

## 소형 회분식반응기를 이용한 나프탈렌수소화반응 연구

이 영 우

충남대학교 화학공학과

### Hydrogenation of Naphthalene in a Tubing Bomb Microreactor

Young Woo Rhee

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University

#### 요 약

석탄액화반응의 모델반응으로 나프탈렌의 수소화반응을 소형반응기내에서 수행하였다. 생성물인 테트라린 및 데칼린의 물분율은 반응온도와 수소압력에 민감하였다. 380°C에서 입자촉매를 사용한 반응은 재현성이 낮았으며 이의 규명을 위한 다양한 방법이 시도되었다. H<sub>2</sub>S에 의한 효과가 가장 관련이 깊은 것으로 추론되었으며 250°C에서 H<sub>2</sub>S의 효과를 체계적으로 규명하였다. H<sub>2</sub>S의 분압을 조절하여 중간유도체인 테트라린의 분율을 최대화할 수 있었으며 반응온도 및 반응시간과 함께 H<sub>2</sub>S의 분압이 황화촉매를 사용하는 석탄액화반응에서 중요한 실험인자임을 확인하였다.

**Abstract**—Naphthalene hydrogenation reaction was performed as a model reaction for coal liquefaction. Product distributions of tetralin and decalin are sensitive to reaction temperature and hydrogen pressure. At 380°C, hydrogenation reaction using sulfided pellet catalysts gives poor reproducibility and several experimental methods are tried to examine its cause. It was inferred that H<sub>2</sub>S had, most possibly, a great effect on this phenomena and the effect of H<sub>2</sub>S was systematically investigated at 250°C. It is possible that the intermediate hydroaromatic compound (tetralin) is maximized by changing the partial pressure of H<sub>2</sub>S. It was identified that the partial pressure of H<sub>2</sub>S could be another important factor in addition to the reaction time and temperature in coal liquefaction using sulfided catalysts.

#### 1. 서 론

석탄은 매우 복잡한 형태의 방향족화합물 구조를 갖고 있으며 이러한 이유로 석탄의 수소첨가 촉매액화반응에서 나프탈렌의 수소화반응은 중요한 위치를 차지하고 있다. 석탄의 모델화합물로 사용되는 나프탈렌은 촉매하에서 수소와 반응하여 중간체인 테트라린과 최종생성물인 데칼린으로 전환된다. 중간생성물인 테트라린과 같은 hydroaromatics는 다른 방향족이나 포화탄화수소에 비해 직접석탄액화공정의 용제로 더 효과적이며 실제 액화반응에서 석탄의 용해를 최대화하여 최적의 수소화 상태를 유지시켜 준다. Co, Ni, Mo, W 또는 이들의 혼합물은 지난 수십년간 수소화반응촉매로 널리 사용되어 왔다. 이러한 촉매는 상당량의 이성체와 아스팔텐을 함유하고 있는 석탄유도액체의 수소화반응에 대

해 반응성이 매우 좋고 또한 경제성도 높다. 황화물 형태의 수소화촉매는 산화물 형태의 촉매에 비해 코크퇴적물의 형성이나 황화합물에 의한 피독현상에 대해 저항력이 큰 것으로 알려져 있다<sup>1,7</sup>.

석탄중에 함유되어 있는 유황은 수소화반응에서 H<sub>2</sub>S의 형태로 제거되는데 생성된 H<sub>2</sub>S는 방향족의 수소화반응을 방해하는 것으로 보고된 바 있다<sup>8,11</sup>. 따라서 나프탈렌의 수소화반응에서 중간생성물인 테트라린의 생성을 극대화시키기 위한 한 방법으로 H<sub>2</sub>S의 사용이 가능할 수도 있다. 나프탈렌수소화반응에서는 고압의 수소, 황화 촉매, 용제가 함께 사용되므로 반응온도에 따른 황화 촉매의 역할이 중요하게 된다. 또한 나프탈렌의 수소화반응이 고압의 기고액반응이므로 기상의 수소가 액상으로 확산되어 반응에 참여하는 물질전달현상도 중요하게 작용될 수 있을 것이다.

본 연구에서는 소형 회분식반응기를 사용하여 반응온도, 반응시간, 수소압력 등의 실험조건에 따른 나프탈렌의 수소화촉매반응 현상을 조사하였다. 회분식반응기로는 11 cm<sup>3</sup> 및 15 cm<sup>3</sup>의 수직형반응기와 45 cm<sup>3</sup>의 수평형반응기가 사용되었다. 용제로는 수소공여용제가 아닌 헥사데칸을 사용하여 수소압력에 따른 나프탈렌의 수소화반응정도를 정량화할 수 있게 하였다. 사용된 촉매는 미리 황화 처리된 Shell-324 NiMo/Alumina였다. H<sub>2</sub>S의 반응저해효과를 관찰하기 위해서 반응기에 직접 CS<sub>2</sub>를 주입하여 H<sub>2</sub>S가 생성되게 하였다.

2. 실험

2-1. 시약 및 재료

수소화가스로 Liquid Air Co.의 초고순도 수소가 사용되었고 촉매의 황화반응에는 Air Product & Chemicals의 10.2% H<sub>2</sub>S(H<sub>2</sub> balance)가 사용되었다. 반응물로 Fisher제품의 나프탈렌과 CS<sub>2</sub> 그리고 Aldrich제품의 99% 헥사데칸이 사용되었다. GC분석용으로 Aldrich제품의 99% 테트라린, 99% 데칼린, 99% 파라크실렌이 사용되었다.

촉매로는 직경이 1.6 mm인 Shell-324 NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> extrudates를 튜브전기로내에서 10.2% H<sub>2</sub>S(H<sub>2</sub> balance)를 20 mL/min의 유량으로 미리 황화시켜 사용하였다. 황화

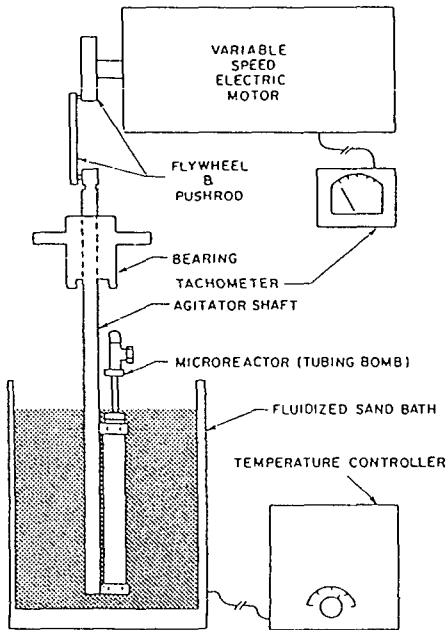
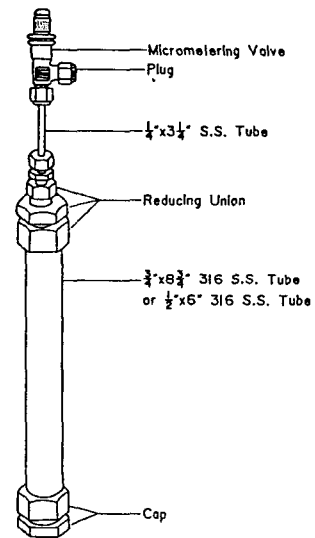


Fig. 1. Microreactor agitation system with a vertical reactor.

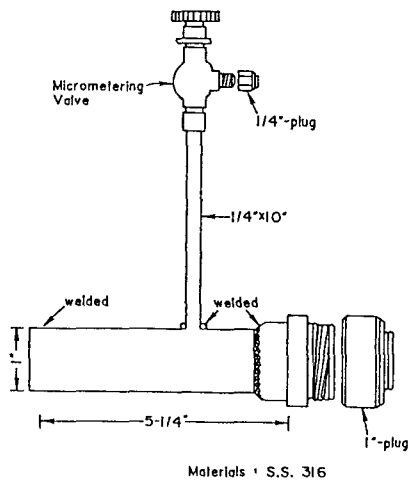
시 최종온도는 371°C였고 5시간의 온도프로그래밍을 설정하였으며 황화반응후 촉매시료는 반응전에 150 mesh이하로 분쇄하여 사용하였다. 분쇄과정이 촉매를 미세하나마 산화시킬 가능성이 있지만 본 고에서 관찰된 결과들을 변화시키지는 못할 것으로 추론된다.

2-2. 장치 및 방법

반응기시스템을 Fig. 1에 나타내었다. 반응기로는 석탄액화반응에서 사용되는 두가지 형태 즉, Fig. 2에 나타난 수직형 및 수평형 TBMR(tubing bomb microreactor)을 사용하였다. 수직형 반응기의 부피는 튜브



(a) Vertical TBMR



(b) Horizontal TBMR

Fig. 2. Diagram of vertical and horizontal tubing bomb microreactor.

벽의 두께에 따라 11 cm<sup>3</sup> 및 15 cm<sup>3</sup>의 두가지였고 수평형 반응기의 크기는 45 cm<sup>3</sup>였다. 모든 반응기는 SS316 튜브와 Swagelok fittings으로 구성되어 있다. 반응기는 유동층 모래층상에서 850 cpm(cycles per min.)의 속도로 수직방향으로 교반되며 수직교반길이는 약 3.8 cm였다. 반응후 반응기는 즉시 냉각수로 급냉시켜 반응이 종결되도록 하였다.

반응기크기에 따른 반응기의 벽두께 및 충전 반응물을 Table 1에 정리하였다. 나프탈렌을 헥사데칸 용제에 2 wt%만큼 용해시켜 사용하였다. CS<sub>2</sub>는 나프탈렌의 수소화반응보다 매우 빠르게 수소와 반응하여 H<sub>2</sub>S를 생성하는 것으로 알려져 있어 본 실험의 H<sub>2</sub>S 생성원으로 적합하다고 판단되며 CS<sub>2</sub>는 필요한 만큼 반응물과 함께 반응기에 투입되었다.<sup>10,11)</sup>

반응후 반응기로부터 액체생성물을 수집하여 GC (Varian Model 3700) FID로 분석하였다. 사용된 분리관은 J & W DB-5 모세관으로 내경이 0.32 mm, 길이가 60 m였다. 파라크실렌이 내부표준물(internal standard)로 사용되었다.

**Table 1. Dimensions and reactant charges in TBMR.**

TBMR	Vertical		Horizontal
	thin-wall	thick-wall	thick-wall
Reactor volume (cm <sup>3</sup> )	15	11	45
Wall thickness (mm)	0.89	1.65	1.65
Reactants:			
2 wt% naphthalene in hexadecane (g)	5	3.75	14.7
Catalysts (g)	0.25	0.19	0.74

**Table 2. Effect of temperature on naphthalene hydrogenation<sup>a</sup>.**

Reaction Temperature (°C)	Catalyst Shape	No. of Data Points	Product Distribution (mol%)		
			Naphthalene	Tetralin	Decalin
150	Powder	2	88.0± 0.0	12.0±0.0	0.0± 0.0
	pellet	2	88.5± 0.5	11.5±0.5	0.0± 0.0
250	powder	2	0.0± 0.0	79.5±2.5	20.5± 2.5
	pellet	6	12.7± 1.2	72.0±1.6	15.3± 1.7
300	pellet	3	0.3± 0.5	60.3±0.5	39.3± 0.9
350	pellet	3	0.0± 0.0	45.3±2.9	54.7± 2.9
380	powder	5	0.0± 0.0	5.4±1.4	94.6± 1.4
	pellet	24	37.2±13.4	22.8±4.7	40.0±12.6

a: reacted for 30 minutes under 86 atm H<sub>2</sub> at 25°C in a vertical TBMR.

### 3. 결과 및 검토

#### 3-1. 반응의 재현성

Table 2에 나타난 바와 같이 반응온도가 증가함에 따라 나프탈렌의 수소화반응(식 (1) 참조)이 잘 일어남을 알 수 있다. 즉, 나프탈렌(C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>)이 테트라린(C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>)을 거쳐 최종적으로는 데칼린(C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>)으로 수소화된다.

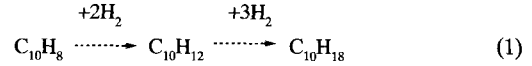


Table 2에서 사용된 촉매의 양은 분말촉매와 입자촉매의 경우에 대해 모두 같으며 따라서 촉매의 표면적에는 차이가 없다. 분말 촉매의 경우 150°C에서 생성물 몰%분포(N-T-D: 나프탈렌-테트라린-데칼린)는 88-12-0이었으나 온도의 증가에 따라 급격히 변화하여 250°C에서는 0-80-21, 380°C에서는 0-5-95를 나타냈다. 입자 촉매의 경우도 350°C까지는 분말촉매와 유사한 변화 경향을 나타냈다. 그러나, 반응온도 380°C에서는 나프탈렌의 전환율이 예상과는 달리 오히려 감소하였고 만족할만한 재현성도 얻을 수 없었다. 380°C에서의 이와 같은 현상에 대한 일차적인 원인 규명을 위해 다각도로 실험을 수행하였다. 시도된 주요 방법론을 나열하면 다음과 같다.

1. 황화방법: 황화방법의 변경
2. 열역학적 제한: 온도의 열역학적 효과 계산
3. 기액 평형(VLE): 충전량과 기화된 양이 VLE에 미치는 영향 계산
4. 촉매에 흡착된 H<sub>2</sub>S: CS<sub>2</sub>를 첨가하여 H<sub>2</sub>S의 효과를 점검
5. 촉매의 활성: 사용된 촉매를 재사용

380°C에서 황화된 입자촉매 반응의 불균일성에 대한 원인을 규명하지는 못하였으나 다음 절에서 정리한 바와 같이 이 과정에서 CS<sub>2</sub> 첨가에 의해 중간생성물인 테트라린의 수율을 제어할 수 있다는 중요한 사실을 얻을 수 있었다. 본 연구에서 원인규명을 위해 시도된 대표적인 방법론에 대한 실험결과와 테트라린의 수율제어 결과를 검토하였다.

Table 3 및 4는 입자촉매의 황화과정이 반응에 미칠 수 있는 효과를 실험한 결과이다. 촉매의 황화반응 정도에 따라 촉매반응 메카니즘이 달라질 수 있으나 일반적으로 석탄액화반응에서 사용하는 방법을 기준으로 황화반응된 촉매를 사용한 결과를 Table 2에 나타난 만큼 황화반응 정도의 차이가 380°C에서의 입자촉매 반응의 비재현성을 설명해주지는 못한다고 볼 수 있다. Table 3의 방법 A에서는 황화시간을 연장하여 황화에 필요한 시간을 충분히 해 주었고 방법 B에서는 단계별 황화 후 촉매 표면에 흡착되어 있는 H<sub>2</sub>S를 제거하기 위해 4시간동안 질소를 흘려 보냈으나 380°C에서의 나프탈렌 수소화반응 결과 재현성은 개선되지 않았다. Table 4에서는 황화될 촉매층의 앞쪽과 뒷쪽에서 촉매입자를 선정하여 반응시킨 결과를 나타낸 것인데 두 위치 모두 재현성이 없었다.

입자촉매의 활성도가 반응중 현저히 감소한다면 위에서 관찰된 실험결과에 대한 한 원인이 될 수도 있다는 판단아래 사용된 촉매를 재사용하였다. Table 5에 나타난 바와 같이 수소압력을 65.6 또는 86.0 atm으로 하고 같은 입자촉매를 사용하여 재실험을 1회 또는 2회 시행

하였는데 수소압력 및 촉매재사용에 따른 효과가 일정치가 않았다. 즉, 수소압력 또는 촉매재사용에 따른 나프탈렌의 수소화 전환율이 증가 또는 감소하여 실험변수의 효과를 파악할 수가 없었다.

380°C에서 나프탈렌 수소화반응의 역반응이 심하게 일어날 수도 있다는 가정하에 같은 실험조건에서 나프탈렌 대신 테트라린을 반응물로 테트라린 수소화반응을 수행한 결과 테트라린의 탈수소화 반응에 의한 나프탈렌의 생성은 관찰되지 않았다. 테트라린에서 데칼린으로의 전환율은 약 33%였고 재현성도 나프탈렌 수소화반응에 비해 높은 편이었다. 380°C에서 발견된 나프탈렌 수소화반응의 비재현성은 촉매의 황화 상태와 매우 밀접한 관계가 있는 것으로 추론되어 황화시키지 않은 입자촉매를 사용하여 같은 실험조건에서 나프탈렌 수소화반응을 수행한 결과 표준편차 2.5% 정도의 좋은 재현성을 얻었다. 이 반응에서 데칼린은 생성되지 않았고 테트라린으로의 전환율은 35% 정도였다. 이로부터 나프탈렌 수소화반응에서 촉매의 황화상태가 중요한 역할을 함을 알 수 있다.

이밖에도 열역학적 계산에 의해 고온고압반응기내에서의 기액평형상태를 검토하였다. 이 계산결과로부터 반응물의 양에 따라 반응시스템의 부피가 변화함을 알 수 있었고 이러한 변화는 촉매부하량을 변경함에 의해서 나프탈렌 액상반응에 영향을 줄 수가 있다. 따라서 촉매의 활성도를 비교하기 위해서는 각각의 실험에서 같은 부피의 반응기에 같은 량의 반응물이 충전되어야 한다. 그렇지만 이러한 열역학적 계산이 본 실험에서 관

**Table 3. Effect of sulfiding methods on naphthalene hydrogenation.**

Sulfiding Method <sup>a</sup>	No. of Data Points	Product Distribution (mol%)		
		Naphthalene	Tetralin	Decalin
A	6	14.3±13.2	33.5±9.2	52.2±5.9
B	2	42.0± 9.0	20.5±1.5	37.5±7.5

a: method A: sulfided further at 400°C for 2 hours.

method B: 205°C for 2 hours; 316°C for 1 hour; 400°C for 4 hours; 400°C for 3 hours with N<sub>2</sub> purge; cooling for 1 hour with N<sub>2</sub> purge.

**Table 4. Effect of sulfiding position on naphthalene hydrogenation at 380°C for 30 min.**

Sulfiding Position <sup>a</sup>	No. of Data Points	No. of pellets	Product Distribution (mol%)		
			Naphthalene	Tetralin	Decalin
upstream	4	24-28	16.5±18.6	29.3±10.1	54.3±18.3
downstream	4	24-28	1.3± 1.6	43.0± 8.9	55.8±10.4

a: upstream: upper part in 3.8 cm catalysts bed.

downstream: lower part in 3.8 cm catalysts bed.

**Table 5. Effect of the pellet catalysts on naphthalene hydrogenation at 380°C for 30 min.**

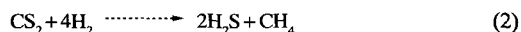
Catalyst Number	H <sub>2</sub> pressure (atm)	Sequential Run No.	Product Distribution (mol%)		
			Naphthalene	Tetralin	Decalin
1	65.6	1-1	27	39	34
		1-2	4	61	35
2	65.6	2-1	1	52	47
		2-2	14	61	25
3*	86.0	3-1	32	21	47
		3-2	0	33	67
4	86.0	4-1	1	37	62
		4-2	49	21	30
5	86.0	5-1	2	42	56
		5-2	1	40	59
		5-3	2	55	43
6	86.0	6-1	20	27	53
		6-2	1	42	57
		6-3	3	60	37

a: Catalysts were further sulfided at 400°C for 2 hours.

찰된 수소화반응의 비재현성을 명확히 설명해 주지는 못했다. 즉, 고온에서의 수소화반응이 저온에서의 수소화반응보다 잘 일어나지 않을 수 있는 열역학적 근거가 없다. 현단계에서는 380°C에서의 입자촉매를 사용한 나프탈렌의 수소화반응이 불안정한 것은 촉매의 초기활성도, H<sub>2</sub>S, 촉매의 황화상태 등이 고온의 수소화반응에 연루되어 있기 때문인 것으로 추론된다.

### 3-2. H<sub>2</sub>S 저해효과

실험의 비재현성에 대한 원인 규명을 위한 다양한 시도를 통해 실험적으로 확인된 사실은 H<sub>2</sub>S의 존재가 나프탈렌의 수소화반응을 제어하는 수단으로 활용될 수 있다는 것이었다. 반응기내에서 정량적으로 H<sub>2</sub>S를 생성시키기 위해 일정량의 CS<sub>2</sub>를 반응물 충전시 반응기내로 투입하였다. CS<sub>2</sub>는 실온에서 액체상태이기 때문에 본 연구에서 사용된 회분식 소형반응기에 정량적으로 투입하는 것이 용이하다. 식 (2)에 나타난 바와 같이 1몰의 CS<sub>2</sub>는 4몰의 수소와 반응하여 1몰의 메탄과 2몰의 H<sub>2</sub>S를 생성한다. 식 (2)의 반응은 낮은 온도에서도 빠르게 일어나 H<sub>2</sub>S의 직접 투입이 어려운 실험에 H<sub>2</sub>S 대응으로 사용되고 있다. 식 (2)에서 생성되는 CH<sub>4</sub>에 의한 영향이 알려진 바는 없으며 본 연구에서 도출된 결론에는 영향이 없을 것으로 판단된다.



반응중 촉매의 황 유실은 CS<sub>2</sub>의 첨가에 의해 생성된 H<sub>2</sub>S로 인해 열역학적으로 억제될 것이다. Table 6에 나타난 바와 같이 380°C에서 수행한 나프탈렌 수소화반응에서 분말촉매의 경우 나프탈렌에서 테트라린을 거쳐 데칼린으로 가는 반응이 CS<sub>2</sub>의 증가에 따라 억제됨을 알 수가 있다. 입자촉매의 경우 재현성에 문제가 여전히 나타나고 있지만 전체적인 경향은 분말촉매와 유사하여 데칼린의 생성이 CS<sub>2</sub>의 첨가에 의해 억제되고 있다.

CS<sub>2</sub>의 첨가에 의한 효과를 자세히 관찰하기 위하여 반응의 재현성이 좋은 250°C에서 나프탈렌 수소화반응을 수행하였다. Fig. 3은 CS<sub>2</sub> 첨가량에 따른 나프탈렌수소화반응의 결과를 나타난 것으로 반응시간은 30분이다. 횡축을 반응기 리터당 첨가된 CS<sub>2</sub>몰수로 표시했을 때 첨가된 CS<sub>2</sub>의 증가에 따라 나프탈렌의 몰분율은 계속 증가하였고 데칼린의 몰분율은 계속 감소하였으며 테트라린의 몰분율은 증가하다가 감소하여 최고점이 존재하였다. 중간체인 테트라린의 수율을 최대로 하는 H<sub>2</sub>S의 양은 반응기 부피당 약 0.02몰로 관찰되었다. 테트라린은 구조상 방향족과 사이크로화합물의 중간형태인 hydroaromatic으로서 석탄액화반응에서 수소공여체로 중요한 역할을 하는 용제이다. CS<sub>2</sub> 즉, H<sub>2</sub>S의 존재가 나프

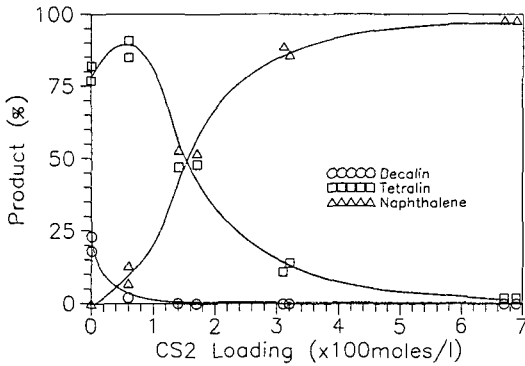


Fig. 3. Effect of CS<sub>2</sub> loading on naphthalene hydrogenation at 250°C for 30 min.

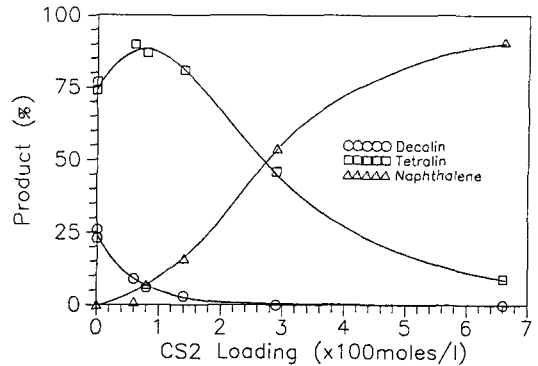


Fig. 5. Effect of CS<sub>2</sub> loading on naphthalene hydrogenation at 250°C for 60 min.

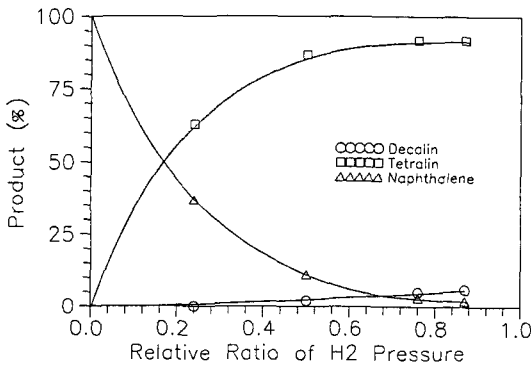


Fig. 4. Effect of H<sub>2</sub> pressure on naphthalene hydrogenation at 250°C for 30 min.

탈렌의 수소화반응의 억제제로 작용하는 것이 확실하다면 테트라린의 수율농도를 최대로 하는 공정에서 H<sub>2</sub>S의 농도조절이 또 하나의 중요한 반응변수가 될 수 있을 것이다.<sup>12,13)</sup>

Fig. 3에서 관찰된 수소화반응의 억제가 CS<sub>2</sub>에 의한 수소의 소비에 기인할 개연성이 충분히 있으므로 이에 대한 검증실험으로 CS<sub>2</sub>의 첨가없이 수소압력을 변화시키면서 나프탈렌 수소화반응을 수행하였다. Fig. 4에 나타낸 바와 같이 수소압력의 감소에 따라 나프탈렌수소화반응이 억제되긴 했지만 Fig. 3에서 관찰된 테트라린 분율의 최대화현상은 나타나지 않았다. Fig. 3에서 CS<sub>2</sub>에 의한 이론적인 최대 수소소비율이 25%임을 감안해 볼 때 테트라린 분율의 최대화현상은 단지 CS<sub>2</sub>에 의한 수소소비에 기인한다고 볼 수 없으며 명백히 H<sub>2</sub>S에 의한 억제효과로 보는 것이 타당하다. Fig. 5는 반응시간을 60분으로 한 실험결과를 나타낸 것으로 Fig. 3의 결과와 매우 유사하며 이로부터 나프탈렌의 수소화반응이 비교적 빠른 반응임을 알 수 있다. 위의 결과들을 종합

해 볼 때 H<sub>2</sub>S의 분압은 반응온도 및 반응시간과 함께 중간체 hydroaromatics에 대한 선택도를 제어할 수 있는 중요한 실험인자이며 따라서 H<sub>2</sub>S의 존재는 hydroaromatics가 관여하는 석탄액화와 같은 촉매반응시스템에서 간접적인 방법으로 반응 전체에 영향을 미칠 수 있을 것이다.

#### 4. 결 론

황화된 NiMo/Alumina 촉매를 사용하여 소형반응기 내에서 나프탈렌의 수소화반응을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 나프탈렌의 수소화반응은 반응온도에 매우 민감하여 분말촉매의 경우 나프탈렌의 전환율은 온도상승에 따라 급격히 증가하였으며 입자촉매의 경우 반응온도가 낮은 영역에서는 분말촉매와 유사한 반응온도의 의존성을 나타냈으나 380°C의 반응온도에 대해서는 수소화율이 매우 불안정하였다.
- 2) 380°C에서의 나프탈렌 수소화반응의 비재현성은 주로 H<sub>2</sub>S의 효과에 의한 것으로 추정되었으며 250°C에서 분말촉매에 대해 H<sub>2</sub>S의 효과를 조사한 결과 H<sub>2</sub>S가 반응 억제자 역할을 하였으며 반응기내의 H<sub>2</sub>S분압을 조절하므로써 중간 생성물인 테트라린의 수율을 최대화할 수 있었다.
- 3) 석탄액화반응에서 H<sub>2</sub>S분압은 반응온도 및 반응시간 등과 함께 수소공여체인 테트라린의 생성의 조절에 중요한 실험인자로 활용될 수 있을 것이다.

#### 참고문헌

1. Curtis, C.W., Guin, J.A., Jeng, J.F., and Tarrer, A.R.: Fuel, 60, 677 (1981).

2. Curtis, C.W., Guin, J.A., and Kwon, K.C.: *Fuel*, **63**, 1405 (1985).
3. De Lancey, G.B.: *Chem. Eng. Sci.*, **29**, 1391 (1974).
4. Final Technical Report for the period 1 January 1976 -30 June 1977, "EDS Coal Liquefaction Process Development, Phase III A", DOE Contract No. E (19-18) 2353 (1978).
5. Furlong, M.W., Baldwin, R.M., and Bain, R.L.: *Fuel*, **61**, 116 (1982).
6. Guin, J.A., Tarrer, A.R., Taylor, L., Peather, J., and Green, S.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **15**, 490 (1976).
7. Weisser, O. and Landa, S.: "Sulphide Catalysts; Their Properties and Applications", Pergamon Press, New York (1973).
8. Broderick, D.H., Sapre, A.V., Gates, B.C., Kwart, H., and Schuit, G.C.A.: *J. Cat.*, **73**, 45 (1982).
9. Morooka, S. and Hamrin, C.E., Jr.: *Chem. Eng. Sci.*, **34**, 521 (1979).
10. Sapre, A.V. and Gates, B.C.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **20**, 68 (1981).
11. Sapre, A.V. and Gates, B.C.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **21**, 86 (1982).
12. Baldwin, R.M. and Vinciguerra, S.: *Fuel*, **62**, 498 (1983).
13. Singh, C.P.P. and Carr, N.L.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 501 (1987).