



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) **PI 0716632-0 A2**

(22) Data de Depósito: 25/05/2007
(43) Data da Publicação: 02/01/2013
(RPI 2191)



(51) *Int.Cl.:*
B01J 23/28
B01J 23/887
B01J 27/057
B01J 37/02
C07C 319/02

(54) **Título:** CATALISADOR CONTENDO MO, MÉTODO DE PREPARAÇÃO E MÉTODO PARA PREPARAR METIL MERCAPTANO

(30) **Prioridade Unionista:** 11/09/2006 CN 2006 10151777.3

(73) **Titular(es):** Evonik Degussa GmbH

(72) **Inventor(es):** Aiping Chen, Christoph Weckbecker, Jan-Olaf Barth, Klaus Huthmacher, Qi Wang, Yiquan Yang

(74) **Procurador(es):** Dannemann, Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira

(86) **Pedido Internacional:** PCT EP2007055078 de 25/05/2007

(87) **Publicação Internacional:** WO 2008/031637 de 20/03/2008

(57) **Resumo:** CATALISADOR CONTENDO MO, MÉTODO DE PREPARAÇÃO E MÉTODO PARA PREPARAR METIL MERCAPTANO. A presente invenção refere-se a um método para preparar um Mo que contém catalisador suportado compreendendo TeO_2 como promotor ativo e um processo para a preparação de metanotiol na presença do dito catalisador.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"CATALISADOR CONTENDO MO, MÉTODO DE PREPARAÇÃO E MÉTODO PARA PREPARAR METIL MERCAPTANO"**.

A presente invenção refere-se a um processo para a preparação
5 de um catalisador contendo Mo e Te, e o próprio catalisador, útil para síntese de metanotiol a partir de gás de síntese ("syngas") preferivelmente contendo quantidades elevadas de H_2S .

Técnica Anterior

Como um extrato químico importante para a produção de metionina, pesticidas e medicamento, metanotiol é predominantemente preparado
10 pela reação de sulfeto de hidrogênio com metanol. Por exemplo, o pedido de patente norte-americana 856.232 descreve um método para síntese de metanotiol com base na reação de sulfeto de hidrogênio com álcool metílico ou dietil éter; o pedido de patente francesa 93.112.491 descreve um método de
15 preparação com base na reação de metil tio-éter com hidrogênio sobre um catalisador metal de transição; EP 167.354 descreve uma via de síntese com um catalisador à base de suporte de dióxido de titânio e contendo NiO ou MoO_3 como componentes ativos para a reação de sulfeto de hidrogênio com monóxido de carbono; os pedidos de patente chineses CN 1207957 e CN
20 98118187.2 descrevem dois catalisadores para síntese de metil mercaptano a partir de gás de síntese contendo quantidades elevadas de H_2S , em que o componente ativo Mo-S-K é formada a partir do precursor de K_2MoS_4 ou $(NH_4)_2MoS_4$ mais um sal de potássio; WO 2005/040082 descreve dois catalisadores de Mo-O-K/ SiO_2 para a síntese de metanotiol, em que os promotores
25 são escolhidos a partir do grupo que consiste em óxidos de Co, Ni, Fe, Mn ou La e Ce, pelo que o componente ativo Mo-O-K é formado a partir de K_2MoO_4 ou $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ mais um sal de potássio como precursores.

Fundamentos da Invenção

O objetivo desta invenção é a preparação de catalisadores com
30 alta atividade e seletividade para a síntese de metanodiol de uma etapa a partir de gás de síntese, preferivelmente contendo quantidades elevadas de H_2S . Isto significa, de preferência, um teor na faixa de 50 a 80% de Vol. de

H₂S.

Descrição Detalhada da Invenção

O catalisador, de acordo com a invenção, compreende componentes ativos, promotores ativos e um material de suporte. A invenção está
5 direcionada a um catalisador suportado, que compreende:

a) Um composto contendo Mo e um contendo K como componentes ativos, pelo que Mo e K podem ser constituintes do mesmo composto,

b) Um promotor, em que o promotor compreende TeO₂, e
10 c) Um veículo oxidico.

O dito componente ativo é, de preferência, um centro ativo à base de Mo-O-K. Precursores do Mo e K contendo compostos são:

a) K₂MoO₄ ou
b) (NH₄)₆Mo₇O₂₄•4H₂O marcado por MoO₃ mais um sal de potássio marcado como um precursor de K₂O ou
15 c) MoO₃ mais um tipo de sal de potássio, o dito composto de potássio é pelo menos um escolhido a partir do grupo que compreende K₂CO₃, KOH e CH₃COOK ou qualquer outro composto contendo potássio sendo conhecido como um precursor de K₂O.

O dito promotor é um composto contendo Te marcado por TeO₂, em que H₆TeO₆ (H₂TeO₄ x 2 H₂O) ou quaisquer outros sais ou compostos contendo Te sendo adequados como precursores de TeO₂ são usados, também um sal de potássio do dito ácido telúrico H₆TeO₆.
20

O dito suporte é, de preferência, SiO₂ ou um veículo oxidico, tal como TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, Al₂O₃-SiO₂, zeólitos, puros ou misturas de tais óxidos de metal.
25

Para o TeO₂-K₂MoO₄/SiO₂ catalisador (preparado a partir de K₂MoO₄), a razão de peso é TeO₂/K₂MoO₄/SiO₂ = (1-20)/(1-50)/100, mais preferivelmente (3-12)/(15-30)/100, para o TeO₂-MoO₃-K₂O/SiO₂ catalisador (preparado por exemplo a partir de (NH₄)₆Mo₇O₂₄•4H₂O e um sal contendo potássio) a razão de peso é TeO₂/MoO₃/K₂O/SiO₂ = (1-20)/(1-50)/(1-50)/100,
30 mais preferivelmente (3-12)/(15-30)/(8-20)/100.

A invenção também é direcionada a um método para preparar um catalisador, de acordo com a reivindicação 1, que compreende as etapas:

5 a) Impregnar o dito veículo em mais do que uma etapa com uma ou mais soluções aquosas que compreendem um composto contendo Te, o qual atua como um precursor de TeO_2 , e um composto contendo K, o qual atua como um precursor de K_2O , e $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ou MoO_3 como compostos contendo Mo; ou

10 b) Impregnar o dito veículo em mais do que uma etapa com uma ou mais soluções aquosas que compreendem um composto contendo Te, o qual atua como um precursor de TeO_2 e K_2MoO_4 ;

c) Secar o veículo impregnado recebido; e

15 d) Tratar opcionalmente o dito veículo impregnado com H_2 ou gás de síntese ($\text{CO} + \text{H}_2$) ou um gás de síntese e H_2S a temperaturas elevadas, de preferência 200 a 450°C .

Produtos que não são pré-tratados com os ditos gases também são parte da invenção.

As fórmulas dos catalisadores preparados são expressas como $\text{TeO}_2/\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{veículo}$ ou $\text{TeO}_2/\text{MoO}_3/\text{K}_2\text{O}/\text{veículo}$.

20 Sendo expostos a uma atmosfera contendo sulfeto de hidrogênio, os compostos oxidicos de Mo, K, Te compreendidos no catalisador são convertidos em sulfetos de forma completa ou parcial. Isto significa que óxidos ou sulfetos ou misturas de ambos estão contidos no veículo catalisador.

25 Espectros XPS dos ditos catalisadores sulfetados modificados por diferentes quantidades de TeO_2 mostram que existem concentrações relativas mais altas de Mo^{4+} and Mo^{5+} sobre a superfície de catalisadores promovidos por TeO_2 em comparação a $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{veículo}$ (especialmente SiO_2), acompanhadas por concentrações mais baixas de Mo^{6+} ao mesmo tempo. O catalisador contém TeO_2 na faixa de 5 a 20, especialmente 7 a 12%
30 em peso, com base no peso total do catalisador.

A fim de alcançar uma melhor distribuição do componente ativo e do promotor sobre a superfície do veículo, pelo menos um reagente que-

lante está, de preferência, presente no processo de impregnação. Os ditos reagentes quelantes são escolhidos a partir de ácidos carboxílicos, tal como ácido cítrico, citrato de tri-amônio, ácido L-glutâmico, ácido tartárico, e agentes complexantes, tal como ácido etilenodiaminotetra-acético (EDTA), enquanto a quantidade adicionada de agente quelante adicionada é 0,1 – 0,6 vez por peso na mesma quantidade que aquela do veículo e, mais preferentemente, é 0,3 – 0,6 por peso. Amônia deve ser adicionada para ajustar o valor do pH do licor de impregnação para 8 – 10, o procedimento de operação preferido é um método de impregnação de pelo menos duas etapas, que compreende:

(1) Quando K_2MoO_4 é escolhido como o precursor do composto ativo, uma dada quantidade de H_6TeO_6 , de acordo com a razão de peso desejada, é dissolvida em uma dada quantidade de água destilada para produzir uma solução aquosa, com a qual uma quantidade de acordo de veículo é impregnada por 8 – 10 h, então secada a 100 – 135°C por 4-6 h para produzir um produto intermediário; uma dada quantidade de pelo menos um reagente quelante e K_2MoO_4 é então dissolvida em uma dada quantidade de água destilada para produzir uma solução aquosa, na qual uma quantidade adequada de água de amônia é adicionada para ajustar o valor do pH para 8 – 10. O produto intermediário produzido acima é impregnado com a dita solução por 8 – 10 h, finalmente o dito material impregnado é secado a temperaturas elevadas, em especial a 110 – 135°C por 4 – 6 h.

(2) Quando $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ mais um dos compostos de potássio mencionados acima são escolhidos como os precursores do composto ativo, a ordem do preparo é preferivelmente como a seguir: primeiro) uma quantidade do composto de potássio escolhido e uma quantidade dada do H_6TeO_6 de acordo com a razão do peso desejada e Mo e Te são dissolvidos em uma quantidade dada de água destilada para gerar uma solução aquosa. Uma quantidade de acordo com o veículo é impregnada com a referida solução por 8 a 10 horas, então é secada à temperaturas elevadas, especialmente de 100 a 130°C por 4 a 6 horas para formar um produto intermediário H_6TeO_6-K/SiO_2 ; uma quantidade de um reagente quelante escolhido e (NH_4)

$6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ são então dissolvidos em uma quantidade recomendada de água destilada para produzir uma solução aquosa, o valor do pH o qual é ajustado de 8 a 10 através da adição de uma quantidade adequada de água amoniacal. O dito produto intermediário é então impregnado com a dita solução por 8 a 10 horas, seguido da secagem à temperaturas elevadas, especialmente de 110 a 135°C por 4 a 6 horas.

Também é possível mudar a sequência de etapa:

(3) Uma dada quantidade de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e uma dada quantidade de H_6TeO_6 são dissolvidas em uma dada quantidade de água destilada para gerar uma solução aquosa. Uma dada quantidade de SiO_2 é impregnada por 8 – 10 h, com a dita solução então secada a temperaturas elevadas, especialmente a 100 – 135°C por 4 – 6 h para formar um produto intermediário de Mo-O-Te/ SiO_2 ; uma dada quantidade de composto de potássio é dissolvida em uma dada quantidade de água destilada para produzir uma solução aquosa, na qual uma dada quantidade do agente quelante escolhido e água de amônia são adicionadas para ajustar o valor do pH da solução para 8 – 10, com a qual o Mo-O-Te/ SiO_2 produzido acima é impregnado por 8 – 10 h, seguidas por secagem a 100 – 135°C por 4 – 6 h.

Um processo contínuo para a fabricação de metil mercaptano é realizado com sucesso pela reação de uma mistura de óxidos de carbono, sulfeto de enxofre ou de hidrogênio e hidrogênio a pressões e temperaturas elevadas na presença dos catalisadores descritos acima.

O gás de alimentação tem, de preferência, um teor de sulfeto de hidrogênio na faixa de 50 – 80% por vol.

É preferível alimentar os reagentes óxido de carbono, sulfeto de enxofre e de hidrogênio e hidrogênio ao reator em uma razão molar a partir de 1/0/1/0 para 1/10/10/10, de preferência a partir de 1/0/2/2 a 1/0/10/10.

As condições de reação, assim como a purificação do produto e a reciclagem de compostos não reagidos são, de modo geral, conhecidas (US 4.665.245 / EP-A-104507; WO 2005/040082).

O catalisador deve ser pré-tratado com H_2 ou gás de síntese ($\text{CO} + \text{H}_2$) por 8 – 10 h, de preferência seguidas por sulfetação com H_2S an-

tes da conversão do catalisador de monóxido de carbono, hidrogênio e sulfeto de hidrogênio para metanotiol para obter o componente TeO_2 do promotor.

A avaliação do desempenho catalítico do catalisador na presente invenção foi realizada em um reator tubular de leito fixo com 0,5 ml de catalisador por trecho. Os experimentos foram realizados sob as condições de reação de $\text{CO}/\text{H}_2/\text{H}_2\text{S} = 1/1/2$, 300°C , 0,2 MPa and $\text{GHSV} = 2000\text{h}^{-1}$. Os produtos foram analisados por CG. Todos os dados foram obtidos após as condições de estado estável serem alcançadas.

Os exemplos a seguir ilustram a presente invenção.

Exemplo 1

Sob agitação, 0,648 g de H_6TeO_6 foi totalmente dissolvido em 10,0 ml de água destilada, o valor do pH da solução aquosa de H_6TeO_6 assim preparada foi medido como sendo 4,1, então 5,000 g de SiO_2 foram impregnados com a solução aquosa de H_6TeO_6 à temperatura ambiente por 8 h, seguidas por secagem a 120°C por 5 h para produzir um produto intermediário seco.

Sob agitação, 2,068 g de K_2MoO_4 foram totalmente dissolvidos em 5,0 ml de água destilada para produzir uma solução aquosa de K_2MoO_4 , à qual 5 ml de $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ foram adicionados, o valor do pH da solução aquosa foi medido como sendo 11,40, então, sob agitação, 3,000 g de ácido cítrico foram adicionados à solução aquosa de K_2MoO_4 mais $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, o valor do pH da solução de K_2MoO_4 mais $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ foi medido como sendo 9,26. Por fim, o produto intermediário preparado na etapa (1) foi impregnado com a solução que contém ácido cítrico K_2MoO_4 mais $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ à temperatura ambiente por 10 h, seguidas por secagem a 120°C por 5 h para gerar um catalisador que compreende $\text{TeO}_2/\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$, mostrando a razão de peso de 9/25/100. Os resultados da avaliação do catalisador assim preparado são mostrados na tabela 1.

Exemplo 2

(1) Sob rápida agitação, 1,468 g de K_2CO_3 e 0,648g de H_6TeO_6 foram totalmente dissolvidos em 10 ml de água destilada para formar uma

solução aquosa, com a qual 5,000 g de SiO_2 foram impregnados à temperatura ambiente por 9 h, e finalmente secados a 125°C por 4 h para gerar um produto intermediário.

(2) 1,534 g de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ foram totalmente dissolvidos em 5,0 ml de água destilada sob agitação para formar uma solução aquosa, à qual 2,000 g de citrato de tri-amônio foram adicionados. Subsequentemente, uma quantidade adequada de $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ foi adicionada para ajustar o pH da solução para 9,05. O produto intermediário preparado na etapa (1) foi impregnado com a dita solução à temperatura ambiente por 9 h e finalmente secado a 125°C por 4 h para produzir o $\text{K}_2\text{O}/\text{MoO}_3/\text{TeO}_2/\text{SiO}_2$ catalisador, mostrando a razão de peso de 20/25/9/100. Os resultados da avaliação do catalisador assim preparado são mostrados na tabela 1.

Exemplo 3

O catalisador foi preparado de acordo com o método descrito no exemplo 1, porém 2,000 g de ácido tartárico foram usados como reagente quelante e o SiO_2 veículo foi substituído por $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Os resultados da avaliação do catalisador assim preparado são mostrados na tabela 1.

Exemplos 4 e 5

O catalisador foi preparado de acordo com o método descrito no exemplo 1, porém a quantidade de H_6TeO_6 foi trocada para ser 0,486 g e 0,432 g, respectivamente, e o reagente quelante usado foi EDTA em ambos os casos, a razão de peso dos catalisadores finais assim preparados foi $\text{TeO}_2/\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2 = 6.75/25/100$ e $\text{TeO}_2/\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2 = 6/25/100$ respectivamente. Os resultados da avaliação dos catalisadores assim preparados são mostrados na tabela 1.

Exemplo 6

O catalisador foi preparado de acordo com o catalisador descrito no Exemplo 1, porém 5,000 g de TiO_2 foram usados como o veículo. A quantidade de H_6TeO_6 e a quantidade de K_2MoO_4 foram substituídas por 0,142 g e 0,827 g, respectivamente. O catalisador final preparado foi $\text{TeO}_2/\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{TiO}_2 = 2/10/100$. Os resultados da avaliação do catalisador assim preparado são mostrados na tabela 1.

Exemplo 7

O catalisador foi preparado de acordo com o método descrito no Exemplo 6, porém 5,000 g de ZrO_2 foram usados como o veículo e a quantidade de H_6TeO_6 e K_2MoO_4 foi substituída por 0,071 g e 0,414 g, respectivamente. O catalisador final preparado foi $\text{TeO}_2/\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{ZrO}_2 = 1/5/100$. Os resultados da avaliação do catalisador assim preparado são mostrados na tabela 1.

Exemplo 8

O catalisador foi preparado de acordo com o método descrito no Exemplo 2, porém 5,000 g da peneira molecular mesoporosa MCM-41 foram usados como o veículo e a quantidade de K_2CO_3 , H_6TeO_6 e $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ foi substituída por 1,835 g, 1,080 g e 2,454 g, respectivamente. O catalisador final preparado foi $\text{K}_2\text{O}/\text{MoO}_3/\text{TeO}_2/\text{MCM-41} = 25/40/15/100$.

Os resultados da avaliação do catalisador modificado com diferentes quantidades de TeO_2 por síntese de metanotiol a partir de gás de alimentação contendo alto teor de H_2S estão listados na tabela 1.

Como pode ser visto, a adição de TeO_2 ao catalisador $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$ aumenta evidentemente a atividade dos catalisadores, o que pode encontrar expressão na mudança significativa da conversão de CO e o rendimento de CH_3SH . A conversão de CO alcança um máximo com 61,5% e um rendimento de metanotiol de $0,39 \text{ g.ml}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Obviamente, tanto a conversão de CO quanto o rendimento de metanotiol não correspondem de maneira linear ou regular em função da quantidade de TeO_2 adicionada.

Tabela 1 - Os resultados da avaliação dos catalisadores nos exemplos 1-8.

Exemplo (catalisador)	Seletividade (%)			Rendimento ($\text{g} \cdot \text{ml}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)			Conv. de CO (%)
	CH ₄	CH ₃ SH	COS	CO ₂	CO ₂ /CH ₃ SH	CH ₄	
1, K ₂ MoO ₄ /TeO ₂ /SiO ₂ = 25/9/100	0,23	55,21	10,70	33,86	0,61	0,0005	59,29
2, K ₂ O/MoO ₃ / TeO ₂ /SiO ₂ = 15/25/9/100	0,25	55,15	11,30	33,30	0,60	0,0005	57,26
3, K ₂ MoO ₄ /TeO ₂ /V-Al ₂ O ₃ = 25/9/100	0,30	48,70	17,91	33,08	0,68	0,0005	56,02
4, K ₂ MoO ₄ /TeO ₂ /SiO ₂ = 25/6,75/100	0,24	54,74	10,72	34,90	0,60	0,0005	56,02
5, K ₂ MoO ₄ /TeO ₂ /SiO ₂ = 25/6/100	0,24	54,50	10,50	35,02	0,66	0,0005	57,52
6, K ₂ MoO ₄ /TeO ₂ /TiO ₂ = 10/2/100	0,08	48,40	14,05	37,47	0,77	0,0005	48,4
7, K ₂ MoO ₄ /TeO ₂ /ZrO ₂ = 5/1/100	0,09	48,17	17,84	33,90	0,70	0,0005	39,6
8, K ₂ O/MoO ₃ /TeO ₂ / MCM-41 = 25/40/15/100	0,07	51,28	11,83	36,82	0,72	0,0005	61,5

Exemplo 9

A figura 1 mostra difratogramas de raio X do catalisador $\text{TeO}_2\text{-K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$ preparado por secagem do catalisador a 150°C e calcinação a 400°C em comparação aos materiais de partida e os catalisadores $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$ e $\text{CoO-K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$ [A) SiO_2 veículo; B) H_6TeO_6 ; C) $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$; D) $\text{TeO}_2\text{-K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$ (preparado com ácido cítrico; secagem a 150°C); E) $\text{TeO}_2\text{-K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$ (preparado com HNO_3 e sem reagente quelante); F) $\text{CoO-K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$; G) $\text{TeO}_2\text{-K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$ (calcinado a 400°C); H) $\text{CoO-K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$ (calcinado a 500°C)]. Os difratogramas demonstram claramente a natureza distinta dos catalisadores contendo Te em comparação a outros catalisadores preparados à base do sistema $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$.

REIVINDICAÇÕES

1. Catalisador suportado, que compreende:

a) um composto de Mo e um composto de K como componentes ativos, pelo qual Mo e K podem ser constituintes do mesmo composto;

5 b) um promotor, em que o promotor compreende TeO_2 ; e

c) um veículo oxidico.

2. Catalisador, de acordo com a reivindicação 1, em que as razões em peso dos componentes são:

$$\text{TeO}_2/\text{KMoO}_4/\text{veículo} = (1-20)/(1-50)/100 \text{ ou}$$

$$10 \quad \text{TeO}_2/\text{MoO}_3/\text{K}_2\text{O}/\text{veículo} = (1-20)/(1-50)/(1-50)/100.$$

3. Catalisador, de acordo com a reivindicação 2, em que as razões em peso dos componentes são:

$$(1) \text{TeO}_2/\text{KMoO}_4/\text{veículo} = (3-12)/(15-30)/100 \text{ ou}$$

$$(2) \text{TeO}_2/\text{MoO}_3/\text{K}_2\text{O}/\text{veículo} = (3-12)/(15-30)/(8-20)/100$$

15 4. Catalisador, de acordo com a reivindicação 1, em que o veículo é escolhido a partir do grupo que compreende SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, ZrO_2 , zeólitos, materiais contendo carbono ou misturas dos mesmos.

5. Catalisador, de acordo com a reivindicação 1, em que o catalisador contém um centro de Mo-O-K ativo.

20 6. Catalisador, de acordo com as reivindicações de 1 a 5, em que o catalisador é sulfetado por exposição a uma atmosfera contendo sulfeto de hidrogênio.

7. Catalisador, de acordo com as reivindicações de 1 a 6, em que o teor de TeO_2 é na faixa a partir de 1 a 20% em peso.

25 8. Método para preparar um catalisador, como definido nas reivindicações de 1 a 7, compreendendo as etapas de:

a) Impregnar o dito veículo em mais do que uma etapa com uma ou mais soluções aquosas que compreendem um composto contendo Te, o qual atua como um precursor de TeO_2 , e um composto contendo K, o qual
30 atua como um precursor de K_2O , e $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ou MoO_3 como compostos contendo Mo; ou

b) Impregnar o dito veículo em mais do que uma etapa com uma

ou mais soluções aquosas que compreendem um composto contendo Te, o qual atua como precursor de TeO_2 , e K_2MoO_4 .

9. Método, de acordo com a reivindicação 8, que compreende as etapas de:

5 a1) Impregnar o veículo com uma solução aquosa de um composto contendo Te, o qual atua como um precursor de TeO_2 , secar o dito veículo impregnado a temperaturas elevadas para produzir um produto intermediário (a);

10 a2) Impregnar o dito produto (a) com uma solução aquosa de K_2MoO_4 para produzir um produto (b) com razões de peso dos componentes de acordo com a razão (1) e secar o dito produto (b) a temperaturas elevadas; ou

15 b1) Impregnar o veículo com uma solução aquosa de um composto contendo Te, o qual é um precursor de TeO_2 , e de um composto contendo K, o qual é um precursor de K_2O , secar o dito veículo impregnado a temperaturas elevadas para produzir um produto intermediário (c); e

20 b2) Impregnar o dito produto intermediário (c) com uma solução aquosa de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ para produzir o catalisador com razões de peso dos componentes de acordo com a razão (2) e secar o dito produto impregnado (d),

pelo que o valor do pH durante as segundas etapas de impregnação a2) e b2) é ajustado para a faixa de 8 a 10.

25 10. Método, de acordo com a reivindicação 9, pelo qual o ajuste do valor do pH é alcançado pela adição de uma quantidade adequada de água de amônia ou amônia.

11. Método, de acordo com a reivindicação 9, pelo qual pelo menos um reagente quelante é adicionado durante a impregnação com o composto contendo Mo.

30 12. Método, de acordo com as reivindicações 9 e 11, pelo qual o reagente quelante é adicionado em um peso de 0.1 a 0.6/1 em relação ao veículo.

13. Método, de acordo com as reivindicações de 9 a 12, pelo

qual o reagente quelante é escolhido a partir do grupo de ácido cítrico, citrato de tri-amônio, ácido L-glutâmico e tartárico ou ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA).

14. Método, de acordo com as reivindicações de 8 a 13, pelo qual o catalisador é sulfetado pela exposição a uma atmosfera contendo sulfeto de hidrogênio.

15. Método para preparar metil mercaptano em um processo catalítico pela reação de óxidos de carbono, tal como CO, CO₂ ou misturas dos mesmos, sulfeto de enxofre e / ou hidrogênio e hidrogênio, pelo qual a reação ocorre na presença de um catalisador suportado, que compreende:

a) Um composto de Mo e um de K como componentes ativos, pelo qual Mo e K podem ser constituintes do mesmo composto;

b) Um promotor, em que o promotor compreende TeO₂;

c) Um veículo oxidico.

16. Método, de acordo com a reivindicação 15, em que as razões de peso dos componentes são:

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

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

17. Método, de acordo com a reivindicação 15, em que o veículo é escolhido a partir do grupo que compreende SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Al₂O₃-SiO₂, zeólitos, materiais contendo carbono ou misturas dos mesmos.

18. Método, de acordo com as reivindicações de 15 a 17, em que os reagentes óxidos de carbono, tal como CO, CO₂ ou misturas dos mesmos, enxofre, sulfeto de hidrogênio e hidrogênio são alimentados à reação em uma razão molar a partir de 1:0:1:0 a 1:10:10:10.

19. Método, de acordo com as reivindicações 15 a 17, em que a razão molar dos reagentes óxidos de carbono, tal como CO, CO₂ ou misturas dos mesmos, enxofre, sulfeto de hidrogênio e hidrogênio atinge a partir de 1:0:2:2 a 1:0:10:10.

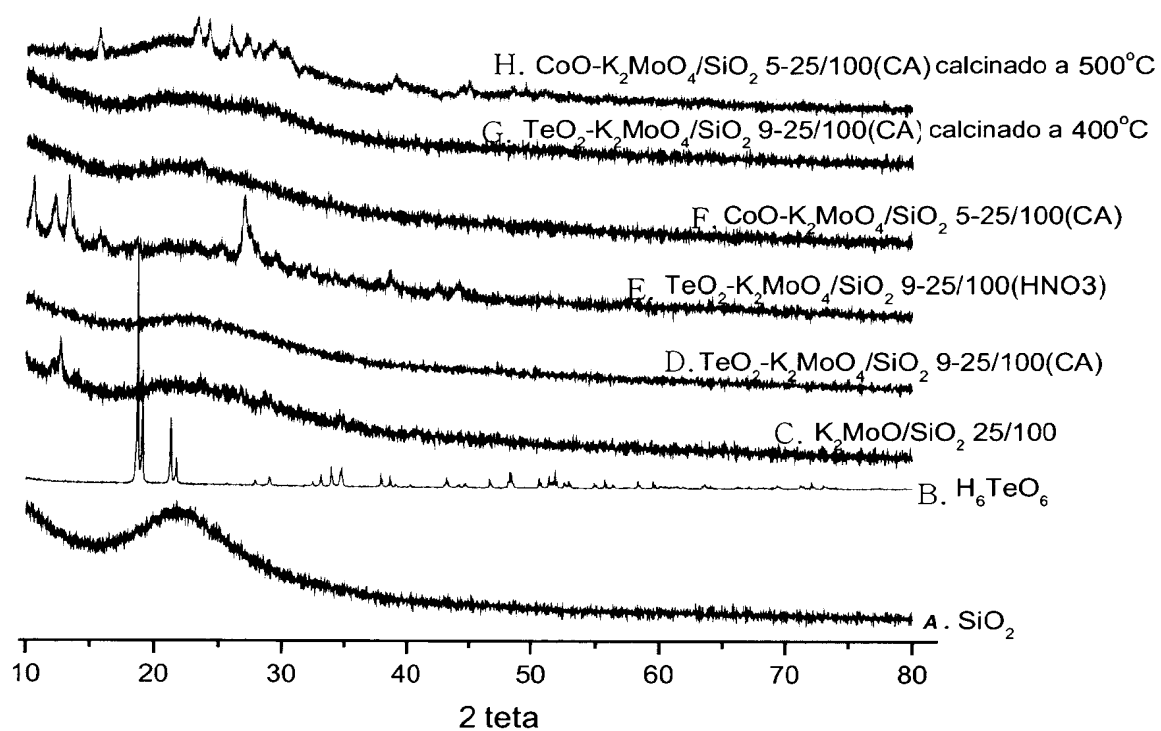


FIG. 1

Difratogramas do $\text{TeO}_2\text{-K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$ catalisador e amostras de comparação

RESUMO

Patente de Invenção: **"CATALISADOR CONTENDO MO, MÉTODO DE PREPARAÇÃO E MÉTODO PARA PREPARAR METIL MERCAPTANO"**.

A presente invenção refere-se a um método para preparar um

- 5 Mo que contém catalisador suportado compreendendo TeO_2 como promotor ativo e um processo para a preparação de metanotiol na presença do dito catalisador.