核爆発による強放射能粒子の観測結果の一部を示した。

第1表 第1回～3回中国核爆発実験に由来する強放射能粒子の主な状況

	降下密度 (個/m ²)	粒子サイズ (μm)	体積と全 β放射能
第1回 ⁽²⁾	38	10～20	比例性不良
第2回 ⁽²⁾	0.1	10～13	比例性良
第3回	4	3.5～23	比例性最良

降下密度、粒子サイズ範囲ともにその時の気象条件等により一概に比較できない。降下密度の相違は核爆発地からの気流、放射能雲の移動時の気象条件の相違⁽³⁾に由来するのかも知れない。

比例性の差異は第1回目のものが地上爆発であったのに対し、第2回および第3回のものが上空での核爆発であったことによるものであろう。地上での核爆発は地表の非放射能物質を多量に火球の中に巻き込むため、体積あたりの放射能は弱くなり、粒子が生成する

時にそれぞれの粒子に含まれる放射性物質の割合に大きな差異が生ずるものと考えられる⁽³⁾⁽⁷⁾。

— 参 考 文 献 —

- (1) 例えば；真室哲雄，藤田晃，松並忠男：本誌，7 [9]，485(1965)；*Health Phys.*，**11**，1097(1965)；小林宇五郎，佐々木秀穂：新潟大工研究報告，[14]，15(1965)。
- (2) 丸山英夫：長岡工業短大・高専研究紀要，2[2]，129 (1966)。
- (3) 例えば；BJORNERSTEDT, R., EDVARSON, K.: *Ann. Rev. Nucl. Sci.*, **13**, 505 (1963)。
- (4) SISEFSKY, J.: *Nature*, **206**, 1140 (1965)。
- (5) SISEFSKY, J.: *ibid.*, **210**, 1143 (1966)。
- (6) HUNTER, H.F., BALLOU, N.E.: *Nucleonics*, **9** [5], C₂, (1951)。
- (7) 例えば；STEWART, K.: *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 161 (1956)；MAMURO, T., FUJITA, A., MATUNAMI, T., et al.: *Annu. Rep. Radiat. Center Osaka Pref.*, **6**, 32 (1965)；本誌，8 [8]，416 (1966)。

研究論文

470. 沸騰水型原子炉用酸水素再結合触媒装置に関する研究，(I)

触媒の反応速度式の解析

村田寿典*，遊佐英夫*

(1967年 7月14日 受理)

Studies on the Catalytic Recombiner for Boiling Water Reactor, (I) *Analysis of the Catalytic Reaction Rate Equation*

By Toshifumi MURATA and Hideo YUSA

An investigation of the catalytic recombination of hydrogen and oxygen is carried out in order to obtain reaction rate data for the preliminary design and feasibility studies of the recombiners to be used in the off-gas system of boiling water reactor.

A catalytic reaction rate equation on the basis of the idea of a non-dimensional "Diffusion Control Factor η " defined as the ratio of mass transfer coefficient k_f gas film k_f to apparent reaction rate constant was studied in this report. The " η " factor of metallized alumina spheres or pellets is expressed as a function of k_f , "effective chemical reaction rate constant at outer surface of catalyst, K " and "effective

* (株)日立製作所 日立研究所 (Hitachi Res. Lab., Hitachi Ltd.)

reaction rate constant coming from diffusion in catalyst pores and chemical reaction at inner surface of catalyst,

The reaction rate equation was confirmed experimentally under the condition of the constant temperature over the catalyst bed, and “ K ” constants of the alumina supported palladium catalysts were determined.

I. 緒 言

水冷却減速型原子炉では、水の放射線分解によって水素、酸素ガスを発生する。このことは、まず水素ガスの蓄積と爆発の危険性に加えて原子炉材料の腐食、重水炉における高価な重水の消失などの安全上、経済上好ましくない問題を生ずる。このために従来から水性均質炉および重水炉のオフガス系に設置する再結合器を対象とした研究が多数行われてきた^{(1)~(9)}。

軽水冷却沸騰型原子炉(BWR)では、主蒸気系に混入したこれらの分解ガスはタービン復水器よりオフガス系に送り込まれ、空気などで希釈された後煙突より放出する、いわゆる“連続放出方式”をとるものが多かった⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。しかしながら、原子炉立地基準のきびしい日本などでは、オフガス系に再結合器を置いてほぼ完全に水素を除去する、いわゆる“間けつ放出方式”をとることが必要とされている⁽¹³⁾。また、最近ではオフガス系だけでなく、主蒸気系統に再結合器を設置しようとする試みもなされている⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾。

このような事情から、再結合器の国産化をはかるために必要な基礎設計資料を得ることを目的として本研究が始められた。その第1段階として、触媒反応装置の性能に及ぼす種々の影響因子の効果を明らかにするため、反応速度式の解析を行なった。

固体触媒における気相接触反応は、境界膜ガス拡散と触媒表面化学反応の2つの過程に大別できる。従来の研究には境界膜拡散律速として扱ったものと⁽¹⁰⁾⁽¹⁴⁾、表面反応律速としたもの⁽¹¹⁾⁽¹⁴⁾があるが、両反応過程を共に考慮して定量的に扱った例はない。本報では、境界膜拡散、触媒外部表面化学反応、内部細孔拡散および内部表面化学反応を考慮した反応速度式を導き、アルミナ担持パラジウム触媒を用いた実験による裏付けを行なったので、以下に報告する。

II. 実験方法

1. 実験装置

実験装置の概略を Fig. 1 に示す。チッ素、酸素および水素ガスが規定の流量に調整されて触媒を充填したガラス製の容器に導かれる。内径20 mm のガラス

管にはヒータが巻かれ、保温が施こされている。充填層に入る前の供給ガスの温度と触媒温度とが一致するようにヒータ部分の長さは充分に大きく(600 mm)とってある。

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

充填層出入口ガス中の水素濃度はガスクロマトグラフ(検出限界約5 ppm)によって測定される。

2. アルミナ担持パラジウム触媒

この実験に使用した触媒は、直径約3.5 mm の多孔性球状アルミナ担体にパラジウムを担持させたものである。パラジウム含有量は0.01, 0.2および1 w/w % の場合について測定を行なった。

III. 実験条件と実験結果

実験データをまとめて Table 1 に示す。実験範囲は充填層の長さが20, 40および80 mm, 充填層温度が50°, 100°, 200°および300°C, 供給ガス流量は0.61と1.22 m³/hr, ガス組成が大体チッ素98.5, 酸素1, 水素0.5%である。ガスクロマトグラフで測定した充填層入口ガス中の水素濃度が高温で多少小さくなっているのは、反応容器自体が触媒能を有することによるものである。この実験は等温充填層の場合について、理論の実証を行うことを目的としたので、反応熱による充填層の温度上昇が問題とならない程度に酸・水素濃度を小さくした。

IV. 考 察

1. みかけの反応速度定数

Table 1 Summary of data

Palladium (w/w%)	Length of catalyst bed (m)	Flow rates (m ³ /hr)			Space velocity (hr ⁻¹)	Temperature of catalyst bed (°C)	Concentration of hydrogen (ppm)	
		N ₂	O ₂	H ₂			Inlet	Exit
1	2×10 ⁻²	0.6	0.006	0.003	10 ⁵	50	5,000	200
"	"	"	"	"	"	100	"	80
"	"	"	"	"	"	200	4,500	10
"	"	1.2	0.012	0.006	2×10 ⁵	50	5,000	780
"	"	"	"	"	"	100	"	420
"	"	"	"	"	"	200	"	100
"	"	"	"	"	"	300	4,300	30
"	4×10 ⁻²	0.6	0.006	0.003	5×10 ⁴	50	5,000	20
"	"	1.2	0.012	0.006	10 ⁵	50	"	130
"	"	"	"	"	"	100	"	42
0.2	"	0.6	0.006	0.003	5×10 ⁴	50	"	85
"	"	"	"	"	"	100	"	14
"	"	1.2	0.012	0.006	10 ⁵	50	"	420
"	"	"	"	"	"	100	"	120
"	"	"	"	"	"	200	"	5
0.01	"	0.6	0.006	0.003	5×10 ⁴	100	"	2,500
"	"	"	"	"	"	200	4,500	300
"	"	"	"	"	"	300	3,200	5
"	"	1.2	0.012	0.006	10 ⁵	100	5,000	3,500
"	"	"	"	"	"	200	"	1,300
"	"	"	"	"	"	300	4,300	70
0.01	8×10 ⁻²	0.6	0.006	0.003	2.5×10 ⁴	100	5,000	1,400
"	"	"	"	"	"	200	4,500	25
"	"	1.2	0.012	0.006	5×10 ⁴	100	5,000	2,600
"	"	"	"	"	"	200	"	310

充填層の半径方向における水素濃度勾配がない場合に軸方向長さ x と水素濃度 C_I に関して次式が成り立つ。

$$FdC_I = -RSdx \quad (1)$$

R は充填層単位体積あたりの水素反応速度で、これ

は酸素過剰の場合にみかけの 1 次反応速度定数 k を用いると、次式で表わされる。

$$R = ka_s C_I \quad (2)$$

等温充填層の場合には (1), (2) 式より定数 k が次式のようにになる。

$$k = \frac{F}{a_s SL} \ln \frac{C_{f0}}{C_{fL}} \quad (3)$$

もし、 k が真の化学反応速度定数であれば Arrhenius の式に従い、活性化エネルギーの大きさは F, L, S, a_s およびパラジウム含有量によらず一定となり、頻度因子はパラジウム含有量にはほぼ比例するはずである。

このことを確かめるために、Table 1 の実測値から $\log k$ と $1/T$ との関係を求めて Fig. 2 に示した。パラジウム含有量によって図の勾配は異なっており、また F, L の大小によって k の値が多少変動している。

Fig. 2 Effect of temperature on apparent reaction rate constant

したがって、 k は拡散による物質移動をも含んだみかけの速度定数であり、(3)式は反応速度式として充分とはいえないことがわかったので、より詳細な検討を以下に行う。

2. 反応速度式の導出

(1)式の R は境膜物質移動係数 k_f を用いることによって、次式で表わされる^{(17)~(19)}。

$$R = k_f a_s (C_f - C_s) \quad (4)$$

ここで、(5)式で定義される境膜拡散率 η なる量を導入すると、 R は(6)式のようになる。

$$\eta = \frac{k}{k_f} = 1 - \frac{C_s}{C_f} \quad (5)$$

$$R = \eta k_f a_s C_f \quad (6)$$

(6)式を(1)式に代入して積分すると、次の反応速度式が得られる。

$$C_{fL} = C_{f0} \exp \left[-a_s s \int_0^L \frac{k_f \eta}{F} dx \right] \quad (7)$$

η を球状の担体付触媒について求めてみる。酸素過剰の場合について、化学反応を水素に対する1次不可逆反応とみなしたときの触媒内部における定常物質収支式は次式のようになる⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾。

$$D_i \left(\frac{d^2 C}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC}{dr} \right) = d \cdot k_A \cdot C, \quad R_i \leq r \leq R_0 \quad (8)$$

境界条件は

$$r = R_i \text{ で } \frac{dC}{dr} = 0 \quad (9)$$

$$r = R_0 \text{ で } C = C_s$$

$$D_i \left(\frac{dC}{dr} \right)_{R_0} = k_f (C_f - C_s) - k_A \cdot d \cdot \delta \cdot C_s \quad (10)$$

(8), (10)式において、パラジウム含有量とその担持状況および触媒外部表面における有効化学反応を考慮するために d, δ なる量を定義した。すなわち、 d は次式で与えられる均一分布としたときのパラジウム担持密度である。

$$d = \frac{\rho \varepsilon}{1 - \beta^3} \quad (11)$$

また、 δ は担体外部表面の粗さを考慮した量で、この部分での物質移動は境膜拡散のみによるもので、内部細孔拡散は考えなくてもよい厚みとして定義されたものである。

(8), (9), (10)式を解いて C_s を求めて(5)式に代入すると η が求まり、次式のようになる。

$$\eta = 1 - \frac{k_f}{k_f + K + \zeta} \quad (12)$$

$$\text{ここで、} K = k_A \cdot \delta \cdot d \quad (13)$$

$$\zeta = \frac{D_i}{R_0} \left(\frac{\phi}{2} \Phi - 1 \right) \quad (14)$$

$$\phi = 2R_0 \sqrt{\frac{k_A \cdot d}{D_i}} \quad (15)$$

$$\Phi = \frac{\left(\frac{\phi \beta}{2} + 1 \right) e^{\phi}}{\left(\frac{\phi \beta}{2} + 1 \right) e^{\phi} + \left(\frac{\phi \beta}{2} - 1 \right) e^{\phi \beta}} - \frac{\left(\frac{\phi \beta}{2} - 1 \right) e^{-\phi}}{\left(\frac{\phi \beta}{2} + 1 \right) e^{-\phi \beta} + \left(\frac{\phi \beta}{2} - 1 \right) e^{-\phi}} \quad (16)$$

上式において K は触媒外部表面における有効化学反応速度定数であり、 ξ は触媒内部細孔拡散と内部表面化学にもとづく有効反応速度定数である。 β が1に近く、 D_i が $k_f R_0$ に比較して十分に小さく、かつ k が大きい場合には、 ξ の項を一応無視することができる(付録2参照)。また、 $K \gg k_f$ の場合には $\eta \approx 1$, $C_s = 0$ となり、境界拡散律速とすることができる。

3. 等温充填層の場合における実証

等温充填層の場合には、(7)式は簡単に積分でき

$$C_{fL} = C_{f0} \exp \left[-\frac{a_s S L}{F} k_f \eta \right] \quad (17)$$

となる。また、 $\beta \approx 1$ で K の大きい触媒については、一応 ξ を無視すると(12)式は次式のようになる。

$$\eta = 1 - \frac{k_f}{k_f + K} \quad (18)$$

上式において、 k_f が既知であればTable 1の実測値より K を求めることができる。そこでHougenらの実験式⁽²⁰⁾⁽²¹⁾(付録3参照)から k_f を求めて $\log K$ と $1/T$ との関係を示すとFig. 3のようになる。

Fig. 3 Effect of temperature on effective chemical reaction rate constant at outer surface of catalyst

この場合にはFig. 2の k とは異なり図の勾配はパラジウム含有量にほとんど無関係で、かつ F, L による K の変動も小さい。すなわち、 K はArrheniusの式に従うことから真の化学反応速度定数であることがわかる。Table 2に K について求めた活性化エネルギー E と頻度因子 A の値を示す*。表から E の平均値は5.9 kcal/molである。

Table 2 Energy of activation E and frequency factor A of rate constant K

ϵ	E (kcal/mol)	A (m/hr)	$R_0 - R_1$ (μ m)	$\frac{\epsilon}{1 - \beta^3}$
10^{-2}	5.85	4.5×10^6	60 ± 10	0.115
2×10^{-3}	5.73	1.8×10^6	35 ± 10	0.043
10^{-4}	6.05	2×10^5		

酸素、水素触媒反応における活性化エネルギー E としてFrederic⁽¹⁴⁾は直径1.6 mm、長さ3.5 mmの円柱状アルミナ担体に白金を0.0005 w/w% 担持させた触媒を用い、100°Cにおいて 10 ± 2 kcal/molなる値を求めている。また、戸根⁽¹⁰⁾は直径4 mmの球状アルミナ担体に0.5 w/w%のパラジウムを担持させた触媒を用い、150°C以下の条件で1.6 kcal/molなる値を出している。両者の測定条件は異なっているが、いずれも表面反応律速として境界拡散の影響を無視しうるものとして E を求めているので、この点の妥当性を考えてみる。Fig. 3にHougenの式より求めた k_f の値を比較のために示した。パラジウム含有量が0.01 w/w%で、かつ低温の場合には $K \ll k_f$ となり表面反応律速とみなせるが、その他の条件では必ずしもそうではない。

このことから、Fredericらの実験条件では十分に表面反応律速とみなしうるが、戸根の条件では境界拡散の影響を無視しえないものと思われる。すなわち、戸根の値が小さいのはFig. 2に示した k に近い形の定数を用いて E を計算したためである。Fig. 2のパラジウム含有量1 w/w%の場合について E を求めると、2.5 kcal/molと小さな値となる。Fredericが白金について求めた値は10 kcal/molで、ここで求めた5.9 kcal/molより大きい。これは酸素、水素触媒反応においてはパラジウムの活性が白金のそれよりも大きいことに基因するものであろう。

次に、頻度因子 A について考察してみる。触媒金属が同一のときに触媒の活性は A の大小によって決まる。

* $K = Ae^{-E/RT}$

Aは(11), (13)式より次式で表わされる。

$$A = k_{A\infty} \cdot \delta \cdot \frac{\rho \cdot \varepsilon}{1 - \beta^2} \quad (19)$$

Aは $k_{A\infty}$ および β が一定であれば ε に正比例するはずであるが、Table 2の値は必ずしもこの関係を示していない。これは触媒製造の際に ε を変えると、 β も変化したことによるものと推察されたので、顕微鏡観察によって β を測定した。顕微鏡写真の1例をPhoto. 1に示す。 ε が同一でも β にはかなりの変動がある上に β の測定精度もよくないので、詳細な検討はできなかったが、パラジウム含有量が1と0.2%の場合について大体のパラジウム担持厚みを測定し、さらに $\varepsilon/(1-\beta^2)$ を求めるとTable 2に示したような値になり、Aと $\varepsilon/(1-\beta^2)$ とはほぼ正比例することがわかった。

Photo. 1 Microphotographs of cross section of catalyst

以上の結果から、アルミナ担持パラジウム触媒の外部表面における有効化学反応速度定数として(13)式で定義される K を用いることができるものと思われる。なお、(19)式からも明らかなように、活性の大きい触媒を作るためには、可能なかぎり触媒金属を担体の外部表面部分に担持すること(β を1に近くする)、さらに活性点の数に関する定数 $k_{A\infty}$ を大きくするような担持方法をとることが必要である。

V. 結 論

以上、境膜拡散、表面化学反応、内部細孔拡散などを考慮した反応速度式を導き、等温充填層の条件下で実験による式の妥当性の確認を行い、あわせてアルミナ担持パラジウム触媒の化学反応速度定数の値を求めた。本解析法の特長は、装置およびその操作条件に関する定数 k_f と触媒自体の性能に関する定数 K, ζ なる3つの速度定数の反応への寄与度合を境膜拡散率 η で表わすことによって、簡便かつ正確に反応速度を求めることができるようにしたことである。

終りにのぞみ本研究を行うにあたり、終始ご指導、ご鞭撻をいただいた大阪大学工学部品川睦明教授、およ

び日立研究所河原誠二主管研究員ならびに中島史登博士に感謝いたします。

〔付 録 1〕 記号の説明

- C_f : 流体本体中の水素濃度
- C_{f0} : 入口, C_{fL} : 出口
- C_s : 触媒外部表面における水素濃度
- C_{N_2}, CO_2, CH_4 : 境膜内における窒素、酸素および水素濃度
- a_s : 充填層単位体積あたりの触媒外部表面積 (m^{-1}), いまの場合約 10^8 である。
- S : 充填層流路断面積 (m^2)
- L : 充填層長さ (m)
- F : 供給ガス流量 (m^3/hr)
- k : みかけの1次反応速度定数 (m/hr)
- k_f : 境膜物質移動係数 (m/hr)
- R_0 : 触媒半径 (m)
- $R_0 - R_1$: パラジウム担持厚み (m)
- $\beta = R_1/R_0$
- K : 触媒外部表面有効化学反応速度定数 (m/hr)
- k_A : パラジウム単位重量あたりの化学反応速度定数 ($m^3/hr \cdot kg$)
- d : パラジウム担持密度 (kg/m^3)
- ρ : 担体みかけ比重 (kg/m^3)
- ε : パラジウム含有量
- η : 境膜拡散律速率
- δ : 触媒外部表面化学反応有効厚み (m)
- ζ : 触媒内部細孔拡散と内部表面化学反応を含んだ速度定数 (m/hr)
- A : K についての頻度因子 (m/hr)
- E : K についての活性化エネルギー ($kcal/mol$)
- $k_{A\infty}$: $T = \infty$ のときの k_A の値, すなわち k_A についての頻度因子 ($m^3/hr \cdot kg$)
- D_i : 実効内部細孔拡散係数 (m^2/hr)
- ν : 境膜内流体平均動粘性係数 (m^2/hr)
- D_m : 分子拡散係数 (m^2/hr)
- V : 沸点分子容 ($V_{N_2} = 31.2, V_{H_2} = 14.3$)
- M : 分子量
- T : 絶対温度 ($^{\circ}K$)

〔付 録 2〕 ζ/K の大きさ

本文(13)~(15)式から次式が得られる。

$$\frac{\zeta}{K} = \sqrt{\frac{D_i}{K \cdot \delta}} \Phi - \frac{D_i}{K R_0} \quad (1A)$$

$$\Phi = 2R_0 \sqrt{\frac{K}{D_i \cdot \delta}} \quad (2A)$$

$1 - \beta > 10^{-1}, \phi > 10$ で $\Phi \div 1, 1 - \beta < 10^{-1}, \phi > 10^2$ で

$$\Phi \div \frac{1}{1 + e^{-\phi(1-\beta)}} - \frac{1}{e^{\phi(1-\beta)} + 1} \quad (3A)$$

である。細孔径が高々数10 Å の多孔質アルミナ担体では、

$$D_i \doteq f D_k \quad (4A)$$

とおくことができ⁽¹⁸⁾、有効空隙率 f は約 10^{-2} 、Knudsen 拡散係数 D_k は $10^{-2} \text{m}^2/\text{hr}$ 程度なので $D_i \doteq 10^{-4} \text{m}^2/\text{hr}$ とする。 δ は Photo. 1 を参考にして 10^{-8}m とおく。このときの K および $1-\beta$ と ζ/K との関係を図 Fig. A1 に示す。 K が小さい場合には β の小さいところで ζ/K が大きくなる。

$$R_0 = 1.75 \times 10^{-8}, \delta = 10^{-8}, D_i = 10^{-4}$$

Fig. A1 ζ/K vs. $1-\beta$

〔付録 3〕 k_f に関する Hougen の式⁽²⁰⁾⁽²¹⁾

$$k_f = \frac{j_a}{N_s^{2/3}} \frac{F}{S} \quad (5A)$$

ここで、 $j_a = 1.82 Re^{-0.51}$, $Re = \frac{2FR_0}{S\nu} < 350$ (6A)

$$N_s = \frac{\nu}{D_m} \quad (7A)$$

$$D_m = \frac{C_{N_2} D_{N_2 H_2} + C_{O_2} D_{O_2 H_2}}{1 - C_{H_2}} \quad (8A)$$

ただし、 $C_{O_2} > C_{H_2}$ の場合である⁽³⁾⁽⁴⁾。

$$D_{N_2 H_2} = \frac{1.55 \times 10^{-3} T^{3/2}}{(V_{N_2}^{1/3} + V_{H_2}^{1/3})^2} \sqrt{\frac{1}{M_{N_2}} + \frac{1}{M_{H_2}}} \quad (9A)$$

— 参考文献 —

- (1) KING, L.D.P., et al.: *Nucleonics*, **11** [9], 25 (1953).
- (2) COSTIKYAN, T.W., et al.: *AECD-3969*, (1952).
- (3) GAVEN, J.V., et al.: *AECD-3968*, (1952).
- (4) RANSOFF, J.A., et al.: *ORNL-1583*, (1953).
- (5) GARBER, H.J.: *ORNL-1796*, (1954).
- (6) KUHN, D.W., et al.: *ORNL-1209*, (1952).
- (7) BUSEY, H.M., et al.: *Chem. Eng. Progr., Symposium Ser.*, **50**[13], 27 (1954).
- (8) HARLEY, P.H.: *CF-57-1-90*, (1957).
- (9) AVEN, R.E.: *CF-55-9-47*, (1955).
- (10) 戸根弘人: 本誌, **7**[2], 2 (1965).
- (11) 脇坂清一: 図説電気工学大事典, 原子力編, **3**, 136 (1967), 電気書院.
- (12) ROCCA, C.D.: *Nucleonics*, **24**[2], 39 (1966).
- (13) 石渡名澄, 他: *JAERI-1067*, 123 (1964).
- (14) LEDER, F., et al.: *A. I. Ch. E. J.*, **12**[4], 718 (1966).
- (15) BROWN, G.M., et al.: *GNEC-320*, (1964).
- (16) SAWYER, C.T.: *CEND-508*, (1965).
- (17) 慶伊富長: 触媒反応速度論, 触媒工学講座 1, (1964), 地人書館.
- (18) 小林晴夫: 触媒装置および設計, 触媒工学講座 3, (1965), 地人書館.
- (19) 笠岡成光, 他: 最近の化学工学, (1965), 丸善.
- (20) HOUGEN, O.A., et al.: *Trans. Amer. Inst. Chem. Engrs.*, **41**, 445 (1945).
- (21) YOSHIDA, F., HOUGEN, O.A.: *A. I. Ch. E. J.*, **8** [1], 5 (1962).
- (22) 広田鋼蔵, 他訳: 反応速度と触媒, (1965), 朝倉書店.