

# Pyridine 의 수첨탈질 반응에 있어서 텅스텐 촉매에 대한 조촉매의 영향

## Influence of Promoters on the Tungsten-Catalysts in Hydrodenitrogenation of Pyridine

신 동 헌\*, 박 종 회\*, 김 경 립\*

Dong-Hun Shin, Jong-Hee Park, Kyung-Lim Kim

### ABSTRACT

A series of supported sulfided Ni-W/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Co-W/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts with different nickel and cobalt contents were studied in the hydrodenitrogenation of pyridine dissolved in n-heptane.

The ranges of experimental conditions were at the temperatures between 453 and 753 K, and the pressures between 30 and 50 Bar.

The catalytic activities with different nickel and cobalt contents were shown to be maximum at Ni/Ni+W = 0.2 - 0.3, Co/Co+W = 0.3 - 0.4.

Pyridine conversion increased with pressure and temperature and the step of piperidine formation was found to be irreversible.

The reaction orders in Ni-W/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Co-W/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts were the first with respect to pyridine and reaction rate constants decreased with increase of initial pyridine concentration and their activation energies were 12.98 and 9.23 kcal/mol, respectively.

### 1. 서 론

현재와 미래의 정유산업 발전에 영향을 미치는 2가지 중요한 요인은 세계 원유 매장량의 감소와 환경보전에 관한 문제라 할 수 있다.<sup>12)</sup>

잔유유분과 합성연료에 존재하는 질소화합물은 많은 전환공정에서 사용되는 산성촉매의 극심한 비활성화를 야기시키고, 연소시 분자 질소와 질소산화물(Fuel NOx)로 전환된다.<sup>11,43-45)</sup>

불포화헤테로고리 구조에 의해 특성을 갖는 원유 속의 질소화합물은 대부분 Pyridine과 Pyrrole의 유도체이고, 일반적인 수첨탈질반응은 불포화 고리의 포화, CN결합의 파괴, 이어서 탄화수소와 암모니아가 생성되는 반응경로를 거친다.<sup>8,9,21,26,28)</sup>

본 연구에서는 Pyridine을 반응물로 선정하여 n-heptane에 희석한 뒤 실험을 행하였다. 촉매는 Ni, Co를 조촉매, 텅스텐(W)을 주촉매,  $\gamma$ -

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 담체로 하여 각각 제조하였다.<sup>18-21,31-32)</sup>

따라서 본 연구는 W를 주촉매로 사용한 촉매에 Ni과 Co의 첨가가 어떤 영향을 미치는가를 알아보고 이에 수반된 반응에서 압력, 온도, W/F, 반응물의 농도를 변화시켜 가며 이에 따른 효과와 Pyridine의 반응경로 및 차수를 구하였다.

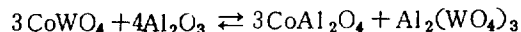
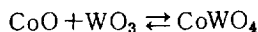
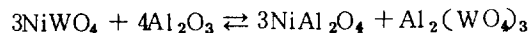
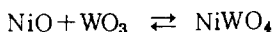
## 2. 이론적 배경

### 2.1 촉매

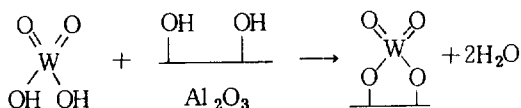
탈질촉매는 주촉매, 조촉매, 담체로 구성되는데 주촉매는 VIB족의 Mo, W, 조촉매는 VIII족의 Ni, Co, 담체로는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, Zeolite, 활성탄 등이 사용된다.<sup>2,3,17)</sup>

#### 2.1.1 촉매의 구조

Ni과 Co를 첨가제로 사용한 촉매는 산화물 형태를 이루며 조촉매, 주촉매, 담체의 상호작용으로 다음과 같은 반응식을 형성한다.



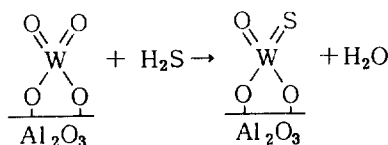
여기서 주촉매 W는  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 다음과 같이 상호작용을 하며 W<sup>6+</sup> 형태로 존재함으로써 활성점의 기초가 된다.<sup>11,17,18,31,32)</sup>



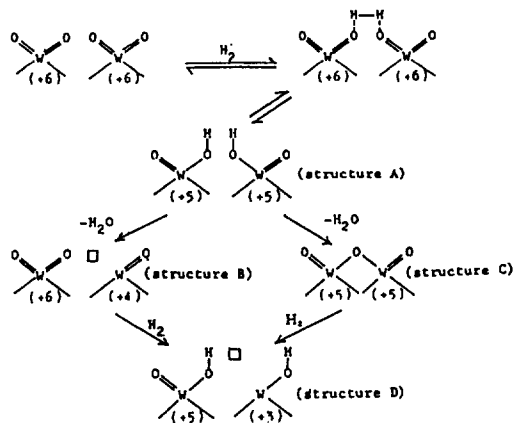
#### 2.1.2 촉매활성

탈질촉매의 활성은 W<sup>6+</sup>에 의해 발생하며 그 발생과정을 그림 1에 나타내었다.

또한 촉매활성을 유지시키기 위하여 촉매의 황 처리는 산화물 형태에 특히 흡착력이 강한 질소화합물이 촉매 상에서 Coke를 형성하는 것을 방지하며 촉매활성 저하와 Aging을 제어한다.<sup>17,22,23,30)</sup> 아래 그림은 H<sub>2</sub>S가 분리흡착, 탈수되는 것을 보여 주고 있다.



#### (Reduction mechanism)



#### (Sulfidation mechanism)

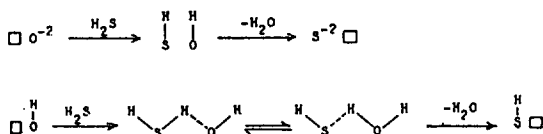


Fig.1. Mechanism of catalyst activity

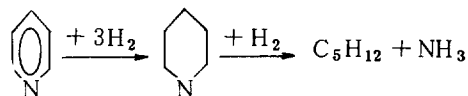
#### 2.1.3 조촉매의 역할

조촉매로서의 Ni과 Co의 역할을 요약해 보면 다음과 같다.

- i) W의 Monolayer 면적의 증가
- ii) 촉매의 활성 저하 억제
- iii) 텅스텐의 환원 정도 증가
- vi) 수소의 유동성 증가
- v) 표면에서 비활성 WS<sub>2</sub>가 생성되는 W 확산 억제<sup>20-21)</sup>
- vi) 황화촉매의 분산 증가 (Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> 형태)

## 2.2 반응경로 및 차수

Pyridine은 일반적으로 다음과 같은 반응경로를 거친다.



J. Sonnemans, et al.은 복잡한 반응경로를 제안하여 Pentylamine의 수첨분해 외에 크래킹

반응, 탈수소반응, 불균등화 반응의 반응속도상수와 차수를 계산하였다.<sup>38-41)</sup>

Pentylamin은 미반응된 Piperidine과 반응하여 Pentylpiperidine을 생성하기도 하는데 이 Pentylpiperidine은 다시 수소와 반응하여 Piperidine을 생성하기도 한다.<sup>13)</sup>

J.Sonnemans는 Pyridine이 반응하여 Piperidine으로 가는 과정이 직렬반응이며 Pyridine, Piperidine, NH<sub>3</sub>의 흡착상수의 크기가 다를 것을 발견하였고 다음과 같은 반응속도식을 제안하였다.<sup>3,8,9)</sup>

$$r = -\frac{d[P_{pyr}]}{dt} = k \frac{[P_{pyr}][P_{H_2}]^n}{[P_{pyro}]}$$

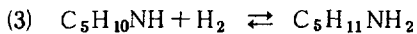
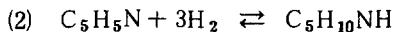
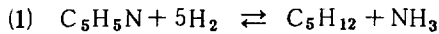
여기서  $\begin{cases} n=1 & 250^\circ\text{C} \\ n=1.5 & 300^\circ\text{C}, 375^\circ\text{C} \end{cases}$

또한 McIlvried[26]는 질소함량이 증가하면 Steric Hindrance[12]에 의해 반응속도상수가 감소하며 Pyridine에 대한 반응은 외관상 차수가 1차임을 밝혔다.

### 2.3 열역학적 제한

Pyridine의 반응에 있어서 주요한 단계의 열역학적 분석은 어떤 반응조건 하에서 총괄반응속도가 포화단계인 첫번째 단계의 평형에 의해 적어도 부분적으로 제어됨을 밝혀주고 있다.<sup>6)</sup>

Pyridine의 수점탈질반응에 있어서 다음과 같은 평형반응이 일어날 수 있다.



윗식에서 (1)번 반응은 완전한 비가역 반응이다.<sup>25)</sup> 그러나 (2)번 반응은 일반적인 Pyridine의 반응에서 열역학적 제한점이 되고 있다.<sup>6,14)</sup> 그림 2에서 보듯이 어떤 온도에서 평형에 도달한 뒤 온도가 증가하면 평형은 Pyridine쪽으로 기울어진다.<sup>34)</sup> 여기서 압력증가는 고리포화평형을 오른쪽으로 이동시킨다.<sup>6,7)</sup>

## 3. 실험

### 3.1 촉매 제조

본 실험에서는 Excess Solution법을 이용하

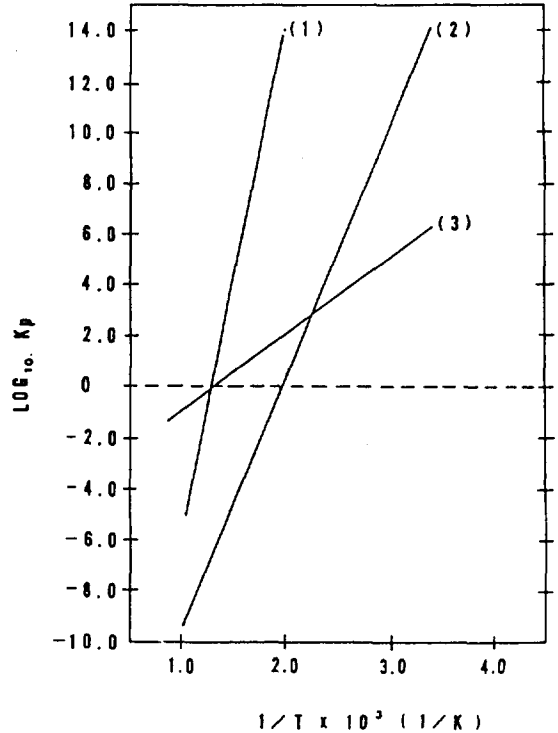


Fig.2. Thermodynamics of pyridine HDN

여 Ni 과 Co를 텅스텐이 함침된 촉매에 각각 함침시켜 2 단 함침으로 제조하였고 소성시간은 소성온도에 도달한 이후의 시간으로 하였으며 촉매 제조 공정은 그림 3에 도식하였다.<sup>10,16,39)</sup>

### 3.2 촉매 물성 측정

촉매의 BET 표면적 측정은 표면적 분석기(Surface Area Analyzer, Micromeritics)를 사용하였다. 세공 부피, 공극도, 세공의 크기, 분포, 밀도 등은 Porosimeter(Pore Sizer 9300, Micromeritics)로 측정하였다. 그리고 촉매(정성분석을 통하여 촉매의)의 판별과 결정도를 알아보기 위해 X-ray 회절분석기(XRD, Nigaku)를 사용하였다.

### 3.3 실험장치

실험장치는 IFP License Geomécannique의 Catatest Unit(Model C)로 최고 온도 550°C 최대 압력 150Bar 까지 가능한 촉매반응장치이다. 반응기는 Stainless Steel로서 고온, 고압 반응을 수행할 수 있는 고정충 연속 흐름 반응기

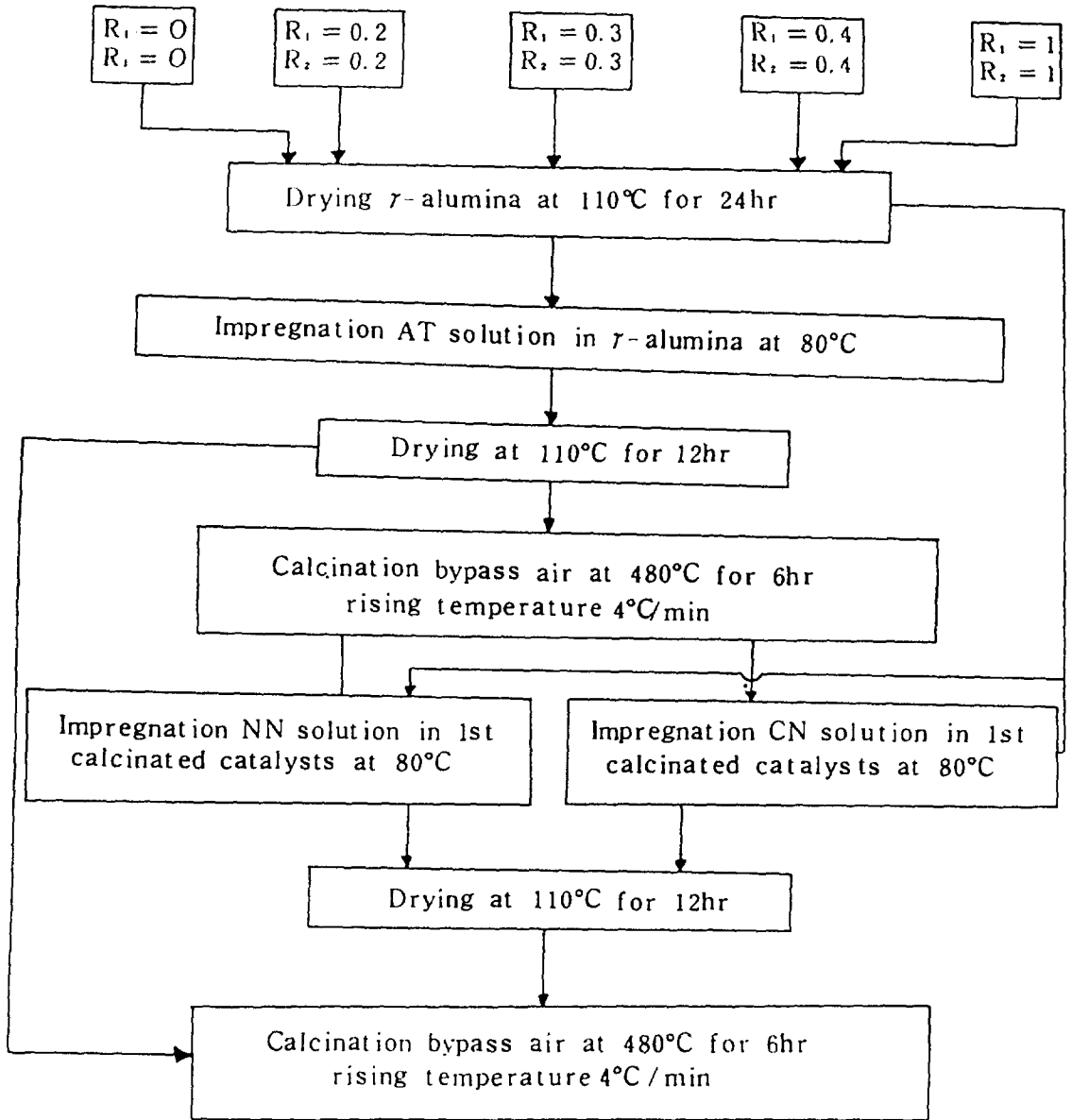
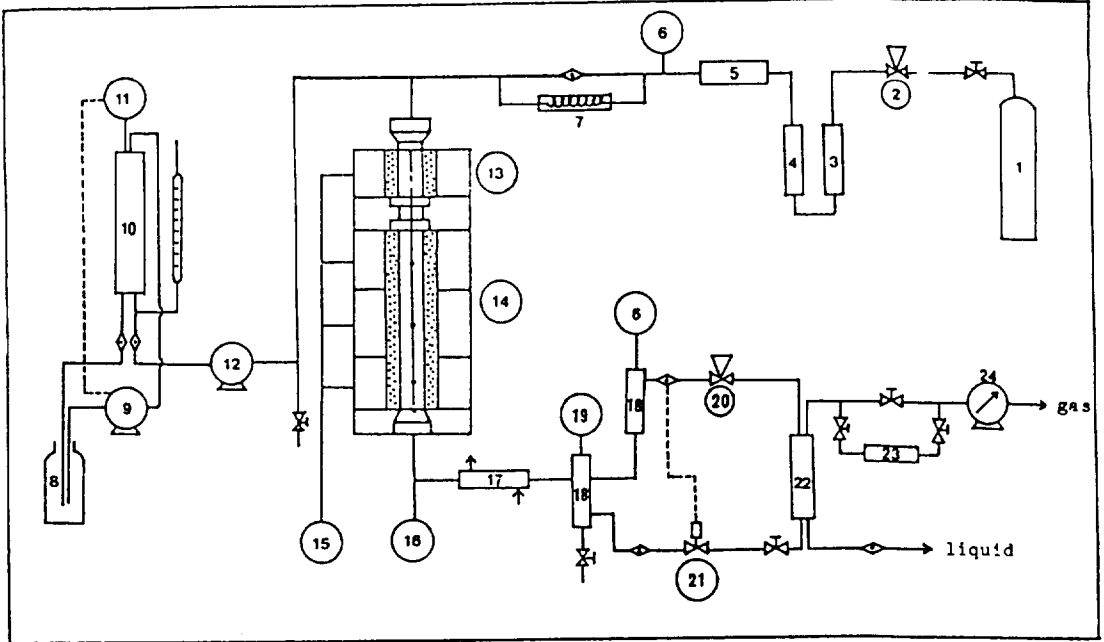


Fig.3. Representation of preparation procedure of catalysts

$$R_1 = \frac{\text{Ni}}{\text{Ni} + \text{W}} \quad , \quad R_2 = \frac{\text{Co}}{\text{Co} + \text{W}} \quad , \quad \text{atomic ratio}$$

AT: ammonium tungstate, NN: nickel nitrate  
 CN: cobalt nitrate



- |                            |                                |                                |
|----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 1. H <sub>2</sub> 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 sampler                |
| 8. Supply tank             | 16. Temperature recorder       | 24. Wet gas meter              |

Fig.4. Schematic diagram of experimental apparatus

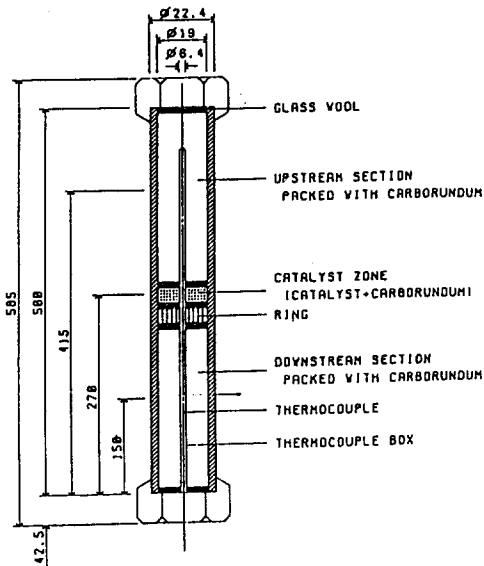


Fig.5 Details of Reactor

이다. 그림 4, 그림 5에 실험장치를 도식하였다.

### 3.4 실험 방법

#### 3.4.1 촉매의 전처리

촉매 Site에 Coke 생성방지나 활성저하를 막기 위하여 상압, 350 °C에서 10 vol % H<sub>2</sub>S를 15ℓ/hr로 5시간 흘려 보내주어 촉매를 전처리하여 실험을 행하였다.<sup>21)</sup>

#### 3.4.2 실험 절차

본 실험의 반응물인 Pyridine(Merck Co.)은 용제인 n-heptane(Junsei Chem. Co., 1급 시약)에 3.0 mole %로 희석하여 실험을 행하였다. 시료는 조건 변화 후 3시간이 경과한 정상 상태에서 채취하여 분석하였다. 본 실험에서의 반응조건 범위와 표준조건은 표 1에 나타내었다.

### 3.5 분석

시료는 Gas Chromatography(Schimidzu G-C-7A)를 이용하여 Integrator(C-RIB)가 연결되어 있는 FID(Flame Ionization Detector)로 분석하였고 Column의 충전물질은 1% NaOH와 10% Carbowax 1000을 Chromosorb W에 입혀 사용하였다.<sup>34)</sup>

표 1. Range of Operating Conditions

Process Variables	Level
Catalyst weight(g)	0.5, 1.0
Particle size(mesh)	30/50, 50/80, 80/100
Temperature(K)	453-573
Total pressure(Bar)	30-50
W/F × 10 <sup>3</sup> (g cat.hr/ml of feed)	6.25-25.00
H <sub>2</sub> /Pyr. [(mol/hr)/(mol/hr)]	100
Pyridine in n-heptane(mol %)	0.5-3.0
Standard Conditions	
Catalyst weight(g)	0.5
Temperature(K)	553
W/F × 10 <sup>3</sup> (g cat.hr/ml of feed)	10
Total pressure(Bar)	40
Particle size(mesh)	50/80
Pyridine in n-heptane(mol %)	3.0

## 4. 실험결과 및 고찰

### 4.1 촉매성분비에 대한 효과

두 금속의 조성비  $R_1 = Ni / Ni + W$ ,  $R_2 = Co / Co + W$ 를 변화시켜 가며 실험을 행한 결과, 본 실험에서는  $R_1$ 이 0.2~0.3,  $R_2$ 는 0.3~0.4의 범위에서 각각 최고의 활성을 보였다. 이 결과를 그림 6에 나타내었다. 이후의 실험에서는 조성비를  $R_1 = 0.3$ ,  $R_2 = 0.3$ 으로 하여 실험을 행하였다.<sup>2, 42)</sup>

### 4.2 촉매의 활성 저하 및 안정화

촉매를 반응기에 장전하고 황화수소(H<sub>2</sub>S, 대한수소사)로 황화처리 한 후 P = 40 Bar, T =

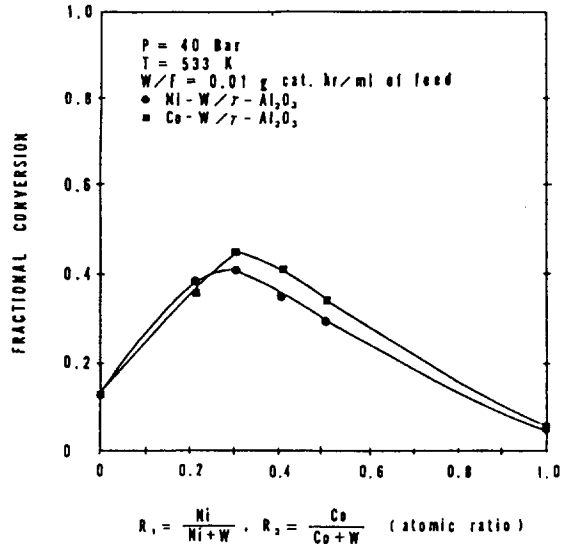


Fig.6. Effect of catalysts composition

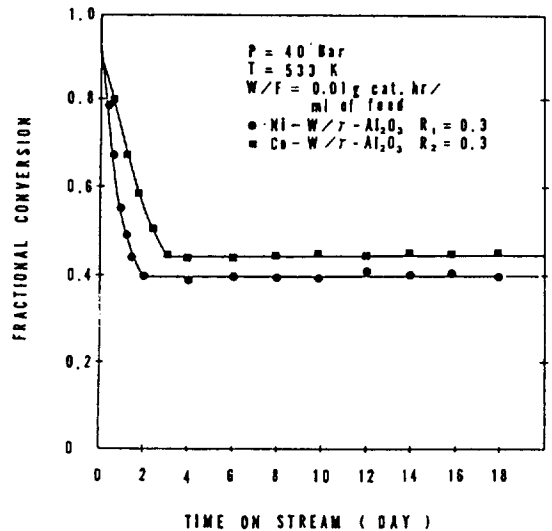


Fig.7. Stabilization curve of catalysts

533K, W/F = 0.01g cat.hr/ml of feed의 표준조건하에서 촉매의 활성 저하와 안정화를 관찰하였으며 그 결과를 그림 7에 나타내었다. 본 실험은 촉매의 활성이 정상상태에 도달한 후에 행하였다.

### 4.3 전압 및 반응 온도에 대한 효과

온도범위 453~573K, 압력범위 30~50 B-

ar  $W/F = 0.01 \text{ g cat. hr/ml of feed}$  로 하여 두 촉매 상에서 실험을 행한 결과 그림 8과 그림 9의 결과를 얻었다.

온도 증가에 따라 전화율이 증가함을 볼 수 있었고 이 결과로 Pyridine과 Piperidine 사이의 반응이 비가역 반응이었으며 Pyridine과 Piperidine 사이에는 평형이 존재하지 않음을 추론할 수 있었다.

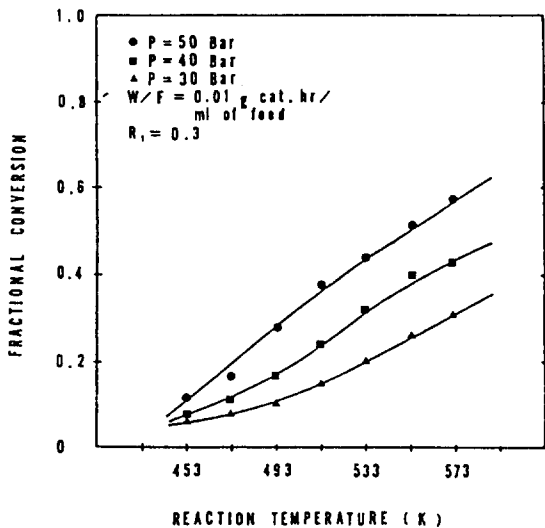


Fig. 8. Reaction temperature effect of pyridine in Ni-W/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

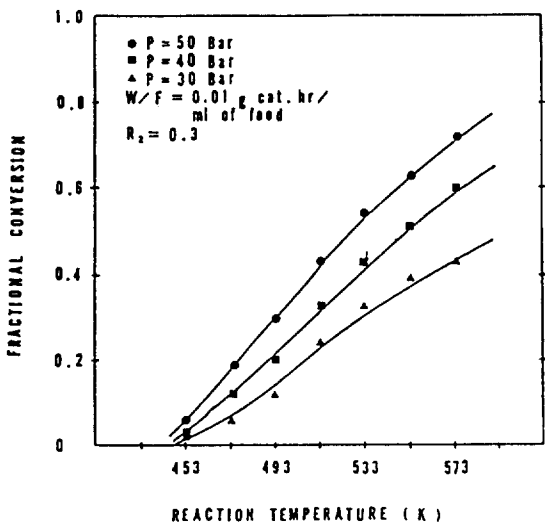


Fig. 9. Reaction temperature effect of pyridine in Co-W/ $r$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

P = 40 Bar  
 W/F = 0.01 g cat. hr / ml of feed  
 ● pyridine  
 ■ piperidine  
 ▲ cracked products  
 R<sub>1</sub> = 0.3

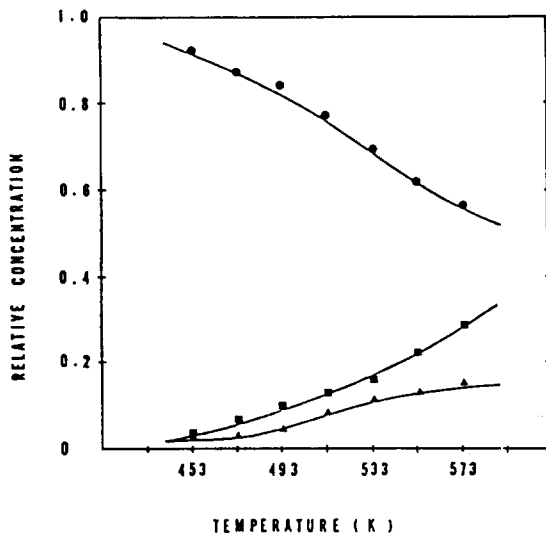


Fig. 10. Product distribution in Ni-W/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

P = 40 Bar  
 W/F = 0.01 g cat. hr / ml of feed  
 ● pyridine  
 ■ piperidine  
 ▲ cracked products  
 R<sub>2</sub> = 0.3

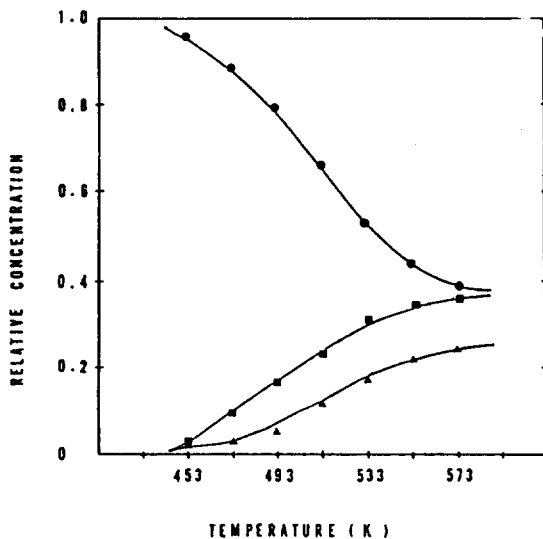


Fig. 11. Product distribution in Co-W/ $r$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### 4.4 생성물 분포에 대한 효과

그림 10 과 그림 11 은 본 실험의 표준조건에서 생성물 분포를 도식한 것으로 저온에서의 주생성물은 Piperidine 이었고 온도증가에 따라 Piperidine 과 Pentane 등 Cracked Products 의 양이 증가하였다.

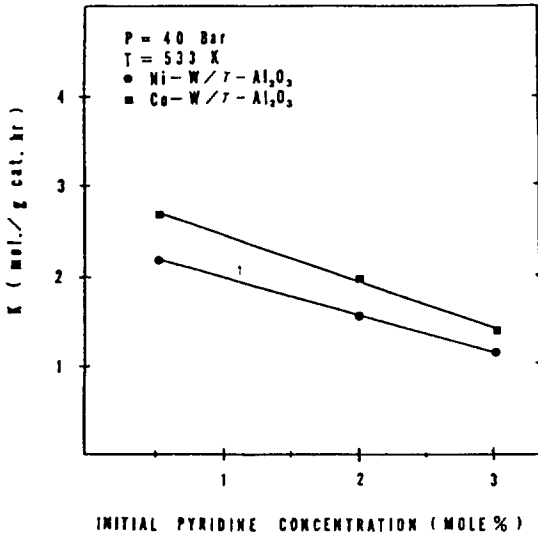


Fig.12. Reaction rate constant vs. initial pyridine concentration

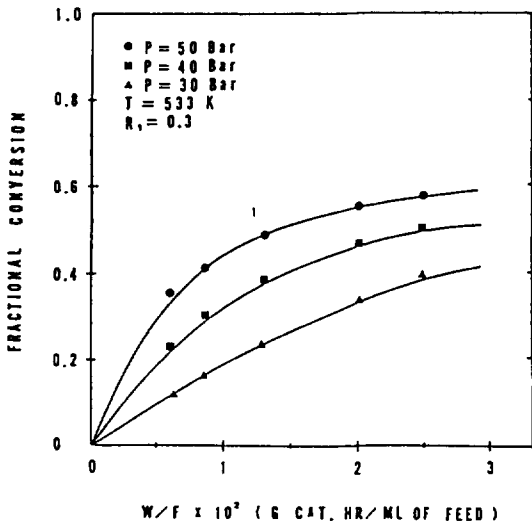


Fig.13. Effect of W/F and total pressure in Ni-W/γ-Al₂O₃

#### 4.5 반응물 농도에 대한 효과

반응물의 농도를 0.5 mole %에서 3.0 mole %로 점차적으로 변화에 따른 반응속도상수값을 구하였다. 그 결과를 그림 12에 나타내었다. 여기서 농도 변화에 따른 반응속도값의 감소는 Steric Hindrance에 기인한다.<sup>1,8,9,12)</sup>

#### 4.6 접촉시간(W/F)의 영향

Pyridine의 전환율에 대한 접촉시간의 영향을 알아보기 위해 W/F = 0.00625 ~ 0.025 g cat. hr/ml of feed의 범위에서 실험을 하였다.

그림 13 및 그림 14에 접촉시간 변화에 따른 전환율의 변화를 나타내었다.

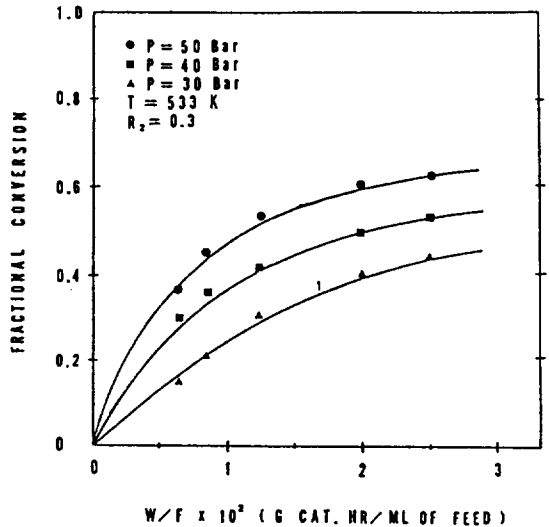


Fig.14. Effect of W/F and total pressure in Co-W/γ-Al₂O₃

### 5. 반응속도론적 고찰

#### 5.1 반응 차수

Pyridine을 포함한 질소화합물에 대하여 접촉시간에 따라 반응차수를 구하였다. Pyridine의 분압에 대하여 1차로 가정하였으며 수소는 과량으로 공급되므로 수소의 농도 변화는 적어서 상수로 놓을 수 있다.<sup>3,10,39)</sup>

기상 등은 등용의 반응식으로 나타내면 다음과 같다.



Pyridine + Hydrogen  $\xrightarrow{k}$  Product

$$r = - \frac{d[P_{pyr}]}{d(W/F)} = k[P_{pyr}][P_{H_2}]^n$$

$$\cong k_1[P_{pyr}]$$

적분하면

$$- \ln\left(\frac{P_{pyr}}{P_{pyro}}\right) = k_1 \left(\frac{W}{F}\right)$$

여기서,

$P_{pyro}$  ; Initial Partial Pressure of Pyridine

$P_{pyr}$  ; Partial Pressure of Pyridine

$W$  ; Weight of Catalyst

$F$  ; Feed Flow Rate

$k_1$  ; Pseudo First Order Rate Constant

Ni-W, Co-W 촉매상에서 Pyridine의 수침탈질반응에 대한 윗식을 그림 15 및 그림 16에 도식하여 식의 선형적인 관계로서 Pyridine에 대해 외관상 반응차수가 1차반응 임이 밝혀졌고 외관상 속도 상수를 구할 수 있었다.

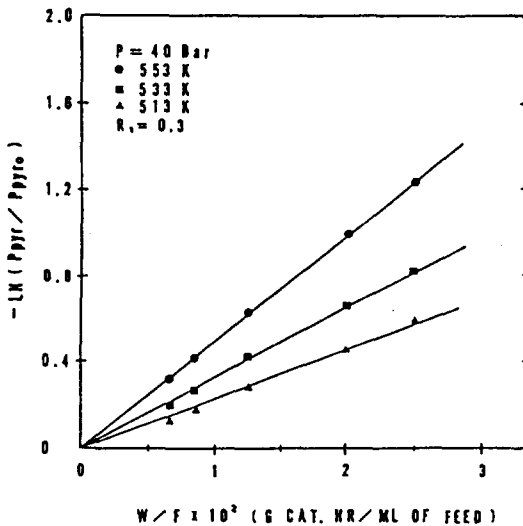


Fig.15. Test of pseudo 1st order kinetics in Ni-W/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

## 5.2 활성화 에너지

Pyridine의 수침탈질반응에 대하여 구한 속

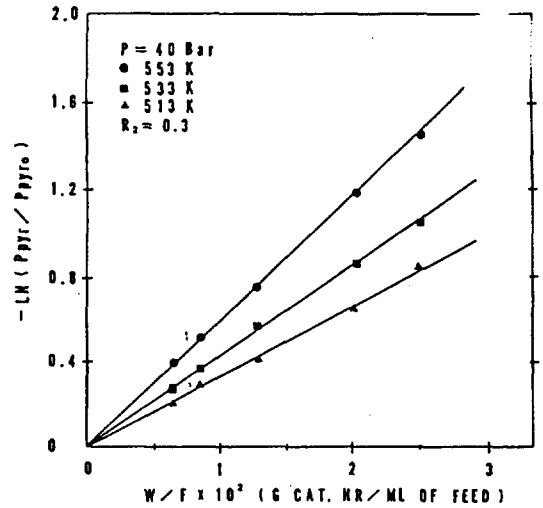


Fig.16. Test of pseudo 1st order kinetics in Co-W/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

도상수 값을 온도의 역수에 대하여 Arrhenius Plot 하여 그림 17의 기울기로부터 활성화 에너지 값을 구하였다. Ni-W, Co-W 촉매상에서의 활성화 에너지는 각각 12.08, 9.23 Kcal/mol 이었다.

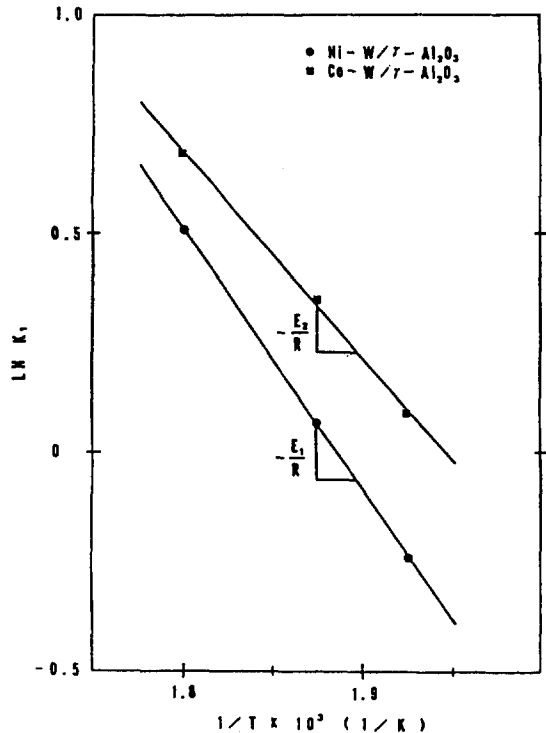


Fig.17. Arrhenius plot

## 6. 결 론

본 실험조건에서 얻은 결론은 다음과 같다.

1. Ni-W, Co-W 촉매의 활성은 각각  $Ni/Ni+W=0.2\sim 0.3$ ,  $Co/Co+W=0.3\sim 0.4$  일 때 가장 좋았다.

2. Pyridine의 전환율은 압력과 온도 증가에 따라 증가하였으며 Pyridine이 반응하여 중간 생성물인 Piperidine이 생성되는 과정은 비가역 과정이었다.

3. 반응물인 Pyridine의 농도 증가에 따라

반응속도상수 값은 감소하였다.

4. Pyridine의 수첨탈질반응은 Ni-W, Co-W 촉매 상에서 Pyridine에 대해 각각 1차로 나타났으며 활성화 에너지 값은 각각 12.08, 9.23 kcal/mole이었다.

## 감 사

본 연구는 한국과학재단의 연구비 지원을 받아 이루어졌으므로 이에 감사하는 바입니다.

(原稿接受 '86.11.10)

## 참 고 문 헌

1. Aboul-Gheit A.K., (1975), The kinetics of quinoline hydrodenitrogenation through reaction intermediate products, *Can. J. Chem.*, 53, 2575-2579.
2. Ahuja S.P., (1970), Activity and selectivity of hydrotreating catalysts, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 9(3), 272-281.
3. Anabtawi J.A., Mann R.S., (1980), Hydrogenation of pyridine over Ni-W/ $Al_2O_3$  catalyst, *J. Catal.*, 63, 456-462.
4. Anderson J.B., (1962), A criterion for isothermal behaviour of a catalyst pellet, *Chem. Eng. Sci.*, 18, 147-148.
5. Broderick D.H., (1980), Ph.D. Dissertation, Univ. of Delaware, Newark, Delaware.
6. Cocchetto J.F., 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.
7. Cocchetto J.F., Satterfield C.N., (1981), *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 20, 49.
8. Cox K.E., Berg D.L., (1962), Destructive catalytic hydrogenation of heterocyclic nitrogen compound, *Chem. Eng. Prog.*, 58(12), 54.
9. Cox K.E., (1961), The Destructive Catalytic Hydrogenation of Certain Heterocyclic Nitrogen Compounds, Ph.D. Thesis, Montana State College, U.S.A.
10. de Beer V.H.J., Schuit G.C.A., (1976), *Prep. of Catalysts, Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 272, 61.
11. Gates B.C., Katzer J.R., (1979), *Chemistry of Catalytic Processes, Chap. 5, McGraw Hill, N.Y.*
12. Goudriaan F., (1974), HDN of Pyridine, Ph.D. Thesis, Twent. Tech. Inst., The Netherlands.
13. Gupta R.K., Mann R.S., (1978), Hydrodenitrogenation of pyridine over Co-Mo- $Al_2O_3$  catalyst, *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, 28, 641-648.
14. Hales J.L., Herington E.F.G., (1957), Equilibrium between pyridine and piperidine, *Trans. Faraday Soc.*, 53, 616.
15. Hill C.G., (1977), *Chem. Eng. Kinetics & Reactor Design, Wiley, N.Y.*
16. Kim K.L., (1984), Hydrogenation du cyclohexene sur des catalyseurs de desulfuration au Co-Mo et au Ru supportes etude de la desactivation separation du Ru d'autres metaux, these Doct. Etat, Universite de Paris VI, Paris.
17. Kung T. Ng, David M. Hercules, (1976), *Studies of nickel-tungsten-alumina catalysts*

- by X-ray photoelectron spectroscopy, *J. Phys. Chem.*, 80, 2094-2102.
18. Laine J., Pratt K.C., 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.
  19. Laine J., (1981), Structure of Nickel-Molybdenum hydrodesulfurization catalysts, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 20, 1-5.
  20. Laine J., Brito J., Yunes S., (1983), The role of nickel in hydrodesulphurisation catalysts, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 33A, 227-231.
  21. Laine J., Pratt K.C., Trimm D.L., (1979), Factors affecting the preparation of supported Nickel-Molybdenum hydrodesulphurisation catalysts, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 29, 397-403.
  22. Massoth F.E., (1975), *J. Catal.*, 36, 164.
  23. Massoth F.E., (1973), Studies of Molybdena-Alumina catalysts: II. Kinetics and Stoichiometry of Reduction, *J. Catal.*, 30, 204-217.
  24. Mayer J.F., Satterfield C.N., (1975), Interaction between catalytic hydrodesulfurization of thiophene and hydrodenitrogenation of pyridine, *AIChE J.*, 21(6), 1100-1107.
  25. McCullough J.P., Douslin D.R., et al., (1957), Pyridine: Experimental and calculated chemical thermodynamic properties between 0 and 1500°K; A Revised Vibrational Assignment, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 4289-4295.
  26. McIlvried H.G., (1971), Kinetics of the hydrodenitrication of pyridine, *Ind. Chem. Process Des. Dev.*, 10(1), 125-130.
  27. Mears D.E., (1971), Diagnostic criteria for heat transport limitation in fixed bed reactors, *J. Catal.*, 20, 127-131.
  28. Moravec P., Schneider P., (1965), Effect of particle size of a nickel catalyst on the rate and selectivity of hydrogenation of aniline, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 30, 2908-2919.
  29. Miller J.T., Hineman M.F., (1984), Non-first-order hydrodenitrogenation kinetics of quinoline, *J. Catal.*, 85, 117-126.
  30. Nag N.K., Fraenkel D., et al., (1980), Characterization of hydroprocessing catalysts by resolved Temperature-Programmed Desorption, Reduction, and Sulfiding, *J. Catal.*, 162-170.
  31. Pratt K.C., Sanders J.V., (1980), The role of nickel in the activity of unsupported Ni-Mo hydrodesulfurization catalysts, *J. Catal.*, 66, 82-92.
  32. Prins R., Schuit G.C.A., (1980), Chemistry and Chemical Engineering of Catalytic Process.
  33. Satterfield C.N., (1980), Heterogeneous Catalysis in Practice, McGraw-Hill, N.Y., 265-267.
  34. Satterfield C.N., Cocchetto J.F., (1975), Pyridine Hydrodenitrogenation: An Equilibrium Limitation on the Formation of Piperidine Intermediate, *AIChE J.*, 21(6), 1107-1111.
  35. Satterfield C.N., Gultekin S., (1981), Effect of hydrogen sulfide on the catalytic hydrodenitrogenation of quinoline, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 20, 62-68.
  36. Schuit G.C.A., Gates B.C., (1973), Chemistry and engineering of catalytic hydrodesulfurization, *AIChE J.*, 19(3), 417-438.
  37. Smith J.M., Van Ness H.C., (1975), Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, 3rd ed., McGraw-Hill, U.S.A.
  38. Sonnemans J., Mars P., (1973), The mechanism of pyridine hydrogenolysis on Molybdenum-Containing catalysts; I. The monolayer MoO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: Preparation and catalytic properties, *J. Catal.*, 31, 209-219.

39. Sonnemans J., Van Den Berg G.H., (1973), II. Hydrogenation of pyridine to piperidine, *J. Catal.*, 31, 220-230.
40. Sonnemans J., Mars P., (1974), III. Cracking, hydrocracking, dehydrogenation and disproportionation of pentylamine, *J. Catal.*, 34, 215-229.
41. Sonnemans J., Neyens W.J., (1974), IV. The conversion of piperidine, *J. Catal.*, 34, 230-241.
42. Stork W.H.J., Coolegen J.G.F., (1974), Formation of  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  on  $\text{MoO}_3/\text{r-Al}_2\text{O}_3$  Catalyst systems as studies by Luminescence Spectroscopy, *J. Catal.*, 32, 497-498.
43. Vrinat M.L., De Mourgues L., (1983), *Appl. Catal.*, 5, 43.
44. Weisz P.B., Prater C.D., (1954), *Advan. Catal.*, 6, 143.
45. Wikens J.A., (1980), *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 19, 154.
46. Yang S.H., Satterfield C.N., (1983), Some effects of sulfiding of Ni-Mo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst on its activity for hydrodenitrogenation of quinoline, *J. Catal.*, 81, 168-178.
47. Yang S.H., Satterfield C.N., (1984), Catalytic hydrodenitrogenation of quinoline in a trickle-bed reactor. Comparison with vapor phase reaction, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 23, 11-19.