(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
31 décembre 2003 (31.12.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/000442 A1

(51) Classification internationale des brevets[7] : **B01D 53/86**, C01B 17/04

(21) Numéro de la demande internationale : PCT/FR2002/001858

(22) Date de dépôt international : 3 juin 2002 (03.06.2002)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(71) Déposant *(pour tous les États désignés sauf US)* : **INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE** [FR/FR]; 1 et 4, avenue du Bois Préau, F-92852 Rueil Malmaison Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants *(pour US seulement)* : **NEDEZ, Christophe** [FR/FR]; 8, rue Maurice-Fournier, F-30340 Salindres (FR). **CHAPAT, Jean-François** [FR/FR]; 2, rue Maurice Fournier, F-30340 Salindres (FR). **RAY, Jean-Louis** [FR/FR]; 16, rue Garnier, F-92200 Neuilly sur Seine (FR).

(74) Mandataire : **ELMALEH, Alfred**; Institut Français du Pétrole, 1 et 4, avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil-Malmaison Cedex (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, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, 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, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :
— *avec rapport de recherche internationale*

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:** METHOD FOR ELIMINATION OF SULPHUR FROM A CHARGE COMPRISING HYDROGEN SULPHIDE, BENZENE TOLUENE AND/OR XYLENES

(54) **Titre :** PROCEDE D'ELIMINATION DU SOUFRE D'UNE CHARGE CONTENANT DE L'HYDROGENE SULFURE ET DU BENZENE, TOLUENE ET/OU XYLENES

(57) **Abstract:** A method for elimination of sulphur from a charge comprising hydrogen sulphide, sulphur dioxide, carbonyl sulphide, and/or carbon disulphide and a minimum quantity of benzene, toluene, and/or xylenes within at least one reaction zone containing a catalyst with recovery of elemental sulphur and an outlet stream at least partly free of sulphur. Said method is characterised in the use of a catalyst containing a support with at least one compound selected from alumina, titanium oxide and zirconium, said support further comprising at least one doping element selected from the group of iron, cobalt, nickel, copper and vanadium. The above finds application in the Claus process.

(57) **Abrégé :** On décrit un procédé d'élimination du soufre d'une charge contenant de l'hydrogène sulfuré, de l'anhydride sulfureux, de l'oxysulfure de carbone et/ou du sulfure de carbone et une quantité minime de benzène, de toluène et/ou de xylènes dans au moins une zone réactionnelle contenant un catalyseur, et on récupère du soufre élémentaire et un effluent au moins en partie débarassé du soufre, le procédé étant caractérisé en ce qu'on utilise comme catalyseur au moins le catalyseur contenant un support comprenant au moins un composé choisi dans le groupe formé par l'alumine, l'oxyde de titane et la zircone, le support comprenant en outre au moins un élément dopant choisi dans le groupe formé par le fer, le cobalt, le nickel, le cuivre et le vanadium. Application au procédé Claus.

WO 2004/000442 A1

PRODECE D'ELIMINATION DU SOUFRE D'UNE CHARGE CONTENANT DE L'HYDROGENE SULFURE ET DU BENZENE, TOLUENE ET/OU XYLENES

L'invention concerne un procédé d'élimination du soufre d'une charge contenant de l'hydrogène sulfuré et des traces minimes de benzène, toluène et/ou de xylènes (BTX).
Elle s'applique en particulier aux charges contenant par exemple jusqu'à 50 000 ppm (volume) de BTX et de préférence entre 50 et 5000 ppm.

Le gaz naturel, des gaz de raffinerie, des gaz issus de la transformation du charbon, etc. peuvent contenir de l'H_2S en des quantités variables. Pour raison environnementale et de sécurité, il est souvent nécessaire de transformer l'H_2S en un composé inerte et, qui plus est, valorisable, par exemple du soufre élémentaire.
Un procédé standard utilisé industriellement est le procédé Claus. Après séparation par une absorption conduite avec des amines, un traitement thermique est conduit sur le gaz dit acide obtenu, en présence d'un appoint d'air, à une température en général comprise entre 900 et 1300°C. La réaction (1) est menée à bien de telle manière à viser, en sortie de ce traitement, un ratio molaire de 2 entre H_2S et SO_2.

$$H_2S + 3/2\ O_2 \rightarrow H_2O + SO_2 \qquad (1)$$

Dans le même temps, environ 70% des composés soufrés sont transformés en soufre élémentaire S_x. La présence, dans les gaz à traiter, d'hydrocarbures et de CO_2 pourra générer la formation de sous-produits tels que COS et CS_2.
Au cours d'une deuxième étape, catalytique celle-ci, il s'agira de continuer la transformation en soufre de l'ensemble des composés soufrés présents, selon la réaction dite Claus (2) comme des réactions d'hydrolyse (3) et (4), au sein de réacteurs placés en cascade, au nombre en général de 2 ou de 3.

$$2\ H_2S + SO_2 \rightarrow 3/x\ S_x + 2\ H_2O \qquad (2)$$

$$CS_2 + 2\ H_2O \rightarrow CO_2 + 2\ H_2S \qquad (3)$$

$$COS + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2S \qquad (4)$$

Un moindre rejet d'effluents toxiques sera ainsi directement lié à la mise en œuvre de catalyseur(s) efficace(s) de conversion de l'H_2S, du COS et du CS_2.
La présence d'hydrocarbures est parfois rencontrée directement dans des réacteurs Claus. Elle peut par exemple provenir d'une dérivation partielle de gaz acide en direction de l'entrée, par

exemple du premier réacteur catalytique Claus (R_1), sans donc passage par le four : ce schéma est couramment rencontré pour mener correctement le traitement de gaz acides pauvres en H_2S. Les hydrocarbures présents alors en R_1 résultent d'un mélange mais sont en particulier souvent trouvés : du benzène, du toluène, des xylènes (d'où l'acronyme BTX).

L'homme de métier connaît bien cette situation et en particulier ses conséquences dommageables sur la performance et la durée de vie des catalyseurs Claus utilisés. A titre d'illustration, dans des cas industriels pratiques, il a déjà été vu que cette durée de vie pouvait alors se trouver divisée par plus de dix, par rapport à un traitement comparable à conduire en absence de BTX. La désactivation sus signalée est causée par une réaction parasite, à la surface du catalyseur utilisé, donnant lieu à la génération de ce que l'homme de métier appelle des "carsuls". Lesdits carsuls sont souvent constitués de composés aromatiques et/ou polyaromatiques contenant un ou plusieurs atomes de soufre.

L'objet de la présente invention concerne au moins un catalyseur, en particulier pour traiter des gaz contenant H_2S et en l'application de ce catalyseur ou d'une combinaison optimisée de catalyseurs permettant de résister très efficacement à un vieillissement accéléré causé par la présence d'hydrocarbures tels que des BTX. La performance globale du procédé de récupération du soufre sera alors améliorée par rapport à celle connue jusqu'ici.

Plus précisément l'invention concerne un procédé d'élimination au moins en partie du soufre d'une charge contenant de l'hydrogène sulfuré, de l'anhydride sulfureux, de l'oxysulfure de carbone et/ou du sulfure de carbone et une quantité minime de benzène, de toluène et/ou de xylènes dans au moins une zone réactionnelle contenant un catalyseur, et on récupère du soufre élémentaire et un effluent au moins en partie débarrassé du soufre, le procédé étant caractérisé en ce qu'on utilise comme catalyseur au moins un catalyseur contenant un support comprenant au moins un composé choisi dans le groupe formé par l'alumine, l'oxyde de titane et la zircone, le support comprenant en outre au moins un élément dopant choisi dans le groupe formé par le fer, le cobalt, le nickel, le cuivre et le vanadium.

Les formulations revendiquées dans cette application particulière correspondent à un support alùmine, oxyde de titane ou zircone modifié par un ou plusieurs éléments dopants. Le dopage

sera apporté par au moins un élément compris dans la liste suivante : Fe, Co, Ni, Cu, V. La teneur massique totale en élément(s) dopant(s) sera incluse entre 0,1 et 60%, de préférence comprise entre 0,5 et 40%, encore préférentiellement comprise entre 0,5 et 20%, voire encore entre 1 et 10% par rapport au catalyseur total. Le fer est l'élément dopant préféré de l'invention. Le support pourra aussi être constitué d'une combinaison d'alumine, d'oxyde de titane et/ou de zircone.

Selon un mode particulier de l'invention, l'élément dopant pourra être accompagné d'un ou de plusieurs co-dopants. Le co-dopant sera un métal alcalin, un métal alcalino-terreux ou une terre rare, ou une combinaison de plusieurs de ces constituants. Dans ce cas particulier de l'invention, la teneur massique totale en co-dopants sera incluse entre 0,5 et 40%, avantageusement comprise entre 1 et 30, et de préférence entre 1 et 15% par rapport au catalyseur total. Le co-dopant le plus couramment utilisé peut être le calcium, sous forme sulfate.

La terre rare est choisie dans le groupe formé par le lanthane, le cérium, le praséodyme, le néodyme, le prométhéum, le samarium, l'europium, le gadolinium, le terbium, le dysprosium, l'holmium, l'erbium, le thulium, l'ytterbium, l'yttrium et le lutécium. De préférence, on peut utiliser le lanthane et le cérium.

Le catalyseur pourra se présenter sous toute forme connue : poudre, bille, extrudé, monolithe, concassé par exemple. Deux formes préférées de l'invention sont l'extrudé, qu'il soit cylindrique ou polylobé, et la bille.

Dans le cas d'une mise en forme par malaxage suivi d'une extrusion, la section transversale de l'extrudé sera avantageusement comprise entre 0,5 et 8 mm, de préférence incluse entre 0,8 et 5 mm.

En ce qui concerne l'alumine, la poudre d'alumine utilisée comme matière première pour préparer la composition selon l'invention peut être obtenue par des procédés classiques tels que le procédé par précipitation ou gel, et le procédé par déshydratation rapide d'un hydrate d'alumine tel que l'hydrargillite.

Dans le cas d'une utilisation de billes d'alumine, elles peuvent être issues d'une mise en forme par coagulation en gouttes d'une suspension ou d'une dispersion aqueuse d'alumine ou d'une solution d'un sel basique d'aluminium se présentant sous forme d'une émulsion

constituée d'une phase organique, d'une phase aqueuse et d'un agent de surface ou d'un émulsionnant.

L'alumine en billes pourra aussi être obtenue par agglomération d'une poudre d'alumine par technologie tournante telle que, par exemple, un drageoir tournant ou un tambour tournant. On pourra alors obtenir des billes de dimensions et de répartitions poreuses contrôlées, le tout étant en général généré pendant l'étape d'agglomération.

Les extrudés d'alumine pourront être obtenus par malaxage puis extrusion d'une matière à base d'alumine, ladite matière pouvant être issue de la déshydratation rapide d'hydrargillite et/ou la précipitation d'un ou de plusieurs gels d'alumine. L'alumine peut également être mise sous la forme de pastilles.

Suite à sa mise en forme, l'alumine peut être soumise à différentes opérations afin d'améliorer ses propriétés mécaniques, telles qu'un mûrissement par maintien dans une atmosphère à taux d'humidité contrôlée suivi d'une calcination puis, éventuellement, d'une imprégnation de l'alumine par une solution d'un ou plusieurs acides minéraux et/ou organiques, et un traitement hydrothermal en atmosphère confinée. En général, après les traitements subis, l'alumine est séchée et calcinée.

Dans le cas d'une mise en forme par malaxage suivi d'une extrusion, la section transversale de l'extrudé sera avantageusement comprise entre 0,5 et 5 mm, de préférence incluse entre 0,7 et 3 mm. Dans le cas d'une obtention de billes, le diamètre des billes sera en général compris entre 0,8 et 15 mm, avantageusement compris entre 1 et 8 mm, et de manière préférée inclus entre 2 et 7 mm.

Le dépôt des éléments dopants voire co-dopants pourra être réalisé par toute méthode connue de l'homme de métier.

Il pourra par exemple être réalisé par imprégnation du support déjà préparé avec les éléments à ajouter ou des précurseurs de ces éléments (nitrates, sulfates, ou carbonates par exemple), ou par mélange des éléments ou des précurseurs de ces éléments avec le support au cours ou en aval de la mise en forme de ce dernier. Le dépôt des éléments dopants voire co-dopants dans le support peut être également réalisé par co-précipitation.

Dans le cas d'un dépôt par imprégnation, celui-ci se fera de manière connue par mise en contact du support avec une ou plusieurs solutions, un ou plusieurs sols et/ou un ou plusieurs gels comprenant au moins un élément sous forme d'oxyde ou de sel ou d'un de leurs

précurseurs. L'opération est en général conduite par trempage du support dans un volume déterminé de solution d'au moins un précurseur d'au moins un élément dopant voire co-dopant. Selon un mode préféré, l'apport des éléments dopants voire co-dopants est réalisé par dépôt par imprégnation à sec. Selon un mode alternatif, il pourra être réalisé par imprégnation par excès, ledit excès de solution étant ensuite évacué par égouttage.
Les composés déposés sur le support peuvent être choisis parmi les composés organiques, de préférence oxalates et formiates et/ou inorganiques. Ils sont préférentiellement choisis parmi les composés inorganiques (sulfates, nitrates, chlorures et oxychlorures par exemple).
La composition utilisée dans le procédé selon l'invention est obtenue en soumettant le support sur lequel est déposé le composé précité à une opération de séchage et de calcination. Le support, après le dépôt, peut être calciné à une température en général supérieure à 150°C, de préférence comprise entre 250 et 800°C. Généralement, la température de calcination, après le dépôt sur le support, ne dépasse par 1200°C.

Selon un mode préféré de l'invention, le catalyseur obtenu présentera une surface spécifique supérieure à 10 m^2/g, avantageusement excédant 30 m^2/g, par exemple 50-400 m^2/g.

Le catalyseur pourra emplir totalement un ou plusieurs réacteurs Claus, ou seulement une partie d'entre eux. Dans ce dernier cas, il sera situé au sommet du réacteur, sachant que l'alimentation, en gaz à traiter, d'un réacteur Claus se fait traditionnellement de haut en bas.
Plus précisément, le réacteur peut comprendre au moins un lit contenant ledit catalyseur disposé en amont d'une autre masse catalytique appelée A en tant que couche protectrice de ladite masse catalytique, le volume du lit représentant de 1 à 70 % du volume du réacteur.
Lorsque le support utilisé comme masse catalytique sera de l'oxyde de titane, il pourra comprendre avantageusement au moins un sulfate d'un métal alcalino-terreux choisi parmi le groupe constitué par le calcium, le baryum, le strontium et le magnésium. L'alcalino-terreux préféré de l'invention sera alors le calcium.
Selon une variante, le réacteur peut comprendre au moins deux lits de catalyseur, en série, de composition différente et chacun d'eux occupant comme couche protectrice de la masse A un volume de la zone réactionnelle égal ou différent.

Selon une caractéristique de l'invention, le volume de catalyseur représentera entre 1 et 70% de l'ensemble des volumes des catalyseurs et masse catalytique A placés dans les réacteurs, avantageusement entre 5 et 60%, et de manière préférée entre 10 et 50%. L'objectif alors sera de servir de couche de protection aux masses catalytiques A placés en aval(TiO_2 par exemple). Notons que le catalyseur présentera, en avantage complémentaire, également une performance dans la conduite des réactions (2), (3) et (4).

Selon un mode de mise en œuvre, la zone réactionnelle peut comprendre en série une alternance d' un lit de catalyseur et d'un lit de masse catalytique A.

Selon un autre mode préféré de mise en œuvre, la zone réactionnelle peut comprendre en série deux réacteurs, chacun d'eux contenant un lit de catalyseur suivi d'un lit de masse catalytique A, une zone de condensation de soufre étant éventuellement interposée entre les deux réacteurs.

En condensant le soufre et en le récupérant, on évite des vapeurs de soufre dans le second réacteur qui ne manqueraient pas de perturber l'équilibre de la réaction de Claus.

Les conditions opératoires du procédé sont généralement les suivantes :

VVH (h^{-1}) = 100 à 3000, de préférence 500 à 1500

T° = 200-380°C, de préférence 250-300°C

P = 0,02 à 0,2 MPa en relatif, de préférence 0,05 à 0,1 MPa.

L'invention est illustrée par les exemples suivants :

EXEMPLES

Le CR-3S est le nom commercial d'une alumine Claus commercialisée par Axens. Elle se présente sous la forme de billes de diamètre inclus entre 3,15 et 6,3 mm.

La masse catalytique A est préparée de la manière suivante :

A une suspension d'oxyde de titane obtenue par hydrolyse et filtration dans le procédé classique d'attaque sulfurique de l'ilménite, une suspension de chaux est ajoutée afin de neutraliser l'ensemble des sulfates présents. Ceci fait, la suspension est séchée à 150°C durant une heure. La poudre est alors malaxée en présence d'eau et d'acide nitrique. La pâte générée

est extrudée au travers d'une filière pour obtenir des extrudés ayant une forme cylindrique. Après séchage à 120°C et calcination à 450°C, les extrudés présentent un diamètre de 3,5 mm, une surface spécifique de 116 m^2/g pour un volume poreux total de 36 ml/100g. Le taux de TiO_2 est de 88% pour une teneur en $CaSO_4$ de 11%, la perte au feu complétant le bilan à 100%. La masse catalytique sera dénommée **A**. Sa teneur massique en Ca (exprimé en Ca) est de 3%.

Le catalyseur **B** résulte d'une imprégnation à sec d'une solution acide aqueuse de sulfate de fer sur **A**, suivie d'un séchage à 120°C et d'une calcination à 350°C. **B** affiche alors un taux massique de fer (exprimé en Fe) de 2%. B contient donc du fer et du calcium.

Le catalyseur **C** résulte d'une imprégnation à sec d'une solution acide aqueuse de sulfate de fer sur du CR-3S, suivie d'un séchage à 120°C et d'une calcination à 350°C. **C** affiche alors un taux massique de fer (exprimé en Fe) de 4%.

Le catalyseur **D** résulte d'une imprégnation à sec d'une solution aqueuse de nitrate de nickel sur du CR-3S, suivie d'un séchage à 120°C et d'une calcination à 350°C. **D** affiche alors un taux massique de nickel (exprimé en Ni) de 4%.

Le catalyseur **E** résulte d'une imprégnation à sec d'une solution aqueuse de nitrate de cuivre sur du CR-3S, suivie d'un séchage à 120°C et d'une calcination à 350°C. **E** affiche alors un taux massique de cuivre (exprimé en Cu) de 6%.

B, **C**, **D** et **E** répondent aux impératifs selon l'invention.

Les catalyseurs ou combinaisons de catalyseurs sont testés, durant 100 heures, dans des conditions de premier réacteur (R_1) Claus, avec une charge contenant en volume : 4,9% H_2S, 3,1% SO_2, 0,83% COS, 0,59% CS_2, 21,6% CO_2, 2,3% CO, 1,3% H_2, 22,8% H_2O, 200 ppm O_2, N_2 (qsp). Certaines expériences sont conduites telles quelles, d'autres en présence permanente, en plus, de 2000 ppm volume de toluène. La vitesse spatiale VVH est, dans tous les cas, de 1300 h^{-1}, la pression est voisine de la pression atmosphérique, la température est maintenue à 270°C. La réaction cruciale, car la plus difficile à mener à bien, est la réaction d'hydrolyse du CS_2 (3) dans le réacteur R_1 : elle nous servira dès lors ici comme réaction de référence.

Les résultats engrangés sont résumés au sein du Tableau I où sont données les proportions (%) en volume du réacteur occupé par les divers catalyseurs en tant que couche protectrice puis les proportions en volume du réacteur occupé par la masse catalytique.

En absence de BTX, un réacteur empli de 100% de masse catalytique **A** affichera les meilleures performances, en récupération du soufre. Par contre, dans des conditions de possible formation de carsuls (donc ici en présence de toluène), **A** est la moins bonne des solutions testées, du fait d'une désactivation rapide. A contrario, les agencements selon l'invention (application de **B**, **C**, **D** et **E** en couche de protection de **A**) fournissent des résultats nettement supérieurs, là où la protection de **A** par une alumine semble inefficace.

Le catalyseur B' renferme comme support de l'oxyde de titane pur résultant d'une hydrolyse d'alkoxyde de titane puis d'un malaxage suivi d'une extrusion, séchage à 120°C et calcination à 450°C.

Tableau I.

Catalyseurs	Sans toluène	toluène	
		1%	2000 ppm
100% **A**	82%		44%
20% CR-3S puis 80% **A**	74%		
40% **B** puis 60% **A**		65%	
100% A		20%	
100% B			70%
30% **C** puis 70% **A**	74%		70%
30% **D** puis 70% **A**			64%
25% **C** puis 75% **A**			69%
25% **E** puis 75% **A**	74%		65%
40% **B** puis 60% **A**	77%		72%
40% **B'** puis 60% **A**			67%
20% **B** puis 10% **E** puis 70% **A**	77%		71%

Autres exemples :

- Catalyseurs dopés au cobalt ou au vanadium :

On a repris la préparation du catalyseur D, mais au lieu d'introduire du nitrate de nickel, on a introduit du nitrate de cobalt ou du nitrate de vanadium pour obtenir respectivement un catalyseur dopé au cobalt et un catalyseur dopé au vanadium. Ces deux catalyseurs donnent

sensiblement le même résultat que le catalyseur D dopé au nickel, lorsqu'ils sont utilisés comme couche protectrice de la masse catalytique au titane A, cette couche protectrice occupant 30% du volume du réacteur.

- Influence du support zircone dans le catalyseur :

De l'oxyde hydraté de zirconium est obtenu par traitement à la soude puis lavage à l'acide nitrique et à l'eau de sulfate basique de zirconium, dans les proportions suivantes : 75% de poudre, 10% d'acide nitrique et 15% d'eau. Ladite poudre est ensuite malaxée pendant une heure puis extrudée. Les extrudés sont alors séchés à 120°C pendant 2 heures puis calcinés à 450°C durant deux heures. Le catalyseur obtenu présente un diamètre de 3,5 mm, pour une surface spécifique de 91 m^2/g et un volume poreux total de 34 ml/100g.

Un catalyseur Fe/ZrO_2 est préparé par imprégnation à sec d'une solution acide aqueuse de sulfate de fer sur la zircone préalablement synthétisée, suivie d'un séchage à 120°C et d'une calcination à 350°C. Le catalyseur affiche alors un taux massique de fer (exprimé en Fe) de 4%.

La séquence : 30% du volume du réacteur contenant 4% Fe/ZrO_2 puis 70% du volume de réacteur contenant A conduira, dans les conditions expérimentales présentées, en présence de 2000 ppm de toluène, à une conversion de 76% de CS_2, après 100 heures de réaction.

- Influence de la zircone en tant que masse catalytique :

De la zircone préalablement synthétisée avec ou sans sulfate de calcium est disposée en tant que masse catalytique dans le réacteur Claus selon la séquence suivante :

30% du volume du réacteur contenant le catalyseur C (Al_2O_3 - 4% Fe) puis 70% du volume du réacteur contenant la masse catalytique au zircone, qui conduit à une conversion de 78% de CS_2 en présence de 2000 ppm de toluène, dans les mêmes conditions expérimentales que celles des exemples précédents.

REVENDICATIONS

1. Procédé d'élimination du soufre d'une charge contenant de l'hydrogène sulfuré, de l'anhydride sulfureux, de l'oxysulfure de carbone et/ou du sulfure de carbone et une quantité minime de benzène, de toluène et/ou de xylènes dans au moins une zone réactionnelle contenant un catalyseur, et on récupère du soufre élémentaire et un effluent au moins en partie débarrassé du soufre, le procédé étant caractérisé en ce qu'on utilise comme catalyseur au moins un catalyseur contenant un support comprenant au moins un composé choisi dans le groupe formé par l'alumine, l'oxyde de titane et la zircone, le support comprenant en outre au moins un élément dopant choisi dans le groupe formé par le fer, le cobalt, le nickel, le cuivre et le vanadium.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le support comprend en outre au moins un élément co-dopant choisi dans le groupe formé par un métal alcalin, un métal alcalino-terreux et une terre rare.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, dans lequel l'élément dopant du support, seul ou en mélange, a une teneur en oxyde de métal exprimée en pourcent massique dudit métal comprise entre 0,1 et 60 % de la masse de catalyseur total.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel l'élément co-dopant, seul ou en mélange a une teneur massique représentant 0,5 à 40 % de la masse de catalyseur total.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel les conditions opératoires sont les suivantes :

Température	: 200 - 380 °C, de préférence 250 - 300 °C
Pression	: 0,02 à 0,2 MPa en relatif, de préférence 0,05 à 0,1 MPa
VVH(h-1)	: 100 - 3000, de préférence 500 à 1500

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel la zone réactionnelle comprend au moins un lit contenant ledit catalyseur disposé en amont d'une autre masse catalytique en tant que couche protectrice de ladite masse catalytique, le volume du lit représentant de 1 à 70 % du volume de la zone réactionnelle.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel la zone réactionnelle comprend au moins deux lits de catalyseur, en série, de composition différente et chacun d'eux occupant un volume de la zone réactionnelle égal ou différent.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 dans lequel le catalyseur est sous forme de poudre, de billes, d'extrudés, de monolithe ou du concassé, de préférence sous forme de billes ou d'extrudés.

9. Procédé selon l'une des revendications 6 à 8, dans lequel la masse catalytique est de l'oxyde de titane comprenant un sel de calcium de la zone réactionnelle, la masse étant disposée dans la partie aval.

10. Procédé selon l'une des revendications 6 à 8, dans lequel la zone réactionnelle comprend en série une alternance d' un lit de catalyseur et d'un lit de masse catalytique A.

11. Procédé selon l'une des revendications 6 à 8, dans lequel la zone réactionnelle comprend en série deux réacteurs, chacun d'eux contenant un lit de catalyseur suivi d'un lit de masse catalytique A, une zone de condensation de soufre étant éventuellement interposée entre les deux réacteurs.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 02/01858

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B01D53/86 C01B17/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 B01D C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 538 716 A (ELF AQUITAINE) 6 July 1984 (1984-07-06) claim 1	1-11
X	US 6 099 819 A (BAI CHUANSHENG ET AL) 8 August 2000 (2000-08-08) column 5, line 27-30 column 13, line 4-10; claims 1,5,6,9,16,21,22	1-5,8
A	DE 197 54 628 A (LINDE AG) 10 June 1999 (1999-06-10) column 1, line 47-57	1-11
A	US 4 640 908 A (DUPIN THIERRY) 3 February 1987 (1987-02-03) the whole document	1-4

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
30 January 2003	11/02/2003

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Gruber, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 02/01858

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication,where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6 024 933 A (LEGENDRE OLIVIER ET AL) 15 February 2000 (2000-02-15) claims	1-4
A	US 4 444 908 A (HASS ROBERT H ET AL) 24 April 1984 (1984-04-24) column 8, line 32-53	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/FR 02/01858

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2538716 A	06-07-1984	FR 2538716 A1	06-07-1984
US 6099819 A	08-08-2000	AU 2460199 A	09-08-1999
		CA 2318734 A1	29-07-1999
		WO 9937389 A1	29-07-1999
DE 19754628 A	10-06-1999	DE 19754628 A1	10-06-1999
US 4640908 A	03-02-1987	FR 2540006 A1	03-08-1984
		AT 26966 T	15-05-1987
		CA 1201704 A1	11-03-1986
		DE 3463489 D1	11-06-1987
		EP 0115449 A2	08-08-1984
		JP 1741451 C	15-03-1993
		JP 4024098 B	24-04-1992
		JP 59142847 A	16-08-1984
		SU 1322969 A3	07-07-1987
US 6024933 A	15-02-2000	FR 2747053 A1	10-10-1997
		AU 2391697 A	29-10-1997
		CA 2220634 A1	16-10-1997
		CN 1194593 A ,B	30-09-1998
		EP 0848641 A1	24-06-1998
		WO 9737750 A1	16-10-1997
		JP 11507875 T	13-07-1999
		RU 2149137 C1	20-05-2000
		TW 426635 B	21-03-2001
US 4444908 A	24-04-1984	US 4314983 A	09-02-1982
		US 4432961 A	21-02-1984
		US 4444741 A	24-04-1984
		US 4444742 A	24-04-1984
		US 4528277 A	09-07-1985
		US 4576814 A	18-03-1986

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 02/01858

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 B01D53/86 C01B17/04

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 B01D C01B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 2 538 716 A (ELF AQUITAINE) 6 juillet 1984 (1984-07-06) revendication 1	1-11
X	US 6 099 819 A (BAI CHUANSHENG ET AL) 8 août 2000 (2000-08-08) colonne 5, ligne 27-30 colonne 13, ligne 4-10; revendications 1,5,6,9,16,21,22	1-5,8
A	DE 197 54 628 A (LINDE AG) 10 juin 1999 (1999-06-10) colonne 1, ligne 47-57	1-11
A	US 4 640 908 A (DUPIN THIERRY) 3 février 1987 (1987-02-03) le document en entier	1-4

-/--

[X] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[X] Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
30 janvier 2003	11/02/2003

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Gruber, M

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 02/01858

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec,le cas échéant, l'indicationdes passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 6 024 933 A (LEGENDRE OLIVIER ET AL) 15 février 2000 (2000-02-15) revendications ---	1-4
A	US 4 444 908 A (HASS ROBERT H ET AL) 24 avril 1984 (1984-04-24) colonne 8, ligne 32-53 -----	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux ires de familles de brevets

Demande internationale No
PCT/FR 02/01858

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
FR 2538716	A	06-07-1984	FR	2538716 A1	06-07-1984
US 6099819	A	08-08-2000	AU	2460199 A	09-08-1999
			CA	2318734 A1	29-07-1999
			WO	9937389 A1	29-07-1999
DE 19754628	A	10-06-1999	DE	19754628 A1	10-06-1999
US 4640908	A	03-02-1987	FR	2540006 A1	03-08-1984
			AT	26966 T	15-05-1987
			CA	1201704 A1	11-03-1986
			DE	3463489 D1	11-06-1987
			EP	0115449 A2	08-08-1984
			JP	1741451 C	15-03-1993
			JP	4024098 B	24-04-1992
			JP	59142847 A	16-08-1984
			SU	1322969 A3	07-07-1987
US 6024933	A	15-02-2000	FR	2747053 A1	10-10-1997
			AU	2391697 A	29-10-1997
			CA	2220634 A1	16-10-1997
			CN	1194593 A ,B	30-09-1998
			EP	0848641 A1	24-06-1998
			WO	9737750 A1	16-10-1997
			JP	11507875 T	13-07-1999
			RU	2149137 C1	20-05-2000
			TW	426635 B	21-03-2001
US 4444908	A	24-04-1984	US	4314983 A	09-02-1982
			US	4432961 A	21-02-1984
			US	4444741 A	24-04-1984
			US	4444742 A	24-04-1984
			US	4528277 A	09-07-1985
			US	4576814 A	18-03-1986