



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101511472 B

(45) 授权公告日 2013.03.27

(21) 申请号 200780033646.8

*B01J 27/057*(2006.01)

(22) 申请日 2007.05.25

*B01J 37/02*(2006.01)

*C07C 319/02*(2006.01)

(66) 本国优先权数据

200610151777.3 2006.09.11 CN

(56) 对比文件

WO 2005/040082 A2, 2005.05.06, 实施例 1.

(85) PCT 申请进入国家阶段日

2009.03.11

CN 1445020 A, 2003.10.01, 说明书第 3 页第

2 段.

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/EP2007/055078 2007.05.25

审查员 强婧

(87) PCT 申请的公布数据

W02008/031637 EN 2008.03.20

(73) 专利权人 赢创德固赛有限责任公司

地址 德国埃森

(72) 发明人 杨意泉 陈爱平 王琪

J·O·巴尔特 C·韦克贝克

K·胡特马赫尔

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 于辉

(51) Int. Cl.

*B01J 23/28*(2006.01)

*B01J 23/887*(2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 5 页 附图 1 页

(54) 发明名称

含 Mo 催化剂、其制备方法和甲硫醇的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及含 Mo 催化剂、其制备方法和甲硫醇的制备方法。具体地,提供一种制备包含 TeO<sub>2</sub> 作为活性促进剂的含 Mo 的负载催化剂的方法,以及在所述催化剂存在的情况下制备甲硫醇的方法。

1. 一种用于甲硫醇合成的负载催化剂, 包含
  - a) 作为活性成分的 Mo 和 K 化合物, 其中 Mo 和 K 可以是同一化合物的成分,
  - b) 促进剂, 该促进剂包含  $\text{TeO}_2$ , 和
  - c) 氧化载体。
2. 如权利要求 1 的催化剂, 其中成分的重量比为 $\text{TeO}_2/\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{载体} = (1-20)/(1-50)/100$ , 或 $\text{TeO}_2/\text{MoO}_3/\text{K}_2\text{O}/\text{载体} = (1-20)/(1-50)/(1-50)/100$ 。
3. 如权利要求 2 的催化剂, 其中成分的重量比为
  - (1)  $\text{TeO}_2/\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{载体} = (3-12)/(15-30)/100$ , 或
  - (2)  $\text{TeO}_2/\text{MoO}_3/\text{K}_2\text{O}/\text{载体} = (3-12)/(15-30)/(8-20)/100$ 。
4. 如权利要求 1 的催化剂, 其中所述载体选自  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、沸石、和它们的混合物。
5. 如权利要求 1 的催化剂, 其中所述催化剂包含活性 Mo-O-K 中心。
6. 如权利要求 1 至 5 之一的催化剂, 其中所述催化剂通过暴露在含硫化氢的气氛中进行硫化。
7. 如权利要求 1 至 5 之一的催化剂, 其中  $\text{TeO}_2$  的含量在 1-20 重量% 的范围内。
8. 制备如权利要求 1 至 7 之一的催化剂的方法, 包括以下步骤:
  - a) 在超过一个步骤中, 用一种或多种水溶液浸渍所述载体, 所述水溶液包含用作  $\text{TeO}_2$  前体的含 Te 化合物、用作  $\text{K}_2\text{O}$  前体的含 K 化合物、以及作为含 Mo 化合物的  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  或  $\text{MoO}_3$ ; 或者
  - b) 在超过一个步骤中, 用一种或多种水溶液浸渍所述载体, 所述水溶液包含用作  $\text{TeO}_2$  前体的含 Te 化合物以及  $\text{K}_2\text{MoO}_4$ 。
9. 如权利要求 8 的方法, 包括以下步骤:
  - a1) 用作为  $\text{TeO}_2$  前体的含 Te 化合物的水溶液浸渍载体, 在升高的温度下干燥浸渍的载体, 生成中间产物 (a);
  - a2) 用  $\text{K}_2\text{MoO}_4$  的水溶液浸渍所述中间产物 (a), 生成各成分重量比符合  $\text{TeO}_2/\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{载体} = (3-12)/(15-30)/100$  的产物 (b), 并在升高的温度下干燥所述产物 (b); 或
  - b1) 用作为  $\text{TeO}_2$  前体的含 Te 化合物和作为  $\text{K}_2\text{O}$  前体的含 K 化合物的水溶液浸渍载体, 在升高的温度下干燥浸渍的载体, 生成中间产物 (c); 并且
  - b2) 用  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  的水溶液浸渍所述中间产物 (c), 生成各成分的重量比符合  $\text{TeO}_2/\text{MoO}_3/\text{K}_2\text{O}/\text{载体} = (3-12)/(15-30)/(8-20)/100$  的催化剂, 并在升高的温度下干燥浸渍产物 (d),  
其中在第二步浸渍步骤 a2) 和 b2) 中, pH 值调节至 8-10 的范围内。
10. 如权利要求 9 的方法, 其中通过加入氨水或氨调节 pH 值。
11. 如权利要求 9 的方法, 其中在用含 Mo 化合物浸渍过程中至少加入一种螯合试剂。
12. 如权利要求 9 或 11 的方法, 其中相对于载体, 加入重量比为 0.1-0.6/1 的螯合试剂。
13. 如权利要求 11 的方法, 其中所述螯合试剂选自柠檬酸、柠檬酸三铵、L-谷氨酸、酒石酸和乙二胺四乙酸 (EDTA)。

14. 如权利要求 8 至 11 之一的方法,其中所述催化剂通过暴露在含硫化氢的气氛中进行硫化。

15. 以催化工艺制备甲硫醇的方法,该方法通过使碳氧化物,硫和 / 或硫化氢,以及氢进行反应,其中所述反应在负载催化剂存在的情况下发生,所述负载催化剂包含

- a) 作为活性成分的 Mo 和 K 化合物,其中 Mo 和 K 可以是同一化合物的成分,
- b) 促进剂,该促进剂包含  $\text{TeO}_2$ , 和
- c) 氧化载体。

16. 如权利要求 15 的方法,其中成分的重量比为

$\text{TeO}_2/\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{载体} = (3-12)/(15-30)/100$ , 或

$\text{TeO}_2/\text{MoO}_3/\text{K}_2\text{O}/\text{载体} = (3-12)/(15-30)/(8-20)/100$ 。

17. 如权利要求 15 的方法,所述载体选自  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 、沸石、和它们的混合物。

18. 如权利要求 15 至 17 之一的方法,其中加入反应的反应物碳氧化物,硫,硫化氢和氢的摩尔比为 1 : 0 : 1 : 0 至 1 : 10 : 10 : 10。

19. 如权利要求 15 至 17 之一的方法,其中反应物碳氧化物,硫,硫化氢和氢的摩尔比为 1 : 0 : 2 : 2 至 1 : 0 : 10 : 10。

## 含 Mo 催化剂、其制备方法和甲硫醇的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于制备含有 Mo 和 Te 的催化剂,和催化剂本身用于由优选含高浓度的 H<sub>2</sub>S 的合成气合成甲硫醇。

### 背景技术

[0002] 作为用于甲硫氨酸、杀虫剂和药品生产的重要的化学离析物,甲硫醇主要通过硫化氢和甲醇的反应来制备。例如,专利申请 US 856,232 公开了基于硫化氢和甲醇或二乙醚的反应的甲硫醇合成方法;专利申请 FR93,112,491 公开了一种基于使用过渡金属催化剂的甲基硫醚和氢的反应的制备方法;EP167,354 公开了使用基于二氧化钛载体和含有 NiO 或 MoO<sub>3</sub> 作为活性成分的催化剂用于硫化氢和一氧化碳的反应的合成路径;中国专利申请 CN1207957 和 CN98118187.2 公开了用于从含高浓度 H<sub>2</sub>S 的合成气合成甲硫醇的两种催化剂,其中的活性成分 Mo-S-K 由前体 K<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub> 或 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub> 加钾盐形成;Wo 2005/040082 公开了两种用于甲硫醇合成的 Mo-O-K/SiO<sub>2</sub> 催化剂甲硫醇,其中促进剂选自以下元素的氧化物:Co, Ni, Fe, Mn 或 La 和 Ce;其中活性成分 Mo-O-K 由 K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 或 (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> · 4H<sub>2</sub>O 加钾盐作为前体形成。

### 发明内容

[0003] 本发明的目的是制备具有高活性和选择性的催化剂,用于由合成气特别是含高浓度 H<sub>2</sub>S 的合成气一步合成甲硫醇。高浓度指优选含量范围为 50 体积% -80 体积%的 H<sub>2</sub>S。

### 具体实施方式

[0004] 本发明的催化剂包含活性成分、活性促进剂和支撑体 (support) 材料。所涉及的负载催化剂包含

[0005] a) 作为活性成分的含 Mo 和含 K 的化合物,其中 Mo 和 K 可以是同一种化合物的成分,

[0006] b) 促进剂,所述促进剂包含 TeO<sub>2</sub>, 和

[0007] c) 氧化载体。

[0008] 所述活性成分优选是 Mo-O-K- 基活性中心。含 Mo 和 K 化合物的前体是

[0009] a) K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, 或

[0010] b) 作为 MoO<sub>3</sub> 前体的 (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> · 4H<sub>2</sub>O 加上作为 K<sub>2</sub>O 前体的钾盐, 或

[0011] c) MoO<sub>3</sub> 加上一种钾化合物,所述钾化合物选自 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、KOH 和 CH<sub>3</sub>COOK 或任何其它已知作为 K<sub>2</sub>O 前体的含钾化合物中的至少一种。

[0012] 所述促进剂是以 TeO<sub>2</sub> 表示的含 Te 化合物,其中可以使用 H<sub>6</sub>TeO<sub>6</sub> (H<sub>2</sub>TeO<sub>4</sub> × 2H<sub>2</sub>O) 或任何其它适合用作 TeO<sub>2</sub> 前体的含 Te 盐或化合物,以及所述碲酸 H<sub>6</sub>TeO<sub>6</sub> 的钾盐。所述支撑体优选为 SiO<sub>2</sub> 或氧化载体例如 TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>、沸石、纯的或混合的所述金属氧化物。

[0013] 对于催化剂  $\text{TeO}_2\text{-K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$  (由  $\text{K}_2\text{MoO}_4$  制备), 重量比为  $\text{TeO}_2/\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2 = (1-20)/(1-50)/100$ , 更优选为  $(3-12)/(15-30)/100$ , 对于催化剂  $\text{TeO}_2\text{-MoO}_3\text{-K}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  (例如由  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  和含钾的盐制备), 重量比为  $\text{TeO}_2/\text{MoO}_3/\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = (1-20)/(1-50)/(1-50)/100$ , 更优选为  $(3-12)/(15-30)/(8-20)/100$ 。本发明还提供制备权利要求 1 的催化剂的方法, 包括下述步骤: a) 在超过一个步骤中, 用一种或多种的水溶液浸渍所述载体, 所述水溶液包含用作  $\text{TeO}_2$  前体的含 Te 化合物, 用作  $\text{K}_2\text{O}$  前体的含 K 化合物, 以及作为含 Mo 化合物的  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  或  $\text{MoO}_3$ ; 或者

[0014] b) 在超过一个步骤中, 用一种或多种的水溶液浸渍所述载体, 所述水溶液包含用作  $\text{TeO}_2$  前体的含 Te 化合物以及  $\text{K}_2\text{MoO}_4$ ;

[0015] c) 干燥获得的浸渍载体; 并且

[0016] d) 任选地用  $\text{H}_2$  或合成气 ( $\text{CO}+\text{H}_2$ ) 或合成气与  $\text{H}_2\text{S}$  在升高的温度下, 优选 200 至  $450^\circ\text{C}$ , 处理所述浸渍载体。

[0017] 没有用所述气体预处理的产品也是本发明的一部分。

[0018] 制得催化剂的分子式可以表示为  $\text{TeO}_2/\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{载体}$  或  $\text{TeO}_2/\text{MoO}_3/\text{K}_2\text{O}/\text{载体}$ 。

[0019] 暴露在含硫化氢的气氛中, 包括在催化剂中的 Mo、K、Te 的氧化化合物被完全或部分地转化成硫化物。这意味着, 在催化剂载体上包含氧化物或硫化物或二者的混合物。

[0020] 由不同量的  $\text{TeO}_2$  改性的硫化催化剂的 XPS- 光谱显示, 与  $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{载体}$  (尤其是  $\text{SiO}_2$ ) 相比, 在  $\text{TeO}_2$  促进的催化剂的表面有相对较高的  $\text{Mo}^{4+}$  和  $\text{Mo}^{5+}$  浓度, 同时伴随着较低浓度的  $\text{Mo}^{6+}$ 。基于催化剂的总重量, 催化剂含有 5-20 重量%的  $\text{TeO}_2$ , 优选 7-12 重量%。

[0021] 为了使活性成分和促进剂在载体表面上的更好地分布, 在浸渍工艺中优选至少存在一种螯合试剂。所述螯合试剂选自羧酸例如柠檬酸、柠檬酸三铵、L 谷氨酸、酒石酸和配位试剂例如乙二胺四乙酸 (EDTA), 而所选螯合试剂的加入量是载体重量的 0.1-0.6 倍, 更优选为重量的 0.3-0.6 倍。加入氨水调节浸渍液体的 pH 值至 8-10, 优选的操作过程是至少两步浸渍方法, 包括:

[0022] (1) 当选择  $\text{K}_2\text{MoO}_4$  作为活性化合物的前体, 按照所需重量比将给定量的  $\text{H}_6\text{TeO}_6$  溶解在给定量的蒸馏水中, 以形成水溶液, 用此水溶液浸渍相应量的载体 8-10h, 然后在  $100-135^\circ\text{C}$  下干燥 4-6h, 以生成中间产物; 然后, 将给定量的至少一种螯合试剂和  $\text{K}_2\text{MoO}_4$  溶解在给定量的蒸馏水中, 形成水溶液, 在其中加入合适量的氨水以调节 pH 值至 8-10。上述生成的中间产物用所述溶液浸渍 8-10h, 最后将浸渍的材料在升高的温度下, 优选在  $110-135^\circ\text{C}$  下干燥 4-6h。

[0023] (2) 当选择  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  加上一种前述的钾化合物作为活性化合物的前体, 制备的顺序优选为: 首先) 按照所需的 Mo 和 Te 的重量比, 将一定量的所选钾化合物和给定量的  $\text{H}_6\text{TeO}_6$  溶解在给定量的蒸馏水中, 以形成水溶液。将相应量的载体用所述溶液浸渍 8-10h, 然后在升高的温度下, 优选在  $110-130^\circ\text{C}$  下干燥 4-6h, 以形成  $\text{H}_6\text{TeO}_6\text{-K}/\text{SiO}_2$  中间产物; 然后, 将一定量的所选螯合试剂和  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  溶解在前述的量的蒸馏水中, 以形成水溶液, 通过加入合适量的氨水将其 pH 值调节至 8-10。所述中间产物然后用所述溶液浸渍 8-10h, 接着在升高的温度下, 优选在  $110-135^\circ\text{C}$  下, 将其干燥 4-6h。

[0024] 还可以将步骤顺序改变:

[0025] (3) 将给定量的  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  和给定量的  $\text{H}_6\text{TeO}_6$  溶解在给定量的蒸馏水

中,以形成水溶液。将给定量的  $\text{SiO}_2$  用所述溶液浸渍 8-10h,然后在升高的温度下,优选在 110-130°C 下,将其干燥 4-6h 以形成  $\text{Mo-O-Te/SiO}_2$  中间产物;将给定量的钾化合物溶解在给定量的蒸馏水中以形成水溶液,通过向其中加入给定量的所选螯合试剂和氨水将溶液的 pH 值调节至 8-10,用其浸渍以上形成的  $\text{Mo-O-Te/SiO}_2$  8-10h,接着在 110-135°C 下干燥 4-6h。

[0026] 在上述催化剂存在的情况下,通过使碳氧化物、硫或硫化氢和氢的混合物在升高的温度和压力下的反应,成功地获得了甲硫醇的连续工艺。

[0027] 进料气优选含有 50-80 体积%的硫化氢。

[0028] 优选向反应器中加入摩尔比为 1/0/1/0 至 1/10/10/10,优选 1/0/2/2 至 1/0/10/10 的反应物碳氧化物、硫、硫化氢和氢。

[0029] 反应条件和产物的纯化以及未反应的化合物的循环是公知的 (US4,665,245/EP-A-104507;WO 2005/040082)。

[0030] 催化剂应该用  $\text{H}_2$  或合成气 ( $\text{CO}+\text{H}_2$ ) 预处理 8-10h,优选在催化转化一氧化碳、氢和硫化氢为甲硫醇之前,随后用  $\text{H}_2\text{S}$  硫化,以获得促进剂的  $\text{TeO}_2$  成分。

[0031] 本发明的催化剂的催化特性的评价在管式固定床反应器中进行,每次转化 (per pass) 用 0.5ml 催化剂。实验在反应条件  $\text{CO}/\text{H}_2/\text{H}_2\text{S} = 1/1/2$ , 300°C, 0.2Mpa 和  $\text{GHSV} = 2000\text{h}^{-1}$  下操作。产物通过 GC 进行分析。所有数据在达到稳态条件后获得。

[0032] 以下的实施例详细地阐明了本发明。

[0033] 实施例 1

[0034] 在搅拌下,将 0.648g 的  $\text{H}_6\text{TeO}_6$  完全溶解在 10.0ml 蒸馏水中,如此制得的  $\text{H}_6\text{TeO}_6$  的水溶液的 pH 值测定为 4.1,然后在室温下用上述  $\text{H}_6\text{TeO}_6$  水溶液浸渍 5.000g  $\text{SiO}_2$  8h,接着在 120°C 下干燥 5h,以形成干燥的中间产物。

[0035] 在搅拌下,将 2.068g  $\text{K}_2\text{MoO}_4$  完全溶解在 5.0ml 蒸馏水中,形成  $\text{K}_2\text{MoO}_4$  水溶液,向其中加入 5ml  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,水溶液的 pH 值测定为 11.40,然后,在搅拌下,向  $\text{K}_2\text{MoO}_4$  和  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  的水溶液中加入 3.000g 柠檬酸,  $\text{K}_2\text{MoO}_4$  和  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  的水溶液的 pH 值测定为 9.26。最后,在步骤 (1) 中制得的中间产物用含有柠檬酸  $\text{K}_2\text{MoO}_4$  加上  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  的溶液在室温下浸渍 10h,接着在 120°C 下干燥 5h,形成包含  $\text{TeO}_2/\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$  (重量比为 9/25/100) 的催化剂。由此制得的催化剂的评价结果如表 1 所示。

[0036] 实施例 2

[0037] (1) 在快速搅拌下,将 1.468g  $\text{K}_2\text{CO}_3$  和 0.648g  $\text{H}_6\text{TeO}_6$  完全溶解在 10ml 蒸馏水中以形成水溶液,在室温下用其浸渍 5.000g  $\text{SiO}_2$  9h,最后在 125°C 下干燥 4h 以形成中间产物。

[0038] (2) 将 1.534g  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  在搅拌下完全溶解在 5.0ml 蒸馏水中以形成水溶液,向其中加入 2.000g 柠檬酸三铵。接下来,加入适量的  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  调节所述溶液的 pH 为 9.05。在步骤 (1) 中制得的中间产物用所述溶液在室温下浸渍 9h,最后在 125°C 下干燥 4h,形成催化剂  $\text{K}_2\text{O}/\text{MoO}_3/\text{TeO}_2/\text{SiO}_2$  (重量比为 20/25/9/100)。由此制得的催化剂的评价结果如表 1 所示。

[0039] 实施例 3

[0040] 按照实施例 1 中描述的方法制备催化剂,但用 2.000g 酒石酸作为螯合试剂,并且载体  $\text{SiO}_2$  用  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  代替。由此制得的催化剂的评价结果如表 1 所示。

[0041] 实施例 4 和 5

[0042] 按照实施例 1 中描述的方法制备催化剂,但  $\text{H}_6\text{TeO}_6$  的量分别改为 0.486g 和 0.432g,而且在两个例子中都用 EDTA 作为整合试剂,由此最终制得的催化剂的重量比分别为  $\text{TeO}_2/\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2 = 6.75/25/100$  和  $\text{TeO}_2/\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2 = 6/25/100$ 。由此制得的催化剂的评价结果如表 1 所示。

[0043] 实施例 6

[0044] 按照实施例 1 中描述的方法制备催化剂,但用 5.000g  $\text{TiO}_2$  作为载体。 $\text{H}_6\text{TeO}_6$  的量和  $\text{K}_2\text{MoO}_4$  的量分别用 0.142g 和 0.827g 代替。最终制得的催化剂为  $\text{TeO}_2/\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{TiO}_2 = 2/10/100$ 。由此制得的催化剂的评价结果如表 1 所示。

[0045] 实施例 7

[0046] 按照实施例 6 中描述的方法制备催化剂,但用 5.000g  $\text{ZrO}_2$  作为载体。而且  $\text{H}_6\text{TeO}_6$  的量和  $\text{K}_2\text{MoO}_4$  的量分别用 0.071g 和 0.414g 代替。最终制得的催化剂为  $\text{TeO}_2/\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{ZrO}_2 = 1/5/100$ 。由此制得的催化剂的评价结果如表 1 所示。

[0047] 实施例 8

[0048] 按照实施例 2 中描述的方法制备催化剂,但用 5.000g 中孔分子筛 MCM-41 作为载体。而且  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{H}_6\text{TeO}_6$  和  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  的量分别用 1.835g 和 1.080g 和 2.454g 代替。最终制得的催化剂为  $\text{K}_2\text{O}/\text{MoO}_3/\text{TeO}_2/\text{MCM-41} = 25/40/15/100$ 。

[0049] 用不同量的  $\text{TeO}_2$  改性的催化剂用于由高  $\text{H}_2\text{S}$  含量的进料气体合成甲硫醇的评价结果如表 1 所示。

[0050] 可以发现,在  $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$  催化剂中加入  $\text{TeO}_2$  明显提高了催化剂的活性,这表现在 CO 转化和  $\text{CH}_3\text{SH}$  产量的显著变化。CO 转化最高达到 61.5%,甲硫醇的产量为  $0.39\text{g} \cdot \text{ml}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。显然,CO 转化和  $\text{CH}_3\text{SH}$  产量都不是加入的  $\text{TeO}_2$  量的线性或规则函数。

[0051] 表 1 实施例 1-8 的催化剂的评价结果

[0052]

实施例 (催化剂)	选择性 (%)				CO <sub>2</sub> / CH <sub>3</sub> SH	产量 g·ml <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup>				CO 浓度 (%)
	CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> SH	COS	CO <sub>2</sub>		CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> SH	COS	CO <sub>2</sub>	
1, K <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> /TeO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> = 25/9/100	0.23	55.21	10.70	33.86	0.61	0.0005	0.38	0.09	0.21	59.29
2, K <sub>2</sub> O/MoO <sub>3</sub> / TeO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> = 15/25/9/100	0.25	55.15	11.30	33.30	0.60	0.0005	0.35	0.09	0.19	57.26
3, K <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> /TeO <sub>2</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 25/9/100	0.30	48.70	17.91	33.08	0.68	0.0005	0.24	0.09	0.21	56.02
4, K <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> /TeO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> = 25/6.75/100	0.24	54.74	10.72	34.90	0.60	0.0005	0.35	0.09	0.21	56.02
5, K <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> /TeO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> = 25/6/100	0.24	54.50	10.50	35.02	0.66	0.0005	0.36	0.09	0.22	57.52
6, K <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> /TeO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> =10/2/100	0.08	48.40	14.05	37.47	0.77	0.0005	0.31	0.09	0.24	48.4
7, K <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> /TeO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> =5/1/100	0.09	48.17	17.84	33.90	0.70	0.0005	0.27	0.10	0.19	39.6
8, K <sub>2</sub> O/MoO <sub>3</sub> /TeO <sub>2</sub> / MCM-41 =25/40/15/100	0.07	51.28	11.83	36.82	0.72	0.0005	0.39	0.09	0.28	61.5

## [0053] 实施例 9

[0054] 图 1 显示了通过在 150 °C 下干燥催化剂并在 400 °C 下煅烧制得的催化剂 TeO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> 与初始材料以及催化剂 K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> 和 CoO-K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> 进行比较的 X 射线衍射图 [A) 载体 SiO<sub>2</sub>; B) H<sub>6</sub>TeO<sub>6</sub>; C) K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>; D) TeO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> (用柠檬酸制备; 在 150 °C 下干燥); E) TeO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> (用 HNO<sub>3</sub> 和无螯合试剂制备); F) CoO-K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>; G) TeO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> (在 400 °C 下煅烧); H) CoO-K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> (在 500 °C 下煅烧)]。X 射线衍射图清楚地表明了含 Te 催化剂与其他在 K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> 系统的基础上制备的催化剂相比的显著区别的性质。

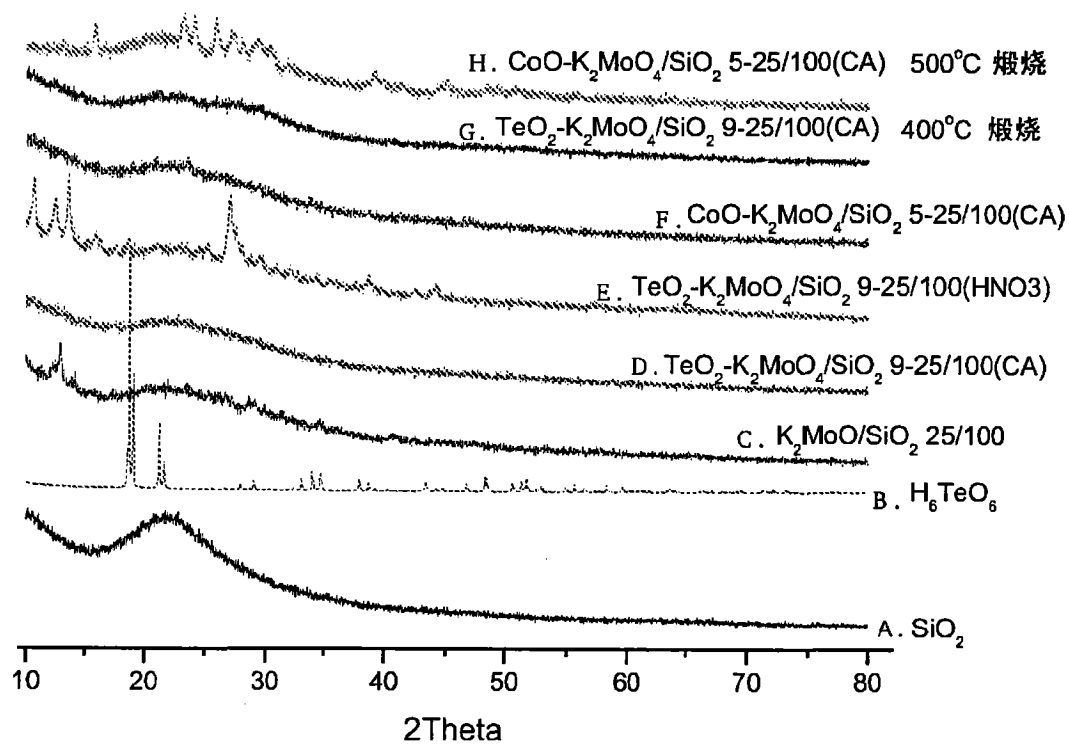


图1 催化剂  $\text{TeO}_2\text{-K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$  和对比样品的 X 射线衍射图