



## 充填層における固液抽出

メタデータ	言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2014-07-28 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 秋吉, 亮, 白戸, 正美, 杉田, 治八郎 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10258/3712">http://hdl.handle.net/10258/3712</a>

# 充填層における固液抽出

秋吉 亮・白戸 正美・杉田治八郎

## SOLID-LIQUID EXTRACTION IN PACKED BED

Makoto Akiyoshi, Masami Shirato and Jihachiro Sugita.

### Abstract

In order to study the mechanism of solid-liquid extraction and the correlation between extraction and dissolution for solid-liquid system, extraction of benzoic acid-paraffin spheres and dissolution of benzoic acid spheres were experimented in packed bed by using water as solvent in the range  $0.003 < Re < 40$ .

The results obtained were as follows:

- 1) The experimental equations obtained from extraction and dissolution tests are expressed differently according as  $Re$  is large or smaller than 0.2–0.5.
- 2) It can be considered that there is no effect of natural convection in low  $Re$ .
- 3) In the range of low  $Re$ , extraction and dissolution are controlled by molecular diffusion. On the other hand, in high  $Re$  they are controlled by eddy diffusion, especially in extraction the mass transfer resistance in pores is further added to it.
- 4)  $Sh$  becomes smaller than 2 with decreasing  $Re$ .

### 1. 緒 言

近年物質移動に関する研究は盛んに行なわれているが、固液抽出に関する研究は非常に少ない。固液抽出は蒸留とともに古くから工業的にも利用されてきた単位操作の一つで、食品工業や冶金工業などの分野で広く応用されているにもかかわらず、理論面はもちろん、装置の設計なども経験的に行なわれ、極めて立遅れているのが現状である。これは固体中の可溶成分の分散状態や抽出後の細孔の生長など測定しにくい因子の多いことに起因している。

本研究では、固液抽出の機構を解明し、固液抽出についての種々の実験式、相関式を求めることを目的に安息香酸-パラフィン球状物を試料とし、充填層での安息香酸の水抽出を行なった。一方、安息香酸球状物による溶解実験を行ない、抽出と溶解の二つの操作の相関性を検討した。

## 2. 実験装置および方法

### 2. 1 実験装置

実験装置の概略を図1に示す。充填塔はアクリル樹脂製で内径3.9 cm、高さ50 cmである。充填塔内に試料200個を充填し、その上下に末端効果の除去と整流のために試料とほぼ同径のガラス球を4 cmずつ充填した。

供給液としてイオン交換水を使用し、上下2基の恒温槽で30°Cに保った液をヘッド差あるいはローラポンプで $Re=0.003\sim 40$ の範囲で上昇流、下降流を用いて試料部に送入了。その試料部の前後の流路に電極を挿入し電導度法により流動液濃度を測定した。なお、高流速の実験では試料に気泡が付着するのであらかじめ脱気した水を使用し、低流速では充填塔部分の温度降下を防ぐために補助加熱を併用した。

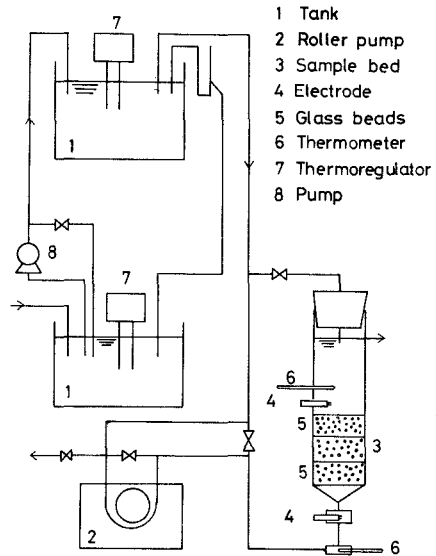


図1 実験装置図

### 2. 2 試料

試料には抽出用と溶解用の2種類を準備した。抽出には安息香酸（和光純薬工業製，1級）とパラフィン（和光純薬工業製，1級，m.p.=60~62°C）を重量比1：1で溶解混合し直径約0.67 cmの球状に成型したものを使用した。溶解実験では安息香酸を溶解し，直径約0.70 cmの球状物に成型して使用した。

### 2. 3 実験値の整理法

#### 2. 3. 1 積算抽出率

抽出実験で得られた安息香酸濃度の時間的变化図を用いて数値積分あるいは図積分法で算出した。

抽出液の平均流量を $\bar{q}$ 、微小時間 $\Delta\theta_i$ における平均濃度を $\bar{c}_i$ とすると、 $\Delta\theta_i$ での抽出量 $M_i$ は $\bar{q}\cdot\bar{c}_i\cdot\Delta\theta_i$ に等しく、積算抽出量 $M_K$ は $\sum_{i=1}^K M_i$ で表わされるので積算抽出率 $E$ は次式から算出できる。

$$E = M_K / M_0 \times 100 \quad (1)$$

ここで $M_0$ は実験開始時の試料中の全安息香酸量である。

#### 2. 3. 2 接触表面後退距離

試料を切断してメチルレッド指示薬で安息香酸の分布状態を観察すると、安息香酸はパラ

フィン中に放射状に分布していることが認められた。この試料を用いた抽出実験では、抽出が進み試料表面部から安息香酸が抽出されると、細孔が生じる。杉田<sup>1)</sup>は細孔の形状として円柱と円錐を仮定したが、本研究では円錐状細孔を採用し、抽出の進行に伴って細孔の試料表面から内部に固液接触界面が後退する距離  $x$  を求めた。

試料 1 個当りの抽出量  $M_s$  は次式で表わされる。

$$M_s = \left\{ \frac{\pi}{6} d_p^3 - \frac{\pi}{6} (d_p - 2x)^3 \right\} \cdot P \cdot \rho_{BA} \quad (2)$$

ここで  $d_p$ : 試料直径,  $\rho_{BA}$ : 固体安息香酸密度,  $P$ : 細孔率である。

式 (2) を展開すると

$$x^3 - \frac{3}{2} d_p x^2 + \frac{3}{4} d_p^2 x - \frac{3M_s}{4\pi P \rho_{BA}} = 0 \quad (3)$$

この式から試行錯誤法で  $x$  を求めることができる。

### 2. 3. 3 平均固液接触表面積

固液接触表面積は実験開始から終了まで刻々と変化するが、 $x$  は本実験範囲では非常に小さいと考えられ、任意時間での接触表面積  $\bar{S}$  はその時の  $x$  の中間値  $x/2$  後退した時点における値を用いるとすると

$$\bar{S} = \pi (d_p - x)^2 \cdot P \quad (4)$$

また充填層単位体積当りの平均固液接触表面積  $\bar{a}_p$  は次式で求まる。

$$\bar{a}_p = \frac{N \cdot \bar{S}}{A_c \cdot H} \quad (5)$$

ここで  $N$ : 充填試料個数,  $A_c$ : 充填層断面積,  $H$ : 充填層高である。

### 2. 3. 4 物質移動係数および物質移動 $j_M$ 因子

従来、充填層における物質移動の実験結果は物質移動  $j_M$  因子,  $Sh$  数,  $Re$  数などの無次元項からなる簡単な式で整理されている。そこで本研究でも同様の整理を行なうことを考え、物質移動係数  $\bar{k}_L$  には次式で示すものを用いた。

いま充填層の層高  $dH$  部分の物質移動を考えると、単位時間当りの物質移動量  $dN$  は、1) 推進力は粒子を取り囲む流体境界部分の濃度勾配である、2) 固液接触面における流体は飽和状態にある、3) 定常状態にある、の仮定のもとで

$$dN = \bar{k}_L \cdot \bar{a}_p \cdot A_c \cdot dH (c_s - c) = \bar{u}_f \cdot A_c \cdot dc \quad (6)$$

で表わすことができる。

この式を層入口 (添字 1) および層出口 (2) 間で

$$\bar{k}_L = \frac{\bar{u}_f}{\bar{a}_p \cdot H} \ln \frac{c_s}{c_s - c_2} \quad (7)$$

また、物質移動  $j_M$  因子については Chilton-Colburn<sup>2)</sup> の定義した次式を用いた。

$$j_M = S'_t S_c^{\frac{2}{3}} = \frac{\bar{k}_L}{\bar{u}_f} \left( \frac{\mu}{\rho D} \right)^{\frac{2}{3}} = \frac{\bar{k}_L}{\bar{u}_f} \left( \frac{\nu}{D} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (8)$$

ここで  $D$ : 拡散係数,  $\nu$ : 動粘度である。

### 2. 3. 5 その他の数値

$\nu$  は流動液濃度が非常に希薄であるので純水の値<sup>3)</sup>で近似させ、飽和濃度  $c_s$  は文献値<sup>3)</sup>を用いた。安息香酸-水系の拡散係数  $D$  は Steinberger<sup>4)</sup> の  $(9.084 \pm 0.028) \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$  ( $25^\circ\text{C}$ ) の値を Wilke<sup>5)</sup> の方法で温度補正した数値を使用した。流動液濃度  $c_2$  については抽出開始から終了までの濃度の平均を用いた。また細孔率  $P$  は試料球に占める安息香酸の体積比より求め、 $P=0.419$  であった。

## 3. 結果と考察

### 3. 1 抽出率, 後退距離と固液接触表面積

抽出率  $E$  と抽出時間  $\theta$  の関係を上昇流, 下降流の場合の一例を図 2 に示した。図からわかるように、流れ方向に無関係に  $Re$  数が小さくなるほど抽出率は減少していることがわかる。

つぎに任意時間までの抽出量から細孔内の固液接触界面の後退距離を算出して図 3 に示した。この図からわかるように、接触界面の距離は本実験の  $Re$  数の範囲内ではおおよそ  $10^{-3} \text{ cm}$  のオーダーであり、その後退距離は非常に小さい。固液接触表面積を算出するに当り、2. 3.

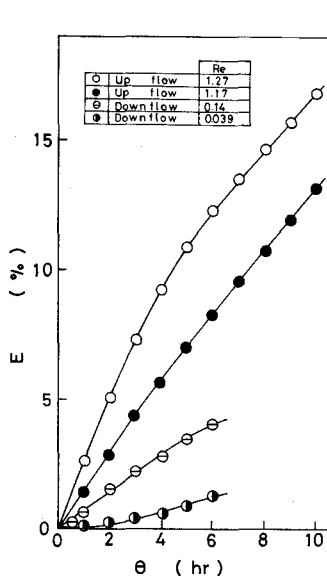


図 2 抽出率曲線

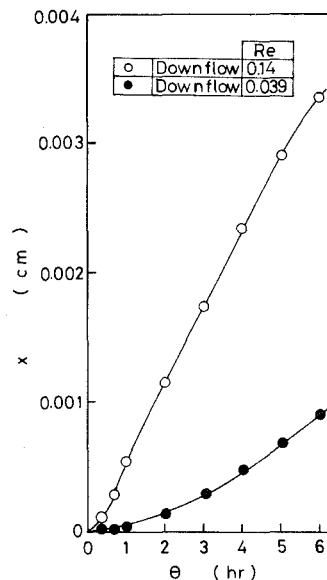


図 3 抽出時間と後退距離の関係

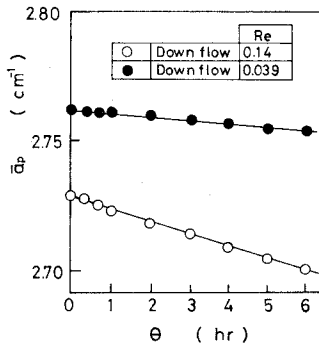


図4 固液接触表面積の時間的变化

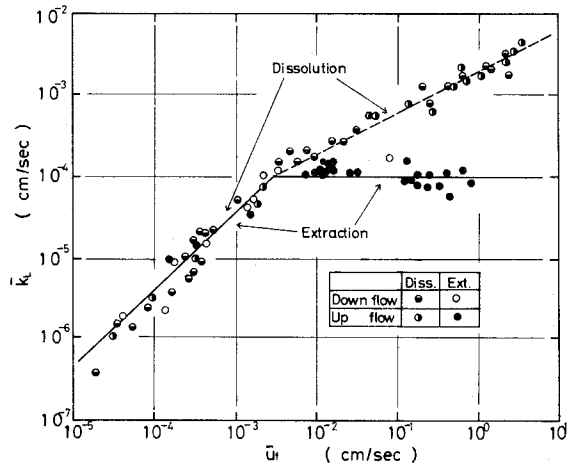


図5 物質移動係数におよぼす流速の影響

3項で述べた方法でその値を近似できると考えられる。

後退距離をもとに固液接触表面積  $\bar{a}_p$  と抽出時間の関係を図示すると図4が得られ、 $\bar{a}_p$  は徐々に減少していきることがわかる。

3. 2 物質移動係数と流速の関係

図5に物質移動係数  $\bar{k}_L$  と流速  $\bar{u}_f$  の関係を図示した。図から抽出、溶解いずれの場合でも、0.003 cm/sec 以下の低流速では  $\bar{k}_L$  は  $\bar{u}_f$  の1乗に比例しているのに対し、それ以上の流速では抽出の場合  $\bar{k}_L$  は  $\bar{u}_f$  の1/2乗に比例していることが認められる。

3. 3  $j_M$  因子と  $Re$  数の関係<sup>6,7,8,9)</sup>

抽出と溶解の場合の  $j_M$  因子と  $Re$  数の関係を図6に示す。図から次の実験式がそれぞれの場合について得られた。

$$\text{抽出: } j_M = 0.74 Re^{-1.0} \quad Re \geq 0.2 \tag{9}$$

$$j_M = 3.6 \quad Re < 0.2 \tag{10}$$

$$\text{溶解: } j_M = 2.2 Re^{-2/3} \quad Re \geq 0.5 \tag{11}$$

$$j_M = 3.6 \quad Re < 0.5 \tag{12}$$

ここで式(8)と(9)から

$$j_M = \frac{\bar{k}_L}{\bar{u}_f} \left( \frac{\nu}{D} \right)^{2/3} \propto \left( \frac{d_p \bar{u}_f}{\nu} \right)^{-1.0} \tag{13}$$

これより

$$\bar{k}_L \propto \frac{D^{2/3} \cdot \bar{u}_f^2 \cdot \nu^{1/3}}{d_p} \tag{14}$$

が得られ、抽出の場合  $Re$  数が大きいと  $\bar{k}_L$  は  $\bar{u}_f$  に無関係であることは3.2項で得られた抽出

の場合の高流速域での結果と一致する。

また式 (8) と (11) から

$$\bar{k}_L \propto \frac{D^{2/3} \cdot \bar{u}_f^{1/3} \cdot \nu^0}{d_p^{2/3}} \quad (15)$$

が得られ、 $\bar{k}_L$  は  $\bar{u}_f$  の 1/3 乗に相関している。3. 2 項の結果から溶解では  $\bar{k}_L$  は  $\bar{u}_f$  の 1/2 乗に比例したが、この相違は式 (15) 中にあらわれる  $d_p$  の影響によるものと思われる。一方、低  $Re$  数域での抽出、溶解では次のように 1 つの式であらわされ、3. 2 項の結果と一致した。

$$\bar{k}_L \propto \frac{D^{2/3} \cdot \bar{u}_f}{\nu^{2/3}} \quad (16)$$

上述の結果から流速、 $Re$  数範囲に関係なく、 $\bar{k}_L$  は  $D$  の 2/3 乗に比例することがわかる。境膜説<sup>10)</sup>によると 1 乗に比例し、浸透説<sup>11)</sup>、表面更新説<sup>12)</sup>に従うと 1/2 乗に

比例するはずであるが、本実験の  $D$  の指数は両者の中間の値となり、本実験で得られた結果はどちらの理論にも従わず、両者の中間的挙動を示すことが知られた。

Wilson<sup>9)</sup>は空間率  $\epsilon$  を用いて  $j_M$  を補正し実験結果をよく説明できると報告している。本実験結果についても同様の試みを行なったところ図 8 のようになり、次の実験式が得られた。

抽出:  $\epsilon j_M = 0.33 Re^{-1.0} \quad Re \geq 0.2 \quad (17)$

$\epsilon j_M = 1.54 \quad Re < 0.2 \quad (18)$

溶解:  $\epsilon j_M = 1.0 Re^{\frac{2}{3}} \quad Re \geq 0.5 \quad (19)$

$\epsilon j_M = 1.54 \quad Re < 0.5 \quad (20)$

式 (19) は Wilson の溶解で得た実験式

$$\epsilon j_M = 1.09 Re^{-2/3} \quad (21)$$

とほぼ一致する。

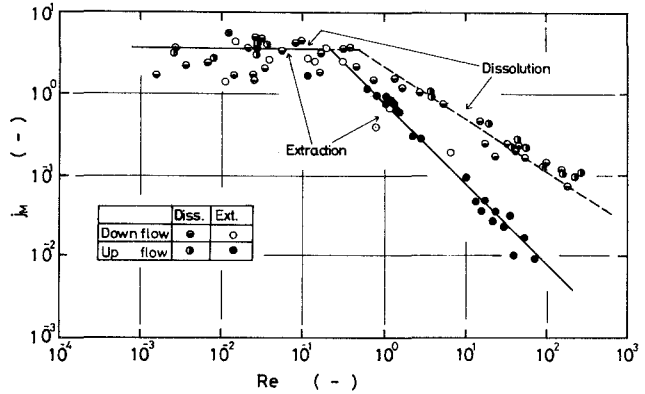


図 6 物質移動  $j_M$  因子におよぼす  $Re$  数の影響

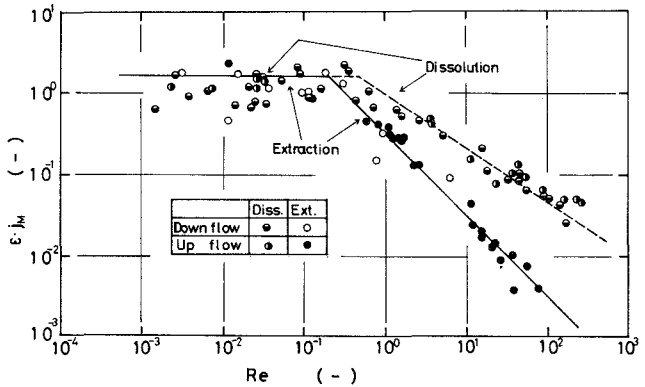


図 7  $\epsilon j_M$  と  $Re$  数の関係

3. 4  $Sh$  数と  $Re$  数による相関<sup>13,14)</sup>

物質移動を説明するためによく用いられる  $Sh$  数と  $Re$  数の相関について検討した。 $Sh$  数として次式を適用した。

$$Sh \equiv \frac{\bar{k}_L \cdot d_p}{D} \quad (22)$$

その結果を図 8 に示した。図から次の実験式を得た。

抽出： $Sh=7.7$

$$Re \geq 0.3 \quad (23)$$

$$Sh=25Re^{1.0}$$

$$Re < 0.3 \quad (24)$$

$$\text{溶解： } Sh=15Re^{1/2}$$

$$Re \geq 0.35 \quad (25)$$

$$Sh=25Re^{1.0}$$

$$Re < 0.35 \quad (26)$$

低  $Re$  数では抽出と溶解の結果は一致し、またこの  $Sh-Re$  の関係はさきの  $\bar{k}_L-\bar{u}_r$  と同様の関係で示された。

図 8 から、 $Re$  数が小さくなると、 $Sh$  数は 2 に収束しないで、 $Re$  数の減少とともに  $Sh$  数も小さくなっていくことがわかる。 $Sh$  数で整理した実験式では  $Re$  数が極めて小さくなると、 $Sh$  数は 2 に収束するという多数の報告<sup>2,6,7,8,9,13,14)</sup> もあるが、本実験では Bar-Ilan ら<sup>15,16,17,18,19)</sup> の報告と一致した結果を得た。

つぎに物質移動の整理によくみられる  $Sh$  数を  $Sc$  数で補正し、 $Re$  数と相関すると、次の実験式を得た。

$$\text{抽出： } Sh Sc^{-1/3}=2.6Re^{1.0} \quad Re < 0.3 \quad (27)$$

$$Sh Sc^{-1/3}=7.9 \quad Re \geq 0.3 \quad (28)$$

$$\text{溶解： } Sh Sc^{-1/3}=2.6Re^{1.0} \quad Re < 0.35 \quad (29)$$

$$Sh Sc^{-1/3}=1.6Re^{1/2} \quad Re \geq 0.35 \quad (30)$$

3. 5 粒子径と塔径比による  $j_M$  因子の補正

$j_M$  因子と  $Re$  数の相関に関し、環状路を用いた溶解実験の結果<sup>20)</sup> から  $dp$  と塔径  $D_E$  の比を考慮した次の実験式が提出されている。

$$j_M=1.30 Re^{-\frac{2}{3}} \left( \frac{d_p}{D_E} \right)^{-0.29} \quad (31)$$

本研究で上式の補正項  $(dp/D_E)^{-0.29}$  を用い、整理して次の実験式を得た。

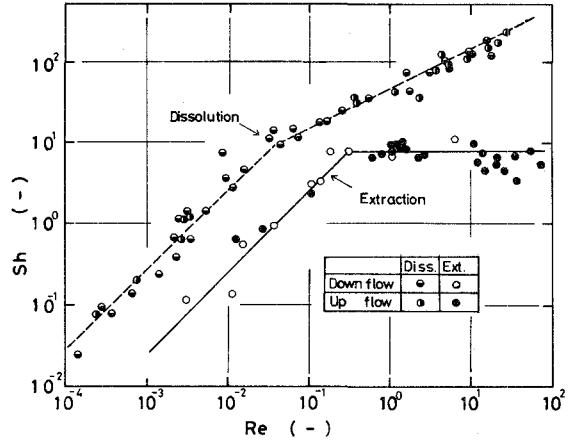


図 8  $Sh$  数と  $Re$  数の関係



$$\text{抽出: } j_M = 0.43 Re^{-1.0} \left(\frac{d_p}{D_E}\right)^{-0.29} \quad Re \geq 0.2 \quad (32)$$

$$\text{溶解: } j_M = 1.30 Re^{-\frac{2}{3}} \left(\frac{d_p}{D_E}\right)^{-0.29} \quad Re \geq 0.5 \quad (33)$$

3. 6 自然対流の影響

物質移動現象を説明する無次元項の相関式では、一般に強制対流支配域では

$$Sh = f(Re, Sc) \quad (34)$$

自然対流支配域では

$$Sh = f(Gr, Sc) \quad (35)$$

が成り立つとされている。

いままで述べてきた結果では、 $\bar{u}_r$ あるいは $Re$ 数のある値を境として、低流速( $Re$ 数)域と高流速( $Re$ 数)域で異なった結果が得られた。そこで、低流速域で自然対流の影響があるのでないかと考え、 $Gr$ 数を用いて検討した。 $Gr$ 数として次式を用いた。

$$Gr \equiv \frac{d_p^3 \cdot g}{\nu^2} \left(1 - \frac{\rho_{c_2}}{\rho_{c_s}}\right) \quad (36)$$

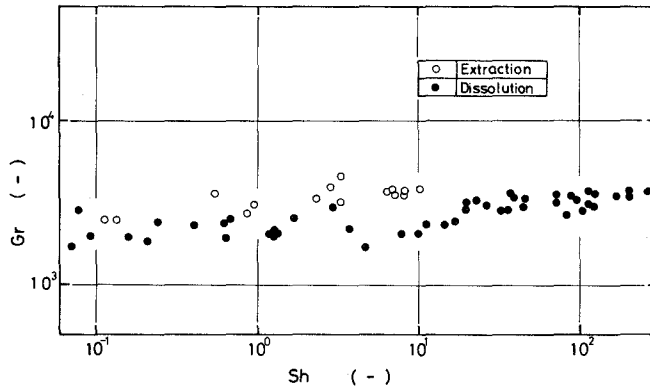


図9 Sh数とGr数の関係

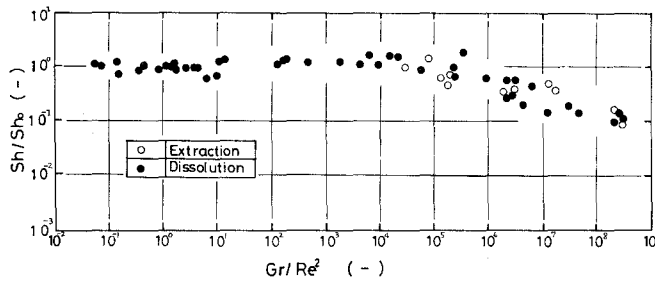


図10 Sh/Sh<sub>0</sub>とGr/Re<sup>2</sup>の関係

$Sh$ 数と $Gr$ 数,  $Sh$ 数と $Gr \cdot Sc$ のそれぞれの相関を調べた結果, 図9に示したように $Sh$ 数は $Gr$ 数に関係なく, また $Gr \cdot Sc$ との間でも無関係に変化し, 本実験では自然対流の影響は少ないと考えられる。

また自然対流を考慮した北浦<sup>21)</sup>の整理法についても検討した。北浦は自然対流と強制対流の混成流れでの物質移動に対する $Sh_m$ 数は

$$Sh_m = Sh_o + Sh_f \quad (37)$$

ここで $Sh_o$ ,  $Sh_f$ はそれぞれ純強制対流, 純自然対流における $Sh$ 数である。この時の混成流れの相当レイノルズ数 $Re_m$ は

$$Re_m = \left\{ \left( \frac{d_p \bar{u}_f}{\nu} \right)^2 + K Gr \right\} \quad (38)$$

である。そこで $Sh/Sh_o$ と $Gr/Re^2$ の相関を調べると, 図10に示すように $Gr/Re^2$ が小さい時 $Sh/Sh_o$ は一定値をとり, 大きくなると減少することがわかる。自然対流があると認められる1/4の傾きは得られず, 本整理法からも本実験には自然対流の影響はほとんどないと考えられる。

### 3. 7 抽出と溶解の移動機構

$j_M$ 因子と $Re$ 数,  $Sh$ 数と $Re$ 数のいずれの場合の相関にも,  $Re$ 数の小さい時抽出と溶解の結果がよく一致し, この両操作の移動機構が類似していることを示した。このことはこの低 $Re$ 数域では固液間の総括物質移動抵抗がほとんど等しいことを物語っている。すなわち, 流速の非常に小さい場合固体外部液はほとんど静止状態に近く, ここでの物質移動はほとんど分子拡散だけで行なわれており, そのためにこの流体側の移動抵抗が固体側に比べて支配的となり, 抽出・溶解がほぼ同じ結果を与えたと考えられる。しかしながら, ある流速以上になると流体側に乱流拡散が加わり, 固体側の抵抗が支配的となり, 特に抽出では境膜抵抗のほかに細孔内移動抵抗が加わり, 固体側の抵抗として大きくその影響をおよぼし, 抽出と溶解が高流速域では同一の実験式で表示できないほどに移動機構に差異が生じたと推論される。

## 4. 結 言

抽出と溶解の相関性を検討するために, 安息香酸-パラフィン球を用いた抽出および安息香酸球を用いた溶解の2つの実験を充填層中 $Re=0.003 \sim 40$ で行ない, つぎの結果を得た。

- 1) 抽出, 溶解ともに $Re=0.2 \sim 0.5$ 付近を境にして, 得られた実験式に相違があった。
- 2) このような実験式の相違について低 $Re$ 数域での自然対流の影響と考えて検討したが, 本実験ではその影響はほとんど認められなかった。
- 3) 低 $Re$ 数域で抽出, 溶解の実験式は一つの式で表示することができる。このことは固体外部液流速が小さいために静止流の状態に近く, この時の物質移動は大部分分子拡散のみによって行なわれ, 抽出および溶解の固液間の総括物質移動抵抗がほとんど等しいためと考えられる。

一方高  $Re$  数域では流速が大きくなり、分子拡散に乱流拡散が加わり、特に後者が支配的となり、抽出では更に細孔内移動抵抗の影響が大きくなり、抽出と溶解に明らかな相違が生じたと考えた。

4)  $Sh$  数と  $Re$  数の相関で  $Re$  数が小さくなると、 $Sh$  数は 2 より小さくなり、更に減少する。

(昭和 55 年 5 月 24 日受理)

### 使用記号

$A_c$ : 充填層断面積	( $\text{cm}^2$ )	$Gr$ : グラスホフ数	(-)	$Sh$ : シャーウッド数	(-)
$\bar{a}_p$ : 充填層単位体積当りの 平均接触面積	( $\text{cm}^{-1}$ )	$g$ : 重力加速度	( $\text{cm}/\text{sec}^2$ )	$Sc$ : シュミット数	(-)
$C$ : 液濃度	( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	$H$ : 充填層高	( $\text{cm}$ )	$St'$ : 修正スタントン数	(-)
$C_s$ : 飽和濃度	( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	$j_M$ : 物質移動 $j$ 因子	(-)	$\bar{S}$ : 接触表面積	( $\text{cm}^2$ )
$C_1$ : 送液濃度	( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	$\bar{k}_L$ : 液相物質移動係数	( $\text{cm}/\text{sec}$ )	$\bar{u}_f$ : 流速	( $\text{cm}/\text{sec}$ )
$C_2$ : 流動液濃度	( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	$M_K$ : 積算抽出量	( $\text{g}$ )	$x$ : 固液接触表面後退距離	( $\text{cm}$ )
$D$ : 拡散係数	( $\text{cm}^2/\text{sec}$ )	$M_0$ : 試料中の全安息香酸量	( $\text{g}$ )	$\epsilon$ : 空間率	(-)
$dp$ : 粒子径	( $\text{cm}$ )	$N$ : 充填粒子数	(-)	$\theta$ : 抽出時間	( $\text{sec}$ )
$D_E$ : 充填層径	( $\text{cm}$ )	$P$ : 細孔率	(-)	$\mu$ : 粘度	( $\text{g}/\text{cm}\cdot\text{sec}$ )
$E$ : 抽出率	(%)	$q$ : 流量	( $\text{cm}^3/\text{sec}$ )	$\rho$ : 密度	( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
		$Re$ : レイノルズ数	(-)	$\nu$ : 動粘度	( $\text{cm}^2/\text{sec}$ )

### 参考文献

- 1) 杉田治八郎: 化学工学, **33**, 994 (1969)
- 2) Chilton, T. H. and Colburn, A. P.: Ind. Eng. Chem., **26**, 1183 (1934)
- 3) 日本化学編: 化学便覧 (1975)
- 4) Steinberger, R. L. and Treybal, R. F.: A. I. Ch. E. Journal, **6**, 227 (1960)
- 5) Wilke, C. R.: Chem. Eng. Progr., **45**, 218 (1949)
- 6) McCune, L. K. and Wilhelm, R. H.: Ind. Eng. Chem., **41**, 1124 (1949)
- 7) Hobson, M. and Thodos, G.: Chem. Eng., **45**, 517 (1949)
- 8) De Acetis, J. and Thodos, G.: Ind. Eng. Chem., **52**, 1003 (1960)
- 9) Wilson, E. and Geankoplis, C.: Ind. Eng. Chem. Fundls., **5**, 9 (1966)
- 10) Lewis, W. K. and Whitman, W.: Ind. Eng. Chem., **16**, 1215 (1924)
- 11) Higbie, R.: Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., **31**, 365 (1935)
- 12) Danckwerts, P. V.: A. I. Ch. E. Journal, **1**, 456 (1955)
- 13) Jolls, K. R. and Hanratty, T. J.: A. I. Ch. E. Journal, **15**, 199 (1969)
- 14) 笠岡成光, 新田邦昭: 化学工学, **33**, 1231 (1969)
- 15) Bar-Ilan, M. and Resnik, W.: Ind. Eng. Chem., **49**, 313 (1957)
- 16) Aerov, M. E. and Umnik, N. N.: Zh. Tokh. Fiz., **26**, 1233 (1956)
- 17) Resnik, W. and white, R. R.: Chem. Eng. Progr., **48**, 247 (1952)
- 18) Kunii, D. and Suzuki, M.: Mass. Trans., **10**, 845 (1967)
- 19) Nelson, P. A. and Galloway, T. R.: Chem. Eng. Sci., **30**, 1 (1975)
- 20) 尾本行寛: 室蘭工業大学化学工学科卒業論文 (1975)
- 21) 北浦嘉之, 田中久弥: 化学工学, **27**, 567 (1963)