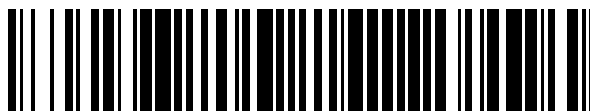


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 591 027**

51 Int. Cl.:

B01J 23/28 (2006.01)

B01J 23/887 (2006.01)

B01J 27/057 (2006.01)

B01J 37/02 (2006.01)

C07C 319/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.05.2007 PCT/EP2007/055078**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.03.2008 WO08031637**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.05.2007 E 07729507 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.06.2016 EP 2061592**

54 Título: **Un catalizador que contiene Mo, un método para su preparación y un método para la preparación de metil mercaptano**

30 Prioridad:

11.09.2006 CN 200610151777

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

24.11.2016

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**YANG, YIQUAN;
CHEN, AIPING;
WANG, QI;
BARTH, JAN-OLAF;
WECKBECKER, CHRISTOPH y
HUTHMACHER, KLAUS**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 591 027 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Un catalizador que contiene Mo, un método para su preparación y un método para la preparación de metil mercaptano

5 El invento se refiere a un procedimiento para la preparación de un catalizador que contiene Mo y Te, y al propio catalizador, que es útil para la síntesis de metanotiol a partir de un gas de síntesis, que contiene de manera preferida altas cantidades de H₂S.

10 Antecedentes del invento

Como un importante educto químico para la producción de metionina, plaguicidas y medicinas, el metanotiol se prepara predominantemente mediante la reacción de sulfuro de hidrógeno con metanol. Por ejemplo, el documento de patente de los EE.UU. US 5283369 divulga un método para la síntesis de metanotiol, que se basa en la reacción de sulfuro de hidrógeno con alcohol metílico o éter dietílico; el documento de patente francesa FR 2711366 divulga un método de preparación, basado en la reacción de un metil tio-éter con hidrógeno en presencia de un catalizador de metal de transición; el documento de patente europea EP 167.354 divulga una ruta de síntesis con un catalizador, basado en un soporte de dióxido de titanio y que contiene NiO o MoO₃ como componentes activos para la reacción de sulfuro de hidrógeno con monóxido de carbono; los documentos de patentes chinas CN1207957 y CN1207958 divulgan dos catalizadores para la síntesis de metil mercaptano a partir de un gas de síntesis, que contienen altas cantidades de H₂S, en donde el componente activo Mo-S-K se forma a partir del precursor de K₂MoS₄ o (NH₄)₂MoS₄ más una sal de potasio; el documento de patente internacional WO 2005/040082 divulga dos catalizadores de Mo-O-K/SiO₂ para la síntesis de metanotiol, en donde los promotores se escogen entre el conjunto que se compone de óxidos de Co, Ni, Fe, Mn ó La y Ce, en los que el componente activo Mo-O-K se forma a partir de K₂MoO₄ ó (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O más una sal de potasio como precursores.

Exposición del invento

30 El objeto de este invento es la preparación de unos catalizadores con una actividad y una selectividad altas para la síntesis en una etapa de metanotiol a partir de un gas de síntesis (conocido como syngas), que contiene de manera preferida altas cantidades de H₂S. Esto significa de manera preferida un contenido comprendido en un intervalo de 50 hasta 80 % en volumen de H₂S.

Descripción detallada del invento

35 El catalizador de acuerdo con el invento comprende unos componentes activos, unos promotores activos y un material de soporte. Se dirige a un catalizador soportado que comprende

- 40 a) un compuesto que contiene Mo y un compuesto que contiene K como componentes activos, en donde Mo y K pueden ser constituyentes del mismo compuesto,
- b) TeO₂ como un promotor, y
- 45 c) un soporte oxidico

de acuerdo con la reivindicación 1.

Los precursores de los compuestos que contienen Mo y K son

- 50 a) K₂MoO₄ ó
- b) (NH₄)₆Mo₇O₂₄ ·4H₂O designado como MoO₃ más una sal de potasio indicada como un precursor de K₂O o
- 55 c) MoO₃ más una clase de sal de potasio, siendo dicho compuesto de potasio por lo menos uno escogido entre el conjunto que comprende K₂CO₃, KOH y CH₃COOK, o cualquier otro compuesto que contenga potasio, que sea conocido como un precursor de K₂O.

60 Dicho promotor es un compuesto que contiene Te designado como TeO₂, en donde H₆TeO₆ (H₂TeO₄ × 2 H₂O) o cualquier otra sal u otro compuesto que contiene Te son apropiados como precursores de TeO₂, por lo tanto una sal de potasio de dicho ácido telurico H₆TeO₆.

Dicho soporte es de manera preferida SiO₂ o un soporte oxidico tal como TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, Al₂O₃-SiO₂, zeolitas, puros/as o mezclas de dichos óxidos de metales.

65

Para el catalizador de $\text{TeO}_2\text{-K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$ (preparado a partir de K_2MoO_4), la relación ponderal $\text{TeO}_2/\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$ es = $(1-20) / (1-50) / 100$, de manera preferida de $(3-12) / (15-30) / 100$, para el catalizador de $\text{TeO}_2\text{-MoO}_3\text{-K}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ (preparado por ejemplo a partir de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y de una sal que contiene potasio) la relación ponderal de $\text{TeO}_2/\text{MoO}_3/\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ es = $(1-20) / (1-50) / (1-50) / 100$, de manera preferida $(3-12) / (15-30) / (8-20) / 100$.

El invento se dirige también a un método para preparar un catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende las etapas de:

a) impregnar dicho soporte en más de una etapa con una o más soluciones acuosas, que comprenden un compuesto que contiene Te, que actúa como un precursor de TeO_2 , y un compuesto que contiene K, que actúa como un precursor de K_2O , y $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ó MoO_3 como unos compuestos que contienen Mo; o

b) impregnar dicho soporte en más de una etapa con una o más soluciones acuosas que comprenden un compuesto que contiene Te, que actúa como un precursor de TeO_3 , y K_2MoO_4 ;

c) secar el soporte impregnado recibido; y

a) tratar opcionalmente dicho soporte impregnado con H_2 o un gas de síntesis ($\text{CO} + \text{H}_2$) o con un gas de síntesis y H_2S a temperaturas elevadas, de manera preferida a 200 hasta 450°C.

Los productos que no se tratan previamente con dichos gases son también una parte constituyente del invento.

Las fórmulas de los catalizadores preparados se expresan como $\text{TeO}_2/\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{soporte}$ o $\text{TeO}_2/\text{MoO}_3/\text{K}_2\text{O}/\text{soporte}$.

Al ser expuestos a una atmósfera que contiene sulfuro de hidrógeno, los compuestos oxidicos de Mo, K, Te, que están comprendidos en el catalizador son convertidos en sulfuros de manera completa o parcial. Esto significa que los óxidos o sulfuros o unas mezclas de ambos, están contenidos en el soporte de catalizador.

Los espectros de XPS (espectroscopia de fotoelectrones con rayos X) de dichos catalizadores sulfurados modificados por diferentes cantidades de TeO_2 muestran que hay unas concentraciones relativas más altas de Mo^{4+} y Mo^{5+} sobre la superficie de los catalizadores activados por TeO_2 en comparación con uno de $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{soporte}$ (especialmente SiO_2), acompañadas al mismo tiempo por unas concentraciones bajas de Mo^{6+} .

Con el fin de conseguir una mejor distribución del componente activo y del promotor sobre la superficie del soporte, por lo menos un reactivo quelante está presente de manera preferida en el proceso de impregnación. Dichos reactivos quelantes se escogen entre unos ácidos carboxílicos tales como ácido cítrico, citrato de tri-amonio, L-ácido glutámico, ácido tartárico y unos agentes formadores de complejos, tales como el ácido etilendiaminetetraacético (EDTA), mientras que la cantidad añadida del agente quelante escogido es de 0,1-0,6 veces el peso del soporte y de manera más preferida de 0,3-0,6 veces dicho peso. El amoniaco debería ser añadido para ajustar el valor del pH del líquido de impregnación a 8-10, el procedimiento de funcionamiento preferido es un método de impregnación en por lo menos dos etapas que comprende:

(1) Cuando se escoge K_2MoO_4 como el precursor del compuesto activo, una cantidad dada de H_6TeO_6 conforme a la deseada relación ponderal se disuelve en una cantidad dada de agua destilada para producir una solución acuosa, con la que una correspondiente cantidad del soporte se impregna durante 8-10 h, y luego se seca a 100-135°C durante 4-6 h para producir un producto intermedio; unas cantidades dadas de por lo menos un reactivo quelante y de K_2MoO_4 se disuelven entonces en una cantidad dada de agua destilada para producir una solución acuosa, a la que se le añade una cantidad apropiada de agua amoniacal para ajustar el valor del pH a 8-10. El producto intermedio producido con anterioridad se impregna con dicha solución durante 8-10 h, finalmente dicho material impregnado se seca a temperaturas elevadas, especialmente a 110-135°C durante 4-6 h.

(2) Cuando el $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ más uno de los compuestos de potasio más arriba mencionados se escogen como los precursores del compuesto activo, el orden de preparación es de manera preferida el siguiente: primero) una cantidad del compuesto de potasio escogido y una cantidad dada de H_6TeO_6 de acuerdo con la relación ponderal deseada de Mo y Te se disuelven en una cantidad dada de agua destilada para generar una solución acuosa. Una cantidad correspondiente del soporte se impregna con dicha solución durante 8-10 h, luego se seca a temperaturas elevadas, especialmente a 100-130°C, durante 4-6 h para formar un producto intermedio de $\text{H}_6\text{TeO}_6\text{-K}/\text{SiO}_2$; una cantidad de un reactivo quelante escogido y el $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ se disuelven entonces en una cantidad prescrita de agua destilada para producir una solución acuosa, cuyo valor de pH se ajusta a 8-10, añadiendo de una cantidad apropiada de agua amoniacal. Dicho producto intermedio se impregna luego con dicha solución durante 8-10 h, seguido por una desecación a temperaturas elevadas, especialmente a 110-135°C durante 4-6 h.

También es posible cambiar la secuencia de las etapas:

(3) Una cantidad dada de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y una cantidad dada de H_6TeO_6 se disuelven en una cantidad dada de agua destilada para generar una solución acuosa. Una cantidad dada de SiO_2 se impregna durante 8-10 h, siendo dicha solución secada luego a temperaturas elevadas, especialmente a 100-130°C, durante 4-6 h para formar un producto intermedio de Mo-O-Te/SiO_2 ; una cantidad dada de un compuesto de potasio se disuelve en una cantidad dada de agua destilada para producir una solución acuosa, a la que se le añaden una cantidad dada del agente quelante escogido y agua amoniacal para ajustar el valor del pH de la solución a 8-10, con la que se impregna el Mo-O-Te/SiO_2 producido más arriba durante 8-10 h, seguido por una desecación a 110-135°C durante 4-6 h.

Un procedimiento continuo para la preparación de metil mercaptano se lleva a cabo con éxito haciendo reaccionar una mezcla de óxidos de carbono, azufre o sulfuro de hidrógeno e hidrógeno, a unas temperaturas y unas presiones elevadas en la presencia del catalizador descrito más arriba.

El gas de alimentación tiene de manera preferida un contenido de sulfuro de hidrógeno situado en el intervalo de 50 - 80 % en volumen.

Se prefiere alimentar los reaccionantes óxido de carbono, azufre, sulfuro de hidrógeno e hidrógeno al reactor en una relación molar de 1/0/1/0 hasta 1/10/10/10, de manera preferida de 1/0/2/2 hasta 1/0/10/10.

Las condiciones de reacción así como la purificación del producto y el reciclaje de los compuestos que no han reaccionado se conocen de manera general (véanse los documentos US 4.665.245 / EP-A-104507; WO 2005/040082).

El catalizador debería ser tratado previamente con H_2 o con un gas de síntesis ($\text{CO} + \text{H}_2$) durante 8-10 h, seguido de manera preferida por una sulfuración con H_2S antes de la conversión catalítica de monóxido de carbono, hidrógeno y sulfuro de hidrógeno en metanotiol, con el fin de obtener el componente TeO_2 del promotor.

La evaluación del rendimiento catalítico del catalizador en el presente invento se llevó a cabo en un reactor tubular de lecho fijo con 0,5 ml del catalizador por pasada. Los experimentos se realizaron en las condiciones de reacción de $\text{CO}/\text{H}_2/\text{H}_2\text{S} = 1/1/2$, 300°C, 0,2 MPa y $\text{GHSV} = 2.000 \text{ h}^{-1}$. Los productos se analizaron por CG (cromatografía de gases). Todos los datos se obtuvieron después de haberse alcanzado las condiciones de régimen permanente.

Los siguientes Ejemplos ilustran el presente invento.

Ejemplo 1

Mediando agitación, se disolvieron completamente 0,648 g de H_6TeO_6 en 10,0 ml de agua destilada, se midió que el valor del pH de la solución acuosa de H_6TeO_6 preparada de esta manera era de 4,1, luego se impregnaron 5,000 g de SiO_2 con la solución acuosa de H_6TeO_6 a la temperatura ambiente durante 8 h, seguido por una desecación a 120°C durante 5 h para producir un producto intermedio secado.

Mediando agitación, se disolvieron completamente 2,068 g de K_2MoO_4 en 5,0 ml de agua para producir una solución acuosa de K_2MoO_4 , a la que se le añadieron 5 ml de $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, se midió que el valor del pH de la solución acuosa era de 11,40, luego, mediando agitación, se añadieron 3,000 g de ácido cítrico a la solución acuosa de K_2MoO_4 más $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, se midió que el valor del pH de la solución de K_2MoO_4 más $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ era de 9,26. Finalmente, el producto intermedio preparado en la etapa (1) fue impregnado con la solución que contenía ácido cítrico y K_2MoO_4 más $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ a la temperatura ambiente durante 10 h, seguido por una desecación a 120°C durante 5 h para producir un catalizador que contenía la mezcla de $\text{TeO}_2/\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$, que presentaba la relación ponderal de 9/25/100. Los resultados de la evaluación del catalizador preparado de esta manera se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 2

(1) Mediando agitación rápida, 1,468 g de K_2CO_3 y 0,648 g de H_6TeO_6 se disolvieron completamente en 10 ml de agua destilada para formar una solución acuosa, con la que se impregnaron 5,000 g de SiO_2 a la temperatura ambiente durante 9 h, y finalmente se secaron a 125°C durante 4 horas para formar un producto intermedio.

(2) 1,534 g de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ se disolvieron completamente en 5,0 ml de agua destilada mediando agitación para formar una solución acuosa, a la que se añadieron 2,000 g de citrato de tri-amonio. A continuación, se añadió una cantidad apropiada de $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ para ajustar el valor del pH de la solución a 9,05. El producto intermedio preparado en la etapa (1) se impregnó con esta solución a la temperatura ambiente durante 9 h y finalmente se secó a 125°C durante 4 h para producir el catalizador de $\text{K}_2\text{O}/\text{MoO}_3/\text{TeO}_2/\text{SiO}_2$, que presentaba la relación ponderal de 20/25/9/100. Los resultados de la evaluación del catalizador preparado de esta manera se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 3

5 El catalizador se preparó de acuerdo con el método descrito en el Ejemplo 1, pero se utilizaron 2,000 g de ácido tartárico como el reactivo quelante, y el soporte SiO_2 se reemplazó por $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Los resultados de la evaluación del catalizador preparado de esta manera se muestran en la Tabla 1.

Ejemplos 4 y 5

10 El catalizador se preparó de acuerdo con el método descrito en el Ejemplo 1, pero la cantidad de H_6TeO_6 se cambió a 0,486 g y 0,432 g respectivamente, y los reactivos quelantes utilizados en ambos casos fueron EDTA, las relaciones ponderales de los catalizadores finales preparados de esta manera fueron de $\text{TeO}_2/\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2 = 6,75/25/100$ y $\text{TeO}_2/\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2 = 6/25/100$, respectivamente. Los resultados de la evaluación de los catalizadores preparados de esta manera se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 6

15 El catalizador se preparó de acuerdo con el método descrito en el Ejemplo 1, pero se utilizaron 5,000 g de TiO_2 como el soporte. La cantidad de H_6TeO_6 y la cantidad de K_2MoO_4 se reemplazaron por 0,142 g y 0,827 g, respectivamente. El catalizador final preparado fue $\text{TeO}_2/\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{TiO}_2 = 2/10/100$. Los resultados de la evaluación del catalizador preparado de esta manera se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 7

25 El catalizador se preparó de acuerdo con el método descrito en el Ejemplo 6, pero se utilizaron 5,000 g de ZrO_2 como el soporte, y las cantidades de H_6TeO_6 y K_2MoO_4 se reemplazaron por 0,071 g y 0,414 g, respectivamente. El catalizador final preparado fue $\text{TeO}_2/\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{ZrO}_2 = 1/5/100$. Los resultados de la evaluación del catalizador preparado de esta manera se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 8

30 El catalizador se preparó de acuerdo con el método descrito en el Ejemplo 2, pero se utilizaron 5,000 g del tamiz molecular mesoporoso MCM-41 como el soporte, y las cantidades de K_2CO_3 , H_6TeO_6 y $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ se reemplazaron por 1,835 g, 1,080 g y 2,454 g, respectivamente. El catalizador final preparado fue $\text{K}_2\text{O}/\text{MoO}_3/\text{TeO}_2/\text{MCM-41} = 25/40/15/100$.

35 Los resultados de la evaluación de los catalizadores modificados con diferentes cantidades de TeO_2 para la síntesis de metanotiol a partir de un gas alimentado, que tiene un alto contenido de H_2S , se enumeran en la Tabla 1.

40 Como se puede ver, la adición de TeO_2 al catalizador de $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$ aumenta evidentemente la actividad de los catalizadores, lo cual puede encontrar expresión en el cambio significativo de la conversión de CO y en el rendimiento de CH_3SH . La conversión de CO alcanza un valor máximo de 61,5 % y un rendimiento de metanotiol de $0,39 \text{ g}\cdot\text{ml}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. Obviamente, tanto la conversión de CO así como también el rendimiento de metanotiol no se corresponden lineal o regularmente en función de la cantidad añadida de TeO_2 .

45

Tabla 1 Los resultados de la evaluación de los catalizadores en los Ejemplos 1-8.

Ejemplo (catalizador)	Selectividad (%)				CO ₂ /CH ₃ SH	Rendimiento (g · ml _{cat} ⁻¹ · h ⁻¹)				Conv. de 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	0,64	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	0,64	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

Ejemplo 9

5

La Figura 1 muestra unos difractogramas de rayos X del catalizador de TeO₂-K₂MoO₄/SiO₂ preparado secando el catalizador a 150°C y calcinando a 400°C en comparación con los materiales de partida y los catalizadores de K₂MoO₄/SiO₂ y CoO-K₂MoO₄/SiO₂ [A) soporte SiO₂; B) H₆TeO₆; C) K₂MoO₄/SiO₂; D) TeO₂-K₂MoO₄/SiO₂ (preparado con ácido cítrico; secando a 150°C); E) TeO₂-K₂MoO₄/SiO₂ (preparado con HNO₃ y sin ningún agente quelante); F) CoO-K₂MoO₄/SiO₂; G) TeO₂-K₂MoO₄/SiO₂ (calcinado a 400°C); H) CoO-K₂MoO₄/SiO₂(calcinado a 500°C)]. Los difractogramas demuestran manifiestamente la distinta naturaleza de los catalizadores que contienen Te en comparación con los otros catalizadores preparados sobre la base del sistema de K₂MoO₄/SiO₂.

10

REIVINDICACIONES

1. Un catalizador soportado que comprende
- 5 a) unos compuestos de Mo y K como componentes activos, en donde Mo y K pueden ser constituyentes del mismo compuesto,
- b) TeO_2 como un promotor, y
- 10 c) un soporte oxidico,
- en donde las relaciones ponderales de los componentes son
- 15 (1) $\text{TeO}_2/\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{soporte} = (1-20)/(1-50)/100$ o
- (2) $\text{TeO}_2/\text{MoO}_3/\text{K}_2\text{O}/\text{soporte} = (1-20)/(1-50)/(1-50)/100$.
2. El catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, en donde las relaciones ponderales de los componentes son
- 20 $\text{TeO}_2/\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{soporte} = (3-12)/(15-30)/100$ o
- $\text{TeO}_2/\text{MoO}_3/\text{K}_2\text{O}/\text{soporte} = (3-12)/(15-30)/(8-20)/100$.
3. El catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el catalizador contiene un centro activo de Mo-O-K.
- 25 4. El catalizador de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 3, en donde el catalizador es sulfurado exponiéndolo a una atmósfera que contiene sulfuro de hidrógeno.
5. Un método para preparar un catalizador de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 4, que comprende las etapas de
- 30 a) impregnar dicho soporte en más de una etapa con una o más soluciones acuosas, que comprenden un compuesto que contiene Te, que actúa como un precursor de TeO_2 , y un compuesto que contiene K, que actúa como un precursor de K_2O , y $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ó MoO_3 como compuestos que contienen Mo; o
- 35 b) impregnar dicho soporte en más de una etapa con una o más soluciones acuosas, que comprenden un compuesto que contiene Te, que actúa como un precursor de TeO_3 y K_2MoO_4 ;
- c) secar el soporte impregnado recibido.
- 40 6. El método de acuerdo con la reivindicación 5, que comprende las etapas de:
- a1) impregnar el soporte con una solución acuosa de un compuesto que contiene Te, que es un precursor de TeO_2 , secar dicho soporte impregnado a temperaturas elevadas para producir un producto intermedio a);
- 45 a2) impregnar dicho producto (a) con una solución acuosa de K_2MnO_4 para producir un producto (b) con unas relaciones ponderales de los componentes de acuerdo con la relación (1) y secar dicho producto (b) a temperaturas elevadas;
- o
- 50 b1) impregnar el soporte con una solución acuosa de un compuesto, que contiene Te, que es un precursor de TeO_2 , y de un compuesto que contiene K, que es un precursor de K_2O , secar dicho soporte impregnado a temperaturas elevadas para producir un producto intermedio (c); y
- 55 b2) impregnar dicho producto intermedio (c) con una solución acuosa de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ para producir un catalizador con unas relaciones ponderales de los componentes de acuerdo con la relación (2) y secar dicho producto impregnado (d),
- 60 en donde el valor del pH durante la segunda impregnación de las etapas a2) y b2) es ajustado a un intervalo de 8 a 10.
7. El método de acuerdo con la reivindicación 6, en donde se añade por lo menos un agente quelante durante la impregnación con el compuesto que contiene Mo.
- 65 8. El método de acuerdo con las reivindicaciones 6 y 7, en donde el reactivo quelante se añade en una relación ponderal de 0,1 hasta 0,6/1, referida al soporte.

- 5 9. El método de acuerdo con las reivindicaciones 7 y 8, en donde el reactivo quelante se escoge entre el conjunto formado por ácido cítrico, citrato de triamonio, L-ácido glutámico y ácido tartárico o ácido etilendiaminatetraacético (EDTA).
- 10 10. El método de acuerdo con las reivindicaciones 5 hasta 9, en donde el catalizador es sulfurado exponiéndolo a una atmósfera que contiene sulfuro de hidrógeno.
- 10 11. Un método para preparar metil mercaptano en un proceso catalítico por reacción de unos óxidos de carbono, tales como CO, CO₂ o unas mezclas de éstos, azufre y/o sulfuro de hidrógeno, e hidrógeno, en donde la reacción se lleva a cabo en presencia de un catalizador soportado, que comprende
- 15 a) un compuesto de Mo y un compuesto de K como componentes activos, en donde Mo y K pueden ser constituyentes del mismo compuesto,
- b) un promotor, en donde el promotor comprende TeO₂
- 15 c) un soporte oxídico,
- 20 en donde las relaciones ponderales de los componentes son
- TeO₂/K₂MoO₄/soporte = (1-20)/(1-50)/100 o
- 25 TeO₂/MoO₃/K₂O/soporte = (1-20)/(1-50)/(1-50)/100.
- 25 12. El método de la reivindicación 11, en donde las relaciones ponderales de los componentes son
- TeO₂/K₂MoO₄/ soporte = (3-12)/(15-30)/100 o
- 30 TeO₂/MoO₃/K₂O/soporte = (3-12)/(15-30)/(8-20)/100.
- 35 13. El método de las reivindicaciones 11 y 12, en el que los reactivos óxidos de carbono, tales como CO, CO₂, o unas mezclas de éstos, azufre, sulfuro de hidrógeno e hidrógeno, se alimentan a la reacción en la relación molar de 1:0:1:0 hasta 1:10:10:10.

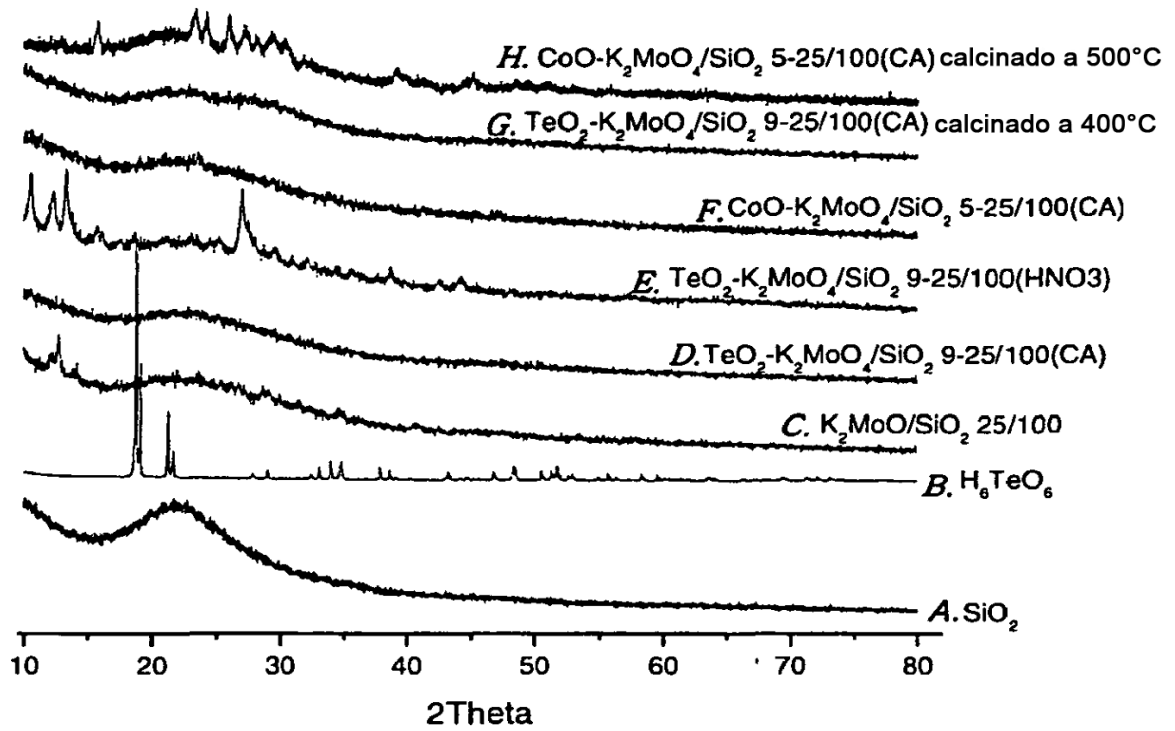


Figura 1: Difractogramas de rayos X del catalizador $\text{TeO}_2\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$ y de muestras comparativas