



Title	蒸気-液間の物質移動 : 濡壁塔による液側抵抗の検討
Author(s)	柴田, 俊春; Shibata, Toshiharu; 久郷, 昌夫 他
Citation	北海道大學工学部研究報告, 55, 85-96
Issue Date	1970-03-20
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/40980">https://hdl.handle.net/2115/40980</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	55_85-96.pdf



# 蒸気-液間の物質移動

— 濡壁塔による液側抵抗の検討 —

柴田俊春\*

久郷昌夫\*

(昭和44年8月29日受理)

## Vapor-Liquid Mass Transfer

A Study of Liquid Film Resistance with  
a Wetted Wall Column

Toshiharu SHIBATA

Masao KUGO

(Received August 29, 1969)

### Abstract

Absorptions of a gas ( $\text{CO}_2$ ) and a vapor (ethylether) by water were experimented in a wetted wall column to clarify the transfer mechanisms between these gases.

In these cases the gas phase resistance of ether was negligible, but the effect of temperature on the absorption rate of vapor was rather remarkable and the operation temperature was found to have an increased rate as it approaches the boiling point of the solute.

It was also considered to be reasonable for the vapor absorption such as ethylether to water, to use a liquid-liquid equilibrium concentration instead of the gas-liquid equilibrium to determine the rate coefficients or HTU.

The  $H_L-Re$  relation in which the liquid-liquid equilibrium was used for the vapor was obtained by

$$(H_L/z) Ga^{1/3} Sc^{-1/2} = 1.66Re^{0.76}$$

In this correlation a fairly good agreement was shown for the gas and vapor.

### 1. 緒 言

ガス吸収は物質移動の一部門であり、速度論的にも古くから研究がおこなわれている。一方同様の移動現象に蒸溜操作があり、その間の相違は、便宜上溶質が操作温度とその沸点から非凝縮性か凝縮性かにあると考えられる。従来速度論的研究の多くは非凝縮性気体に限られて

\* 応用化学科 応用化学第一講座

おり、この意味での凝縮性気体との吸収機構についての相違があるかどうかといった点については、ほとんど検討が行なわれていないと言って良い。

この研究では、両気体間の相違点の有無を明らかにする目的で、従来比較的多くの研究がなされている濡壁塔を用い吸収操作を試みた。気液接触装置としてのこの濡壁塔は接触面積が明らかなことから、多くの研究者に好まれ、気相側抵抗の研究にはじまり、液側抵抗の決定にも利用されている。代表的なものをあげると、1954年の Emmert-Pigford<sup>8)</sup> の吸収、放散の実験的研究、および理論相関式の導出、Grimley の液表面の波立ち現象の導入<sup>9)</sup>、藤田らによる溶媒流速分布状態の修正検討、および実験式の作成<sup>10)</sup>、1956年亀井らの広い  $Re$  数範囲の実験による乱流効果の調査<sup>11)</sup>、1959年足田らの流れ機構分類による研究<sup>3)</sup> などがある。

本実験では濡壁の流動状態を深く検討して移動機構を調べるというのではなしに、先述のごとく吸収媒質の対比において比較を行なうものである。利用した系は非凝縮性気体としては炭酸ガスを、凝縮性気体(蒸気)としては、炭酸ガスと同様飽和溶解性を有し、かつ沸点のあまり高くないエチルエーテルを用い、さらに若干溶解性を変化させるため、アセトンとの混合物を用いた。

## 2. 実験装置および方法

濡壁塔として従来用いられている装置は、塔上部における給液分配様式の工夫などから色々あるが、本研究では濡壁上の液流動状態を明瞭に観察しながら、吸収操作を行なうという点から、Haselden<sup>6)</sup> らによって使用された垂直円管外濡壁方式を用いた。

濡壁となる円管材質は、液の濡れ特性と関連して色々考えられ、例えば Haselden らは種々の材質を検討した結果、ブルーイング軟鋼管を用いたが、本実験では一時的な濡れしか得られなかったので清浄なガラス管を使用した。

さらに常温以上の実験温度が必要なので、吸収塔外部にガラス管製温水ジャケットをつけ蒸気吸収の場合には蒸気通過管路での凝縮を防ぐために電気加熱をほどこした。またこれとは逆に吸収操作を終えた吸収液は、溶質分子を放散せしめないようすみやかに冷却した。

実験装置の系統図は Fig. 1 に示す。

濡壁吸収塔は先述のようにガラス管(5)で、外径 15 mm、濡壁として用いる管長は約 10~17 cm である。また被吸収剤である気体、または蒸気の通過部分のガラス管内径は 94 mm であり、濡壁管と共に砲金製フランジで固定されている。このフランジのうち上部のものは、液分配器(4)を持ち、この分配器と濡壁ガラス管との 0.4 mm の間隙から、均一に吸収液を流出し液膜を形成せしめる。一方濡壁ガラス管には吸収液受器(6)が固定させられ、これから銅管で塔外部へとつながっている。

吸収媒はマリオネット型流量調節方式の容器よりオリフイス(2-1)で流量検量後、恒温槽(3)で一定昇温し、塔内液分配器(4)に導かれる。その後ガラス管濡壁面上を流下し、液集積受



$$N = k_L(\Delta C)_{lm} = k_L \frac{C_2 - C_1}{\ln \frac{C_i - C_1}{C_i - C_2}}$$

一方液側の溶質収支より

$$N = (\Gamma_V/z)(C_2 - C_1)$$

であるから両式を等置して物質移動係数は、次のように求まる。

$$k_L = \frac{\Gamma_V}{z} \ln \frac{C_i - C_1}{C_i - C_2}$$

また HTU の定義をかりれば濃度との関係は、次式で表示される。

$$H_L = z / \ln \frac{C_i - C_1}{C_i - C_2}$$

従って物質移動係数と HTU の換算は、次のようになる。

$$\frac{z}{H_L} = \frac{k_L z}{\Gamma_V}$$

Re 数, Sh 数, Sc 数の導入により無次元化を計ると次の関係を得る。

$$\frac{H_L}{z} = 0.25 \left( \frac{d}{z} \right) \frac{Re \cdot Sc}{Sh}$$

すなわち HTU と Sh 数は逆比例の関係にあり、この  $H_L$ 、あるいは Sh 数が Re 数、その他の変数とどのような関係にあるかを検討すれば、移動機構に対する種々の考察が可能になる。

#### 4. 関連物性値の整理<sup>2)</sup>

拡散係数は炭酸ガスについては、文献にみられた実測値、18°C で  $1.71 \times 10^{-5}$ 、25°C で  $1.97 \times 10^{-5}$ 、30°C で  $2.29 \times 10^{-5}$  を利用し、Stokes-Einstein の相関、 $\mu D/T = \text{const}$  で修正し、45°C の値  $3.21 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$  とした。

エーテルについては実測データが利用出来なかったので一般的な Wilke-Chang の式を用い、かつ式中のエーテル沸点分子容  $V_1$  は、Le-Bas 法により  $106.1 \text{ (cm}^3/\text{gmol)}$  と計算された値を用いて拡散係数を算出した。(40°C で  $1.483 \times 10^{-5}$ 、45°C で  $1.645 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ )

また水の密度および粘度は化学便覧よりの実測データを利用した。

#### 5. 平衡関係および溶解度<sup>2,7)</sup>

物質移動係数の算出に必要な平衡濃度  $C_i$  については、各々次の溶解度あるいは平衡関係を利用する。

すなわち炭酸ガスの溶解度については、化学便覧に記載されている溶媒 (水) 100 gr あたりに溶解する量を単位換算して用いた。

一方エーテルについては実測データ（気-液平衡関係）が利用出来ず、以下に示すような手続きで平衡値を推定した。

一般に溶液の平衡関係は気相の理想性、非理想性により、完全溶液と実在溶液に分類される。ここで問題とするエーテル水系は、後者に属すると考えられる。

ところで実在溶液におけるこのような二成分系気液平衡関係については周知のように、Raoult の法則を活量係数  $\gamma$  の導入により補正した次の相関が成立する。

$$y_i = \gamma_i (p_i^0 / \pi) x_i \quad (i = 1, 2)$$

ここで  $\gamma$  が判れば平衡関係が求められるのであるが、この係数は組成、温度の関数であり、前もって規定されていないのが普通である。したがって平衡関係の精度は活量係数の推定法により支配される。この活量係数に対しては従来非常に多くの研究がみられる。その中で簡便でかつ広い適用性の面からみて、代表的とされているのは Margules の相関、および Van Laar の相関である。

これら二つは多くの最高沸点共沸混合物に対して、満足すべき活量係数決定に役立つことが知られている。しかし系が本研究におけるように不完全溶解系では特に満足すべき推定手法ではないとされているが、いま求めようとする平衡値が温度条件で沸点よりも高く、かつエーテルの水への溶解性も小さいことを併慮すれば、特異性は著しく減少しているものと考えてよかろう。従って推定精度の点において十分とは言い難いが、ほかに十分な評価を得た簡便な式がみあたらないので、上述二式のうち Van Laar の相関を利用し活量係数を求め、平衡関係を決定することとした。

Van Laar によれば、二成分の活量係数を求める半実験式は次のように与えられる。

$$\log \gamma_1 = AB^2 x_2^2 / (Ax_1 + Bx_2)^2$$

$$\log \gamma_2 = A^2 B x_1^2 / (Ax_1 + Bx_2)^2$$

$AB$  は定数で系の化学種の物性に依存し、温度によって変わる値である。

上式は組成既知の任意の点で  $\gamma_1, \gamma_2$  を知れば定数  $AB$  が決定される。

ここでは  $AB$  が未知であると共に、 $\gamma_1, \gamma_2$  も未知なのでこれを液々溶解データを用いて決定した。すなわちエーテル水系はある温度までは互に部分溶解した二相を形成する。この二液相と気相が平衡にあるような系を想定し、温度をある一定値に設定すると、その温度での一対の相互溶解データより未知数が決定され得る。

今 50°C における相互溶解度（エーテル相中の水の溶解量 1.66 wt%，水相中のエーテルの溶解量 4.04 wt%）をモル分率に換算して

$$\gamma_1 = 108 \text{ (エーテル)}, \quad \gamma_2 = 20 \text{ (水)}$$

$$\text{および} \quad A = 2.032, \quad B = 1.289$$

を得る。

さらに定数  $AB$  は系の溶解熱に対する温度効果が少ないとき次式により温度補正される。

$$TA \doteq \text{const}, \quad TB \doteq \text{const}$$

今  $40^\circ\text{C}$  における平衡値を求める。 $p_1^0=935.8$  (エーテル),  $p_2^0=55.32$  mmHg (水),  $A=2.097$   
 $B=1.330$  より  $y_1+y_2=1$  あるいは  $p_1+p_2=\pi$  になるよう, さらに  $x_1+x_2=1$  の条件づきで,  
 $x-p$  関係を求めると

成 分	モ ル 分 率	活 量 係 数	平 衡 分 圧
エチルエーテル	0.00666	113.05	704.58 mmHg
水	0.99334	1.0	54.95
計	1.0	—	759.53

さらに  $45^\circ\text{C}$  における値も同様に,  $p_1^0=1084$ ,  $p_2^0=71.88$  mmHg,  $A=2.064$ ,  $B=1.309$  より

成 分	モ ル 分 率	活 量 係 数	平 衡 分 圧
エチルエーテル	0.005993	106.0	688.6 mmHg
水	0.994007	1.0	71.45
計	1.0	—	760.05

通例気液吸収はこれらの気液平衡関係を用いて考えるのであるが, 上記エチルエーテル-水系は, 先の活量係数を求めた際に利用したような, いわゆる液液溶解平衡関係も存在する。

以上をまとめて溶解関係データを単位換算し絶対温度の逆数との関係で Fig. 2 に示した。ここでエーテル-水系の液液平衡は直接必要と考えられる水中のエーテル溶解のデータのみを示した。

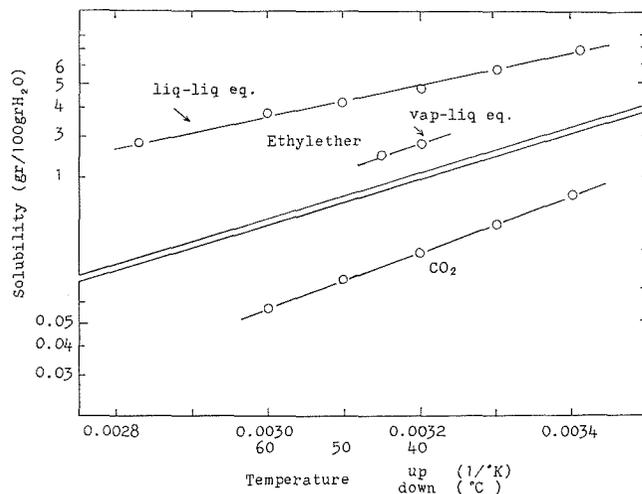


Fig. 2. Solubility-temperature correlation to water.

## 6. 実験結果および考察

実験はエーテル系を中心に炭酸ガス系を付加的に行なった。

エーテル系の場合、まず液側抵抗の検討に先立って気相側の抵抗存在、あるいは顕著な凝縮現象の有無の確認を行なった。

すなわち吸収液流量を一定にし、蒸気流速を色々変えた 45°C の場合の例を Fig. 3 に示す。

この結果は液、ガス流量が直接表わされており、かつ移動係数の形にも整理されていないが、かなり広い気相流速の変化にもかかわらず、出口濃度には変動がみられない。したがって気相抵抗の効果はないものとみられ、また一方液表面上でのエーテル凝縮は肉眼観察では認められなかった。

次に実験方法の欄でも述べたが、温度が溶質の沸点近くである場合、凝縮現象の起り易いことが十分考えられるので、実験温度の検討を計ったのが Fig. 4 である。実験は液膜の流動状態を同一条件にする意味で  $Re_L \doteq 196 \sim 200$  に統一して (溶質溶解による物性変化は省略)、濡壁塔出口濃度を示してある。この結果温度との間にはある相関があり、摂氏温度との間では両対数直線、絶対温度の逆数との間には溶解度の温度依存と同様な片対数直線関係がみられる。この図からエーテル沸点のかなり近く (温度差 5°C 位) までは吸収挙動に温度の面からみた不連続性はなかった。

しかし理論項で言及した物質移動係数算出式より

$C_1=0$  とした濃度状態を考えてみると、 $C_2=C_i \{1 - \exp(-4\alpha k_L / Re v)\}$  となるはずであるが、実験結果よりの温度依存関係、および飽和濃度関係、 $C_2=A_2 e^{\frac{B_2}{T}}$ 、 $C_i=A_i e^{\frac{B_i}{T}}$  ( $B_2=5442(1/^\circ K)$ 、 $B_i=2131(1/^\circ K)$ —気液平衡の場合—;  $1565(1/^\circ K)$ —液々平衡の場合—) を上式に代入し  $k_L$  の項を計算してみると  $B_2 \gg B_i$  のような温度係数関係から、 $k_L$  の温度依存性を広い範囲にわたり充分明らかにすることは困難であることが考えられる。したがって温度を変えて変数を操作することは移動量が大きく変化するのに対し、粘度、密度拡散係数のほかにもどのような物性が関

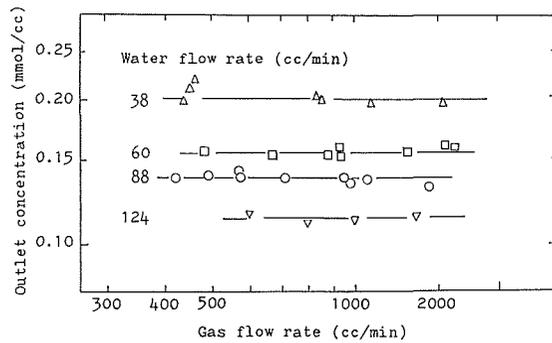


Fig. 3. Effect of gas flow rate on the ether absorption into water.

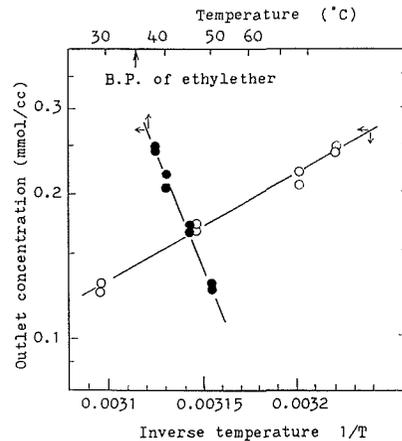


Fig. 4. Effect of temperature on the outlet concentration of ethylether-water mixtures at constant  $Re$  ( $\doteq 196$ ) ( $z=17.1$  cm).

与しているかを、充分明らかにした後でなければ意味の薄れるものであることが判明した。ただ溶質濃度のみかけ上の大きな温度依存性から、流下液表面で蒸気が凝縮することも充分考えられた。

この結果を参考にして表面上の蒸気凝縮などの不安定さを除くため、主として 40°C で実験を行ない、45°C のエーテル移動実験も付加した。

得られた結果を物質移動係数と  $Re_1$  数の相関で整理し Fig. 5 に示した。

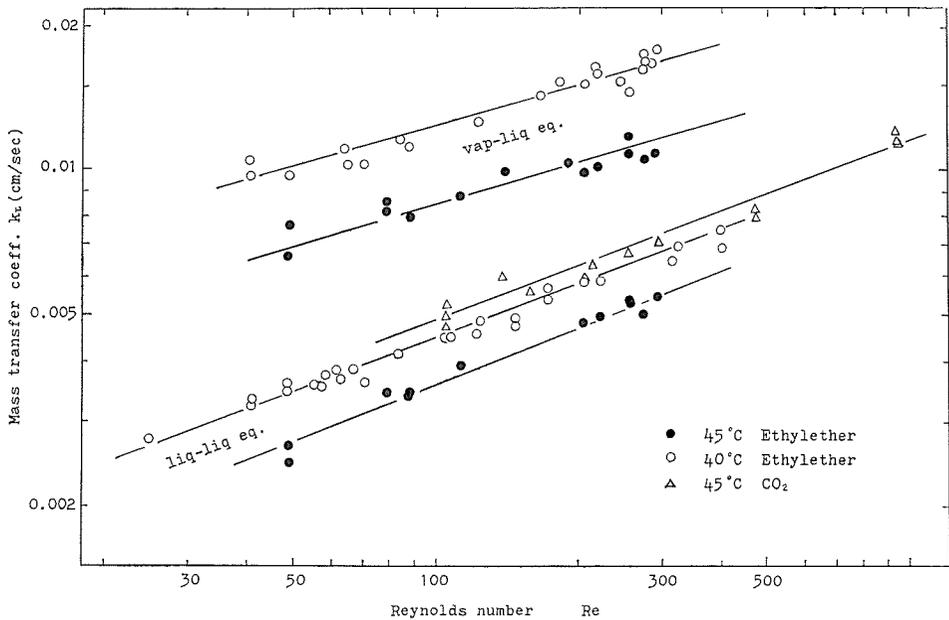


Fig. 5. Variation of mass transfer coeff. with  $Re$  number ( $z=17.1$  cm) and comparison of vapor-liq. equilibrium state with liquid-liquid one for  $k_L$ -determination.

同図中上の二線は気液系で通常整理される気液平衡濃度をもとに算出した移動係数である。また下の二直線は付記した炭酸ガス系との比較において、その差の説明を容易にするため気液界面のあいだに更に極めて薄いエーテル層を考え、先述の平衡関係のうちからの液々関係の濃度を用いて（水側の飽和濃度）求めた物質移動係数である。

これら各々の物質移動係数下の相違は主に温度による物性変化に寄因すると考えられ、これについてはまた後に説明するが、まず  $Re$  数依存性に注目する。

気液平衡、液々平衡を用いての移動係数の  $Re$  数依存性は温度が変わってもおおよそ同じであるが、前者ではおおよそ 0.3 乗、後者では 0.4 乗とわずかながら相違がみられる。

ところで流下液膜内の速度分布が液膜厚みの方向に放物線的に形成され、かつ本実験のようにあまり長くない塔高、すなわち短い気液接触時間の領域では<sup>8)</sup>、物質移動が純拡散による浸透理論で考えられ、理論的にも物質移動係数は次式で表わされる。

$$k_2 = \sqrt{\frac{6D\Gamma_V}{\pi z B_F}}$$

上式で  $B_F$  は液膜厚さを示し良く知られた、Nusselt の相関  $B_F = (3\mu\Gamma_V/\rho g)^{1/3}$  が適用される。従って両式より  $\Gamma_V \propto Re$  であるから  $k_2 \propto Re^{1/3}$  の関係が成立するはずである。

しかし濡壁における液膜の流動状態は  $Re$  数の変化により変動し物質移動係数との関係において特徴的な四領域に分けられることが知られている。すなわち  $Re_L < 25$ ,  $25 < Re_L < 150 \sim 300$ ,  $300 < Re_L < 1200$ ,  $Re_L > 1000 \sim 2000$  により純層流域, 擬層流域 B, 擬層流域 A, 乱流域がそれぞれである。本実験領域は  $Re$  数からみて, 液膜表面に波立ち等の発生による混合効果の表われが考えられる擬層流域 B に該当するため, 物質移動係数と  $Re$  関係がわずかにずれて来ているものだと考えられる。

ところで Fig. 5 にみられた温度による差は主に流下液と溶質の物性に依存するものであり, これを出来るだけとり除くため,  $Re$  効果のより明らかとなる HTU の値に直し, かつ足田<sup>4)</sup>らによって提唱された  $(H_L/z) (\rho^2 g z^3 / \mu^2)^{1/3} Sc^{0.5}$  対  $Re$  数の関係で点綴した結果を Fig. 6 に示した。ここで  $\rho^2 g z^3 / \mu^2$  はガリレイ数 ( $Ga$ ) で, Nusselt の相関でも示されたように, 液膜厚さ

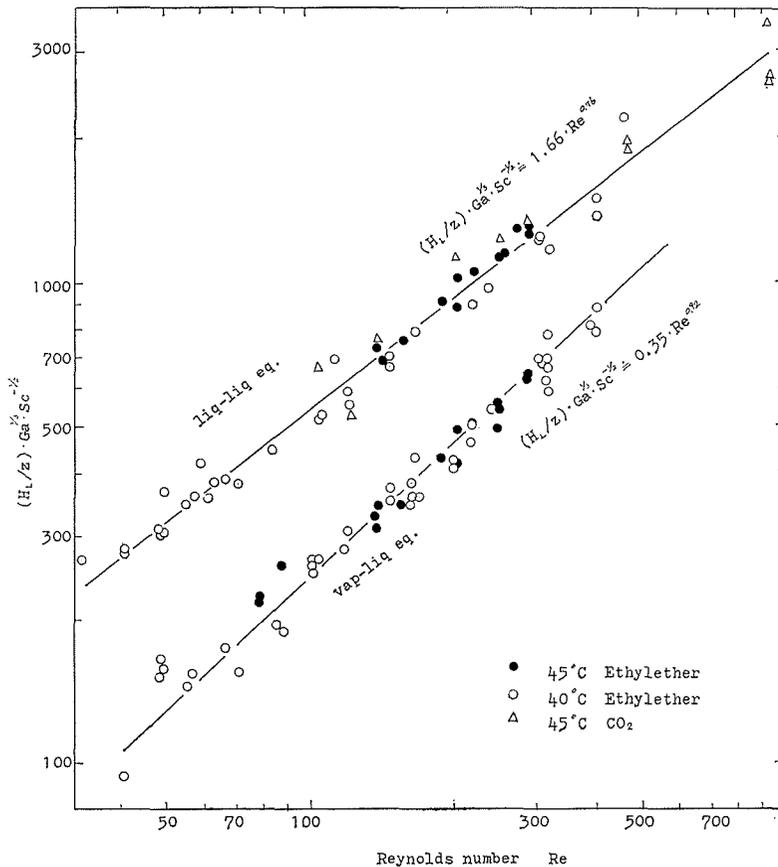


Fig. 6. Correlation between  $H_L$  and  $Re$ .

に關係した量である。ここで  $Ga$  のべき数  $1/3$  は層流領域では  $1/6$  乗になるはずであるが<sup>1),8)</sup>、液膜流動状態に対する  $Re$  数の関係でも述べたように擬層流領域における効果として足田らにより実験的に確かめられた事実を利用した。本研究では実験系が少ないので詳細は明らかでないが  $1/6$  乗、 $1/3$  乗の相違は、それ程顕著に表われず

$$(H_L/z) Ga^m Sc^{0.5} = \text{const } Re^n$$

における定数項のみが異なるだけである。

Fig. 6 から明らかなように液々平衡で求めた移動係数は基準物質として用いた炭酸ガス系と  $Re$  数依存がわずかに異なっているが、ほぼ同一線上にあることから、いずれも同一機構で物質移動が進んでいることを示していると考えられる。一方気液平衡で考えた結果においても温度変化による物性変化がほぼ消えてはいるが、 $H_L$  が炭酸ガスの場合に比較し約 2.5 分の 1 位低く出ており、換言すれば大きな移動速度を説明するため、実際より大きな物質移動係数を算出していたことになるであろう。

以上のような結果から現在あまり様子のわかっていない蒸気系の吸収に、従来の非凝縮性気-液系の相関をそのまま使う場合、かなりの危険性を含むことが明らかである。これに対しむしろ液々平衡を想定した方が良いと考えられるので詳細な検討を加える必要がある。

足田<sup>3)</sup> の行なった波立ち効果の検討においては、活性剤添加における  $H_L$ - $Re$  関係の  $Re$  べき数依存度について述べている。本実験における Fig. 6 中の数  $Re$  依存においても、エチルエーテルはかなりの界面活性物質であることが推定される。これは古くは Langmuir<sup>5)</sup> により行なわれたエーテル水溶液からのエーテル蒸発において指摘された表面の安定性の問題とともに今後さらに検討を必要とする分野と考えられる。

以上凝縮系気液物質移動の例としてエーテルの特異性を示したが、さらにエーテル-アセトン混合物-水系の接触操作においても従来の単純な移動現象と異なった現象を呈した。その一例を Fig. 7 に示す。

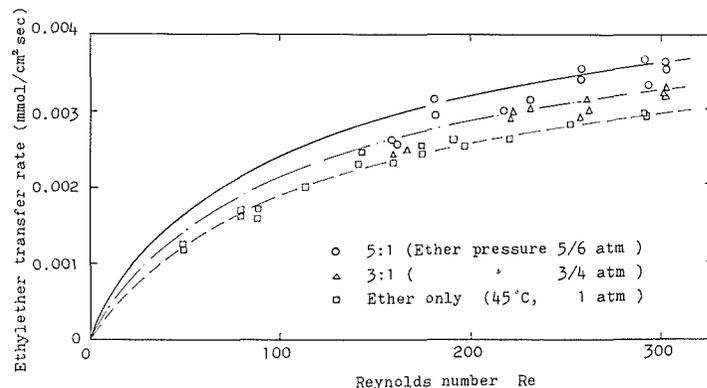


Fig. 7. Simultaneous ether transfer to water from mixtures of ether and acetone at 50°C.

アセトン添加の結果についてみるとエーテル移動量はアセトンの凝縮をも防ぐ意味で、50°Cとしたので、その温度上昇と、しかも明らかにアセトン添加分だけ気相分圧が低下しているにもかかわらず、同一  $Re$  数で純粋エーテルよりも大きな移動量を示している。これは気液平衡と考えたのみでは明らかに説明し得ず\*\*\* 界面でのエーテルの凝縮、あるいは液化の現象が存在する事を示唆するものであろう。

## 7. 総 括

蒸溜の際のように沸点以上の蒸気の形での吸収操作の例として、限定溶解性のエーテルを用い、その移動機構が通常の気体炭酸ガス吸収の場合と差があるかどうかを検討した。

その結果通常のように気液平衡関係で求めた物質移動係数は大きな移動速度を説明しななければならないと言う要求のため、大きく求められており、これは小さな HTU を与える結果となっている。

一方気液界面に仮想凝縮相を考えての液々平衡濃度を用いて算出した物質移動係数、あるいは HTU は通常の気体との比較において妥当性が得られた。

なお今迄紙面の都合上移動操作を濡壁塔を用いたものに限って述べたが、気泡塔についても同様なことが示されたので簡単に記す。

装置は濡壁塔部分を、同様の工夫を払った気泡塔におきかえ、溶質の拡散係数を変えて物質移動係数を求めた結果、Fig. 8 のような相関を得ている。移動係数に及ぼす拡散係数の効果に解析的な検討を加える必要はあるが、やはり気液平衡による相関よりは液々平衡から得られた値の方が、現象の連続性という面ですぐれており妥当であると考えられる。

また混合蒸気としてのアセトン-エーテル系において温度上昇あるいは気相分圧低下により、エーテル移動の減少が予想されるにもかかわらず、実際には逆の効果を示し、凝縮系吸収操作の異常性を示した。

さらにエーテル移動速度の温度依存性は極めて大きく温度が低くなると移動量は著しく大きくなることが認められた。

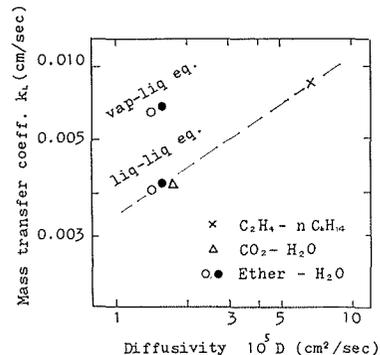


Fig. 8. Relation between diffusion coefficients and mass transfer coefficient in a bubble tower.

\* Van Laar 相関よりのエーテル・アセトン・水系の液側飽和濃度は、50°C、蒸気分圧比 3:1 (エーテル:アセトン) のときモル分率で各々 (0.00392, 0.0477, 0.9484); また分圧比 (5:1) の場合 (0.00438, 0.0288, 0.9668) である。

\*\* 混合蒸気系において明らかにアセトンの吸収もおこるが、その移動速度はエーテルと同一オーダーであり、しかもその量は丁度半分ほどにすぎず、流下液である水の物性を全体的に変えるほどのものではないと考えられる。

最後にこの実験に尽力していただいた、小林英明、中川善暉の両氏に深く感謝の意を表します。

### 使用記号

$A, B$	Van Laar 定数	(-)
$B_F$	液境膜厚さ	(cm)
$C$	濃度 1. 入口 2. 出口 $i$ 界面	(g/cc 又は gmol/cc)
$D$	拡散係数	(cm <sup>2</sup> /sec)
$d$	濡壁管外径	(cm)
$Ga$	ガリレイ数 $\rho^2 g z^3 / \mu$	(-)
$g$	重力加速度	(cm/sec <sup>2</sup> )
$H_L$	液側 HTU	(cm)
$k_L$	液側境膜物質移動係数	(cm/sec)
$N$	物質移動速度	(gmol/cm <sup>2</sup> ·sec)
$p$	蒸気圧 0 純粋成分	(mmHg)
$Re$	レイノルズ数 $4\Gamma_V \rho / \mu$	(-)
$Sc$	シュミット数 $\mu / \rho D$	(-)
$Sh$	シャーウッド数 $k_L d / D$	(-)
$T$	絶対温度	(°K)
$x$	液相モル分率	(-)
$y$	気相モル分率	(-)
$z$	濡壁塔高さ	(cm)
$\Gamma_V$	体積流量速度	(cc/cm <sup>2</sup> ·sec)
$\gamma$	活量係数	(-)
$\mu$	粘度	(g/cm·sec)
$\nu$	運動粘度	(cm <sup>2</sup> /sec)
$\pi$	気相全圧	(mmHg)
$\rho$	密度	(g/cc)

### 文献

- 1) Norman W. S. and F. Y. Y. Sammak: Trans Instn Chem Engrs, **41**, 109 (1963).
- 2) Reid R. C. and T. K. Sherwood: "The Properties of Gases and Liquids" McGraw Hill (1958).
- 3) 疋田晴夫: 化学工学, **23**, 23 (1959).
- 4) 疋田晴夫・他: 化学工学, **23**, 459 (1959).
- 5) Langmuir I. and D. B. Langmuir: Journal of Phys Chem, **31**, 1719 (1927).
- 6) Haselden G. G. and J. A. Malaty: Trans Instn Chem Engrs, **37**, 137 (1959).
- 7) 化学便覧, 基礎編, 丸善 (1956)
- 8) Emmert, R. E. and R. L. Pigford: Chem Eng Progr, **50**, 87, (1954).
- 9) Grimley, S. S.: Trans Instn Chem Engrs, **23**, 228 (1945).
- 10) 藤田重文・他: 化学工学, **18**, 73, 474 (1954).
- 11) 亀井三郎・他: 化学工学, **20**, 60 (1956).