



① N.º de publicación: **ES 2 001 052**

② Número de solicitud: **8600719**

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>: **B01J 23/74**

⑫

## PATENTE DE INVENCION

A6

⑫ Fecha de presentación: **30.07.86**

⑦ Titular/es: **Shell Internationale Research  
Maatschappij B.v.  
Carel Van Bylandtlaan, 30  
2596 HR La Haya, NL**

④ Fecha de anuncio de la concesión: **16.04.88**

⑧ Inventor/es: **Kobylinski, Thaddeus P.;  
Kibby, Charles Lee;  
Pannell, Richard Byron y  
Eddy, Elizabeth Leigh**

④ Fecha de publicación del folleto de patente:  
**16.04.88**

⑨ Agente: **Elzaburu Márquez, Fernando**

⑤ Título: **Procedimiento para preparar un catalizador con soporte activado y su empleo en la conversión de gas de síntesis.**

⑥ Resumen

El procedimiento descrito prepara un catalizador de cobalto o níquel sobre soporte depositando un precursor de cobalto o níquel sobre un soporte mediante impregnación o precipitación y activando dicho catalizador por efecto de (i) reducción con hidrógeno, (ii) oxidación con un gas que contiene oxígeno y (iii) reducción con hidrógeno, a una temperatura comprendida entre 100° y 450°C. El catalizador obtenido puede utilizarse en un procedimiento de conversión de gas de síntesis en hidrocarburos líquidos, para lo cual este gas se pone en contacto con dicho catalizador en condiciones de conversión catalítica.

## DESCRIPCION

La invención se refiere a un procedimiento de preparación de un catalizador de cobalto o níquel sobre soporte que se ha sometido a un tratamiento de activación para dar mejor selectividad y actividad, al catalizador así preparado, y al uso del catalizador en la conversión de gas de síntesis en hidrocarburos líquidos. La invención se refiere particularmente a catalizadores activados preparados impregnando un soporte de óxido de metal refractario con un compuesto de cobalto-carbonilo.

La patente de US n° 4.088.671 describe un catalizador de cobalto activado por rutenio sobre un soporte, tal como alúmina o tierras de infusorios, para la preparación de hidrocarburos a partir de CO e hidrógeno. Como el rutenio es costoso, las patente indica que se prefiere emplear rutenio en la cantidad mínima necesaria para lograr el resultado deseado. Se han hecho intentos para emplear catalizadores de cobalto no activados para la síntesis de hidrocarburos a partir de gas de síntesis. Sin embargo, el cobalto no activado tiene frecuentemente poca selectividad y requiere elevadas cargas de metales para dar la actividad deseada.

Se ha encontrado ahora que el gas de síntesis que comprende hidrógeno y monóxido de carbono puede convertirse selectivamente, en condiciones de conversión de gas de síntesis, en hidrocarburos líquidos, con un catalizador preparado sometiendo un catalizador de cobalto o níquel sobre soporte a un procedimiento de activación que comprende las operaciones, sucesivas o en serie, de (A) reducción en hidrógeno, (B) oxidación en un gas que contiene oxígeno y (C) reducción en hidrógeno, llamado aquí "activación ROR", efectuándose el procedimiento de activación a una temperatura de menos de 450°C. El procedimiento de activación proporciona catalizadores de cobalto y níquel sobre soporte con mejores velocidades de reacción, independientemente de si el catalizador se prepara por impregnación de un soporte con cobalto o níquel, o por precipitación de cobalto o níquel sobre el soporte. Además, el procedimiento de activación puede mejorar de modo importante la actividad de catalizadores de cobalto y níquel sobre soporte con promotores, en los que se han añadido previamente promotores, tales como rutenio o lantano, para mejorar la actividad.

La invención se refiere por lo tanto a un procedimiento de preparación de un catalizador activado, sobre soporte, que comprende depositar un precursor de cobalto o níquel sobre un soporte de óxido de metal refractario, por impregnación o precipitación, para formar un catalizador sobre soporte, y activar dicho catalizador soportado sometiendo dicho catalizador soportado a las operaciones sucesivas de (i) reducción en hidrógeno gaseoso, (ii) oxidación en un gas que contiene oxígeno, y (iii) reducción en hidrógeno gaseoso, efectuándose las operaciones (i), (ii) y (iii) a una temperatura de desde 100 a 450°C.

La invención se refiere especialmente al procedimiento anterior, en el que el precursor de cobalto es un compuesto de cobalto carbonilo, ya que el catalizador activado impregnado de cobalto carbonilo proporciona velocidades de reacción muy altas a cargas metálicas moderadas, mientras que

al mismo tiempo proporciona una elevada selectividad, incluso sin usar los promotores usuales. El catalizador de cobalto carbonilo sin promotores muestra una actividad para la conversión del gas de síntesis casi comparable a los catalizadores con promotor de rutenio preparados impregnando nitrato de cobalto sobre alúmina, pero sin el procedimiento de activación ROR de la presente invención. Además, como se demostrará más adelante, sometiendo el catalizador impregnado con cobalto carbonilo a la activación ROR, el catalizador sin promotor resultante produce tanto producto de hidrocarburo de C<sub>5</sub>+ como los catalizadores de cobalto con promotor de rutenio que se han sometido a la activación ROR.

Los catalizadores de cobalto y níquel sobre soporte pueden prepararse por cualquier procedimiento adecuado, tanto por precipitación del precursor de cobalto o níquel sobre un soporte de óxido refractario, como por impregnación de un soporte de óxido refractario usando una disolución de impregnación acuosa o no acuosa del precursor de níquel o cobalto. En el catalizador sobre soporte y activado, el cobalto o el níquel se distribuyen en forma de pequeñas cristalitas sobre el soporte.

Los catalizadores de cobalto carbonilo se preparan preferiblemente impregnando un soporte que comprende un óxido refractario formado de alúmina, en particular alúmina gamma, alúmina eta o sus mezclas, o sílice, con un cobalto carbonilo. Puede emplearse cualquier compuesto de carbonilo de cobalto, incluyendo dicobalto octacarbonilo Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>, tetracobalto dodecilcarbonilo, Co<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>, o similares.

El catalizador puede contener de 1 a 30 por ciento en peso de cobalto, basado en el peso total de catalizador, preferiblemente de 3 a 20 por ciento en peso de cobalto, prefiriéndose especialmente de 5 a 15 por ciento en peso de cobalto. Si se elige níquel como metal, el catalizador puede contener de 1 a 50 por ciento en peso de níquel basado en el peso total de catalizador, preferiblemente de 3 a 35 por ciento en peso de níquel, prefiriéndose especialmente de 10 a 20 por ciento de níquel.

El soporte de óxido de metal refractario puede ser alúmina o sílice. Se prefiere la alúmina, y preferiblemente la alúmina es alúmina gamma o eta. Igualmente, puede usarse alúmina gamma o eta extruídas. Un soporte adecuado de la presente invención se caracteriza por tener baja acidez, alta superficie específica y elevada pureza. La expresión "baja acidez", tal como se usa en la presente solicitud, significa que el soporte tiene una actividad Brønsted con H<sub>0</sub> < 1,5 que es menor de 5 micromoles por gramo, o alrededor de 10<sup>16</sup> puntos ácidos por metro cuadrado de superficie específica. La baja acidez del soporte se requiere para permitir el catalizador proporcionar un producto de hidrocarburo de superior peso molecular.

La superficie específica del soporte de la presente invención es al menos 40 ó 50 metros cuadrados por gramo, pero no tan grande como para ser indebidamente poroso y permitir que los materiales reaccionantes entren en los intersticios del catalizador. Una superficie específica adecuada es

desde 40 a 250, preferiblemente de 150 a 225 metros cuadrados por gramo.

Como se ha indicado, el soporte del catalizador de la presente invención debe ser de alta pureza. Cuando el soporte del catalizador es alúmina, la expresión "alta pureza" significa que el catalizador contiene cantidades despreciables de azufre, silicio, fósforo u otros materiales que tienen un efecto perjudicial en la dispersión del metal o en la producción de productos de hidrocarburos de alto peso molecular. Cuando se usa un soporte de sílice, la expresión "alta pureza" significa que el catalizador contiene cantidades despreciables de azufre, aluminio, fósforo u otro material que tenga un efecto perjudicial en la dispersión del metal o en la producción de productos de hidrocarburos de alto peso molecular. Para el azufre los niveles de impurezas deben ser inferiores a 0,1 por ciento en peso, preferiblemente inferiores a 0,02 por ciento en peso, y especialmente inferior a 0,01 por ciento en peso. Para las impurezas que crean puntos ácidos, debe haber presentes menos de 5 micromoles por gramo (alrededor de 0,01-0,1 por ciento en peso, dependiendo del peso molecular). El efecto perjudicial de la acidez es la isomerización y el craqueo de las olefinas intermedias, su separación de la cadena en crecimiento, y la producción de un producto de bajo peso molecular.

Puede incluirse rutenio en el catalizador como promotor. La cantidad de rutenio puede ser de 0,01 a 0,50 por ciento en peso, preferiblemente de 0,05 a 0,25 por ciento en peso, basado en el peso total de catalizador. Esto es cierto también para el catalizador de cobalto carbonilo, aunque el catalizador de cobalto carbonilo sin promotor sobre alúmina o sílice es ya extremadamente activo para la conversión de gas de síntesis, y altamente selectivo para la producción de hidrocarburos de C<sub>5</sub>+

Los catalizadores de la presente invención pueden contener además de 0,1 a 5 por ciento en peso, preferiblemente de 0,1 a 2 por ciento en peso, de un óxido de metal promotor adecuado, tal como La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, o un óxido de metal del grupo IIIB o IVB. Se prefieren los óxidos de lantánidos y actínidos. Así, los óxidos de metales adecuados incluyen, por ejemplo, Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ac<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PrO<sub>3</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, UO<sub>3</sub>, U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, y similares. Los óxidos de metales especialmente preferidos para su inclusión en el catalizador de la presente invención incluyen La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>, ThO<sub>2</sub>, y las mezclas no separadas de óxidos de las tierras raras de alto contenido de lantano, praseodimio y neodimio. Otros promotores preferidos son MgO y MnO<sub>2</sub>.

El procedimiento de activación ROR de la presente invención puede usarse para mejorar la actividad del catalizador soportado, independientemente del método usado para depositar los metales catalíticos sobre el soporte. Así, es adecuada aquí cualquier técnica conocida por los expertos corrientes para distribuir los metales catalíticos en una capa fina uniforme sobre el soporte de catalizador. Por ejemplo, el cobalto o el níquel pueden depositarse sobre el material de soporte

por la técnica del mínimo exceso de disolución de una disolución acuosa de un compuesto adecuado que contiene cobalto o níquel, tal como nitrato, cloruro, o acetato; o el cobalto o el níquel pueden precipitarse a partir de una disolución acuosa sobre un soporte por la técnica que se ilustra en la patente de US. n° 4.088.671, cuya descripción se incorpora aquí como referencia.

Un método preferido para depositar los metales catalíticos sobre el soporte implica una técnica de impregnación usando disoluciones de impregnación orgánicas no acuosas de sal soluble de cobalto o níquel y, si se desea, una sal de metal promotor soluble, por ej. una sal de rutenio o de lantano, para conseguir la carga y la distribución de metal deseadas.

Inicialmente, el soporte, tal como alúmina, puede tratarse por calcinación oxidante de la alúmina gamma y/o eta a una temperatura en el intervalo de desde 450°C a 900°C, preferiblemente de 600° a 750°C, para separar el agua de los microporos del soporte.

Mientras tanto, se prepara una disolución en disolvente orgánico no acuoso de una sal de cobalto o níquel, y si se desea, disoluciones en disolventes orgánicos no acuosos de sales de rutenio, lantano y/o manganeso.

Puede usarse cualquier sal de rutenio adecuada, tal como nitrato, cloruro, acetato de rutenio, o similar. Además, puede emplearse cualquier metal promotor adecuado, por ej. una sal de lantano, tal como nitrato de lantano o acetato de lantano, o una sal de manganeso, tal como nitrato de manganeso, o similar.

El disolvente orgánico no acuoso es un líquido no ácido que se forma a partir de restos seleccionados del grupo que consta de carbono, oxígeno, hidrógeno y nitrógeno, y tiene una volatilidad relativa de al menos 0,1. La expresión "volatilidad relativa" tal como se usa en la presente solicitud, se define como la proporción de la presión de vapor del disolvente a la presión de vapor de acetona, como referencia, medida a 25°C.

Los disolventes adecuados incluyen, por ejemplo, cetonas, tales como acetona, butanona (metil etil cetona); alcoholes inferiores, por ej. metanol, etanol, propanol y similares; amidas, tales como dimetil formamida; aminas, tal como butilamina; éteres, tales como éter dietílico y tetrahidrofurano; hidrocarburos tales como pentano y hexano; y mezclas de los disolventes anteriores. Los disolventes preferidos de la presente invención son acetona, para nitrato de cobalto, o tetrahidrofurano.

Los disolventes adecuados para cobalto carbonilos, por ejemplo dicobalto octacarbonilo, son hidrocarburos, tales como pentano, hexano o tolueno; éteres, tales como tetrahidrofurano, o mezclas de los disolventes anteriores.

La cantidad de disolvente utilizado es una cantidad al menos equivalente al volumen de poros de la alúmina empleada, pero no mayor de cinco veces el volumen de poros de la alúmina. Por ejemplo, una alúmina gamma disponible en el comercio útil en la presente invención tiene un volumen de poros de entre 0,2 y 0,7 centímetros cúbicos de volumen de poros por gramo de alúmina.

Las sales de cobalto adecuadas incluyen, por

ejemplo, nitrato de cobalto, acetato de cobalto, cobalto carbonilo, acetilacetato de cobalto, o similares. Las sales de níquel adecuadas incluyen nitrato de níquel, acetato de níquel, níquel carbonilo, acetilacetato de níquel, o similares. Igualmente, puede usarse cualquier sal de rutenio adecuada, tal como nitrato, cloruro, acetato de rutenio, o similares. Se prefiere el acetilacetato de rutenio. Además, puede emplearse cualquier metal promotor adecuado, por ej. una sal de lantano, tal como nitrato de lantano, acetato de lantano o similares. En general, puede emplearse cualquier sal de metal que no introduzca acidez o tenga un efecto venenoso sobre el catalizador.

El soporte de alúmina calcinada se impregna después en un estado deshidratado con la disolución en disolvente orgánico no acuoso de las sales de metales. Así, la alúmina calcinada no debe exponerse indebidamente a la humedad atmosférica como para volver a hidratarse.

Puede emplearse cualquier técnica de impregnación adecuada, incluyendo técnicas muy conocidas por los expertos en la técnica, para distribuir los metales catalíticos en una capa fina uniforme sobre el soporte del catalizador. Por ejemplo, el cobalto o níquel, junto con el promotor de óxido, pueden depositarse sobre el material de soporte por la técnica de "mojado o humectación incipiente". Esta técnica es muy conocida y requiere que el volumen de disolución impregnante se determine previamente para proporcionar el volumen mínimo que mojar justamente la totalidad de la superficie del soporte, sin ningún exceso de líquido. Alternativamente, puede emplearse, si se desea, la técnica de disolución en exceso. Si se utiliza la técnica de disolución en exceso, el exceso de disolvente presente, por ej. acetona, se elimina simplemente por evaporación. Así, pues, la disolución impregnante puede añadirse en exceso, concretamente hasta cinco veces el volumen de poros del soporte, o puede añadirse usando la disolución que es justamente suficiente para llenar el volumen de poros del soporte.

A continuación, la disolución de impregnación, junto con la alúmina, se agitan mientras se evapora el disolvente a una temperatura de desde 25 a 50°C hasta "sequedad".

El catalizador impregnado se seca lentamente a una temperatura de desde 110°C a 120°C durante un período de alrededor de 1 hora, para extender los metales sobre todo el soporte. La operación de secado se efectúa a velocidad muy baja en aire.

El catalizador seco puede reducirse directamente en hidrógeno, o puede calcinarse primero. En el caso de impregnación con nitrato de cobalto, la reducción directa puede producir una mayor dispersión de cobalto metálico y actividad de síntesis, pero la reducción de nitratos es difícil de controlar, y es más segura la calcinación antes de la reducción para preparaciones a gran escala. Además, una sola operación de calcinación para descomponer nitratos es más sencilla si se necesitan múltiples impregnaciones para dar la carga metálica deseada. La reducción en hidrógeno requiere un purgado previo con gas inerte, un purgador posterior con gas inerte y una operación de pasivación además de la propia reducción, como

se describe más adelante como parte de la activación ROR. Sin embargo, la impregnación de cobalto carbonilo tiene que efectuarse en una atmósfera seca exenta de oxígeno, y tiene que reducirse directamente, y pasivarse después, si han de conservarse las ventajas de su estado más bajo de oxidación.

El catalizador seco se calcina por calentamiento lento en aire circulante, por ej. 10 cc/gramo/minuto, a una temperatura en el intervalo de desde 200°C a 400°C, preferiblemente de 250 a 300°C, que es suficiente para deacomponer las sales metálicas y fijar los metales. Las operaciones antedichas de secado y calcinación pueden hacerse por separado, o pueden combinarse. Sin embargo la calcinación debe efectuarse usando una velocidad de calentamiento baja de, por ejemplo, 0,5° a 3°C por minuto, preferiblemente de 0,5° a 1°C por minuto, y el catalizador debe mantenerse a la temperatura máxima durante un período de 1 a 20 horas, preferiblemente 2 horas.

Las operaciones de impregnación anteriores se repiten con disoluciones adicionales de impregnación para obtener la carga metálica deseada. El de rutenio y otros óxidos de metales promotores se añaden convenientemente junto con cobalto o níquel, pero pueden añadirse en otras operaciones de impregnación, por separado o en combinación, antes, después, o entre impregnaciones de cobalto o níquel.

En el caso del catalizador de cobalto carbonilo, se prefiere efectuar primero las operaciones de impregnación con disoluciones de impregnación de los precursores de los promotores, para obtener la carga de metal promotor deseada. El soporte calcinado se impregna después en estado deshidratado con la disolución en disolvente orgánico, no acuoso, de cobalto carbonilo. Así pues, el soporte calcinado no debe exponerse indebidamente a la humedad atmosférica como para llegar a rehidratarse. La técnica de impregnación usada para el dicobalto octacarbonilo puede ser la misma que la descrita antes para las sales de promotores, excepto en que debe emplearse una atmósfera exenta de oxígeno y de agua, tal como argón, helio o nitrógeno. Preferiblemente, se usa una técnica de mojado incipiente, de modo que el disolvente puede separarse fácilmente. Si se requiere más de una impregnación para alcanzar la carga metálica deseada, el cobalto carbonilo depositado en la primera operación debe descomponerse por medio de un tratamiento de reducción-reoxidación, que son las dos primeras operaciones del tratamiento de activación "ROR" de la presente invención.

Después de la última secuencia de impregnación, el soporte de catalizador cargado se somete al tratamiento de activación ROR de la presente invención. El tratamiento de activación ROR de la presente invención debe efectuarse a una temperatura inferior a 450°C para conseguir el aumento deseado de actividad y selectividad del catalizador impregnado con cobalto o níquel. Las temperaturas de 450°C o superiores reducen la selectividad del catalizador impregnado de cobalto o níquel para los hidrocarburos líquidos. Las temperaturas de activación ROR adecuadas son inferiores a 450°C, y preferiblemente inferiores a

400°C. Así pues, los intervalos de 100 ó 150°C a 450°C, y preferiblemente 250° a 400°C, son adecuados para las operaciones de reducción y oxidación. Las operaciones de activación se efectúan calentando al mismo tiempo a una velocidad de desde 0,1° a 5°C, y preferiblemente desde 0,1° a 2°C.

Preferiblemente, el catalizador impregnado se reduce lentamente en presencia de hidrógeno. Si el catalizador se ha calcinado después de cada impregnación, para descomponer nitratos u otras sales, la reducción puede efectuarse entonces en una operación con calentamiento en una sóla rampa (velocidad de subida) de temperatura (por ej. 1°C/min) hasta la máxima temperatura y mantenerse a esa temperatura, de 250° ó 300°C a 450°C, preferiblemente de 350° a 400°C, durante un tiempo de mantenimiento de 6 a 65 horas, y preferiblemente de 16 a 24 horas. Si hay aún presentes nitratos, la reducción se efectúa del mejor modo en dos operaciones, en las que la primera operación de calentamiento de reducción se efectúa a una velocidad de calentamiento baja de no más de 5°C por minuto, preferiblemente de 0,1° a 1°C por minuto, hasta una temperatura de mantenimiento máxima de 200°C a 300°C, preferiblemente 200° a 250°C, durante un tiempo de mantenimiento de desde 6 a 24 horas, preferiblemente de 16 a 24 horas en condiciones de presión ambiente. En la segunda operación de calentamiento de reducción, el catalizador puede calentarse a desde 0,5° a 3°C por minuto, preferiblemente de 0,1° a 1°C por minuto, hasta una temperatura máxima de mantenimiento de desde 250°C ó 300°C hasta 450°C, preferiblemente de 350°C a 400°C, durante un tiempo de mantenimiento de 6 a 65 horas, preferiblemente de 16 a 24 horas. Aunque puede emplearse hidrógeno puro para estas operaciones de reducción, puede emplearse una mezcla de hidrógeno y nitrógeno para reducir lentamente el catalizador. Por ejemplo, la reducción puede efectuarse inicialmente usando una mezcla gaseosa que comprende de 5 % de hidrógeno y 95 % de nitrógeno, y después puede aumentarse gradualmente la concentración de hidrógeno hasta que se obtiene hidrógeno puro, para reducir lentamente el catalizador.

Tal reducción lenta es particularmente deseable cuando las sales metálicas utilizadas en la operación de impregnación son nitratos, para evitar los peligros implicados en una reacción exotérmica en la que se reducen nitratos. Así pues, la reducción lenta puede implicar el uso de una mezcla de hidrógeno y nitrógeno a 100°C durante alrededor de una hora; aumento de la temperatura a 0,5°C por minuto hasta una temperatura de 200°C; mantenimiento de esa temperatura durante alrededor de 30 minutos; y aumento después de la temperatura a 1°C por minuto hasta que se alcanza una temperatura de 350°C, y después continuación de la reducción durante aproximadamente 16 horas. La reducción debe efectuarse lo bastante lentamente, especialmente en el caso del cobalto carbonilo, para que no haya una excesiva volatilización, y el flujo del gas reductor debe mantenerse lo bastante alto para mantener la presión parcial de agua en el gas de escape por debajo del 1 por ciento, de forma que se evite un

excesivo tratamiento con vapor de agua de la salida y del lecho de catalizador. Antes y después de todas las reducciones, el catalizador tiene que purgarse en un gas inerte tal como nitrógeno, argón o helio.

El catalizador reducido se pasiva a temperatura ambiente (25-35°C) haciendo fluir aire diluido sobre el catalizador, lo bastante lentamente como para que pase por el lecho de catalizador un desprendimiento de calor controlado. Después de la pasivación, el catalizador se calienta lentamente en aire diluido a una temperatura de desde 300°C a 350°C, del mismo modo que se ha descrito antes en relación con la calcinación del catalizador.

A continuación, el catalizador oxidado se reduce lentamente en presencia de hidrógeno, de igual modo que el descrito antes en relación con la reducción del catalizador impregnado. Como ya no hay presentes nitratos, esta reducción puede efectuarse en una sola rampa (velocidad de subida) de temperatura, y mantenerse, como se ha descrito antes para la reducción de catalizadores calcinados.

El catalizador compuesto de la presente invención tiene un tamaño medio de partículas que depende del tipo de reactor a utilizar, de desde 0,01 a 6 milímetros; preferiblemente de 1 a 6 milímetros para un lecho fijo; y preferiblemente de 0,01 a 0,11 milímetros para un reactor con el catalizador en suspensión en un medio gaseoso, líquido o gaseoso-líquido (por ej. lechos fluidizados, suspensiones o lechos en ebullición).

El material de alimentación o carga usado en el procedimiento de preparación de hidrocarburos líquidos es una mezcla de CO e hidrógeno. Puede usarse cualquier fuente adecuada de CO e hidrógeno. El material de carga puede obtenerse, por ejemplo, por (i) oxidación de hulla u otras formas de carbón con lavado u otras formas de purificación para producir la mezcla deseada de CO y H<sub>2</sub>, o (ii) reformado de gas natural. El CO<sub>2</sub> no es un componente deseado de los materiales de carga para uso en el procedimiento de esta invención, pero puede estar presente como gas diluyente. Los compuestos de azufre en cualquier forma son perjudiciales para la vida del catalizador y deben separarse de la mezcla de CO-H<sub>2</sub> y de cualquier gas diluyente.

La temperatura de reacción es adecuadamente desde 160° a 350°C, preferiblemente de 175°C a 275°C, y lo más preferiblemente de 185°C a 250°C. La presión total es, por ejemplo, de 1 a 100 atmósferas, preferiblemente de 3 a 35 atmósferas, y lo más preferiblemente de 10 a 20 atmósferas. Sorprendentemente, se ha encontrado que el empleo de presiones de al menos 3,4 atmósferas usando los catalizadores de bajo contenido de rutenio de la presente invención da como resultado actividades mayores que la alcanzable con mayores cantidades de rutenio a la misma presión.

La velocidad espacial horaria gaseosa basada en la cantidad total de alimentación es menor de 20.000 volúmenes de gas por volumen de catalizador por hora, preferiblemente de 100 a 5000 v/v/hora, prefiriéndose especialmente de 1000 a 2500 v/v/hora. Si se desea, puede emplearse gas de síntesis puro, o, alternativamente, puede añadirse un diluyente inerte, tal como nitrógeno, CO<sub>2</sub>,

metano, vapor de agua o similares. Tal como se usa aquí, la expresión "diluyente inerte" indica que el diluyente es no reactivo en las condiciones de reacción aquí descritas, o es un producto normal de reacción.

La reacción de gas de síntesis usando los catalizadores de esta invención puede tener lugar en un tipo de operación de lecho fijo, fluido o móvil.

La invención se describirá además con referencia al siguiente trabajo experimental. Todos los tantos por ciento son en tanto por ciento en peso, salvo si se indica otra cosa.

#### Ejemplo 1

Se ilustra por medio de la descripción que sigue la preparación del catalizador de la presente invención.

Se preparó un catalizador (denominado "catalizador A") impregnando 22,002 gramos de una alúmina gamma (Ketjen EC, obtenible comercialmente de Akzo Chemie) con 8,700 gramos de dicobalto octacarbonilo en tetrahidrofurano en una atmósfera exenta de oxígeno. La alúmina se trató con acetona y se calcinó a 300°C antes de la impregnación. El catalizador se cargó en un reactor en una caja de manipulación con guantes. Inicialmente, el catalizador se activó por calentamiento a 5°C por minuto en 1680 centímetros cúbicos por gramo por hora de hidrógeno hasta una temperatura de 185°C, temperatura a la que el catalizador se mantuvo durante una hora. El peso reducido de catalizador era 12 por ciento en peso de cobalto y 88 por ciento en peso de alúmina.

El catalizador se sometió a un experimento de síntesis de dos días en el que el catalizador se puso en contacto con hidrógeno y monóxido de carbono en una proporción de 1,85 a una temperatura de 185°C bajo una presión de un bar a un caudal de gas de síntesis de 1680 centímetros cúbicos por gramo de catalizador por hora el primer día, y después se sometió el catalizador a un experimento de síntesis el segundo día en las mismas condiciones, con excepción de que se usaron una temperatura de 195°C y una proporción de hidrógeno a monóxido de carbono de 1,5. Después, el catalizador se purgó en hidrógeno a 185°C y después se calentó a una velocidad de 1°C por minuto hasta una temperatura de 350°C, y se mantuvo a esa temperatura durante un periodo de una hora (el tratamiento hasta este punto se denomina "R350"). El catalizador se sometió después a otros dos días de síntesis a 185°C y 195°C, respectivamente, en las condiciones indicadas anteriormente, y después se purgó en hidrógeno, y se enfrió en nitrógeno hasta la temperatura ambiente. Estando aún en condiciones de temperatura ambiente, el catalizador se sometió a una dosis de 6 impulsos de una mezcla de aire/nitrógeno. A continuación, se efectuó la oxidación del catalizador en aire circulante por calentamiento a una temperatura de 1°C por minuto hasta que el catalizador llegó a 300°C, en la que se mantuvo durante un periodo de cinco horas y media. El catalizador se purgó después en nitrógeno y se enfrió. Finalmente, el catalizador se redujo una vez más por calentamiento a una velocidad de 1°C por minuto en hidrógeno hasta que se alcanzó una temperatura de 350°C, y después se mantuvo a esa temperatura durante cinco horas y media (el tra-

tamiento hasta este punto se denomina "ROR").

Con fines de comparación, un catalizador que contenía 20 por ciento en peso de cobalto, 0,5 por ciento en peso de rutenio y 1,0 por ciento en peso de  $\text{La}_2\text{O}_3$  (catalizador B) preparado impregnando alúmina gamma con nitrato de cobalto en lugar de cobalto carbonilo, y un tercer catalizador que contenía 25 por ciento en peso de cobalto, 0,5 por ciento en peso de rutenio y uno por ciento en peso de óxido de lantano (catalizador C) también impregnado usando nitrato de cobalto, en lugar de cobalto carbonilo, se ensayaron al mismo tiempo, y por lo tanto en condiciones idénticas al catalizador antedicho de cobalto carbonilo (catalizador A).

Los resultados de los ensayos anteriores hechos a 185°C y una proporción de hidrógeno a monóxido de carbono de 1,85 se indican en la Tabla I que sigue, mientras que los resultados de los ensayos hechos a 195°C a una proporción de hidrógeno a monóxido de carbono de 1,5, se indican en la Tabla I siguiente.

TABLA I

Catalizador	Velocidad de conversión de CO (cc/gramo de Co/hora)		Líquido de $\text{C}_5+$ (% en peso)	
	R350	ROR	R350	ROR
A	1230	1485	73	81
B	790	1190	80	79
C	690	960	81	-

Los resultados indicados en la Tabla I demuestran que el tratamiento ROR del catalizador de cobalto carbonilo (catalizador A) produce un catalizador que tiene una actividad (1485 centímetros cúbicos por gramo de cobalto por hora) que es mucho mayor que la de catalizadores con promotor (790 centímetros cúbicos por gramo de cobalto por hora para el catalizador B, y 690 centímetros cúbicos por gramo de cobalto por hora para el catalizador C). Además, el catalizador A de cobalto carbonilo activado tiene selectividad para la producción de líquido de hidrocarburo de  $\text{C}_5+$  comparable a la del catalizador de cobalto con promotor de rutenio.

TABLA II

Catalizador	Velocidad de conversión de CO (cc/gramo de Co/hora)		Líquido de $\text{C}_5+$ (% en peso)	
	R350	ROR	R350	ROR
A	1525	1730	67	73
B	1060	1415	80	72
C	860	1100	76	73

Observando los resultados de la Tabla II, se ve que el tratamiento ROR aumentó enormemente la actividad del catalizador de cobalto carbonilo (catalizador A), aportándole al mismo tiempo una selectividad de catalizador (73 por ciento en peso de  $\text{C}_5+$ ), comparable a la del catalizador B de cobalto con promotor (72 por ciento en peso de  $\text{C}_5+$ ) y al catalizador C (73 por ciento en peso de  $\text{C}_5+$ ). Así pues, las Tablas I y II demuestran

claramente que la combinación de un tratamiento de activación ROR de un catalizador de carbonilo sin promotor proporciona un catalizador de conversión de gas de síntesis que tiene una actividad de catalizador mucho mayor y una selectividad de catalizador comparable a las de catalizadores de cobalto con promotor que tienen una carga de cobalto mucho mayor.

#### Ejemplo 2

Este ejemplo demuestra el efecto de incorporar un promotor en el catalizador de cobalto carbonilo de la presente invención.

Se prepararon muestras de catalizador de cobalto carbonilo con promotor de rutenio impregnando un soporte de alúmina idéntico al usado en el ejemplo 1 con nitrato de lantano en acetona. El soporte impregnado se secó para separar el disolvente y después se calcinó durante dos horas a una temperatura de 300°C. A continuación, se añadió acetilacetato de rutenio en acetona y el catalizador se redujo en hidrógeno mientras se calentaba a una velocidad de 2°C por minuto hasta que se alcanzó una temperatura de 200°C. El catalizador se mantuvo después a 200°C durante dos horas. Hasta catalizador se denomina "catalizador D". Se prepararon muestras adicionales de catalizador (denominado "catalizador E") de un modo idéntico al catalizador D, excepto en que se omitió la operación de adición de nitrato de lantano.

Después de la reducción, la muestra de catalizador resultante se impregnó con dicobalto octacarbonilo en tetrahidrofurano, sin exposición al aire, y se almacenó en una caja manipuladora con guantes de atmósfera controlada. El catalizador se preparó para que contuviera 12 por ciento en peso de cobalto y 0,3 por ciento en peso de rutenio en estado reducido.

A continuación, se efectuaron medidas de sorción de hidrógeno en un aparato volumétrico estático, y para cada ensayo se colocaron muestras de 2 gramos en celdas de quimisorción en el interior de la caja de manipulación con guantes, y después las celdas se cerraron herméticamente y se transfirieron a la unidad de sorción. Los catalizadores se sometieron a vacío, y después se redujeron en hidrógeno a medida que eran calentados a 350°C, y se mantuvieron a esa temperatura durante una hora. Después de someterlas a vacío a 350°C, las muestras se enfriaron a temperatura ambiente para las medidas de sorción de hidrógeno. Se midieron las capacidades de sorción a 100-500 torr, y la capacidad de sorción total se estimó por extrapolación a presión cero.

Después de las medidas de capacidad de sorción de hidrógeno, los catalizadores se sometieron a vacío, y después se pasivaron por exposición al aire tres veces a 500 torr y después se oxidaron en aire circulante mientras se calentaban a 300°C a una velocidad de 1°C por minuto y se mantuvieron a esa temperatura durante un período de cinco horas y media. Finalmente, se redujeron de nuevo durante la noche a 350°C y se midieron de nuevo sus capacidades de sorción de hidrógeno.

Los resultados de los ensayos de sorción de hidrógeno y de dispersión de metal se indican en

la Tabla III que sigue:

TABLA III

Capacidad de sorción de hidrógeno (milimoles/gramo)

Catalizador	R350	ROR
A	0,242	0,112
D	0,234	0,169
E	0,231	0,190

Dispersión de metal H/(Co + Ru)

Catalizador	R350	ROR
A	0,29	0,13
D	0,27	0,22
E	0,27	0,20

Las medidas de capacidad de sorción de hidrógeno de los catalizadores en suspensión hechos con dicobalto octacarbonilo mostraron que sus dispersiones de metales eran alrededor de 30 por ciento después de una reducción suave. Esto es alrededor de 1,5-2,0 veces más elevado que con las dispersiones obtenidas impregnando nitrato de cobalto sobre el mismo soporte. La dispersión descendió después del tratamiento ROR, aunque las actividades de síntesis aumentaron. El aumento de actividad después del tratamiento ROR no fué causado por la mejor dispersión de metal, sino por un aumento en la frecuencia de renovación de los puntos de metales. En otras palabras, aumentó la actividad por punto de metal, lo que indica que el tratamiento ROR ha llevado el catalizador a su actividad más eficaz por unidad de peso de metal.

Se efectuaron ensayos de actividad después de una reducción y un tratamiento ROR similares, respectivamente. Una muestra de 0,5 gramos de cada catalizador se trató en 5.000 centímetros cúbicos por gramo por hora de hidrógeno circulante en el reactor antes de cada ensayo. Los ensayos de actividad se hicieron a presión atmosférica usando 1680 centímetros cúbicos por gramo por hora de flujo de gas de síntesis y 185°C, a una proporción de hidrógeno a monóxido de carbono de 1,85 durante un período de 10 a 20 horas de funcionamiento. También se hicieron ensayos de actividad a una temperatura de 195°C y una proporción de hidrógeno a monóxido de carbono de 1,5, a presión atmosférica y un caudal de gas de síntesis de 1680 centímetros cúbicos por gramo por hora, estando en marcha durante 35-45 horas. Después de los ensayos de actividad, los catalizadores se purgaron en hidrógeno durante una hora a 185°C para separar los hidrocarburos, antes de someterles a otro tratamiento de activación.

Los resultados se exponen en las Tablas IV y V que siguen:

TABLA IV

Catalizador	Velocidad de conversión de CO (cc/gramo de Co/hora)		Líquido de C <sub>5</sub> + (% en peso)	
	R350	ROR	R350	ROR
A	1230	1485	73	81
D	870	2050	79	80
E	1010	1905	67	79

TABLA V

Catalizador	Velocidad de conversión de CO (cc/gramo de Co/hora)		Líquido de C <sub>5</sub> + (% en peso)	
	R350	ROR	R350	ROR
A	1525	1730	67	73
D	1035	2170	70	72
E	1370	2030	62	71

Como se ve en la Tabla IV, la selectividad para C<sub>5</sub>+ a 185°C aumentó desde 73 a 81 por ciento para el catalizador (A) de cobalto sobre alúmina sin promotor, de 79 a 80 por ciento para el catalizador de cobalto con promotor de rutenio (D), y de 67 a 79 por ciento en peso para el catalizador (E) de cobalto con promotor de rutenio. Así pues, estos datos indican que la incorporación de rutenio, sólo o con lantano, proporciona una actividad de catalizador significativamente más alta usando el tratamiento de activación ROR, mientras que la selectividad del catalizador de cobalto sin promotor es comparable a la del catalizador de cobalto con promotor.

Igualmente, se observan resultados similares en la Tabla IV, en la que se alcanzaron selectividades comparables para hidrocarburos C<sub>5</sub>+, tanto para catalizadores con promotor como sin promotor. Sin embargo, la actividad del catalizador se mejoró de modo significativo usando el promotor de rutenio, sólo, o en combinación con lantano.

## Ejemplo 3

Este ejemplo demuestra el efecto de usar un soporte de sílice en lugar de un soporte de alúmina, en relación con el catalizador de cobalto carbonilo de la presente invención.

Se preparó un catalizador del mismo modo que el "Catalizador D", como se describe en el ejemplo 2, con excepción de que se empleó un soporte de sílice fluido (disponible en el comercio como Ketjen F5) en lugar de alúmina fluida. Unas muestras de este catalizador ("Catalizador F") se sometieron a ensayos de actividad del mismo modo que el descrito en el Ejemplo 2 para el catalizador D, a 185°C y una proporción de hidrógeno a monóxido de carbono de 1,85, resultados que se exponen en la Tabla VI que sigue, mientras que los resultados de ensayos hechos a 195°C y una proporción de hidrógeno a monóxido de carbono de 1,5 se indican en la Tabla VII que sigue:

TABLA VI

Catalizador	Velocidad de conversión de CO (cc/gramo de Co/hora)		Líquido de C <sub>5</sub> + (% en peso)	
	R350	ROR	R350	ROR
D	870	2050	79	80
F	1074	2285	62	84

Los resultados indicados en la Tabla VI muestran que el uso de un soporte de sílice aporta una velocidad de conversión más alta que la alcanzada con alúmina, pero con menor selectividad para C<sub>5</sub>+. Sin embargo, la selectividad para C<sub>5</sub>+ mejora mucho con el tratamiento ROR.

TABLA VII

Catalizador	Velocidad de conversión de CO (cc/gramo de Co/hora)		Líquido de C <sub>5</sub> + (% en peso)	
	R350	ROR	R350	ROR
D	1035	2170	70	72
F	1455	2730	60	70

Examinando los resultados de la Tabla VII, se ve una vez más que el catalizador de carbonilo sobre sílice es más activo que el carbonilo sobre alúmina, pero a costa de la selectividad. Sin embargo, el uso de un tratamiento ROR aumenta mucho la selectividad del catalizador sobre soporte de sílice.

## Ejemplo 4

La preparación de los catalizadores usados en los experimentos siguientes se ilustra por medio de la siguiente descripción de la preparación del catalizador que contiene 0,05 por ciento en peso de rutenio. El soporte eran 70 gramos de extruido de alúmina gamma (Ketjen CK-300 disponible en el comercio de la Akzo Chemie) que se había molido y tamizado a un tamaño de malla de 0,589 a 1,168 mm, y calentado en aire a 750°C durante 16 horas. Unas porciones separadas que comprendían 0,1680 gramos de acetilacetato de rutenio, 2,336 gramos de nitrato de lantano, [La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 6H<sub>2</sub>O] y 87,563 gramos de nitrato de cobalto, [Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 6H<sub>2</sub>O], se disolvieron en 181 centímetros cúbicos de acetona. La disolución se dividió en tres partes iguales y la alúmina se puso en contacto con la primera porción de la disolución de catalizador con agitación. El disolvente se separó de la alúmina impregnada en un evaporador giratorio a 40°C. El material seco se calcinó después en aire a 300°C durante dos horas. El catalizador calcinado se impregnó después con la segunda porción de la disolución de catalizador y se repitieron las operaciones de secado y calcinación. El catalizador calcinado se impregnó, secó y calcinó después como antes por tercera vez. El análisis del catalizador daba 20,00 por ciento en peso de cobalto, 1,00 por ciento en peso de óxido de lantano, 0,05 por ciento en peso de rutenio, y el resto alúmina.

Una muestra del catalizador (C) se reduce en 4800 centímetros cúbicos por gramo por hora de hidrógeno, calentando al mismo tiempo a la velocidad de 1°C por minuto hasta una temperatura de 350°C durante un período de quince horas. Una segunda muestra (H) se reduce haciendo pasar 4800 centímetros cúbicos por gramo por hora de hidrógeno sobre la muestra de catalizador, calentando al mismo tiempo a una temperatura de 1°C por minuto hasta una temperatura de 350°C, y después la temperatura se mantiene durante quince horas. A continuación, el catalizador reducido se somete a pasivación, y después se oxida en aire a 300°C durante dieciséis horas. El catalizador oxidado se reduce después otra vez haciendo

fluir 4800 centímetros cúbicos por gramo por hora de hidrógeno, calentando al mismo tiempo a la velocidad de 1°C por minuto hasta que la temperatura llegó a 350°C, y después se mantuvo durante quince horas.

Los procedimientos anteriores de preparación y activación se repitieron, con la excepción de que el contenido de rutenio se varió para dar muestras de catalizador que contenían 0,10, 0,50 y 1,00 por ciento en peso de rutenio.

Al mismo tiempo, y con fines comparativos, se preparó un catalizador sustancialmente idéntico al catalizador anterior, salvo en que se omitió el rutenio. El catalizador exento de rutenio se preparó utilizando un extruído de alúmina gamma (Ketjen C-300) que se había molido y tamizado a un tamaño de malla de 0,420 a 1,190 mm y calcinado a 750°C. Se preparó una disolución de impregnación disolviendo 1,59 gramos de nitrato de lantano,  $[La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O]$  y 59,28 gramos de nitrato de cobalto,  $[Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ , en 120 centímetros cúbicos de acetona. La disolución de impregnación se dividió en tres partes iguales, y 47,40 gramos del soporte de alúmina se saturaron con la primera porción de la disolución de impregnación. El disolvente se separó en un evaporador giratorio a 40°C, y después se calcinó en aire a 300°C durante dos horas. La segunda porción de la disolución de impregnación se añade al catalizador calcinado, se hace vacío hasta sequedad a 40°C durante una hora y después se calcina a 300°C en aire durante dos horas. La tercera porción de la disolución de catalizador, y de nuevo el catalizador se somete al vacío hasta sequedad a 40°C durante una hora y se calcina a 300°C en aire durante dos horas. A continuación, se someten muestras separadas del catalizador impregnado a activación como se ha descrito previamente en relación con el catalizador que contiene rutenio utilizando los tratamientos de activación de tipo G-H.

Se efectuó una serie de ensayos para evaluar el efecto de pequeñas cantidades de rutenio en comparación con cobalto en la actividad del catalizador en la conversión de gas de síntesis en hidrocarburos. En cada ensayo, se hizo pasar las de síntesis que contenía 35 por ciento en peso de monóxido de carbono y 65 por ciento en peso de hidrógeno, sobre la muestra de catalizador, bajo una presión de 1 atmósfera. Los catalizadores activados usando los procedimientos G y H se ensayaron usando 1680 centímetros cúbicos de gas de síntesis por gramo de catalizador por hora.

Los resultados de los ensayos se indican en la Tabla VIII que sigue:

TABLA VIII

A	B	C	D	E	
				R350 (G)	ROR (H)
1	0,0	-	-	382	476
2	0,05	400	693	780	968
3	0,10	200	346	879	1093
4	0,50	40	69	1034	1415
5	1,00	20	35	930	1286

siendo

A Ensayo n°

B (% en peso)

C (peso)

D (Molar)

E 195° Velocidad de conversión de CO (cc/gramo de metal/hora)

Como puede verse de los resultados de la Tabla VIII (Ensayos Nos. 2-5), el uso de rutenio mejoraba significativamente la actividad del catalizador en comparación con los ensayos en los que no había presente rutenio (Ensayo n° 1). Además, es de importancia particular el hecho de que incluso cuando la proporción molar Co/Ru excedía de 200/1, concretamente en los Ensayos 2 y 3, la actividad del catalizador aumentaba más del 100 por ciento con respecto a la existente en ausencia de rutenio.

La activación ROR produjo catalizadores que eran 24-34 por ciento más activos que los catalizadores correspondientes que se redujeron sólo una vez.

Ejemplo 5

El ejemplo que sigue demuestra la mejor actividad de los catalizadores activados usando el procedimiento de la presente invención preparados por precipitación.

Se prepara un catalizador por precipitación de una disolución acuosa que contiene 20 por ciento en peso de cobalto, 1 por ciento en peso de óxido de lantano, variándose la cantidad de rutenio por el procedimiento descrito en la patente US. n° 4.088.671, EN EL que 125,8 gramos de nitrato de cobalto,  $[Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ , 1,32 gramos de cloruro de rutenio,  $[RuCl_3]$ , y 3,38 gramos de nitrato de lantano,  $[La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O]$  se disolvieron en 1300 centímetros cúbicos de agua destilada. Se preparó una segunda disolución disolviendo 85,5 gramos de  $K_2CO_3$  en 1300 centímetros cúbicos de agua destilada. Las dos disoluciones se calentaron por separado hasta ebullición, y después ambas disoluciones se añadieron rápidamente con agitación vigorosa a 500 centímetros cúbicos de agua destilada hirviendo, e inmediatamente después se añadieron y mezclaron 100 gramos de alúmina gamma de malla de 149 micras de abertura con agitación, y la agitación se continuó durante 10 minutos. El  $K_2CO_3$  coprecipita los metales en forma de carbonatos sobre el soporte de alúmina. La mezcla resultante se filtró rápidamente y el precipitado se lavó con agua destilada hasta que no hubo evidencia ninguna de que quedase potasio ni nitratos. El precipitado se secó después a 120°C durante 16 horas y después se calcinó a 350°C durante 16 horas en aire. El catalizador se dividió en porciones separadas, reduciéndose la primera porción (I) haciendo pasar hidrógeno sobre el catalizador a la velocidad de 840 centímetros cúbicos por hora, calentando al mismo tiempo a la velocidad de 1°C por minuto hasta que el catalizador alcanzó 350°C, temperatura a la que el catalizador se mantiene durante seis horas. Una porción separada del catalizador (J) se reduce en hidrógeno que fluye el caudal de 3500 centímetros cúbicos por gramo por hora mientras se calienta a

110°C a la velocidad de 10°C por minuto. El catalizador se mantuvo a 110°C durante un período de una hora y después se calentó a 200°C a la velocidad de 0,5 por minuto, se mantuvo durante dos horas, y después se calentó a 350°C a la velocidad de 1°C por minuto y se mantuvo a 350°C durante 10 horas. A continuación, se efectúa la pasivación del catalizador en aire circulante, y después el catalizador se reduce otra vez haciendo pasar hidrógeno a un caudal de 840 centímetros cúbicos por gramo por hora mientras se calienta a una velocidad de 1°C por minuto, hasta que se alcanza la temperatura de 350°C, y después se mantiene a esa temperatura durante seis horas.

Los catalizadores precipitados resultantes se ensayaron después para determinar su actividad por contacto con gas de síntesis que contenía 2 partes de monóxido de carbono y 3 partes de hidrógeno en base molar a una temperatura de 195°C a 1 atmósfera de presión total, a un caudal de gas de síntesis de 1680 cc/g/h.

Los resultados se indican en la Tabla IX que sigue:

TABLA IX

A	B	C	D		E	
			D <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	R350 (I)	ROR (J)
1	20	0,0	-	-	210	318
2	20	0,05	400	693	305	414
3	20	0,15	113	231	382	538
4	20	0,50	40	69	563	936
5	20	1,00	20	69	499	477

siendo

A Ensayo n°

B Co (% en peso)

C Ru (% en peso)

D Proporción Co/Ru

D<sub>1</sub> peso

D<sub>2</sub> Molar

E Velocidad de conversión de CO (cc/g metal/h)

Los resultados expuestos en la Tabla IX demuestran que todos los casos menos uno el uso del tratamiento ROR mejoró la actividad del catalizador. En los ensayos en los que la cantidad de rutenio excedía de alrededor de 0,5 por ciento en peso, hubo una disminución de 4 %.

Ejemplo 6

Una porción de 20,78 gramos de alúmina gamma Ketjen 000-1:5E se calcinó 2 horas a 600°C, y después se molió y se tamizó a partículas de malla de 0,841 a 0,420 mm de abertura. Se impregnó con 12,34 gramos de hexahidrato de nitrato de cobalto más 3,68 gramos de hexahidrato de nitrato de cerio (III) disuelto en 24 mililitros de agua destilada.

El catalizador impregnado se secó durante 2 horas a 120°C y después se calentó en un flujo de

200 cc/minuto de aire seco a 1°C/minuto hasta 300°C, y se mantuvo a esa temperatura durante 2 horas antes de enfriarlo y almacenarlo. Este catalizador se denomina Catalizador K.

Se preparó un catalizador de un modo idéntico, con los mismos pesos de alúmina, nitrato de cerio y agua, pero con 12,33 gramos de hexahidrato de nitrato de níquel en lugar de nitrato de cobalto. Este catalizador se denomina Catalizador L.

Los catalizadores se ensayaron en la conversión de gas de síntesis después de su activación por los procedimientos G (reducción a 350°C) ó H (tratamiento ROR de la presente invención, que es reducción a 350°C, oxidación a 300°C, y reducción de nuevo a 350°C). Los resultados obtenidos a 195°C, una proporción molar de hidrógeno a monóxido de carbono de 1,5 y presión atmosférica, se indican en la Tabla X que sigue:

TABLA X

A	B	C	D	
			R350	ROR
K	10 (Co)	6	650	988
L	10 (Ni)	6	51	90

siendo:

A Catalizador

B % en peso de metal

C % en peso de Cerio

D Velocidad de conversión de CO (cc/g de metal/h)

Los resultados muestran que la activación ROR mejora también la actividad de los catalizadores preparados por impregnación acuosa, y que es eficaz para el níquel, así como para el cobalto.

Ejemplo 7

Tres de los catalizadores de cobalto con promotor de rutenio descritos en el Ejemplo 4 se ensayaron también para la hidrogenolisis de etano después de los procedimientos de activación G (R350) y H (ROR) del Ejemplo 4. Las conversiones en metano se midieron a 225°C, una proporción molar de hidrógeno a etano de 10, y presión atmosférica. Los resultados se indican en la Tabla XI siguiente:

TABLA XI

Ensayo No.	% Co	%Ru	A	
			R350 (F)	ROR (G)
1	20	0,05	16,2	24,8
2	20	0,10	18,8	29,6
3	20	0,50	63,3	71,2

siendo:

A Velocidad de conversión de etano (cc/g metal/h)

Los resultados de la Tabla XI muestra que la activación ROR mejora también la actividad de los catalizadores para la hidrogenolisis de etano.

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar un catalizador con soporte activado, que comprende depositar un precursor de cobalto o níquel sobre un soporte de óxido refractario por impregnación o precipitación para formar un catalizador sobre soporte, y activar dicho catalizador soportado sometiendo dicho catalizador soportado a las operaciones sucesivas de (i) reducción en hidrógeno gaseoso, (ii) oxidación en un gas que contiene oxígeno y (iii) reducción en hidrógeno gaseoso, efectuándose las operaciones (i), (ii) y (iii) a una temperatura de 100°C a 450°C.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que se usa un precursor de cobalto.

3. Un procedimiento según la reivindicación 2, en el que el precursor de cobalto es un compuesto de cobalto carbonilo.

4. Un procedimiento según las reivindicaciones 1-3, en el que el soporte de óxido de metal refractario es alúmina o sílice.

5. Un procedimiento según la reivindicación 4, en el que el soporte de óxido de metal refractario es alúmina, preferiblemente alúmina gamma o eta.

6. Un procedimiento según las reivindicaciones 1-5, en el que el precursor de cobalto se deposita sobre el soporte impregnando dicho soporte

con una disolución de la impregnación orgánica no acuosa.

7. Un procedimiento según la reivindicación 6, en el que la disolución de impregnación orgánica no acuosa es acetona o tetrahidrofurano.

8. Un procedimiento según las reivindicaciones 1-7, en el que un precursor de rutenio se deposita sobre el soporte, preferiblemente en una cantidad de 0,05 a 0,50 por ciento en peso del soporte.

9. Un procedimiento según las reivindicaciones 1-8, en el que se deposita sobre el soporte un óxido de lantano, manganeso o un metal del grupo IIIB o IVB.

10. Un procedimiento según las reivindicaciones 1-9, en el que la primera operación de reducción se efectúa a una temperatura entre 200° y 450°C, la operación de oxidación se efectúa a una temperatura entre 100° y 400°C, y la segunda operación de reducción se lleva a cabo a una temperatura entre 200° y 450°C.

11. Un procedimiento de conversión de gas de síntesis en un producto que contiene hidrocarburos líquidos, que comprende poner en contacto gas de síntesis que comprende hidrógeno o monóxido de carbono en condiciones de conversión de gas de síntesis, con el catalizador soportado activado preparado por el procedimiento según las reivindicaciones 1-10.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65