

CARACTERIZACION DE CATALIZADORES DE HIDROTRATAMIENTO  
DEL TIPO  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,

MEDIANTE EL USO DE UNA REACCION SONDA

YANIRA PERDOMO, ARNEADO ARTEAGA, JORGE SANCHEZ,  
GEOMAR ARTEAGA y EDUARDO CHOREN

Laboratorio de Superficies  
Facultad de Ingeniería  
Universidad del Zulia  
Apartado 526  
Maracaibo, Venezuela

RESUMEN

En este trabajo se estudió la hidrogenólisis del metilmercaptano utilizando la técnica de pulso como posible método de caracterización de catalizadores de hidrotreatmento del tipo  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Las experiencias se realizaron sobre un catalizador industrial de HDS y sobre una serie de catalizadores preparados en el laboratorio ( $r = \text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$  entre 0 y 1). Los catalizadores fueron activados con una mezcla de  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$  (15% v/v) durante 2 h, y la reacción se realizó en un microreactor a 300 °C y presión atmosférica. Con el catalizador industrial se estudió la influencia de la temperatura de activación (de 400 a 800 °C) para la reacción de HDS del metilmercaptano. Se observó un ligero aumento de la actividad para la HDS entre 400 y 530 °C, pero ésta disminuyó drásticamente cuando la temperatura de activación se aumentó hasta 800 °C. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por otros investigadores que estudiaron la actividad del catalizador para la HDS del tiofeno en condiciones de operación similares a las usadas en un reactor industrial. La serie de catalizadores preparados en el laboratorio, se activó a 400 °C. Una curva tipo volcán fue obtenida cuando se representó la conversión para la HDS del metilmercaptano contra la relación atómica  $r$ , con un máximo de actividad para  $r=0.2-0.3$ . A muy bajo contenido de cobalto ( $r = 0.022$ ) se encontró una fuerte disminución de la actividad. La influencia del contenido de cobalto sobre la reacción de hidrogenólisis del metilmercaptano es similar a la observada por diferentes investigadores para la hidrogenólisis del tiofeno estudiada en diferentes condiciones experimentales sobre catalizadores de CoMo y NiMo soportados y no soportados. De nuestros resultados podemos concluir que la reacción de HDS del metilmercaptano puede ser utilizada como una reacción sonda para la caracterización de catalizadores  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

ABSTRACT

Methylmercaptan hydrogenolysis carried out by a pulse technique was used to characterize  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  hydrotreating catalysts and a serie of alumina-supported catalysts prepared in the laboratory ( $r=\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$  between 0 and 1) were used in this study. The catalysts

were activated with a  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$  mixture (15% v/v) for 2 h, and the reaction was carried out in a microreactor at 300 °C and atmospheric pressure. The effect of the activation temperature (from 400 to 800 °C) on the HDS activity of methylmercaptan was studied on the industrial catalyst. The HDS activity increased slightly between 400 and 530 °C, and then decreased strongly when the activation temperature increased to 800 °C. This behaviour is similar to that obtained by other investigators on thiophene HDS carried out at industrial conditions. The catalysts prepared in the laboratory were activated at 400 °C. A volcano type curve was obtained in a graph of HDS conversion of methylmercaptan versus the atomic ratio  $r = \text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$ . The maximum is observed for  $r$  between 0.2 to 0.3. At  $r = 0.022$ , the HDS decreased strongly. This volcano type curve has been observed by other investigators for thiophene hydrogenolysis on supported and unsupported CoMo and NiMo catalysts. All these results show that methylmercaptan HDS can be used as a probe reaction to characterize  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts.

INTRODUCCION

Entre los catalizadores sólidos heterogéneos altamente dispersos, se encuentran los de  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  usados en los procesos de hidrosulfuración. En su estado sulfurado y en presencia de hidrógeno, estos catalizadores resultan eficientes para eliminar el azufre de las moléculas orgánicas contenidas en las cargas petroleras. El proceso de HDS utilizado industrialmente en las refinerías satisface los objetivos y aplicaciones para los cuales fue creado: evitar el envenenamiento de los catalizadores utilizados en los procesos de craqueo y reformado catalítico, reducir la corrosión de los equipos y disminuir la contaminación debida al dióxido de azufre producido por la combustión de los compuestos sulfurados presentes en los cortes petroleros.

El estudio de la estructura de estos catalizadores mantiene en continuo reto a los investigadores, debido a la complejidad que adquieren en su estructura y textura luego de ser elaborado. De los métodos utilizados en la caracterización de catalizadores de HDS, las técnicas físico-químicas sólo han dado un buen entendimiento de lo que ocurre en la complicada vida del catalizador

real, pero las investigaciones realizadas en este sentido no han permitido obtener una correlación general entre la propiedad físico-química estudiada y la actividad catalítica.

En este trabajo se estudió la hidrogenólisis del metilmercaptano utilizando la técnica de pulso como posible método de caracterización de catalizadores de hidrot ratamiento del tipo  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Se realizaron experiencias para estudiar la influencia de la temperatura de activación sobre la actividad para la HDS del metilmercaptano y la sensibilidad de esta reacción a las variaciones del contenido de cobalto en los catalizadores.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Catalizadores

Se empleó un catalizador comercial de  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  suministrado por PROCATALYSE, bajo la denominación de HR-306. Los estrudados de 1 a 2 mm de diámetro, fueron molidos y tamizados para obtener tamaños entre 0.1 y 0.2 mm de diámetro. La composición química determinada por absorción atómica fue de 2.9 % de CoO y 13.8% de MoO<sub>3</sub> (1).

Una serie de catalizadores de  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  fueron preparados por impregnación del soporte (alúmina Rhône-Poulenc, G.F.S.C., de área superficial 220 m<sup>2</sup>/g y un volumen de poro de 0.5 cm<sup>3</sup>/g (1)) en dos etapas. La primera impregnación se realizó con una solución de heptamolibdato de amonio (13 % MoO<sub>3</sub> en peso) y para la segunda se utilizaron soluciones de nitrato de cobalto de composición variable (0 a 29% CoO en peso). Los detalles de la preparación son los mismos indicados en la referencia [2]. Se obtuvieron los catalizadores con una concentración constante de Mo y variable en Co. Los contenidos de cobalto y molibdeno serán expresados en el texto en función de la fracción atómica como  $r = \text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$ , tal como se muestra en la tabla 1. Adicionalmente, se prepararon dos catalizadores de  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (2.52% y 6.74 % CoO en peso), con contenidos de cobalto semejantes a los de los catalizadores con r igual a 0.2 y 0.4, de la serie de  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### Gases y Reactivos

Se utilizaron los siguientes gases: He (99,995%), H<sub>2</sub>S (CP 99,5%), CH<sub>3</sub>SH (CP 99,5%), y etano (CP 99%) suministrado por Matheson. Aire y nitrógeno suministrados por G.I.V., fueron pasados por una trampa de zeolitas para eliminar la humedad. Etileno (99,5%) suministrado por Linde. El hidrógeno utilizado fue producido por un generador Elhygen Mark V, marca LDC/Milton Roy.

Se utilizaron como reactivos sulfuro de dimetilo (99%), etilmercaptano (99%) y disulfuro de carbono (todos Baker).

### Activación y medidas catalíticas

La activación de los catalizadores se llevó a cabo en un microreactor de cuarzo, usando una mezcla sulfurante de 15% v/v de H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> (35 ml/min), durante 2h, a temperaturas comprendidas entre 400 y 800 °C, y presión atmosférica. Antes de la activación, la carga de 50 mg del catalizador fue purgada primero con nitrógeno (30 ml/min) a 180 °C durante 2h. Las muestras fueron posteriormente enfriadas en flujo de helio por dos horas.

La actividad catalítica para la HDS del metilmercaptano fue determinada a 300 °C y presión atmosférica, utilizando el método de pulso. Sobre el catalizador activado se envían pulsos de metilmercaptano en un flujo de 30 ml/min de He con una válvula de inyección provista de un lazo de 0.202 cm<sup>3</sup> previamente calibrado (0.185 cm<sup>3</sup> PTN). A la salida del reactor los productos fueron retenidos en una trampa de Chromosorb, sumergida en nitrógeno líquido, durante 50 min y luego por calentamiento rápido con un baño a 150 °C fueron evaporados y analizados por Cromatografía en fase gaseosa. Para mayores detalles, ver referencia [2].

La actividad para la hidrodesulfuración fue definida en función de la conversión de metilmercaptano a moléculas desulfuradas.

## RESULTADOS EXPERIMENTALES

### Area Superficial

Las áreas superficiales B.E.T. de los catalizadores preparados en el Laboratorio, en su forma oxidada, aparecen en la Tabla 1. El área superficial parece

TABLA No. 1

AREAS SUPERFICIALES B.E.T. DE LOS CATALIZADORES EN SU FORMA OXIDADA.

Fracción Atómica $r = \text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$	Humedad %	Contenidos de metales, % peso		Area B.E.T.	
		MoO <sub>3</sub>	CoO	m <sup>2</sup> /gcat	m <sup>2</sup> /gAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.3	0	0	-	200
0	11.3	13	0	191	220
0.2	4.4	12.7	2.5	185	218
0.3	2.7	12.5	4.2	179	215
0.4	4.4	12.2	6.3	183	224
0.5	3.1	11.8	9.2	187	237
0.6	5.7	11.3	13.2	167	221
0.8	4.7	9.2	29.0	130	210
1.0	6.6	-	2.5	209	214
1.0	3.7	-	6.7	186	200
0.3*	-	13.8	2.9	194	-

\* Catalizador industrial HR-306

disminuir a medida que aumenta el contenido de metal en el catalizador. Sin embargo, el área específica por gramo de alúmina, mostrada en la misma tabla, indica que el área se mantiene aproximadamente constante alrededor de  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  en todos los catalizadores. El área superficial B.E.T. del catalizador industrial HR-306 es de  $194 \text{ m}^2/\text{g}$  [1].

#### Observaciones Preliminares

Un experimento en blanco se llevó a cabo utilizando vidrio molido (60/80 mallas), en ausencia de catalizador. Se enviaron pulsos de metilmercaptano (MM) a la temperatura de reacción ( $300^\circ\text{C}$ ). La descomposición del MM, o alguna otra reacción catalizada por el relleno de vidrio fue despreciable en comparación con las reacciones sobre los catalizadores sulfurados.

#### Distribución de Productos

En la figura 1 se muestra la distribución de productos de la reacción del metilmercaptano sobre el catalizador industrial HR-306, en una corrida de 7 pulsos. En esta experiencia, se utilizó una muestra fresca de 50 mg de catalizador, activada a  $400^\circ\text{C}$  durante 2 h con la mezcla  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ . Entre los productos obtenidos se encontraron: metano, etileno, sulfuro de hidrógeno, dimetilsulfuro y etanotiol, junto con metilmercaptano que no reaccionó. Se observaron además trazas de etano. En la figura puede verse la tendencia general de los productos generados en esa reacción. A partir del cuarto pulso la conversión tiende a estabilizarse y la cantidad de cada producto obtenido permanece prácticamente constante.

En la figura 2 se muestra la distribución de productos cuando sobre el catalizador HR-306, activado a  $400^\circ\text{C}$ , se alternan pulsos de metilmercaptano y de hidrógeno. Los resultados muestran que la conversión y distribución de productos para los pulsos de metilmercaptano son análogas a las mostradas en la figura 1, en la cual los pulsos de metilmercaptano se enviaron en ausencia de hidrógeno. Los productos obtenidos cuando se enviaron pulsos de hidrógeno (metano, etileno, sulfuro de hidrógeno y metilmercaptano), no son mostrados en la figura, debido a las pequeñas cantidades obtenidas. Estos se forman por la reacción del hidrógeno con las especies que quedan adsorbidas en el catalizador después de enviar los pulsos de metilmercaptano.

#### Actividad Catalítica

La influencia de la temperatura de activación sobre la conversión de HDS del MM se muestra en la figura 3. La conversión de HDS se expresa en función de la formación de metano, etileno y etanotiol. En esta figura se observa un leve aumento de la conversión HDS entre  $400$  y  $530^\circ\text{C}$ , con un máximo a  $530^\circ\text{C}$ , seguida por una disminución drástica a temperaturas de activación superiores.

La influencia de la fracción atómica de Co sobre la actividad para la HDS se puede observar en la figura 4.

#### DISTRIBUCION DE PRODUCTOS DE LA REACCION DEL METILMERCAPTANO POR PULSOS

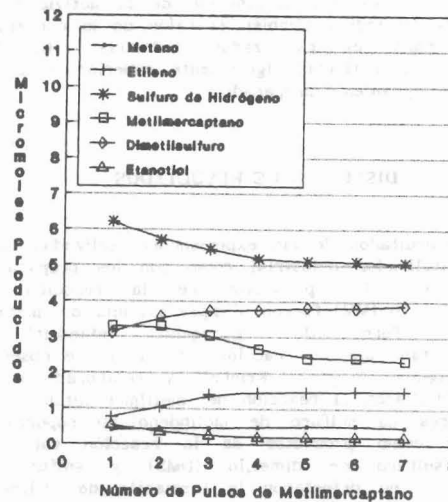


Figura 1. Catalizador HR-306 activado a  $400^\circ\text{C}$ . Temperatura de reacción  $300^\circ\text{C}$

#### DISTRIBUCION DE PRODUCTOS ALTERNANDO PULSOS DE METILMERCAPTANO-HIDROGENO

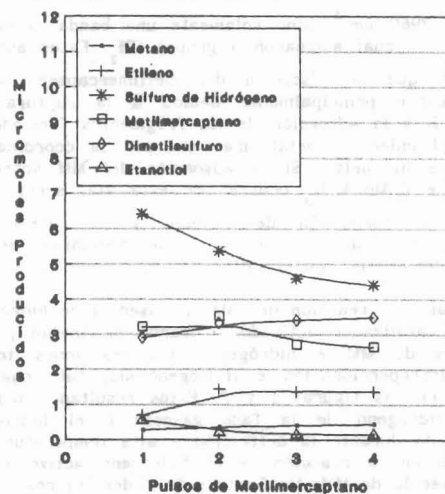


Figura 2. Catalizador HR-306 activado a  $400^\circ\text{C}$ . Temperatura de reacción  $300^\circ\text{C}$ .

En esta figura se observa claramente el efecto sinérgico del cobalto sobre la actividad para la reacción de HDS. Se obtuvo una curva tipo volcán con un máximo en la conversión de HDS para una fracción atómica  $r$  entre 0.2 y 0.3. A muy bajo contenido de cobalto ( $r = 0.022$ ) se observa una disminución de la actividad. En esta figura se indica también el valor de la conversión obtenida para el catalizador industrial (HR-306), mostrando una actividad ligeramente superior a la del catalizador equivalente preparado.

## DISCUSION DE RESULTADOS

Los resultados de las experiencias realizadas tanto con el catalizador industrial como con los preparados, muestran que los productos de la reacción del metilmercaptano (MM) fueron siempre los mismos: metano, etileno, sulfuro de hidrógeno, etanotiol y metilmercaptano que no reaccionó, tal como se observan en las figuras 1 y 2. Kemball y colaboradores [3] quienes estudiaron la reacción del metilmercaptano sobre catalizadores de sulfuro de molibdeno no soportados, obtuvieron como productos de la reacción solamente metano, sulfuro de dimetilo (DMS) y sulfuro de hidrógeno, y no detectaron la formación de etileno y etanotiol. Ellos trabajaron con un sistema estático, tanto en presencia como en ausencia de hidrógeno a temperaturas entre 230 y 270 °C. Tal vez, el hecho de que nuestros catalizadores son soportados podría explicar la formación de etileno y etanotiol. La alúmina en los catalizadores soportados además de permitir una mayor dispersión del metal, también participa en la reacción de descomposición del metilmercaptano [2]. Posiblemente, debido a las diferencias estructurales que pueden existir entre el  $\text{MoS}_2$  soportado y el no soportado, la forma de adsorción de la molécula de MM sea diferente en ambos sistemas. Blyholder y colaboradores [4,5] estudiaron la adsorción de MM en superficies de Ni soportadas sobre sílice, usando espectroscopía de infrarrojo (IR), no observando bandas asimétricas  $\text{CH}_3$  cerca de  $2960 \text{ cm}^{-1}$ , sino solamente una banda cerca de  $2910 \text{ cm}^{-1}$  la cual asignaron a grupos  $\text{CH}_2$ . Estos autores sugirieron que la adsorción del metilmercaptano sobre níquel ocurre principalmente debido a la ruptura del enlace C-H y la adsorción de los fragmentos formados a través del enlace C-metal, más que por la coordinación del azufre al metal. Si la adsorción del MM sobre el sistema de  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ocurre por esta vía, sería fácil predecir la formación de etileno, y la subsecuente aparición de etanotiol, el cual se formaría de la reacción del etileno con el sulfuro de hidrógeno.

Durante la reacción del MM en ausencia de hidrógeno sobre el catalizador activado y cuando se envían pulsos alternados de MM e hidrógeno, dos reacciones toman lugar: Disproporcionación e Hidrogenólisis, tal como se observan en las figuras 1 y 2. Estos resultados indican que el hidrógeno de la fase gaseosa o el hidrógeno quimisorbido durante la activación a alta temperatura no participan en la reacción, y el hidrógeno activo es el de la molécula de MM. Mc Carty y Schrader [6] realizando estudios para la HDS de tiofeno, concluyeron que el hidrógeno activo que participa en la reacción de HDS es

el de la molécula tiofénica más que el hidrógeno proveniente de la alimentación. Además Kieran y Kemball [7] establecieron que para la HDS de etanotiol (EM) sobre catalizadores no soportados de  $\text{MoS}_2$ , la mayor parte del hidrógeno superficial es producto de la adsorción disociativa del etanotiol, más que de la quimisorción directa del hidrógeno o deuterio de la fase gaseosa.

En la figura 3 se observa que la actividad del catalizador industrial aumenta ligeramente cuando la temperatura de activación se eleva de 400 a 530 °C y luego disminuye con el incremento hasta 800 °C. Esta variación de la actividad de HDS en función de la temperatura de activación es similar a la encontrada por Prada [8] y por el grupo de Topsoe [9,10] quienes estudiaron exhaustivamente la influencia de tal variable sobre las propiedades catalíticas y físico-químicas del catalizador  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Prada estudió la reacción de HDS del tiofeno a 234 °C y 30 bar de presión, sobre el mismo catalizador industrial HR-306 utilizado en el presente trabajo. La variación de la actividad para el catalizador HR-306 en la reacción de HDS del MM observada en nuestros resultados, puede ser explicado sobre la base de los cambios en la estructura y composición de las especies soportadas de Co y Mo observadas por estos autores [8,9, 10], entre las cuales se pueden mencionar:

- i) La concentración de átomos de Co en la fase  $\text{CoMoS}$  aumenta ligeramente cuando la temperatura de activación pasa de 400 a 530 °C, y disminuye a temperaturas superiores a 530 °C.
- ii) La concentración de iones  $\text{Co}^{2+}$  situados en las capas sub-superficiales de la alúmina disminuyen progresivamente con el aumento de la temperatura de sulfuración.
- iii) A temperaturas de sulfuración mayores que 530 °C, la concentración de especies  $\text{Co}_9\text{S}_8$  y  $\text{CoS}_{1-x}$  aumenta fuertemente.
- iv) La dispersión de las especies tipo  $\text{MoS}_2$  disminuye fuertemente con el aumento de la temperatura de sulfuración, debido al aumento en el tamaño de los cristalitas de  $\text{MoS}_2$ .
- v) El área superficial del soporte disminuye, debido a la sinterización a temperaturas de sulfuración tan altas como 800 °C.

La figura 4 muestra una curva tipo volcán cuando se representa la conversión para la HDS del MM contra la fracción atómica  $r = \text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$ , con un máximo de sinergia para  $r = 0.2-0.3$ . La influencia del contenido de cobalto en la actividad catalítica para la hidrogenólisis del metilmercaptano es similar a la observada por diferentes investigadores para la HDS del tiofeno a diferentes condiciones experimentales sobre catalizadores de CoMo y NiMo soportados y no soportados [11, 12, 13].

A muy bajos contenidos de cobalto ( $r = 0.022$ ) se encontró una disminución de la actividad catalítica en



relación al catalizador de  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Un resultado semejante fue encontrado por el grupo de Delmon, (14,15) cuando realizaron medidas de actividad catalítica para la HDS del tiofeno y la hidrogenación (HYD) del ciclohexeno, trabajando en condiciones similares a las industriales. (300 °C y 30 bar de presión) sobre catalizadores no soportados de sulfuro de cobalto y molibdeno preparados por comaceración. Las curvas de actividad catalítica para las reacciones de HDS y HYD mostraron una disminución en la actividad a muy bajos contenidos de cobalto ( $r = 0.02$ ). Los catalizadores fueron caracterizados mediante difracción de rayos X, EPR, XPS y medidas de susceptibilidad magnética. Los estudios cristalográficos mostraron la disminución del parámetro  $a$  de la fase  $\text{MoS}_2$  cuando se adicionan pequeñas cantidades de cobalto, mientras el parámetro  $c$  se mantiene invariable. El fenómeno fue atribuido a la formación de una solución sólida de sulfuro de molibdeno y sulfuro de cobalto, la cual no fue observada para altos contenidos de cobalto.

### INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE ACTIVACION

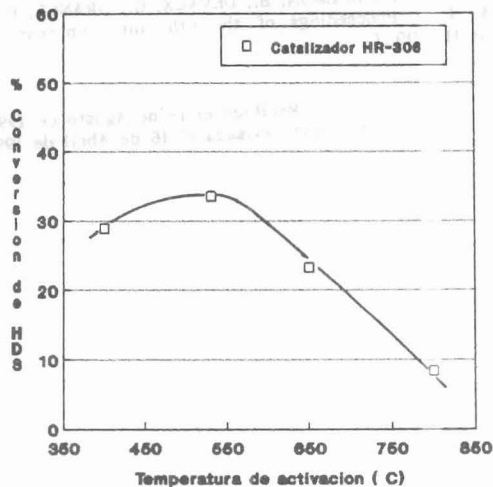


Figura 3. Variación de la Conversión de metilmercaptano, como función de la temperatura de pretratamiento.

### CONVERSION HDS DEL METILMERCAPTANO

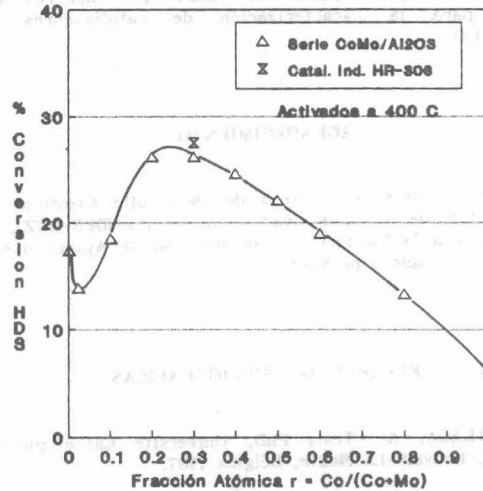


Figura 4. Efecto del contenido de cobalto en la actividad de HDS del metilmercaptano. Temp. de reacción 300

### CONCLUSIONES

La reacción del metilmercaptano sobre el catalizador activado da como productos metano, etileno, sulfuro de hidrógeno, sulfuro de dimetilo y etanotiol. Los resultados parecen indicar que el hidrógeno que participa en la reacción es el de la molécula de metilmercaptano más que el quimisorbido durante la etapa de activación o el proveniente de la fase gaseosa.

La obtención de etileno y etanotiol como productos de la reacción del metilmercaptano, indican que posiblemente, la adsorción de la molécula de metilmercaptano ocurre a través del enlace C-metal (formando grupo metileno), más que por coordinación del metal con el átomo de azufre.

Con el aumento de la temperatura de activación se observó un cambio en la conversión de HDS del metilmercaptano, con un máximo a 530 °C, y a temperaturas de activación superiores la conversión de HDS disminuye. La adición de cobalto al catalizador de  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  produce un cambio importante en la actividad para la HDS del metilmercaptano, exhibiendo un máximo efecto sinérgico para una fracción atómica  $r = 0.2-0.3$ . A muy bajos contenidos de cobalto ( $r = 0.022$ ) la actividad disminuye. Estos resultados son similares a los reportados en la literatura por diferentes investigadores, para la actividad de catalizadores de

Como soportados para la reacción de hidrogenólisis de tiofeno, compuesto que es representativo de las moléculas sulfuradas que se pueden encontrar en las fracciones petroleras. En conclusión la hidrogenólisis del metilmercaptano puede ser usada como una reacción sonda para la caracterización de catalizadores de  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

#### AGRADECIMIENTO

Se agradece al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de la Universidad del Zulia (CONDES-LUZ), al CONICIT y a la Fundación Gran Mariscal de Ayacucho por el apoyo financiero prestado.

#### REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] ARTEAGA, A.: Tesis PhD, Université Catholique de Louvain, Louvain-La-Neuve, Bélgica 1987.
- [2] PERDOMO, Y.: Tesis de Magister, Universidad del Zulia, Fac. Ing., Escuela de Ing. Qca., Maracaibo, 1990.
- [3] WILSON, R.L. y KEMBALL, C.: J. Catal., 3 (1964)426.
- [4] BLYHOLDER, G. y BOWEN, D.O.: J. Phys. Chem., 66 (1961)1288.
- [5] BLYHOLDER, G. y NEFF, L.D.: J. Catal., 2 (1963)138.
- [6] McCARTY, K. y SCHRADER, G.L.: J. Catal., 103(1987)261.
- [7] KIERAN, P. y KEMBALL, C.: J. Catal., 4(1965)380.
- [8] PRADA SILVY, R.: Tesis PhD, Université Catholique de Louvain, Louvain-La-Neuve, Bélgica 1987.
- [9] CANDIA, R.; SORENSEN, O.; VILLADSEN, J.; TOPSOE, N.; CLAUSEN, B.S. y TOPSOE, H.: Bull. Soc. Chim. Bel., 93 (1984)763.
- [10] CANDIA, R.; TOPSOE, H. y CLAUSEN, B.S.: In "Proc. of the 9th. Iberoamerican Symp. on Catalysis", Lisbon, 1984, p.211.
- [11] DELMON, B.: In "Proc. Climax 3rd. Int. Conf. Chemistry and Use of Molybdenum", (H.F. Barry y P.C.H. Mitchell, eds.), Climax Molybdenum Co., Ann Arbor, Mich., (1979)73.
- [12] GRANGE, P.: Catal. Rev.Sci. Eng., 21(1980)135.
- [13] MITCHELL, P.C.H. y SCHOTT, C.E.: Bull. Soc.Chem.Bel., 93 (1984)619.
- [14] HAGENBACH, G.; COURTY, P.H. y DELMON, B.: J. Catal., 31 (1973)264.
- [15] CANESSON, P.; DELMON, B.; DEVAUX, G.; GRANGE, P. y ZABALA, J.M.: Proceedings of the 6th. Int. Congress on Catalysis (1977)927.

Recibido el 18 de Agosto de 1990  
En forma revisada el 16 de Abril de 1991

Como soportados para la reacción de hidrogenólisis de tiofeno, compuesto que es representativo de las moléculas sulfuradas que se pueden encontrar en las tracciones petroleras. En conclusión la hidrogenólisis del metilmercaptano puede ser usada como una reacción sonda para la caracterización de catalizadores de  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

#### AGRADECIMIENTO

Se agradece al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de la Universidad del Zulia (CONDES-LUZ), al CONICIT y a la Fundación Gran Mariscal de Ayacucho por el apoyo financiero prestado.

#### REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] ARTEAGA, A.: Tesis PhD, Université Catholique de Louvain, Louvain-La-Neuve, Bélgica 1987.
- [2] PERDOMO, Y.: Tesis de Magister, Universidad del Zulia, Fac. Ing., Escuela de Ing. Qca., Maracaibo, 1990.
- [3] WILSON, R.L. y KEMBALL, C.: J. Catal., 3 (1964)426.
- [4] BLYHOLDER, G. y BOWEN, D.O.: J. Phys. Chem., 66 (1961)1288.
- [5] BLYHOLDER, G. y NEFF, L.D.: J. Catal., 2 (1963)138.
- [6] McCARTY, K. y SCHRADER, G.L.: J. Catal., 103(1987)261.
- [7] KIERAN, P. y KEMBALL, C.: J. Catal., 4(1965)380.
- [8] PRADA SILVY, R.: Tesis PhD, Université Catholique de Louvain, Louvain-La-Neuve, Bélgica 1987.
- [9] CANDIA, R.; SORENSEN, O.; VILLADSEN, J.; TOPSOE, N.; CLAUSEN, B.S. y TOPSOE, H.: Bull. Soc. Chim. Bel., 93 (1984)763.
- [10] CANDIA, R.; TOPSOE, H. y CLAUSEN, B.S.: In "Proc. of the 9th. Iberoamerican Symp. on Catalysis", Lisbon, 1984, p.211.
- [11] DELMON, B.: In "Proc. Climax 3rd. Int. Conf. Chemistry and Use of Molybdenum", (H.F. Barry y P.C.H. Mitchell, eds.), Climax Molybdenum Co., Ann Arbor, Mich., (1979)73.
- [12] GRANGE, P.: Catal. Rev.Sci. Eng., 21(1980)135.
- [13] MITCHELL, P.C.H. y SCHOTT, C.E.: Bull. Soc.Chem.Bel., 93 (1984)619.
- [14] HAGENBACH, G.; COURTY, P.H. y DELMON, B.: J. Catal., 31 (1973)264.
- [15] CANESSON, P.; DELMON, B.; DEVAUX, G.; GRANGE, P. y ZABALA, J.M.: Proceedings of the 6th. Int. Congress on Catalysis (1977)927.

Recibido el 18 de Agosto de 1990  
En forma revisada el 16 de Abril de 1991