

19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

11) N° de publication : 3 089 824

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

21) N° d'enregistrement national : 18 73239

51) Int Cl⁸ : B 01 J 38/48 (2019.01), B 01 J 38/12, 38/02, 23/96,
C 10 G 45/10

12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22) Date de dépôt : 18.12.18.

30) Priorité :

43) Date de mise à la disposition du public de la
demande : 19.06.20 Bulletin 20/25.

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

60) Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

Demande(s) d'extension :

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

72) Inventeur(s) : DEVERS Elodie, GIRARD Etienne et
LEFLAIVE Philibert.

73) Titulaire(s) : IFP Energies nouvelles Etablissement
public.

54) **Procédé de réjuvenation d'un catalyseur usé et
régénéré d'un procédé d'hydrodésulfuration
d'essences.**

57) L'invention concerne un procédé de réjuvenation d'un catalyseur au moins partiellement usé issu d'un procédé d'hydrodésulfuration d'une coupe essence oléfinique contenant du soufre, ledit catalyseur au moins partiellement usé étant issu d'un catalyseur frais un métal du groupe VIII, un métal du groupe VIB, un support d'oxyde, ledit procédé comprenant les

étapes suivantes: a) on régénère le catalyseur au moins partiellement usé dans un flux de gaz contenant de l'oxygène à une température comprise entre 350°C et 550°C, b) on met en contact le catalyseur régénéré avec une solution d'imprégnation contenant 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 étant compris entre 0,15 et 2,5 mol/mol, c) on effectue une étape de séchage à une température inférieure à 200°C,

et l'utilisation du catalyseur réjuvené dans un tel procédé d'hydrodésulfuration.

FR 3 089 824 - A1



Description

Titre de l'invention : Procédé de réjuvenation d'un catalyseur utilisé et régénéré d'un procédé d'hydrodésulfuration d'essences.

Domaine de l'invention

[0001] La présente invention concerne un procédé de réjuvenation d'un catalyseur utilisé dans un procédé d'hydrodésulfuration d'une coupe essence et l'utilisation du catalyseur réjuvené dans un tel procédé.

État de la technique

[0002] Le soufre est un élément naturellement présent dans le pétrole brut et est donc présent dans l'essence et le gazole s'il n'est pas retiré lors du raffinage. Or, le soufre dans l'essence nuit à l'efficacité des systèmes de réduction des émissions (pots catalytiques) et contribue à la pollution de l'air. Afin de lutter contre la pollution de l'environnement, l'ensemble des pays adoptent en conséquence progressivement des spécifications sévères en soufre, les spécifications étant par exemple 10 ppm (poids) de soufre dans les essences commerciales en Europe, Chine, Etats-Unis et au Japon. Le problème de réduction des teneurs en soufre se concentre essentiellement sur les essences obtenues par craquage, qu'il soit catalytique (FCC Fluid Catalytic Cracking selon la terminologie anglo-saxonne) ou non catalytique (cokéfaction, viscoréduction, vapocraquage), principaux précurseurs de soufre dans les pools essence.

[0003] Une solution, bien connue de l'homme du métier, pour réduire la teneur en soufre consiste à effectuer un hydrotraitement (ou hydrodésulfuration) des coupes hydrocarbonées (et notamment des essences de craquage catalytique) en présence d'hydrogène et d'un catalyseur hétérogène. Cependant ce procédé présente l'inconvénient majeur d'entraîner une chute très importante de l'indice d'octane si le catalyseur mis en œuvre n'est pas assez sélectif. Cette diminution de l'indice d'octane est notamment liée à l'hydrogénation des oléfines présentes dans ce type d'essence de manière concomitante à l'hydrodésulfuration.

[0004] Contrairement à d'autres procédés d'hydrotraitement, notamment ceux pour des charges de type gazole, l'hydrodésulfuration des essences doit donc permettre de répondre à une double contrainte antagoniste : assurer une hydrodésulfuration profonde des essences et limiter l'hydrogénation des composés insaturés présents.

[0005] La voie la plus utilisée pour répondre à la double problématique mentionnée ci-dessus consiste à employer des procédés dont l'enchaînement des étapes unitaires permet à la fois de maximiser l'hydrodésulfuration tout en limitant l'hydrogénation des oléfines. Ainsi, les procédés les plus récents, tels que le procédé Prime G+ (marque commerciale), permettent de désulfurer les essences de craquage riches en oléfines,

tout en limitant l'hydrogénation des mono-oléfines et par conséquent la perte d'octane et la forte consommation d'hydrogène qui en résulte. De tels procédés sont par exemple décrits dans les demandes de brevet EP 1 077 247 et EP 1 174 485.

[0006] L'obtention de la sélectivité de réaction recherchée (ratio entre hydrodésulfuration et hydrogénation des oléfines) peut donc être en partie due au choix du procédé mais dans tous les cas l'utilisation d'un système catalytique intrinsèquement sélectif est très souvent un facteur clé. D'une façon générale, les catalyseurs utilisés pour ce type d'application sont des catalyseurs de type sulfure contenant un élément du groupe VIB (Cr, Mo, W) et un élément du groupe VIII (Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Pd, Ni, Pt). Ainsi dans le brevet US 5 985 136, il est revendiqué qu'un catalyseur présentant une concentration de surface comprise entre $0,5 \cdot 10^{-4}$ et $3 \cdot 10^{-4}$ gMoO₃/m² permet d'atteindre des sélectivités élevées en hydrodésulfuration (93 % d'hydrodésulfuration (HDS) contre 33 % d'hydrogénation des oléfines (HDO)). Par ailleurs, selon les brevets US 4 140 626 et US 4 774 220, il peut être avantageux d'ajouter un dopant (alcalin, alcalino-terreux) à la phase sulfure conventionnelle (CoMoS) dans le but de limiter l'hydrogénation des oléfines. On connaît également dans l'état de la technique les documents US 8 637 423 et EP 1 892 039 qui décrivent des catalyseurs d'hydrodésulfuration sélectifs.

[0007] Lors de son utilisation pour l'hydrotraitement d'une coupe pétrolière, un catalyseur d'hydrotraitement voit son activité diminuer en raison du dépôt de coke et/ou de composés soufrés ou contenant d'autres hétéroéléments. Au-delà d'une certaine période son remplacement est donc nécessaire. En particulier, la sévrisation des spécifications en soufre des carburants induit une augmentation de la fréquence de remplacement du catalyseur, ce qui conduit à une augmentation du coût associé au catalyseur et à une augmentation de la quantité de catalyseur usé.

[0008] Pour lutter contre ces inconvénients, la régénération (calcination douce) des catalyseurs d'hydrodésulfuration de distillats moyens (gazole) ou de résidus usagés est un procédé économiquement et écologiquement intéressant car il permet d'utiliser à nouveau ces catalyseurs dans les unités industrielles plutôt que de les mettre en décharge ou de les recycler (récupération des métaux). Mais les catalyseurs régénérés sont généralement moins actifs que les solides de départ.

[0009] Afin de pallier au déficit d'activité hydrodésulfurante du catalyseur régénéré, il est possible d'appliquer un traitement supplémentaire dit de « réjuvénation ». Le procédé de réjuvénation consiste à réimprégner le catalyseur régénéré avec une solution contenant des précurseurs métalliques en présence d'additifs organiques ou inorganiques. Ces procédés dits de réjuvénation sont bien connus de l'Homme du métier dans le domaine des distillats moyens. De nombreux brevets tels que par exemple, US 7 906 447, US 8 722 558, US 7 956 000, US 7 820 579 ou encore CN102463127

proposent ainsi différentes méthodes pour procéder à la réjuvenation des catalyseurs d'hydrotraitement de distillats moyens. Le document US2017/036202 décrit une augmentation d'activité dans un procédé d'hydrotraitement de diesel lorsqu'on ajoute un métal du groupe VIB et du phosphore sur un catalyseur régénéré. Les catalyseurs d'hydrodésulfuration de distillats moyens, qui ont des teneurs élevées en métaux comparativement aux catalyseurs d'hydrodésulfuration sélective d'essences, connaissent un frittage important en cours d'usage et à la régénération. Ainsi, les traitements de réjuvenation se concentrent sur la dissolution et la redistribution des phases métalliques afin de récupérer une dispersion proche du catalyseur frais et donc une activité proche du catalyseur frais. Les méthodes actuelles de réjuvenation de catalyseurs d'hydrotraitement ont été développées pour restaurer uniquement l'activité hydrodésulfurante des catalyseurs d'hydrodésulfuration de distillats moyens.

- [0010] Les catalyseurs d'hydrodésulfuration sélective d'essences craquées présentent des problématiques de réjuvenation différentes des catalyseurs d'hydrotraitements des gazoles, du fait notamment de la nécessité de maintenir le caractère sélectif du catalyseur vis-à-vis des réactions d'hydrodésulfuration et d'hydrogénation des oléfines. En effet, une augmentation de la sélectivité est généralement plus recherchée qu'une augmentation ou le maintien de l'activité dans le domaine des essences. Il existe donc un intérêt fort pour développer un procédé spécifique de réjuvenation pour les catalyseurs d'hydrodésulfuration sélective des essences.
- [0011] Un tel procédé de réjuvenation est décrit pour un catalyseur d'hydrodésulfuration sélective des essences de FCC utilisé dans le brevet CN105642312. Ce procédé complexe met en œuvre, outre un agent organique, un ou plusieurs additifs métalliques contenant au moins un élément choisi parmi Na, K, Mg, Ca, Cu et Zn; et un traitement thermique avec une atmosphère à la teneur en oxygène contrôlée.
- [0012] Il existe donc aujourd'hui un vif intérêt chez les fabricants et régénérateurs de catalyseurs et les raffineurs pour un procédé de réjuvenation de catalyseurs d'hydrodésulfuration notamment de coupes essences qui présentent des performances catalytiques maintenues voire améliorées, notamment en termes d'activité catalytique en hydrodésulfuration et/ou de sélectivité et qui ainsi une fois mis en œuvre permettent de produire une essence à basse teneur en soufre sans réduction sévère de l'indice d'octane.
- [0013] La présente invention concerne donc un procédé dit de réjuvenation adapté aux catalyseurs d'hydrodésulfuration sélective qui a pour objet la récupération pleine de l'activité hydrodésulfurante du catalyseur et le maintien de la sélectivité du catalyseur frais, voire leurs améliorations.
- [0014] Objets de l'invention
- [0015] L'invention concerne un procédé de réjuvenation d'un catalyseur au moins par-

tiellement usé issu d'un procédé d'hydrodésulfuration d'une coupe essence oléfinique contenant du soufre, 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, un support d'oxyde, et optionnellement du phosphore, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

a) on régénère le catalyseur au moins partiellement usé dans un flux de gaz contenant de l'oxygène à une température comprise entre 350°C et 550°C de manière à obtenir un catalyseur régénéré,

b) on met en contact le catalyseur régénéré avec au moins une solution d'imprégnation contenant au moins 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 étant compris entre 0,15 et 2,5 mol/mol,

c) on effectue une étape de séchage à une température inférieure à 200°C de manière à obtenir un catalyseur réjuvené.

[0016] Il a en effet été constaté que le procédé de réjuvenation selon l'invention permet d'obtenir un catalyseur réjuvené montrant une activité catalytique améliorée par rapport à l'utilisation du même catalyseur frais et induit de manière surprenante une amélioration de la sélectivité dans un procédé d'hydrodésulfuration sélective des essences. Sans être lié à aucune théorie, il semble que les changements sur la phase active provoqués par la réjuvenation du catalyseur régénéré induisent une meilleure sélectivité envers la réaction d'hydrodésulfuration des sites actifs et permettent de compenser la réduction du nombre de ces sites et maintiennent ainsi l'activité du catalyseur.

[0017] Selon une variante, à l'étape b) la solution d'imprégnation contient en outre un composé comportant un métal du groupe VIII, le rapport molaire du métal du groupe VIII ajouté par métal du groupe VIII déjà présent dans le catalyseur régénéré est compris entre 0,1 et 2,5 mol/mol.

[0018] Selon une variante, à l'étape b) la solution d'imprégnation contient en outre du phosphore, le rapport molaire du phosphore ajouté par métal du groupe VIB déjà présent dans le catalyseur régénéré est compris entre 0,1 et 2,5 mol/mol.

[0019] Selon une variante, à l'étape b) la solution d'imprégnation contient en outre un composé organique contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre, le rapport molaire du composé organique ajouté par métal du groupe VIB déjà présent dans le catalyseur régénéré est compris entre 0,01 à 5 mol/mol.

[0020] Selon une variante, le composé organique contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre est choisi parmi un composé comportant une ou plusieurs fonctions chimiques choisies parmi une fonction carboxylique, alcool, thiol, thioéther, sulfone, sulfoxyde, éther, aldéhyde, cétone, ester, carbonate, amine, nitrile, imide, oxime, urée,

amide ou encore les composés incluant un cycle furanique ou encore les sucres.

- [0021] Selon une variante, le composé organique contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre est choisi parmi la γ -valérolactone, la 2-acétylbutyrolactone, le triéthylène-glycol, le diéthylène-glycol, l'éthylène-glycol, l'acide éthylènediaminetétra-acétique, l'acide maléique, l'acide malonique, l'acide citrique, l'acide gluconique, un succinate de dialkyle C1-C4, le glucose, le fructose, le saccharose, le sorbitol, le xylitol, l'acide γ -cétovalérique, le diméthylformamide, la 1-méthyl-2-pyrrolidinone, le carbonate de propylène, le 3-oxobutanoate de 2-méthoxyéthyle, la bicine, la tricine, le 2-furaldéhyde, le 5-hydroxyméthylfurfural, le 2-acétylfurane, le 5-méthyl-2-furaldéhyde, l'acide ascorbique, le lactate de butyle, le 3-hydroxybutanoate d'éthyle, le 3-éthoxypropanoate d'éthyle, l'acétate de 2-éthoxyéthyle, l'acétate de 2-butoxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, la 1-vinyl-2-pyrrolidinone, la 1,3-diméthyl-2-imidazolidinone, la 1-(2-hydroxyéthyl)-2-pyrrolidinone, la 1-(2-hydroxyéthyl)-2,5-pyrrolidinedione, la 5-méthyl-2(3H)-furanone, la 1-méthyl-2-pipéridinone et l'acide 4-aminobutanoïque.
- [0022] Selon une variante, l'étape de régénération a) est précédée d'une étape de déshuilage qui comprend la mise en contact du catalyseur au moins partiellement usé avec un courant de gaz inerte à une température comprise entre 300°C et 400°C.
- [0023] Selon une variante, à l'issue de l'étape c) de séchage, on effectue une étape de calcination d) à une température comprise entre 200°C et 600°C.
- [0024] Selon une variante, le catalyseur frais a une teneur en métal du groupe VIB comprise entre 1 et 20% poids d'oxyde dudit métal du groupe VIB par rapport au poids total du catalyseur.
- [0025] Selon une variante, le catalyseur frais a une teneur en métal du groupe VIII comprise entre 0,1 et 10% poids d'oxyde dudit métal du groupe VIII par rapport au poids total du catalyseur.
- [0026] Selon une variante, le catalyseur frais a une teneur en phosphore comprise entre 0,3 et 10% poids exprimé en P_2O_5 par rapport au poids total du catalyseur et le rapport molaire phosphore/(métal du groupe VIB) dans le catalyseur est compris entre 0,1 et 0,7.
- [0027] Selon une variante, le support d'oxyde du catalyseur frais est choisi parmi les alumines, la silice, les silices alumine ou encore les oxydes de titane ou de magnésium utilisés seul ou en mélange avec l'alumine ou la silice alumine.
- [0028] Selon une variante, le catalyseur frais se caractérise par une surface spécifique comprise entre 20 et 200 m^2/g , de préférence comprise entre 30 et 180 m^2/g .
- [0029] La présente invention concerne également un procédé d'hydrodésulfuration d'une coupe essence oléfinique contenant du soufre dans lequel on met en contact ladite coupe essence, de l'hydrogène et le catalyseur réjuvené selon le procédé de l'invention,

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

- [0030] Selon une variante, le catalyseur réjuvéné est soumis à une étape de sulfuration avant ou pendant le procédé d'hydrodésulfuration.
- [0031] Selon une variante, le procédé d'hydrodésulfuration est effectué dans un lit catalytique d'un réacteur du type lit fixe contenant plusieurs lits catalytiques, au moins un autre lit catalytique en amont ou en aval du lit catalytique contenant le catalyseur réjuvéné dans le sens de la circulation de la charge contient au moins en partie un catalyseur frais et/ou un catalyseur régénéré.
- [0032] Selon une variante, le procédé d'hydrodésulfuration est effectué dans au moins deux réacteurs en série du type lit fixe ou du type lit bouillonnant, au moins un des réacteurs contient un catalyseur réjuvéné alors qu'un autre réacteur contient un catalyseur frais ou un catalyseur régénéré, ou un mélange d'un catalyseur réjuvéné et d'un catalyseur frais et/ou régénéré, et ceci dans n'importe quel ordre, avec ou sans élimination d'au moins une partie de l'H₂S de l'effluent issu du premier réacteur avant de traiter ledit effluent dans le deuxième réacteur.
- [0033] Dans la suite, les groupes d'éléments chimiques sont donnés selon la classification CAS (CRC Handbook of Chemistry and Physics, éditeur CRC press, rédacteur en chef D.R. Lide, 81^{ème} édition, 2000-2001). Par exemple, le groupe VIII selon la classification CAS correspond aux métaux des colonnes 8, 9 et 10 selon la nouvelle classification IUPAC.
- [0034] Description de l'invention
- [0035] Le catalyseur réjuvéné obtenu par le procédé selon l'invention est issu d'un catalyseur au moins partiellement usé, lui-même issu d'un catalyseur frais, qui a été utilisé dans un procédé d'hydrodésulfuration d'une coupe essence oléfinique contenant du soufre dans les conditions telles que décrites ci-dessous pendant une certaine période de temps et qui présente une activité sensiblement inférieure au catalyseur frais, ce qui nécessite son remplacement.
- [0036] Le catalyseur frais utilisé dans un procédé d'hydrodésulfuration d'une coupe essence oléfinique contenant du soufre est connu de l'homme du métier. Il comprend au moins un métal du groupe VIII, au moins un métal du groupe VIB, un support d'oxyde et optionnellement du phosphore et/ou un composé organique tel que décrit ci-après. Selon une autre variante, le catalyseur frais ne comporte pas de phosphore.
- [0037] La préparation du catalyseur frais est connue et comprend généralement une étape d'imprégnation des métaux du groupe VIII et du groupe VIB et éventuellement du

phosphore et/ou du composé organique sur le support d'oxyde, suivie d'un séchage, puis d'une calcination optionnelle permettant d'obtenir la phase active sous leurs formes oxydes. Avant son utilisation dans un procédé d'hydrodésulfuration d'une coupe essence oléfinique contenant du soufre, le catalyseur frais est généralement soumis à une sulfuration afin de former l'espèce active telle que décrite ci-dessous.

- [0038] Selon une variante de l'invention, le catalyseur frais n'a pas subi de calcination lors de sa préparation, c'est-à-dire que le précurseur catalytique imprégné n'a pas été soumis à une étape de traitement thermique à une température supérieure à 200°C sous une atmosphère inerte ou sous une atmosphère contenant de l'oxygène, en présence d'eau ou non.
- [0039] Selon une autre variante de l'invention, préférée, 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 250 et 1000°C et de préférence entre 200 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.
- [0040] 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 et nickel-cobalt-molybdène et de manière très préférée la phase active est constituée de cobalt et de molybdène.
- [0041] La teneur en métal du groupe VIII est comprise entre 0,1 et 10% poids d'oxyde du métal du groupe VIII par rapport au poids total du catalyseur frais, de préférence comprise entre 0,6 et 8% poids, de préférence comprise entre 2 et 7%, de manière très préférée comprise entre 2 et 6% poids et de manière encore plus préférée comprise entre 2,5 et 6%.
- [0042] La teneur en métal du groupe VIB est comprise entre 1 et 20 % poids d'oxyde du métal du groupe VIB par rapport au poids total du catalyseur frais, de préférence comprise entre 2 et 18 % poids, de manière très préférée comprise entre 3 et 16% poids.
- [0043] Le rapport molaire métal du groupe VIII sur métal du groupe VIB du catalyseur frais est généralement compris entre 0,1 et 0,8, de préférence compris entre 0,2 et 0,6.
- [0044] En outre, le catalyseur frais présente une densité en métal du groupe VIB, exprimée en nombre d'atomes dudit métal par unité de surface du catalyseur, qui est comprise entre 0,5 et 30 atomes de métal du groupe VIB par nm² de catalyseur, de manière préférée comprise entre 2 et 25, de manière encore plus préférée comprise entre 3 et

15. La densité en métal du groupe VIB, exprimée en nombre d'atomes de métal du groupe VIB par unité de surface du catalyseur (nombre d'atomes de métal du groupe VIB par nm² de catalyseur) est calculée par exemple à partir de la relation suivante :

[0045] [Chem.1]

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

[0046] avec :

[0047] X = % poids de métal du groupe VIB;

[0048] N_A = Nombre d'Avogadro égal à 6,022.10²³;

[0049] S = Surface spécifique du catalyseur (m²/g), mesurée selon la norme ASTM D3663 ;

[0050] M_M = Masse molaire du métal du groupe VIB (par exemple 95,94 g/mol pour le molybdène).

[0051] A titre d'exemple, si le catalyseur contient 20% poids d'oxyde de molybdène MoO₃ (soit 13,33% poids de Mo) et a une surface spécifique de 100 m²/g, la densité d(Mo) est égale à :

[0052] [Chem.2]

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

[0053] Les catalyseurs d'hydrodésulfuration d'essences se distinguent en général des catalyseurs d'hydrodésulfuration de distillats moyens de type gazole par une densité en métal du groupe VIB plus élevée. En effet, même si les catalyseurs d'hydrodésulfuration d'essences ont généralement des teneurs en métal du groupe VIB moins élevées que les catalyseurs de distillats moyens, les surfaces spécifiques des catalyseurs essences sont beaucoup moins élevées que celles des catalyseurs de distillats moyens (généralement supérieures à 200 m²/g), ce qui résulte en une densité en métal du groupe VIB plus élevée.

[0054] Optionnellement, le catalyseur frais peut présenter en outre une teneur en phosphore généralement comprise entre 0,3 et 10% poids de P₂O₅ par rapport au poids total de catalyseur frais, de préférence entre 0,5 et 5% poids, de manière très préférée comprise entre 1 et 3% poids. Par exemple, le phosphore présent dans le catalyseur frais est combiné avec le métal du groupe VIB et éventuellement avec également le métal du groupe VIII sous la forme d'hétéropolyanions.

[0055] Par ailleurs, le rapport molaire phosphore/(métal du groupe VIB) est généralement compris entre 0,1 et 0,7, de préférence compris entre 0,2 et 0,6, lorsque le phosphore est présent.

[0056] De manière préférée, le catalyseur frais se caractérise par une surface spécifique comprise entre 5 et 400 m²/g, de préférence comprise entre 10 et 250 m²/g, de

préférence comprise entre 20 et 200 m²/g, de manière très préférée comprise entre 30 et 180 m²/g. La surface spécifique est déterminée dans la présente invention par la méthode B.E.T selon la norme ASTM D3663, telle que décrite dans l'ouvrage *Rouquerol F.; Rouquerol J.; Singh K. « Adsorption by Powders & Porous Solids: Principle, methodology and applications », Academic Press, 1999*, par exemple au moyen d'un appareil modèle Autopore IIITM de la marque MicromeriticsTM.

[0057] Le volume poreux du catalyseur frais est généralement compris entre 0,4 cm³/g et 1,3 cm³/g, de préférence compris entre 0,6 cm³/g et 1,1 cm³/g. Le volume poreux total est mesuré par porosimétrie au mercure selon la norme ASTM D4284 avec un angle de mouillage de 140°, telle que décrite dans le même ouvrage.

[0058] La densité de remplissage tassée (DRT) du catalyseur frais est généralement comprise entre 0,4 et 0,7 g/mL, de préférence comprise entre 0,45 et 0,69 g/mL. La mesure de DRT consiste à introduire le catalyseur dans une éprouvette dont on a préalablement déterminé le volume puis, par vibration, à le tasser jusqu'à obtenir un volume constant. La masse volumique apparente du produit tassé est calculée en comparant la masse introduite et le volume occupé après tassement.

[0059] Le catalyseur frais peut se trouver sous forme d'extrudés de petit diamètre, cylindriques ou multilobés (trilobes, quadrilobes,...), ou de sphères.

[0060] Le support d'oxyde du catalyseur frais est habituellement un solide poreux choisi dans le groupe constitué par : les alumines, la silice, les silices alumine ou encore les oxydes de titane ou de magnésium utilisés seul ou en mélange avec l'alumine ou la silice alumine. Il est de préférence choisi dans le groupe constitué par la silice, la famille des alumines de transition et les silices alumine, de manière très préférée, le support d'oxyde est essentiellement constitué par au moins une alumine de transition, c'est-à-dire qu'il comprend au moins 51 % poids, de préférence au moins 60 % poids, de manière très préférée au moins 80 % poids, voire au moins 90 % poids d'alumine de transition. Il est de préférence constitué uniquement d'une alumine de transition. De manière préférée, le support d'oxyde du catalyseur frais est une alumine de transition « haute température », c'est-à-dire qui contient des alumines de phase thêta, delta, kappa ou alpha, seules ou en mélange et une quantité inférieure à 20% d'alumine de phase gamma, chi ou éta.

[0061] Le catalyseur frais peut également comprendre en outre au moins un composé organique contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre avant sulfuration. De tels additifs sont décrits par la suite.

[0062] Au cours du procédé d'hydrotraitement, du coke et du soufre ainsi que d'autres contaminants issus de la charge tels que le silicium, l'arsenic, le chlore se forment et/ou se déposent sur le catalyseur et transforment le catalyseur frais en un catalyseur au moins partiellement usé.

- [0063] Le catalyseur au moins partiellement usé est ainsi composé du support d'oxyde et de la phase active formée d'au moins un métal du groupe VIB et d'au moins un métal du groupe VIII et optionnellement du phosphore du catalyseur frais, ainsi que du carbone, du soufre et optionnellement d'autres contaminants issus de la charge tels que le silicium, l'arsenic et du chlore.
- [0064] Les teneurs en métal du groupe VIB, en métal du groupe VIII et en phosphore dans le catalyseur frais, au moins partiellement usé, régénéré ou réjuvené sont exprimées en oxydes après correction de la perte au feu de l'échantillon de catalyseur à 550°C pendant deux heures en four à moufle. La perte au feu est due à la perte d'humidité, de carbone, de soufre et/ou d'autres contaminants. Elle est déterminée selon l'ASTM D7348.
- [0065] Les teneurs en métal du groupe VIB, en métal du groupe VIII et optionnellement en phosphore dans le catalyseur au moins partiellement usé sont sensiblement identiques aux teneurs du catalyseur frais dont il est issu.
- [0066] On entend par un catalyseur au moins partiellement usé un catalyseur qui sort d'un procédé d'hydrodésulfuration d'une coupe essence oléfinique contenant du soufre 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 200°C. Il peut avoir subi un déshuilage.
- [0067] On notera que le terme "coke" ou « carbone » dans la présente demande désigne une substance à base d'hydrocarbures déposée sur la surface du catalyseur lors de son utilisation, fortement cyclisée et condensée et ayant une apparence similaire au graphite.
- [0068] Le catalyseur au moins partiellement usé contient notamment du carbone à une teneur généralement supérieure ou égale à 2 % poids, de préférence comprise entre 2 et 10% poids, et de manière encore plus préférée comprise entre 2,2 et 6 % poids par rapport au poids total du catalyseur au moins partiellement usé. Cette teneur en carbone est mesurée par analyse élémentaire selon ASTM D5373.
- [0069] Le catalyseur au moins partiellement usé contient du soufre à une teneur comprise entre 1% et 8% poids par rapport au poids total du catalyseur au moins partiellement usé, préférentiellement comprise entre 1% et 6,0% poids et de manière particulièrement préférée entre 2% et 5% poids. Cette teneur en soufre résiduel dans le catalyseur au moins partiellement usé est mesurée par analyse élémentaire selon ASTM D5373.
- [0070] Optionnellement, le catalyseur au moins partiellement usé peut présenter en outre une faible teneur en contaminants issus de la charge traitée par le catalyseur frais dont il est originaire tels que le silicium, l'arsenic ou le chlore.
- [0071] De préférence, la teneur en silicium (outre celui éventuellement présent sur le catalyseur frais) est inférieure à 2% poids et de manière très préférée inférieure à 1 %

poids par rapport au poids total du catalyseur au moins partiellement usé.

- [0072] De préférence, la teneur en arsenic est inférieure à 2000 ppm poids et de manière très préférée inférieure à 500 ppm poids par rapport au poids total du catalyseur au moins partiellement usé.
- [0073] De préférence, la teneur en chlore est inférieure à 2000 ppm poids et de manière très préférée inférieure à 500 ppm poids par rapport au poids total du catalyseur au moins partiellement usé.
- [0074] Régénération (étape a)
- [0075] Le procédé de réjuvenation selon l'invention du catalyseur au moins partiellement usé comprend une étape d'élimination du coke et du soufre (étape de régénération). En effet, selon l'étape a) du procédé selon l'invention, on régénère le catalyseur au moins partiellement usé dans un flux de gaz contenant de l'oxygène à une température comprise entre 350°C et 550°C de manière à obtenir un catalyseur régénéré.
- [0076] Même si cela est possible, la régénération n'est de préférence pas réalisée en conservant le catalyseur chargé dans le réacteur d'hydrotraitement (régénération in-situ). De préférence, le catalyseur au moins partiellement usé est donc extrait du réacteur et envoyé dans une installation de régénération afin d'effectuer la régénération dans ladite installation (régénération ex-situ).
- [0077] L'étape a) de régénération est de préférence précédée d'une étape de déshuilage. L'étape de déshuilage comprend généralement la mise en contact du catalyseur au moins partiellement usé avec un courant de gaz inerte (c'est-à-dire essentiellement exempt d'oxygène), par exemple dans une atmosphère d'azote ou analogue, à une température comprise entre 300°C et 400°C, de préférence comprise entre 300°C et 350°C. Le débit de gaz inerte en termes de débit par unité de volume du catalyseur est de 5 à 150 NL.L⁻¹.h⁻¹ pendant 3 à 7 heures.
- [0078] En variante, l'étape de déshuilage peut être réalisée par des hydrocarbures légers, par traitement à la vapeur ou tout autre procédé analogue.
- [0079] L'étape de déshuilage permet d'éliminer les hydrocarbures solubles et donc de libérer la porosité du catalyseur au moins partiellement usé nécessaire pour la réjuvenation.
- [0080] L'étape a) de régénération est généralement effectuée dans un flux de gaz contenant de l'oxygène, généralement de l'air. La teneur en eau est généralement comprise entre 0 et 50% poids. Le débit de gaz en termes de débit par unité de volume du catalyseur au moins partiellement usé est de préférence de 20 à 2000 NL.L⁻¹.h⁻¹, plus préférablement de 30 à 1000 NL.L⁻¹.h⁻¹, et de manière particulièrement préférée de 40 à 500 NL.L⁻¹.h⁻¹. La durée de la régénération est de préférence de 2 heures ou plus, plus préférablement de 2,5 heures ou plus, et de manière particulièrement préférée de 3 heures ou plus. La régénération du catalyseur au moins partiellement usé est généralement réalisée à une température comprise entre 350 et 550°C, de préférence comprise entre 360 et 500°C.

- [0081] Le catalyseur régénéré est ainsi composé du support d'oxyde et de la phase active formée d'au moins un métal du groupe VIB et d'au moins un métal du groupe VIII et optionnellement du phosphore du catalyseur frais, ainsi que du carbone résiduel, du soufre résiduel et optionnellement d'autres contaminants issus de la charge tels que le silicium, l'arsenic et le chlore.
- [0082] Les teneurs en métal du groupe VIB, en métal du groupe VIII et optionnellement en phosphore dans le catalyseur régénéré sont sensiblement identiques aux teneurs du catalyseur au moins partiellement utilisé et aux teneurs du catalyseur frais dont il est issu.
- [0083] Le catalyseur régénéré obtenu dans l'étape de régénération contient du carbone résiduel à une teneur de préférence inférieure à 2 % pds, de préférence comprise entre 0,1% et 1,9% poids par rapport au poids total du catalyseur régénéré, préférentiellement comprise entre 0,1% et 1,5% poids et de manière particulièrement préférée entre 0,1% et 1,0% poids. Le catalyseur régénéré peut aussi ne pas contenir de carbone résiduel.
- [0084] On notera que le terme "carbone résiduel" dans la présente demande signifie du carbone (coke) restant dans le catalyseur régénéré après régénération du catalyseur au moins partiellement utilisé. Cette teneur en carbone résiduel dans le catalyseur régénéré est mesurée par analyse élémentaire selon ASTM D5373.
- [0085] Le catalyseur régénéré obtenu dans l'étape de régénération contient du soufre résiduel (avant la sulfuration optionnelle) à une teneur inférieure à 5% poids, de préférence comprise entre 0,1% et 4,9% poids par rapport au poids total du catalyseur régénéré, préférentiellement comprise entre 0,1% et 2,0% poids et de manière particulièrement préférée entre 0,2% et 0,8 % poids. Le catalyseur régénéré peut aussi ne pas contenir de soufre résiduel.
- [0086] Cette teneur en soufre résiduel dans le catalyseur régénéré est mesurée par analyse élémentaire selon ASTM D5373.
- [0087] Réjuvénation (étape b)
- [0088] Le procédé de réjuvénation selon l'invention comprend après l'étape a) de régénération une étape b) de réjuvénation selon laquelle on met en contact le catalyseur régénéré avec au moins une solution d'imprégnation contenant au moins 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 étant compris entre 0,15 et 2,5 mol/mol, de préférence compris entre 0,2 et 2,0 mol/mol, et de manière encore plus préférée compris entre 0,3 et 1,0 mol/mol.
- [0089] En effet, au cours de l'utilisation du catalyseur dans le procédé d'hydrosulfuration d'essences, les pores du support se bouchent au fil du temps et la phase active contenant les métaux devient de plus en plus inaccessible. On observe ainsi une diminution de l'activité catalytique qui n'est pas complètement retrouvée même après ré-

génération. Afin de pallier au déficit d'activité hydrodésulfurante, il est possible de ré-imprégner le catalyseur avec une solution contenant un composé comportant un métal du groupe VIB et optionnellement également un composé comportant un métal du groupe VIII et/ou du phosphore afin de limiter la baisse d'activité et de manière surprenante d'augmenter la sélectivité.

- [0090] Selon une première variante, l'étape b) de réjuvenation peut également comprendre la mise en contact du catalyseur régénéré avec une solution d'imprégnation contenant un composé comportant un métal du groupe VIII, en plus du composé comportant un métal du groupe VIB.
- [0091] Dans ce cas, le rapport molaire du métal du groupe VIII ajouté par métal du groupe VIII déjà présent dans le catalyseur régénéré est compris entre 0,1 et 2,5 mol/mol, de préférence compris entre 0,1 et 2,0 mol/mol, et de manière encore plus préférée compris entre 0,1 et 1,0 mol/mol.
- [0092] Selon une variante préférée de cette première variante, la solution d'imprégnation ne contient que le ou les composé(s) comportant un métal du groupe VIB et le ou les composé(s) comportant un métal du groupe VIII, en plus du ou des solvants.
- [0093] Le métal du groupe VIB introduit est préférentiellement choisi parmi le molybdène et le tungstène. Le métal du groupe VIII introduit est préférentiellement choisi parmi le cobalt, le nickel et le mélange de ces deux éléments. De préférence, on choisit la combinaison des éléments nickel-molybdène, cobalt-molybdène et nickel-cobalt-molybdène et de manière très préférée la combinaison cobalt-molybdène.
- [0094] 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.
- [0095] 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.

- [0096] 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.
- [0097] 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.
- [0098] Selon une deuxième variante, l'étape b) de régénération peut également comprendre la mise en contact du catalyseur régénéré avec une solution d'imprégnation contenant du phosphore, en plus du composé comportant un métal du groupe VIB et éventuellement du composé comportant un métal du groupe VIII.
- [0099] Dans ce cas, le rapport molaire du phosphore ajouté par métal du groupe VIB déjà présent dans le catalyseur régénéré est compris entre 0,1 et 2,5 mol/mol, de préférence compris entre 0,1 et 2,0 mol/mol, et de manière encore plus préférée compris entre 0,1 et 1,0 mol/mol.
- [0100] Selon une variante préférée de cette deuxième variante, la solution d'imprégnation ne contient que le ou les composé(s) comportant un métal du groupe VIB et le ou les composé(s) comportant un métal du groupe VIII et le phosphore, de préférence sous forme d'acide phosphorique, en plus du ou des solvants.
- [0101] Le précurseur de phosphore préféré est l'acide orthophosphorique H_3PO_4 , mais ses sels et esters comme les phosphates d'ammonium conviennent également. Le phosphore peut également être introduit en même temps que le(s) élément(s) du groupe VIB sous la forme d'hétéropolyanions de Keggin, Keggin lacunaire, Keggin substitué ou de type Strandberg.
- [0102] L'étape b) de mise en contact dudit catalyseur régénéré avec une solution d'imprégnation contenant un composé comportant un métal du groupe VIB et éventuellement un composé comportant un métal du groupe VIB et/ou du phosphore peut être réalisée soit par imprégnation en slurry, soit par imprégnation en excès, soit par imprégnation à sec, soit par tout autre moyen connu de l'Homme du métier.
- [0103] 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.

- [0104] L'imprégnation à sec consiste, quant à elle, à introduire un volume de solution d'imprégnation égal au volume poreux du support ou du catalyseur. L'imprégnation à sec permet de déposer sur un support ou catalyseur donné l'intégralité des métaux et additifs contenus dans la solution d'imprégnation.
- [0105] L'étape b) peut être avantageusement effectuée par une ou plusieurs imprégnation en excès de solution ou de préférence par une ou plusieurs imprégnation à sec et de manière très préférée par une seule imprégnation à sec dudit catalyseur régénéré, à l'aide de la solution d'imprégnation.
- [0106] Selon une troisième variante, l'étape b) de réjuvenation peut également comprendre la mise en contact du catalyseur régénéré avec une solution d'imprégnation contenant un composé organique contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre, en plus du composé comportant un métal du groupe VIB et éventuellement du composé comportant un métal du groupe VIII et/ou du phosphore. La fonction des additifs ou composés organiques est d'augmenter l'activité catalytique par rapport aux catalyseurs non additivés. Ledit composé organique est préférentiellement imprégné sur ledit catalyseur après solubilisation en solution aqueuse ou non aqueuse.
- [0107] Dans ce cas, le rapport molaire du composé organique ajouté par métal du groupe VIB déjà présent dans le catalyseur régénéré est compris entre 0,01 à 5 mol/mol, de préférence compris entre 0,05 à 3 mol/mol, de manière préférée compris entre 0,05 et 2 mol/mol et de manière très préférée, compris entre 0,1 et 1,5 mol/mol.
- [0108] Lorsque plusieurs composés organiques sont présents, les différents rapports molaires s'appliquent pour chacun des composés organiques présents.
- [0109] Selon une variante préférée de cette troisième variante, la solution d'imprégnation ne contient que le ou les composé(s) comportant un métal du groupe VIB, et le ou les composé(s) comportant un métal du groupe VIII, le phosphore, de préférence sous forme d'acide phosphorique, et le ou les composé(s) organiques, en plus du ou des solvants.
- [0110] 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.
- [0111] Le composé organique contenant de l'oxygène peut être l'un ou plusieurs choisis parmi les composés comportant une ou plusieurs fonctions chimiques choisies parmi une fonction carboxylique, alcool, éther, aldéhyde, cétone, ester ou carbonate ou encore les composés incluant un cycle furanique ou encore les sucres. A titre d'exemple, le composé organique contenant de l'oxygène peut être l'un ou plusieurs

choisis dans le groupe constitué par l'éthylèneglycol, le diéthylèneglycol, le triéthylèneglycol, un polyéthylèneglycol (avec un poids moléculaire compris entre 200 et 1500 g/mol), le propylèneglycol, le 2-butoxyéthanol, 2-(2-butoxyéthoxy)éthanol, 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol, le triéthylèneglycoldiméthyléther, le glycérol, l'acétophénone, la 2,4-pentanedione, la pentanone, l'acide acétique, l'acide maléique, l'acide malique, l'acide malonique, l'acide oxalique, l'acide gluconique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide γ -cétovalérique, un succinate de dialkyle C1-C4, et plus particulièrement le succinate de diméthyle, l'acétoacétate de méthyle, l'acétoacétate d'éthyle, le 3-oxobutanoate de 2-méthoxyéthyle, le 3-oxobutanoate de 2-méthacryloyloxyéthyle, le dibenzofurane, un éther couronne, l'acide orthophtalique, le glucose, le fructose, le saccharose, le sorbitol, le xylitol, la γ -valérolactone, la 2-acétylbutyrolactone, le carbonate de propylène, le 2-furaldéhyde (aussi connu sous le nom furfural), le 5-hydroxyméthylfurfural (aussi connu sous le nom 5-(hydroxyméthyl)-2-furaldéhyde ou 5-HMF), le 2-acétylfurane, le 5-méthyl-2-furaldéhyde, le 2-furoate de méthyle, l'alcool furfurylique (aussi connu sous le nom furfuranol), l'acétate de furfuryle, l'acide ascorbique, le lactate de butyle, le butyryllactate de butyle, le 3-hydroxybutanoate d'éthyle, le 3-éthoxypropanoate d'éthyle, le 3-méthoxypropanoate de méthyle, l'acétate de 2-éthoxyéthyle, l'acétate de 2-butoxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, et la 5-méthyl-2(3H)-furanone.

[0112] Le composé organique contenant de l'azote peut être l'un ou plusieurs choisis parmi les composés comportant une ou plusieurs fonctions chimiques choisies parmi une fonction amine ou nitrile. A titre d'exemple, le composé organique contenant de l'azote peut être l'un ou plusieurs choisis dans le groupe constitué par l'éthylènediamine, la diéthylènetriamine, l'hexaméthylènediamine, la triéthylènetétramine, la tétraéthylènepentamine, la pentaéthylènehexamine, l'acétonitrile, l'octylamine, la guanidine ou un carbazole.

[0113] Le composé organique contenant de l'oxygène et de l'azote peut être l'un ou plusieurs choisis parmi les composés comportant une ou plusieurs fonctions chimiques choisies parmi une fonction acide carboxylique, alcool, éther, aldéhyde, cétone, ester, carbonate, amine, nitrile, imide, amide, urée ou oxime. A titre d'exemple, le composé organique contenant de l'oxygène et de l'azote peut être l'un ou plusieurs choisis dans le groupe constitué par l'acide 1,2-cyclohexanediaminetétraacétique, la monoéthanolamine (MEA), la 1-méthyl-2-pyrrolidinone, le diméthylformamide, l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA), l'alanine, la glycine, l'acide nitrilotriacétique (NTA), l'acide N-(2-hydroxyéthyl)éthylènediamine-N,N',N'-triacétique (HEDTA), l'acide diéthylène-triaminepentaacétique (DTPA), la tétraméthylurée, l'acide glutamique, le diméthylglyoxime, la bicine, la tricine, le cyanoacétate de 2-méthoxyéthyle, la

1-éthyl-2-pyrrolidinone, la 1-vinyl-2-pyrrolidinone, la 1,3-diméthyl-2-imidazolindione, la 1-(2-hydroxyéthyl)-2-pyrrolidinone, la 1-(2-hydroxyéthyl)-2,5-pyrrolidinedione, la 1-méthyl-2-pipéridinone, la 1-acétyl-2-azépanone, la 1-vinyl-2-azépanone et l'acide 4-aminobutanoïque.

- [0114] Le composé organique contenant du soufre peut être l'un ou plusieurs choisis parmi les composés comportant une ou plusieurs fonctions chimiques choisies parmi une fonction thiol, thioéther, sulfone ou sulfoxyde. A titre d'exemple, le composé organique contenant du soufre peut être l'un ou plusieurs choisis dans le groupe constitué par l'acide thioglycolique, le 2,2'-thiodiéthanol, l'acide 2-hydroxy-4-méthylthiobutanoïque, un dérivé sulfoné d'un benzothiophène ou un dérivé sulfoxydé d'un benzothiophène, le 3-(méthylthio)propanoate de méthyle et le 3-(méthylthio)propanoate d'éthyle.
- [0115] De préférence, le composé organique contient de l'oxygène, de manière préférée il est choisi parmi la γ -valérolactone, la 2-acétylbutyrolactone, le triéthylèneglycol, le diéthylèneglycol, l'éthylèneglycol, l'acide éthylènediaminetétra-acétique (EDTA), l'acide maléique, l'acide malonique, l'acide citrique, l'acide gluconique, le succinate de diméthyle, le glucose, le fructose, le saccharose, le sorbitol, le xylitol, l'acide γ -cétovallérique, le diméthylformamide, la 1-méthyl-2-pyrrolidinone, le carbonate de propylène, le 3-oxobutanoate de 2-méthoxyéthyle, la bicine, la tricine, le 2-furaldéhyde (aussi connu sous le nom furfural), le 5-hydroxyméthylfurfural (aussi connu sous le nom 5-(hydroxyméthyl)-2-furaldéhyde ou 5-HMF), le 2-acétylfurane, le 5-méthyl-2-furaldéhyde, l'acide ascorbique, le lactate de butyle, le 3-hydroxybutanoate d'éthyle, le 3-éthoxypropanoate d'éthyle, l'acétate de 2-éthoxyéthyle, l'acétate de 2-butoxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, la 1-vinyl-2-pyrrolidinone, la 1,3-diméthyl-2-imidazolindione, la 1-(2-hydroxyéthyl)-2-pyrrolidinone, la 1-(2-hydroxyéthyl)-2,5-pyrrolidinedione, la 5-méthyl-2(3H)-furanone, la 1-méthyl-2-pipéridinone et l'acide 4-aminobutanoïque.
- [0116] L'étape b) de mise en contact comporte plusieurs modes de mises en œuvre. Ils se distinguent notamment par le moment de l'introduction du composé organique lorsqu'il est présent et qui peut être effectuée soit en même temps que l'imprégnation du composé comportant un métal du groupe VIB (co-imprégnation), soit après (post-imprégnation), soit avant (pré-imprégnation). De plus, on peut combiner les modes de mise en œuvre.
- [0117] Avantagement, après chaque étape d'imprégnation, que ce soit une étape d'imprégnation des métaux et optionnellement du phosphore ou du composé organique, on laisse mûrir le support imprégné.
- [0118] Toute étape de maturation est avantagement réalisée à pression atmosphérique, dans une atmosphère saturée en eau et à une température comprise entre 17°C et 50°C,

et de préférence à température ambiante. Généralement, une durée de maturation comprise entre dix minutes et quarante-huit heures et de préférence comprise entre trente minutes et six heures, est suffisante.

- [0119] Toute solution d'imprégnation décrite dans la présente invention peut comprendre tout solvant polaire connu de l'homme du métier. Ledit solvant polaire utilisé est avantageusement choisi dans le groupe formé par le méthanol, l'éthanol, l'eau, le phénol, le cyclohexanol, pris seuls ou en mélange. Ledit solvant polaire peut également être avantageusement choisi dans le groupe formé par le carbonate de propylène, le DMSO (diméthylsulfoxyde), la N-méthylpyrrolidone (NMP) ou le sulfolane, pris seul ou en mélange. De manière préférée, on utilise un solvant protique 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 manière très préférée, le solvant utilisé est l'eau ou l'éthanol, et de manière particulièrement préférée, le solvant est l'eau. Dans un mode de réalisation possible, le solvant peut être absent dans la solution d'imprégnation.
- [0120] Séchage (étape c)
- [0121] Conformément à l'étape de séchage c) du procédé de réjuvenation selon l'invention, le catalyseur réjuvené obtenu à l'étape b) est soumis à une étape de séchage à une température inférieure à 200°C, avantageusement comprise entre 50°C et 180°C, de préférence entre 70°C et 150°C, de manière très préférée entre 75°C et 130°C.
- [0122] L'étape de séchage est préférentiellement réalisée sous une atmosphère inerte ou sous une atmosphère contenant de l'oxygène. L'étape de séchage peut être effectuée par toute technique connue de l'Homme du métier. Elle est avantageusement effectuée à pression atmosphérique ou à pression réduite. De manière préférée, cette étape est réalisée à pression atmosphérique. Elle est avantageusement effectuée en lit traversé en utilisant de l'air ou tout autre gaz chaud. De manière préférée, lorsque le séchage est effectué en lit fixe, le gaz utilisé est soit l'air, soit un gaz inerte comme l'argon ou l'azote. De manière très préférée, le séchage est réalisé en lit traversé en présence d'azote et/ou d'air. De préférence, l'étape de séchage a une durée comprise entre 5 minutes et 15 heures, de préférence entre 30 minutes et 12 heures.
- [0123] Selon une première variante et avantageusement lorsqu'un composé organique est présent, le séchage est conduit de manière à conserver de préférence au moins 30 % poids du composé organique introduit lors d'une étape d'imprégnation, de préférence cette quantité est supérieure à 50% poids et de manière encore plus préférée, supérieure à 70 % poids, calculée sur la base du carbone restant sur le catalyseur réjuvené.
- [0124] A l'issue de l'étape de séchage c), on obtient alors un catalyseur réjuvené, qui sera soumis à une étape d'activation optionnelle (sulfuration) pour sa mise en œuvre ul-

térieure en procédé d'hydrodésulfuration d'essences.

[0125] Calcination (étape d) optionnelle)

[0126] Selon une autre variante, à l'issue de l'étape c) de séchage, on effectue une étape de calcination d) à une température comprise entre 200°C et 600°C, de préférence comprise entre 250°C et 550°C, sous une atmosphère inerte (azote par exemple) ou sous une atmosphère contenant de l'oxygène (air par exemple). La durée de ce traitement thermique est généralement comprise entre 0,5 heures et 16 heures, de préférence entre 1 heure et 5 heures. Après ce traitement, la phase active se trouve ainsi sous forme oxyde et le catalyseur ne contient plus ou très peu de composé organique lorsqu'il a été introduit. Cependant l'introduction du composé organique lors de sa préparation a permis d'augmenter la dispersion de la phase active menant ainsi à un catalyseur plus actif et/ou plus sélectif.

[0127] Sulfuration (étape optionnelle)

[0128] Avant la mise en contact avec la charge à traiter dans un procédé d'hydrodésulfuration d'essences, le catalyseur réjuvéné du procédé selon l'invention subit généralement une étape de sulfuration. La sulfuration est de préférence réalisée en milieu sulforéducteur, c'est-à-dire en présence d' H_2S et d'hydrogène, afin de transformer les oxydes métalliques en sulfures tels que par exemple, le MoS_2 et le Co_9S_8 . La sulfuration est réalisée en injectant sur le catalyseur un flux contenant de l' H_2S et de l'hydrogène, ou bien un composé soufré susceptible de se décomposer en H_2S en présence du catalyseur et de l'hydrogène. Les polysulfures tel que le diméthylsulfure (DMDS) sont des précurseurs d' H_2S couramment utilisés pour sulfurer les catalyseurs. Le soufre peut aussi provenir de la charge. La température est ajustée afin que l' H_2S réagisse avec les oxydes métalliques pour former des sulfures métalliques. Cette sulfuration peut être réalisée in situ ou ex situ (en dedans ou dehors du réacteur) du réacteur du procédé selon l'invention à des températures comprises entre 200 et 600°C, et plus préférentiellement entre 300 et 500°C.

[0129] Procédé d'hydrodésulfuration

[0130] La présente invention concerne également un procédé d'hydrodésulfuration d'une coupe essence oléfinique contenant du soufre dans lequel on met en contact ladite coupe essence, de l'hydrogène et le catalyseur réjuvéné selon le procédé de l'invention, ledit procédé étant effectué à une température comprise entre 200 et 400°C, de préférence comprise entre 230 et 330°C, une pression totale comprise entre 1 et 3 MPa, de préférence comprise entre 1,5 et 2,5 MPa, une vitesse volumique horaire (VVH), définie comme étant le débit volumique de charge rapporté au volume de catalyseur, comprise entre 1 et 10 h^{-1} , de préférence comprise entre 2 et 6 h^{-1} , et un rapport volumique hydrogène/charge essence compris entre 100 et 1200 NL/L, de préférence compris entre 150 et 400 NL/L.

- [0131] Le procédé d'hydrodésulfuration selon l'invention permet de transformer les composés organo-soufrés d'une coupe essence en sulfure d'hydrogène (H_2S) tout en limitant autant que possible l'hydrogénation des oléfines présentes dans ladite coupe.
- [0132] Charge à traiter
- [0133] Le procédé selon l'invention permet de traiter tout type de coupe essence oléfinique contenant du soufre, telle que par exemple une coupe issue d'une unité de cokéfaction (coking selon la terminologie anglo-saxonne), de viscoréduction (visbreaking selon la terminologie anglo-saxonne), de vapocraquage (steam cracking selon la terminologie anglo-saxonne) ou de craquage catalytique (FCC, Fluid Catalytic Cracking selon la terminologie anglo-saxonne). Cette essence peut éventuellement être composée d'une fraction significative d'essence provenant d'autres procédés de production telle que la distillation atmosphérique (essence issue d'une distillation directe (ou essence straight run selon la terminologie anglo-saxonne) ou de procédés de conversion (essence de cokéfaction ou de vapocraquage). La dite charge est de préférence constituée d'une coupe essence issue d'une unité de craquage catalytique.
- [0134] La charge est une coupe essence oléfinique contenant du soufre dont la gamme de points d'ébullition s'étend typiquement depuis les points d'ébullitions des hydrocarbures à 2 ou 3 atomes de carbone (C_2 ou C_3) jusqu'à $260^\circ C$, de préférence depuis les points d'ébullitions des hydrocarbures à 2 ou 3 atomes de carbone (C_2 ou C_3) jusqu'à $220^\circ C$, de manière plus préférée depuis les points d'ébullitions des hydrocarbures à 5 atomes de carbone jusqu'à $220^\circ C$. Le procédé selon l'invention peut aussi traiter des charges ayant des points finaux inférieurs à ceux mentionnés précédemment, tel que par exemple une coupe $C_5-180^\circ C$.
- [0135] La teneur en soufre des coupes essences produites par craquage catalytique (FCC) dépend de la teneur en soufre de la charge traitée par le FCC, de la présence ou non d'un prétraitement de la charge du FCC, ainsi que du point final de la coupe. Généralement, les teneurs en soufre de l'intégralité d'une coupe essence, notamment celles provenant du FCC, sont supérieures à 100 ppm en poids et la plupart du temps supérieures à 500 ppm en poids. Pour des essences ayant des points finaux supérieurs à $200^\circ C$, les teneurs en soufre sont souvent supérieures à 1000 ppm en poids, elles peuvent même dans certains cas atteindre des valeurs de l'ordre de 4000 à 5000 ppm en poids.
- [0136] Par ailleurs les essences issues d'unités de craquage catalytique (FCC) contiennent, en moyenne, entre 0,5% et 5% poids de dioléfines, entre 20% et 50% poids d'oléfines, entre 10 ppm et 0,5% poids de soufre dont généralement moins de 300 ppm de mercaptans. Les mercaptans se concentrent généralement dans les fractions légères de l'essence et plus précisément dans la fraction dont la température d'ébullition est inférieure à $120^\circ C$.

- [0137] Il est à noter que les composés soufrés présents dans l'essence peuvent également comprendre des composés soufrés hétérocycliques, tels que par exemple les thiophènes, les alkylthiophènes ou des benzothiophènes. Ces composés hétérocycliques, contrairement aux mercaptans, ne peuvent pas être éliminés par les procédés extractifs. Ces composés soufrés sont par conséquent éliminés par un hydrotraitement, qui conduit à leur transformation en hydrocarbures et en H₂S.
- [0138] De préférence, l'essence traitée par le procédé selon l'invention est une essence lourde (ou HCN pour Heavy Cracked Naphtha selon la terminologie anglo-saxonne) issue d'une étape de distillation visant à séparer une coupe large de l'essence issue d'un procédé de craquage (ou FRCN pour Full Range Cracked Naphtha selon la terminologie anglo-saxonne) en une essence légère (LCN pour Light Cracked Naphtha selon la terminologie anglo-saxonne) et une essence lourde HCN. Le point de coupe de l'essence légère et de l'essence lourde est déterminé afin de limiter la teneur en soufre de l'essence légère et de permettre son utilisation dans le pool essence de préférence sans post traitement supplémentaire. De façon avantageuse, la coupe large FRCN est soumise à une étape d'hydrogénation sélective décrite ci-après avant l'étape de distillation.
- [0139] Le procédé d'hydrodésulfuration peut être réalisé dans un ou plusieurs réacteurs en série du type lit fixe ou du type lit bouillonnant. Si le procédé est mis en œuvre au moyen d'au moins deux réacteurs en série, il est possible de prévoir un dispositif d'élimination de l'H₂S de l'effluent issu du premier réacteur d'hydrodésulfuration avant de traiter ledit effluent dans le deuxième réacteur d'hydrodésulfuration.
- [0140] Le procédé d'hydrodésulfuration selon l'invention est effectué en présence d'un catalyseur réjuvéné. Il peut également être effectué en présence d'un mélange d'un catalyseur réjuvéné et d'un catalyseur frais ou d'un catalyseur régénéré.
- [0141] Lorsque que le catalyseur frais ou régénéré est présent, il comprend au moins un métal du groupe VIII, au moins un métal du groupe VIB et un support d'oxyde, et optionnellement du phosphore et/ou un composé organique tel que décrits ci-dessus.
- [0142] La phase active et le support du catalyseur frais ou régénéré peuvent être identiques ou non à la phase active et au support du catalyseur réjuvéné.
- [0143] La phase active et le support du catalyseur frais peuvent être identiques ou non à la phase active et au support du catalyseur régénéré.
- [0144] Lorsque le procédé d'hydrodésulfuration est effectué en présence d'un catalyseur réjuvéné et d'un catalyseur frais ou régénéré, il peut être réalisé dans un réacteur du type lit fixe contenant plusieurs lits catalytiques.
- [0145] Dans ce cas, et selon une première variante, un lit catalytique contenant le catalyseur frais ou régénéré peut précéder un lit catalytique contenant le catalyseur réjuvéné dans le sens de la circulation de la charge.

- [0146] Dans ce cas, et selon une deuxième variante, un lit catalytique contenant le catalyseur réjuvéné peut précéder un lit catalytique contenant le catalyseur frais ou régénéré dans le sens de la circulation de la charge.
- [0147] Dans ce cas, et selon une troisième variante, un lit catalytique peut contenir un mélange d'un catalyseur réjuvéné et d'un catalyseur frais et/ou d'un catalyseur réjuvéné.
- [0148] Dans ces cas, les conditions opératoires sont celles décrites ci-dessus. Elles sont généralement identiques dans les différents lits catalytiques à l'exception de la température qui augmente généralement dans un lit catalytique suite à l'exothermie des réactions d'hydrodésulfuration.
- [0149] Lorsque le procédé d'hydrodésulfuration est effectué en présence d'un catalyseur réjuvéné et d'un catalyseur frais ou régénéré en plusieurs réacteurs en série du type lit fixe ou du type lit bouillonnant, un réacteur peut comprendre un catalyseur réjuvéné alors qu'un autre réacteur peut comprendre un catalyseur frais ou régénéré, ou un mélange d'un catalyseur réjuvéné et d'un catalyseur frais et/ou régénéré, et ceci dans n'importe quelle ordre. On peut prévoir un dispositif d'élimination de l'H₂S de l'effluent issu du premier réacteur d'hydrodésulfuration avant de traiter ledit effluent dans le deuxième réacteur d'hydrodésulfuration. Dans ces cas, les conditions opératoires sont celles décrites ci-dessus et peuvent être identiques ou non dans les différents réacteurs.
- [0150] Hydrogénation sélective (étape optionnelle)
- [0151] Selon une variante, la coupe d'essence est soumise à une étape d'hydrogénation sélective avant le procédé d'hydrodésulfuration selon l'invention.
- [0152] De préférence, l'essence traitée par le procédé d'hydrodésulfuration selon l'invention est une essence lourde issue d'une étape de distillation visant à séparer une coupe large de l'essence issue d'un procédé de craquage (ou FRCN pour Full Range Cracked Naphtha selon la terminologie anglo-saxonne) en une essence légère et une essence lourde.
- [0153] De façon avantageuse, la coupe large FRCN est soumise à une étape d'hydrogénation sélective décrite ci-après avant l'étape de distillation.
- [0154] Ladite coupe FRCN est préalablement traitée en présence d'hydrogène et d'un catalyseur d'hydrogénation sélective de manière à hydrogéner au moins partiellement les dioléfines et réaliser une réaction d'alourdissement d'une partie des composés mercaptans (RSH) présents dans la charge en thioéthers, par réaction avec des oléfines.
- [0155] A cette fin, la coupe large FRCN est envoyée dans un réacteur catalytique d'hydrogénation sélective contenant au moins un lit fixe ou mobile de catalyseur d'hydrogénation sélective des dioléfines et d'alourdissement des mercaptans. La réaction d'hydrogénation sélective des dioléfines et d'alourdissement des mercaptans

s'effectue préférentiellement sur un catalyseur sulfuré comprenant au moins un élément du groupe VIII et éventuellement au moins un élément du groupe VIB et un support d'oxyde. L'élément du groupe VIII est choisi de préférence parmi le nickel et le cobalt et en particulier le nickel. L'élément du groupe VIB, lorsqu'il est présent, est de préférence choisi parmi le molybdène et le tungstène et de manière très préférée le molybdène.

[0156] Le support d'oxyde du catalyseur est de préférence choisi parmi l'alumine, l'aluminate de nickel, la silice, le carbure de silicium, ou un mélange de ces oxydes. On utilise, de manière préférée, de l'alumine et de manière encore plus préférée, de l'alumine de haute pureté. Selon un mode de réalisation préféré le catalyseur d'hydrogénation sélective contient du nickel à une teneur en poids d'oxyde de nickel (sous forme NiO) comprise entre 1 et 12%, et du molybdène à une teneur en poids d'oxyde de molybdène (sous forme MoO₃) comprise entre 6% et 18% et un rapport molaire nickel/molybdène compris entre 0,3 et 2,5, les métaux étant déposés sur un support constitué d'alumine et dont le taux de sulfuration des métaux constituant le catalyseur étant supérieur à 50%.

[0157] Lors de l'étape optionnelle d'hydrogénation sélective, l'essence est mise en contact avec le catalyseur à une température comprise entre 50°C et 250°C, et de préférence entre 80°C et 220°C, et de manière encore plus préférée entre 90°C et 200°C, avec une vitesse spatiale liquide (LHSV) comprise entre 0,5 h⁻¹ et 20 h⁻¹, l'unité de la vitesse spatiale liquide étant le litre de charge par litre de catalyseur et par heure (L/L.h). La pression est comprise entre 0,4 MPa et 5 MPa, de préférence entre 0,6 et 4 MPa et de manière encore plus préférée entre 1 et 2 MPa. L'étape optionnelle d'hydrogénation sélective est typiquement réalisée avec un rapport H₂/charge essence compris entre 2 et 100 Nm³ d'hydrogène par m³ de charge, de manière préférée entre 3 et 30 Nm³ d'hydrogène par m³ de charge.

[0158] Exemples

[0159] Exemple 1 – Préparation d'un catalyseur calciné A frais (comparatif)

[0160] Le support du catalyseur A est une alumine de transition de surface spécifique 140 m²/g et de volume poreux 1,0 cm³/g. Le catalyseur A est préparé par imprégnation à sec du support par une solution aqueuse d'heptamolybdate d'ammonium et de nitrate de cobalt, le volume de la solution contenant les précurseurs des métaux étant rigoureusement égal au volume poreux de la masse de support. La concentration des précurseurs de métaux en solution aqueuse est ajustée de manière à obtenir le pourcentage pondéral désiré en molybdène, et en cobalt sur le catalyseur final. Après imprégnation à sec sur le support, le catalyseur est laissé à maturer pendant 1h30 en enceinte saturée en eau, séché sous air en étuve à 90°C pendant 12 heures puis calciné sous air à 450°C pendant 2 heures.

[0161] Le catalyseur A obtenu après calcination a une teneur de 9,6% poids en molybdène (équivalent MoO₃) et 2,2% poids de cobalt (équivalent CoO). Ce catalyseur présente un rapport atomique Co/Mo de 0,44 et une surface spécifique de 123 m²/g.

[0162] Exemple 2 – Préparation d'un catalyseur calciné A régénéré (comparatif)

[0163] Le catalyseur A frais est utilisé pour désulfurer une essence de craquage catalytique (FCC) dont les caractéristiques sont rassemblées dans le tableau 1. La réaction est effectuée à 270°C pendant 900 heures en réacteur de type lit traversé dans les conditions suivantes : P=2 MPa, VVH=4 h⁻¹, H₂/HC=300 litres/litres de charge hydrocarbonée. Le catalyseur est préalablement traité à 350°C par une charge contenant 4 % poids de soufre sous forme de DMDS (diméthyldisulfure) pour assurer la sulfuration des phases oxydes. La réaction se déroule en courant ascendant dans un réacteur pilote isotherme.

[0164] [Tableaux1]

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

[0165] Le catalyseur A usé est prélevé dans le réacteur à l'issue de l'hydrodésulfuration d'une essence de craquage catalytique (FCC) décrite ci-dessus. Le catalyseur A usé est ensuite lavé au toluène en Soxhlet pendant 7 heures à 250°C (désuilage) .

[0166] La régénération du catalyseur A usé/lavé est ensuite réalisée en four tubulaire sous air sec à 450°C pendant 2 heures et on obtient le catalyseur A régénéré. La teneur résiduelle en carbone du catalyseur A régénéré est nulle.

[0167] Exemple 3 – Préparation d'un catalyseur réjuvéné B1 calciné par ajout de Co et Mo (non conforme)

[0168] Le catalyseur B1 est préparé par imprégnation à sec du catalyseur A régénéré par une solution aqueuse d'heptamolybdate d'ammonium et de nitrate de cobalt, le volume de

la solution contenant les précurseurs des métaux étant rigoureusement égal au volume poreux de la masse du catalyseur A régénéré. La concentration des précurseurs de métaux en solution aqueuse est ajustée de manière à obtenir le pourcentage pondéral désiré en molybdène, et cobalt sur le catalyseur final. Après imprégnation à sec sur le catalyseur A régénéré, le catalyseur B1 est laissé à maturer pendant 1h30 en enceinte saturée en eau, séché sous air en étuve à 90°C pendant 12 heures puis calciné sous air à 450°C pendant 2 heures.

[0169] Le catalyseur B1 obtenu après calcination a une teneur de 10,8% poids en molybdène (équivalent MoO_3) et 2,4% poids de cobalt (équivalent CoO), un rapport atomique Co/Mo de 0,43 et une surface spécifique de 122 m^2/g . Le rapport molaire du métal du groupe VIB ajouté par métal du groupe VIB déjà présent dans le catalyseur A régénéré est de 0,125 mol/mol.

[0170] Exemple 4 – Préparation d'un catalyseur réjuvéné B2 séché par ajout de Co et Mo (conforme)

[0171] Le catalyseur B2 est préparé par imprégnation à sec du catalyseur A régénéré par une solution aqueuse d'heptamolybdate d'ammonium et de nitrate de cobalt, le volume de la solution contenant les précurseurs des métaux étant rigoureusement égal au volume poreux de la masse du catalyseur A régénéré. La concentration des précurseurs de métaux en solution aqueuse est ajustée de manière à obtenir le pourcentage pondéral désiré en molybdène, et cobalt sur le catalyseur final. Après imprégnation à sec sur le catalyseur A régénéré, le catalyseur B2 est laissé à maturer pendant 1h30 en enceinte saturée en eau, séché sous air en étuve à 90°C pendant 12 heures.

[0172] Le catalyseur B2 obtenu après séchage a une teneur de 13,8% poids en molybdène (équivalent MoO_3) et 3,6% poids de cobalt (équivalent CoO), un rapport atomique Co/Mo de 0,50 et une surface spécifique de 116 m^2/g . Le rapport molaire du métal du groupe VIB ajouté par métal du groupe VIB déjà présent dans le catalyseur A régénéré est de 0,44 mol/mol.

[0173] Exemple 5 – Préparation d'un catalyseur réjuvéné B3 calciné par ajout de Co et Mo (conforme)

[0174] Le catalyseur B3 est obtenu par calcination du catalyseur B2 sous air à 450°C pendant 2 heures.

[0175] Exemple 6 – Préparation d'un catalyseur réjuvéné B4 par ajout de Co, Mo et P (selon l'invention)

[0176] Le catalyseur B4 est préparé par imprégnation à sec du catalyseur A régénéré par une solution aqueuse d'oxyde de molybdène, d'hydroxyde de cobalt et d'acide orthophosphorique, le volume de la solution contenant les précurseurs des métaux étant rigoureusement égal au volume poreux de la masse du catalyseur A régénéré. La concentration des précurseurs de métaux en solution aqueuse est ajustée de manière à

obtenir le pourcentage pondéral désiré en molybdène, cobalt et phosphore sur le catalyseur final. Après imprégnation à sec sur le catalyseur A régénéré, le catalyseur B4 est laissé à maturer pendant 1h30 en enceinte saturée en eau, séché sous air en étuve à 120°C pendant 12 heures

[0177] Le catalyseur B4 obtenu après séchage a une teneur de 12,4% poids en molybdène (équivalent MoO_3), 2,6% poids de cobalt (équivalent CoO) et 1,2% poids en phosphore (équivalent P_2O_5), un rapport atomique Co/Mo de 0,40, un rapport atomique P/Mo de 0,20 et une surface spécifique de 117 m^2/g . Le rapport molaire du métal du groupe VIB ajouté par métal du groupe VIB déjà présent dans le catalyseur A régénéré est de 0,3 mol/mol.

[0178] Exemple 7 – Préparation d'un catalyseur réjuvéné B5 par ajout de Co, Mo, P et de l'acide citrique (selon l'invention)

[0179] Le catalyseur B5 est préparé par imprégnation à sec du catalyseur A régénéré par une solution aqueuse d'oxyde de molybdène, d'hydroxyde de cobalt, d'acide orthophosphorique et d'acide citrique, le volume de la solution contenant les précurseurs des métaux étant rigoureusement égal au volume poreux de la masse du catalyseur A régénéré. La concentration des précurseurs de métaux en solution aqueuse est ajustée de manière à obtenir le pourcentage pondéral désiré en molybdène, cobalt et phosphore sur le catalyseur final. Le rapport molaire acide citrique sur molybdène est de 0,4 sur le catalyseur final. Après imprégnation à sec sur le catalyseur A régénéré, le catalyseur B5 est laissé à maturer pendant 1h30 en enceinte saturée en eau, séché sous air en étuve à 120°C pendant 12 heures

[0180] Le catalyseur B5 obtenu après séchage a une teneur de 15,5% poids en molybdène (équivalent MoO_3), 3,4% poids de cobalt (équivalent CoO) et 2,4% poids en phosphore (équivalent P_2O_5), un rapport atomique Co/Mo de 0,42, un rapport atomique P/Mo de 0,31 et une surface spécifique de 110 m^2/g . Le rapport molaire du métal du groupe VIB ajouté par métal du groupe VIB déjà présent dans le catalyseur A régénéré est de 0,61 mol/mol.

[0181] Exemple 8 – Evaluation des performances catalytiques des catalyseurs A régénérés, B1, B2, B3, B4 et B5

[0182] Une charge modèle représentative d'une essence de craquage catalytique (FCC) contenant 10% poids de 2,3-diméthylbut-2-ène et 0,33% poids de 3-méthylthiophène (soit 1000 ppm pds de soufre dans la charge) est utilisée pour l'évaluation des performances catalytiques des différents catalyseurs. Le solvant utilisé est l'heptane.

[0183] La réaction d'hydrodésulfuration (HDS) est opérée dans un réacteur à lit fixe traversé sous une pression totale de 1,5 MPa, à 210°C, à $\text{VVH} = 6 \text{ h}^{-1}$ ($\text{VVH} = \text{débit volumique de charge/volume de catalyseur}$), et un rapport volumique H_2/charge de 300 NL/L, en présence de 4 mL de catalyseur. Au préalable à la réaction d'HDS, le catalyseur est

sulfuré in-situ à 350°C pendant 2 heures sous un flux d'hydrogène contenant 15% mol d'H₂S à pression atmosphérique.

[0184] Chacun des catalyseurs est placé successivement dans ledit réacteur. Des échantillons sont prélevés à différents intervalles de temps et sont analysés par chromatographie en phase gazeuse de façon à observer la disparition des réactifs et la formation des produits.

[0185] Les performances catalytiques des catalyseurs sont évaluées en termes d'activité catalytique et de la sélectivité. L'activité en hydrodésulfuration (HDS) est exprimée à partir de la constante de vitesse pour la réaction d'HDS du 3-méthylthiophène (kHDS), normalisée par le volume de catalyseur introduit et en supposant une cinétique d'ordre 1 par rapport au composé soufré. L'activité en hydrogénation des oléfines (HydO) est exprimée à partir de la constante de vitesse de la réaction d'hydrogénation du 2,3-diméthylbut-2-ène, normalisée par le volume de catalyseur introduit et en supposant une cinétique d'ordre 1 par rapport à l'oléfine.

[0186] La sélectivité du catalyseur est exprimée par le rapport normalisé des constantes de vitesse kHDS/kHydO. Le rapport kHDS/kHydO sera d'autant plus élevé que le catalyseur sera plus sélectif. Les valeurs obtenues sont normalisées en prenant le catalyseur A régénéré comme référence (activité HDS relative et sélectivité relative égale à 100). Les performances sont donc l'activité HDS relative et la sélectivité relative.

[0187] [Tableaux2]

Catalyseurs	Activité HDS relative	Sélectivité relative
A régénéré (comparatif)	100	100
B1 (comparatif)	101	98
B2 (selon l'invention)	105	107
B3 (selon l'invention)	109	107
B4 (selon l'invention)	115	120
B5 (selon l'invention)	122	135

[0188] Les catalyseurs réjuvenés B2, B3, B4 et B5 présentent des activités supérieures et une sélectivité améliorée en hydrodésulfuration par rapport à l'hydrogénation des oléfines par rapport aux catalyseurs comparatifs A régénéré et B1.

[0189] Cette amélioration de sélectivité des catalyseurs est particulièrement intéressante dans le cas d'une mise en œuvre dans un procédé d'hydrodésulfuration d'essence contenant des oléfines pour lequel on cherche à limiter autant que possible la perte d'octane due à l'hydrogénation des oléfines.

Revendications

- [Revendication 1] Procédé de réjuvenation d'un catalyseur au moins partiellement usé issu d'un procédé d'hydrodésulfuration d'une coupe essence oléfinique contenant du soufre, 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, un support d'oxyde, et optionnellement du phosphore, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :
- on régénère le catalyseur au moins partiellement usé dans un flux de gaz contenant de l'oxygène à une température comprise entre 350°C et 550°C de manière à obtenir un catalyseur régénéré,
 - on met en contact le catalyseur régénéré avec au moins une solution d'imprégnation contenant au moins 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 étant compris entre 0,15 et 2,5 mol/mol,
 - on effectue une étape de séchage à une température inférieure à 200°C de manière à obtenir un catalyseur réjuvené.
- [Revendication 2] Procédé selon la revendication précédente, dans lequel à l'étape b) la solution d'imprégnation contient en outre un composé comportant un métal du groupe VIII, le rapport molaire du métal du groupe VIII ajouté par métal du groupe VIII déjà présent dans le catalyseur régénéré est compris entre 0,1 et 2,5 mol/mol.
- [Revendication 3] Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel à l'étape b) la solution d'imprégnation contient en outre du phosphore, le rapport molaire du phosphore ajouté par métal du groupe VIB déjà présent dans le catalyseur régénéré est compris entre 0,1 et 2,5 mol/mol.
- [Revendication 4] Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel à l'étape b) la solution d'imprégnation contient en outre un composé organique contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre, le rapport molaire du composé organique ajouté par métal du groupe VIB déjà présent dans le catalyseur régénéré est compris entre 0,01 à 5 mol/mol.
- [Revendication 5] Procédé selon la revendication précédente, dans lequel le composé organique contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre est choisi parmi un composé comportant une ou plusieurs fonctions chimiques choisies parmi une fonction carboxylique, alcool, thiol, thioéther, sulfone, sulfoxyde, éther, aldéhyde, cétone, ester, carbonate,

amine, nitrile, imide, oxime, urée, amide ou encore les composés incluant un cycle furanique ou encore les sucres.

- [Revendication 6] Procédé selon la revendication précédente, dans lequel le composé organique contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre est choisi parmi la γ -valérolactone, la 2-acétylbutyrolactone, le triéthylène-glycol, le diéthylène-glycol, l'éthylène-glycol, l'acide éthylènedia-minetétra-acétique, l'acide maléique, l'acide malonique, l'acide citrique, l'acide gluconique, un succinate de dialkyle C1-C4, le glucose, le fructose, le saccharose, le sorbitol, le xylitol, l'acide γ -cétovalérique, le diméthylformamide, la 1-méthyl-2-pyrrolidinone, le carbonate de propylène, le 3-oxobutanoate de 2-méthoxyéthyle, la bicine, la tricine, le 2-furaldéhyde, le 5-hydroxyméthylfurfural, le 2-acétylfurane, le 5-méthyl-2-furaldéhyde, l'acide ascorbique, le lactate de butyle, le 3-hydroxybutanoate d'éthyle, le 3-éthoxypropanoate d'éthyle, l'acétate de 2-éthoxyéthyle, l'acétate de 2-butoxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, la 1-vinyl-2-pyrrolidinone, la 1,3-diméthyl-2-imidazolidinone, la 1-(2-hydroxyéthyl)-2-pyrrolidinone, la 1-(2-hydroxyéthyl)-2,5-pyrrolidinedione, la 5-méthyl-2(3H)-furanone, la 1-méthyl-2-pipéridinone et l'acide 4-aminobutanoïque.
- [Revendication 7] Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'étape de régénération a) est précédée d'une étape de déshuilage qui comprend la mise en contact du catalyseur au moins partiellement usé avec un courant de gaz inerte à une température comprise entre 300°C et 400°C.
- [Revendication 8] Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel à l'issue de l'étape c) de séchage, on effectue une étape de calcination d) à une température comprise entre 200°C et 600°C.
- [Revendication 9] Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le catalyseur frais a une teneur en métal du groupe VIB comprise entre 1 et 20% poids d'oxyde dudit métal du groupe VIB par rapport au poids total du catalyseur et une teneur en métal du groupe VIII comprise entre 0,1 et 10% poids d'oxyde dudit métal du groupe VIII par rapport au poids total du catalyseur.
- [Revendication 10] Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le catalyseur frais a une teneur en phosphore comprise entre 0,3 et 10% poids exprimé en P_2O_5 par rapport au poids total du catalyseur et le rapport molaire phosphore/(métal du groupe VIB) dans le catalyseur est compris entre 0,1 et 0,7.

- [Revendication 11] Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le support d'oxyde du catalyseur frais est choisi parmi les alumines, la silice, les silices alumine ou encore les oxydes de titane ou de magnésium utilisés seul ou en mélange avec l'alumine ou la silice alumine.
- [Revendication 12] Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le catalyseur frais se caractérise par une surface spécifique comprise entre 20 et 200 m²/g, de préférence comprise entre 30 et 180 m²/g.
- [Revendication 13] Procédé d'hydrodésulfuration d'une coupe essence oléfinique contenant du soufre dans lequel on met en contact ladite coupe essence, de l'hydrogène et le catalyseur réjuvené selon le procédé selon l'une des revendications 1 à 12, ledit procédé d'hydrodésulfuration étant effectué à une température comprise entre 200 et 400°C, une pression totale comprise entre 1 et 3 MPa, une vitesse volumique horaire, définie comme étant le débit volumique de charge rapporté au volume de catalyseur, comprise entre 1 et 10 h⁻¹, et un rapport volumique hydrogène/charge essence compris entre 100 et 1200 NL/L.
- [Revendication 14] Procédé selon la revendication précédente, dans lequel le catalyseur réjuvené est soumis à une étape de sulfuration avant ou pendant le procédé d'hydrodésulfuration.
- [Revendication 15] Procédé selon l'une des revendications 13 et 14, lequel est effectué dans un lit catalytique d'un réacteur du type lit fixe contenant plusieurs lits catalytiques, au moins un autre lit catalytique en amont ou en aval du lit catalytique contenant le catalyseur réjuvené dans le sens de la circulation de la charge contient au moins en partie un catalyseur frais et/ou un catalyseur régénéré.
- [Revendication 16] Procédé selon l'une des revendications 13 à 15, lequel est effectué dans au moins deux réacteurs en série du type lit fixe ou du type lit bouillonnant, au moins un des réacteurs contient un catalyseur réjuvené alors qu'un autre réacteur contient un catalyseur frais ou un catalyseur régénéré, ou un mélange d'un catalyseur réjuvené et d'un catalyseur frais et/ou régénéré, et ceci dans n'importe quel ordre, avec ou sans élimination d'au moins une partie de l'H₂S de l'effluent issu du premier réacteur avant de traiter ledit effluent dans le deuxième réacteur.



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 863381
FR 1873239

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	FR 3 035 600 A1 (IFP ENERGIES NOW [FR]) 4 novembre 2016 (2016-11-04)	1-6,9-11	B01J38/48 B01J38/12
Y	* page 1, ligne 1 - ligne 3 * * page 31, ligne 9 - page 33, ligne 18 * * page 40, ligne 23 - ligne 27 * * page 41, ligne 8 - ligne 23 * * page 42, ligne 5 - ligne 18; exemple 2 * * page 44, ligne 9 - page 45, ligne 23; exemple 5 * * page 19, ligne 10 - ligne 25 * -----	7,8, 12-16	B01J38/02 B01J23/96 C10G45/10 B01J38/62
Y	WO 2009/126319 A1 (EXXONMOBIL RES & ENG CO [US]; MCCARTHY STEPHEN J [US] ET AL.) 15 octobre 2009 (2009-10-15) * alinéas [0005], [0024], [0036], [0042], [0046] - [0048], [0049], [0050], [0052], [0062]; exemples 1,2 * -----	7,8, 12-16	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			B01J C10G
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
14 novembre 2019		Beckmann, Oliver	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1873239 FA 863381**

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 **14-11-2019**

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
FR 3035600	A1	04-11-2016	CN 107530695 A	02-01-2018
			DK 3288679 T3	12-08-2019
			EP 3288679 A1	07-03-2018
			FR 3035600 A1	04-11-2016
			JP 2018520841 A	02-08-2018
			RU 2017134404 A	03-04-2019
			TW 201701951 A	16-01-2017
			US 2018133706 A1	17-05-2018
			WO 2016173760 A1	03-11-2016
			ZA 201706247 B	29-05-2019

WO 2009126319	A1	15-10-2009	AU 2009234402 A1	15-10-2009
			CA 2721331 A1	15-10-2009
			CN 101998884 A	30-03-2011
			EP 2268398 A1	05-01-2011
			JP 5659145 B2	28-01-2015
			JP 2011516686 A	26-05-2011
			US 2009261019 A1	22-10-2009
			WO 2009126319 A1	15-10-2009
