



(51) МПК

B01J 23/28 (2006.01)*B01J 23/887* (2006.01)*B01J 27/057* (2006.01)*C07C 321/04* (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ(21)(22) Заявка: **2009113256/04**, **25.05.2007**(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
25.05.2007

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
11.09.2006 CN 200610151777.3(43) Дата публикации заявки: **20.10.2010** Бюл. № 29(45) Опубликовано: **20.12.2011** Бюл. № 35

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **WO 2005/040082 A**, **06.05.2005**. **Y-G YANG et al. "Study of the supported K₂MoO₄ catalyst for methanethiol synthesis by one step from high H₂S- containing syngas", CATALYSIS LETTERS, SPRINGER, DORDRECHT, NL, vol.74, no.3-4, 2001, pages 221-225. GB 2362382 A**, **21.11.2001**. **SU 1608923 A1**, **10.11.1996**. **RU 2190467 C2**, **10.10.2002**. **RU 2243819 C1**, **10.01.2005**.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: **13.04.2009**(86) Заявка РСТ:
EP 2007/055078 (25.05.2007)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2008/031637 (20.03.2008)

Адрес для переписки:

**101000, Москва, М. Златоустинский пер., 10,
кв. 15, "ЕВРОМАРКПАТ", пат.пов. И.А.
Веселицкой, рег. № 11**

(72) Автор(ы):

**ЯН Ицань (CN),
ЧЭНЬ Айпин (CN),
ВАН Ци (CN),
БАРТ Ян-Олаф (DE),
ВЕКБЕККЕР Кристоф (DE),
ХУТМАХЕР Клаус (DE)**

(73) Патентообладатель(и):

ЭВОНИК ДЕГУССА ГМБХ (DE)**(54) МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩИЙ КАТАЛИЗАТОР, СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ И СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТИЛМЕРКАПТАНА**

(57) Реферат:

Изобретение относится каталитическому способу получения метилмеркаптана в его присутствии. Описан катализатор на носителе, включающий: а) соединение молибдена и калия в качестве активных компонентов, причем молибден и калий могут представлять собой составляющие одного соединения; б)

промотор, включающий TeO₂, и в) оксидный носитель. Описан способ получения метилмеркаптана в каталитическом процессе по реакции оксидов углерода, например CO, CO₂, или их смесей, серы и/или сероводорода, и водорода, в котором реакция протекает в присутствии описанного выше катализатора. Технический эффект - повышение активности

RU 2 4 3 6 6 2 6 C 2

RU 2 4 3 6 6 2 6 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

B01J 23/28 (2006.01)**B01J 23/887** (2006.01)**B01J 27/057** (2006.01)**C07C 321/04** (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2009113256/04, 25.05.2007**(24) Effective date for property rights:
25.05.2007

Priority:

(30) Priority:
11.09.2006 CN 200610151777.3(43) Application published: **20.10.2010 Bull. 29**(45) Date of publication: **20.12.2011 Bull. 35**(85) Commencement of national phase: **13.04.2009**(86) PCT application:
EP 2007/055078 (25.05.2007)(87) PCT publication:
WO 2008/031637 (20.03.2008)

Mail address:

**101000, Moskva, M. Zlatoustinskij per., 10, kv.
15, "EVROMARKPAT", pat.pov. I.A. Veselitskoj,
reg. № 11**

(72) Inventor(s):

**JaN Itsan' (CN),
ChEhN' Ajpin (CN),
VAN Tsi (CN),
BART Jan-Olaf (DE),
VEKBEKKER Kristof (DE),
KhUTMAKhER Klaus (DE)**

(73) Proprietor(s):

EhVONIK DEGUSSA GMBKh (DE)**(54) MOLYBDENUM-CONTAINING CATALYST, METHOD OF ITS PRODUCTION AND METHOD TO PRODUCE METHYL MERCAPTAN**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a catalyst and to a method to produce methyl mercaptan in its presence. A catalyst is described on a carrier, which contains a) compound of molybdenum and potassium as active components, besides, molybdenum and potassium may represent components of a single compound; b) a promotor including TeO₂, and c)oxide carrier. The method to produce methyl mercaptan is described in catalytic process by reaction of carbon oxides, for instance, CO, CO₂, or their mixtures, sulfur and/or hydrogen sulfide, and hydrogen, in which the reaction takes place in presence of the above described catalyst.

EFFECT: increased activity of catalyst.

12 cl, 1 tbl, 1 dwg, 9 ex

Изобретение представляет собой способ получения катализаторов, содержащих молибден и теллур, сами катализаторы, которые можно применять в синтезе метилмеркаптана из синтез-газа, предпочтительно содержащего значительные количества сероводорода.

Предпосылки создания изобретения

В качестве важного исходного вещества для получения метионина, пестицидов и лекарственных препаратов, метилмеркаптан преимущественно получают по реакции сероводорода с метанолом. Например, в патентной заявке US 856232 описан способ синтеза метилмеркаптана, основанный на реакции сероводорода с метиловым спиртом или диэтиловым эфиром; в заявке FR 93112491 описан способ получения, основанный на реакции метилового тиоэфира с водородом в присутствии катализатора на основе переходного металла; в EP 167354 описан способ синтеза с применением катализатора, содержащего в качестве носителя диоксид титана и содержащего NiO или MoO₃ в качестве активных компонентов, для проведения реакции сероводорода с монооксидом углерода; в китайских патентных заявках CN 1207957 и CN 98118187.2 описаны два катализатора синтеза метилмеркаптана из синтез-газа, содержащего значительные количества сероводорода, в данном способе активный компонент катализатора Mo-S-K образуется из предшественника, содержащего K₂MoS₄ или (NH₄)₂MoS₄ и одну из солей калия; в заявке WO 2005/040082 описаны два катализатора Mo-O-K/SiO₂ для синтеза метилмеркаптана, причем промотеры выбирают из группы, включающей оксиды Co, Ni, Fe, Mn или La и Ce, а активный компонент Mo-O-K образуется из предшественников, содержащих K₂MoO₄ или (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O, а также одну из солей калия.

Краткое изложение сущности изобретения

Цель настоящего изобретения состоит в получении катализатора, обладающего высокой активностью и селективностью, предназначенного для одностадийного синтеза метилмеркаптана из синтез-газа, предпочтительно содержащего значительные количества сероводорода. Это означает, что синтез-газ предпочтительно содержит от 50 до 80% об. сероводорода.

Подробное описание сущности изобретения

Катализатор в соответствии с настоящим изобретением включает активные компоненты, активные промотеры и материал носителя. Изобретение направлено на создание нанесенного катализатора, включающего

а) содержащее молибден и содержащее калий соединение в качестве активных компонентов, причем молибден и калий могут быть компонентами одного и того же соединения;

б) промотор, который включает TeO₂; и

в) оксидный носитель.

Указанный активный компонент предпочтительно представляет собой активный центр на основе Mo-O-K. Предшественниками содержащих молибден и калий соединений являются

а) K₂MoO₄, или

б) предшественник, включающий (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O, обозначенный как MoO₃, и калиевую соль, обозначенную как K₂O, или

в) MoO₃ и один вид калиевой соли, причем указанное соединение калия представляет собой по крайней мере одно соединение, выбранное из группы, включающей K₂CO₃, KOH и CH₃COOK, или любое другое соединение, содержащее калий, и известное в качестве предшественника K₂O.

Указанный промотор представляет собой содержащее теллур соединение, обозначенное как TeO_2 , причем в качестве предшественников TeO_2 используют $\text{H}_6\text{TeO}_6(\text{H}_2\text{TeO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O})$ или любые другие содержащие теллур соли либо соединения, подходящие для применения в этом качестве, а также калиевую соль указанной теллуровой кислоты H_6TeO_6 .

Указанный носитель предпочтительно представляет собой SiO_2 или оксидный носитель, например, TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, цеолиты, чистые или смешанные перечисленные оксиды металлов.

Для катализатора $\text{TeO}_2\text{-K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$ (приготовленного из K_2MoO_4) массовое соотношение $\text{TeO}_2/\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2 = (1-20)/(1-50)/100$, более предпочтительно $(3-12)/(15-30)/100$, для катализатора $\text{TeO}_2\text{-MoO}_3\text{-K}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ (приготовленного, например, из $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и содержащей калий соли) массовое отношение $\text{TeO}_2/\text{MoO}_3/\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = (1-20)/(1-50)/(1-50)/100$, более предпочтительно $(3-12)/(15-30)/(8-20)/100$.

Изобретение также представляет собой способ получения катализатора в соответствии с п.1, включающий следующие стадии:

а) пропитка указанного носителя в более чем одну стадию одним или несколькими водными растворами, включающими содержащее теллур соединение, которое выступает в качестве предшественников TeO_2 , и содержащее калий соединение, которое выступает в качестве предшественника K_2O , а также соединения $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ или MoO_3 , которые являются содержащими молибден соединениями; или

б) пропитка указанного носителя в более чем одну стадию одним или более водных растворов, включающих содержащее теллур соединение, выступающее в качестве предшественника TeO_2 , и K_2MoO_4 ;

в) сушка полученного пропитанного носителя, и

г) необязательно обработка указанного пропитанного солями носителя водородом или синтез-газом ($\text{CO} + \text{H}_2$), или синтез-газом и сероводородом, при повышенных температурах, предпочтительно от 200 до 450°C.

Продукты, которые не обрабатывали предварительно указанными газами, также являются частью изобретения.

Формулы полученных катализаторов можно изобразить следующим образом: $\text{TeO}_2/\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{носитель}$ или $\text{TeO}_2/\text{MoO}_3/\text{K}_2\text{O}/\text{носитель}$.

Под действием атмосферы газов, содержащей сероводород, оксидные соединения молибдена, калия и теллура, содержащиеся в катализаторе, полностью или частично превращаются в сульфиды. Это означает, что на носитель нанесены оксиды или сульфиды, или смеси оксидов и сульфидов.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры сульфидированных катализаторов, модифицированных различными количествами TeO_2 , показывают, что на поверхности промотированных TeO_2 -катализаторов присутствуют относительно более высокие концентрации ионов Mo^{4+} и Mo^{5+} и в то же время более низкие концентрации ионов Mo^{6+} , по сравнению с катализатором $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{носитель}$ (особенно SiO_2). Катализатор содержит от 5 до 20, конкретно от 7 до 12 мас.% TeO_2 , в расчете на общую массу катализатора.

Чтобы достичь лучшего распределения активного компонента и промотора на поверхности носителя, в процессе пропитки предпочтительно применяют по крайней мере один хелатирующий агент. Указанные хелатирующие реагенты выбирают из

карбоновых кислот, например лимонной кислоты, триаммонийцитрата, L-глутаминовой кислоты, винной кислоты и комплексообразователей, например этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА), причем количество выбранного хелатирующего агента, добавляемого в систему, составляет 0,1-0,6 частей от массы носителя, более предпочтительно от 0,3 до 0,6 частей по массе. Следует прибавлять к пропиточному раствору аммиак, чтобы регулировать величину pH пропиточного раствора в интервале от 8 до 10; предпочтительная методика пропитки представляет собой по крайней мере двухстадийную пропитку, включающую следующие стадии:

(1) если в качестве предшественника активного компонента выбран K_2MoO_4 , заданное количество H_6TeO_6 в соответствии с требуемым массовым отношением растворяют в заданном количестве дистиллированной воды с получением водного раствора, с помощью которого соответствующее количество носителя пропитывают в течение 8-10 часов, затем сушат при 100-135°C в течение 4-6 часов с получением промежуточного продукта; затем заданное количество по крайней мере одного хелатирующего агента и K_2MoO_4 растворяют в заданном количестве дистиллированной воды с получением водного раствора, в который добавляют необходимое количество аммиачной воды с целью достижения величины pH раствора 8-10. Промежуточный продукт, полученный ранее, пропитывают указанным раствором в течение 8-10 часов, затем пропитанный материал сушат при повышенных температурах, конкретно при 110-135°C в течение 4-6 часов;

(2) если в качестве предшественников активного компонента выбраны $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4(H_2O)$ и одно из упомянутых выше соединений калия, порядок приготовления катализатора предпочтительно следующий. Сначала заданное количество выбранного соединения калия и заданное количество H_6TeO_6 , соответствующее требуемому массовому отношению молибдена и теллура, растворяют в заданном количестве дистиллированной воды, чтобы получить водный раствор. Указанным раствором пропитывают соответствующее количество носителя в течение 8-10 часов, затем сушат при повышенных температурах, конкретно при 100-130°C в течение 4-6 часов, с получением промежуточного продукта H_6TeO_6-K/SiO_2 ; затем необходимое количество выбранного хелатирующего агента и $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ растворяют в необходимом количестве дистиллированной воды с получением водного раствора, величину pH которого доводят до 8-10 путем прибавления подходящего количества аммиачной воды. Далее указанный промежуточный продукт пропитывают указанным раствором в течение 8-10 часов, затем сушат при повышенных температурах, конкретно при 110-135°C, в течение 4-6 часов.

Можно также изменить последовательность проведения стадий:

(3) Заданное количество $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ и заданное количество H_6TeO_6 растворяют в заданном количестве дистиллированной воды с получением водного раствора. Указанным раствором в течение 8-10 часов пропитывают заданное количество SiO_2 , затем сушат при повышенных температурах, конкретно при 100-130°C, в течение 4-6 часов с получением промежуточного продукта $Mo-O-Te/SiO_2$; заданное количество соединения калия растворяют в заданном количестве дистиллированной воды с получением водного раствора, в который прибавляют заданные количества выбранного хелатирующего агента и аммиачной воды с целью достижения величины pH раствора, составляющей 8-10; $Mo-O-Te/SiO_2$, полученный на предыдущей стадии, пропитывают этим раствором в течение 8-10 часов, затем сушат при 110-135°C в течение 4-6 часов.

Непрерывный способ получения метилмеркаптана успешно осуществляют при реакции оксидов углерода, серы или сероводорода и водорода при повышенных температурах и давлениях в присутствии описанных выше катализаторов.

5 Подаваемый в реакцию газ предпочтительно содержит от 50 до 80%объемн. сероводорода.

Предпочтительно подавать реагенты - оксид углерода, серы, сероводород и водород в реактор в молярном отношении, составляющем от 1/0/1/0 до 1/10/10/10, предпочтительно от 1/0/2/2 до 1/0/10/10.

10 Условия реакции, а также очистки продукта и повторного использования непрореагировавших соединений в целом известны (патенты US 4 665 245 / EP-A-104507; WO 2005/040082).

15 Катализатор необходимо подвергнуть предварительной обработке водородом или синтез-газом ($\text{CO} + \text{H}_2$) в течение 8-10 часов, за которой предпочтительно следуют сульфидирование сероводородом, а затем каталитическая конверсия монооксида углерода, водорода и сероводорода в метилмеркаптан с получением TeO_2 -компонента промотора.

Оценку каталитического действия катализатора в настоящем изобретении 20 осуществляют в трубчатом реакторе с неподвижным слоем, содержащим 0,5 мл катализатора в одном опыте. Эксперименты осуществляли при следующих условиях реакции: соотношение $\text{CO}/\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}=1/1/2$, 300°C , 0,2 МПа, массовая часовая объемная скорость 2000 ч^{-1} . Продукты анализировали методом газовой хроматографии. Все характеристики определяли после достижения постоянного превращения.

25 Приведенные ниже примеры иллюстрируют настоящее изобретение.

Пример 1

30 В 10,0 мл дистиллированной воды при перемешивании полностью растворяют 0,648 г H_6TeO_6 , измеренная величина pH приготовленного таким образом водного раствора H_6TeO_6 составила 4,1. Затем водным раствором H_6TeO_6 пропитывали 5,000 г SiO_2 при комнатной температуре в течение 8 часов, затем сушили оксид кремния при 120°C в течение 5 часов, получали высушенный промежуточный продукт.

35 В 5,0 мл дистиллированной воды при перемешивании полностью растворяли 2,068 г K_2MoO_4 , получали водный раствор K_2MoO_4 , в который добавляли 5 мл $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; измеренная величина pH водного раствора составила 11,40. Затем, при перемешивании к водному раствору, содержащему K_2MoO_4 и $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, добавляли 3,000 лимонной кислоты, измеренная величина pH водного раствора, содержащего K_2MoO_4 и $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, составила 9,26. Наконец, промежуточный продукт, полученный на стадии (1), 40 пропитывали раствором, содержащим лимонную кислоту, K_2MoO_4 и $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при комнатной температуре в течение 10 часов, а затем сушили при 120°C в течение 5 часов; получали катализатор, содержащий $\text{TeO}_2/\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$, массовое отношение компонентов составило 9/25/100. Результаты испытаний катализатора, 45 приготовленного этим способом, представлены в таблице.

Пример 2

50 (1) В 10 мл дистиллированной воды при интенсивном перемешивании полностью растворяли 1,468 г K_2CO_3 и 0,648 г H_6TeO_6 с получением водного раствора, которым пропитывали 5,000 г SiO_2 при комнатной температуре в течение 9 часов, затем сушили при 125°C в течение 4 часов с получением промежуточного продукта.

(2) В 5,0 мл дистиллированной воды при перемешивании полностью растворяли 1,534 г $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с получением водного раствора, в который прибавляли 2,000 г цитрата триаммония. Затем прибавляли необходимое

количество $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с целью доведения pH раствора до величины 9,05.

Промежуточный продукт, приготовленный на стадии (1), пропитывали этим раствором при комнатной температуре в течение 9 часов и затем сушили при 125°C в течение 4 часов с получением катализатора $\text{K}_2\text{O}/\text{MoO}_3/\text{TeO}_2/\text{SiO}_2$, массовое отношение компонентов в котором составило 20/25/9/100. Результаты испытаний катализатора, приготовленного этим способом, представлены в таблице.

Пример 3

Катализатор готовили в соответствии с методикой, описанной в примере 1, но в качестве хелатирующего агента применяли 2,000 г винной кислоты, а носитель SiO_2 заменяли на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Результаты испытаний катализатора, приготовленного этим способом, представлены в таблице.

Примеры 4 и 5

Катализатор готовили в соответствии с методикой, описанной в примере 1, но количество H_6TeO_6 было изменено и составляло 0,486 и 0,432 г, соответственно, а в качестве хелатирующего агента в обоих случаях применяли ЭДТА. Массовое отношение компонентов приготовленных таким образом катализаторов составляло $\text{TeO}_2/\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2=6,75/25/100$ и $\text{TeO}_2/\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2=6/25/100$, соответственно. Результаты испытаний катализаторов, приготовленных этим способом, представлены в таблице.

Пример 6

Катализатор готовили в соответствии с методикой, описанной в примере 1, но в качестве носителя применяли 5,000 г TiO_2 . Количество H_6TeO_6 и количество K_2MoO_4 было изменено, эти величины составили 0,142 и 0,827 г, соответственно.

Окончательный состав катализатора соответствовал соотношению $\text{TeO}_2/\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{TiO}_2=2/10/100$. Результаты испытаний катализатора, приготовленного этим способом, представлены в таблице.

Пример 7

Катализатор готовили в соответствии с методикой, описанной в примере 6, но в качестве носителя применяли 5,000 г ZrO_2 , а количества H_6TeO_6 и K_2MoO_4 были изменены и составляли 0,071 и 0,414 г, соответственно. Окончательный состав катализатора соответствовал соотношению $\text{TeO}_2/\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{ZrO}_2=1/5/100$. Результаты испытаний катализатора, приготовленного этим способом, представлены в таблице.

Пример 8

Катализатор готовили в соответствии с методикой, описанной в примере 2, но в качестве носителя применяли 5,000 г мезопористого молекулярного сита МСМ-41, а количества K_2CO_3 , H_6TeO_6 и $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ были изменены и составляли 1,835, 1,080 и 2,454 г, соответственно. Окончательный состав приготовленного катализатора соответствовал соотношению $\text{K}_2\text{O}/\text{MoO}_3/\text{TeO}_2/\text{МСМ-41}=25/40/15/100$.

Результаты испытаний катализаторов, модифицированных различными количествами TeO_2 и предназначенных для синтеза метилмеркаптана из исходного газа, содержащего высокие концентрации сероводорода, приведены в таблице.

Как можно видеть из приведенных результатов, прибавление TeO_2 к катализатору $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$, несомненно, приводит к повышению активности катализаторов, что проявляется в значительном изменении степени конверсии СО и выхода CH_3SH .

Максимальная достигаемая конверсия СО составляла 61,5%, а выход метилмеркаптана $0,39 \text{ г} \cdot \text{мл}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$. Очевидно, что ни конверсия СО, ни выход метилмеркаптана не проявляют линейной или соответствующей какой-либо другой

регулярной функции зависимости от количества добавленного TeO_2 .

Результаты испытаний катализаторов, приготовленных в примерах 1-8											
Пример (катализатор)	Селективность(%)				CO ₂ /CH ₃ SH	Выход (г·мл _{кат} ⁻¹ ·ч ⁻¹)				Конверсия CO(%)	
	CH ₄	CH ₃ SH	COS	CO ₂		CH ₄	CH ₃ SH	COS	CO ₂		
1. K ₂ MoO ₄ /TeO ₂ /SiO ₂ =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 ₂ O/MoO ₃ /TeO ₂ /SiO ₂ =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 ₂ MoO ₄ /TeO ₂ /γ-Al ₂ O ₃ =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 ₂ MoO ₄ /TeO ₂ /SiO ₂ =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 ₂ MoO ₄ /TeO ₂ /SiO ₂ =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 ₂ MoO ₄ /TeO ₂ /TiO ₂ =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 ₂ MoO ₄ /TeO ₂ /ZrO ₂ =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 ₂ O/MoO ₃ /TeO ₂ /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	

Пример 9

На чертеже представлены рентгеновские дифрактограммы катализатора TeO_2 - $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$, полученного при сушке катализатора при 150°C и прокаливании при 400°C , а для сравнения приведены также дифрактограммы исходных материалов и катализаторов $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$ и $\text{CoO-K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$ [А) носитель SiO_2 ; В) H_6TeO_6 ; С) $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$; D) TeO_2 - $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$ (приготовленный с использованием лимонной кислоты; сушка при 150°C); Е) TeO_2 - $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$ (приготовленный с использованием HNO_3 и без хелатирующего агента); F) $\text{CoO-K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$; G) TeO_2 - $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$ (прокаленный при 400°C); H) $\text{CoO-K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$ (прокаленный при 500°C)]. Из приведенных дифрактограмм ясно видно, что содержащие теллур катализаторы имеют другую природу по сравнению с остальными катализаторами, приготовленными на основе системы $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$.

Формула изобретения

1. Катализатор на носителе, включающий

а) соединение молибдена и калия в качестве активных компонентов, причем молибден и калий могут представлять собой составляющие одного соединения;

б) промотор, включающий TeO_2 , и

в) оксидный носитель.

2. Катализатор по п.1, в котором массовые соотношения компонентов следующие: $\text{TeO}_2/\text{KMoO}_4/\text{носитель}=(1-20)/(1-50)/100$ или

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

3. Катализатор по п.2, в котором массовые соотношения компонентов следующие:

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

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

4. Катализатор по п.1, в котором носитель выбирают из группы, включающей SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, ZrO_2 , цеолиты, содержащие углерод материалы или смеси перечисленных веществ.

5. Катализатор по п.1, который содержит активный центр состава Mo-O-K .

6. Катализатор по пп.1-5, сульфидированный путем воздействия атмосферы, содержащей сероводород.

7. Катализатор по пп.1-5, в котором содержание TeO_2 составляет от 1 до 20 мас. %.

8. Способ получения метилмеркаптана в каталитическом процессе по реакции оксидов углерода, например CO , CO_2 , или их смесей, серы и/или сероводорода, и водорода, в котором реакция протекает в присутствии нанесенного катализатора, включающего следующие компоненты:

а) соединение молибдена и калия в качестве активных компонентов, причем молибден и калий могут представлять собой составляющие одного соединения;

б) промотор, включающий TeO_2 ;

в) оксидный носитель.

9. Способ по п.8, в котором массовые соотношения компонентов следующие:

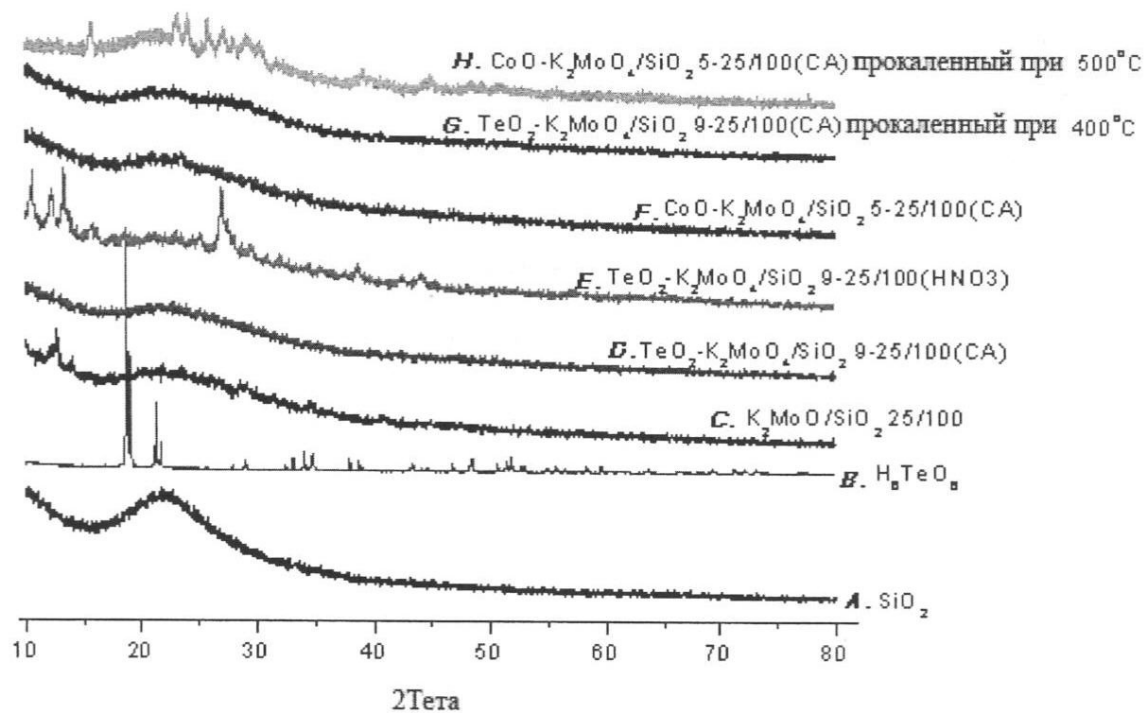
$\text{TeO}_2/\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{носитель}=(3-12)/(15-30)/100$ или

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

10. Способ по п.8, в котором носитель выбирают из группы, включающей SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, цеолиты, содержащие углерод материалы или смеси перечисленных соединений.

11. Способ по пп.8-10, в котором реагенты, содержащие оксиды углерода, например CO , CO_2 , или их смеси, серу, сероводород и водород подают в реакцию в молярном отношении, составляющем от 1:0:1:0 до 1:10:10:10.

12. Способ по п.11, в котором молярное отношение реагентов, содержащих оксиды углерода, например CO , CO_2 , или их смеси, серы, сероводорода и водорода достигают от 1:0:2:2 до 1:0:10:10.



Рентгеновские дифрактограммы катализатора $\text{TeO}_2\text{-K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$ и сравнительных образцов