

## 氣液系 氣泡塔의 活用に 관한 研究 (I)

李承務 · 鄭雲洙\* · 金雨植 · 金俊炯

延世大學校 理工大學 化學工學科

(접수 74. 8. 23)

## Study On the Utilization of bubble Column (I)

Sung-Moo Lee. Woon-Soo Jeong. Woo-Sik Kim. Joon-Hyung Kim

*Department of Chemical Engineering, College of Engineering  
 Yonsei University, Seoul, Korea*

### 요 약

본 연구는 기포탑을 실제적으로 활용(설계)하는데 필요한 기본 자료를 구하기 위하여 기포탑의 관련인자를 분석하여 동특성을 규명하고 나아가 design parameter를 결정하기 위한 기포탑의 기본 연구이다.

본 연구에 있어서 총괄 기상용량흡수계수  $K_G$ 는 submergence-diameter ratio(유동고/탑경,  $L/D$ )의 증가에 따라 감소하였으며, 다공판의 공경(孔徑)이 작을수록, 또한 공수(孔數)가 많을수록 기액계면적이 크며, 공경이 작을수록 흡수율이 좋았다.

본 연구범위에서는 액측향이 지배적이고, 특히 기포탑을 설계할 때 하부에 gas chamber를 설치함으로써 다공판 상부에 생성되는 수직방향으로의 순환류가 다소 억제되었다.

앞으로 본 연구결과가 기초가 되어 다공판의 구조개량, 기액향류 흡수조작시의 액상흡수계수와 backmixing effect 및 전열효과 등의 여러 인자들을 규명하는데 활용될 수 있으며 더우기 화학반응을 동반하는 흡수조작에서 물질이 동속도를 빨리할 수 있는 반응기 설계의 기초자료가 될 수 있다.

### Abstract

This investigation has been carried out to obtain fundamental informations of the dynamic and transport properties related to the design of a gas-liquid two-phase bubble column.

According to the experimental results overall volumetric absorption coefficient,  $K_G$ , increased with decreasing submergence-diameter ratio in the stagnant liquid layer. Absorption efficiency was improved as geometrical parameters such as the number of holes on the perforated distributor was increased and/or the hole diameter

\* 과학기술처(MOST)

was decreased.

In the present investigation, the liquid phase resistance to mass transfer was proved dominant and it was suggested that a gas chamber be adequately installed below the perforated distributor to minimize the axial forced circulation of liquid.

These experimental results may be utilized for the distributor and column design and may also provide a basis for a further investigation of dynamic phenomena of mass and heat transfer in scale up with or without chemical reaction involved.

## I. 서 론

본 연구는 기포탑의 유동 및 이동특성과 기하학적 구조를 규명하여 실제적인 활용에 대한 기초자료를 마련하며 관련인자간의 상관관계를 분석함으로써 기포탑의 응용성, 효율성을 고찰하기 위한 기본 연구이다.

기포탑은 기액반응을 위한 장치로, 탄화수소의 액상 산화반응, 유지의 수소화반응, 석유의 탈황등 기액반응 중 기체가 기포상태로 존재하면서 액체와 기체간에 물질 및 열전달이 일어나는 공정에 많이 이용되고 있고, 또 가스흡수처리나 혹은 기포부상분리에 의한 폐수처리 등에도 응용되고 있다. 그러나 기포탑은 대부분 총괄적인 반응속도에 미치는 인자가 많고, 따라서 일반적인 상관관계를 명확히 규명하기가 쉽지 않으며 장치의 구조와 조작방법이 다양해서 반응 공정에 가장 적합한 조건과 장치를 찾기가 용이치 않다는 문제점이 있다. 이러한 문제점들은 체계적으로 규명되어가고 있으며 기포탑이 지니는 장점인 동작부분이 없어서 유지경비가 적게 들고 면적을 적게 차지하며 단위부피당의 기액접 접촉면적 및 전열면적이 크고 물질이동 및 전열속도가 크다는 점, 기타 우수한 흡수효율, 처리능력 등의 잇점이 많은 것이다.

본 연구에서는 흡수탑, 탈취탑 및 기액반응탑으로 널리 사용되는 기액 접촉 장치로서의 기포탑 설계에 기초인자가 되는 gas-hold up, 기체유속, 기포의 크기, 상승속도, 기액계면적 및 기하학적 구조에 따른 물질 전달속도 등의 상관관계를 규명하여 최적설계를 위한 자료를 구하고자 실험 연구하였는 바, 직경 3인치 및 4인치 기포탑에 여러가지형의 다공판을 제작하여 기포탑 저부에 설치하여 실험하였다. 먼저 화학반응이 없는 조건에서 공기-물계에서의 gas-hold up 및 기포의 크기를 측정하고 이로부터 superficial gas velocity, 기포의 상승속도 및 접촉면적을 구하였다. 다음 공기와 SO<sub>2</sub> gas 의 혼합기체를 물에 흡수시켜 공기중의 SO<sub>2</sub> gas 흡수에 미치는 영향인자를 규명하였으며, 탑의 직

경, 다공판 구멍의 크기, 기체의 유입속도의 변화에 따르는 흡수 영향을 고찰하였다.

다음 gas-hold up, 기포의 크기, 상승속도, 물질전달 계수, 계면적, submergence-diameter ratio 등에 관한 data를 기하학적 구조와 관련시켜 기포탑에 있어서의 controlling parameter를 고찰하였다.

## II. 실험장치 및 방법

본 실험을 진행시키기 위하여 Fig. 1과 같은 장치를 사용하였다. air bomb나 압축기(Babicon 형)로 부티 공기를 CO<sub>2</sub> absorber로 흡입하여 KOH 용액으로 CO<sub>2</sub>를 흡수시키고 silica gel 층에 통과시켜 수분을 제거한 후 holding tank로 보냈다.

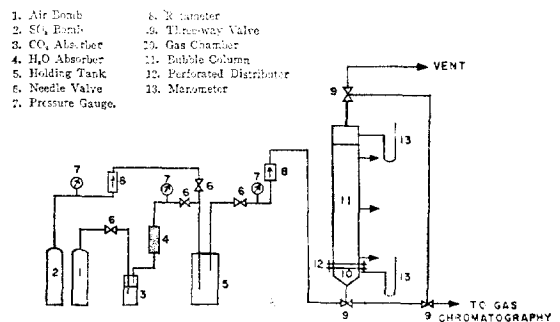


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

한편 SO<sub>2</sub> bomb에서 나온 SO<sub>2</sub>는 rotameter와 needle valve로 공기 유량에 대해 일정한 비율로 조절되어 holding tank로 들어가 공기와 완전히 혼합되었다.

Holding tank로부터 나오는 SO<sub>2</sub> 함유 공기는 rotameter (SR 100 수직형)와 needle valve 및 압력계로 그 부피유량을 조절하여 bubble column 하부에 있는 gas chamber로 보내졌다. 이때 gas chamber 내의 압력은 manometer로 측정하였다.

제작, 사용된 기포탑은 직경이 3 및 4 인치, 높이 52인치, 두께 3mm의 투명 acryl 수지원통으로 원통하부에 stainless steel로 된 다공판(perforated distributor)을 설치한 바 그 규격은 Table. 1에 나타난 바와 같다.

Table 1. 다공판의 종류

| 기포탑의 직경<br>(inch) | 구멍의 직경<br>(mm) | 구멍의 수<br>(수)     | 구멍의 배열 |
|-------------------|----------------|------------------|--------|
| 3                 | 0.5            | 37, 73, 127      | 정삼각형   |
| 3                 | 1.0            | 19, 37           | "      |
| 4                 | 0.5            | 37, 61, 109, 199 | "      |
| 4                 | 1.0            | 19, 37           | "      |

본 실험에서 물은 2 차증류수를 사용하였으며 SO<sub>2</sub>는 순도 99.9%인 것을 사용하였다. 공기중의 SO<sub>2</sub> 농도는 공급관과 배기관을 gas-chromatograph (shimadzu GC-1C)에 연결하여 일정시간마다 측정하였다<sup>2, 3, 7, 8)</sup> detector는 TCD를 사용했으며 column packing 물질로는 80/100 mesh의 silica gel을 HCl로 전처리하여 사용하였고 column의 온도는 225°C로 air와 SO<sub>2</sub>의 retention time는 각각 32초 및 2분 40초로 소요시간은 7분이 걸렸다. 용액중에 흡수된 SO<sub>2</sub> 농도는 conductivity meter로 같은 시간에 측정하였다.

기포탑 내에서의 gas-hold up은 익류법(overflow method)에 의하여 측정하고 다음과 같은 식으로 계산하였다.<sup>4, 10, 13, 14)</sup>

$$\phi = \frac{h_a - h_c}{h_a} = \frac{Q/S}{h_a} \quad (1)$$

또한 superficial gas velocity와 기포의 평균 상승속도는 다음과 같이 계산하였다.

$$U_G = V_G/S \quad (2)$$

$$U_R = U_G/\phi \quad (3)$$

이때 공기의 유속은 25°C, 1 atm에서 기포탑으로 들어가는 유속으로 정의하였다.

기포의 크기를 측정할 때에는 원통형 기포탑 대신에 같은 크기의 투명 4각주(角柱)를 기포탑으로 사용하여 각 유속에 따라 발생하는 기포를 촬영하고 그중 기포 300개의 직경을 측정, 평균하여 기포의 평균직경으로 하였다.

정지액 중에서 SO<sub>2</sub> 흡수는 조작 초기에는 SO<sub>2</sub>의 농도가 적고 흡수속도가 비정상적으로 크며 상당한 시간이 경과한 후에는 평형상태에 접근하여 오히려 반대로 흡수속도가 점점 저하된다. 본 연구에서는 일정시간마다 배출 공기중의 SO<sub>2</sub> 농도를 측정하여 본 결과 30분

까지는 정속과정으로 흡수가 일어나고 있음을 알았다. 그러므로 조작후 30분째의 공급 공기중의 SO<sub>2</sub> 농도와 배출공기중의 SO<sub>2</sub> 농도의 차로써 그 흡수속도를 정의하였다.

기상(氣相)흡수 속도식은 다음과 같이 나타난다.

$$\begin{aligned} \frac{dy_g}{dt} &= K_G a V_g \left( \frac{1-\phi}{G_0} \right) \left( \frac{U_R}{h_a} \right) (P_{SO_2} - P^*_{SO_2}) \\ &= K_G a \left( \frac{1-\phi}{G_m} \right) U_R (P_{SO_2} - P^*_{SO_2}) \quad (4) \end{aligned}$$

여기서 P<sub>SO<sub>2</sub></sub>는 기상에서 SO<sub>2</sub>의 평균분압으로 기포탑의 상부와 다공판에서의 SO<sub>2</sub>의 분압의 산술평균치로 정하였다.<sup>11)</sup> 또 P<sub>SO<sub>2</sub></sub>는 이때 액상의 SO<sub>2</sub>농도와 평형을 이루는 SO<sub>2</sub>의 증기압으로 Henry's Law를 따른다고 가정하여 다음과 같이 계산하였다.

$$P^*_{SO_2} = X_L H \quad (5)$$

### III. 실험결과 및 고찰

#### 1. Gas-hold up

공기의 유속이 적을 때에는 발생된 기포는 독립적으로 상승하며 특히 기포의 크기가 작을 때에는 기포의 반경방향으로의 밀도분포는 존재치 않고 기포내의 순환류도 별로 일어나지 않는다.<sup>9, 16, 17)</sup>

공기의 유속이 증가함에 따라 액층중의 기포의 분포가 증가하고 따라서 유동고(aerated liquid height)도 커지며 어떤 유속에서 층 전부가 안정한 포말층을 형성한다.<sup>6, 19)</sup>

그러나 공기의 유속이 더 커지면 탑 중심부분으로의 기포의 편재가 현저하게 되어 교란상태가 되면서 이상계의 순환류가 일어나기 시작하고 유동고의 증가량이 감소하는 현상을 보인다.<sup>18)</sup> 본 실험에 있어 gas-hold up 측정은 사용한 각 다공판에 대하여 교란상태가 일어나지 않는 유속범위내에서 행하였으며 wall effect의 영향을 받지 않고 탑경에 무관한 범위<sup>4, 5, 10, 12)</sup> 즉 3 인치 이상의 탑경을 갖는 기포탑을 사용하였다. Fig. 2 및 Fig. 3은 3 인치 기포탑에서 Fig. 4 및 Fig. 5는 4 인치 기포탑에서의 superficial gas velocity와 gas-hold up 간의 관계를 나타낸 것이다. 본 실험에 있어서는 공기의 유속이 증가함에 따라 gas-hold up은 비례적으로 증가하다가 유속이 3.5 cm/sec 이상이 되면서부터는 증가비율이 완만하여지고 다공판의 구멍수의 영향을 약간 받았다. 기포탑 내에서의 gas-hold up에 대한 submergence-diameter ratio (L/D)의 영향에 대하여서는 Braulick 및 다른 연구자들<sup>1)</sup>과 Yoshida 및 Akita<sup>11)</sup>에 의하여 서로 다른 결과가 발표된 바 있는데 본

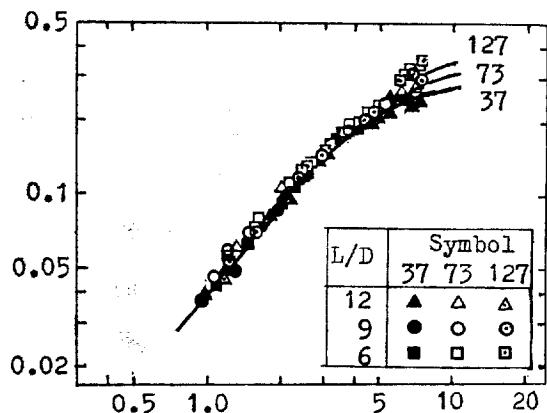


Fig. 2 Relationship between the gas-hold up and superficial velocity in 3 in. column, hole dia. = 0.5 mm

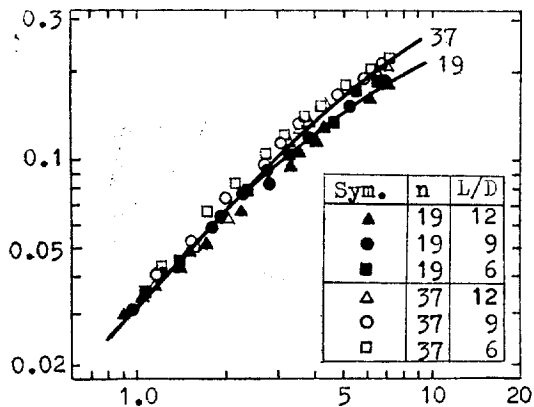


Fig. 3 Relationship between the gas-hold up and superficial velocity in 3 in. column, hole dia. = 1.0 mm

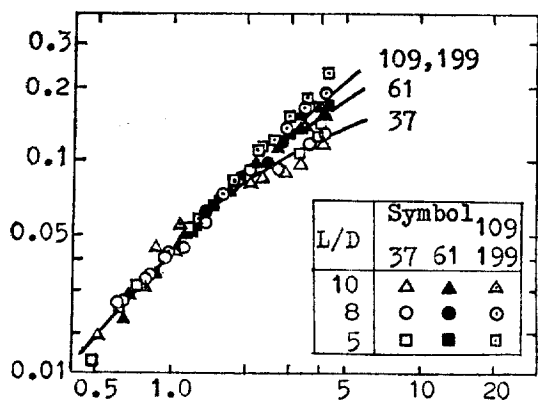


Fig. 4 Relationship between the gas-hold up and superficial velocity in 4 in. column, hole dia. = 0.5 mm

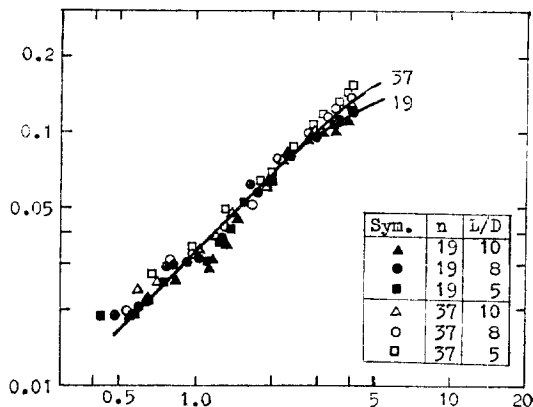


Fig. 5 Relationship between the gas-hold up and superficial velocity in 4 in. column, hole dia. = 1.0 mm

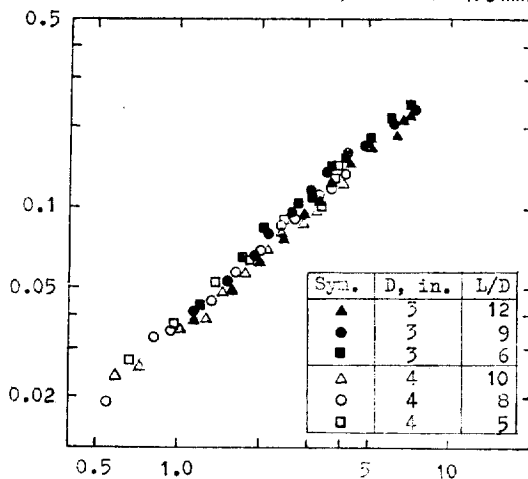


Fig. 6 Comparison of gas-hold up in 3 and 4 in. columns, hole dia. = 1.0 mm, n = 37

연구에서는 유속이 적을 때에는  $L/D$ 에 관계없이 동일한 gas-hold up을 얻었으며 superficial gas velocity가 3.5 cm/sec 이상에서는 탑 하부에 순환류가 형성되어  $L/D=6$ 까지는 hold up은 상대적으로 증가하나  $L/D$ 가 더 커지면 증가율이 감소하는 현상을 보이고 있다. 그러나  $L/D$ 가 9 이상에서는 submergence의 영향을 받지 않았다. 그리고 Fig. 6에서 보는 바와 같이 같은 다공관 풍경(孔徑)에 대하여 gas-hold up은 탑경에는 전혀 영향을 받지 않음을 알 수 있다.

## 2. 기포의 평균직경

Fig. 7은 다공관으로부터 발생하는 기포의 크기를 photographic method에 의해서 구한 값을 superficial gas velocity에 대해서 도시한 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 다공관에서 생성되는 기포의 크기는 탑경,

구멍수 및 유속에는 무관하며 단지 공경이 1mm 인 경우에는 기포의 평균 직경이 3.75 mm이고 공경이 0.5 mm 인 경우에는 2.92 mm의 평균직경을 갖는다.

지금 기포가 완전 구형이고 다공판에서 일정한 크기로 생성된다고 가정하면

$$V_b = \frac{\pi \bar{d}^3}{6} \quad (6)$$

여기서  $V_b$ 는 기포 1개의 부피이다.

한편 표면장력과 부력을 고려하여

$$V_b(\rho_l - \rho_g)g = \pi d_p \sigma g_c \quad (7)$$

(6)식과 (7)식에서

$$\bar{d} = (6 d_p \sigma g_c / (\rho_l - \rho_g)g)^{1/3} \quad (8)$$

이 식으로부터 계산한 기포의 직경은 1mm 공경의 경우 3.49mm 0.5mm 공경에서는 2.79mm의 기포가 발생하게 된다.

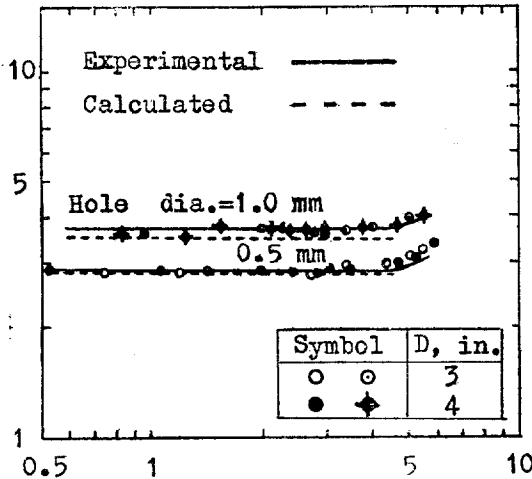


Fig. 7 Relationship between mean bubble diameter and superficial velocity

앞의 실험결과와 이론치를 비교하면 4~8%의 오차가 있을 따름이다. 그리고 superficial gas velocity가 5cm/sec 이상에서는 기포의 직경이 약간 커지는 경향이 있다.

### 3. 기포의 평균 상승속도

Holdup data와 식(3)으로부터 기포의 평균 상승속도를 계산한 것을 도시하면 Fig. 8 및 Fig. 9와 같다.

여기서 기포의 평균 상승속도는 기포판의 직경에는 관계없이 단지 다공판의 공경에 의하여서만 영향을 받았다.

특히 기포군 상승 유동범위 (superficial gas velocity가

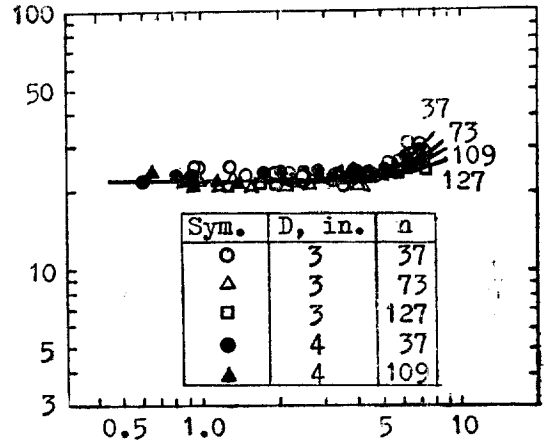


Fig. 8 The mean bubble rising velocity passing through 1.0 mm holes on the distributor

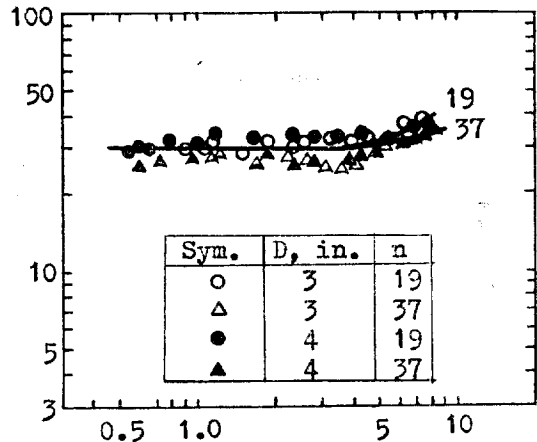


Fig. 9. The mean bubble rising velocity passing through 0.5 mm holes on the distributor

3.5cm/sec 이하)에서 0.5 mm의 공경을 갖는 다공판에서 발생하는 기포는 유속에 관계없이 22 cm/sec의 평균 속도로서 일정하며 1.0 mm의 공경을 갖는 다공판을 사용하였을 때에는 30 cm/sec의 일정한 속도를 가짐을 알았다. 따라서 공경이 작으면 상승 속도는 작다. 또 superficial gas velocity가 3.5 cm/sec 이상의 범위에서는 gas의 유속이 증가할수록 상승속도도 점차로 증가하며 특히 구멍수가 적을수록 평균 상승속도는 더 커

지고 있다. 이 현상은 加藤<sup>(15)</sup>의 연구 결과와 같은 경향을 나타내고 있다.

#### 4. 총괄 흡수 용량계수

superficial gas velocity에 대한 기상 용량 흡수계수,  $K_Ga$ 를 도시하면 Fig. 10 및 11과 같다. 그림으로부터 본 연구에서 취급한 superficial gas velocity의 범위에서는 유속이 증가함에 따라  $K_Ga$ 가 선형적으로 증가하고 있으며  $L/D$  및 공경의 영향을 받는다. 실제로 탑 하부에서는 순환류에 의해서 흡수가 잘 일어난다고 생각할 수 있으므로  $L/D$ 가 적을수록  $K_Ga$ 의 값이 커짐을 알 수가 있다. 그리고 공경이 작을 경우에  $K_Ga$  값이 더 큰데 이는 생성되는 기포의 크기가 작으므로 비표면적  $a$ 가 커져서 큰 값을 갖는다는 점을 알 수가 있다. 이는 加藤의 연구와 일치된다.<sup>(46)</sup>

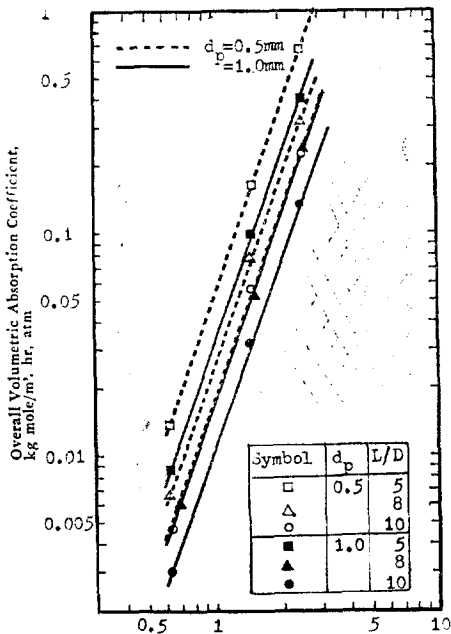


Fig. 10. Relationship between overall volumetric absorption coefficient and superficial gas velocity, 4 inch column.

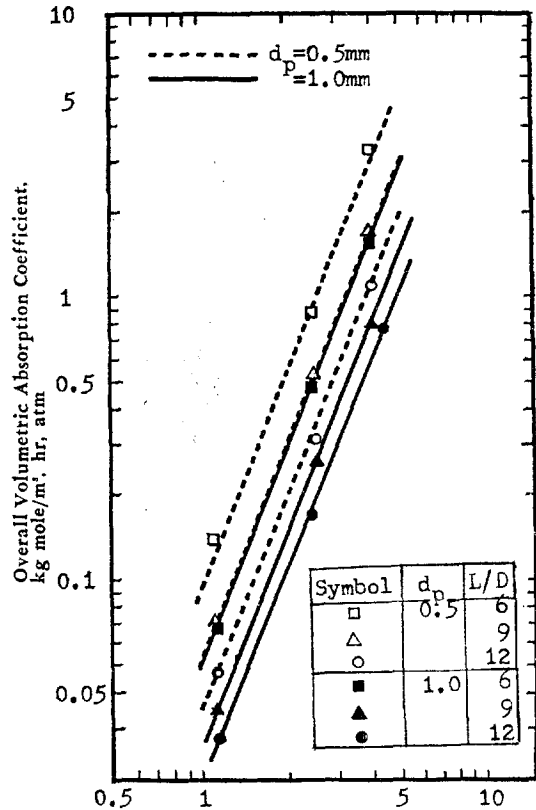


Fig. 11 Relationship between overall volumetric absorption coefficient and superficial gas velocity, 3 inch column.

한편 기포내에서 일어나는 기체측 경막물질 이동계수  $k_G$ 의 값을 air가 정체되어 있고  $SO_2$ 가 이동한다고 가정하면 다음 식을 적용해서 구할 수 있다.

$$k_G = D_G P_t / RT \delta (P_{air})_{lm} \quad (9)$$

상기 식에서 기상 경막저항이 가장 클 때를 생각하여  $\delta$ 를 기포의 반경으로 하고 윗식에 대입하면  $k_G$ 는 1.04 ~ 1.45 kg mole  $SO_2$ /m<sup>2</sup> hr atm의 범위 내에 있었다.

그리고 비표면적  $a$ 는 다음과 같이 구하였다.

$$a = \frac{\text{기포의 표면적}}{\text{기포의 부피}} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3}{r} = \frac{6}{\delta} \text{ (m}^2/\text{m}^3 \text{ gas)}$$

$$= \left(\frac{6}{\delta}\right) \left(\frac{\phi}{1-\phi}\right) \text{ (m}^2/\text{m}^3 \text{ liquid)} \quad (10)$$

(9)식과 (10)식을 이용해서  $k_Ga$ 값을 구해 본결과 35~750 Kg-mole  $SO_2$ /m<sup>3</sup> liquid · hr · atm 범위 내에 있었다.

상기 결과를 two film theory에 적용시키면

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_G} + \frac{H}{k_L} \quad (11)$$

$K_G \gg K_G$ 이므로  $\frac{1}{k_G}$  항을 무시할 수 있다.

따라서

$$HK_G = k_L \quad (12)$$

본 연구 결과로  $k_L$ 의 값은 0.0005~0.004 m/hr의 값이 되며  $k_L$ 의 값은 superficial gas velocity가 클 때에 큰 값을 갖는다.

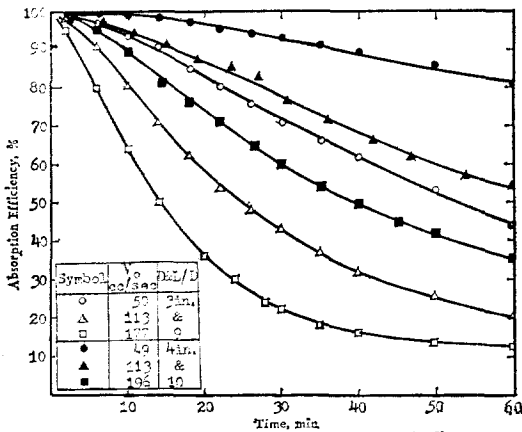


Fig. 12 Overall Absorption Efficiency in the Bubble Column; Hole dia.=0.5mm, Conc.  $SO_2=5\%$

Fig. 12 Overall absorption efficiency in the bubble column; hole dia.=0.5mm Conc.  $SO_2=5\%$

다음 총괄흡수율(overall absorption efficiency)를 시간에 대하여 대표적으로 공경 0.5 mm의 흡수 과정을 유속별로 도시하면 Fig. 12와 같다.

## IV 결 론

본 연구결과를 종합하여 다음과 같은 결론을 맺을 수가 있다.

1. 정지액주(靜止液注)내에서의 총괄 기상흡수용량 계수는 superficial gas velocity의 증가에 따라 증가하며, submergence diameter ratio,  $L/D$ 의 증가에 따라 감소하였다.

2. 공경이 0.5 mm일 때가 1.0 mm일때보다 흡수효율이 좋다.

3. 다공판의 공경을 작게하여 기포의 평균 상승속도를 낮추어 탑내에서의 체류시간을 길게하고 또 구멍의 수도 비교적 많이 하여 기액계 면적을 크게함은 바람직하다. 동시에 기포탑 하부에 gas chamber를 설치하

여 다공판과 탑 하부 사이에서 기포들의 측방향으로의 순환류를 최소한도로 억제할 수가 있다.

4. 본 실험의 범위 내에서는  $SO_2$ -물 흡수계는 액측 저항의 지배를 받는다.

## 기호 설명

$a$  ; Interfacial area,  $m^2/m^3$

$D$  ; Column diameter, inch or cm

$D_G$  ; Diffusion coefficient in gas phase,  $m^2/hr$

$d_P$  ; Hole diameter of the distributor, mm

$G_O$  ; Mass flow rate in solute free basis, kg-mole air/hr

$G_{om}$  ; Mass velocity in solute free basis, kg-mol air/ $m^2$  hr

$g$  ; Gravitational acceleration,  $m/sec^2$

$H$  ; Henry's constant,  $m^3$ , atm/kg-mole

$h_a$  ; Areated liquid height, cm

$h_c$  ; Clear liquid height, cm

$K_a a$  ; Overall volumetric absorption coefficient, kg mole  $SO_2/m^3$  hr. atm.

$k_g$  ; Gas-side mass transfer coefficient, kg-mole/ $m^2$  hr atm

$k_L$  ; Liquid-side absorption coefficient, m/hr

$L/D$  ; Submergence-diameter ratio, dimensionless

$n$  ; Number of holes in the distributor

$P_{SO_2}$  ; Partial pressure of  $SO_2$  in the column, atm

$P_t$  ; Total pressure, atm

$(P_{air})_{lm}$  ; Logarithmic mean pressure of inert gas pressure, atm

$Q$  ; Overflowed liquid quantity,  $m^3$

$R$  ; Gas constant, atm. cc/ $^{\circ}K$ , g-mole

$S$  ; Cross-sectional area of column,  $m^2$

$T$  ; Temperature,  $^{\circ}K$

$t$  ; Time, min

$U_G$  ; Superficial gas velocity, cm/sec

$U_R$  ; Average rising velocity, cm/sec

$V_g$  ; Volume of liquid in the column,  $m^3$

$V_o$  ; Volumetric gas flow rate at  $25^{\circ}C$  and 1 atm,  $m^3/hr$

$X_L$  ;  $SO_2$  concentration in liquid, kg/ $m^3$

$Y_g$  ;  $SO_2$  concentration in gas phase in solute free basis, kg  $SO_2/kg$  air

$\rho_g$  ; Density of gas, kg/ $m^3$

- $\rho_l$  ; Density of liquid, kg/m<sup>3</sup>  
 $\sigma$  ; Surface tension, dyne/cm  
 $\phi$  ; Gas-holdup, dimensionless  
 $\pi$  ; Geometric ratio of circumference to diameter of circle, 3.14  
 $\delta$  ; Average bubble diameter, mm

## 참 고 문 헌

1. W. J. Braulick, J. R. Fair, and B. J. Lerner, *AIChE J.*, **11**, 1, 73(1965).
2. A. D. Corcia, D. Frilz, and F. Bruner, *Anal. Chem.*, **42**, 13, 1, 500(1970).
3. C. T. Hodges, and R. F. Matson, *Anal. Chem.*, **37**, 8, 1, 965(1965).
4. G. A. Hughmark, *IEC Process Des. Develop.*, **6**, 2, 218(1967).
5. R. A. Mashelkar, *Brit. Chem. Eng.*, **15**, 10, 1, 297(1970).
6. J. H. Rushton, and J. J. Bimbinet, *Can. Chem. Eng.*, **46**, 16(1968).
7. R. K. Stevens, and A. E. O'Keeffe, *Anal. Chem.*, **42**, 2, 143A(1970).
8. W. L. Thornsberry, Jr., *Anal. Chem.*, **43**, 3, 52(1971).
9. J. C. Turner, *Chem. Eng. Sci.*, **26**, 549(1971).
10. F. Yoshida, I. Akio, I. Shuhel, and M. Yoshiharu, *I & EC*, **52**, 5(1960).
11. F. Yoshida, and K. Akida, *AIChE J.*, **11**, 1, 9(1965).
12. 橋本健治, 寺本正明, 石油學會誌, **15**, 9, 2(1972).
13. 加藤康夫, 森田繁, 化學工學, **26**, 11, 1134(1962).
14. 只本楨力, 前田四郎, *ibid.*, **27**, 6, 402 (1963).
15. 加藤康夫, *ibid.*, **27**, 11, 887(1963).
16. 小出耕造, 久保田宏, *ibid.*, **30**, 9, 801(1966).
17. 宮內照勝, 徐嘉男, *ibid.*, **34**, 9, 958(1970).
18. 徐嘉男, 宮內照勝, *ibid.*, **35**, 6, 663(1971).
19. 西脇昭雄加, 嘉康夫, *ibid.*, **36**, 10, 1, 112(1972).