

多孔性触媒・吸着剤の動的特性

Dynamic Characteristics of Porous Catalyst and Adsorbent

河 添 邦太朗*・杉 山 衣世子*

Kunitaro KAWAZOE and Iseko SUGIYAMA

クロマトグラフィのピーク波形の解析から、充填粒子の粒内拡散係数、内部表面における吸着速度、カラムにおける流体の混合などを求めることができる。多孔性触媒内の有効拡散係数は触媒有効係数を決定する上に重要であり吸着剤粒子内の拡散係数は吸着剤必要量に著しく影響する。ここではこれら多孔性粒子の動的特性のクロマトグラフィによる測定法について、原理となる諸関係と応用例について概説する。

は し が き

筆者ら¹⁾は多孔性粒子を充填した流通式の反応管や吸着剤層における過渡応答、すなわち反応初期の出口における濃度変化や吸着における出口濃度の時間的変化について、幾つかのモデルにしたがい解を示した。この結果を用いて粒子内の細孔における拡散速度や内部界面における吸着速度、反応速度を算出し検討することができる。

ここでは同種の手法であるが、クロマトグラフィのピーク波形—溶出曲線の解析からこれらの多孔性粒子の動的性質を求める方法について、その基礎となる関係式と応用例について概説する。

1. クロマトグラフ溶出曲線の理論解

触媒粒子や吸着剤粒子を充填したカラムに試料ガスあるいは試料液を少量注入し、その後キャリアーガスあるいは溶媒をカラムに流して試料ガス、試料液を溶出させると出口における濃度の時間的変化としてピーク (図2参照) が得られる。この溶出曲線は粒子—流体間の吸着物質の平衡関係、粒径、流速、粒内拡散速度、吸着速度に依存し、その関係に基づいて充填した多孔性粒子の動的性質を明らかにすることができる。

その関係式は粒内拡散速度、境膜物質移動、カラムにおける軸方向混合などを考慮して導かれるが、この rate theory に対し、カラムがある数の理論段から構成されるとしてピーク波形の形状などを考慮する plate theory もある。ここではまず前者により厳密な解を誘導して、ついで plate theory における HETP がいかなる内容を持つかを述べることにする。

(1) 基礎式

1) 充填カラムにおける物質収支

$$\epsilon D_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - u \frac{\partial C}{\partial z} - \epsilon \frac{\partial C}{\partial t} - k_F a_v (C - C_s) = 0 \quad (1)$$

ϵ = 充填層空隙率, D_L = 充填層における軸方向混合係数, C = 充填層における流体中の吸着ガスの濃度, z = カラムの入口からの距離, u = カラムにおける平均流速, t = 時間, k_F = 粒子周囲のガス境膜物質移動係数, a_v = 充填層単位容積中の粒子外表面積, C_s = 流体—粒子界面の濃度。

2) 多孔性粒子 (球形) 内の物質収支

$$D_i \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) = \epsilon_r \frac{\partial C_i}{\partial t} + \rho_s \frac{\partial q}{\partial t} \quad (2)$$

D_i = 粒内拡散係数, C_i = 粒内の細孔における吸着ガスの濃度, r = 粒内における中心からの距離, ϵ_r = 細孔率, q = 吸着ガスの吸着量, ρ_s = 粒子の見掛け密度。

3) 吸着速度および脱着速度

ここではまず吸着速度が非常に大きく、粒内の各点における吸着量 q が常にその位置の細孔における濃度 C_i と平衡にあり、しかも平衡関係が直線であると仮定する。 β' = 吸着係数。

$$q = \beta' C_i \quad (3)$$

4) 粒子表面の境界条件

$$D_i \left(\frac{\partial C_i}{\partial r} \right)_{r=R} = k_F (C - C_s) \quad (4)$$

5) 初期条件

$$t=0 \text{ において } \begin{cases} z > 0 : C = 0 \\ r \geq 0 : C_i = 0 \end{cases} \quad (5)$$

$$(6)$$

6) 境界条件 (図1)

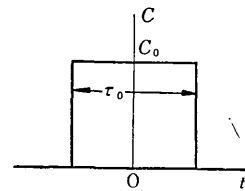


図1 入口条件 (τ_0 = 注入時間)

$$z=0 \text{ において } \begin{cases} -\tau_0/2 \leq t \leq \tau_0/2 : C = C_0 \\ t > \tau_0/2 : C = 0 \end{cases} \quad (7)$$

$$(8)$$

R = 粒子半径, τ_0 = 吸着ガス注入時間, C_0 = 注入ガス濃度。

以上の諸式を解けば矩形波の入口条件に対するパルス波形すなわち $C(t, z)$ の形を求めることができる。

(2) 軸方向混合が無視できる場合の解

(1)式において $D_L \approx 0$ とおける場合で、まず矩形波 (7), (8)式の条件の代りにつぎのステップ入力条件, $z=0, t \geq 0; C=C_0$ (9)

の下に(1)式~(6)式を解くと次式が得られる¹⁾。

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty e^{-\frac{3}{R^2} D_i t \Omega^2} \sin \left(\frac{2}{R^2} D_i \theta z^2 - \frac{3}{R^2} D_i t \Omega^2 \right) * \frac{d\lambda}{\lambda} \quad (10)$$

* 東京大学生産技術研究所 第4部

ただし

$$\Omega_1 = \frac{\psi_1 + k(\psi_1^2 + \psi_2^2)}{(1 + k\psi_1)^2 + (k\psi_2)^2}, \quad \Omega_2 = \frac{\psi_2}{(1 + k\psi_1)^2 + (k\psi_2)^2}$$

$$\psi_1 = \frac{\lambda(\sinh 2\lambda + \sin 2\lambda)}{\cosh 2\lambda - \cos 2\lambda} - 1, \quad \psi_2 = \frac{\lambda(\sinh 2\lambda - \sin 2\lambda)}{\cosh 2\lambda - \cos 2\lambda}$$

$$k = \frac{D_i}{k_F R}, \quad D = \frac{D_i}{\beta \rho_s}, \quad \theta = t - \frac{z}{u/\varepsilon}, \quad t_0 = \frac{\beta \gamma z}{u},$$

$$\beta' \rho_s + \varepsilon_r = \beta \rho_s,$$

γ = カラムにおける粒子の充填密度. $\gamma = \rho_s(1 - \varepsilon)$

上記(10)式は吸着剤充填層における吸着ガスの過渡応答の解を示し、直線平衡系の吸着の破過曲線を表わす。

クロマトグラフィ溶出曲線の場合はこの解に対し入口条件として矩形波の条件(7)、(8)式を入れて²⁾、濃度分布として

$$\frac{C}{C_0} = \frac{4}{\pi} \int_0^\infty e^{-\frac{3}{R^2} D t_0 \Omega_i} \cos\left(\frac{2}{R^2} D \theta \lambda^2 - \frac{3}{R^2} D t_0 \Omega_2\right) \times \sin\left(\frac{D \tau_0}{R^2} \lambda^2\right) \frac{d\lambda}{\lambda} \quad (11)$$

$(3/R^2) D t_0$ が十分大きい時、(10)式が erf 関数で近似される¹⁾ のと同様に(11)式は正規分布関数で近似され

$$\frac{C}{C_0} = \frac{\tau_0}{\sqrt{2\pi\alpha}} \exp\left[-\frac{(t - t_0 - \varepsilon z/u)^2}{2\alpha}\right] \quad (12)$$

かつ

$$\alpha = \frac{2}{15} \frac{R^2}{D} t_0(1 + 5k) = \frac{2}{15} \frac{R^2(\beta\gamma)^2}{D_i(1 - \varepsilon)} \frac{z}{u} \left(1 + 5 \frac{D_i}{k_F R}\right) \quad (13)$$

(3) 軸方向混合が無視できない場合の解

ガスクロマトグラフィにおける通常のキャリアーガス流速においては(1)式の第1項は無視できず $D_L \approx 0$ とはおけない。むしろ第1項の影響するところが大きい。Babcock ら³⁾ はステップ条件の場合について(10)式に対する解を導いている。これを用いるとクロマトグラフの場合は前節と同じく(12)式がえられ、ただし α としては(14)式のようになる。

$$\alpha = \frac{2}{15} \frac{R^2}{D} t_0(1 + 5k) + \frac{2z D_L}{(u/\varepsilon)^3} \left(\frac{\beta r + \varepsilon}{\varepsilon}\right)^2 \quad (14)$$

(4) ミクロ孔・マクロ孔拡散抵抗¹⁾の存在する場合の解
(12)式に対して α としては

$$\alpha = \frac{2}{15} \frac{R^2}{D'} t_0 \left[\frac{3}{h^2} + (1 + 5k') \right] + \frac{2z D_L}{(u/\varepsilon)^3} \left(\frac{\beta r + \varepsilon}{\varepsilon}\right)^2 \quad (15)$$

$$h = \sqrt{3 \frac{\beta \rho_s R^2 D_{e_i}}{D_{e_a} a^2 \beta \rho_i}}, \quad k' = \frac{D_{e_a}}{k_F R}, \quad D' = \frac{D_{e_a}}{\beta \rho_i}$$

D_{e_a} = マクロ孔有効拡散係数, D_{e_i} = ミクロ孔有効拡散係数, a = ミクロ粒子半径, ρ_i = ミクロ粒子密度。

(5) 吸着速度が影響する場合の解

吸脱着速度が大きくないため粒子の内部において同一点における吸着量 q と細孔中の気相濃度 C_i の間に平衡(3)式が成立しない場合である。次の1次可逆の関係が成立するものとする。

$$\frac{dq}{dt} = k_a C_i - \frac{k_d}{\beta'} q \quad (16)$$

同様に(12)式における α として

$$\alpha = 2 \left(\frac{z}{u/\varepsilon} \right) \left[\delta_1 + \frac{D_L}{(u/\varepsilon)^2} \left(\frac{\beta\gamma + \varepsilon}{\varepsilon} \right)^2 \right] \quad (17)$$

ただし

$$\delta_1 = \delta_a + \delta_i + \delta_s$$

$$\delta_a = \frac{(1 - \varepsilon) \rho_s \beta'^2}{\varepsilon k_a}$$

$$\delta_i = \frac{\beta \gamma R^2}{\varepsilon 15} (\beta' \rho_s + \varepsilon_r) \frac{1}{D_i} = \frac{(\beta \gamma)^2}{\varepsilon} \frac{R^2}{15 D_i (1 - \varepsilon)}$$

$$\delta_s = \frac{\beta \gamma R^2}{\varepsilon 15} (\beta' \rho_s + \varepsilon_r) \frac{5}{k_F R} = \frac{(\beta \gamma)^2}{\varepsilon} \frac{R}{3(1 - \varepsilon) k_F} \quad (18)$$

ここに k_a は表面吸着速度定数で、(17)、(18)式と(13)、(14)式を比較すると(17)式は(14)式に吸着速度の抵抗の項 $2\delta_a(\varepsilon z/u)$ が追加された形に過ぎないことが判る。

以上の諸式がピークを表わす式として利用できる訳であるが、見掛けの粒内拡散係数を求める場合は(14)式、その内容を検討する場合(15)式、とくに吸着速度が影響すると考えられる時は(17)式が用いられる。

2. プレート理論

充填カラムが N ケの理想段に相当し、それぞれの段の中では気相の濃度、粒子における吸着量は均一で、隣り合った段間の混合はないと考える。キャリアーガスが v だけ流れ、さらに dv 流れた時の物質収支は、トップから数えて第 $(n + 1)$ 段では

$$C_n dv - C_{n+1} dv = \frac{W}{N} dq_{n+1} + \frac{V}{N} dC_{n+1} \quad (19)$$

W はカラムにおける粒子全重量、 V はカラムの全空隙容積で、カラム断面積を A 、層高を z とすると

$W = Az\gamma$, $V = Az\varepsilon$ で表わされる。また v は試料注入後流れたキャリアーガス量、 C は気相の吸着性ガスの濃度、 q は粒子吸着量である。 q と C の関係は(3)式で表わされるとして、ここで

$$\xi = \frac{Nv}{\beta W + V} = \frac{Nv}{Az(\beta\gamma + \varepsilon)}, \quad \eta = \frac{C}{C_0}$$

とおくと(19)式から次の線形差分微分方程式がえられる。

$$\frac{d\eta_{n+1}}{d\xi} + \eta_{n+1} - \eta_n = 0 \quad (20)$$

境界条件: $n = 0$ で

$$\left. \begin{aligned} \xi < -\xi_0 &; \eta_0 = 0 \\ -\xi_0 < \xi < 0 &; \eta_0 = 1 \\ \xi > 0 &; \eta_0 = 0 \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

初期条件: $\xi = 0, n > 0$ で $\eta_n = 0$ (22)

ただし C_0 はカラムのトップ ($n = 0$) に注入されたサンプル濃度、 v_0 はサンプル量で $\xi_0 = Nv_0/Az(\beta\gamma + \varepsilon)$ である。

(20)式の解は⁴⁾

$$\eta_n = \int_0^{\xi + \xi_0} \frac{\xi^{n-1}}{(n-1)!} e^{-\xi} d\xi - \int_0^{\xi} \frac{\xi^{n-1}}{(n-1)!} e^{-\xi} d\xi \quad (23)$$

n が十分大きい場合はつぎの正規分布関数で近似的に表される。

$$\eta_n = \frac{\xi_0}{\sqrt{2\pi n}} e^{-\frac{[\xi + (\xi_0/2) - n]^2}{2n}} \quad (24)$$

あるいはN段の溶出曲線の式として

$$\frac{C}{C_0} = \frac{v_0 \sqrt{N}}{\sqrt{2\pi}(\beta\gamma + \varepsilon)Az} \exp\left\{-\frac{[(v + v_0/2)/Az - \beta\gamma - \varepsilon]^2 N}{2(\beta\gamma + \varepsilon)^2}\right\} \quad (25)$$

溶出曲線の極大を示すvの値を v_m (保持容量), 極大値を η_m とすると β, N は次式から求まる.

$$\beta = \frac{v_m + v_0/2 - Az\varepsilon}{Az\gamma} \quad (26)$$

$$N = 2\pi \left[\frac{(\beta\gamma + \varepsilon)}{v_0/Az} \eta_m \right]^2 \quad (27)$$

また1理論段当りの高さ HETP は

$$\text{HETP} = \frac{z}{N} \quad (28)$$

から求まる.

3. 特性値の算出

(1) 正規分布曲線の特性値

図2のごときピーク波形が正規分布曲線(12)式で表わされるような条件では波形に関する諸数値が次の関係式から α の値を用いて容易に得られる.

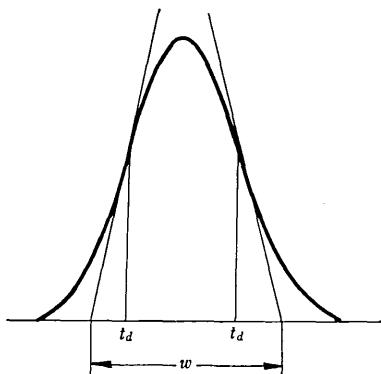


図2 クロマトグラフのピーク(縦軸: 濃度, 横軸: 時間)

ピーク高さ $\left(\frac{C}{C_0}\right)_{\max} = \frac{\tau_0}{\sqrt{2\pi}\alpha} \quad (29)$

変曲点 $t_d = t_0 + \frac{z}{u/\varepsilon} \pm \sqrt{\alpha} \quad (30)$

ピーク幅 $w = 4\sqrt{\alpha} \quad (31)$

これらの関係を用いてピーク波形の数値から α を求めて, α に含まれる各特性値の算出, 検討ができることはいうまでもない. しかしこの方法は必ずしも精度が良くないので次のモーメントを求める方法の方がとられることが多い.

(2) ピーク波形のモーメント

Kubin⁵⁾ はクロマトグラフ波形の統計的モーメントについて有用な関係を導いている.

関数 $C(z, t)$ の n 次の絶対モーメント m_n' は $m_n' = m_n/m_0 \quad (32)$

ただし

$$m_n = \int_0^\infty t^n C(z, t) dt \quad (n=0, 1, 2, \dots) \quad (33)$$

また n 次の中心モーメント μ_n は

$$\mu_n = \frac{1}{m_0} \int_0^\infty (t - \mu_1')^n C(z, t) dt \quad (n=2, 3, \dots) \quad (34)$$

で表わされるが, これらに(12)式を入れると

$$\mu_1' = \frac{(\beta\gamma + \varepsilon)z}{u} \quad (35)$$

$$\mu_2 = \alpha = 2 \left(\frac{z}{u/\varepsilon} \right) \left[\delta_1 + \frac{D_L}{(u/\varepsilon)^2} \left(\frac{\beta\gamma + \varepsilon}{\varepsilon} \right)^2 \right] \quad (36)$$

が成立する.

すなわち

$$\alpha = \mu_2 = \frac{\int_0^\infty (t - \mu_1')^2 C(z, t) dt}{\int_0^\infty C(z, t) dt} \quad (37)$$

で, 分母はピーク面積, 分子中の μ_1' は(35)式で重心の時間に相当する. ピークの各時間における濃度の値(これに比例する検出部の出力)を数値的に知れば, これらの積分は容易で, 計算機を使用すれば精度の良い α の値を簡単に求めることができる.

なおピーク波形が(12)式のごとき正規分布の場合つねに(37)式が成立するので1章の(2), (3), (4), (5)節の律速因子の異なる場合のいずれについても, モーメントから α の値を求めることができ, α の内容を検討することができる. また時間の始点として注入開始の時刻を $t=0$ とするとき(35), (36)式はそれぞれ

$$\mu_1' - \frac{\tau_0}{2} = \frac{\beta\gamma + \varepsilon}{u} z \quad (35')$$

$$\mu_2 - \frac{\tau_0^2}{12} = \alpha \quad (36')$$

となる.

(3) HETP と理論解との比較

(28)式のごとく HETP は z/N の値でこれはピーク波形から求まる. 後述の図6は HETP と流速の関係を示す1つの例である. HETP と α との関係は(25)式と(12)式を対比させるとつぎのごとくなる.

$$\text{HETP} = \frac{z}{\left[\frac{(\beta\gamma + \varepsilon)z}{u} \right]^2} \cdot \alpha \quad (38)$$

これは形を変えると, α として(13)式を用いると

$$\text{HETP} = 2 \left(\frac{\beta\gamma}{\beta\gamma + \varepsilon} \right)^2 \left[\frac{1}{\beta k_{a,v}} + \frac{1}{k_{f,a,v}} \right] u + \frac{2\varepsilon D_L}{u} \quad (39)$$

ただし $\frac{1}{\beta k_{a,v}} = \frac{R^2}{15D_i(1-\varepsilon)}$, $a_v = \frac{3(1-\varepsilon)}{R}$

van Deemter⁶⁾ は同様な比較から

$$\text{HETP} = A + B/u + Cu \quad (40)$$

として, 図6のような HETP と流速 u との関係から直線部分の傾斜 C を求めて, 粒内拡散係数を求めることを示している. ただし C の内容として(39)式から出てくるものと多少係数を異にするものを与えている. Eberly⁷⁾ は(40)式を用いて後述のように D_i を求めている.

4. 測 定

(1) 測定方法

装置としては通常のクロマトグラフ装置が使用される。6 way コックなどを用いてキャリアガス中にサンプルガスを少量注入すると多孔性粒子の充填カラムを通過する間サンプル

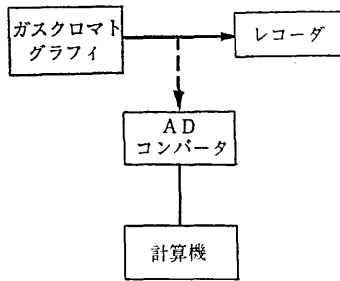


図 3 装 置

ルガスは粒子との間に吸脱着をくり返しピークの濃度分布は次第に disperse する。カラム出口の検出器における濃度の時間的变化はレコーダのピーク波形として得られ、その解析、モーメント計算から粒内拡散係数などが求められる筆者らは図3のごとく出力の電圧変化を AD 変換器を通して計算機のメモリに入れ、その数値を使って直ちに 1 次、2 次のモーメントを計算している。

(2) 粒内拡散機構の研究

Schneider & Smith⁸⁾ はシリカゲルにおける炭化水素ガスの吸着平衡、吸着速度、粒内拡散係数などをガスクロマトグラフィによって検討している。炭化水素ガスはエタン、プロパン、*n*-ブタンでキャリアガスはヘリウム、温度は 50°C である。

ガスクロピークのモーメントから (34) 式によって μ_2 を求め、まず $[\mu_2 - \tau_0^2/12]/2(\epsilon z/u)$ 対 $1/(u/\epsilon)^2$ のプロットを図4のごとく行ない、(36)式によって直線の傾斜から D_L の値、切片から δ_1 の値を得ている。流速の選い範囲であるのでカラムの軸方向混合は主として分子拡散によって起こり、分子拡散係数 D_M を用いて $D_L \approx D_M/q_{ext}$ として表わされる。 q_{ext} は充填層の tortuosity factor で 1.4~1.7 の値を得ており妥当な数値である。

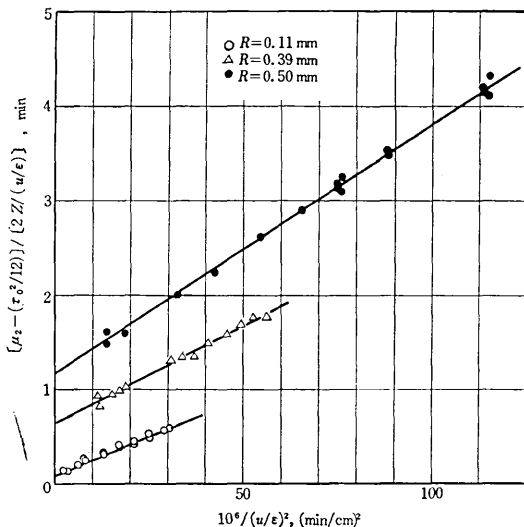


図 4 $(\mu_2 - \tau_0^2/12) / [2z/(u/\epsilon)]$ と $1/(u/\epsilon)^2$ の関係—エタン、50°C—

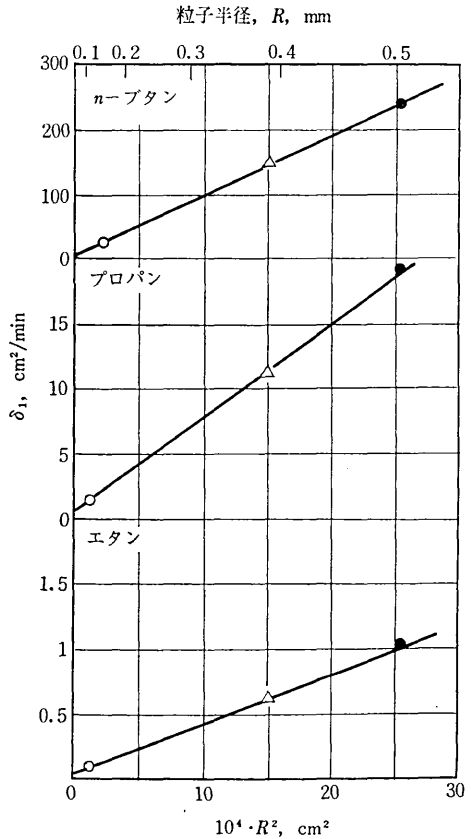


図 5 *n*-ブタン、プロパン、エタン—シリカゲルにおける δ_1 と粒径の関係

δ_1 と R^2 の関係は図5のごとくで、縦軸の切片は粒子内部表面における吸脱着速度の影響を表わすが、その速度が大ききほとんど影響しないことを示している。図の傾斜から粒内拡散係数 D_i の値を算出した結果を次表に示した。

表 1 粒内有効拡散係数 (50°C)

	C_2H_6	C_3H_8	nC_4H_{10}
$D_i \times 10^3$ [cm ² /sec]	1.41	1.54	2.93
$D_k \times 10^3$ ["]	3.48	2.89	2.52

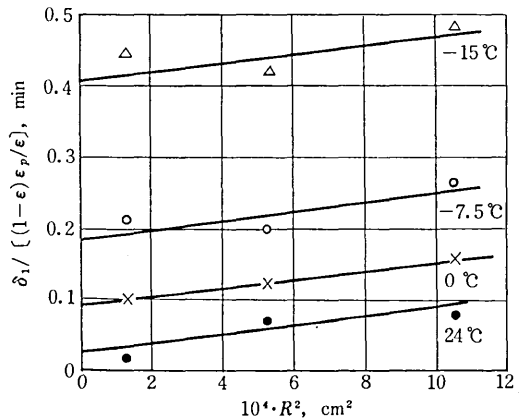


図 6 各温度における δ_1 と粒径の関係 (H_2 -ニッケル触媒)

D_k はシリカゲルの平均細孔半径 11 \AA における Knudsen 拡散係数である。 D_i と D_k の比較からこのシリカゲルの細孔率が 0.486 であるので C_3H_8 では Knudsen 拡散と併列に表面拡散が存在し、 $n-C_4H_{10}$ では後者による拡散が著しいことが判かる。

(3) 化学吸着速度の研究

Padberg & Smith⁹⁾ は化学吸着速度についてこの方法によって研究を行った。 多孔性のニッケル珪藻土触媒における水素の化学吸着の研究で、水素キャリアの下に重水素のパルストレーサーとして導入した。

その結果充填カラムの軸方向混合係数 D_L の値から求めた tortuosity factor q_{ext} は粒径 0.2~0.6 mm の範囲で何れも 1.1 程度で、多少小さい値を得ている。

δ_1 と R^2 のプロットは図 6 のごとくで吸着速度の影響が大きいことを示し、吸着速度定数 k_a の値はつぎのようである。

表 2 吸着速度定数 k_a

温度 [°K]	297°	273°	265.5°	258°	250.5°	243°
k_a [cm ³ /g·sec]	244.2	64.9	32.1	14.54	6.10	2.85

この温度との関係から得られる脱離の活性化エネルギーは 13.8 kcal/mol で、等量吸着熱にはほぼ等しく、活性化吸着のタイプでないことを推論している。

同様コバルト/珪藻土触媒における水素の化学吸着速度も Adrian & Smith¹⁰⁾ によりこのクロマトグラフ法で研究されている。

(4) Eberly の結果

Eberly⁷⁾ はゼオライトにおける粒内拡散係数をこの方法によって検討している。 3A-, 5A-モレキュラーシーブ, Na-, H-モルデナイト, Na-フォジャナイト, アルミナシリカゲルについてヘリウムのキャリアガスに、アルゴン、クリプトンのパルスを用いて、(26)式~(28)式に従って HETP を求め、それから D_i 値を算出した。

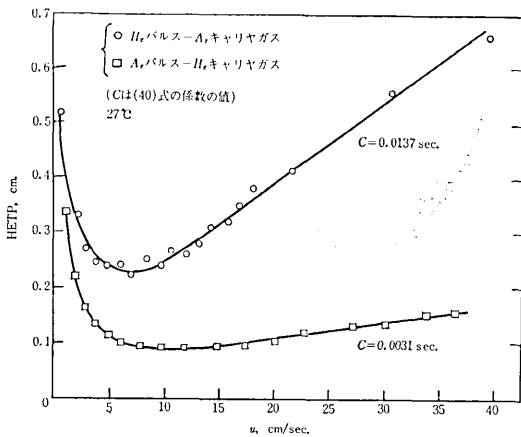


図 7 3A モレキュラーシーブの HETP と流速の関係

図 7 に HETP と流速の関係を示した、また D_i の結果を示すと次のようである。

表 3 5A モレキュラーシーブにおける D_i

ガス	T [°C]	$1/(\beta\gamma+\epsilon)$	D_i [cm ² /sec]
Ar	27	0.431	0.019
	77	0.870	0.064
	113	1.50	0.089
	160	1.90	0.123
Kr	27	0.208	0.009
	113	0.359	0.018
	160	0.491	0.048

この表からこれらのガスの粒内拡散—5A ゼオライト結晶内の拡散—が活性化拡散の型であることが推定され、拡散の活性化エネルギーとして

Ar	Na モルデナイト	7.6 kcal/mole
	H モルデナイト	6.6
	5A	3.5
	Na フォジャナイト	2.9
Kr	Na モルデナイト	9.9
	H モルデナイト	9.0
	5A	5.9
	Na フォジャナイト	4.5

が得られている。

5. む す び

以上ガスクロピークの解析による多孔性触媒、吸着剤の動的特性の測定について、基礎原理とその測定の実例について解説を行ってみた。信頼できる数値を得るための実験条件などの問題はあがあるが、比較的簡便に多くの知見が得られるので、多孔性粒子の研究には有力な手段と考えられる。なお軸方向混合係数 D_L の内容、あるいは粒子内の有効拡散係数 D_i については文献¹¹⁾¹²⁾を参照されたい。

(1970年12月25日受理)

文 献

- 河添, 杉山; 生産研究, 21, 563 (1969)
- 河添, 川井, 武口; 化学工学 33 年会要旨集 (1968)
- Babcock, R. E. et al; AI Ch E J., 12, 922 (1966)
- 高橋ら; 化学工学, 31, 681 (1967)
- Kubin, M.; Coll Czechoslov, Chem Commun, 30, 1104 (1965)
- van Deemter, J. J. et al; Chem. Eng. Sci., 5, 271 (1956)
- Eberly, P. E. Jr.; I&EC Fundamentals, 8, 25 (1969)
- Schneider, P. & J. M. Smith; AEChEJ., 14, 762 (1968)
- Padberg, G. & J. M. Smith; J. Catalysis, 12, 172 (1968)
- Adrian J. C. & J. M. Smith; J. Catalysis, 18, 57 (1970)
- 河添, 川井; 化学工学, 32, 1122 (1968)
- 河添, 杉山, 福田; 化学工学, 30, 1007 (1966)