

수첨탈황과 탈질반응에서 Thiophene과 Pyridine의 상호영향과 그 속도론적 해석

Interactions between Hydrodesulfurization of Thiophene and Hydrodenitrogenation of Pyridine and the Kinetic Analysis

박종희*, 한창훈**, 김경림**
Jong-Hee Park, Chang-Hoon Hahn, Kyung-Il Kim

ABSTRACT

Interactions between hydrodesulfurization of thiophene and hydrodenitrogenation of pyridine and the kinetic analysis were studied over Ni-W/ γ -Al₂O₃ catalysts and this study was made at temperatures ranging from 473-673 K and at total pressures ranging from 10-25 x 10⁵ Pa.

Hydrodesulfurization of thiophene was inhibited by presence of pyridine at all temperatures studied, and the rate of pyridine hydrodenitrogenation was slower than that of thiophene hydrodesulfurization in the operating conditions. Pyridine hydrodenitrogenation was also inhibited by the presence of thiophene at low temperatures but was enhanced by the thiophene at temperatures higher than 613 K.

Thiophene reaction rate was determined by multiple linear regression analysis using Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson model and the result was given to be $r = kP_{TH} / (1 + K_{TP}P_T + K_{PP}P_P)^2$. At each temperature, reaction rate constants and absorption equilibrium constants were determined and the activation energy was 12.98 kcal/gmol from Arrhenius plot.

1. 서론

석유 매장량의 감소라는 문제를 해결하기 위하여 합성액체유의 개발이 절실히 요구된다. 그러나 석탄, oil shale, tar sand 등으로부터 추출된 합성액체유는 황화합물과 질소화합물을 다량 함유하고 있다.¹⁾ 그러므로 이러한 불순물을 상대적으로 많이 함유하고 있는 합성액체유의 질을 높이기 위하여, 그리고 석유화학의 여러 공정에 쓰이는 귀금

속 촉매나 산성촉매에 대한 이들 화합물의 촉매독 작용을 막기 위하여 이들의 수첨처리공정이 필요하게 된다.

수소첨가 탈황반응 (hydrodesulfurization, HDS) 과 수소첨가 탈질반응 (hydrodenitrogenation, HDN) 은 적당한 온도와 압력에서 동시에 일어나고, 각 반응은 서로 억제, 촉진의 영향을 주게 되는데 정확한 반응계는 아직 밝혀지지 않고 있다.

수소첨가 탈황공정과 탈질공정에 사용되는 대표적 산업적 촉매는 cobalt-molybdenum/ γ -Al₂O₃

* 코리아 엔지니어링 (Korea Engineering)

** 연세대학교 화학공학과 (Department of Chemical Engineering, Yonsei University)

이며 최근에는 nickel-tungsten/ γ -Al₂O₃ 촉매의 개발이 활발히 진행되고 있다.

수소첨가 탈황반응의 연구에 쓰이는 모델 반응물로는 thiophene 과 중질유에 많이 포함되어^{5,6,7,8,9,10,37,39}, 있는 benzothiophene, dibenzothiophene 등이 있으며, 탈질반응의 연구에는 pyridine 과 quinoline 등을 사용하는데^{11,12,13,14}, 이들 모두 불포화 헤테로고리 화합물로 반응성이 나쁘다.^{3,4}

본 연구에서는 황화합물로 thiophene, 질소화합물로 pyridine 을 선택하여 Ni-W/ γ -Al₂O₃ 촉매 하에서 수첨탈황반응과 탈질반응의 특성과 상호 촉진, 억제 작용에 관한 연구를 행하였으며 반응속도론 해석을 위하여 LHHW(Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson) 식을 모델로 하여 중선형 회귀분석에 의하여 반응속도상수, 흡착평형상수, 그리고 반응속도식을 구하였다.

2. 이론적 배경

2.1 HDS, HDN, 반응

일반적으로 thiophene의 수첨탈황반응과 pyridine의 수첨탈질반응의 mechanism은 여러가지 촉매를 사용한 많은 연구로부터 보고되어 있다.^{20,21,22,23,13,25,26,27,28}

Pyridine 이 thiophene 의 HDS 반응을 억제하는 효과는 촉매의 활성점에 thiophene 과 pyridine 이 경쟁적으로 흡착하기 때문이며 억제형태는 two-sites model(type I, type II)로 설명할 수 있다.

Type I site는 순수 thiophene 에 대하여 활성이 아주 크지만 염기성 질소화합물에 대해서는 아주 민감하다. pyridine 이 과량으로 존재하면 이 활성점은 HDS에 대해 활성이 없어지게 되며 type II site는 HDS반응에 대해 type I site보다 활성이 덜하지만 pyridine에 대해서도 민감하지 않기 때문에 type I site가 비활성화된 후에도 HDS반응의 활성을 담당한다.

Satterfield 등²⁾에 의하면 HDN반응에 황화합물은 2종의 영향을 미친다. 저온에서 황화합물은 pyridine 과 경쟁적으로 촉매 표면에 흡착하기 때문에 pyridine 의 hydrogenation을 억제하고, 고온에서는 HDS 반응생성물인 H₂S는 촉매의 hydrogenolysis 활성을 향상시켰다. 이것은 고온에

서의 율속단계인 Piperidine의 hydrogenolysis 속도를 증가시켜 HDN 반응속도를 증가시키게 된다고 하였다.

탈황 및 탈질촉매는 주촉매로 VI B족의 Mo, W 등이 있고 조촉매로는 VIII족의 Co, Ni 등이 있으며 담체로는 주로 γ -Al₂O₃ 를 사용한다. Ni-W, Co-W, Ni-Mo/ γ -Al₂O₃ 촉매는 탈질성능이 우수한 반면 Co-Mo/ γ -Al₂O₃ 촉매는 탈황성능이 우수한 것으로 알려져 있다.³²⁾

산화물 형태의 촉매에 활성저하를 막기 위하여 H₂S로 처리하게 되는데 황화처리하면 O²⁺ 이온이 S²⁻으로 치환되어 주촉매는 WS₂ 형태로 되며 조촉매는 NiS₂, Ni₃S₂, Ni₃S₄, Ni₇S₆ 형태로 존재한다.^{33,35)}

2.2 반응속도식

불균일 촉매반응은 균일상 반응에 비하여 반응속도에 미치는 영향인자가 많기 때문에 반응기구나 반응속도를 규명하는데 많은 어려움이 있다. 촉매활성표면과 반응물 본체사이에서 확산현상에 의해 농도차나 온도차가 생길 경우 정확한 반응속도의 측정이 불가능하게 되므로 물질전달이나 열전달 영향이 없는 조건에서 반응속도를 측정하여야 한다.

Hinshelwood는 Langmuir 흡착등온식을 이용하여 촉매 표면반응에 대한 반응기구를 설명하고자 하였는데, 이것을 Langmuir-Hinshelwood 기구라 한다. 또한 Hougen 과 Watson³⁶⁾은 촉매표면에서 일어나는 반응속도는 흡착된 반응물질의 표면농도에 비례하며 이 표면농도는 langmuir 흡착식으로 표현함으로써 반응속도식을 나타낼 수 있다고 하였다.

Thiophene의 HDS에서 LHHW식을 이용한 모델 속도식이 table.1에 열거되어 있다.

Table.1 Model for thiophene HDS reaction rate equation

Model	Rate equation	Comments
1*	$\frac{k P_T P_H}{(1 + K_T P_T + K_S P_S)^m}$	Two sites: C ₄ H ₄ S & H ₂ S on one, H ₂ on the other (low coverage); surface rxn rds (or H ₂ weakly adsorbed)
2	$\frac{k P_T P_H}{(1 + K_T P_T + K_S P_S)^m (1 + (K_H P_H)^n)}$	As for 1 but with higher surface coverage of H ₂ .
3	$\frac{k P_T (P_H)^m}{[1 + K_T P_T + K_S P_S + (K_H P_H)^n]^m}$	Sites of same kind; competitive adsorption between C ₄ H ₄ S & H ₂ ; surface rxn rds.

* m = 1 for one-point adsorption of thiophene.

m = 2 for two-point adsorption

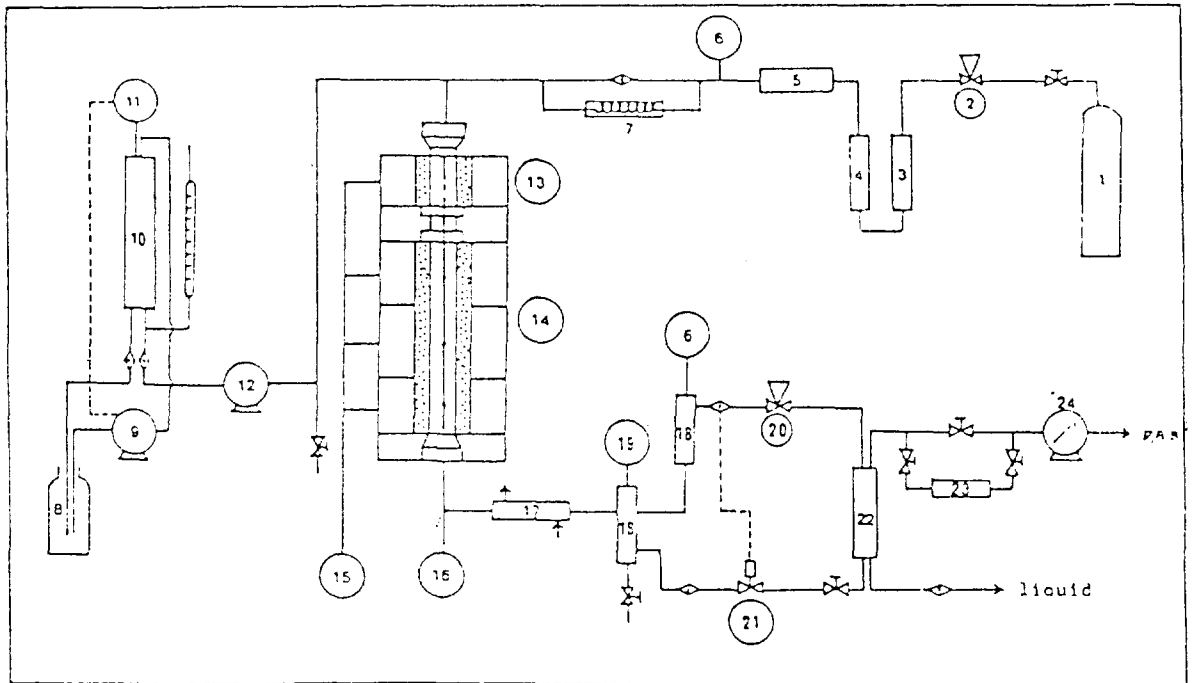
3. 실험장치 및 실험방법

본 실험에서는 NiW 촉매를 사용하였으며, 담체로 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 이용하였다. 촉매는 dry impregnation 방법으로 2단 함침하여 제조하였는데, 먼저 110°C 에서 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 건조시킨 후 ammonium tungstate 용액을 80°C 에서 함침시켜 480°C 에서 소성시켰다. 이와 같이하여 1차 소성된 촉매에 nickel nitrate 용액을 다시 함침시킨 후 480°C 에서 6 시간동안 소성, 최종적으로 촉매를 제조하였다. 실험장치는 불란서 석유연구소 (IFP) 에서 특

허를 갖고 있는 실험용 micropilot 장치인 CATA-TEST UNIT LTD Model C 를 사용하였다.

그림 1 은 본 실험장치의 흐름도가 도시되어 있다.

촉매는 온도의 변화가 가장 안전한 위치에 충전해야 하며 물질전달 저항과 열전달 저항을 최소화 하도록 충전해야 하는데 그러기 위해서 불활성 물질인 carborundum 을 촉매와 무게비로 5:1로 혼합하여 충전하였다. 촉매입자 크기는 30 ~ 50, 50 ~ 80, 80 ~ 100 mesh 로 각각 변화시키면서, 실험하였으며, carborundum 의 입자크기는 촉매의 입자크기와 동일하게 하였다.



- | | | |
|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 1. H_2 gas tank | 9. Supply pump | 17. Condenser |
| 2. Pressure regulator | 10. Feed tank | 18. H.P. separator |
| 3. Deoxo unit | 11. Feed tank level controller | 19. H.P. sep. level controller |
| 4. Drying column | 12. Metering pump | 20. Back pressure regulator |
| 5. Gas mass flowmeter | 13. Preheater | 21. Level control electrovalve |
| 6. Pressure gauges | 14. Stainless steel reactor | 22. L.P. separator |
| 7. Capillary tube | 15. Temperature regulator | 23. Gas sample |
| 8. Supply tank | 16. Temperature recorder | 24. Wet gas meter |

Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus

제조된 촉매는 산화물 형태로 존재하므로 탈황, 탈질반응에 대한 활성저하를 막기 위하여 황화처리 하였다. 황화처리는 350°C, 상압에서 10 vol % H₂S + 90 vol % H₂ 혼합기체를 15 l/hr 로 6시간 동안 흘려주어 행하였다.

실험은 온도 423 ~ 673 K, 압력 10 ~ 25 bar의 범위에서 행하였고 반응속도 해석을 위한 실험에서는 온도를 523, 543, 563 K로 변화시켰고 압력은 20 × 10⁵ Pa로 고정시켜 실험을 행하였다.

반응물 및 생성물의 분석은 gas chromatography (Shimadzu GC-7A)의 FID를 이용하여 행하였다. column packing material은 1% NaOH와 10% carbowax 1000을 chromosorb W에 입혀 사용하였으며, 내경 3 mm, 길이 2.5 m 인 stainless steel tube 를 사용하였다.

4. 실험결과 및 고찰

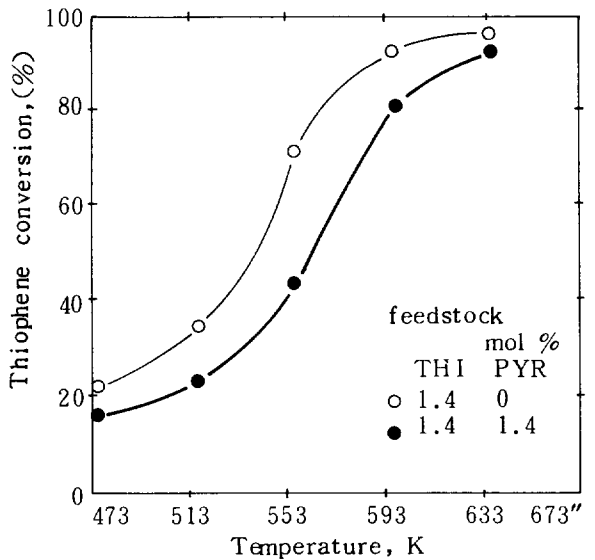
4.1 Thiophene 의 수첨탈황반응

그림 2는 접촉시간, 압력을 일정하게 놓고 순수 thiophene 와 thiophene + pyridine 혼합물을 반응시켰을 때 온도변화에 대한 thiophene 전화율의 변화를 나타냈다. 여기서 보듯이 thiophene 만이 존재하는 경우에는 553 K, thiophene + pyridine 혼합반응물질인 경우에는 563 K 부근에서 반응활성이 온도에 아주 민감하다는 것을 알 수 있으며 pyridine 을 혼합하였을 경우 현저한 반응억제효과가 나타났다.

thiophene 의 수첨탈황반응에 있어서 pyridine 의 영향을 그림 3에 나타내었다. 여기서 보듯이 각 온도에서 thiophene 의 수첨탈황반응은 pyridine 에 의해 억제됨을 알 수 있다. 그러나 pyridine 의 분압이 15 × 10³ Pa 이상되면 더 이상의 억제효과는 나타나지 않았다. 이것은 satterfield 등 [2]의 연구와 일치한다는 것을 알 수 있었다.

또한 고온에서보다 저온에서 thiophene 의 수첨탈황반응에 대한 pyridine 의 억제효과가 작게 나타났다.

그림 4는 pyridine 존재하에서 thiophene 분압에 따른 thiophene 의 반응속도의 변화를 나타냈다. Thiophene 의 분압이 증가함에 따라 곡선의



P = 20 × 10⁵ Pa
1/LHSV = 0.02 g cat./hr/ml feed

Fig.2 Dependence of thiophene conversion on temperature and effect of pyridine

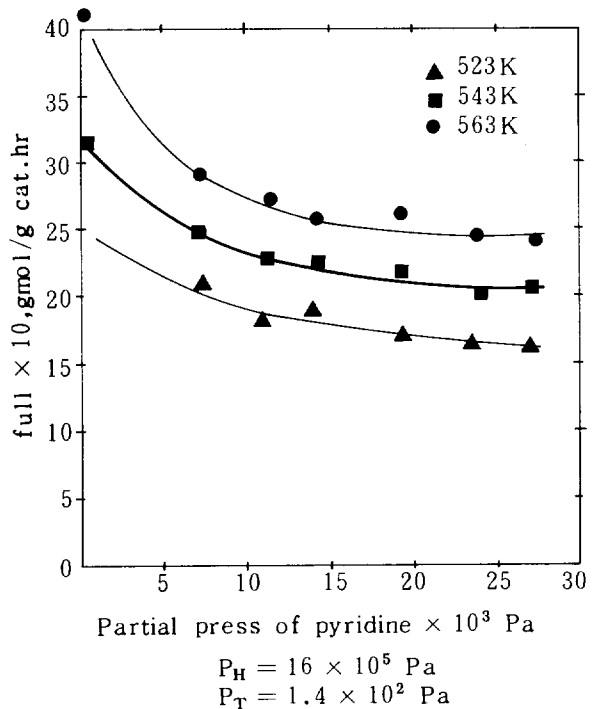


Fig.3 Effect of pyridine in thiophene conversion

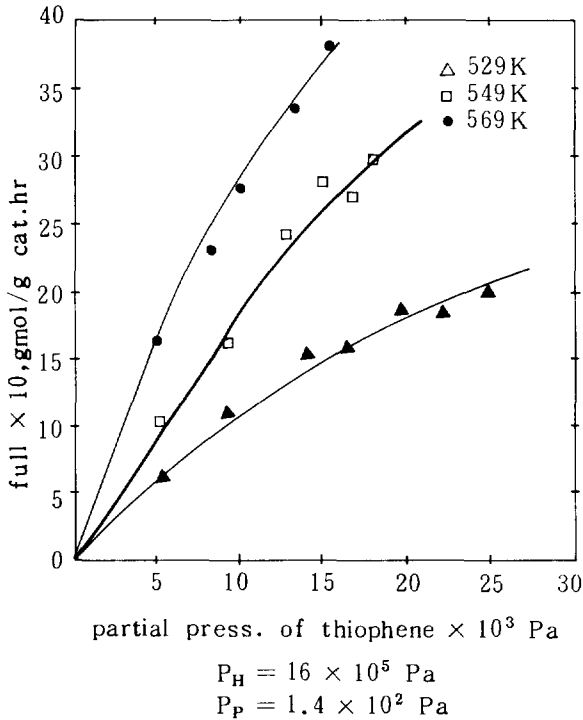


Fig. 4 Dependence of reaction rate on thiophene partial pressure.

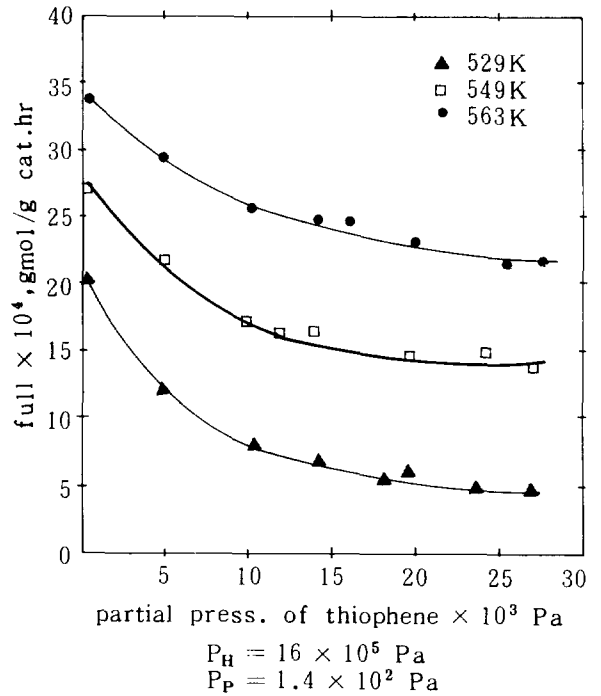


Fig. 5 Effect of thiophene in pyridine conversion

기울기가 감소하는 것으로 나타났다. 이것은 thiophene의 분압이 증가함에 따라 촉매 활성점이 thiophene으로 점점 포화되어 가고 있다는 반응속도의 thiophene 농도에 대한 Langmuir 의존성을 의미한다고 하겠다.

4.2 Pyridine의 수첨탈질반응

Pyridine의 수첨탈질반응은 thiophene에서의 경우와 마찬가지로 thiophene에 의하여 억제됨을 알 수 있었다 (그림 5).

그러나 thiophene의 수첨탈황반응에서와는 반대로 저온에서 억제효과가 더 크게 나타났다. 고온에서 억제효과가 덜하다는 것은 thiophene의 반응에 의하여 생성된 H₂S가 pyridine 반응에 대한 촉매활성에 약간의 보탬이 되었다고 생각할 수 있다. 그러나 이 실험조건에서는 H₂S에 의한 pyridine 수첨탈질반응속도에의 현격한 증진효과는 나타나지 않았다.

그림 6은 순수 pyridine과 pyridine + thiophene 혼합반응물에서 온도에 대한 pyridine 전환

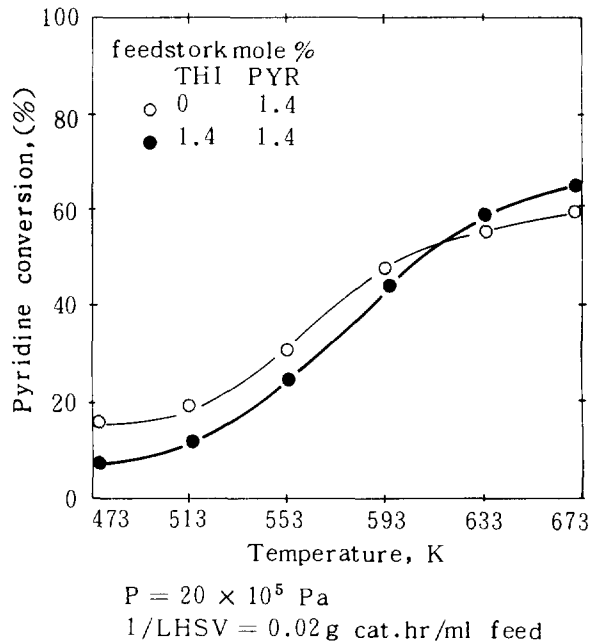


Fig. 6 Dependence of pyridine conversion on temperature and effect of thiophene

율을 나타낸 것이다. pyridine 수첨탈질반응은 같은 조건에서 thiophene의 수첨탈황반응속도에 크게 떨어짐을 알 수 있다. 그림 6 과 그림 2를 비교하여 보면 thiophene의 경우는 593K 부근에서 90%정도의 전화율을 보이고 있지만 pyridine의 경우는 40%정도의 전화에 불과하다는 것을 알 수 있다.

또한 613K 이하에서는 혼합반응물의 반응속도가 느리지만 그 이상에서는 순수 pyridine의 반응속도보다 빠름을 알 수 있다. 이러한 억제, 촉진작용의 반응기구는 밝혀지지 않고 있지만 Goudrican 등²⁴⁾의 연구에 의하면 다음과 같이 설명하고 있다.

저온에서 pyridine hydrogenation (pyridine → piperidine)이 율속단계이며 thiophene과 같은 황화합물이 촉매의 hydrogenation sites에 pyridine과 경쟁적으로 흡착하여 pyridine의 반응속도를 억제하며, 고온에서는 piperidine의 hydrogenolysis 반응이 율속단계여서 반응생성물인 H₂S가 C-N결합 파괴에 대한 촉매활성을 증진시켜 율속단계의 반응을 촉진시키므로 전체 반응의 속도를 촉진시킨다. 또한 H₂S는 촉매 표면에 강하게 흡착된 질소화합물의 탈착에 도움을 주어 반응의 촉진효과를 나타낸다.

4.3 반응속도론 해석

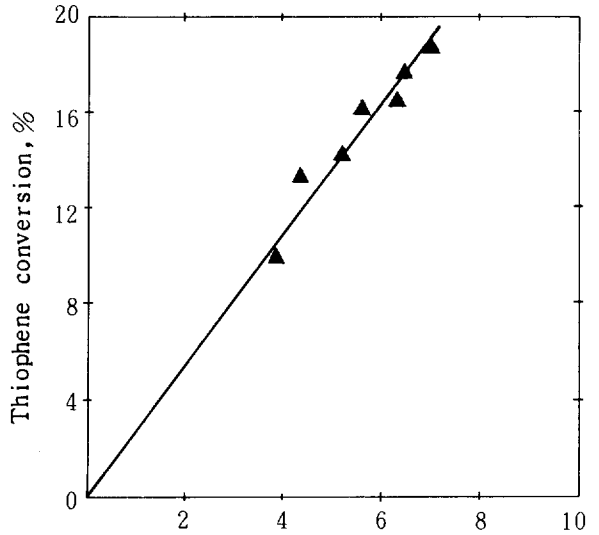
속도식 결정을 위한 실험 data는 미분반응기의 속도식을 적용하기 위하여 전화율을 20%이하가 되도록 조절하여 실험하였으며 이 범위에서 그림 7과 같이 접촉시간에 대하여 거의 선형적으로 변화하므로 이 data로부터 직접 속도식을 얻었다. 반응속도론 해석은 thiophene의 수첨탈황반응에 대해서만 행하였고 pyridine의 수첨탈질반응은 고려하지 않았다.

4.3.1 반응속도식 모델 선정

Thiophene의 수첨탈황반응은 불균일 고체 촉매이므로 반응물의 흡착상태를 고려한 LHHW type 식을 이용하여 반응속도식 모델을 다음과 같이 선정하였다.

$$r = \frac{K_T P_T P_H^a}{(1 + K_T P_T + K_P P_P)^b}$$

이 모델식은 여러 연구^{31,23,18)}에 기초한 것으로



$1/LHSV \times 10^3 \text{ g cat.hr/ml feed}$

$T = 543 \text{ K}, P = 20 \times 10^5 \text{ Pa}$

$P_T = 1.4^2 \times 10 \text{ Pa}, P_P = 1.4^2 \times 10 \text{ Pa}$

Fig.7 Differential conversion of thiophene

thiophene의 수첨탈황반응은 dual site mechanism (hydrogenation과 hydrogenolysis 반응이 각기 다른 촉매활성점에서 일어난다는)이라는 것을 암시해 준다.

또한 이 모델은 탈황반응의 생성물, 탈질반응의 중간생성물 및 생성물에 대한 영향을 고려하지 않았으며 단지 pyridine의 영향만을 고려하였다.

표 2는 a와 b에 대하여 수식화한 반응속도식 모델이다.

4.3.2 속도식 결정

표 2의 반응속도식 모델의 여러 상수 값(k, K_T, K_P)을 구하기 위하여 다음과 같이 선형화한다.

$$r = \frac{k P_T P_H^a}{(1 + K_T P_T + K_P P_P)^b}$$

$$Y = \left(\frac{P_T P_H^a}{r} \right)^{1/b} = \left(\frac{1}{k} \right)^{1/b} (1 + K_T P_T + K_P P_P)$$

P_T : Thiophene의 분압, Pa

P_H : Hydrogen의 분압, Pa

P_P : Pyridine의 분압, Pa

이렇게 선형화된 식에서 P_T , P_H , P_P 및 반응속도 r 은 실험 data로부터 얻어지므로 a , b 의 지수가 결정되면 Y 값을 구할수가 있다.

선형화된 식으로부터 각각의 상수값은 중선형 회귀분석 (multiple linear regression analysis) 에 의해 구할 수 있으며 이를 구하기 위하여 BA-SIC program³⁸⁾ 을 이용하였다.

각 모델 속도식에 대하여 구한 상수들로부터 pyridine 존재하의 thiophene의 수첨탈황반응속도를 가장 잘 표현하는 속도식을 결정하는 방법에는

Table 2. Model for thiophene HDS kinetic analysis.

Model	Exponents		Rate Equation	Remark
	a	b		
1	1	1	$r = \frac{k P_T P_H}{(1 + K_T P_T + K_P P_P)}$	two sites: THI. & PYR. on one H ₂ on the other one point ads. of thiophene
2	1	2	$r = \frac{k P_T P_H^2}{(1 + K_T P_T + K_P P_P)^2}$	As Model 1 except two point ads. of thiophene
3	2	1	$r = \frac{k P_T P_H^2}{1 + K_T P_T + K_P P_P}$	As Model 1. except 2nd order on H ₂
4	2	2	$r = \frac{k P_T P_H^2}{(1 + K_T P_T + K_P P_P)^2}$	As Model 2. except two point adsorption of thiophene

여러가지 통계학적 기술이 쓰이고 있다. 본 연구에서는 이를 위하여 상관계수 (correlation coefficient) 와 다음의 조건으로부터 평가했다.

①속도상수, k 와 흡착평형상수 K_T, K_P 는 양이어야 한다.

②속도상수의 Arrhenius plot 에서는 기울기가 음수인 직선이 나와야 한다.

③흡착평형상수의 van't Hoff plot 에서는 기울기가 양 (화합흡착일 경우는 음)인 직선이어야 한다.

Table. 3에 각 모델들에 대한 상수값이 실려 있다. 여기서 보듯이 Model 1, Model 3, Model 4는 상기의 3가지 조건에 어긋나며 Model 2는 상관계수가 0.97이므로 Model 2가 가장 적합한 것으로 판단되었다.

Model 2의 속도식에서 각 온도에서의 반응속도상수, k 와 흡착평형상수, K_T, K_P 를 Arrhenius plot 및 van't Hoff plot 하면 Fig.8, Fig.9 가 된다.

이로부터 반응속도상수식과 흡착평형상수식을 다음과 같이 구했다.

Table 3. Rate equation best fitting thiophene HDS kinetic data

Model	Temp.	k	K_T	K_P
1	250 °C	0.0193	86.376	76.622
	270 °C	0.0254	71.272	51.207
	290 °C	0.0381	81.560	36.836
2	250 °C	0.0136	17.74	18.086
	270 °C	0.0201	14.317	16.318
	290 °C	0.0311	12.03	14.49
3	250 °C	0.001	77.11	63.08
	270 °C	0.0024	157.84	50.15
	290 °C	0.003	97.19	46.-5
4	250 °C	0.00075	15.28	19.27
	270 °C	0.0015	26.398	13.03
	290 °C	0.0022	21.117	12.59

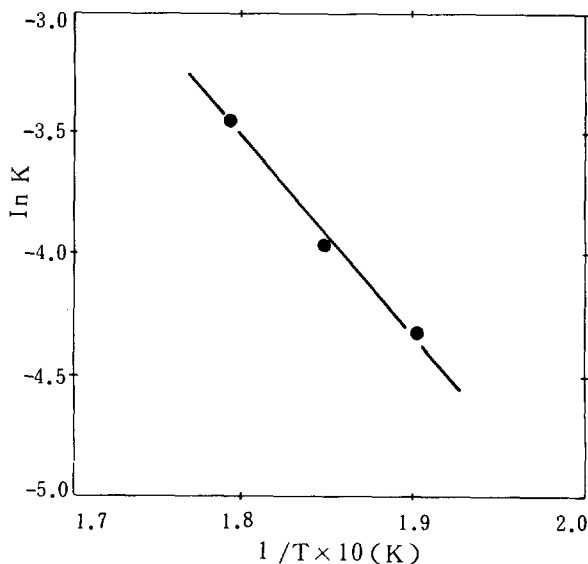


Fig.8 Arrhenius plot for rate constant

$$k = 3.2 \times 10^3 \exp(-12.98/RT)$$

(gmole/g cat. hr bar²)

$$K_T = 6.1 \times 10^{-2} \exp(5.87/RT) (\text{bar}^{-1})$$

$$K_P = 0.69(3.38/RT) (\text{bar}^{-1})$$

또 위의 식으로부터 활성화에너지 및 흡착열은 다음과 같다.

$$E_a = 12.98 \text{ kcal/gmole}$$

$$\Delta H_T = -5.87 \text{ kcal/gmole}$$

$$\Delta H_P = -3.38 \text{ kcal/gmole}$$

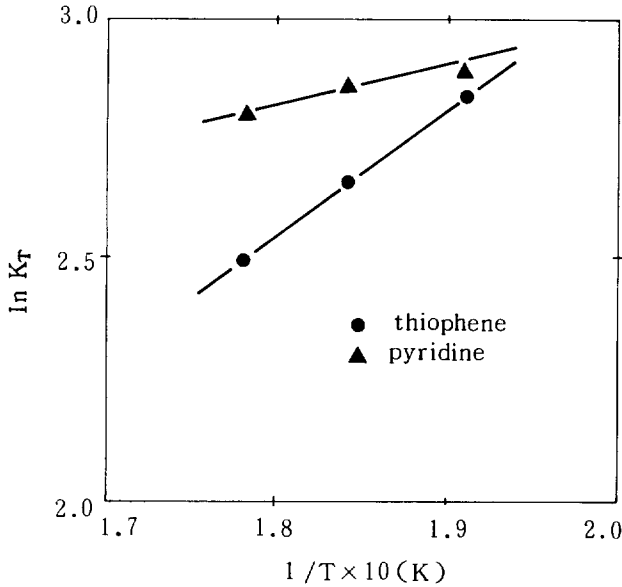


Fig.9 Van't Hoff plot for adsorption equilibrium constant of thiophene and pyridine

5. 결론

이상의 황화 Ni-W/γ-Al₂O₃ 촉매 상에서 수첨탈황반응과 탈질반응의 연구로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Thiophene의 수첨탈황반응은 pyridine에 의해 억제되었으며 과량의 pyridine 존재하에서는 억제효과가 일정했다.

2) Pyridine의 수첨탈황반응속도는 thiophene에 의해, 저온에서는 억제되고 고온에서는 촉진되었으며 억제효과는 온도가 낮을수록 심했다.

3) Pyridine 존재하에서 thiophene의 수첨탈황반응속도식은 다음과 같았다.

$$r = \frac{k P_T P_H}{(1 + K_T P_T + K_P P_P)^2}$$

이것은 dual site model로서 thiophene과 pyridine은 같은 흡착점에서 수소는 다른 흡착점에 흡착된다.

4) 반응속도상수식과 흡착평형상수식은 다음과 같다.

$$k = 3.2 \times 10^3 \exp(-12.98/RT) \text{ (gmole/g cat. hr har}^2)$$

$$K_T = 6.1 \times 10^{-2} \exp(5.87/RT) \text{ (bar}^{-1})$$

$$K_P = 0.69 \exp(3.38/RT) \text{ (bar}^{-1}) \text{ 이었다.}$$

이것으로부터 활성화에너지, $E_a = 12.98 \text{ kcal/gmole}$, thiophene 및 pyridine의 흡착열은 각각 $\Delta H_T = -5.87 \text{ kcal/gmole}$, $\Delta H_P = -3.38 \text{ kcal/gmole}$ 이었다. (原稿接受 '88. 3.18)

감 사

본 연구는 한국과학재단의 연구비 지원으로 이루어졌으므로 이에 감사하는 바입니다.

參 考 文 獻

- Gates, B.C., Katzer, J.R. and Schuit, G.C. (1979), Chemistry of Catalytic Processes, Chap. 5, McGraw Hill, N.Y.
- Satterfield, C.N., Modell, M. and Mayer, J.F. (1975), Interactions between Catalytic Hydrodesulfurization of Thiophene and Hydrodenitrogenation of Pyridine, AIChE J., 21 (6), 1100-1107.
- Satterfield, C.N., Modell, M. and Wilkens, J.A. (1980), Simultaneous Catalytic Hydrodenitrogenation of Pyridine and Hydrodesulfurization of Thiophene, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 19, 154-160.
- Carberry, J. (1976), Chemical and Catalytic Reaction Engineering, McGraw Hill, N.Y.
- Anderson, J.B. (1962), A Criterion for Isothermal Behaviour of a Catalyst Pellet, Chem. Eng. Sci., 18, 147-148.
- Desikan, P. and Amberg, C.H. (1964), Catalytic Hydrodesulfurization of Thiophene: V. The Hydrothiophenes. Selective Poisoning and Activity of the Catalyst Surface, Can. J. Chem. 42, 843-850.

7. Massoth, F.E. (1973), Studies of Molybdena-Alumina Catalysts: II. Kinetics and Stoichiometry of Reduction, *J. Cata.*, 30, 204-217.
8. Satterfield, C.N. and Roberts, G.W. (1968), Kinetics of Thiophene Hydrogenolysis on a Cobalt Molybdate Catalyst, *AICHE J.*, 14(1), 159-164.
9. Kim, K.L. and Choi, K.S. (1984), High Pressure Reaction Chemistry and Kinetics Studies of Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene Catalyzed by Sulfided NiO-MoO₃/γ-Al₂O₃, *Chem. Ind. & Tech.*, 2(1), 54.
10. Nagai, M., Sato, T. and Aiba, A. (1986), Poisoning Effect of Nitrogen Compounds on Dibenzothiophene Hydrodesulfurization of Sulfided NiMo/Al₂O₃ Catalysts and Relation to Gas-Phase Basicity, *J. Cata.*, 97, 52-58.
11. Anabtawi, J.A. and Maan, R.S. (1981), Hydrogenation of Pyridine over NiW/Al₂O₃ Catalyst, *J. Cata.*, 63, 456-462.
12. Cocchetto, J.F. and Satterfield, C.N. (1981), Chemical Equilibria among Quinoline and Its Reaction Products in Hydrodenitrogenation, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 20, 49-53.
13. Gupta, R.K. and Mann, R.S. (1978), Hydrodenitrogenation of Pyridine over CoMo/Al₂O₃ Catalyst, *J. Appl. Chem. Biotech.*, 28, 641-648.
14. Glola, F. and Lee, V. (1986), Effect of Hydrogen Pressure on Catalytic Hydrodenitrogenation of Quinoline, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 25, 918-925.
15. Caceres, J.L., Fierro, J.L., Agudo, A.L., Severino, F. and Laine, J. (1986), *J. Cata.*, 97, 219-227.
16. Schuit, G.C.A. and Gates, B.C. (1973), Chemistry and Engineering of Catalytic Hydrodesulfurization, *AICHE J.*, 19 (3), 417-438.
17. Broderick, D.H. (1980), High Pressure Reaction Chemistry and Kinetics Studies of Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene Catalyzed by Sulfided CoO-MoO₃/γ-Al₂O₃, Ph. D. dissertation, Univ. of Delaware, Newark, Delaware.
18. Nagai, M., Masunaga, T. and Hana-oaka, N. (1986), Selectivity of Molybdenum Catalyst in Hydrodenitrogenation, Hydrodesulfurization, and Hydrodeoxigenation: Effects of Sulfur and Oxygen Compounds on Acridine Hydrodenitrogenation, *J. Cata.*, 101, 284-292.
19. Laine, J., Pratt, K.C. and Trimm, D.L. (1979), Factors Affecting the Preparation of Supported Nickel-Molybdenum Hydrodesulfurization Catalysts, *J. Chem. Tech. Biotech.*, 29, 397-403.
20. Owens, P.J. and Amberg, C.H. (1962), Hydrodesulfurization of Thiophene: II. Reactions over a Chromina Catalyst, *Can. J. Chem.*, 40, 941.
21. Desikan, P. and Amberg, C.H. (1963), Catalytic Hydrodesulfurization of Thiophene: IV. The Methylthiophenes, *Can. J. Chem.* 41, 1966.
22. Satterfield, C.N. (1980), *Heterogeneous Catalysis in Practice*, McGraw Hill, N.Y.
23. Frye, C.G. and Mosby, J.F. (1967), Kinetics of Hydrodesulfurization, *Chem. Eng. Prog.*, 63, 66.
24. Goudriaan, F. (1974), Hydrodenitrogenation of Pyridine, doctoral thesis, Twente Technical Institute, The Netherlands.
25. McIlvried, H.G. (1971), Kinetics of the Hydrodenitration of Pyridine, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 10, 125-130.
26. Sonnemaus, J. and Mars, P. (1974), The Mechanism of Pyridine Hydrogenolysis on Molybdenum-Containing Catalysts: III. Cracking, Hydrocracking, Dehydrogenation and Disproportionation of Pentylamine, *J. Cata.*, 34, 215-229.
27. Sonnemaus, J., Van den Berg, G.H. and Mars, P. (1973), The Mechanism of Pyridine Hydrogenolysis on Molybdenum-Containing Catalysts: II. Hydrogenation of Pyridine to Piperidine, *J. Cata.*, 31, 220-230.
28. Sonnemaus, J., Neyens, W.J. and Mars, P. (1974), The Mechanism of Pyridine Hydrogeno-

- lysis on Molybdenum-Containing Catalysts: IV. The Conversion of Piperidine, *J. Cata.*, 34, 230-241.
29. Kirsch, F.W., Shalit, H. and Heinemann, H. (1959), Effect of Nitrogen Compounds on Hydrodesulfurization of Petroleum Fractions, *Ind. Eng. Chem.*, 51 (11), 1379-1380.
 30. Cocchetto, J.F. and Satterfield, C.N. (1976), Thermodynamic Equilibria of Selected Heterocyclic Nitrogen Compounds with Their Hydrogenated Derivatives, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 15 (2), 272-277.
 31. Lee, H.C. and Butt, J. (1977), *J. Cata.*, 49, 320.
 32. Yang, S.H. and Satterfield, C.N. (1983), Simultaneous Hydrodenitrogenation and Hydrodeoxygenation of Model Compounds in a Trickle Bed Reactor, *J. Cata.*, 81, 335-346.
 33. Laine, J., Pratt, K.C. and Trimm, D.L. (1979) The Effect of Composition and Pretreatment on the Activity of Nickel-Molybdenum Based Hydrodesulfurization Catalysts, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 18(4), 329-332.
 34. Kung, T. Ng. and Hercules, D.M. (1976), Studies of Nickel-Tungsten-Alumina Catalysts by X-Ray Photoelectron Spectroscopy, *J. Phys. Chem.*, 80 (19), 2094-2102.
 35. Pratt, K.C. and Sanders, J.V. (1980), The Role of Nickel in the Activity of Unsupported Ni-Mo Hydrodesulfurization Catalysts, *J. Cata.*, 66, 82-92.
 36. Hougen, O.A. and Watson, K.M. (1943), *Chemical Process Principle*, Wiley.
 37. Kim, K.L. and Choi, K.S. (1986), Evolution of Hydrodesulfurization over Hydrotreating Catalysts, *Proceedings of Word Congress III of Chem. Eng.*
 38. Deutsch, D.J. and Volk, W. (1982), *Microcomputer Programs for Chemical Engineers*, McGraw Hill, N.Y.
 39. Lee, H.S., Choi, K.S. and Kim, K.L. Taipei (187), Interactions between Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation over Hydrotreating Catalysts, *Proceedings of the 4th ROK/ROC Joint Workshop on Catalysis.*