XVIII 吸着・イオン交換

編集 河添 邦太朗*

本号は吸着・イオン交換の特集であるので、このレビューでは他の原稿との重複を避けるようにした。したがってこの方面の最近の進歩をすべて網羅するものではなく、「吸着」においては平衡の相関と実界面における進歩を主に、「イオン交換」においては平衡と物質移動を中心に執筆していただき、またソ連におけるこの方面の研究が非常に多いのでこれは別にまとめていただいた。

XVIII-1 吸

着**

河添 邦太朗***・竹 内 雍***

有用成分の分離回収あるいは精製的手段として吸着操作は従来から各方面で盛んに用いられており、基礎的研究の面でも興味ある報告が最近多く見られる。

ここでは最近の研究のなかで

A. 工業的吸着剤に対する吸着平衡の相関

B. 工業的吸着操作と装置設計

を中心にまとめた。

A. 吸着平衡の相関

平衡データの所在は本号池田氏の解説あるいは成書な

図1 炭化水素および硫黄化合物の吸着平衡の相関⁹⁾

* 東京大学生産技術研究所

** 昭和40年5月12日受理

*** Kunitaro Kawazoe and Yasushi Takeuchi 東京大学生産技術研究所

ど^{1,12,13)}を参照されたい。

1. 気体の吸着平衡

1.1 気体一成分系

等温線で表わすのが測定上も使用上も便利であるが、温度や圧力が変わる場合の平衡値は Polanyi の吸着ポテンシャル理論を修正した方法で整理できることが炭化水素をはじめ多数の気体で確かめられた^{2,3,8,9,15,16,20)}。

吸着時の相変化による自由エネルギーの変化 ϵ は吸着量 NV_s (cc/g-吸着剤) の関数として (1) 式で表わせる。

$$\epsilon = RT \ln(f_s/f_g) = F(NV_s)$$

ここに R : 気体常数, T : 吸着時の温度 [°K], f_s :

図2 PCB 活性炭に対する各種の気体の吸着平衡の相関⁹⁾

表 1 Polanyi 型相関における V_s と f_s のとり方²⁾

著 者	相 関 法	V_s	f_s または P_s	備 考
Polanyi-Berenyi	NV_s vs. $RT \ln f_s/f_g$	$T < T_b$ で飽和液の分子容 V_l をとる $T > T_c$ で b をとる	$T < T_b$ で液の蒸気圧 $T > T_c$ で第一近似として $0.14 T/b$	
Dubinin ³⁾	NV_s vs. $RT \ln P_s/P_g$	P & B に同じ. $T_b \sim T_c$ で V_s は直線的に推定	$T < T_c$ で液の蒸気圧, $T < T_c$ で $T_r^3 P_c$	$P_g > P_r^3 P_c$ では適用不能
Maslan et al. ¹⁶⁾	NV_s vs. $\frac{RT}{V_s} \ln f_s/f_g$	P_s, T , ガスの圧縮率より算出	$T < T_c$ で液の蒸気圧, $T > T_c$ で外挿	吸着相を一樣に気相とみる点は疑問
LGCC ¹⁵⁾	同 上	P_g における V_l をとる	$T < T_c$ で液の蒸気圧, $T > T_c$ で Antoine 式で外挿	吸着相は液相とみる. Grant ら ¹⁷⁾ は T_c 以上でも, また表 2 のように広範囲に適用
Cook & Basma-djian ²⁾	同 上	$T < T_b$ で V_l をとる $T > T_b$ で $\log V_l$ vs. $\log T$ の $T = T_b$ の切線を外挿	$T < T_b$ で液の蒸気圧 $T > T_b$ で V_s, T , 圧縮率より算出	煩雑だが, 精度はよいよう 特に高圧部まで適用

b : van der Waals 式の常数, P_c : 臨界圧力, P_g : 気相の圧力, P_s : 吸着相の圧力, T_b : 標準沸点, T_c : 臨界温度

表 2 吸 着 系 と 測 定 条 件

気 体-吸 着 剤		温 度 (°C)	圧 力	測 定 者
A	C-1	-196~25	1 mmHg~50 atm	C & B ²⁾
	C-2		0.02 " ~ 1 atm	
	C-3	-195, -78	0.05 " ~ "	G & M ¹⁹⁾
	SG		0.02 " ~ "	
CH ₄	C-1	-80~50	1 mmHg~1 atm	C & B
	C-2	-195, -78	0.01 " ~ 1 "	G & M
	C-3	-195, -78	0.009 " ~ 1 "	
	"	-22.6, 25, 76.8	10 " ~ 1 "	G et al. ¹⁹⁾
	SG	-195, -78	0.005 " ~ 1 "	G & M
CO	C-1	-196~100	1 mmHg~30 atm	C & B
H ₂	C-2	-195	5 mmHg~1 atm	G & M
	C-3		5 " ~ 1 "	
	SG		50 " ~ 1 "	
	Cu-MgO	0, 56, 100	~60 mmHg	P & S ²⁰⁾
N ₂	C-1	-196~25	1 mmHg~50 atm	C & B
	C-2			
	C-3	-195, -78	0.002 " ~ 1 "	G & M
	SG			
Ne	C-2	-195	8 mmHg~200 mmHg	G & M
	C-3		25 " ~ 200 "	
	SG		~200 "	
C ₂ H ₄	Cu-MgO	0, 56, 100	~60 mmHg	P & S
C ₂ H ₆	"	"	~60 "	"
C ₃ H ₈	"	"	~60 "	"
C ₃ H ₈	C-3	-22.8, 25, 76.6	4 mmHg~1 atm	G et al.
"	Cu-MgO	0, 56, 100	~60 mmHg	P & S
nC ₄ H ₁₀	C-3	-22.8, 25, 76.6	4 mmHg~1 atm	G et al.
"	Cu-MgO	0, 56, 100	~60 mmHg	P & S
C ₃ H ₁₂	C-3	-22.8, 25, 76.6	4 mmHg~400 "	G et al.
C ₆ H ₁₄	"	"	20 " ~ 1 atm	"
H ₂ S	C-4	-21.2, 32.8, 100	0.1 " ~ 600 mmHg	"
COS	"	"	0.002 " ~ 1 atm	"
CS ₂	"	-21.2, 32.8	0.005 " ~ 8 mmHg	"
CH ₃ SH	"	-21.2, 32.8, 100	0.004 " ~ 1 atm	"
C ₂ H ₅ SH	"	"	0.006 " ~ 500 mmHg	"
C ₃ H ₇ SH	"	"	0.002 " ~ 200 "	"

吸着剤: C-1 (活性炭 Pittsburgh BPL 6×16), C-2 (活性炭 Pittsburgh PCB 4×10)
C-3 (" " BPL 4×10), C-4 (C-3 に同じただしロット No. 異なる)
SG (シリカゲル Davison-03), Cu-MgO (触媒)

吸着相のフュガシティ, f_g : 気相のフュガシティ, N : 吸着されたモル数 [mole/g-吸着剤], V_s : 吸着相での被吸着質の分子容 [cc/mole] である。

これに基づいて表1のように各種の相関法が発表されている。また吸着相の状態をどうみるかで各種の V_s , f_g がとられており研究者で一定していない。

Lewis らの方法¹³⁾は表2に示した多数の系でとくに低圧の範囲まで適用が試みられ、図1⁸⁾のように臨界温度 T_c 付近あるいはそれ以下で炭化水素のほか硫黄化合物についてよい相関が得られている。しかし He や Ne で T_c より 100°C も高い温度では図2⁹⁾のようにはずれており、このような温度で V_s として沸点分子容をとることは問題がある。最近 Cook & Basmadjian²⁾はこの点を改良した方法で相関を試みているが、いずれにしてもまだ完全とはいえない状態である。

1.2 気体二成分系および多成分系

気液平衡と同様に x - y 組成で表わすのが便利で、さらに

$$\frac{y}{1-y} = \alpha \frac{x}{1-x} \quad (2)$$

(2) 式の吸着の比揮発度 α について気相組成、温度、圧力による変化が調べられている。ここに x , y は気相および吸着相におけるある成分のモル分率であって、通常吸着されやすい成分をとるがそうでないこともある。 α の逆数を選択係数 S とよび S で比較することもある。

炭化水素混合物の平衡に関してはすでに Lewis ら¹⁴⁾のデータがあり、成書¹³⁾にも引用されている。

α は温度や全圧で変わるが、 α の相関には次の報告が参考になる。

Etherington ら⁵⁾は低級炭化水素に関しては二成分系の α が三成分系でもほぼ等しいことを示し、特定の気体 (C_2H_6 をとっている) を基準としてそれに対する他の気体の吸着量の補正係数 k を用いて α を比較する方法を示した。図3にそれぞれの系における気相組成と α の関係を示した。

Kapfer ら¹¹⁾は全細孔容積に対する吸着相 (液相とみる) の容積比を用いて $C_1 \sim C_4$ の炭化水素の平衡値を整理したが、実験値との差は Lewis ら¹⁴⁾による (3) 式と平均の α から計算した値に比して大きく、(3) 式の方が多成分系の平衡値の推算にはすぐれていると述べている。

$$\sum_{i=1}^n N_i / N_i^* = 1 \quad (3)$$

ここに N_i は混合ガス中の i 成分の吸着量, N_i^* は混合ガスの全圧に等しい圧力の i 成分系一成分での吸着量 [mole/g] である。

この関係は活性炭やシリカゲルのほかモレキュラーシーブ 5A についても n -ブタンと n -アイコサン (C_{20}) の系で $x=0.2$ の α を用いて計算した値が $x=0.2 \sim 0.8$

図3 温度、圧力などの変る場合の α の相関⁵⁾

図4 活性炭に対する有機物の吸着における溶解度と一定吸着量における平衡濃度との関係¹¹⁾

で近似的に一致しており¹⁷⁾、推算に便利なことがわかる。

以上のほか熱力学的に吸着平衡を解釈しようとする試みも多く、最近吸着相を理想溶液とみて炭化水素などの二成分系の平衡値を予測する方法¹⁸⁾が発表され、推算に利用できる。

1.3 有機溶剤の活性炭に対する吸着平衡

常温の空気中の有機溶剤の活性炭に対する吸着等温線は空気の吸着がほとんど無視できるので一成分系に近く、Langmuir 式で近似されることは以前から知られているが、トリクレン、塩化アリルについてもこの関係が成立することを福田ら⁶⁾が報じている。Langmuir プロットの数例が本号掲載の河添・福田の報文その他にも示されている。これらの結果から、類似の溶剤間の平衡値は関連があり、計算で求められる単分子層完結に必要な吸着量 q_∞ は N_2 吸着法で求められた比表面積の 80~90% であるから、ある濃度における平衡値なり比表面積の値が知られれば等温線を推定できる。

2. 液体の吸着平衡

2.1 微量成分の吸着

水溶液や有機溶媒中の微量成分の吸着の場合、溶媒の吸着が問題にならなければ一成分系として取扱うことができる。等温線は Freundlich 式で表わされることが多く、Langmuir 式やときにより BET 式に従うこともある。吸着量は吸着剤の表面積や溶質の溶解度と関連があ

り、溶質の分子構造との関連もみられる⁷⁾。

濃度は気体の場合の比蒸気圧にならって比溶解度あるいは比飽和度（溶解度あるいは飽和水分などに対する実際の値の割合%）をとると、温度や溶媒が変わる場合の平衡値がよく相関される。

たとえばいわゆる organo-clay に対する水溶液からのフェノールの吸着平衡²¹⁾は Langmuir 型で、一定の吸着量を示す平衡濃度は図4のように溶解度と関係がある。大芦・河添¹⁹⁾は鹹水に対するヨウ素の吸着で Langmuir 常数が吸着剤や吸着質と関連があり、比濃度で示した結果、平衡値は温度が変わっても一本の線で表わされることを示した。このほかベンゼン、ブタジエン、*n*-ヘプタンなどの液化炭化水素中の水分のシリカゲル、CaSO₄、合成ゼオライト、アルミナに対する吸着平衡も水分の飽和度で整理すると図5のように吸着剤に特有で気体の場合に近い等温線が得られている⁴⁾。

これらは溶液における吸着平衡はその溶液に平衡な気相における吸着平衡に等しいことを裏書きするものといえよう。

なお微量成分でしかも被吸着質が多成分であり、それらに競合吸着がみられる場合の吸着量 q たとえば [mg/g-吸着剤] は

$$q = \frac{\sum K a_i q_{\infty i} C_i}{1 + \sum K a_i C_i}, \quad \sum q_{\infty i} = q_{\infty} \quad (4)$$

(4) 式で表わされる。Weber²⁴⁾は活性炭による水中の有機物の吸着にいてこのような場合を扱っている。

2.2 液体二成分系の吸着

気体二成分系と同様に x, y 組成で表わし、(2) 式の α の変化をみる方法と選択吸着量で示す方法が用いられる。

炭化水素混合液では x のある範囲で α はほぼ一定とみられるが、Stuart ら^{10, 22, 23)}は主としてシリカゲルを用いて液組成、温度、吸着剤の平均細孔径などを考慮して x - y の関係を研究しており、ごく最近の報告²³⁾では α を (5) 式で表わした。

$$\alpha = \exp \left[\frac{2 \rho_i}{RT} \left(\frac{A}{\rho_i} + B + Cx \right) \right] \quad (5)$$

ここに

$$A = 0.3382 \frac{N_G}{N} \left(\frac{D}{D - \bar{\delta}} \right)^2 \left(\frac{\Delta H_{at}}{J H_{Li}} \right) \left(a_{ii} - a_{jj} \frac{d_i^2}{d_j^2} \right)$$

$$B = a_{jj} (\rho_j / \rho_i) - a_{ij}$$

$$C = a_{ii} (1 + \rho_j / \rho_i) - a_{ii} - a_{jj} (\rho_j / \rho_i)$$

であり、 a : van der Waals 力常数、 D : 吸着剤の細孔径、 d : 分子直径、 ΔH_a : 吸着熱、 ΔH_L : 凝縮熱、 N_G : 吸着剤の分子数密度 (cc 当りの分子数)、 N : アボガドロ数、 $\bar{\delta}$: 吸着剤表面への分子の平均最小到達距離 $= (\delta_i + \delta_j)/2$ 、 ρ : 液相密度であり、 i, j は吸着されやすい成分とそうでない成分を表わす。ベンゼン-シク

ロヘキサン-シリカゲル系、トルエン-イソオクタン-シリカゲルおよびシリカアルミナ系についていままでのデータとよく一致することを示している。なお一定温度下で吸着剤細孔径による平衡値の変化、一定の孔径の吸着剤で温度による平衡値の変化が計算されており、炭化水素の分離に利用できる。

(5) 式で明らかのように α は液相組成で変わり、とくに吸着されやすい成分の濃度 x_i が小さい場合大きい。しかし x_i が大きいときは、 α は液組成によらずほぼ一定とみなせるものもあり、トルエン-*n*-ヘプタンなど²⁶⁾はその例である。

なお吸着剤の細孔表面を一様と考えると、一成分の選択吸着が行なわれる場合吸着量は表面積に比例することになる。八木ら²⁵⁾はシリカゲルなど数種の吸着剤のトルエン-*n*-ヘプタン系の吸着の場合トルエン初濃度が 20 vol% のときの選択吸着量は N_2 吸着法で求められる比表面積に比例すること、またトルエン濃度を変えた実験から純トルエンの吸着量の外挿値は単分子吸着を仮定したときの 90% であることを報告している。

B. 吸着操作と装置設計

1. 気体および液体の乾燥

乾燥装置設計のため以下のような物質移動の研究のほか塔内の温度分布などが調べられ、また再生法や吸着剤の使用中的能力低下に関する実用的データ^{38, 46)}も発表されている。

Simpson & Cummings⁵⁵⁾はシリカゲルの 4inφ×6ft のカラムを用いて等温下で空気乾燥を行ない、吸着帯 Z_a を求める (6) 式を得た。

$$\log Z_a = 2.5741 + 0.7895 \log q - 0.5506 \log u - 0.2646 \log RH \pm 0.065 \quad (6)$$

ここに Z_a [in], q : 吸着量 [lb·H₂O/ft²·hr], u : 流速 [ft/min], RH : 関係湿度 [%] である。

また吸着量と RH の関係を $RH=50\%$ を境に二つの直線で近似すると Z_a 以外の層の水分吸着量 UC_i [%] は

$$RH=0 \sim 50\% \text{ で } UC_i = 1.567 + 0.5836 RH$$

$$RH=50 \sim 100\% \text{ で } UC_i = 24.63 + 0.136 RH$$

となり、層全体の吸着量 UC は操作条件で図6のように変化する。

活性アルミナでは湿度により単分子層吸着から毛管凝縮までの変化がみられ³¹⁾、塔内の吸着分布は図7のようになる。その結果高湿度の空気乾燥では層高が大きいときは小さい時のデータから予想されるよりも破過が遅れることが認められた³²⁾。

吸着熱はとくに乾燥の場合著しいが、Getty & Armstrong³⁹⁾は断熱下でアルミナによる空気乾燥を行な

図5 液状炭化水素の乾燥における吸着平衡⁴⁾

図6 操作条件による吸着量 U.C. の変化⁵³⁾

い、塔内温度上昇などを考慮した設計式を提出している。

モレキュラーシーブでは 4A が主に用いられ、平衡関係から予想されるように Z_a は吸着剤の層高によらず一定となり、供給空気の流れ速や温度で (7) 式のように変わる⁵⁰⁾。

$$Z_a = \frac{2.148 C_0 G Z}{0.279 C_0 G + W_x B K_a a} \quad [\text{ft}] \quad (7)$$

ただし $W_E = \frac{X_0^* W_x}{C_0} + 1.2 \frac{X_0^* G}{B K_a a}$

ここに C_0 : 入口湿度 [lb·H₂O/lb·dry air], G : 空気の質量速度 [lb·dry air/hr], Z : 層高 [ft], W_x : 層内の吸着剤重量, B : 平衡関係を直線とみて $C_0=0$ における吸着量, K_a : 固体境膜物質移動係数 [lb·H₂O/hr·ft²·J/K], a : 粒子の接触表面積 [ft²/lb-吸着剤], X_0^* : C_0 での平衡吸着量である。

工業的吸着装置の形式は固定層が多いが、シリカゲルの流動層も用いられている³⁶⁾。このほか実際の設計に当っては Flemming ら³⁸⁾ その他の文献^{28, 33, 46, 49)} が参考になろう。

2. 低温気体および液体の精製

空気液化の際、乾燥のほか CO₂ およびときにより微量含まれる炭化水素を吸着除去している^{45, 47, 48)}。吸着剤としては活性炭やシリカゲルのほか、水分と CO₂ を同時に吸着するモレキュラーシーブも用いられる⁴⁶⁾。

操作法の一例⁴⁷⁾ を挙げると、最初 20 kg/cm² 前後に加圧し、活性アルミナで乾燥した空気を CO₂ の露点に冷却し、シリカゲル層をとおして CO₂ および炭化水素を除去する。安全のため液化後さらにシリカゲル層をとおす。

シリカゲルに吸着されやすい順に示すと酸素ガスでは

また液体酸素では

図7 供給空気の湿度による吸着量分布の変化^{31, 32)} (曲線上の数字は破過までの空気量 l)

であって C₂H₆ はともに除去しにくい。

脱着は窒素ガスや空気を用いて減圧下で常温で行なわれる。

水素の精製もシリカゲルで行なわれている⁴⁴⁾。液体窒素で冷却し、その沸点近くで行ない、N₂, CO, CH₄ などが除去される。

このほか N₂, A の精製にモレキュラーシーブが使われている⁵¹⁾。

3. 炭化水素の分離、精製

吸着を用いる炭化水素の分離法には、気相の低級炭化水素を活性炭の移動層で分離する Hypersorption 法²⁹⁾ や活性炭の流動層で分離する FCA プロセス³⁷⁾、液状炭化水素をシリカゲルの固定層で芳香族と *n*-パラフィンに分離するアロソープ法⁴²⁾ がすでに知られている。

近年天然ガス中のガソリン分 (C₃ 以上) の補集が盛んとなり、主として活性炭やシリカゲルの固定層で行なわれている⁵³⁾。操業のデータや装置設計の計算例^{34, 35)}

などもあるので参考になる。

最近モレキュラーシーブ 5A を用いた炭化水素の分離法が開発された。その構造に基づく選択性を利用し、*n*-パラフィンとイソパラフィンあるいは芳香族炭化水素との混合物から *n*-パラフィンを分離するものである。たとえば、気相で pressure swing 方式で行なう Iso Siv 法²⁷⁾ や液相で高沸点 *n*-パラフィンと低沸点 *n*-パラフィンの置換を利用した Molex 法⁵⁶⁾ などがある。また最近気相で *n*-C₈H₁₈ を用いて押出す BP 法も行なわれている。

炭化水素の脱硫 (いわゆる sweetening) は活性炭のほかモレキュラーシーブ 5A や 13X を用いて気体、液体いづれにも行われている。天然ガスの脱硫に関するバ

イロットプラントのデータ^{30,41)} や天然ガソリンの脱硫の工業的データ⁴²⁾ などがある。

このほか潤滑油の脱色精製、脱ローには安価な活性白土が主に用いられ、連続操作も考えられている⁵²⁾。

4. その他

フェノール、ニトロクレゾールなどを含む工場廃液を粒状活性炭により、糖液の脱色工程と類似の工程で処理している例がある⁵⁴⁾。塔寸法 2.2mφ×7.5m, 活性炭量 7~10ton, 一塔当りの処理量約 13m³/hr (流速約 3.5 m/hr) である。再生はロータリキルンで行ない、活性炭の再生による損失は再使用可能な篩を除き 5% であった。

文

献

[吸着平衡]

- 1) Carter, J. W.: *Brit. Chem. Eng.*, **6**, 107 (1961), **9**, 232 (1963)
- 2) Cook, W. H. & D. Basmdjian: *Can. J. Chem. Eng.*, **42**, 146 (1964)
- 3) Dubinin, M. M.: *Chem. Rev.*, **60**, 235 (1960) 他
- 4) Eaves, D. E. & P. R. Sewell: *Ind. Eng. Chem. Process Design and Develop.*, **3**, 361 (1964)
- 5) Etherington, L. D. et al.: *A. I. Ch. E. Journal*, **2**, 65 (1956)
- 6) 福田他: 生産研究, **15**, 371 (1963)
- 7) 船久保英一: 石油誌, **6**, 759 (1963)
- 8) Grant, R. J. et al.: *A. I. Ch. E. Journal*, **8**, 403 (1962)
- 9) Grant, R. J. & M. Manes: *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, **3**, 221 (1964)
- 10) Jones, Jr., H. L. & E. B. Stuart: *A. I. Ch. E. Journal*, **4**, 383 (1958)
- 11) Kapfer, W. H. et al.: *ibid.*, **2**, 465 (1956)
- 12) 河添邦太郎: 化学工学, **21**, 327 (1957)
- 13) 河添邦太郎: 新化学工学講座 VI-3b (1957)
- 14) Lewis, et al.: *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 1319 (1950)
- 15) Lewis, et al.: *ibid.*, **42**, 1326 (1950)
- 16) Maslan, F. D. et al.: *J. Phys. Chem.*, **57**, 106 (1953)
- 17) Minkoff, G. J.: *Ind. Eng. Chem. Process Design and Develop.*, **3**, 409 (1964)
- 18) Myers, A. L. & J. M. Prausnitz: *A. I. Ch. E. Journal*, **11**, 121 (1965)
- 19) 大戸, 河添: 生産研究, **15**, 88 (1963)
- 20) Potter, C. & H. V. Sussman: *Ind. Eng. Chem.*, **49**, 1763 (1957)
- 21) Street, G. B. & D. White: *J. Appl. Chem.*, **13**, 288 (1963)
- 22) Stuart, E. B. & J. Coull: *A. I. Ch. E. Journal*, **4**, 383 (1958)
- 23) Walter, J. F. & E. B. Stuart: *ibid.*, **10**, 889 (1964)
- 24) Weber, Jr., W. J.: *J. Appl. Chem.*, **12**, 565 (1964)
- 25) 八木他: 工化誌, **68**, 326 (1965)
- 26) 八木他: *ibid.*, **68**, 331 (1965)

[吸着操作と装置設計]

- 27) Avery, W. F. & M. N. Lee: *Oil & Gas Journal*, **60**, June

- 4, 121 (1962)
- 28) Barry, H. M.: *Chem. Eng.*, **67**, Feb. 8, 105 (1960)
- 29) Berg, C. et al.: *Trans. A. I. Ch. E.*, **42**, 665 (1946)
- 30) Boston, F. C.: *Petrol. Refiner*, **43** (8), 141 (1964)
- 31) Bowen, J. H. & M. B. Donald: *Chem. Eng. Sci.*, **18**, 599 (1963)
- 32) Bowen, J. H.: *Trans. Instn. Chem. Engrs.* (London), **42**, 259 (1964)
- 33) Carter, J. W.: *Brit. Chem. Eng.*, **5**, 472, 552, 625 (1960)
- 34) Campbell, J. M. et al.: *Petrol. Refiner*, **42** (12), 89 (1963)
- 35) Cooper, F. E.: *Oil & Gas Journal*, **57**, Feb. 9, 91 (1959)
- 36) Ermenc, E. D.: *Chem. Eng.*, **68**, May 29, 87 (1961)
- 37) Etherington, L. D. et al.: *Chem. Eng. Progr.*, **52**, 488 (1956)
- 38) Fremming, J. B. et al.: *Chem. Eng.*, **71**, Aug. 31, 69 (1964)
- 39) Getty, R. J. & W. P. Armstrong: *Ind. Eng. Chem., Process Design and Develop.*, **3**, 61 (1964)
- 40) Griesmer, R. J. et al.: CEP Symposium Series, No. 24, 45 (1959)
- 41) Haines, Jr., W. et al.: *Petrol. Refiner*, **40** (4), 123 (1961)
- 42) Harper, J. I. et al.: *Chem. Eng. Progr.*, **48**, 276 (1952)
- 43) Henke, A. M. et al.: *Petrol. Refiner*, **41**, (5) 161 (1962)
- 44) Hiza, M. J.: *Chem. Eng. Progr.*, **56**, (10) 68 (1960)
- 45) Hsu, A. C. T. & McKinley: *ibid.*, **56**, (2) 80 (1960)
- 46) Janchen, D.: *Chem. Eng.*, **67**, Oct. 31, 115 (1960)
- 47) Karwat, E.: *Chem. Eng. Progr.*, **55**, (5) 79 (1959), 57 (4) 41 (1961)
- 48) Kerry, F. G. & J. H. Hugill: *ibid.*, **57**, (4) 37 (1961)
- 49) Leavitt, F. W.: *ibid.*, **58**, (8) 54 (1962)
- 50) Nutter, J. I. & G. Burnet, Jr.: *A. I. Ch. E. Journal*, **9**, 202 (1963)
- 51) 尾石研介: 化学工場, **7**, (10) 37 (1964)
- 52) *Petrol. Refiner*, **34**, (9) 206 (1955), **39**, (9) 214 (1964)
- 53) Russel, G. F.: *Petrol. Refiner*, **40**, (4) 103 (1961)
- 54) Sharp, D. H.: *Brit. Chem. Eng.*, **6**, 107 (1961) ■
- 55) Simpson, E. A. & W. P. Cummings: *Chem. Eng. Progr.*, **60**, (4) 57 (1964)
- 56) Scott, K. A.: *Petrol. Refiner*, **43**, (3) 97 (1964)