(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[5]
C01B 17/04

(45) 공고일자 1991년11월21일
(11) 공고번호 특1991-0009570

(21) 출원번호	특1984-0003799	(65) 공개번호	특1985-0002240
(22) 출원일자	1984년07월02일	(43) 공개일자	1985년05월10일

(30) 우선권주장 18099 1983년07월04일 영국(GB)

(71) 출원인 셀 인터나쇼나아레 레사아치 마아츠샤피 비이부이 안토니우스 토이스 푸이슈터
네델란드왕국 헤이그시 카레르 반 부란트란 30

(72) 발명자 윌럼 그로넨달
영국 런던시 에스 이이1 7엔에이(SE1 7NA)셀 센터
페트루스 프란시스쿠스 안토니우스 반 그린즈벤
네델란드왕국 암스테르담시 시이엠 1031 바트후이즈벡 3
봅 메뵈르
네델란드왕국 암스테르담시 시이엠 1031 바트후이즈 백 3

(74) 대리인 차윤근, 차순영

심사관 : 정상섭 (책자공보 제2573호)

(54) 원소 유황의 제조 방법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

원소 유황의 제조 방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 황화수소(H_2S)와 이산화황(SO_2)을 함유하는 기체로부터 원소 유황을 제조하는 방법에 관한 것이다.

H_2S 함유기체는 예컨대 제유소에서 그리고 가공처리 코우스-오븐기체(oven gas)로부터 얻을 수 있다. 천연기체 또한 H_2S를 함유한다. H_2S는 재생가능한 흡착제에 흡착시켜 H_2S-함유 기체로부터 제거할 수 있다. 그런 다음 흡착제를 재생시키면 H_2S 함유 출발기체보다 훨씬 더 높은 H_2S 함량을 가지며, 또 보통은 이산화탄소(CO_2)도 함유하는 기체를 얻게 된다. 이런 재생에 의해 얻어진 H_2S-함유 기체는 일반적으로 원소 유황을 제조하기 위해 클라우스형(Claus-type) 공정내로 공급된다. 이후 "원소 유황"을 "유황"으로 칭한다.

클라우스형 공정의 제1변법에서는 H_2S 함유기체를 이후 "가열대역"이라 불리우는 로(爐)내에서 유리 산소 함유 기체와 부분 연소시킨다. 가열대역에서는 하기 반응(1)이 일어나 유황이 생성되며, 이 반응(1)은 두 단계(2,3)로 일어나는 것으로 생각된다.

$$6H_2S + 3O_2 \rightleftharpoons \frac{6}{x}S_x + 6H_2O \quad (1)$$

$$2H_2S + 3O_2 \rightleftharpoons 2SO_2 + 2H_2O \quad (2)$$

$$4H_2S + 2SO_2 \rightleftharpoons \frac{6}{x}S_x + 4H_2O \quad (3)$$

가열대역에서 H_2S 반응(1)에 따라 유황으로 전환되며, 여기서 유리 산소 함유 기체의 양은 반응(2)에 따라 전체 H_2S의 오직 1/3만이 SO_2로 산화될 수 있는 양이면 된다. 가열대역으로부터 유출되는 기체는 H_2S, SO_2, 유황증기, 질소, 수증기를 함유하며, 일반적으로 또한 CO_2와 일산화탄소(CO), 황화카보닐(COS), 이황화탄소(CS_2) 및 수소도 함유한다.

가열대역으로부터 유출되는 기체는 온도가 600-1650℃ 범위이며, 존재하는 대부분의 유황증기를 응축시

키기 위해 120-200℃ 범위의 적당한 온도로 냉각된다. 따라서 유황은 가치 있는 생성물로서 회수된다. 이런 기체를 230-280℃로 재가열하고 제1촉매대역내로 도입시키면 여기서 반응(3)에 따라 H_2S가 SO_2와 반응하여 더 많은 유황을 생성하게 된다. 제1촉매대역으로부터의 유출물은 냉각되어 유황을 응축시킨다. 유황이 제거된 기체류를 200-280℃로 재가열한 후 제2촉매대역내로 보내면 더 많은 유황이 생성된다. 제2촉매대역 다음에 제3촉매대역이 있으며, 소망에 따라 제4촉매대역이 계속되어 200-280℃ 온도에서 더 많은 유황을 생성케 한다.

예컨대 40용량% 이상의 더 많은 H_2S를 함유하는 기체들만이 반응(1)에 따라 가열대역에서 쉽게 연소될 수 있다. H_2S를 적게, 예컨대 20-40용량%를 함유하는 기체들은 클라우스형 공정의 제2변법에 따라 가공처리될 수 있다.

제2변법에서, H_2S 함유기체는 총 H_2S 함유기체의 적어도 $\frac{1}{3}$ 이상 - $\frac{2}{3}$ 이하의 H_2S를 함유하는 첫번째 분액과 나머지 H_2S를 함유하는 두번째 분액으로 나뉘어진다. 첫번째 분액을 반응(2)에 따라 총 H_2S 양의 $\frac{1}{3}$ 을 산화시키는데 필요한 화학양론적 양의 유리 산소 함유 기체와 함께 연소시키면 한정된 양의 유황이 생성된다.

가열대역으로부터 유출된 기체는 냉각되어 생성된 대부분의 유황을 응축시키고, 이어 상기 두번째 분액의 H_2S-함유 기체와 혼합물 상태로 제1촉매대역내로 도입되며 거기서 제1변법에서와 같은 조작이 진행된다.

반응(3)이 수행된 최종 촉매대역으로부터 유출된 기체로부터 유황을 응축시킨 후 얻어진 잔류기체들을 여기서 "클라우스 테일 기체(Claus tail gas)"라 부른다. 이들 기체는 질소, 수증기, 약간의 H_2S 및 SO_2를 함유하며 일반적으로, CO_2, CO, COS, CS_2 및 수소도 함유한다. H_2S와 SO_2는 앞서 언급된 최총 촉매대역내 유지된 온도에서 반응(3)의 평형위치 때문에 존재하게 된다. COS와 CS_2는 적어도 그 일부가 가열대역내에서 생성되며 이들이 앞서 언급한 촉매대역 또는 대역들내에서 단지 일부만 전환되기 때문에 존재하게 된다. 이 전환에는 하기 반응(4) 및 (5)에 따른 가수분해가 관련된다:

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

$$CS_2 + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 2H_2S \qquad (5)$$

반응(3),(4) 및 (5)에 사용되는 각종 촉매는 종래 문헌에 공지되어 있다. 예컨대 유럽특허 출원번호 0038741에 주로 이산화티탄으로 구성된 촉매가 공지되어 있다.

본 발명의 목적은 이제까지 보다 좀더 효율적으로 반응(3),(4) 및 (5)를 촉매화하는 것이다.

따라서, 본 발명은 황화수소와 이산화황을 함유하는 기체로부터 원소 유황을 제조하는 방법을 제공하며, 이 방법은 상기 기체를 실리카 함유 담체상에 있는 원소주기율표 IIIb족 및/또는 4b족의 금속 적어도 하나를 포함하는 촉매조성물과 접촉시키는 것으로 구성된다.

여기서 원소주기율표는 "Handbook of Chemistry and Physics", 63판(1982-1983)의 표지 안쪽에 나타나 있다. 앞서 언급된 3b족 금속은 스칸듐, 이트륨, 토륨 및 란타나이트류 예컨대, 란타늄, 세륨, 프라세오디뮴, 네오디뮴, 프로메튬, 사마륨, 유로퓸, 가도리늄, 테르븀, 디스프로슘, 홀뮴, 에르븀, 튤륨, 이테르븀 및 루테튬이다. 4b족 금속은 티탄, 지르코늄 및 하프늄이다. 원소주기율표 IIIb 및/또는 4b족 금속은 그 산화물이나 황산염 상태로 사용되는 것이 바람직하다. 티탄, 지르코늄 및/또는 토륨 산화물 중 적어도 하나를 담체상에 적용시키는 것이 가장 바람직하다. 이들 산화물은 그들 자신이 활성촉매이거나 또는 출발기체와 접촉하여 활성촉매로 전환된다. 이산화티탄과 이산화지르코늄을 사용하면 아주 좋은 결과가 얻어진다.

3b족 및/또는 4b족 금속은 실리콘에 대한 금속들의 원자비로 적용되며, 이것은 다양할 수 있다. 실리콘에 대한 금속의 원자비는 0.001-1.0이 바람직하며, 0.03-0.3이 특히 바람직하다.

적어도 50중량% 이상의 실리카를 실리카 함유 담체에 적용하는 것이 적합하다. 바람직하게는, 적어도 75%, 가장 바람직하게는 적어도 90중량%의 실리카가 담체에 적용된다. 상업적으로 구입가능한 합성 실리카 중에서, 실리카를 적어도 98.0중량% 이상 함유한 것이 보통 가장 적합하다.

본 발명의 가장 바람직한 구체예에 따르면 실리카는 하기 단계로 제조된 것이 사용된다:

단계 a) 알칼리금속 실리케이트의 수용액을 산수용액과 혼합하여 실리카하이드로솔을 제조하고, 단계 b) 하이드로솔을 소적(小滴) 형태로 전환시키고, 단계 c) 소적을 물과 섞이지 않는 액체나 공기중에서 형상화하고, 단계 d) 얻어진 하이드로겔 입자를 부분적으로 미리 건조하고, 단계 e) 부분적으로 미리 건조한 입자를 열수처리하고, 단계 f) 수성 매질중에서 처리된 하이드로겔 입자의 양이온 함량을 건조량을 기준으로 10중량% 이하로 감소시키고, 단계 g) 이렇게 얻어진 실리카 입자를 건조하고 임의로 소성화한다.

이렇게 제조된 실리카는 아주 높은 내마멸성을 가지며 아주 높은 평균 측면파쇄강도를 가진다. 이 제조방법에 대한 설명이 유럽특허 출원번호 0067459에 나타나 있다. 촉매 조성물을 제조하는 적당한 방법은 3b족 및/또는 4b족 금속 화합물(들)을 실리카가 제조될 때 예컨대 단계 a)도중에 또는 단계 f)후 단계 g) 이전에 실리카에 첨가해 주는 것으로 구성된다. 바람직한 경우, 상기 화합물(들) 일부를 단계 a)도중

에 그리고 나머지를 단계 f)와 g) 사이에 넣어줄 수 있다.

촉매조성물은 예컨대 건조 혼합 및 뒤이은 소성화, 공-겔화(co-gellation), 공침, 함침, 이온 교환 같은 통상적인 방법에 의해 제조된다. 예컨대 티탄염과 실리카염의 혼합물이 공-겔화될 수 있으며, 이 물질은 이어 건조된 후 적당한 크기로 분쇄되거나 또는 공-겔화된 물질은 슬러리로 한 후 분무건조할 수 있다. 그러나 촉매조성물은 예컨대 실리카 표면에 있는 하이드록실기가 미국특허번호 3,166,542, 3,220,959 또는 3,274,120에 기재된 방법에 의해 티탄염과 반응하여 티탄이 실리카와 화학적으로 결합된 촉매 조성물을 생성함으로써 제조될 수 있다. 적당한 티탄염에는 예컨대 티탄 테트라클로라이드, 티탄 옥살레이트 및 티타닐설페이트($TiOSO_4$)가 있으며, 후자는 황산 및 물로 된 혼합물에 용해된 것이다. 또 다른 기술에서, 발열촉매, 특히 발열 티타니아-실리카 조성물은 수소와 산소를 실리콘테트라할라이드와 티탄 할라이드의 혼합물과 함께 연소시켜 제조하며, 여기서 "할라이드"는 불소화물, 염소화물, 브롬화물 또는 요드화물을 뜻한다.

촉매 조성물을 제조하는 또 다른 적당한 방법은 실리카를 비-염기성, 불활성, 산소-치환 탄화수소 용매 중 티탄 화합물의 비수 용액으로 함침하고 함침된 실리카로부터 용매를 제거한 후 함침된 실리카를 소성화하여 티탄이 실리카와 화학적으로 결합된 촉매 조성물을 다시 생성시키는 것으로 구성된다. 이런 제법에 관해선 영국특허 공보번호 1,332,527에 소개되어 있다.

촉매 조성물은 본 발명에 이용하기 앞서 전처리를 수행하게 할 수 있다. 보통 더 높은 활성을 얻기 위하여는 전처리를 수행하는 것이 바람직하다. 전처리는 촉매 조성물을 비환원 기체(예컨대 질소, 아르곤, CO_2) 또는 유리 산소 함유 기체(예컨대 공기) 분위기하에서 가열하는 것으로 구성된다. 그러나 가장 적합한 전처리법은 보통 금속 화합물이 얻어진 화학적 결합형태에 따라 달라진다. 많은 예에서 티탄 화합물은 산화물로 전환되어야 한다. 이 전환은 보통 비환원 분위기중에서 특히 250-800℃ 온도에서 1-18시간 동안 가열함으로써 적절히 수행될 수 있다.

촉매 조성물은 본 발명에 따라 임의의 편리한 물리적 형태 예컨대 분말상, 편상, 구형 또는 펠릿상태로 사용될 수 있다. 구형에서 아주 좋은 결과가 얻어졌다.

바람직한 구체예에 따르면, 본 발명의 방법은 유황의 이슬점 이상의 온도, 즉 적용된 조건하에서 기체로부터 액체 또는 고체 유황이 응축되는 온도 이상에서 조작되며 바람직하게는 200-350℃ 온도가 사용된다. 이 구체예는 앞서 언급한 클라우스-형 공정의 제1 또는 제2변법의 촉매대역(들)에 적용될 수 있으며 두 경우 모두 클라우스형 공정의 가열대역내에서 H_2S 함유 기체중 SO_2가 형성되었다.

본 발명에 따른 방법은 SO_2가 첨가된 H_2S 함유기체 또는 H_2S가 첨가된 SO_2 함유 기체에 적용될 수 있다.

또 다른 바람직한 구체예에 따르면, 본 발명의 액체 또는 고체 유황이 촉매 조성물에 침착되는 유황의 이슬점 이하의 온도에서 조작되며 바람직하게는 120-149℃의 온도가 사용된다. 이 구체예는 H_2S를 그 안에 함유된 SO_2와 반응시켜 클라우스 테일 기체중 H_2S와 SO_2 함량을 감소시키는데 적용되며 그 결과 반응(3)에 따라 더 많은 유황을 생성하고 반응(4)와 (5)를 더 효과적으로 촉매하게 된다. H_2S와 SO_2를 거의 함유하지 않은 배기기체가 생기게 된다. 이 배기기체는 일반적으로 별 문제없이 회화된다.

H_2S 함유 배기기체의 회화는 동일 출원된 영국특허 출원번호 8318098에 설명된 방식으로 적절히 수행할 수 있다.

사용되는 공간속도는 시간당 촉매 조성물 m^3당 기체 250-20000, 보통 1000-10000Nm^3이다. 반응(3)이 평형위치에 이르면 COS와 CS_2는 아주 높은 공간속도가 적용된 경우라도 거의 완전히 가수분해된다. 가수분해에 의해 형성된 H_2S는 결국 유황으로 전환되며 그 결과 유황생성을 증가시키는데 기여한다.

유황의 이슬점 이하에서의 H_2S 전환이 미리 결정된 수준 이하로 떨어지는 경우, 공급기체 흐름을 멈추고 재생기체를 고온에서 유황이 장입된 촉매상으로 통과시켜 충분한 유황이 회수되고 촉매 조성물 활성이 회복될 때까지 그로부터 유황을 증발시킨다. 적당한 재생법은 영국특허 공보번호 1,307,716에 설명되어 있다. 원소 유황의 생성은 촉매 조성물의 활성이 회복된 후 재개된다.

본 발명의 아주 관심을 끄는 특징은 다량의 유황이 촉매 조성물에 침착되어 있음에도 불구하고 촉매 조성물이 아주 활성인 상태로 남아 있다는 점이다. 예컨대 촉매 조성물의 공극 용량에 따라 촉매 100g당 유황이 90g 이상 침착될 때까지 평형에 도달할 수 있다. 따라서 두 개의 뒤이은 촉매 조성물 재생 사이에 경과된 기간이 아주 길다. 실리카는 바람직하게는 0.5ml/g보다 큰, 더 바람직하게는 1.0ml/g 이상의 공극 용량을 갖는다. 여기서 공극 용량은 물을 흡수시켜 측정가동한 총 공극 용량을 일컫는다. 공극 용량이 큰 실리카는 그들의 입자밀도가 낮다는 점에서, 즉 얻어진 입자밀도가 실리카 골격 용량과 공극 용량을 포함하므로 아주 관심을 끈다.

미리 결정된 공극 용량을 갖고 있는 실리카 지지체는 유럽특허 출원번호 0067459에서와 같이 제조될 수 있다. 공극 용량을 결정하는 것은 앞서 언급한 단계(d)에 뒤이어 일부 미리 건조한 하이드로겔에 남아 있는 물의 양인 것으로 나타났다.

본 발명의 방법에서 사용되는 촉매 조성물의 또 다른 특징은 이것이 유리 산소에 민감하지 않다는 것이다. 이것은 촉매 조성물이 아주 긴 수명을 갖게 하는데 기여한다.

유리 산소 함유 기체는 예컨대 순수 산소, 산소가 풍부한 공기, 공기 또는 충분량의 산소와 반응을 간섭하지 않는 다른 성분들을 함유하는 다른 기체류 상태로 공급될 수 있다.

하기 실시예는 본 발명을 더 설명해 준다.

[실시예 1]

실리카겔구(球)(공극 용량 1.10ml/g, 표면적 300m^2/g) 일정량(벌크용량 250ml, 중량98g)를 0.02바아의 절대압력하에 15분간 두었다. 이어 상기 구를 질소대기압하에 테트라이소프로필오르토 티타네이트로 함침시켰다. 함침된 구를 110℃에서 건조하고 건조된 구의 온도를 100℃/시간의 속도로 250℃로 올리고 이어 50℃/시간의 속도로 500℃로 올렸다. 500℃에서 1시간 동안 유지시킨 후 50℃/시간의 속도로 550℃로 올린 후 550℃에서 3시간 동안 유지시켰다. 이어 상기 구를 실온으로 되게 했다. 이렇게 제조된 촉매 조성물은 "촉매 조성물 A"라 부르며 그 성질을 하기 표 I에 언급했다.

[표 I]

촉매조성물	원자비 Ti/Si	구의 크기 mm	공극용량 ml/g	표면적 m^2/g
A	0.21	1.6	0.84	221
B	0.10	2.5	0.77	179
C	0.08	5	0.58	303
D	0.10 Zr/Si	5	0.55	290
E	0.05	5	0.59	313

내부직경 4.09cm인 원주형 튜브를 촉매 조성물 A의 고정상으로 38.1cm까지 채웠다. 표 II에 나타난 바와 같은 조성을 가진 기체성 공급 조성물을 고정상을 통해 공간속도 1000N ℓ/촉매 조성물 ℓ/시간하에 하류로 통과시켰다. 이어 고정상을 250℃로 유지시켰다. 표 II는 두 개의 상이한 공급조성물에 대한 결과를 나타낸 것이다.

[표 II]

조성(용량%)	공급기체	배기기체	공급기체	배기기체
H_2S	6.12	1.12	6.27	1.15
SO_2	2.57	0.23	2.78	0.27
N_2	61.4	58.2	49.1	46.8
CO_2	0	0	12.1	11.5
H_2O	29.9	33.2	29.7	33.1
S	0	7.27	0	7.21
총유황전환율, %		84		84

계산결과 반응(3)이 열역학적 평행에 이른 것으로 나타났다.

[실시예 2]

표 III에 언급된 소량의 COS를 함유하고 있는 표 II의 왼쪽 조성을 갖는 공급기체를 가지고 실시예 1를 변경실시했다.

[표 III]

COS 함량 ppmv	
공급기체	배기기체
68	30
186	70

표 III의 결과는 COS 함량이 아주 낮은 경우에도 더 감소되는 것으로 나타났다.

[실시예 3]

다량의 COS를 함유하는 공급기체를 사용하여 실시예 1을 변경실시했다. 표 IV는 공급기체와 배기기체의 조성을 나타낸 것이다.

[표 IV]

조성(용량%)	공급기체	배기기체
H_2S	6.20	2.53
SO_2	2.76	0.33
N_2	48.5	47.4
CO_2	12.0	12.8
H_2O	29.4	29.8
S	0	7.05
COS	1.21	0.0210

표 IV의 다량의 COS중 98.1%가 전환된 것으로 나타났다. 계산결과 반응(3)은 열역학적 평형에 이른 것으로 나타났다.

[실시예 4]

표 I의 왼쪽에 있는 조성을 갖는 기체를 125℃ 온도에서 사용하고 이 온도에서 3시간의 작업시간 동안 유지시켜 실시예 1의 실험을 변경실시했다. 반응(3)에서 생성된 유황은 이 3시간 동안에 촉매 조성물에 침착되었다. 이어 온도 300℃, 압력 1바아의 질소를 촉매 조성물 위로 통과시켜 침착된 유황을 증발시켰다. 상기 3시간의 마지막 무렵에 촉매 조성물은 유황을 함유치 않은 촉매 조성물에 대해 계산시 67% 유황을 함유하는 것으로 관출되었다.

[실시예 5]

공간속도를 2000N ℓ/촉매 조성물 ℓ/시간으로 증가시키고 중간정도양의 COS를 함유하는 공급기체를 사용하여 실시예 1의 실험을 변경실시했다. 표 V는 공급기체와 배기기체의 조성을 나타낸 것이다.

[표 V]

조성(용량%)	공급기체	배기기체
H_2S	6.16	1.40
SO_2	3.05	0.41
N_2	49.0	46.9
CO_2	12.0	11.6
H_2O	29.6	32.6
S	0	7.00
COS	0.16	0.0100

표 V는 총 유황전환율 80%하에 COS의 94%가 전환된 것으로 나타났다. 계산결과 반응(3)이 열역학적 평형에 이른 것으로 나타났다.

[실시예 6]

TiO_2 21.26g을 황산수용액(63.5중량%)에 첨가하여 용액 122ml(220.3g)을 생성했다. 이 용액에 물(76ml)를 첨가했다. 이렇게 얻어진 용액 전체(198ml)를 실리카겔구(벌크 용량 500ml, 공극 용량 0.92ml/g)을 함침하는데 사용했다. 함침된 구를 120℃ 온도에서 2시간 건조하고 건조된 구의 온도를 100℃/h 속도로 500℃로 올린 다음 500℃에서 1시간 동안 유지시킨 후 구를 실온으로 되게 했다. 이렇게 제조된 촉매 조성물은 "촉매 조성물 B"라 부르며; 이들의 몇몇 성질을 하기 표 I에 나타냈다. 내부직경 4.09cm인 원주형튜브를 촉매 조성물의 B 공정상으로 38cm 높이까지 채웠다. 표 VI에 나타낸 바와 같은 조성을 가진 기체성 공급 조성물을 고정상을 통해 공간속도 100N ℓ/촉매 조성물 B ℓ/시간으로 하류로 흘려보냈다. 온도 및 결과를 표 VII에 요약해 놓았다.

[표 VI]

조 성	용량 %
H_2S	6.7
SO_2	3.3
N_2	나머지
CO_2	12.1
H_2O	28
COS	0.00045-0.00500

[표 VII]

실시예	촉매조성물	온도(℃)	반응(3)의 열역학 평형도 달율(%)	COS 가수분해율(%)
6	B	250	88	75
7	B	300	100	측정되지 않음
8	B	125	85	위와 같음
9	C	250	94	91
10	D	250	95-100	45-67
11	E	250	100	59
12	E	300	100	95

[실시예7]

촉매 조성물 B로 된 고정상을 300℃로 유지시켜 실시예 6의 실험을 변경실시했다. 그 결과를 표 VII에 표시했다.

[실시예 8]

촉매 조성물 B로 된 고정상을 125℃에서 12작업시간 동안 유지시켜 실시예 6의 실험을 변경실시했다. 그 결과를 표 VII에 나타났다. 실험 마지막 무렵에 촉매 조성물 B는 유황을 함유치 않은 촉매 조성물에 대해 계산시 88중량%의 유황을 함유하는 것으로 관찰되었다.

[실시예 9]

$TiCl_4$(38.85g)을 4-13℃에서 물(150ml)에 적가했다. 이렇게 얻어진 용액 일정량(146ml)을 실리카겔구(128.4g, 벌크 용량 300ml, 공극 용량 1.02ml/g, 표면적 349m^2/g)를 함침시키는데 사용했다. 함침된 구를 촉매 조성물 B에서 설명한 바와 같이 처리했다. 이렇게 제조된 촉매 조성물을 "촉매 조성물 C"라 부르며 그 몇몇 특성을 표 I에 나타냈다. 촉매 조성물 C를 사용하는 점이 실시예 6에 언급된 실험에서 변경된 것이다. 결과를 표 VII에 나타냈다.

[실시예 10]

Na_2TiO_3(140g)을 (100ml)과 함께 교반했다. 이렇게 생성된 침전물을 여과한 후 물(각기 30ml)로 3회 세척했다. 이어 얻어진 TiO_2 7g과 옥살산(20g)을 물(150ml)에 첨가하여 얻은 혼합물을 교반하고 옥살산(20g), 물(50ml), 옥살산(20g), TiO_2(15g, 앞서와 같이 제조한 것) 및 옥살산(10g) 순으로 첨가했다. 이렇게 하여 용액 350ml를 얻었다. 이 양을 실리카겔구(128.4g, 벌크 용량 300ml, 이 구는 촉매 조성물 C 제조시 사용했던 것과 같은 성질을 갖는다)를 함침하는데 사용했다. 함침된 구를 촉매 조성물 B에서와 같이 더 처리했다. 함침과 또 다른 처리를 2번 반복했다. 이렇게 제조된 촉매 조성물은 "촉매 조성물 D"라 부르며 그 몇몇 성질을 표 I에 나타냈다.

촉매 조성물 D를 사용하여 실시예 6에 언급된 실험을 변경실시했다. 그 결과를 표 VII에 나타냈다.

[실시예 11]

촉매 조성물 C 제조시 사용했던 것과 동일한 성질을 가진 실리카구 일정량(90.7g, 벌크 용량 200ml)을 지르코늄 아세테이트 7.2g을 함유하는 지르코늄 아세테이트 수용액 92.5ml로 함침시켰다. 함침된 구를 촉매 조성물 B에서 언급했던 것과 같이 더 처리했다. 이렇게 제조된 촉매 조성물을 "촉매 조성물 E"라 부르며 그 몇몇 성질을 표 I에 나타냈다.

촉매 조성물 E를 사용하여 실시예 11의 실험을 변경실시했다. 그 결과를 표 VII에 나타났다.

[실시예 12]

300℃ 온도를 사용하여 실시예 11의 실험을 변경실시했다. 그 결과를 표 VII에 나타냈다.

[비교실험]

촉매 조성물 B로 된 고정상을 촉매 조성물 B 제조시 사용했던 것과 같은 성질을 가진 실리카구로 대체시켜 실시예 7의 실험을 변경실시했다. 반응(3)은 오직 36%만 열역학적 평형에 도달했으며 COS 가수분해는 10% 이하였다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

황화수소와 이산화황을 함유하는 기체를, 실리카 함유 담체상에 있는 원소주기율표 IIIb족 및/또는 4b족의 금속 하나 이상으로 구성된 촉매 조성물과 접촉시키는 것으로 구성된 황화수소 및 이산화황을 함유하는 기체로부터 원소 유황을 제조하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 금속 또는 금속들을 그의 산화물 또는 황산염 상태로 적용하는 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 티탄, 지르코늄 및/또는 토륨 산화물 중 하나 이상이 담체상에 적용되는 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 금속 또는 금속들이 촉매 조성물 내에서 실리콘에 대한 금속 또는 금속들의 원자비가 0.001-1.0 범위로 사용되는 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 사용되는 원자비가 0.03-0.3인 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 75중량% 이상의 실리카가 담체내에 적용되는 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 90중량% 이상의 실리카가 담체내에 적용되는 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 실리카가 하기 단계 a)-g)들에 의해 제조되는 방법. a) 알칼리금속 실리케이트의 수용액을 산수용액과 혼합하여 실리카 하이드로솔을 제조하고, b) 하이드로솔을 소적(droplet) 형태로 전환시키고, c) 소적을 물과 혼화되지 않는 액체나 공기중에서 형상화하고, d) 얻어진 하이드로겔 입자를 부분적으로 미리 건조하고, e) 부분적으로 미리 건조된 입자를 열수처리하고, f) 수성 매질중에서 처리된 하이드로겔 입자의 양이온 함량을 건조량을 기준으로 10중량% 이하로 감소시키고, g) 이렇게 얻어진 실리카 입자를 건조하고, 임의로 소성화한다.

청구항 9

제1항에 있어서, 0.5ml/g 이상인 공극 용량을 가진 실리카를 사용하는 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 사용된 공극 용량이 1.0ml/g 이상인 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 유황의 이슬점 이상의 온도에서 조작되는 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 200-350℃ 온도에서 조작되는 방법.

청구항 13

제11항에 있어서, 황화수소와 이산화황을 함유하는 기체중 이산화황이 클라우스형(Claus-type) 공정의 가열대역내에서 형성되는 방법.

청구항 14

제1항에 있어서, 유황의 이슬점 이하의 온도에서 조작되는 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 120-149℃ 온도에서 조작되는 방법.

청구항 16

제14항에 있어서, 황화수소와 이산화황을 함유하는 기체가 클라우스 테일 기체인 방법.

청구항 17

제14항에 있어서, 황화수소와 이산화황이 함유된 기체와 촉매 조성물과의 접촉을 중단시키고, 재생기체를 고온에서 유황이 포함된 촉매 조성물상에 통과시켜 그로부터 유황을 증발시킨 후, 황화수소와 이산화황이 함유된 기체와 촉매 조성물과의 접촉을 다시 제개시키는 방법.