique.

- [0166] Dans un sixième mode de réalisation préféré, l'étape b) de réjuvenation est réalisée par mise en contact du catalyseur régénéré avec uniquement un acide inorganique, de préférence l'acide phosphorique ou l'acide nitrique, et un solvant, de préférence l'eau et de préférence, la solution d'imprégnation utilisée au cours de l'étape b) selon l'invention comprend uniquement un acide inorganique, et un solvant, de préférence l'eau.
- [0167] Lorsque l'on souhaite introduire plusieurs composés au cours de l'étape b) du procédé selon l'invention, ceux-ci peuvent être introduits en une seule étape d'imprégnation, ou en plusieurs étapes d'imprégnation. Chacun des constituants introduits à l'étape b) peut en particulier être introduit en une seule fois ou en plusieurs fois. Le cas échéant, chacune des étapes d'imprégnation pourra être suivie ou précédée d'une étape de maturation ou séchage dans des conditions telles que définies ci-après. En particulier, dans le cas où un (ou plusieurs) métal(aux) est(sont) introduit(s), il est possible de procéder à leur mise en contact soit en même temps que l'imprégnation des composés non métalliques (co-imprégnation), soit après leur imprégnation (post-imprégnation), soit avant leur imprégnation (pré-imprégnation).
- [0168] Avantagusement, après chaque étape d'imprégnation, que ce soit une étape d'imprégnation du mélange d'acides avec ou sans les métaux ou une étape d'imprégnation des métaux seuls, 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.
- [0169] Toute étape de maturation est avantagusement réalisée à pression atmosphérique, dans une atmosphère saturée en eau et à une température comprise entre 5°C et 80°C, de préférence entre 17 et 50°C, et de manière très préférée à température ambiante. La température choisie doit de préférence permettre au solvant et aux composés introduits de rester en phase liquide ou dissout et avec une pression de vapeur saturante modérée, c'est-à-dire ne conduisant pas à l'évaporation de plus de 20% des composés. Généralement une durée de maturation comprise entre 10 minutes et 48 heures, de préférence entre 30 minutes et 15 heures et de manière particulièrement préférée entre 30 minutes et 6 heures, est suffisante.
- [0170] Lorsqu'on effectue plusieurs étapes d'imprégnation, chaque étape d'imprégnation est de préférence suivie d'une étape de séchage intermédiaire (voir étape c) ci-après) et optionnellement une période de maturation a été observée entre l'étape d'imprégnation et

l'étape de séchage intermédiaire.

[0171] Séchage optionnel

[0172] Après la ou les étape(s) b) de mise en contact et avant l'étape c) de calcination, le catalyseur peut avantageusement être 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, et de manière très préférée entre 75°C et 130°C.

[0173] L'étape de séchage est préférentiellement réalisée sous une atmosphère inerte ou sous une atmosphère contenant de l'oxygène, de préférence en présence d'air.

[0174] L'étape de séchage peut être effectuée par toute technique connue de l'Homme du métier. Elle est avantageusement réalisée à pression atmosphérique ou à pression réduite, de manière préférée, à pression atmosphérique. Elle peut être réalisée par exemple en lit traversé, en lit léché ou en atmosphère statique. Elle est avantageusement réalisée 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 24 heures, de préférence entre 30 minutes et 10 heures et de manière très préférée entre 1 heure et 3 heures.

[0175] Dans le cas où on utilise un ou plusieurs composé(s) organique(s) au cours de l'étape b), le séchage est conduit de manière à conserver de préférence au moins 30% poids du ou des composés introduits à l'étape b) selon l'invention, de préférence cette quantité est supérieure à 50% poids et de manière encore plus préférée, supérieure à 70 % poids, calculée sur la base du carbone restant sur le catalyseur réjuvené.

[0176] Calcination (étape c)

[0177] Conformément à l'invention, le catalyseur éventuellement séché est soumis à une étape c) de calcination à une température supérieure à 300°C, avantageusement comprise entre 300°C et 650°C, de préférence entre 350°C et 550°C, de manière très préférée entre 370°C et 500°C, de manière encore plus préférée entre 380 et 460°C. Il peut être avantageux de réaliser la calcination à une température inférieure ou égale à celle à laquelle a été réalisée l'étape de régénération.

[0178] L'étape de calcination consiste en un traitement thermique et/ou hydrothermal sous une atmosphère inerte ou sous une atmosphère contenant de l'oxygène, selon toute technique connue de l'Homme du métier. Ce traitement peut être effectué par exemple en lit traversé, en lit léché ou en atmosphère statique. Par exemple, le four utilisé peut être un four rotatif tournant ou un four vertical à couches traversées radiales. Ce traitement est avantageusement effectué à pression atmosphérique ou à pression réduite. De manière préférée, ce traitement est effectué à pression atmosphérique, sous air, en présence ou non de vapeur d'eau. La durée de ce traitement est comprise entre 5

minutes et 24 heures, et de préférence entre 30 minutes et 10 heures. La teneur en vapeur d'eau est avantageusement comprise entre 0 et 1000 g d'eau par kg d'air sec, de préférence entre 0 et 500 g d'eau par kg d'air sec, de manière préférée entre 0 et 250 g d'eau par kg d'air sec, et de manière encore plus préférée entre 0 et 100 g d'eau par kg d'air sec.

- [0179] Dans le cas où le catalyseur est soumis à une étape de calcination en présence de vapeur d'eau, celle-ci peut être réalisée à la place de ou en combinaison avec un traitement thermique sans vapeur d'eau.
- [0180] La calcination permet l'élimination complète des composés organiques et l'obtention des métaux sous leurs formes oxydes.
- [0181] A l'issue de l'étape c) de calcination, on obtient alors un catalyseur réjuvené éventuellement séché et calciné, qui sera de préférence soumis à une étape d'activation optionnelle (sulfuration) pour sa mise en œuvre ultérieure en procédé d'hydrocraquage.
- [0182] Catalyseur réjuvené
- [0183] Le catalyseur réjuvené comprend une phase métallique formée d'au moins un métal du groupe VIB et d'au moins un métal du groupe VIII, un support comprenant au moins une zéolithe, et optionnellement d'autres éléments apportés lors de l'étape b) de réjuvenation.
- [0184] Avantageusement, le catalyseur réjuvené contient autant ou moins de  $\text{NiMoO}_4$  (d'après l'aire de la raie de diffraction située à la distance inter-réticulaire  $d = 3,35 \text{ \AA}$ ) que le catalyseur régénéré dont il est issu. De préférence, le catalyseur réjuvené ne contient pas ou uniquement des traces de phases cristallisées telles que le  $\text{NiMoO}_4$ .
- [0185] La teneur totale en métal du groupe VIII (présent dans le catalyseur régénéré et optionnellement introduit par imprégnation lors de l'étape b) est inférieure à 30 % poids, de préférence comprise entre 0,2 et 15 % poids, et de manière plus préférée entre 0,5 et 12 % poids d'oxyde du métal du groupe VIII par rapport au poids total du catalyseur réjuvené.
- [0186] La teneur totale en métal du groupe VIB (présent dans le catalyseur régénéré et optionnellement introduit par imprégnation lors de l'étape b) est comprise entre 0,5 et 60 % poids, de préférence entre 3 et 50 % poids, de manière très préférée entre 5 et 45 % poids d'oxyde du métal du groupe VIB par rapport au poids total du catalyseur réjuvené.
- [0187] Comme pour le catalyseur régénéré, les teneurs en métaux sont exprimées par rapport au poids du catalyseur après correction par la perte au feu.
- [0188] Le rapport molaire métal du groupe VIII sur métal du groupe VIB du catalyseur réjuvené est généralement compris entre 0,005 et 0,8, de préférence compris entre 0,05 et 0,6.
- [0189] Dans le cas où on introduit au moins un composé organique au cours de l'étape b) de

réjuvénation, la teneur cumulée en composé(s) organique(s) introduit(s) sur le catalyseur réjuvéné au cours de l'étape b) de réjuvénation est comprise entre 0,1 et 45 % poids, de préférence entre 1 et 30 % poids, et de manière plus préférée entre 2 et 25 % poids par rapport au poids total du catalyseur réjuvéné.

[0190] Dans le cas où on introduit au moins un acide inorganique au cours de l'étape b) de réjuvénation, la teneur cumulée en acide(s) inorganique(s) introduit(s) sur le catalyseur réjuvéné au cours de l'étape b) de réjuvénation est comprise entre 1 et 20 % poids, et de préférence entre 2 et 10 % poids par rapport au poids total du catalyseur réjuvéné.

[0191] Un autre objet de l'invention concerne le catalyseur réjuvéné obtenu par le procédé de régénération selon l'invention.

[0192] Sulfuration (étape optionnelle)

[0193] Avant son utilisation dans un procédé d'hydrocraquage, il est avantageux de transformer le catalyseur régénéré obtenu selon le procédé selon l'invention en un catalyseur sulfuré afin d'obtenir les métaux sous leurs formes sulfurées ou partiellement sulfurées. Cette étape d'activation ou de sulfuration s'effectue par les méthodes bien connues de l'Homme de l'art, et avantageusement sous une atmosphère sulfo-réductrice en présence d'hydrogène et d'hydrogène sulfuré.

[0194] A l'issue du procédé de régénération selon l'invention, ledit catalyseur régénéré est donc avantageusement soumis à une étape de sulfuration, de préférence sans étape de calcination intermédiaire.

[0195] Ledit catalyseur régénéré est avantageusement sulfuré de manière *ex situ* ou *in situ*. Les agents sulfurants sont le gaz H<sub>2</sub>S, le soufre élémentaire, le CS<sub>2</sub>, les mercaptans, les sulfures et/ou polysulfures, les coupes hydrocarbonées à point d'ébullition inférieur à 400°C contenant des composés soufrés ou tout autre composé contenant du soufre utilisé pour l'activation des charges hydrocarbures en vue de sulfurer le catalyseur. Lesdits composés contenant du soufre sont avantageusement choisis parmi les disulfures d'alkyle tel que par exemple le disulfure de diméthyle (DMDS), les sulfures d'alkyle, tel que par exemple le sulfure de diméthyle, les thiols tel que par exemple le n-butylmercaptan (ou 1-butanethiol) et les composés polysulfures de type tertiononyl-polysulfure. Le catalyseur peut également être sulfuré par le soufre contenu dans la charge à désulfurer. De manière préférée, le catalyseur est sulfuré *in situ* en présence d'un agent sulfurant et d'une charge hydrocarbonée. De manière très préférée le catalyseur est sulfuré *in situ* en présence d'une charge hydrocarbonée additivée de disulfure de diméthyle.

[0196] Procédé d'hydrocraquage

[0197] Enfin, un autre objet de l'invention est l'utilisation du catalyseur régénéré selon le procédé de l'invention dans des procédés d'hydrocraquage de coupes hydrocarbonées.

[0198] Le procédé d'hydrocraquage de coupes hydrocarbonées peut être réalisé dans un ou

plusieurs réacteurs en série du type lit fixe avec recycle dans les diverses sections d'hydrotraitement ou d'hydrocraquage qui le composent. Ces schémas sont bien connus du raffineur et peuvent être modulés en fonction des besoins en sélectivités ou en activité et rendements. On citera notamment les procédés en deux étapes avec recyclage au second réacteur, les procédés en une étape sans recyclage, les procédés en une étape avec recyclage au réacteur d'hydrotraitement ou encore recyclage au réacteur d'hydrocraquage. Toutes les variantes connues de l'Homme du métier peuvent être appliquées à l'utilisation du catalyseur selon l'invention. Autrement dit si le raffineur intègre d'autres étapes telles que par exemple un hydrotraitement en amont ou en aval de l'hydrocraquage, cela reste dans le domaine d'utilisation envisageable selon l'invention.

- [0199] Le procédé d'hydrocraquage de coupes hydrocarbonées est effectué en présence d'un catalyseur régénéré selon le procédé selon l'invention dans au moins un des réacteurs le composant. Il peut également être effectué en présence d'un mélange d'un catalyseur régénéré et d'un catalyseur frais ou de toute autre origine.
- [0200] La phase métallique, la phase acide et le support du catalyseur frais peuvent être identiques ou non à celles et ceux présents dans le catalyseur régénéré. En particulier, dans le cas où les performances du catalyseur régénéré ne sont pas intégralement identiques à celles affichées par le catalyseur frais correspondant, le raffineur peut décider d'enchaîner un ou plusieurs autres catalyseurs frais présentant des performances catalytiques différentes de sorte que l'enchaînement réponde aux exigences du procédé. Les performances catalytiques ainsi ajustées peuvent être l'activité, le rendement ou la sélectivité dans les produits hydrocarbonés d'intérêt ou encore l'HDN, l'hydrogénation des aromatiques ou des propriétés de produits plus fines telles que l'indice de cétane du gazole ou l'indice de viscosité de l'huile non convertie sans que ces seules propriétés cibles ne constituent une limitation à l'objet de la présente invention.
- [0201] Dans ces procédés d'hydrocraquage, les conditions opératoires sont celles décrites ci-dessous. Elles peuvent varier dans le cas où plusieurs réacteurs d'hydrocraquage composeraient le procédé selon les règles de mise en œuvre bien connues de l'Homme du métier.
- [0202] De manière avantageuse, le catalyseur selon l'invention est utilisé dans le procédé d'hydrocraquage selon l'invention après une section dite de prétraitement contenant un ou plusieurs catalyseur(s) d'hydrotraitement pouvant être tout catalyseur connu de l'Homme du métier et qui permet de réduire la teneur en certains contaminants de la charge tels que l'azote, le soufre ou les métaux. Les conditions d'opération (vitesse volumique horaire, température, pression, débit d'hydrogène, débit d'hydrocarbures, configuration réactionnelle, etc..) de cette section dite de prétraitement peuvent être

diverses et variées en accord avec le savoir de l'Homme du métier.

[0203] Charges

[0204] Des charges très variées peuvent être traitées par les procédés d'hydrocraquage selon l'invention. La charge mise en œuvre dans le procédé d'hydrocraquage selon l'invention est de préférence une charge hydrocarbonée dont au moins 5% poids des composés présentent un point d'ébullition initial supérieur à 300 °C et un point d'ébullition final inférieur à 650 °C, de préférence dont au moins 30% poids, de manière préférée dont au moins 50% poids et de manière plus préférée dont au moins 75% poids des composés, présentent un point d'ébullition initial supérieur à 300 °C et un point d'ébullition final inférieur à 650 °C.

[0205] La charge est avantageusement choisie parmi les LCO (Light Cycle Oil, gazoles légers issus d'une unité de craquage catalytique), les distillats atmosphériques, les distillats sous vide tels que par exemple les gazoles issus de la distillation directe du brut ou d'unités de conversion telles que le FCC, le coker ou la viscoréduction, les charges provenant d'unités d'extraction d'aromatiques des bases d'huile lubrifiante ou issues du déparaffinage au solvant des bases d'huile lubrifiante, les distillats provenant de procédés de désulfuration ou d'hydroconversion en lit fixe ou en lit bouillonnant de RAT (résidus atmosphériques) et/ou de RSV (résidus sous vide) et/ou d'huiles désasphaltées, et les huiles désasphaltées, les paraffines issues du procédé Fischer-Tropsch, prises seules ou en mélange. On peut citer des charges d'origines renouvelables (telles que huiles végétales, graisses animales, huile de conversion hydrothermale ou de pyrolyse de la biomasse lignocellulosique) ainsi que des huiles de pyrolyse de plastique. La liste ci-dessus n'est pas limitative. Lesdites charges ont de préférence un point d'ébullition T5 supérieur à 300 °C, de manière préférée supérieur à 340 °C, c'est à dire que 95% des composés présents dans la charge ont un point d'ébullition supérieur à 300 °C, et de manière préférée supérieur à 340 °C.

[0206] La teneur en azote des charges traitées dans les procédés selon l'invention est avantageusement supérieure à 500 ppm poids, de préférence comprise entre 500 et 10000 ppm poids, de manière plus préférée entre 700 et 4000 ppm poids et de manière encore plus préférée entre 1000 et 4000 ppm poids. La teneur en soufre des charges traitées dans les procédés selon l'invention est avantageusement comprise entre 0,01 et 5 % poids, de manière préférée entre 0,2 et 4 % poids et de manière encore plus préférée entre 0,5 et 3 % poids.

[0207] La charge peut éventuellement contenir des métaux. La teneur cumulée en nickel et vanadium des charges traitées dans les procédés selon l'invention est de préférence inférieure à 1 ppm poids.

[0208] La charge peut éventuellement contenir des asphaltènes. La teneur en asphaltènes est généralement inférieure à 3000 ppm poids, de manière préférée inférieure à 1000 ppm

poids, et de manière encore plus préférée inférieure à 200 ppm poids.

- [0209] De manière avantageuse, lorsque le catalyseur obtenu selon le procédé selon l'invention est mis en œuvre après une section d'hydrotraitement telle que décrite précédemment, les teneurs en azote, soufre, métaux ou asphaltènes du liquide injecté dans le procédé selon l'invention mettant en œuvre le catalyseur obtenu selon le procédé selon l'invention sont réduites. De manière préférée, la teneur en azote organique de la charge traitée dans le procédé d'hydrocraquage selon l'invention est alors comprise, après hydrotraitement, entre 0 et 200 ppm, de préférence entre 0 et 50 ppm, et de manière encore plus préférée entre 0 et 30 ppm. La teneur en soufre est de préférence inférieure à 1000 ppm et celle en asphaltène est de préférence inférieure à 200 ppm alors que la teneur en métaux (Ni ou V) est inférieure à 1 ppm.
- [0210] Le procédé d'hydrocraquage selon l'invention peut comprendre une étape de fractionnement entre le prétraitement de la charge et le ou les réacteur(s) d'hydrocraquage mettant en œuvre le catalyseur selon l'invention. Dans le cas préféré où le procédé d'hydrocraquage est opéré sans fractionnement (gaz et liquide) entre le prétraitement et le ou les réacteur(s) d'hydrocraquage mettant en œuvre le catalyseur obtenu selon le procédé selon l'invention, l'azote et le soufre éliminés du liquide après le prétraitement se trouvent injectés sous la forme de  $\text{NH}_3$  et d' $\text{H}_2\text{S}$  dans le(s) réacteur(s) contenant le catalyseur selon l'invention.
- [0211] Conditions opératoires du procédé d'hydrocraquage
- [0212] De préférence, le procédé d'hydrocraquage de ladite charge hydrocarbonée est mis en œuvre à une température comprise entre 200 °C et 480 °C, à une pression totale comprise entre 1 MPa et 25 MPa, avec un ratio volume d'hydrogène par volume de charge hydrocarbonée compris entre 80 et 5000 L/L et à une Vitesse Volumique Horaire (VVH) définie par le rapport du débit volumique de charge hydrocarbonée par le volume de catalyseur chargé dans le réacteur comprise entre 0,1 et 50  $\text{h}^{-1}$ .
- [0213] De préférence, le procédé d'hydrocraquage opère en présence d'hydrogène, à une température comprise entre 250 et 480 °C, de manière préférée entre 320 et 450 °C, de manière très préférée entre 330 et 435 °C, sous une pression comprise entre 2 et 25 MPa, de manière préférée entre 3 et 20 MPa, à la vitesse spatiale comprise entre 0,1 et 20  $\text{h}^{-1}$ , de préférence entre 0,1 et 6  $\text{h}^{-1}$ , de manière préférée entre 0,2 et 3  $\text{h}^{-1}$ , et la quantité d'hydrogène introduite est telle que le ratio volume d'hydrogène par volume de charge hydrocarbonée est compris entre 100 et 2000 L/L.
- [0214] Ces conditions opératoires utilisées dans les procédés d'hydrocraquage selon l'invention permettent généralement d'atteindre des conversions par passe, en produits ayant des points d'ébullition inférieurs à 340 °C, et de préférence inférieurs à 370 °C, supérieures à 15%pds et de manière plus préférée comprises entre 20 et 100%pds.
- [0215] Les exemples suivants illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la

portée.

### Exemples

[0216] Exemple 1 : Obtention du catalyseur usé U1

[0217] Un catalyseur d'hydrocraquage A a été utilisé pendant 2 ans sur une unité d'hydrocraquage pilote opérée comme une unité industrielle de distillats sous vide ou VGO. Le catalyseur A contient 16 %pds de MoO<sub>3</sub>, 3,5 %pds de NiO et 3,0 %pds de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, déposés sur un support constitué de 80 %pds d'alumine gamma et de 20 %pds de zéolithe USY ayant un paramètre de maille de 24,28 Å. Le catalyseur A présente une surface BET de 385 m<sup>2</sup>/g et un volume poreux de 0,60 mL/g.

[0218] L'unité d'hydrocraquage dans laquelle a été opéré le catalyseur A présente un design en deux réacteurs, un premier réacteur destiné à l'hydrotraitement de la charge et un deuxième réacteur destiné à l'hydrocraquage proprement dit. Un catalyseur d'hydrotraitement de type NiMo / alumine était chargé dans le réacteur d'hydrotraitement. Le catalyseur A était chargé dans le deuxième réacteur destiné à l'hydrocraquage. La charge mise en œuvre était de type VGO avec une T50 (analysée par DS) moyenne voisine de 430°C, et une teneur en azote de 1400 ppm.

[0219] Préalablement à l'injection de la charge, les deux catalyseurs ont été sulfurés à l'aide d'un gazole straight-run, c'est-à-dire un gazole issu de la distillation directe du pétrole, additivé de 4% poids de diméthylsulfure (DMDS) et 2% poids d'aniline. La sulfuration est conduite à une VVH de 2 h<sup>-1</sup> (VVH = Vitesse Volumique Horaire), un rapport volumique H<sub>2</sub>/charge de 1000 NL/L, une pression totale de 14 MPa et une température de 350°C pendant 6 heures.

[0220] Après sulfuration, la température du 1<sup>er</sup> réacteur a été ajustée de manière à cibler une teneur en azote en sortie de ce réacteur comprise entre 5 et 15 ppm tout au long du cycle et la température du 2<sup>ème</sup> réacteur a été ajustée de manière à cibler une conversion nette de la fraction 370°C+ de l'ordre de 70% ; En pratique cette température a varié de 376°C à 400°C. Lorsque la température de 400°C n'a plus été suffisante pour maintenir la conversion de 70%, le cycle a été interrompu. En moyenne le catalyseur a donc subi une désactivation de 1°C/mois.

[0221] Après déchargement du réacteur d'hydrocraquage et après une étape de déshuilage réalisée *ex-situ* (lavage au toluène à 250°C sous reflux), le catalyseur a été séché sous vide primaire puis analysé. On obtient le catalyseur usé U1 ; il contient 6 %pds de carbone.

[0222] Exemple 2 : Obtention du catalyseur régénéré R1 (comparatif)

[0223] Une partie du catalyseur usé U1 subit une régénération sous atmosphère oxydante à 480°C pendant 2 heures sous un flux d'air sans eau de 450 NL/L/h. On obtient le catalyseur régénéré R1 qui contient 0,25 %pds de soufre et ne contient plus de carbone.

Sa composition en métaux n'est pas modifiée par rapport au catalyseur neuf A. Le catalyseur R1 a une surface BET de 343 m<sup>2</sup>/g, ce qui représente 89% de la surface BET du catalyseur neuf A. Il présente également un volume poreux de 0,57 mL/g, ce qui représente 95% du volume poreux du catalyseur neuf A.

[0224] Exemple 3 : Obtention du catalyseur régénéré R2 (comparatif)

[0225] Une autre partie du catalyseur usé U1 subit une régénération sous atmosphère oxydante à 400°C pendant 2 heures sous un flux d'air sans eau de 450 NL/L/h. On obtient le catalyseur régénéré R2 qui contient 0,32 %pds de carbone et 1,1 %pds de soufre. Sa composition en métaux n'est pas modifiée par rapport au catalyseur neuf A.

[0226] Le catalyseur R2 a une surface BET de 362 m<sup>2</sup>/g et un volume poreux de 0,57 mL/g, ce qui représente respectivement 94% de la surface BET et 95% du volume poreux du catalyseur neuf A.

[0227] Exemple 4 : Obtention du catalyseur usé U2

[0228] Le catalyseur A décrit à l'exemple 1 a aussi été utilisé dans la même unité d'hydrocraquage que celle utilisée dans l'exemple 1, mais dans des conditions de température permettant d'atteindre et maintenir tout au long du test une conversion nette de la fraction 370°C+ de 85%. La température initiale a été fixée à 383°C et a été augmentée progressivement avec le temps pour maintenir le niveau de conversion indiqué. Après 2,5 ans, et alors que la température à appliquer était de 418°C, l'unité a été arrêtée et le catalyseur d'hydrocraquage déchargé. Ce-dernier a donc subi une désactivation moyenne d'environ 1,2°C/mois.

[0229] Après une étape de déshuilage, telle que décrite à l'exemple 1, le catalyseur usé U2 a été obtenu ; il contient 12 %pds de carbone.

[0230] Exemple 5 : Obtention du catalyseur régénéré R3 (comparatif)

[0231] Une partie du catalyseur usé U2 subit une régénération sous atmosphère oxydante à 480°C pendant 2 heures sous un flux d'air sans eau de 450 NL/L/h. On obtient le catalyseur régénéré R3 qui contient 0,14 %pds de soufre et ne contient plus de carbone. Sa composition en métaux n'est pas modifiée par rapport au catalyseur neuf A.

[0232] Le catalyseur R3 a une surface BET de 347 m<sup>2</sup>/g, ce qui représente 90% de la surface BET du catalyseur neuf A. Il présente également un volume poreux de 0,58 mL/g, ce qui représente 96% du volume poreux du catalyseur neuf A.

[0233] Exemple 6 : Obtention du catalyseur régénéré R4 (comparatif)

[0234] Une autre partie du catalyseur usé U2 subit une régénération sous atmosphère oxydante à 400°C pendant 2 heures sous un flux d'air sans eau de 450 NL/L/h. On obtient le catalyseur régénéré R4 qui contient 0,56 %pds de carbone et 0,39 %pds de soufre. Sa composition en métaux n'est pas modifiée par rapport au catalyseur neuf A.

[0235] Le catalyseur R4 a une surface BET de 370 m<sup>2</sup>/g et un volume poreux de 0,58 mL/g, ce qui représente respectivement 96% de la surface BET et 96% du volume poreux du

catalyseur neuf A.

- [0236] Exemple 7 : Obtention des catalyseurs réjuvenés R1R, R3R (comparatifs) et R2R, R4R (selon l'invention)
- [0237] Le catalyseur R1 issu de l'exemple 2 a été imprégné à sec avec une solution aqueuse constituée d'acide phosphorique et d'acide  $\gamma$ -cétovalérique ( $pK_{a1} = 4,6$ ) ayant les ratios molaires P ajouté / Mo de 0,2 et acide  $\gamma$ -cétovalérique / Mo de 0,08. Après une maturation de 3 heures, le catalyseur est séché à 120°C pendant 2 heures. Le catalyseur séché est ensuite calciné à 400°C pendant 4 heures sous un flux d'air de 450 NL/L/h contenant 50 g d'eau par kg d'air sec. On obtient alors le catalyseur R1R qui présente des teneurs en  $MoO_3$  et en NiO identiques à celles du catalyseur A ou encore du catalyseur R1.
- [0238] Les catalyseurs R2R, R3R et R4R sont préparés de la même manière, mais par imprégnation des catalyseurs régénérés R2, R3 et R4 issus respectivement des exemples 3, 5 et 6.
- [0239] Exemple 8 : Performances catalytiques des catalyseurs A, U1, R1, R2, U2, R3, R4, R1R, R2R, R3R et R4R.
- [0240] Les performances des catalyseurs décrits précédemment sont évaluées en hydrocraquage en une étape d'une charge comprenant une fraction distillats sous vide à l'aide d'une unité pilote de test isotherme en configuration downflow.
- [0241] Cette charge de test a préalablement été hydrotraitée. Après cette étape d'hydrotraitement, la charge de test présente les propriétés du tableau 1 ci-après. Afin de simuler les pressions partielles d'hydrogène sulfuré et d'ammoniac générées par l'étape d'hydrotraitement du procédé, la charge de test est additivée respectivement de DMDS et d'aniline de manière à obtenir 15300 ppm pds de soufre et 1400 ppm pds d'azote dans la charge additivée finale.
- [0242] Caractéristique de la charge hydrotraitée

[0243] [Tableaux1]

Caractéristiques	unité	Valeur
Densité à 15°C	g/mL	0,8889
Azote	ppm poids	46
Soufre	ppm poids	143
Carbone Aromatique	%poids	9,4
Point initial Distillation Simulée	°C	174
T°C 10% Distillation simulée	°C	343
T°C 20% Distillation simulée	°C	381
T°C 30% Distillation simulée	°C	404
T°C 40% Distillation simulée	°C	422
T°C 50% Distillation simulée	°C	439
T°C 60% Distillation simulée	°C	455
T°C 70% Distillation simulée	°C	473
T°C 80% Distillation simulée	°C	494
T°C 90% Distillation simulée	°C	523
Point final Distillation Simulée	°C	599

[0244] Chaque catalyseur est évalué séparément et est sulfuré préalablement au test d'hydrocraquage à l'aide d'un gazole straight run additivé de 4% poids de diméthyl-disulfure (DMDS) et 2% poids d'aniline. La sulfuration est conduite à une VVH de 2 h<sup>-1</sup>, un rapport volumique H<sub>2</sub>/charge de 1000 NL/L, une pression totale de 14 MPa et une température de 350°C pendant 6 heures.

[0245] Après sulfuration, les conditions opératoires sont ajustées à celles utilisées pour le test d'hydrocraquage : VVH de 1,5 h<sup>-1</sup>, rapport volumique H<sub>2</sub>/charge de 1000 NL/L, pression totale de 14 MPa. La température des réacteurs est ajustée de manière à cibler une conversion nette de la fraction 375°C+ de 80% après 150 heures sous charge.

[0246] Les performances des catalyseurs sont comparées à celle du catalyseur A pris comme référence et reportées dans le Tableau 2. L'activité relative en degré Celsius (°C) est obtenue par différence des températures nécessaires pour atteindre une même conversion nette de 80% entre le catalyseur A et le catalyseur à évaluer. Une valeur positive signifie que le catalyseur à évaluer a une activité supérieure à celle du catalyseur A. L'HDN est mesurée comme le taux de transformation de l'azote présent dans la charge (à même température de test appliquée) sans tenir compte de l'aniline,

selon le calcul suivant :

[0247]  $\%HDN = (\text{ppmN}_{\text{charge}} - \text{ppmN}_{\text{effluent}}) / (\text{ppmN}_{\text{charge}})$

[0248] La RVA (activité volumique relative) est alors calculée de la manière suivante (en supposant que l'HDN est une réaction d'ordre 1) :

[0249]  $RVA_{HDN} = \ln(1/(1-\%HDN_{\text{catalyseur}})) / \ln(1/(1-\%HDN_{\text{catalyseur}_A})) \times 100$

[0250] Comparaison des performances des catalyseurs A (frais), U1 et U2 (catalyseurs usés), R1, R2, R3 et R4 (catalyseurs régénérés), R1R, R2R, R3R et R4R (catalyseurs réjuvenés). Les températures de régénération et les teneurs en carbone telles que décrites dans les exemples 1 à 7, sont rappelées dans ce tableau.

[0251] [Tableaux2]

	T régénération	C (%pds)	HCK – Activité relative (°C)	HDN - RVA
Catalyseur frais A (exemple 1)	---	---	Base	100
Catalyseur usé U1 (exemple 1)	---	6	-24	60
Catalyseur régénéré R1 (exemple 2 comparatif)	480°C - 2h	0	-5	70
Catalyseur réjuvené R1R (exemple 7 comparatif)	480°C - 2h	Non mesuré	-4	73
Catalyseur régénéré R2 (exemple 3 comparatif)	400°C - 2h	0,32	-1	94
Catalyseur réjuvené R2R (exemple 7 selon l'invention)	400°C - 2h	Non mesuré	0	99
Catalyseur usé U2 (exemple 4)	---	12	-35	49
Catalyseur régénéré R3 (exemple 5 comparatif)	480°C - 2h	0	-12	65
Catalyseur réjuvené R3R (exemple 7 comparatif)	480°C - 2h	Non mesuré	-11	72
Catalyseur régénéré R4 (exemple 6 comparatif)	400°C - 2h	0,56	-7	90
Catalyseur réjuvené R4R (exemple 7 selon l'invention)	400°C - 2h	Non mesuré	-4	97

- [0252] Les performances catalytiques observées ci-avant démontrent l'avantage du protocole de régénération selon l'invention comprenant une étape a) de régénération à basse température, une étape b) de réjuvenation par mise en contact avec un composé organique ou inorganique, acide ou basique, et une étape c) de calcination.
- [0253] En effet, pour les catalyseurs régénérés selon l'invention (régénérés à basse température, 400°C, et réjuvenés par ajout d'acide phosphorique et d'acide  $\gamma$ -cétovallérique et calcination), l'activité convertissante cible, à iso-VVH, pression et charge entrante est obtenue à des températures inférieures respectivement de 4 et 7°C par rapport à celles des catalyseurs réjuvenés de la même manière, mais à partir de souches régénérées à plus haute température (480°C, température usuellement appliquée selon les enseignements de l'art antérieur). De plus, la combinaison de l'étape b) de réjuvenation et de l'étape c) de calcination permet de gagner 1 à 3°C supplémentaire(s) par rapport aux catalyseurs uniquement régénérés à basse température.
- [0254] Par ailleurs, à iso-température de test, on montre aussi que l'efficacité des catalyseurs régénérés selon l'invention (régénérés à 400°C et réjuvenés par ajout d'acide phosphorique et d'acide  $\gamma$ -cétovallérique et calcination) est accrue, avec 97 à 99% de l'activité HDN du catalyseur frais, alors que les catalyseurs régénérés à des températures plus élevées (480°C) et réjuvenés de la même manière ne permettent pas d'obtenir mieux que 72 et 73% de l'activité HDN du catalyseur frais. Ces performances en HDN sont également supérieures à celles des catalyseurs uniquement régénérés selon les conditions de l'étape a) de l'invention mais sans les étapes b) et c) et qui ne présentent pas mieux que 90 et 94% d'activité HDN par rapport au catalyseur frais.
- [0255] Le procédé de régénération selon l'invention est donc attractif pour les raffineurs qui ont la possibilité de régénérer les catalyseurs avec une dépense énergétique moindre (température de régénération plus basse) tout en obtenant des catalyseurs plus performants et dont les performances sont significativement améliorées par l'ajout d'une faible quantité de composés chimiques, et ceci alors même que le catalyseur régénéré pourrait éventuellement contenir du coke résiduel (ici 0,32 ou 0,56% poids). Sans que l'on puisse relier ces résultats à une quelconque théorie, l'avantage de l'invention pourrait être lié à l'obtention de surfaces spécifiques et volumes poreux satisfaisants et qui permettrait donc d'améliorer assez facilement les propriétés de la phase métallique au cours de l'étape de réjuvenation sans avoir recours à des traitements chimiques sévères qui auraient pour conséquence de dégrader la phase acide.

## Revendications

- [Revendication 1] Procédé de régénération d'un catalyseur au moins partiellement usé issu d'un procédé d'hydrocraquage, ledit catalyseur au moins partiellement usé étant issu d'un catalyseur frais comprenant au moins un métal du groupe VIII, au moins un métal du groupe VIB, et un support comprenant au moins une zéolithe, ledit procédé comprend au moins les étapes suivantes :
- a) une étape de régénération dans laquelle le catalyseur au moins partiellement usé est soumis à un traitement thermique et/ou hydrothermal en présence d'un gaz contenant de l'oxygène à une température comprise entre 350°C et 460°C de manière à obtenir un catalyseur régénéré,
  - b) une étape de réjuvenation du catalyseur régénéré issu de l'étape a) par mise en contact de celui-ci avec un composé organique ou inorganique, acide ou basique,
  - c) une étape de calcination du catalyseur issu de l'étape b) à une température supérieure à 300°C, éventuellement en présence d'eau, pour obtenir un catalyseur réjuvené calciné.
- [Revendication 2] Procédé selon la revendication précédente, dans lequel la teneur en métal du groupe VIII dans le catalyseur frais est inférieure à 20% poids, de préférence comprise entre 0,03 et 15 % poids, de manière très préférée entre 0,5 et 10 % poids, et de manière encore plus préférée entre 1 et 8 % poids exprimé en oxyde de métal du groupe VIII par rapport au poids total du catalyseur frais et la teneur en métal du groupe VIB dans le catalyseur frais est comprise entre 1 et 50 % poids, de préférence entre 5 et 40 % poids, et de manière plus préférée entre 10 et 35 % poids exprimé en oxyde de métal du groupe VIB par rapport au poids total du catalyseur frais.
- [Revendication 3] Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel ladite zéolithe est choisie parmi les zéolithes appartenant aux groupes FAU, BEA, ISV, IWR, IWW, MEI, UWY, MEL, MTW, MTT, MRE, FER ou MFI et de manière préférée, la zéolithe est choisie parmi les zéolithes 10MR ou 12MR ou encore de préférence parmi les zéolithes des groupes FAU ou BEA.
- [Revendication 4] Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le support du catalyseur frais comprend une zéolithe USY et/ou une zéolithe Beta, seules ou en mélange, et de manière préférée, le support

comprend une zéolithe USY.

[Revendication 5]

Procédé selon la revendication précédente dans lequel lorsque le support contient une zéolithe USY, celle-ci présente un paramètre de maille compris entre 24,10 et 24,70 Å, de manière plus préférée entre 24,15 et 24,60 Å, de manière encore plus préférée entre 24,20 et 24,56 Å, un rapport molaire Si/Al compris entre 2 et 300, de manière plus préférée entre 2,5 et 150, de manière encore plus préférée entre 2,5 et 100, une surface BET supérieure à 500 m<sup>2</sup>/g, de manière plus préférée comprise entre 600 et 1100 m<sup>2</sup>/g, de manière encore plus préférée comprise entre 750 et 1000 m<sup>2</sup>/g, un volume mésoporeux compris entre 0,05 et 0,9 mL/g, de manière plus préférée entre 0,08 et 0,7 mL/g et de manière encore plus préférée entre 0,1 et 0,6 mL/g.

[Revendication 6]

Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la teneur en oxygène dans le gaz utilisé dans l'étape a) de régénération est comprise entre 2 et 20% v/v, de manière plus préférée comprise entre 5 et 20% v/v, et de manière encore plus préférée le gaz utilisé est de l'air seul, la teneur en eau dans le gaz utilisé dans l'étape a) de régénération est comprise entre 0 et 1000 g d'eau par kg d'air sec, de préférence comprise entre 0 et 500 g d'eau par kg d'air sec, de manière préférée entre 0 et 250 g d'eau par kg d'air sec et de manière encore plus préférée entre 0 et 100 g d'eau par kg d'air sec, et la durée de l'étape a) de régénération est supérieure à 1 heure, plus préférablement comprise entre 1 et 100 heures, de manière préférée comprise entre 1,5 et 25 heures et de manière particulièrement préférée comprise entre 2 et 10 heures.7.  
Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'étape a) de régénération du catalyseur au moins partiellement utilisé est réalisée à une température comprise entre 360 et 450°C, de manière préférée comprise entre 370 et 430°C, et de manière encore plus préférée entre 380 et 420°C.

[Revendication 8]

Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel lorsque le composé mis en contact dans l'étape b) de réjuvenation est un composé organique, celui-ci est choisi parmi les composés organiques complexants et/ou chélatants et/ou polaires, de préférence choisi parmi les acides carboxyliques, les acides aminocarboxyliques, les polyamines, les amino-alcools, les oxymes ou les polyéthylène-imines.

[Revendication 9]

Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel lorsque le composé mis en contact à l'étape b) est un acide inorganique, celui-ci est choisi parmi l'acide phosphorique, l'acide nitrique ou l'acide

- borique.
- [Revendication 10] Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'étape b) de réjuvenation est réalisée par mise en contact du catalyseur régénéré avec uniquement l'acide phosphorique et un acide carboxylique, et un solvant de préférence, de l'eau.
- [Revendication 11] Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, dans lequel l'étape b) de réjuvenation est réalisée par mise en contact du catalyseur régénéré avec uniquement de l'acide citrique, et un solvant, de préférence l'eau.
- [Revendication 12] Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, dans lequel l'étape b) de réjuvenation est réalisée par mise en contact du catalyseur régénéré avec uniquement de l'acide citrique, des précurseurs métalliques, de préférence des composés à base de nickel, de molybdène ou de tungstène, et un solvant de préférence, de l'eau, éventuellement de l'acide phosphorique.
- [Revendication 13] Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, dans lequel l'étape b) de réjuvenation est réalisée par mise en contact du catalyseur régénéré avec uniquement de l'acide citrique, un composé organique de type glycol choisi parmi PEG, l'EG, le DEG ou le TEG ou éther de glycol et un solvant et de préférence de l'eau.
- [Revendication 14] Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, dans lequel l'étape b) de réjuvenation est réalisée par mise en contact du catalyseur régénéré avec uniquement des précurseurs métalliques, de préférence des composés à base de nickel, de molybdène ou de tungstène, et un solvant de préférence, de l'eau et éventuellement de l'acide phosphorique.
- [Revendication 15] Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, dans lequel l'étape b) de réjuvenation est réalisée par mise en contact du catalyseur régénéré avec uniquement un acide inorganique, de préférence l'acide phosphorique ou l'acide nitrique, et un solvant, de préférence l'eau.
- [Revendication 16] Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le composé introduit à l'étape b) est introduit dans une solution d'imprégnation dans une quantité correspondant :
- à un rapport molaire composé ajouté par métal(aux) du groupe VIB présent dans le catalyseur régénéré compris entre 0,01 à 2,0 mol/mol, de préférence entre 0,01 à 1,5 mol/mol, de manière préférée entre 0,01 et 1,0 mol/mol et de manière très préférée, entre 0,02 et 0,5 mol/mol,
  - et, à un rapport molaire composé ajouté par métal(aux) du groupe VIII présent(s) dans le catalyseur régénéré compris entre 0,02 à 6,0 mol/mol, de préférence entre 0,03 à 4,0 mol/mol, de manière préférée compris

entre 0,04 et 3,0 mol/mol et de manière très préférée, entre 0,05 et 1,5 mol/mol.

[Revendication 17] Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'étape c) de calcination est réalisée à une température comprise entre 300°C et 650°C, de préférence entre 350°C et 550°C, de manière très préférée entre 370°C et 500°C, de manière encore plus préférée entre 380 et 460°C, de préférence sous une atmosphère inerte ou sous une atmosphère contenant de l'oxygène, pendant une durée comprise entre 5 minutes et 24 heures, et de préférence entre 30 minutes et 10 heures et en présence d'une teneur en vapeur d'eau comprise entre 0 et 1000 g d'eau par kg d'air sec, de préférence entre 0 et 500 g d'eau par kg d'air sec, de manière préférée entre 0 et 250 g d'eau par kg d'air sec, et de manière encore plus préférée entre 0 et 100 g d'eau par kg d'air sec.

[Revendication 18] Utilisation du catalyseur obtenu selon le procédé selon l'une des revendications 1 à 17è dans un procédé d'hydrocraquage de coupes hydrocarbonées.

**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement  
national

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

**FA 912027**  
**FR 2207550**

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	CN 104 549 492 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL; SINOPEC FUSHUN RES INST PET) 29 avril 2015 (2015-04-29) * alinéa [0003] - alinéa [0011]; revendications; exemples 1,2 * -----	1-8, 11-18	B01J29/90 B01J38/12 C10G45/04 B01J23/90
X	CN 104 549 490 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL; SINOPEC FUSHUN RES INST PET) 29 avril 2015 (2015-04-29) * alinéa [0003] - alinéa [0011]; revendications; exemples 1,2 * -----	1-18	
X	CN 104 549 571 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL; SINOPEC FUSHUN RES INST PET) 29 avril 2015 (2015-04-29) * alinéa [0003] - alinéa [0011]; revendications; exemples 1,2 * -----	1-7,17, 18	
A	FR 3 117 380 A1 (IFP ENERGIES NOW [FR]) 17 juin 2022 (2022-06-17) * alinéa [0071]; revendications * * alinéas [0050] - [0058] * -----	1-18	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
A	FR 3 089 826 A1 (IFP ENERGIES NOW [FR]) 19 juin 2020 (2020-06-19) * alinéa [0047]; revendications * -----	1-18	B01J C10G
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
<b>5 avril 2023</b>		<b>Mauger, Jeremy</b>	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date	
autre document de la même catégorie		de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		.....	
		& : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2207550 FA 912027**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.  
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **05-04-2023**  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
<b>CN 104549492</b>	<b>A</b>	<b>29-04-2015</b>	<b>AUCUN</b>	
-----				
<b>CN 104549490</b>	<b>A</b>	<b>29-04-2015</b>	<b>AUCUN</b>	
-----				
<b>CN 104549571</b>	<b>A</b>	<b>29-04-2015</b>	<b>AUCUN</b>	
-----				
<b>FR 3117380</b>	<b>A1</b>	<b>17-06-2022</b>	<b>FR 3117380 A1</b>	<b>17-06-2022</b>
			<b>WO 2022128486 A1</b>	<b>23-06-2022</b>
-----				
<b>FR 3089826</b>	<b>A1</b>	<b>19-06-2020</b>	<b>CA 3119862 A1</b>	<b>25-06-2020</b>
			<b>CN 113301995 A</b>	<b>24-08-2021</b>
			<b>EP 3897980 A1</b>	<b>27-10-2021</b>
			<b>FR 3089826 A1</b>	<b>19-06-2020</b>
			<b>SG 11202106495P A</b>	<b>29-07-2021</b>
			<b>US 2022062874 A1</b>	<b>03-03-2022</b>
			<b>WO 2020126680 A1</b>	<b>25-06-2020</b>
-----				