ろう付け充填層の静止時有効熱伝導度について*

武 岡 壮**・西 村 靖 彦**

Stagnant Effective Thermal Conductivities of Soldered Packed-bed*

S. Takeoka** and Y. Nishimura**

Stagnant effective thermal conductivities of soldered packed-bed (k_s^0) for sphere packing were measured by the method which is ordinarily used for metal rod. Values of 15~28 kcal/m·hr·°C were obtained for soldered packed-bed made by soldering iron and brass sphere with pewter.

The k_s^0 of soldered packed-bed has been measured to be independent of the orientation of heat flux, since the distribution of bridge-parts which connect the spherical packings of soldered packed-bed to each other, was uniform throughout the whole surface of the sphere.

A theoretical estimation of the stagnant effective thermal conductivity was tried as follows.

At first, the resistance of thermal conduction was estimated on two spherical packings connected to each other with solder and then a correction was introduced. In soldered packed-bed heat will be conducted along a long zig-zag roundabout way. The ratio of the length of zig-zag path to the straight distance was named effective path length coefficient (α). The resistance of thermal conduction should be multiplied α -fold of that of the first model.

Three regular types of sphere packing values of α were calculated, and it was found that α has a simple linear functional relation with the void fraction of soldered packed-bed.

$$\alpha = 0.85 + 1.18\varepsilon$$

Thus k_s^0 may be estimated by the following equation,

$$k_s^0 = (1 - \varepsilon) \frac{3}{\alpha Q} k_p$$

The agreement between calculated and observed k_s^0 was very good.

1. は じ め に

前報告¹⁾でろう付け充填層の半径方向の静止時有効熱伝導度を一応の目安として、充填層の k_s^0 測定法の一つを参考として測定したが、その後実験法が不適当なことが判明したので、今回は金属棒の熱伝導度の測定法²⁾を用い、層の軸方向の温度分布により k_s^0 を求めた。

従来多孔質物質の研究は耐火物関係で Leob, Eucken らが輻射の影響を考慮して行ない、充填層では 1938 年 Kling³⁾ の k_s 研究以来非常に多くの研究があり、 k_s^0 に関しても 20 篇に近く、伝熱機構を考察したものでも

Wilhelm⁴⁾, Smith⁵⁾, 矢木・国井⁶⁾, Kunii, D. & Smith, J. M⁷⁾, Schotte⁸⁾, 杉山・藤津⁹⁾などあり、よく研究されている。この内ろう付け充填層に最も近い系は Kunii, D. & Smith による砂岩や焼結金属に対する研究であるが、固化した粒子としないそれとが混在して充填されているモデルを用いているので空間率が大きくとも全体が一体となっているこの層では別のモデルが必要である。よって筆者らは新たにこの系について k_s^0 の推算を試み良好な結果を得た。

2. 実験方法、装置および試料

実験装置を Fig. 1 に示す。軟鋼製円筒容器 ① 内に隔壁 ② を設け、その中に伝熱試験ブロックを入れ、その隙間を珪藻土で ③ のように埋めて保温し、そのつど珪

* Received on April 9, 1962

** 東京工業大学化学工学科 Dept. of Chem. Eng., Tokyo Institute of Technology

藻土をかき出す。伝熱ブロックの下部③は、50mm 径×90mm の軟鋼塊で、周囲をニクロム線④で加熱する。⑤がろう付け充填層で、ここに 70~120mm の距離に⑥のごとく 4 本の 0.3mm の銅-コンスタンタン熱電対を溶接してある。⑥は 99.97% 純度の電解鉄丸棒で、100mm 間隔に 2mm 径の穴を棒の中心部までうがち、ここに熱電対を挿入してある。最上部⑦は水冷ジャケットである。⑤と⑥はともに 40mm 径で、これらの軸方向の温度傾斜と⑥の熱伝導度とから k_s^0 をうる。

試料の製作法は、まず⑥を倒立させ、その上面に内径 40mm のガラス管をおき、その中に融解ろう材に浸して引上げた充填物をそのまま充填し、さらに上部よりろう材を注いで行なう。融解ろう材はガラス管と丸棒のすきまより流下し去る。ついで冷却固化後ガラス管を取り除き、空間率をはかっておく。ついで鋼ブロック③を熱し、③の上部にある深さ 7mm、径 42mm の円形の凹みに融解ハンダを半ば充し置き、さきに製作した⑥と⑤よりなる円柱を⑦が上になるようにし、これに 100°C の水蒸気を吹きつけて加熱した後凹みの中にひたし、接続固化を待つ。

伝熱測定は加熱および水冷開始後、3 時間から翌日に到る数回にわたり行ない平衡値に達したものをを用う。 k_s^0 は 2 組の平均として求めている。熱電対の電位差は 10^{-3} mV まで測り、温度としては 10^{-10} °C まで採用した。

製作試料の充填物として鋼球と真鍮球、ろう材として鉛：錫=1：1 の成分をもつハンダおよび錫、を用いた。

3. 実験結果の整理とその吟味

k_s^0 はつぎの計算式

$$q = A \cdot k_{Fe} \cdot \Delta T_{Fe} / \Delta x_{Fe} = A \cdot k_s^0 \cdot \Delta T / \Delta x \quad (1)$$

より求め、電解鉄の伝導度は (10) より

$$1/k_{Fe} = 5.744 + 2.432^\circ\text{C} \quad (34^\circ\text{C}) \quad (2)$$

より算定した $k_{Fe} = 61.9 \text{ kcal/m} \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$ を用いた。この数値はさらに銅丸棒を $k_{Cu} = 320 \text{ kcal/m} \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$ として検定し、適当なことを認めている。

得られた k_s^0 を Table 1 の obsd. 欄に示す。 k_s^0 の測定値には材質の変化による増減があるが、球径による変動は少ないと考えてよいであろう。

実験方法により明らかなようにこの k_s^0 は管軸方向のそれであり、半径方向の k_s^0 と同様であるとの保証はないが、層を破壊した接着切口の定性的所見によればその大きさにも分散にも方向性が認められないので、この場合は k_s^0 に方向による差異はないと考える。球状充填物以外の、たとえばラシヒリングなどをろう付け充填した

- ① steel vessel
- ② steel pipe
- ③ heating unit
- ④ nichrome wire
- ⑤ soldered packed-bed
- ⑥ pure iron rod
- ⑦ cooling jacket
- ⑧ copper-constantan thermocouple
- ⑨ insulation (diatomaceous earth)
- ⑩ boundary zone

Fig. 1 The side view of experimental apparatus

Fig. 2
A model of the
soldered
packed-bed

Fig. 3
A modified model
of the soldered
packed-bed

Table 1 Stagnant effective thermal conductivities of soldered packed-beds (sphere)

Run	k_s^0 [kcal/m·hr·°C]					
sphere—solder	obsd.	mean value	calcd.	ϵ	α^2	α^{1*}
4.8m/m steel—pewter	17.1					1.19
7.3 " — "	14.9	15.44	15.15	0.42	0.25	1.37
8.8 " — "	14.1					1.45
11.0 " — "	15.65					1.30
7.3 " — tin	18.0	18.75	18.60	0.42	0.34	1.39
11.0 " — "	19.5					1.28
6.35m/m brass—pewter	27.5					1.37
" — "	26.4					1.42
7.95 " — "	25.5	27.72	28.00	0.42	0.25	1.47
9.55 " — "	29.5					1.28
" — "	29.7					1.27
						1.345**

* $\alpha^{1*} = \frac{k_s^0}{k_s^0 \text{ observed}}$ by Eq (15) ** estimated $\alpha = 1.347$ (at $\epsilon = 0.42$)

Fig. 4
A model of bridge section in the soldered packed-bed

Fig. 5 $Q-k_b/k_p$ diagram

(a) packing like a simple cubic lattice (loose packing)
(b) packing like a hexagonal lattice
(b)' a plane figure of (b)
(c) closest packing
(c)' cubic closest packing (c)'' hexagonal closest packing

Fig. 6 Three kinds of model packing

場合は静的ホールドアップの滞留の仕方方向による差異があると考えられるので別途の考慮が必要であろう。

なおこの測定には試料の半径方向の熱損失も存在するがその大きさが管軸方向の伝熱量の1%以下にすぎないので省略した。

4. 理論式の提案

4.1 理論式の導出

ろう付け充填層の静止時の伝熱機構を考えるにあたり、輻射および充填流体の伝導または自然対流にもとづく伝熱径路は略す。数値的に極めて少ないと考えられるからである。考慮する場合は、充填層と全く同様にとりあつかえばよい。したがってこの場合伝熱壁、充填物固体および接着部分の架橋状の固体を順次径の伝導の径路のみを考える。

* 架橋部切口の合計面積/全球表面積

Fig. 2に、2球のろう付けされた状態を示す。斜線の部分を架橋部と呼ぼう。この部分は従来の静的ホールドアップであるから曲面で2球を連結しており、その断面は円弧をもって近似し、ウェッジなどと呼ばれている¹¹⁾。

ここでは簡単のために円弧のかわりに直線を用い、Fig. 3のごとくすい円板状の架橋部を考える。まず最初に1コの半球と架橋部の半分 (Fig. 3に斜線を引いた部分) をモデルとし、それらの熱抵抗の和を求めてみよう。

各球には、約6~7コの架橋部が表面にランダムに分散している。これらの架橋部断面を熱流方向に垂直な平面に投影させ、その面積の合計を熱伝導に有効な架橋部の断面積とする。いま球の半径を r 、球の接着面積比^{*}を a^2 とすると、半球上の架橋部を投影させた

面積の合計は $\pi a^2 r^2$ となる。この面積を熱流方向 (x 軸) を中心とした円形にあつめて、再び Fig. 3のごときモデルを考える。この仮想架橋部の切口円の半径は ar である。ここで図により明らかに、

$$ar = r \sin \theta_0$$

$$a = \sin \theta_0 \quad (3)$$

したがって接着面積比を実測することにより仮想接触角とも名付くべき θ_0 が得られる。

(i) 半球部の熱抵抗 R_p を推算する。定常状態において、フーリエの法則により熱伝導は

$$\begin{aligned} q &= -k_p A dt/dx \\ -q \int \frac{dx}{k_p A} &= \int dt = dt = -q \cdot R_p \\ R_p &= \int_0^{r \cos \theta_0} \frac{dx}{k_p \pi (\sqrt{r^2 - x^2})^2} \\ &= \frac{1}{2\pi r k_p} \ln \frac{1 + \cos \theta_0}{1 - \cos \theta_0} \quad (4) \end{aligned}$$

(ii) 仮想架橋部の熱抵抗 R_b は、Fig. 4のごとく円

板を同心管にわけたエレメントを考えて、これを通る熱を δ_q とすると

$$\begin{aligned}\delta_q &= 2\pi y \cdot \delta_y \frac{k_p \Delta t_1}{\sqrt{r^2 - y^2} - r \cos \theta_0} \\ &= 2\pi y \cdot \delta_y \frac{k_b \Delta t_2}{r - \sqrt{r^2 - y^2}}\end{aligned}\quad (5)$$

この架橋部は合せレンズのごとく、異なった熱伝導率の球の一部と凹レンズ状物の2種の物質よりなるゆえ、熱流は一樣ではないが、架橋全域にわたり、 $\Delta t_1 + \Delta t_2 = \Delta t_b$ とすると、 $\lambda = k_b/k_p$ と書換えて $\int \delta_q$ を計算することにより、

$$R_1 = \frac{1}{2\pi r k_p} \frac{\frac{\lambda - 1}{\lambda}}{\left(1 - \cos \theta_0 + \frac{\lambda \cos \theta_0 - 1}{\lambda - 1} \ln \lambda\right)} \quad (6)$$

(6) は $\lambda = 1$ では極限値を求めて、

$$R_1 = \frac{1}{2\pi r k_p} \left(\frac{2}{1 + \cos \theta_0} \right) \quad (7)$$

(iii) モデル全体の熱抵抗 R は以上を合せて (4)、(6) より

$$\begin{aligned}R &= R_p + R_1 \\ &= \frac{1}{2\pi r k_p} \left[\ln \frac{1 + \cos \theta_0}{1 - \cos \theta_0} + \frac{\frac{\lambda - 1}{\lambda}}{1 - \cos \theta_1 + \frac{\lambda \cos \theta_0 - 1}{\lambda - 1} \ln \lambda} \right] = \frac{\Omega}{2\pi r k_p}\end{aligned}\quad (8)$$

Ω を熱抵抗パラメーターとする。

a^2 を 0.15, 0.25, 0.35 の3種にとり、(3) と (8) を用いた λ と Ω の計算図表を Fig. 5 に示す。

(iv) 径路係数 α 以上の半球モデルによる伝熱推算では、各球を伝熱方向に平行に直線的に並べ、ただ架橋部のみを熱流方向に投影したモデルを考えている。実際の伝熱径路はジグザグに曲っているのであるから温度分布も同様に曲っていよう。したがってこの層の伝熱距離は、全空間一様の伝熱を行なうと仮定した空間距離より長くなっている。すなわち、ある長さの空間距離を熱が移動するときの抵抗は、伝熱径路がジグザグな曲り道で長くなった比だけ大きい。この比を径路係数 α と名付ける。

α を推定するために、規則的充填構造について、隣在2球間の直線距離と、接触点を通してジグザグに曲った最短距離の比を求める。充填構造中の一球につき、その周囲にあるすべての隣在球に関して算定し、それらの多くの径路の方向はその球を中心にして全方向に大体一樣に分散されているとしてその平均を求め、その構造が

Fig. 7 α vs. ϵ

Table 2 Effective path length coefficients estimated by standard model of soldered packed-bed

figure	path	path length along the orientation of heat flux	real zig zag path length	number of orientation
packing like a simple cubic lattice (loose packing) $\epsilon=47.6\%$				
(a)	(1)	1	1	6
	(2)	$\sqrt{2}$	2	12
	(3)	$\sqrt{3}$	3	8
$\alpha = \frac{1}{26} \left(6 \times \frac{1}{1} + 12 \times \frac{2}{\sqrt{2}} + 8 \times \frac{3}{\sqrt{3}} \right) = 1.42$				
packing like a hexagonal lattice $\epsilon=39.5\%$				
(b)	(1)	1	1	8
	(2)	$\sqrt{2}$	2	12
	(3)	$\sqrt{3}$	2	6
	(4)	2	3	12
$\alpha = \frac{1}{38} \left(8 \times \frac{1}{1} + 12 \times \frac{2}{\sqrt{2}} + 6 \times \frac{2}{\sqrt{3}} + 12 \times \frac{3}{2} \right) = 1.31$				
closest packing $\epsilon=26.0\%$				
(c)	(1)	1	1	12
	(2)	$\sqrt{2}$	2	6
	(3)	$\sqrt{3}$	2	24
	(4)	$\sqrt{6}$	3	8
$\alpha = \frac{1}{50} \left(12 \times \frac{1}{1} + 6 \times \frac{2}{\sqrt{2}} + 24 \times \frac{2}{\sqrt{3}} + 8 \times \frac{3}{\sqrt{6}} \right) = 1.16$				
unit of path length = D_p				

持つ α とする。

モデルとした3種の充填構造を Fig. 6 に示す。この内 (a) は、単純立方格子の角が各球の中心になっている構造で、いわゆる Loose packing である。矢印が隣在2球の直線距離を示す。たとえば (1) では、直線距離と伝熱径路は等しい。(2) では、直線距離は $\sqrt{2} D_p$ 、直角に曲った伝熱径路は $2 D_p$ である。この要領で一球に関し、すべての組合せを考える。(b) は六方格子の隣長の等しいものであり、側面の積み方は正方形で、上面は (b)' のごとく菱形になっているような充填構造を持つ。(c) はいわゆる最密充填構造の4面体の単位を示す。(c)' と (c)'' は分子構造論によく知られた模型よ

Fig. 8 Heat transfer model of soldered packed-bed

Table 3 Thermal conductivities of metals used in calculation

Metal	k	reference
standard pure iron	61.9	Kagaku-Kogaku-benran 1st. ed p.120
copper	320	Kuzuoka-Kurita; Dennetsukogaku p.285
steel ball	46	"
brass ball	100	"
tin	55	"
pewter	30.7	Pb:Sn=1:1 observed

り借りたもので、つみ方は若干異なるが空間率は同じである。この場合 α も同じに出る。計算の詳細を Table 2 に示す。このほかにも各種の規則充填構造はあるが、一応紋上の3種を標準とし各 ε と α をプロットすると Fig. 7 のごとく大体直線関係がえられる。これは球の充填様式が密になるに従って、各球がより直線的に並ぶことを示す。3点を結ぶ線を直線と仮定し、

$$\alpha = 0.85 + 1.18\varepsilon \quad (9)$$

をうる。ここでさらに一般の球充填でも ε と α は (9) の関係にあると仮定する。(9) の適用範囲は球充填における $\varepsilon = 0.26 \sim 0.476$ である。

以上を総合して、ろう付け充填層中の半球と仮想架橋部の熱抵抗の和 R' は、伝熱距離を r とすると、

$$R' = \alpha R = \frac{\alpha \Omega}{2\pi r k_p} \quad (10)$$

ここに球と同材質（同熱伝導度）で、伝熱距離が r なる熱抵抗 R' の円筒を考え、その半径を X とすると、

$$R' = \frac{r}{\pi X^2 k_p} \quad (11)$$

(10) と (11) より、

$$X = \sqrt{\frac{2}{\alpha \Omega}} \cdot r \quad (12)$$

この円筒の体積 V_{sf} と半球および仮想架橋部の体積の和との比は V 中の仮想架橋部の体積を略すと*

$$\frac{V_{sf}}{V} = \frac{2\pi r^3}{\alpha \Omega} \bigg/ \frac{2\pi r^3}{3} = \frac{3}{\alpha \Omega} \quad (13)$$

* 1) の測定結果によると、架橋部の体積は、ホールアップ量から、球表面を被覆している量を差引いたものであり、球体積の3~4%位と考えられる。

今 Fig. 8 のような単位立方体のろう付け充填層を考えると、(13) により、熱伝導有効断面積は、層固体がすべて球と同材質として、 $(1-\varepsilon) \cdot 3/\alpha \Omega$ に換算される。したがって

$$q = (1-\varepsilon) \frac{3}{\alpha \Omega} k_p \cdot \Delta T = k_s^0 \cdot \Delta T$$

$$k_s^0 = (1-\varepsilon) \frac{3}{\alpha \Omega} k_p \quad (14)$$

をうる。

4・2 実験結果との比較

計算に必要な材質の熱伝導率表を Table 3 に示す。

ε , α^2 は測定結果の平均を用い、(3) より θ_0 を、Fig. 5 より Ω を、(9) または Fig. 7 より α を得、これらを (14) に導入して得た k_s^0 を Table 1 calcd. の欄に示す。実測値は若干変動しているのを球材質とろう材が同じものにつき平均し、mean value 欄に示してあるが、これと計算値は非常によく一致する。

また全測定値にわたる計算値と実測値の間の変動をみるため、つぎの手段を試みた。すなわち α を考慮に入れぬ

$$k_s^0 = (1-\varepsilon) \frac{3}{\Omega} k_p \quad (15)$$

を各球とろう材の組合せにつき計算しておき、これを k_s^0 実測値で割り α' とすると、 α' は、各試料の径路係数の変動を示す。径路係数は空間率ないし充填状態によるとしているので α' の変動は、材質によらないから全測定値に共通な変動である。この α' を Table 1 の一欄に示す。若干の変動はあるが、その全平均は計算による α と非常によく一致している。

5. 考 察

緒言にも述べたように、筆者らは前報告¹⁾において伝熱量を測定して、半径方向の k_s^0 を一応の目安として求めたのであるが、後述のごとく実験方法が不適当であったと考える。

前報告における測定法ではジャケットを付した鋼管内の中心に外径約 10mm の鋼管をおき、内外管の間にろう付け充填層を作り内管に冷却水、ジャケット側に水蒸気を凝縮させ、冷却水の温度上昇を以て伝熱量とし、これより k_s^0 を求めた。その後の研究により冷却水と内管内壁の間および球と内管外壁の間の熱抵抗がかなり大きいと想像されるに至った。

元来熱伝導率を求めるにあたり伝熱量の測定による方法は温度勾配の測定による方法に比較して不正確とされている。前報で筆者らは暫定的目安として、総括伝熱係数測定装置を流用して、一応求めたのであるが、それらは著しく過小なものであった。ろう付け充填層がこのよ

うに大きな k_s^0 を有するとは全く予想しなかったため実験法の吟味が不充分であった。今回は実験法の吟味として熱伝導度既知の銅丸棒を測定し方法の適正なるを確認してある。ここに前報¹⁾の k_s^0 の実験値を取消したい。

半径方向の k_s^0 の測定は大きな層試料を製作しなければならないと考えられるので今回は略した。

これらの k_s^0 はステンレスないし鉛の丸棒のそれに相当する。殻上の計算式よりさらに大きな熱伝導率をうる材料の組合せを予想しうる。たとえば銅球をアルミニウムでろう付けできれば $90 \text{ kcal/m} \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$ 以上の k_s^0 がえられよう。

参考例として、他にランヒリング充填物を用いた場合でも案外 k_s^0 が小さくならず現在 $4 \sim 30 \text{ kcal/m} \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$ の範囲の値を得ている。総じて、この層は当初の予想をはるかに上回った k_s^0 を有していたといえる。

6. 結 語

金属棒の熱伝導度測定法と同様の方法を用い、ろう付け充填層の垂直方向の静止時有効熱伝導度を測定した。

この場合、ろう付け充填層の構造を破壊したときの接着架橋切口の所見により、このような球充填の場合 k_s^0 に方向性はないように考えられる。

ついで k_s^0 の理論的推定の提案を行なった。すなわち、はじめ2球のろう付けされた状態の熱抵抗を計算し、ついで伝熱経路の曲折程度を表わすために径路係数なる概念を導入し、数種の規則的充填構造を用いて、空間率と径路係数の間に直線関係があることを見出し、充填の際の空間率から、そのときの径路係数を推定しつぎの理論式をえた。

$$k_s^0 = (1 - \varepsilon) \cdot \frac{3}{\alpha \Omega} \cdot k_p$$

実験値および理論的推定値を Table 1 に示す。両者は極めてよい一致を示した。

終りに本研究を行なうにあたり、御助言を賜った永廻登教授ならびに東京工業大学の方々に厚く謝意を表する。

Nomenclature

- A : area through which heat flows at right angles $[\text{m}^2]$
 α^2 : connected area ratio of spherical packing by soldering (connected area/ $4\pi r^2$) $[-]$

- c : carbon content $[-]$
 D_p : diameter of particle $[\text{m}]$
 $k, k_{\text{Fe}}, k_{\text{Cu}}, k_b, k_p$: thermal conductivity of metal, iron, copper, bridge part in soldered packed-bed, and particle $[\text{Kcal/m} \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}]$
 k_s : effective thermal conductivity $[\text{Kcal/m} \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}]$
 $k_s^0, k_s^{0'}$: stagnant effective thermal conductivity $[\text{Kcal/m} \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}]$
 q : heat flux $[\text{Kcal/hr}]$
 r : radius of particle $[\text{m}]$
 R, R_b, R_p, R' : thermal resistance of model, bridge part in soldered packed-bed, particle and soldered packed-bed $[\text{hr} \cdot ^\circ\text{C/Kcal}]$
 V, V_{ef} : volume and effective volume $[\text{m}^3]$
 X : effective radius of packing $[\text{m}]$
 α, α' : effective path length coefficient $[-]$
 δ_q : increment of heat flux $[\text{Kcal/hr}]$
 ε : void fraction $[-]$
 λ : k_b/k_p $[-]$
 θ_0 : effective angle corresponding to the bridge part of neighbor two spheres $[\text{radian}]$
 Ω : thermal conduction parameter of soldered packed-bed $[-]$

Literature cited

- 1) Takeoka, S. and Nagasako, N.: *Chem. Eng. (Japan)*, **25**, 588 (1961)
- 2) van Dusen u. Shelton: *Bur. Stand. J. Res.*, **12**, 429 (1934)
- 3) Kling, G.: *Forsch. Gebiete Ingenieurw.*, **8**, 28 (1938)
- 4) Wilhelm, R. H., Wynkoop, W. C. and Collier, D. W.: *Chem. Eng. Prog.*, **44**, 105 (1948)
- 5) Argo, W. B. and Smith, J. M.: *Chem. Eng. Prog.*, **49**, 1977 (1953)
- 6) Yagi, S. and Kunii, D.: *Chem. Eng. (Japan)*, **18**, 578 (1954)
- 7) Kunii, D. and Smith, J. M.: *A. I. Ch. E. Journal*, **6**, 71 (1960)
- 8) Schotte, W.: *A. I. Ch. E. Journal*, **6**, 63 (1960)
- 9) Sugiyama, S. and Fujitsu, M.: *Chem. Eng. (Japan)*, **24**, 12 (1960)
- 10) "Kagaku-Kōgaku-Benran", p.120 (1950)
- 11) Yagi, S., Yamazaki, Y. and Ishii, M.: *Chem. Eng. (Japan)*, **21**, 426 (1957)