

Über physikalische Vergiftung und Adsorptionseigenschaften von Feststoffkatalysatoren*

Von B. BÖHLEN und P. GRIMM

Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH, Zürich

Professor August Guyer gewidmet

Summary

The hydrogenation reaction of benzene to cyclohexane at temperatures of 100 to 200°C on two nickel-catalysts was studied experimentally. It was shown that due to physical adsorption of inert vapours such as *n*-hexane, iso-octane, decaline or the reaction product cyclohexane, a physical poisoning of the catalysts takes place.

Taking the adsorption equilibria in mixed vapour phases into account, the relative catalytic activity F was found to be some function of the coverage θ_G of the catalyst surface with poison. For a microporous catalyst an equation $F = 1/(1 + \theta_G)$ could be established. The poisoning of a macroporous catalyst followed the equation $F = (1 - \theta_G)$. It was further found, that in the case of benzene hydrogenation departures from the Arrhenius law are due to such poisoning phenomena.

1. Einleitung

Als Katalysatorgifte werden Stoffe bezeichnet, die befähigt sind, die Aktivität eines Katalysators unter gegebenen Reaktionsbedingungen teilweise oder ganz aufzuheben. Die Vergiftung spielt in der Katalysatechnik eine bedeutende Rolle, hat sie doch bekanntlich in öko-

nomischer und betrieblicher Hinsicht meist schwerwiegende Folgen. Aber auch in der Katalysatorforschung treten Katalysatorgifte unangenehm in Erscheinung. Durch eine laufende, unkontrollierbare Veränderung der Katalysatoraktivität werden reaktionskinetische Studien erschwert und die Aussagekraft wie auch eine korrekte Interpretation von Meßergebnissen in Frage gestellt. Üblicherweise gelten solche Stoffe als Katalysatorgifte, die im Vergleich zu den Edukten und Produkten eine bevorzugte Affinität zum Katalysator aufweisen, d. h. Stoffe, die mit der aktiven Katalysatorkomponente eine typische chemische Bindung einzugehen vermögen. Eine Affinität zum Katalysator ist nun aber nicht nur bei chemisorptiver Bindung gegeben, sondern liegt, wenn auch in energetisch schwächerem Ausmaß, bei einer rein physikalischen Adsorption vor. Wegen der fließenden Übergänge in den Bindungsenergien zwischen typischer physikalischer Adsorption und typischer Chemisorption ist es schwierig, die Grenzen für den Beginn einer chemischen Vergiftung festzulegen. Es erweist sich deshalb als sinnvoll, desaktivierende Sorptionsvorgänge an Katalysatoren allgemein als Vergiftung aufzufassen.

* Eingegangen am 1. Mai 1967.

Verschiedene, zum Teil nicht erklärbare Phänomene der heterogenen Gaskatalyse haben nun dazu Anlaß gegeben, speziell die Vergiftung durch physikalische Adsorption näher zu untersuchen. Es wurde damit insbesondere eine Beantwortung der Fragen angestrebt, in welchem Ausmaß die Aktivität eines Katalysators durch physikalische Vergiftungsvorgänge beeinflusst wird und welche Zusammenhänge zwischen dem Aktivitätsverlust und den Adsorptionscharakteristika eines Katalysators bestehen.

2. Experimentelles

2.1. Nomenklatur

b	Adsorptionskoeffizient
c	Konzentration (mol/l)
F	relative Aktivität
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (min^{-1})
p	Partialdruck (Torr)
p_s	Sättigungsdruck (Torr)
p/p_s	relativer Druck
r	Reaktionsgeschwindigkeit (mol/min · l)
t	Zeit (min)
T	Temperatur ($^{\circ}\text{C}$)
V	(Apparate-) Volumen (l)
V_K	Katalysatorvolumen (l)
\dot{V}	volumetrischer Durchsatz (l/min)
τ	Verweilzeit = V_K/\dot{V} (min)
x	Umsatz
θ	Bedeckungsgrad

Indices: B, C, G für Benzol, Cyclohexan, Gift
 e, a für Reaktoreingang bzw. -ausgang
 0 für Anfangsbedingungen

2.2. Allgemeines und Apparatives

Zur Beurteilung des Zusammenhanges zwischen der Katalysatoraktivität und dem Vergiftungsgrad mußten in praktischer Hinsicht folgende Kriterien beachtet werden:

- Die Versuchsanordnung mußte es gestatten, die Katalysatoraktivität zu messen.
- Die Adsorptionscharakteristika des Katalysators gegenüber den Edukten und Produkten sowie dem Katalysatorgift mußten unter Reaktionsbedingungen bekannt sein.

Als Maß für die Katalysatoraktivität diente die sogenannte relative Aktivität F , d.h. die Verhältniszahl der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten im vergifteten (k_C) und unvergifteten (k_0) Zustand, entsprechend $F = k_C/k_0$. Die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten erfolgte einerseits in einer Kreislaufapparatur mit Differentialreaktor, andererseits in einer üblichen Strömungsapparatur. Zur Ermittlung der Adsorptionscharakteristika wurde eine Thermo-Vakuum-

Waage¹ verwendet, die es gestattete, die Adsorptionsgleichgewichte der einzelnen Reaktionspartner unter Reaktionsbedingungen zu bestimmen.

2.3. Reaktionssystem

Die praktischen Untersuchungen wurden am Beispiel der Gasphasenhydrierung von Benzol zu Cyclohexan an zwei Nickelkatalysatoren durchgeführt. Diese Reaktion erwies sich in verschiedener Hinsicht als geeignet:

- Sie verläuft eindeutig, d.h. praktisch ohne Bildung von Nebenprodukten.
- Bei genügend großem Wasserstoffüberschuß liegt das Gleichgewicht der Reaktion bei Temperaturen von 100 bis 200 $^{\circ}\text{C}$ ganz auf der Produktseite, womit sie in reaktionskinetischer Hinsicht als irreversibel behandelt werden darf.
- Das System läßt sich analytisch einfach und zuverlässig charakterisieren.
- Eine Katalysatorvergiftung ist durch physikalische Adsorption verschiedener inerter, den Reaktionsverlauf nicht beeinflussender Stoffe, wie z.B. *n*-Hexan, Isooctan, Dekalin oder dem Reaktionsprodukt selbst, möglich.

In Tabelle 1 sind die wichtigsten Betriebsdaten, wie sie für die Untersuchungen angewandt wurden, für die Kreislauf- und die Strömungsapparatur zusammengestellt.

Tabelle 1. Betriebsdaten für die Apparaturen zur Untersuchung der physikalischen Vergiftung

Meßgröße		Kreislauf- apparatur	Strömungs- apparatur
Benzolpartialdruck	Torr	40	94
Giftpartialdruck	Torr	$< p_s^{20^{\circ}}$ *	$< p_s^{**}$
Totldruck	Torr	760	760
Temperatur	$^{\circ}\text{C}$	100–200	140
Durchsatz	l/min	8,4	1,94
Katalysatormenge	g	20	10
Reaktordurchmesser	cm	1,7	2,1

* Giftpartialdruck, begrenzt durch Sättigungsdruck bei 20 $^{\circ}\text{C}$

** Giftpartialdruck, begrenzt durch Sättigungsdruck bei Reaktions-
temperatur

3. Messungen und Auswertung

3.1. Bestimmung der Reaktionsordnung

Zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten war eine Kenntnis der Reaktionsordnung Voraussetzung. Nachdem diese aufgrund verschiedener Literaturangaben^{2,3,4,5} umstritten ist, waren entspre-

¹ B. BÖHLEN und A. GUYER, *Helv. Chim. Acta* 47 (1964) 1815.

² C. HERBO, *J. Physic. Chem.* 52 (1948) 321.

³ A. BALADIN, *Acta Physicochim. USSR* 22 (1947) 81, 101, 338.

⁴ O. BEEK und A. W. RITCHIE, *Disc. Faraday Soc.* 8 (1950) 159.

⁵ J. NICOLAY, R. MARTIN und J. C. JUNGERS, *Bull. Soc. Chim. Belges* 57 (1948) 555.

chende Untersuchungen unumgänglich. Diese wurden mit der erwähnten Kreislaufapparatur vorgenommen und führten zum Befund, daß die Reaktion im Temperaturbereich von 100 bis 200°C unter den gegebenen Bedingungen einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung bezüglich Benzol entspricht. Der zeitliche Konzentrationsverlauf ist für zwei Reaktionstemperaturen in Abb. 1 dargestellt.

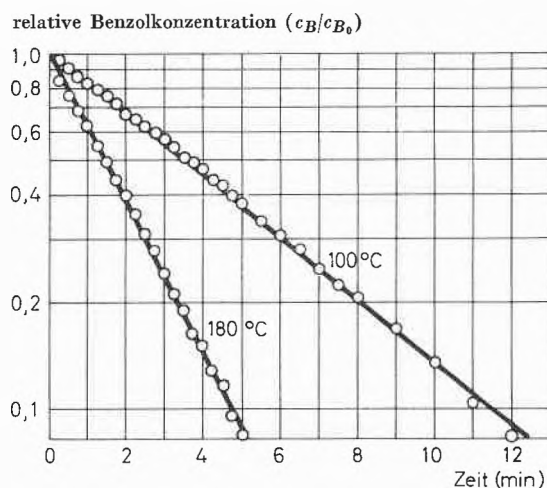


Abb. 1. Relative Benzolkonzentration in Abhängigkeit von der Reaktionszeit (Kreislaufapparatur, Katalysator A)

3.2. Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten

Die grundlegenden Vergiftungsversuche wurden mehrheitlich in der Kreislaufapparatur durchgeführt. Diese bestand gemäß der schematischen Darstellung in Abb. 2 im wesentlichen aus einer Kombination eines Differentialreaktors mit einem Vorrats- bzw. Mischbehälter. Mittels einer speziellen Vorrichtung wurde der Druck im Kreislaufsystem durch Zufuhr von Wasserstoff konstant gehalten, wobei der Wasserstoffverbrauch als direktes Maß für den Reaktionsumsatz bzw. die laufende Benzolkonzentration verwendet werden konnte.

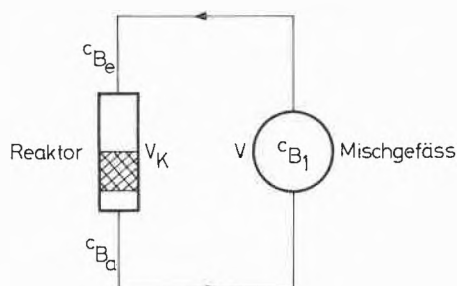


Abb. 2. Schema der Kreislaufapparatur

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten wurden mit Hilfe der Bilanzgleichung (1) und der für eine irreversible Reaktion erster Ordnung gültigen kinetischen Gleichung (2) ermittelt:

$$\text{Bilanzgleichung: } \frac{dc_B}{dt} = \left(\frac{V^*}{V}\right) (c_{B_a} - c_{B_e}) \quad (1)$$

$$\text{Kinetische Gleichung: } \frac{c_{B_a}}{c_{B_e}} = e^{-k_1 \cdot \tau} \quad (2)$$

Durch Kombination der beiden Gleichungen und Integration folgt:

$$\ln \frac{c_B}{c_{B_0}} = \left(\frac{V^*}{V}\right) [e^{-k_1 \cdot \tau} - 1] \cdot t \quad (3)$$

Bei konstant gehaltenen Versuchsbedingungen war es somit möglich, die Geschwindigkeitskonstanten aufgrund des zeitlichen Verlaufes der Benzolkonzentration zu bestimmen. Die Anordnung gestattete es auch, die relative Aktivität als Verhältniszahl der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten im vergifteten und unvergifteten Zustand mit geringem Aufwand zu ermitteln.

3.3. Bestimmung der Adsorptionscharakteristika

Mittels der erwähnten Thermo-Vakuum-Waage wurden für die Reaktionspartner Benzol und Cyclohexan sowie für die einzelnen als Katalysatorgifte verwendeten Stoffe im Temperaturbereich von 100 bis 200°C die Adsorptionsisobaren bestimmt. Typische Meßwerte sind in Abb. 3 am Beispiel der Adsorption von Cyclohexan graphisch dargestellt.

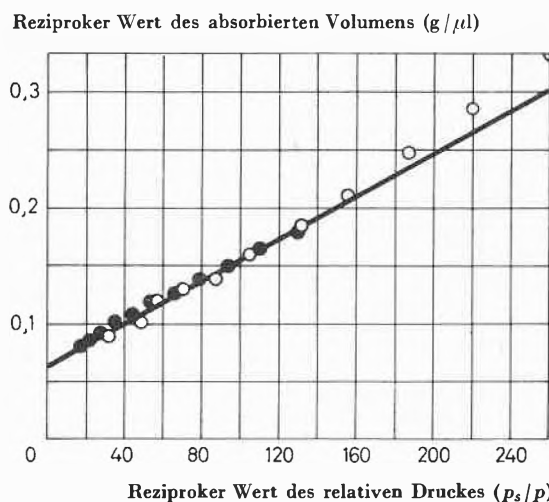


Abb. 3. Adsorptionsisobaren von Cyclohexan am Katalysator A. Temperaturbereich 100 bis 200°C. Partialdruck p_C : ○ 38 Torr, ● 76 Torr

Es zeigte sich, daß bei den praktisch angewandten relativen Drücken im Bereich von $p/p_s = 0,008$ bis 0,05 die Langmuirsche Gleichgewichtsbeziehung Gültigkeit hat und daß bei Anwendung des Sorbatvolumens als Adsorptionskenngröße die Adsorptionsisothermen für Temperaturen von 100 bis 200°C angenähert durch eine einzige Universalisotherme⁶ dargestellt werden können.

⁶ H. U. BÜRKI, Diss. ETH (1964).

Zur Kennzeichnung der Adsorptionsverhältnisse in der Katalysatorschicht ergaben sich aber insofern Schwierigkeiten, als Mehrstoffsysteme zu berücksichtigen waren und diese stets eine Mischadsorption zur Folge haben. Für Gemische von Stoffen mit ähnlichem adsorptivem Verhalten gelingt es, die sich einstellenden Adsorptionsgleichgewichte nach der Beziehung von MARKHAM-BENTON⁷ aufgrund der individuellen Adsorptionskoeffizienten sowie den jeweiligen Partialdrücken zu berechnen.

Für das vorliegende System resultierte bei Vernachlässigung der Wasserstoffadsorption folgende Beziehung für die Oberflächenbedeckung durch das Gift:

$$\theta_G = \frac{b_G (p_G/p_{G_s})}{1 + b_B (p_B/p_{B_s}) + b_C (p_C/p_{C_s}) + b_G (p_G/p_{G_s})} \quad (4)$$

Eine Vereinfachung war weiter deshalb möglich, weil sich zeigte, daß die Adsorptionskoeffizienten b_B , b_C und b_G mit guter Annäherung gleichgesetzt werden können, womit sich Gleichung (4) reduzierte zu:

$$\theta_G = \frac{b (p_G/p_{G_s})}{1 + b (p_B/p_{B_s} + p_C/p_{C_s} + p_G/p_{G_s})} \quad (5)$$

In Tabelle 2 sind für *n*-Hexan als desaktivierendes Sorptiv einige nach Gleichung (5) berechnete Oberflächenbedeckungsgrade für verschiedene relative Drücke und Temperaturen zusammengestellt.

Tabelle 2. Oberflächenbedeckung in Abhängigkeit von der Adsorptionstemperatur und vom relativen Druck

Temperatur °C	Relativer Druck <i>n</i> -Hexan p_G/p_{G_s}	Oberflächenbedeckung θ_G
100	0,0138	0,26
	0,0282	0,42
	0,0426	0,52
140	0,0057	0,19
	0,0114	0,32
	0,0173	0,42
180	0,0027	0,12
	0,0054	0,22
	0,0083	0,30

3.4. Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten

Aus praktischen Erwägungen war zur Untersuchung der Vergiftungskurven eine Kenntnis der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von Interesse. Unter Annahme einer irreversiblen Reaktion war die Gültigkeit der Arrheniusschen Beziehung zu

⁷ E. C. MARKHAM und A. F. BENTON, *J. Amer. Chem. Soc.* 53 (1931) 447.

erwarten. Die Meßresultate widersprachen diesen Erwartungen, indem gemäß Abb. 4 die Funktion $\ln k = f(1/T)$ keinen linearen Verlauf lieferte.

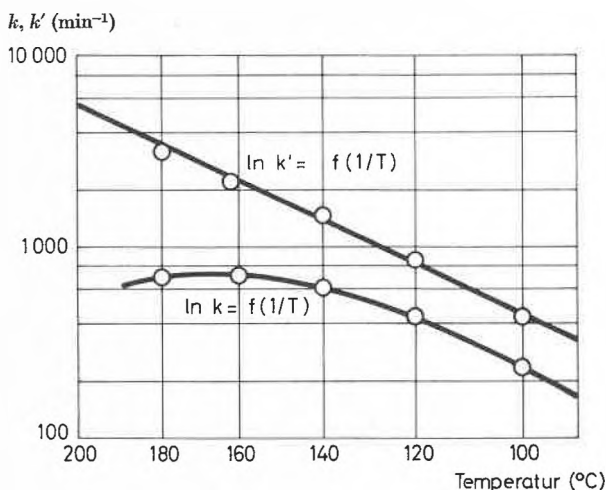


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k (Katalysator A). $k' = k/\theta_{B_0}$ (k = ohne Berücksichtigung der Adsorption, k' = mit Berücksichtigung der Adsorption)

In der Folge wurde untersucht, inwieweit dieses abnormale Verhalten durch Adsorptionsvorgänge zwischen den Reaktionspartnern und dem Katalysator beeinflusst wird.

Nach der *Langmuir-Hinshelwoodschen Beziehung* ist für eine durch die Oberflächenbedeckung kontrollierte Reaktion die Reaktionsgeschwindigkeit r proportional der adsorbierten Menge Edukt bzw. dem Bedeckungsgrad θ_B , welcher entsprechend den Beziehungen (4) und (5) zu berechnen ist:

Es gilt:

$$r = k' \cdot \theta_B \quad (6)$$

Gleichung (6) ist im vorliegenden Reaktionssystem nur dann mit dem praktischen Befund der Gültigkeit eines Zeitgesetzes erster Ordnung vereinbar, wenn zwischen dem Bedeckungsgrad θ_B und dem Benzolpartialdruck p_B Proportionalität besteht. Diese Forderung ist trotz der Gültigkeit der Langmuirschen Beziehung für die Adsorption von reinem Benzol erfüllt, indem die Mischadsorptionsgleichung nach MARKHAM-BENTON bei sehr ähnlichen Adsorptionskoeffizienten für Benzol und Cyclohexan tatsächlich einen linearen Zusammenhang zwischen θ_B und p_B liefert.

Bei der Ermittlung von Reaktionsdaten mit Hilfe der Kreislaufapparatur ist der Bedeckungsgrad θ_B somit vom Umsatz abhängig. Bei einem Anfangspartialdruck p_{B_0} des Benzols kann der Bedeckungsgrad θ_B angenähert nach Gleichung (7) berechnet werden ($b_B \cong b_C$; $p_B + p_C = \text{const}$):

$$\theta_B = \frac{b_B \cdot p_{B_0} (1-x)}{1 + b_B \cdot p_{B_0}} \quad (7)$$

$$\theta_B = \theta_{B_0} (1-x) \quad (8)$$

Für die Reaktionsgeschwindigkeit ergibt sich damit unter Berücksichtigung der Adsorption die Beziehung $r = k' \cdot \theta_{B_0} \cdot (1-x)$, ohne Berücksichtigung der Adsorption die Beziehung $r = k \cdot (1-x)$. Daraus folgt, daß die effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k' der durch den Bedeckungsgrad θ_{B_0} dividierten Konstante k sein muß:

$$k' = k / \theta_{B_0}. \quad (9)$$

Gemäß Abb. 4 zeigt sich, daß die Funktion $k' = f(1/T)$ tatsächlich dem erwarteten Verlauf der Arrheniusschen Beziehung folgte.

3.5. Katalysatorvergiftung

Aufgrund der Adsorptionscharakteristika sowie der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten war es in der Folge möglich, den Einfluß reaktionsfremder Stoffe auf die relative Katalysatoraktivität zu untersuchen. Entsprechend den in Abb. 5 dargestellten Kurven zeigte sich, daß sowohl ein anwachsender Giftpartialdruck wie auch eine Erniedrigung der Reaktionstemperatur die Katalysatordeaktivierung begünstigen. Bezüglich des Aktivitätsverlustes läßt sich damit ein der Adsorption gleichsinniges Verhalten feststellen.

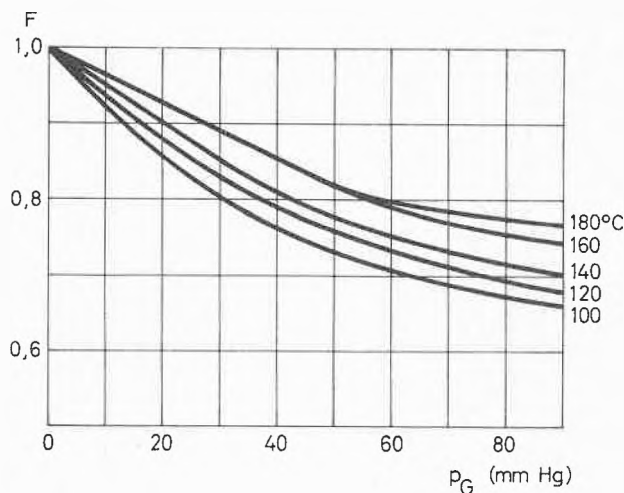
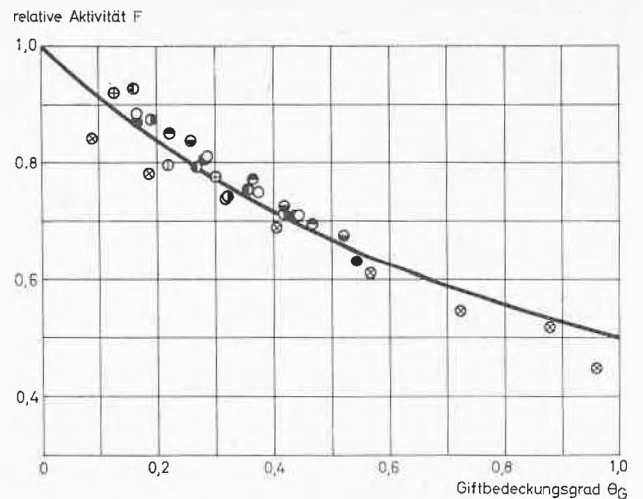


Abb. 5. Relative Aktivität F in Abhängigkeit vom Giftpartialdruck p_G (*n*-Hexan) für Katalysator A

Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß zwei physikalisch adsorbierte, chemisch ähnliche Stoffe bei gleichen relativen Drucken annähernd denselben Bedeckungsgrad der Katalysatoroberfläche liefern, ist es sinnvoll, die Katalysatoraktivität F zum Bedeckungsgrad θ_G in Beziehung zu setzen.

Die in den Abbildungen 6 und 7 dargestellten Vergiftungskurven liefern den Beweis, daß die physikalische Adsorption eines Inertstoffes an einem Katalysator eine partielle Desaktivierung desselben zur Folge hat, wobei der Grad der Desaktivierung von der adsorbierten Menge Inertstoff bzw. von dem durch den Inertstoff bedeckten Oberflächenanteil abhängig ist. Der Verlauf der Ver-



- *i*-Octan 140°C
- Cyclohexan 140°C
- ◐ *n*-Hexan 100°C
- ◑ *n*-Hexan 120°C
- ◒ *n*-Hexan 140°C
- ◓ *n*-Hexan 160°C
- ⊕ *n*-Hexan 180°C
- ⊗ Dekalin 140°C (Strömungsapparatur)
- berechnet

$$F = \frac{1}{1 + \theta_G}$$

Abb. 6. Relative Aktivität F als Funktion des Giftbedeckungsgrades θ_G für Katalysator A

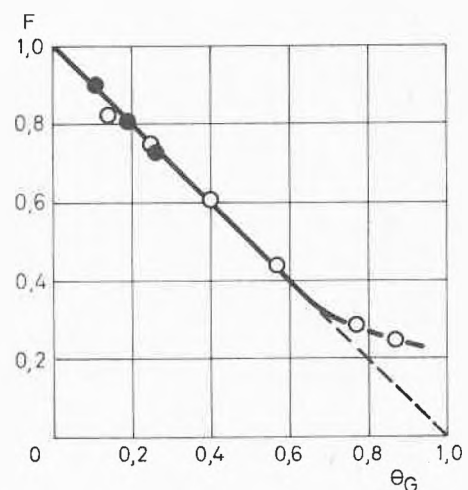


Abb. 7. Relative Aktivität F in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad θ_G für Katalysator B bei 140°C

- Vergiftung mit Dekalin in der Strömungsapparatur
- Vergiftung mit *n*-Hexan in der Kreislaufapparatur
- berechnet

$$F = 1 - \theta_G$$

giftung des Katalysators A folgt dabei einer Beziehung $F = 1/(1 + \theta_C)$, derjenige des Katalysators B einer Beziehung $F = 1 - \theta_C$.

In beiden Fällen konnte der Zusammenhang sowohl für die Kreislaufapparatur wie auch für die Strömungsapparatur nachgewiesen werden, und zwar unabhängig von der Reaktionstemperatur und der Art des physikalischen Giftes. Die beiden Katalysatoren unterscheiden sich nebst der chemischen Zusammensetzung vor allem durch ihr Porengrößenspektrum, wobei Katalysator A vorwiegend Porendurchmesser kleiner als 1000 Å, Katalysator B vorwiegend solche größer als 5000 Å aufwies.

4. Diskussion

Am Beispiel der Gasphasenhydrierung von Benzol an Nickelkatalysatoren konnte gezeigt werden, daß die Anwesenheit inerte, am Reaktionsverlauf unbeteiligter Stoffe im Eduktgemisch eine partielle Desaktivierung des Katalysators zur Folge hat. Es wurde von der Annahme ausgegangen, daß der Desaktivierungsvorgang im wesentlichen darin besteht, daß durch Sorptionsvorgänge ein gewisser Anteil der wirksamen Katalysatoroberfläche der Reaktion entzogen wird, wie dies in Abb. 8 schematisch angedeutet ist:

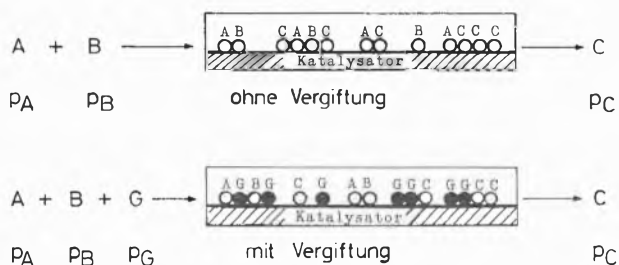
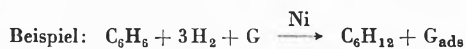


Abb. 8. Schematische Darstellung des Vergiftungsvorganges



G = n-Hexan, i-Octan, Dekalin, Cyclohexan, hochsiedende Produkte

Einer Reaktion vom Typ $A + B \rightarrow C$ steht vorerst die gesamte Katalysatoroberfläche zur Verfügung. Je nach Affinität der Edukte und Produkte zum Katalysator ist die Oberfläche entsprechend den Sorptionsgleichgewichten mit den Stoffen A, B und C bedeckt. Enthalten die Reaktionspartner einen an der Reaktion unbeteiligten Stoff G, das Gift, so wird dieser entsprechend seiner eigenen Affinität zum Katalysator einen gewissen Oberflächenanteil bedecken und diesen der katalytischen Umsetzung entziehen. Die Folge davon ist eine partielle Desaktivierung des Katalysators. Das durch physika-

lische Adsorption wirksame Gift kann logischerweise bei der Reaktion selbst entstehen.

Die experimentelle Untersuchung ergab tatsächlich, daß zwischen der relativen Aktivität eines Katalysators und dessen Oberflächenbedeckung mit Inertstoff ein enger Zusammenhang besteht. So konnte dieser Zusammenhang für den in die Untersuchungen einbezogenen engporigen Katalysator durch eine Funktion $F = 1/(1 + \theta_C)$, für den weitporigen Katalysator durch eine Funktion $F = 1 - \theta_C$ wiedergegeben werden. Diese beiden Beziehungen wurden schon für die chemische Katalysatorvergiftung von ANDERSON und WHITEHOUSE⁸ aufgrund theoretischer Überlegungen und praktischer Beobachtungen hergeleitet, wobei die erstere dem Fall einer bevorzugten Porenmundvergiftung, die letztere einer gleichmäßigen Oberflächenvergiftung zugeordnet wurde. Dies bedeutet, daß die physikalische und die chemische Vergiftung analogen Gesetzmäßigkeiten gehorchen. Allerdings ist ein wichtiger Unterschied zu beachten. Eine chemische Vergiftung kann eine totale Desaktivierung eines Katalysators zur Folge haben, während bei der physikalischen Vergiftung als Folge der geringen Affinitätsunterschiede von Edukten, Produkten und Gift zum Katalysator die Desaktivierung stets nur eine partielle ist.

Im vorliegenden Fall wurden für die Desaktivierung der beiden Katalysatoren Extremwerte von 50 bzw. 80% gefunden. Nicht abgeklärt ist, ob diese Extremwerte durch die Flüssigphasendiffusion (bedingt durch adsorbierte Fremdstoffschichten) limitiert sind. Einer näheren Untersuchung bedarf auch noch der Zusammenhang zwischen dem Vergiftungsverlauf einerseits und der chemischen und strukturellen Katalysatorbeschaffenheit andererseits.

Die Gesetzmäßigkeiten des physikalischen Vergiftungsvorganges lassen einige generelle Folgerungen zu. So kann vorausgesagt werden, daß sie vor allem durch niedrige Reaktionstemperaturen oder das Auftreten hochsiedender Reaktionsprodukte begünstigt wird. Da Reaktionsprodukte eine «Selbstvergiftung» bewirken können, ist es für reaktionskinetische Studien von eminenter Wichtigkeit, daß Untersuchungen erst nach dem Erreichen stationärer Verhältnisse durchgeführt werden, was für Strömungsreaktoren u. U. Einfahrzeiten von mehreren Stunden bedingt.

Diese Studien wurden mit Unterstützung des Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der Wissenschaftlichen Forschung ausgeführt; wir möchten dem Forschungsrat unseren verbindlichsten Dank aussprechen.

⁸ R. B. ANDERSON und A. M. WHITEHOUSE, *Ind. Eng. Chem.* 53 (1961) 1011.