



Office de la Propriété
Intellectuelle
du Canada

Un organisme
d'Industrie Canada

Canadian
Intellectual Property
Office

An agency of
Industry Canada

CA 2499629 C 2010/07/27

(11)(21) **2 499 629**

(12) **BREVET CANADIEN
CANADIAN PATENT**

(13) **C**

(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2003/09/23
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2004/04/08
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2010/07/27
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2005/03/17
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2003/002789
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2004/029005
(30) Priorité/Priority: 2002/09/25 (FR02/11923)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C07B 45/06* (2006.01),
C07C 319/04 (2006.01), *C07C 321/04* (2006.01)

(72) Inventeurs/Inventors:
FREMY, GEORGES, FR;
ESSAYEM, NADINE, FR;
LACROIX, MICHEL, FR;
ZAUSA, ELODIE, FR

(73) Propriétaire/Owner:
ARKEMA, FR

(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : PROCEDE CATALYTIQUE DE FABRICATION D'ALKYLMERCAPTANS PAR ADDITION D'HYDROGENE
SULFURE SUR UNE OLEFINE

(54) Title: CATALYTIC METHOD OF PRODUCING ALKYL MERCAPTANS BY ADDING HYDROGEN SULPHIDE TO AN
OLEFIN

(57) **Abrégé/Abstract:**

Le procédé de fabrication d'un mercaptan à partir d'une oléfine et d'hydrogène sulfuré est effectué en présence d'hydrogène et d'une composition catalytique comprenant un acide fort, tel qu'un hétéropolyacide et au moins un métal appartenant au groupe VIII de la classification périodique.



(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
8 avril 2004 (08.04.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/029005 A1(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C07B 45/06, C07C 319/04, 321/04(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2003/002789(22) Date de dépôt international :
23 septembre 2003 (23.09.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
02/11923 25 septembre 2002 (25.09.2002) FR(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : ATO-FINA [FR/FR]; 4-8, cours Michelet, La Défense 10, F-92800 Puteaux (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : FREMY, Georges [FR/FR]; Chemin du Coulomme, F-64390 Sauveterre de Bearn (FR). ESSAYEM, Nadine [FR/FR]; Chapulay, F-38540 SAINT JUST CHALEYSSIN (FR). LACROIX, Michel [FR/FR]; 27C, chemin de Montribloud, F-69009 Lyon (FR). ZAUSA, Elodie [FR/FR]; 11, chemin Nadau, F-33760 Targon (FR).

(74) Mandataire : GRANET, Pierre; Atofina, Département Propriété Industrielle, 4-8, cours Michelet - La Défense 10, F-92091 La Défense Cedex (FR).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

- relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un brevet (règle 4.17.ii) pour toutes les désignations
- relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv) pour US seulement

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: CATALYTIC METHOD OF PRODUCING ALKYL MERCAPTANS BY ADDING HYDROGEN SULPHIDE TO AN OLEFIN

(54) Titre : PROCEDE CATLYTIQUE DE FABRICATION D'ALKYLMERCAPTANS APR ADDITION D'HYDROGENE SULFURE SUR UNE OLEFINE

(57) Abstract: The invention relates to a method of producing a mercaptan from an olefin and hydrogen sulphide. The inventive method is performed in the presence of hydrogen and a catalytic composition comprising a strong acid, such as a heteropolyacid, and at least one metal from group VIII of the periodical table.

(57) Abrégé : Le procédé de fabrication d'un mercaptan à partir d'une oléfine et d'hydrogène sulfuré est effectué en présence d'hydrogène et d'une composition catalytique comprenant un acide fort, tel qu'un hétéropolyacide et au moins un métal appartenant au groupe VIII de la classification périodique.



WO 2004/029005 A1

**PROCEDE CATALYTIQUE DE FABRICATION
D'ALKYLMERCAPTANS PAR ADDITION D'HYDROGENE SULFURE SUR
UNE OLEFINE.**

5 La présente invention concerne le domaine des mercaptans (encore appelés thiols) et a plus particulièrement pour objet un procédé catalytique pour la fabrication de mercaptans à partir d'une oléfine et d'hydrogène sulfuré, en présence d'hydrogène et d'un catalyseur spécifique.

10 L'intérêt industriel des mercaptans ou thiols fait que de nombreux travaux ont été effectués en vue de la mise au point de la fabrication de ces composés.

 On connaît notamment un procédé largement employé qui met en oeuvre la réaction de l'hydrogène sulfuré avec un alcool ou une oléfine. Dans une telle réaction, on obtient en particulier comme sous-produit un ou plusieurs thioéthers qui résultent de réactions secondaires, et principalement de la réaction du mercaptan (formé dans la
15 réaction principale) sur le réactif de départ c'est-à-dire soit l'alcool, soit l'oléfine, selon le procédé utilisé.

 Les thioéthers obtenus en tant que sous-produits lors de la fabrication de mercaptans n'ont généralement pas d'intérêt commercial.

20 Il est donc essentiel d'améliorer la sélectivité du catalyseur mis en oeuvre dans la réaction, de manière à augmenter le rendement en thiol, plus particulièrement lorsque ce dernier est obtenu par addition d'hydrogène sulfuré sur une oléfine, réaction souvent appelée sulfhydratation.

 Des méthodes de sulfhydratation ont été proposées, visant à faire réagir sous pression de l'hydrogène sulfuré (H_2S) sur une oléfine en présence de différents
25 catalyseurs.

 Bien des catalyseurs ont été proposés dans l'art antérieur, notamment de l'acide phosphorique supporté (par l'US 2950324), de la silice avec de faibles quantités d'alumine (par l'US 2951875), une zéolite synthétique (par les US 4102931 et US 5453544) ou une résine échangeuse d'ions (cf US 4102931). Les résines
30 échangeuses d'ions permettent d'obtenir des valeurs intéressantes pour la conversion de l'oléfine, et la sélectivité en mercaptan. Toutefois ces résines se dégradent à partir de 100°C, et sont totalement décomposées à 140°C. Il en résulte qu'elles ne permettent pas de catalyser les réactions de sulfhydratation qui, en raison de l'oléfine utilisée, nécessitent une température élevée.

Le brevet US 6162952 décrit un catalyseur supporté sur un oxyde (TiO_2 ou ZrO_2) associé à un site acide H_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ou WO_3 . Cependant en raison de la stabilité également limitée de ces solides en température (à environ 200°C), ce catalyseur présente le même inconvénient que précédemment.

5 Le brevet US 3036133 décrit la préparation de l'éthylmercaptan et du diéthylsulfure par addition de l' H_2S sur l'éthylène, en présence d'un catalyseur comprenant de la silice ou de l'alumine activée par un hétéropolyacide, ou un de ses sels alcalins ou alcalino-terreux. Cependant ce catalyseur donne lieu, lorsqu'il est employé pour une oléfine autre que l'éthylène, par exemple le propène ou le butène, à
10 une conversion en oléfine faible. De plus la sélectivité, et donc le rendement en mercaptan est généralement insuffisant.

Un catalyseur solide comprenant un acide 12-phosphotungstique supporté sur silice est également décrit par le brevet US 5,420,092. Ce document enseigne, plus généralement, la mise en oeuvre d'un hétéropolyacide combiné à un métal du groupe
15 VIII, mais dans le domaine éloigné de l'isomérisation des paraffines.

Il a maintenant été trouvé un nouveau procédé catalytique pour la préparation de mercaptans à partir d'oléfines et d'hydrogène sulfuré qui met en oeuvre de l'hydrogène dans le flux réactionnel et un catalyseur spécifique. Il présente l'avantage de pouvoir être utilisé à une température plus haute, d'obtenir un rendement amélioré
20 pour le mercaptan désiré, et de maintenir une activité élevée pour le catalyseur au cours du temps.

L'invention a donc pour objet un procédé de fabrication d'un mercaptan à partir d'une oléfine et d'hydrogène sulfuré, caractérisé en ce qu'il est effectué en présence d'hydrogène et d'une composition catalytique comprenant un acide fort et au
25 moins un métal appartenant au groupe VIII de la classification périodique.

La combinaison de l'hydrogène avec cette composition catalytique permet de stabiliser l'activité du catalyseur dans le temps à un haut niveau, et ceci même pour une température d'emploi relativement élevée. Ce résultat est d'autant plus surprenant qu'il est obtenu dans un milieu sulfurant, connu pour empoisonner les sites actifs des
30 catalyseurs.

L'acide fort utilisable dans la composition catalytique est pris dans le groupe comprenant :

- (a) un ou plusieurs hétéropolyacide(s) choisi(s) parmi :

- 5 - (i) un composé de formules : $H_3PW_{12}O_{40},nH_2O$,
 $H_4SiW_{12}O_{40},nH_2O$ ou $H_6P_2W_{18}O_{62},nH_2O$ dans lesquelles n est un
nombre entier représentant le nombre de molécules d'eau de
cristallisation, et (s'agissant d'un produit commercial) est généralement
compris entre 0 et 30, de préférence entre 6 et 20 ;
- (ii) un sel de potassium, rubidium, césium ou d'ammonium
d'au moins un composé (i) ou un mélange de tels sels ;
- (b) une zircone sulfatée,
- (c) une zircone tungstée,
- 10 - (d) une zéolithe, et
- (e) une résine cationique.

L'hétéropolyacide (i) est généralement obtenu par la condensation de 2 ou
plus oxoacides différents, tels que l'acide phosphorique, l'acide silicique ou l'acide
tungstique. Il est soluble dans l'eau ou dans un solvant organique polaire. Le composé
15 de formule : $H_3PW_{12}O_{40},nH_2O$ est connu sous la dénomination d'acide 12-
phosphotungstique ou 12-tungstophosphorique, et est disponible dans le commerce.
Le composé de formule : $H_4SiW_{12}O_{40},nH_2O$ est connu sous le nom d'acide 12-
tungstosilicique ou 12-silicotungstique, et est également disponible dans le commerce.
Le composé de formule : $H_6P_2W_{18}O_{62},nH_2O$ peut être préparé selon le mode
20 opératoire décrit dans la référence suivante : A. P. Ginsberg, *Inorganic Synthesis*, Vol
27, Published by J. Wiley & sons (1990) pages 105-107.

L'hétéropolyacide (ii) est un sel obtenu par substitution partielle d'un ou
plusieurs protons de l'hétéropolyacide (i) par le cation correspondant. Il est clair pour
l'homme du métier qu'une telle substitution ne peut être totale, sans quoi l'acidité
25 serait perdue. Un tel sel est préparé à partir d'une solution de l'hétéropolyacide (i) à
laquelle est ajoutée la quantité souhaitée du précurseur de l'alcalin ou de l'ammonium.
Le précurseur préféré est le chlorure ou le carbonate correspondant. Le sel précipité
est séparé, puis séché dans des conditions douces, de préférence par centrifugation
suivie d'une lyophilisation. On peut citer comme référence: N. Essayem, G.
30 Coudurier, M. Fournier, J.C. Védérine, *Catal. Lett.*, 34 (1995) pages 224-225.

La zircone sulfatée (b) est préparée par imprégnation d'acide sulfurique sur
un support d'oxyde de zirconium conformément au procédé décrit dans la référence :
F. R. Chen, G. Coudurier, J-F Joly and J.C. Védérine, *J. Catal.*, 143 (1993) page 617.

La zircone tungstée (c) est préparée par imprégnation d'oxyde de tungstène sur un support d'oxyde de zirconium, conformément au procédé décrit dans le brevet Soled et al. US 5113034.

5 Selon une première variante de réalisation du procédé selon l'invention, le catalyseur mis en oeuvre dans celui-ci comprend comme acide fort un hétéropolyacide (ii), ou l'un des composés (b), (c), (d) ou (e). Cette variante est préférée car, en raison des propriétés de surface spécifique d'un tel acide fort, ce dernier convient généralement comme support. Il n'est donc pas dans ce cas nécessaire de déposer l'acide fort sur un support.

10 La composition catalytique comprend dans ce cas :

- de 90 à 99,9 %, de préférence de 98,5 à 99,5 %, en poids d'acide fort, et
- de 0,01 à 10 %, de préférence de 0,05 à 1,5 % en poids de métal du groupe VIII.

15 Selon une deuxième variante de réalisation, le catalyseur mis en oeuvre comprend comme acide fort un hétéropolyacide (i). Cette variante est préférée en raison d'une activité particulièrement avantageuse du catalyseur dans la réaction de sulfhydrolyse.

La composition catalytique comprend dans ce cas :

- 20
- de 10 à 60 %, et de préférence de 25 à 50 % en poids d'acide fort,
 - de 0,01 à 10 %, de préférence de 0,1 à 2 % en poids de métal du groupe VIII, et
 - de 30 à 80 % de préférence de 48 à 75 % en poids d'un support choisi parmi la silice SiO_2 , l'alumine Al_2O_3 , l'oxyde de titane TiO_2 , la zircone ZrO_2 ou du
- 25 charbon actif.

Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, l'acide fort mis en oeuvre dans le catalyseur est l'acide 12-phosphotungstique, imprégné de préférence sur de la silice.

30 Le ou les métaux appartenant au groupe VIII de la classification périodique généralement compris dans la composition catalytique mise en oeuvre sont choisis parmi notamment le fer, le cobalt, le nickel, le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'osmium, l'iridium, le platine.

On préfère employer un métal du groupe VIII choisi parmi le palladium, le ruthénium et le platine, et tout particulièrement le platine.

Une composition catalytique particulièrement préférée est celle comprenant environ : 40 % en poids d'acide 12-phosphotungstique, 1 % de platine et 59 % de silice.

La composition catalytique mise en oeuvre dans le procédé selon l'invention
5 peut être préparée de façon générale de la manière suivante.

Lorsque l'acide fort utilisé est l'un des composés (i), on procède à :

- (1) un traitement thermique du support sous vide à une température comprise entre 90 et 150°C, de préférence autour de 100°C, puis
- (2) une imprégnation du support ainsi traité avec une solution aqueuse ou
10 organique de pH acide contenant le composé (i) et un précurseur acide du métal du groupe VIII, puis
- (3) un séchage du solide ainsi obtenu, puis
- (4) un traitement par H₂ à une température comprise entre 80 et 300°C, de préférence entre 180 et 250 °C.

15 Le traitement thermique de l'étape (1) a pour but de désorber l'eau éventuellement adsorbée dans les pores du support.

Dans l'étape (2), on entend par précurseur acide un composé donnant en solution aqueuse un complexe cationique ou anionique dudit métal. Des exemples de tels composés sont, dans le cas du platine : l'hydroxyde de platine tétramine, le
20 chlorure de platine tétramine, le dinitrodiamine-platine (II), ou encore, dans le cas du palladium, le chlorure de palladium, Pd(NH₃)₄Cl₂, (NH₄)₂(PdCl₄). Des exemples de tels composés sont encore, dans le cas du platine : l'acide hexachloroplatinique (encore appelé hexachloroplatinate (IV) d'hydrogène), le tetrachloroplatinate (II) d'ammonium, l'hexachloroplatinate (IV) d'ammonium. La liste des précurseurs acides
25 est donnée précédemment à titre purement illustratif, sans limiter les composés utilisables comme précurseur acide par l'homme du métier.

Dans l'étape (3), le séchage peut être par exemple réalisé en chauffant le support imprégné, éventuellement sous vide, à une température généralement comprise entre la température ambiante et 120 °C, durant un temps allant de 30
30 minutes à 5 heures.

Le traitement par H₂ de l'étape (4) est avantageusement réalisé sur le catalyseur lorsque ce dernier est placé dans le réacteur de sulfhydrolyse, et a pour but la réduction du précurseur acide en métal du groupe VIII.

Lorsque le catalyseur mis en oeuvre comprend comme acide fort un hétéropolyacide (ii), ou l'un des composés (b), (c), (d) ou (e), il peut être préparé selon le même procédé, à l'exception du fait que le traitement thermique n'est pas obligatoire, et doit même être supprimé ou modifié en fonction des caractéristiques du support.

La composition catalytique décrite précédemment est mise en oeuvre dans le procédé de fabrication de mercaptan selon l'invention qui comprend la réaction d'hydrogène sulfuré (H_2S) sur une oléfine en présence d'hydrogène.

Ce procédé est effectué en phase gaz, dans la mesure où les conditions de température et de pression utilisées sont telles que les réactifs et les produits sont à l'état gazeux.

L'hydrogène est introduit dans le procédé à raison d'une quantité correspondant à un rapport molaire H_2S / H_2 compris entre 0,05 et 200, de préférence entre 0,1 et 100.

L'oléfine utilisée comme réactif de départ a pour formule générale :



dans laquelle R_1, R_2, R_3, R_4 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 12 atomes de carbone, linéaire ou ramifié.

L'oléfine préférentiellement utilisée est l'éthylène. La réaction de sulphydratation conduit dans ce cas à l'éthylmercaptan (ou éthanethiol).

L'hydrogène sulfuré est introduit dans le procédé en quantité suffisante pour obtenir la conversion de l'oléfine. En général cette quantité correspond à un rapport molaire $H_2S /$ oléfine compris entre 1 et 100, de préférence entre 2 et 30, encore plus préférentiellement entre 4 et 12.

Les réactifs décrits ci-dessus sont mis en contact, en présence d'une charge de la composition catalytique définie précédemment, dans une zone réactionnelle adaptée, dans des conditions réactionnelles propres à produire le thiol désiré.

On préfère mettre en oeuvre le procédé dans un réacteur alimenté en continu par les réactifs, mais un réacteur de type batch peut également être utilisé.

La température de réaction varie selon l'oléfine utilisée et le degré de conversion désiré, mais se situe généralement dans un domaine compris entre 30 et 350°C, de préférence entre 50 et 250°C.

La pression à laquelle la réaction est réalisée varie également dans de larges limites. Habituellement, elle se situe entre la pression atmosphérique et 50 bars, de préférence entre la pression atmosphérique et 15 bars.

Le temps de contact est généralement compris entre 1 et 50 s, de préférence entre 2 et 30 s.

Les exemples ci-après sont donnés à titre purement illustratifs de l'invention, et ne doivent nullement être interprétés comme une limitation de celle-ci. Dans ces exemples l'abréviation HPW correspond à l'acide 12-phosphotungstique de formule $H_3PW_{12}O_{40,n}H_2O$.

Exemple 1 : Préparation du catalyseur Pt et HPW supportés sur SiO_2

Pour 200 g de SiO_2 , on prépare une solution aqueuse comprenant 7,5 g de l'acide hexachloroplatinique, de formule H_2PtCl_6 et 140 g d' HPW (poids exprimé en équivalent acide anhydre, soit avec n égal à 0).

On utilise comme support du catalyseur une silice amorphe ayant une surface spécifique (ou BET) de $315\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, un diamètre de pores de l'ordre de 12 à 14 nm et un volume poreux de $1,6\text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$. Ce support est préalablement traité sous vide à une température de 100°C .

L'imprégnation de la solution précédemment obtenue sur le support ainsi traité est réalisée sous vide par aspiration. Une fois la solution imprégnée, le mélange est agité pendant 1 heure à pression atmosphérique.

Le produit obtenu est séché sous vide, à température ambiante, puis est soumis à un traitement par de l'hydrogène à une température de 200°C visant à réduire le platine.

Le catalyseur obtenu est constitué de 59% en poids de SiO_2 , 1% en poids de platine et 40% en poids d'HPW.

Exemple 2 : Préparation de l'éthyl mercaptan (CH_3CH_2-SH) à partir de l'éthylène :

On utilise un microréacteur de 15 mm de diamètre présentant une capacité utile de 5 ml chargé de 1,2 ml (0,1 g) de la composition catalytique préparée selon l'exemple 1.

A travers cette charge, on fait passer par heure, 70 l d'éthylène (soit 3 mole), 270 l d'H₂S (soit 12 mole) et 1700 l d'H₂ (soit 53 mole).

La pression dans le réacteur est maintenue à pression atmosphérique et la température est fixée à 200°C.

- 5 Après avoir atteint l'état stationnaire, on mesure une conversion en oléfine de 3,4% et un rendement en éthyl mercaptan de 3,3%.

Exemple 3 : Préparation de l'éthyl mercaptan (CH₃CH₂-SH) à partir de l'éthylène –

- 10 Evolution de la conversion de l'éthyl mercaptan en fonction du temps :

On répète l'exemple 2 en poursuivant la réaction de sulfhydratation pendant 48 heures avec la même charge de composition catalytique, et en procédant périodiquement (en fonction du temps exprimé en heures) à la mesure de la conversion de l'éthylène.

- 15 Les résultats sont rassemblés dans le tableau 1 ci-dessous.

Tableau 1

Temps (heures)	Conversion de l'éthylène (en %)
1	4,5
2	4,3
20	3,4
48	3,4

- 20 Le tableau 1 montre que le système catalytique préparé à l'exemple 1 et utilisé en présence d'hydrogène selon le procédé de l'invention a une bonne stabilité au cours du temps.

- 25 Exemple 4 (comparatif) : Préparation de l'éthyl mercaptan (Et-SH) à partir de l'éthylène avec un catalyseur de type Cr₂O₃ supporté sur Al₂O₃

- 30 On répète l'exemple 2 en supprimant l'introduction de H₂ et en remplaçant la composition catalytique de l'exemple 1 par un catalyseur de type Cr₂O₃ supporté sur Al₂O₃ (teneur en Cr de 19% en poids). Un tel catalyseur est souvent utilisé dans des conditions industrielles de fabrication, et est utilisé ici à titre de référence.

On mesure, également à l'état stationnaire, une conversion initiale de l'éthylène de 1,3 % et un rendement en éthyl mercaptan de 1,2 %.

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'un mercaptan à partir d'une oléfine et d'hydrogène sulfuré,
5 caractérisé en ce qu'il est effectué en présence d'hydrogène et d'une composition
catalytique comprenant un acide fort et au moins un métal appartenant au groupe VIII
de la classification périodique.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'acide fort est pris dans le
10 groupe comprenant :
- (a) un ou plusieurs hétéropolyacide(s) choisi(s) parmi :
 - (i) un composé de formules: $H_3PW_{12}O_{40,n}H_2O$,
15 $H_4SiW_{12}O_{40,n}H_2O$ ou $H_6P_2W_{18}O_{62,n}H_2O$ dans lesquelles n est un
nombre entier représentant le nombre de molécules d'eau de
cristallisation, et est compris entre 0 et 30; et
 - (ii) un sel de potassium, rubidium, césium ou d'ammonium
d'au moins un composé (i) ou un mélange de tels sels ;
 - (b) une zircone sulfatée,
 - (c) une zircone tungstée,
 - 20 - (d) une zéolithe, et
 - (e) une résine cationique.
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que dans la définition du
composé (a) (i), n est compris entre 6 et 20.
- 25 4. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'acide fort est le composé
(a) (ii), ou l'un des composés (b), (c), (d) ou (e).
5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la composition catalytique
30 comprend:
- de 90 à 99,9% en poids d'acide fort, et
 - de 0,01 à 10% en poids de métal du groupe VIII.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que la composition catalytique comprend:

- de 98,5 à 99,5% en poids d'acide fort, et
- de 0,05 à 1,5% en poids de métal du groupe VIII.

5

7. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'acide fort est le composé (a) (i).

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que la composition catalytique comprend :

10

- de 10 à 60% en poids d'acide fort,
- de 0,01 à 10% en poids de métal du groupe VIII, et
- de 30 à 80% en poids d'un support choisi parmi la silice SiO_2 , l'alumine Al_2O_3 , l'oxyde de titane TiO_2 , la zircone ZrO_2 et du charbon actif.

15

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que la composition catalytique comprend :

- de 25 à 50% en poids d'acide fort,
- de 0,1 à 2% en poids de métal du groupe VIII, et
- de 48 à 75% en poids d'un support choisi parmi la silice SiO_2 , l'alumine Al_2O_3 , l'oxyde de titane TiO_2 , la zircone ZrO_2 et du charbon actif.

20

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 9, caractérisé en ce que l'acide fort est l'acide 12-phosphotungstique.

25

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que l'acide 12-phosphotungstique est imprégné sur de la silice.

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que la composition catalytique comprend environ: 40% en poids d'acide 12-phosphotungstique, 1% de platine et 59% de silice.

30

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que le métal est le fer, le cobalt, le nickel, le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'osmium, l'iridium ou le platine.

5 14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que le métal est le palladium, le ruthénium ou le platine.

15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que le métal est le platine.

10 16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que l'hydrogène est introduit à raison d'une quantité correspondant à un rapport molaire H_2S / H_2 compris entre 0,05 et 200.

15 17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que l'hydrogène est introduit à raison d'une quantité correspondant à un rapport molaire H_2S / H_2 compris entre 0,1 et 100.

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisé en ce que l'oléfine utilisée a pour formule générale:



20 dans laquelle R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle de 1 à 20 atomes de carbone, linéaire ou ramifié.

19. Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que le radical alkyle a de 1 à 12 atomes de carbone.

25 20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, caractérisé en ce que l'oléfine utilisée est l'éthylène.

30 21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, caractérisé en ce que l'hydrogène sulfuré est introduit dans une quantité correspondant à un rapport molaire H_2S /oléfine compris entre 1 et 100.

22. Procédé selon la revendication 21, caractérisé en ce que l'hydrogène sulfuré est introduit dans une quantité correspondant à un rapport molaire H_2S /oléfine compris entre 2 et 30.
- 5 23. Procédé selon la revendication 22, caractérisé en ce que l'hydrogène sulfuré est introduit dans une quantité correspondant à un rapport molaire H_2S /oléfine compris entre 4 et 12.