

## NaY Zeolite 에 對한 Benzene-Cyclohexane 混合物的 吸着熱

文世基 · 姜信春 · 李宗錫  
漢陽大學校 工科大学 化學工學科  
(1983 년 5 월 10 일 접수)

### Heat of Adsorption for Benzene-Cyclohexane Mixtures on NaY Zeolite

Sei-Ki Moon, Shin-Choon Kang and Jong-Seok Lee  
*Department of Chemical Engineering, College of Engineering,  
Hanyang University, Seoul 133, Korea*

(Received; May 10, 1983)

#### 要 約

지올라이트 NaY 에 대한 벤젠-사이클로헥산 液體混合物的 吸着熱을 새로이 제작한 熱量計를 이용하여 20, 25, 30 및 35°C 에서 測定하였다. 벤젠의 吸着熱은 사이클로헥산보다 크고 溫度的 영향을 더 많이 받았다.

벤젠이 지올라이트 NaY 에 選擇吸着되었으며, 測定한 吸着熱과 既知의 物理的 데이터로 부터 吸着量을 推定할 수 있었다. 또한 液相에서 벤젠의 物分率이 0.3 이상이 되면 吸着은 더 이상 일어나지 않았다.

#### ABSTRACT

The heat of adsorption which was measured by the modified calorimeter was experimentally obtained from the system of benzene-cyclohexane-NaY zeolite at 20, 25, 30 and 35°C, respectively. The heat of adsorption of benzene was greater than that of cyclohexane, and was more sensitive to temperature.

Benzene was preferentially adsorbed on NaY zeolite, and the amount of adsorption was calculated from the heat of adsorption and the experimentally measurable properties. The amount of adsorption was rarely increased as the mole fraction of benzene over 0.3 in the liquid phase.

## 1. 緒 論

吸着熱은 吸着劑의 表面積, 表面狀態 등에 따른 因子들의 影響을 받기 때문에<sup>1)</sup> 吸着熱을 測定하는 데는 吸着劑의 前處理 方法, 熱의 發生 속도 및 發生량등이 문제시 된다. 이러한 점을 고려하여 Zettlemoyer등<sup>2)</sup>이 吸着熱을 測定하기 위한 熱量計를 제작한 이래 많은 연구자들에 의하여 여러가지 熱量計가 제작되었지만 이들은 거의가 앰플(ampoule)을 이용하였다.<sup>3)</sup>

Everett<sup>4,5)</sup>는 液液吸着의 모델인 IAS(Ideal Adsorbed Solution) 모델을 固體에 대한 液體 混合物의 吸着에 適用하였다. 그는 Kipling<sup>7)</sup>의 單分子 吸着層 모델을 도입하고 통계열역학적 해석을 하여 吸着相과 液相을 모두 理想的으로 가정하는 IAS 모델<sup>4)</sup>과 두 相을 모두 非理想的으로 가정한 경우<sup>5)</sup>에 대하여 吸着熱과 吸着量의 關係를 각각 유도하였다. Sircar, Myers, Novosad 등은 吸着相을 理想的으로, 液相을 非理想的으로 가정한 IAP(Ideal Adsorbed Phase, Non-ideal Bulk Phase)모델을<sup>8)</sup> 제시하고 이로부터 純成分 溶液의 吸着熱과 過剩吸着量의 關係에 溫度의 影響을 고려한 식을 도출하였다.<sup>9)</sup>

한편, Schay와 Nagy<sup>10,11)</sup>는 單分子吸着層의 가정하에서 吸着量을 圖式的으로 구하는 方法을 제시하였으며, Moon<sup>12)</sup> 등은 비교적 吸着이 잘 되지 않은 吸着質을 吸着平衡이 이루어진 溶液에 미량 첨가시켜서 各 成分의 吸着量을 구하였다.

本 研究에서는 吸着熱 測定을 위한 熱量計를 새로 제작하여 吸着熱을 測定하고 IAS 모델과 IAP 모델로 計算한 吸着熱과 비교하였다. IAS 모델과 IAP 모델에서는 吸着量이 液相의 組成에 關係없이 一定하다고 가정하였으나 本 實驗에서는 吸着量이 液相의 組成에 따라 변한다고 보고 溫度와 液相의 組成변화에 대한 過剩吸着量, 吸着熱 및 吸着量의 關係를 고찰하였다.

## 2. 吸着平衡

吸着이 이루어지기 前 液體混合物의 總括 물수는 各 成分의 初期 물수의 합으로 주어지며, 吸着平衡이 이루어진 後 吸着相과 液相으로 分離된다고 가정하면

$$N^{\circ} = (N_1^{\circ} - N_2^{\circ}) + (N_1^l + N_2^l) \quad (1)$$

이 된다.

吸着劑와 吸着質은 相互不溶이며, 吸着相이 理想的이고 液相이 非理想的이라고 가정하면 吸着이 이루어지기 前 吸着劑 單位 質量(g) 當으로 나타낸 吸着質의 엔탈피  $H_1$  은

$$mH_1 = N_1^l h_1^* + N_2^l h_2^* + N^{\circ} h^m(x_1^{\circ}) \quad (2)$$

이고 吸着平衡이 이루어진 後 吸着劑 單位 質量(g)當 吸着質의 엔탈피  $H_2$  는

$$mH_2 = N_1^l h_1^* + N_2^l h_2^* + N^l h^m(x_1^l) + m(n_1^{\circ} h_1^{\circ,*} - n_2^{\circ} h_2^{\circ,*}) \quad (3)$$

이다. 따라서 吸着에 동반되는 엔탈피 변화( $\Delta H = H_2 - H_1$ )는

$$\Delta H - (x_1^{\circ} \Delta H_1^{\circ} + x_2^{\circ} \Delta H_2^{\circ}) = \frac{N^{\circ}}{m}$$

$$[h^m(x_1^l) - h^m(x_1^{\circ})] - n^{\circ} h^m(x_1^l) \quad (4)$$

이 된다. 吸着過程이 理想的인 경우의 엔탈피 변화  $\Delta H^{\circ}$  는

$$\Delta H^{\circ} = (x_1^{\circ} \Delta H_1^{\circ} + x_2^{\circ} \Delta H_2^{\circ}) \quad (5)$$

이므로 식(4)는

$$\Delta H - \Delta H^{\circ} = \frac{N^{\circ}}{m} [h^m(x_1^l) - h^m(x_1^{\circ})] - n^{\circ} h^m(x_1^l) \quad (6)$$

로 나타낼 수 있다. 일반적으로 吸着熱( $Q$ )과 엔탈피와의 關係는  $Q = -\Delta H$ 로 주어진다.

한편, 實驗의으로 測定 가능한 過剩吸着量  $n_1^{\circ}$  는

$$n_1^{\circ} = n^{\circ}(x_1^{\circ} - x_1^l) = n^{\circ}(x_1^{\circ} - x_1^l) \quad (7)$$

이다. 吸着相과 液相을 理想的이라고 가정하면 IAS 모델에 의하면 吸着量은 全 濃度 범위에서 一定하고 相變化에 따른 平衡常數  $K$  는

$$K = \frac{x_1^{\circ} x_2^l}{x_2^{\circ} x_1^l} \quad (8)$$

로 표시된다. 따라서 吸着相의 水分率을

$$x_1^e = \frac{Kx_1^l}{Kx_1^l + x_2^l} \quad (9)$$

로 表示할 수 있으므로 식(7) 과 식(9)로 부터

$$\frac{x_1^l x_2^l}{n_1^e} = \frac{1}{n^e} x_1^l + \frac{1}{n^e(K-1)} \quad (10)$$

이므로 吸着量  $n^e$  와 平衡常數  $K$  를 구할 수 있다. 또한 吸着熱과 液相의 水分率과의 관계는 식(6)과 식(9)로 부터

$$\begin{aligned} \Delta H &= (x_1^l \Delta H_1^\circ + x_2^l \Delta H_2^\circ) \\ &= \frac{x_1^l x_2^l}{(x_1^l + (K-1)^{-1})} (\Delta H_1^\circ - \Delta H_2^\circ) \end{aligned} \quad (11)$$

이 된다.

吸着相을 理想的으로 液相을 非理想的으로 가정한 IAP 모델에서는 吸着량이 各 濃度에 대하여 一定하다고 가정하고 相變化에 따른 平衡常數  $K$  를 식(8)과는 달리

$$K = \frac{x_1^e a_2}{x_2^e a_1} \quad (12)$$

로 놓는다.<sup>8)</sup> 따라서 理想 吸着에 동반되는 吸着熱( $-\Delta H^\circ$ )는 식(5)와 식(12)로 부터

$$-\Delta H^\circ = \frac{Ka_1Q_1 + a_2Q_2}{Ka_1 + a_2} \quad (13)$$

이고, 相變化에 따른 平衡常數  $K$  와 純成分 吸着熱과의 관계는

$$-\frac{Q_1 + \Delta H^\circ}{\Delta H^\circ + Q_2} = \frac{1}{K} \frac{a_2}{a_1} \quad (14)$$

이 된다.

한편 理想的 吸着熱과 吸着량과의 관계는 식(5)와 식(7)로 부터

$$\begin{aligned} -\Delta H^\circ &= \frac{n_1^e}{n^e} (Q_1 - Q_2) + x_1^l (Q_1 - Q_2) \\ &+ Q_2 \end{aligned} \quad (15)$$

로 표시할 수 있으며 各 濃度에 따라 吸着量  $n^e$  가 변한다고 하면 식(6)과 식(15)로부터 吸着相의 總括 물수  $n^e$  는 實驗的으로 測定 가능한 變數들로 표시된다. 즉

$$\begin{aligned} n^e &= -\frac{(W - V - X)}{2Y} \\ &- \frac{1}{2} \sqrt{\frac{(W - V - X)^2}{Y^2} - \frac{Z}{Y}} \end{aligned} \quad (16)$$

이고, 여기에

$$V = Q - Q_2$$

$$W = x_1^l (Q_1 - Q_2)$$

$$X = \frac{N^e}{m} [h^m(x_1^l) - h^m(x_1^\circ)]$$

$$Y = h^m(x_1^l)$$

$$Z = 4n_1^\circ (Q_1 - Q_2)$$

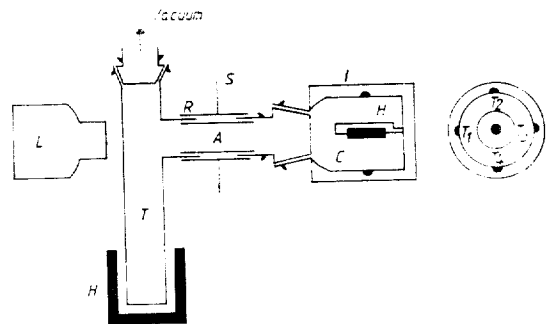
이다.

따라서 純成分 吸着熱과 液相의 各 濃度에 대한 吸着熱을 測定하고 過剩吸着량과 液相의 過剩엔탈피를 이용하면 吸着相의 總括 물수를 計算할 수 있다.

### 3. 實 驗

#### 3-1. 熱 量 計

本 研究에서는 앰플을 이용하지 않는 熱量計를 새로이 제작하였다. 熱量計는 硝子(pyrex)로 제작하였으며 吸着劑를 담은 cell 과 吸着質을 담은 液試料瓶으로 나뉘어진다(Fig. 1). cell 에는 溫度변화를 測定하기 위하여 200Ω 정도의 써미스타(thermistor) 4 개를 並列로 연결하여 부착시켰으며 단열제로 cell 주위를 被覆시켰다. 液試料瓶은 실리콘 고무관으로 cell 접합부와 연결하고 중간에 핀치코크를 부착하였다. 써미스타의 兩端에는 wheatstone bridge 를 연결하고



A : Auxiliary tube

C : Cell

H : Heater

I : Insulator

T : T tube

L : Liquid bottle

R : Rubber tube

S : Stopper

$T_{1,2,3,4}$  : Thermistor

Fig. 1. Adsorption cell, Liquid bottle and T tube.

열에 의한 溫度變化를 기록할 수 있도록 장치하였다.

### 3-2. 實驗方法

本 實驗에서 사용한 吸着劑는 Union Carbide Co. Ltd.의 Zeolite SK 40(NaY) 粉粒體(200 mesh 通過粉)이었으며, 吸着質은 벤젠(1級, 日本, 石津製藥)과 사이클로헥산(1級, 日本, 和光純藥)을 사용하였다.

電氣爐에서 400°C로 3 시간 前處理한 吸着劑를 1g 정도 취하여 cell과 연결된 T字管에 넣고 500°C, 5 mmHg로 6 시간 정도 減壓乾燥시킨 후 減壓下에서 常溫으로 冷却시켰다. 여기에 乾燥한 질소를 注入하여 常壓이 되게한 다음 乾試料를 cell로 옮기고 吸着劑의 무게를 구하였다.

初期組成을 알고 있는 液體混合物를 약 5g 정도 취하여 液試料瓶에 넣고 吸着劑가 담긴 cell과 接合하여 恒溫槽안에 고정시킨 후 약 2시간이 지나면 熱平衡에 도달하게 된다. 핀치콕을 열어 吸着劑와 吸着質을 混合시키면 吸着熱(Q)에 의하여 溫度變化가 생기게 되며 이는 記錄計에 높이差  $R_a$ 로 나타난다. 混合 後 1시간 정

도가 지나면 새로운 熱平衡에 도달하게 되고 이때 電氣的으로 一定한 熱量(Vit)를 供給하여 나타나는 높이差를  $R_b$ 라하면 實際吸着熱(Q)는 다음과 같이 주어진다.

$$Q = \frac{Vit R_a}{Jm R_b} \quad (17)$$

豫備實驗으로 本 實驗에 사용된 熱量計를 檢證하기 위하여 Lama<sup>13)</sup> 등의 benzene-cyclohexane-silica gel系의 測定값과 비교하여 본 결과 熱量計의 正確性을 확인하였다. (Fig. 2) 吸着熱은 20°C에서 5°C 간격으로 35°C까지 恒溫下에서 測定하였으며 벤젠을 1成分이라하고 사이클로헥산을 2成分이라 하였다.

### 4. 結果 및 考察

식(7)에서 吸着 前 混合物의 總括 물수, 吸着劑의 무게, 벤젠(成分 1)의 物分率 및 吸着 後 液相에서의 벤젠의 物分率は 實驗的으로 測定 가능하므로 過剩吸着量과 物分率과의 關係를 Fig.

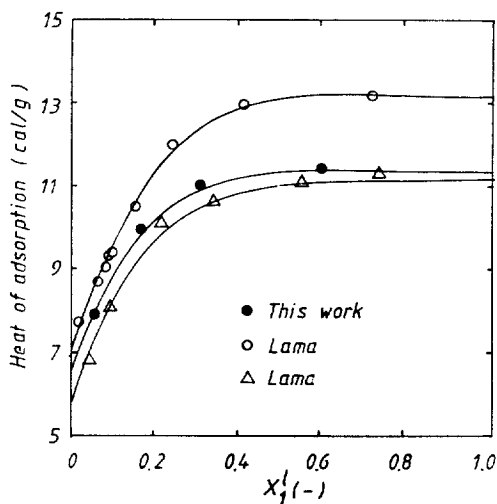


Fig. 2. Heat of adsorption for benzene(1)-cyclohexane(2)-silica gel at 25°C: ○:  $A = 575\text{m}^2/\text{g}$ , △:  $A = 483\text{m}^2/\text{g}$ , Fisher Scientific Co., 28~200 mesh, ●:  $A = 507\text{m}^2/\text{g}$ , Merck,  $A = 70\sim 230$  mesh.

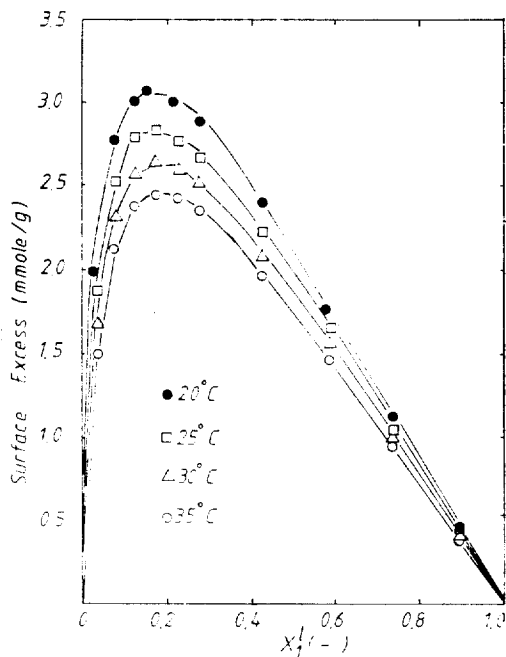


Fig. 3. Surface excess for benzene (1)-cyclohexane (2) mixtures on NaY zeolite at various temperatures.

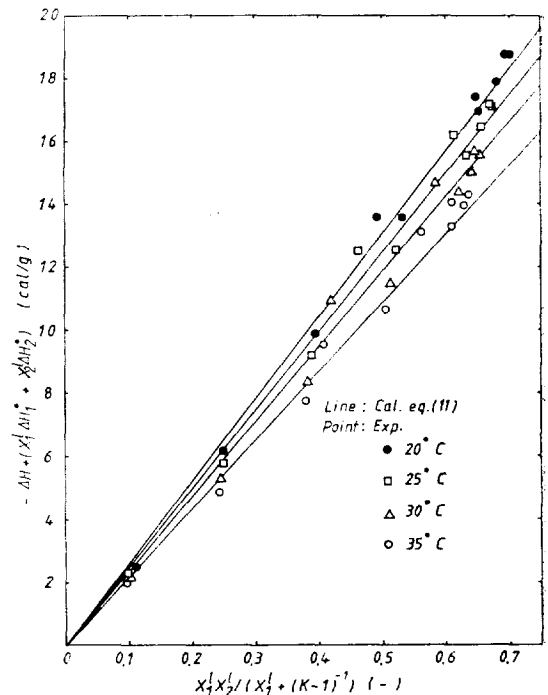
**Table 1.** Physical properties for adsorption of benzene(1)-cyclohexane(2) on NaY zeolite.

| temp.(°C) | amount of adsorbed molecules(mmol/g) |           | equilibrium constant in phase change |           |
|-----------|--------------------------------------|-----------|--------------------------------------|-----------|
|           | IAS model                            | IAP model | IAS model                            | IAP model |
| 20        | 4.464                                | 4.493     | 32.000                               | 24.594    |
| 25        | 4.237                                | 4.301     | 26.222                               | 21.739    |
| 30        | 3.984                                | 4.119     | 22.818                               | 19.231    |
| 35        | 3.802                                | 3.992     | 20.231                               | 16.308    |

3에 圖示하였다. 過剩吸着量은 모두 陽의 값을 나타내며 液相의 벤젠 몰分率이 비교적 작은 부분인 0.15 정도에서 最大가 되고 0.3 이상에서는 거의 直線的으로 減少하는데 이와 같은 等溫線은 한 成分의 選擇性이 다른 成分보다 비교적 클 때 나타나며 Schay와 Nagy<sup>11)</sup>의 分類에 따르면 제 2型에 속한다. 本 實驗에서는 벤젠이 지올라이트 NaY 에 대해 選擇吸着되기 때문에 벤젠과 지올라이트 NaY 사이의 상호작용력이 사이클로헥산과의 상호작용력보다 더 큼을 알 수 있다.

吸着相과 液相에서 吸着質이 理想的으로 舉動한다면(IAS 모델) 平衡常數  $K$ 와 吸着量  $n^s$ 는 식(10)의 관계로부터 구할 수 있고 이를 Table 1에 나타내었다. 純成分 吸着熱의 差( $Q_1 - Q_2$ )는 식(11)의 관계를 이용하여 Fig. 4로부터 얻을 수 있으며 이를 Table 2에 나타내었다.

液相의 非理想性を 고려할 경우(IAP 모델)液相에 존재하는 溶液의 活動도와 混合熱을 고려해 주어야 한다. 液相의 活動度係數는 Wilson 식을 이용하여 구하였고 각 파라메타는 Holmes의<sup>14)</sup> 實驗값을 사용하였다. 溶液의 混合熱은 Gotts<sup>15)</sup>의 實驗式을 이용하였다. 全 濃度범위에서 吸着相의 總括 물수를 일정하게 보면 純成分의 吸着熱을 이용하여 吸着量  $n^s$ 을 推定할 수 있으며, 相 變化에 따른 平衡常數  $K$ 는 식(14)

**Fig. 4.** Heat of adsorption difference to the IAS model for benzene(1)-cyclohexane(2)-NaY zeolite.

로부터 구할 수 있고 이들을 Table 1에 나타내었다.

또한 吸着相의 總括 물수가 일정하다고 가정

**Table 2.** Heat of adsorption difference to the IAS model for benzene(1)-cyclohexane(2)-NaY zeolite.

| temp.(°C) | $-\Delta H_1^\circ$ (cal/g) |  | $-\Delta H_2^\circ$ (cal/g) |   | dev. (%) |
|-----------|-----------------------------|--|-----------------------------|---|----------|
|           | exp.                        |  | exp.                        | $-(\Delta H_1^\circ - \Delta H_2^\circ)$ (cal/g)<br>exp. cal. (eq.11) |          |
| 20        | 44.85                       |  | 21.08                       | 23.77 26.15   | 10.0     |
| 25        | 42.55                       |  | 20.01                       | 22.54 25.00   | 10.9     |
| 30        | 40.31                       |  | 19.25                       | 21.06 23.93   | 13.6     |
| 35        | 38.55                       |  | 18.39                       | 20.16 21.86   | 8.4      |

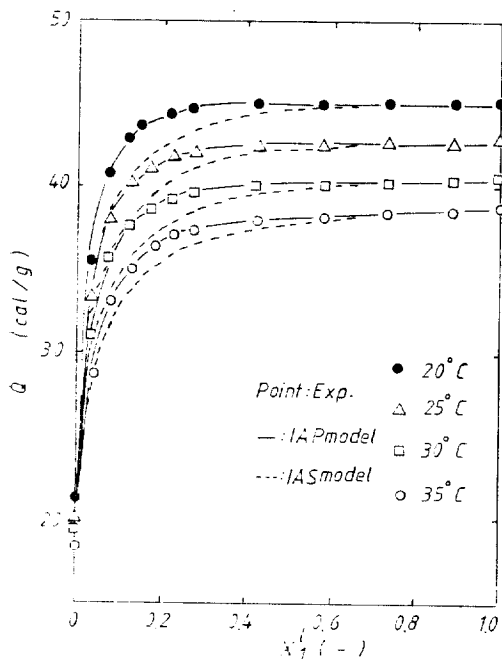


Fig. 5. Heat of adsorption of NaY zeolite from solution of benzene(1)-cyclohexane(2).

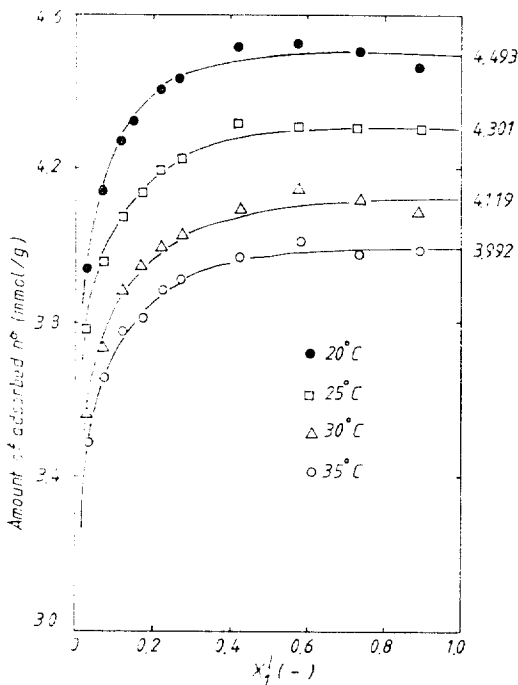


Fig. 6. Amount of adsorbed molecules for benzene (1)-cyclohexane(2)-NaY zeolite.

한 IAS 및 IAP 모델로 부터 計算된 吸着熱을 Fig. 5에 나타내어 實驗値와 비교하였다.

한편, 吸着量이 液相의 濃度에 따라 변한다고 할 경우 식(16)에 實驗的 測定값들을 대입하여 吸着相의 總括 濃도를 구할 수 있으며 이를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6의 오른쪽에 나타난 숫자는 IAP 모델을 이용하여 구한 값이다.

Table 2에서 純成分 吸着熱의 差는 實驗값과 IAS 모델에서의 값 사이에 약 10% 정도의 誤差가 있었으며 Fig. 5에서 吸着熱은 IAP 모델과 實驗値와는 잘 一致하지만 IAS 모델에서는 液相의 濃도가 0.5가 될 때 까지는 實驗値와 差異가 남을 볼 수 있는데 이와같은 결과는 液相에서 液液混合에 동반되는 混合熱을 고려하지 않았기 때문인 것으로 생각된다.

溫度가 증가함에 따라 過剩吸着量, 總括吸着量 및 吸着熱이 減少하고 있는데 이는 溫度가 증가함에 따라 吸着劑상에 있는 吸着質의 移動이 활발해져서 吸着質과 吸着劑간의 物理的 結合이 약해지는 결과라고 할 수 있다. 또한 Table 2로 부터 溫度의 증가에 따른 벤젠의 純成分 吸着熱의 減少는 사이클로헥산의 그것보다 小을 알 수 있다. 즉 NaY 에 대한 벤젠-사이클로헥산混合物의 吸着에서 溫度에 따른 系의 吸着熱變化는 사이클로헥산 보다 벤젠의 影響을 더 받는다고 할 수 있다. 따라서 지올라이트 NaY 의 이온格子和  $\pi$  結合電子와의 상호작용은  $\sigma$  結合電子와의 상호작용보다 溫度의 影響을 더 많이 받는다고 豫想되며 이에 의하여 溫度가 증가할 때 벤젠의 選擇度和 總括吸着量이 減少한다고 생각된다.

한편, IAS 모델 이나 IAP 모델은 液相의 全濃度에 대하여 總括吸着量이 일정하다고 가정하였는데 Fig. 6에서 보는 바와 같이 벤젠의 濃도가 0.3 이상에서는 總括吸着量이 一定하므로 두 모델의 가정이 타당하다고 볼 수 있다. 그러나, 벤젠의 濃도가 0~0.3 사이에서는 總括吸着量이 一定치 않고 증가함을 볼 수 있다. 또한 過剩吸着量과 吸着熱도 벤젠濃도가 0~0.3 사이에서는 계속 증가한다. 이는 벤젠의 濃도가 낮은 범위에서는 液相에 존재하는 벤젠分子들이 거

의 吸着되다가 벤젠 물分率이 0.3 정도인 곳에서 벤젠의 吸着이 거의 飽和를 이루게 됨을 나타낸다고 할 수 있다. 따라서 벤젠의 물수가 0.3 이상이 되더라도 더이상 吸着이 이루어지지 않기 때문에 吸着熱과 吸着量이 一定하여지고 過剩吸着量이 直線的으로 減少한다고 생각된다.

## 5. 結 論

지올라이트 NaY 에 대한 벤젠-사이클로헥산 系의 吸着에서 吸着熱과 過剩吸着量을 測定하여 다음과 같은 結果를 보였다.

1. 벤젠이 選擇吸着되었으며 實驗溫度 범위 ( $20^{\circ}\sim 35^{\circ}\text{C}$ ) 내에서 벤젠의 吸着熱은 사이클로헥산의 吸着熱보다 약 2 배 정도 컸다.
2. 벤젠의 液相 물分率이 0.3 이상이 되면 벤젠의 吸着은 거의 飽和를 이룸을 알 수 있었다.
3. 總括吸着量은 식(16)으로 計算할 수 있었으며 이는 벤젠의 물分率 증가에 따라 증가하였다.
4. 總括吸着量이 一定하다고 가정한 IAP 모델에서 計算된 吸着熱은 IAS 모델로 計算한 吸着熱보다 實驗值에 잘 一致하였다.

## 감 사

본 연구는 한국과학재단의 연구비로 수행되었으며 연구비를 지원해준 귀재단에 감사를 드립니다.

## 使用記號

- a* Activity  
*H* Enthalpy per unit mass of adsorbent (cal/g)  
*h* Enthalpy of adsorbate (cal/mol)  
*i* Current (A)  
*J* Joule's constant (4.18 J/cal)  
*K* Equilibrium constant of the phase exchange  
*m* Weight of adsorbent (g)

- N* Number of moles (mol)  
*u* Number of moles per unit mass of adsorbent (mol/g)  
*Q* Heat of adsorption per unit mass of adsorbent (cal/g)  
*R* Recorder peak height (cm)  
*T* Temperature (K)  
*t* Time (sec)  
*V* Voltage (V)  
*x* Mole fraction  
 $\Delta$  Difference of properties

## Superscript

- m* Mixing  
*e* Excess function  
*l* Liquid phase  
 $\sigma$  Adsorbed phase  
 $\circ$  Properties before adsorption or ideal state  
 $\cdot$  Pure state

## Subscript

- a* Adsorption  
*b* Heating  
 1 Component 1 (benzene)  
 2 Component 2 (cyclohexane)

## 參考文獻

1. S. Cerny and V. Ponec, "Determination of Heat of Adsorption on Clean Solid Surface," Czechoslovak Academy of Science, Prague.
2. C.Z. Zettlemoyer, G.J. Young, J.J. Chesick and F.H. Healey, J. Phys. Chem., **57**(1953), 649.
3. B. Square, "Adsorption Surface Area and Porosity," 3rd Ed., Whitefriars Press Ltd., London, 1978.
4. D.H. Everett, Trans. Farad. Soc., **60** (1964), 1803.
5. D.H. Everett, Trans. Farad. Soc., **61** (1965), 2478.
6. J.W. Gibbs, Scientific Papers, 1, 219, Langman, Green, New York, 1906.

7. A. Blackburn, J.J. Kipling and D.A. Tester, J. Chem. Soc., (1957), 2373.
8. S. Sircar and A.L. Myers, J. of Phys. Chem., **74**(1970), 2828.
9. S.Sircar, J. Novosad and A.L. Myers, I & EC Fundam., **11**(1973), 249.
10. G. Schay and L.G. Nagy, Acta. Chim. Acad. Sci., Hung., **39**(1963), 249.
11. G. Schay and L.G. Nagy, J. Coll. Interface Sci., **38**(1972), 302.
12. S.K. Moon, H.J. Kim, S.C. Kang and H. D. Yoo, KICChE J., **20**(1982), 199.
13. Benjamin C-Y. Lu and R.F. Lama, Trans. Farad. Soc., **63**(1967), 727.
14. M.J. Holmes and M.V. Winkle, Ind. Eng. Chem., **62**(1970), 21.
15. J.R. Goates, R.J. Sullivan and J.B. Ott, J. Phys. Chem., **63**(1959), 589.