

# 石油より芳香族化合物(アロマチック)の製造

大阪大学工学部応用化学科 吉 島 正

## 1 ま え が き

第一次大戦に於て TNT の原料であるトルエンの需要が増加し、25~30%トルエンを含む狭溜分ナフサを熱分解し、液状生成物を酸処理してオレフィンを除き蒸溜により高濃度のトルエンが得られたが費用が嵩む為平時に戻るとつれこの方法は消滅した。1920~1940年に於てエデレアーン法則も液体亜硫酸抽出により少量の混合アロマチックが得られた。1939年鉄工業のコークス製造副産物トルエンは、コールタールより2,500バレル/日作られたが、1,600バレル/日の需要があり、石油中のトルエンを分離しても猶予充分であつた。当時サイクロヘキサン誘導体の脱水素によりアロマチック化するハイドロホーミングが発達しモーターガソリン製造のパイロットが建設中であつた。(4) 第2次大戦により、アメリカでは更に7工場が作られ100オクタン航空ガソリンのアロマチックの供給源となつた。1949年トルエンの59%キシレンの84%が石油より供給せられた。ベンゼンは、1947年(5) 石油より作られた1950年(6) Pan American Refining Co. により、次いで Shell Oil Co. によりサイクロヘキサンから大量に作られた。

## 2 石油の組成

原油の元素分析は炭素83~87%水素11~15%硫黄0~6%酸素0~2%窒素0~0.5%金属0~0.1%であるが原油の50%が硫黄化合物である。石油中にはパラフィン、ナフテン、アロマチックの3型があり各型の可能な化合物の数は非常に多くC<sub>9</sub>のパラフィンの異性体は5種あり、物理的特性が少し異なる。C<sub>9</sub>の場合には35、C<sub>15</sub>の場合4347の異性体があり、他の型についても同様であり、更にベンゼン核とナフテン核との融合型がある。しかし石油中には其の中比較的少数の種類化合物しか存在しない。3原油 (Bradford, Ponca City, East Texas) の120°~214°F ガソリンは、パラフィン67%56%52%ナフテン33%44%48%を含み、パラフィン中49、69、50%は正パラフィンであり46、27、44%はモノメチルパラフィンである。East Texas C<sub>8</sub> パラフィン、正 44.7%モノメチル 41.3%ディメチル10.5%エチル1.7%トリメチル0.9%メチルエチル0.9%であり、C<sub>8</sub> ナフテンはサイクロヘキサン型 66.5%サイクロペンタン型 33.5%であ

り、ジメチルナフテン最も多く、エチル、メチルエチル、プロピルナフテンは少い。アロマチックは石油中に比較的少ないが176°~337°F 中より14種分離せられ、ベンゼンよりトルエンが多く、メチル基の附いたものは、エチル、プロピル等の附いたものより多い。Ponca City 原油については、American Petroleum Instituteにより100種以上の化合物が確認せられ、原油の40%に相当する。

## 3 アロマチックの合成

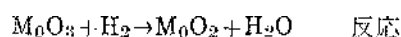
### 1) ハイドロフォーミング法 HydroForming Process

#### イ 固定触媒式(4)

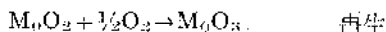
4個の反応塔より成り、2個連結されて反応に用ひられ、他の2個は再生用である。塔は8~16時間で電氣的に反応より再生へ再生より反応へ切換へられる。原料として低オクタンナフサが用ひられ、高オクタンガソリンにリフォーミングされる。100%C<sub>4</sub>を回収した 80CFR-M オクタンガソリンの収量は78~80容量%であり、残部の4%は低級炭化水素に、4%は重合物になる。反応条件は圧150~300psi温度900~1,000°Fであり、脱水素と環状化が併発し、発生ガスは主として水素より成り、反応圧を保つに用いられる。

触媒については、パラフィンよりアロマチックを作る水素添加-脱水素触媒であるモリブデン、クロム酸化物で研究せられ、炭素防止のためアルミナを担体とした。正ヘプタンの脱水素環状化では酸化クロムが優れて居たが、リフォーミングで出来た水素の加圧下では酸化モリブデンが良好であつた。しかし此の触媒は3ヶ月位で塊状化し、ガスのチャンネリングが起り排棄せねばならず、其原因として0.2~3%のアルカリが触媒の安定性と活性度に顕著な影響を与へ、0.1%以下になると9ヶ月位に寿命が伸びた。組成はM<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10%以下Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 90%以上であり、作り方は(5) アルミナをモリブデン酸アンモンに浸す方法と共沈法とがあり、リフォーメートのF-2オクタン価は、前者が70日間で80.5より74.2に低下したが後者は305日間に86.8より97.3により74.2に低下したが後者は305日間に86.8より97.3になつた。

再生反応について Gaylor(6) は次の如く説明した。



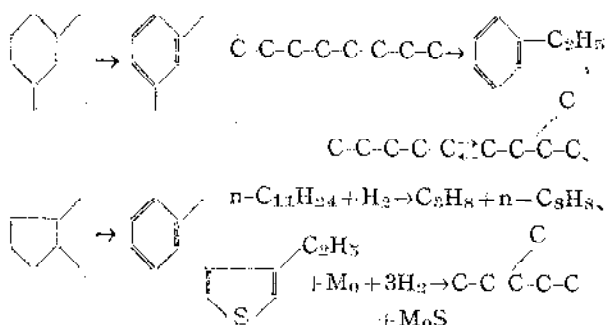
## 生産と技術



再生は生成した消費の燃焼に要する空気より、1立方呎触媒当り50~100立方呎余分に必要であるが、反応時間が短くなるにつれ全体に対する割合は増加する。

1948年(7) CaO の如き稀土類酸化物を含む新触媒を発見した。Ca:Mo は1:1でありアルミン酸亜鉛の如きスピネル型のもが担体として用いられ、パラフィンの環状化に優れた活性があると云はれる。

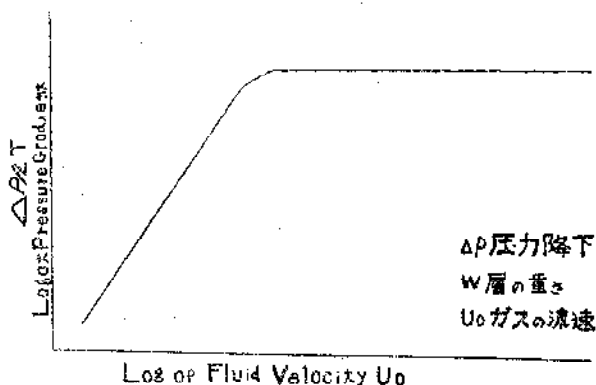
ハイドロフォーミングの主反応は脱水素と環状化であり、次の反応も行はれる。(8~13)



ロ) 流動触媒式 (13, 16, 17, 18)

粉末粒子を垂直円筒に入れ、底部の篩孔よりガスを導入すれば、極端にガスの流速のおそい場合には粒子は攪乱せられずに層を通過する。流速が早くなるにつれ、層は膨張し、ガス流に粒子が懸垂する。 $\Delta P = W$  この状態の時、層の上部は一定の高さを示す。"down flow"流動

第 1 図



触媒再生塔の状態に相生し、空気はサイクロンの中心部より排気せられ、含まれて居た粒子はサイクロンの内面より円筒の篩孔に戻される。この外観よりCampbell(14)は擬液体 "Pseudoliquid" と名付けた。固体粒子は比較的相互に密接し、空気と共に濃厚溶液の状態になり篩孔の上部では渦流になるが、大部分の粒子は空気と共に逃げない。又石油ガスと触媒との反応に相当し、後述のアップフローより濃度高く小さい反応塔で充分である。この場合ストークスの法則より計算せられた流速よりも早く、一連の大きさの異なる粒子が濃縮相になる事は期待

出来なかつた。ガスの流速が更に早くなると、ガスと共に流れる粒子が多くなり濃縮相の上部に稀薄相が出来最後には全粒子はガスと共に流れ空気運搬 "Pneumatic Conveying" の状態である。この種のガス固体接触塔はアップフロー "Upflow" と呼ばれ、始めて業化せられたが、全固体粒子がサイクロンを通り触媒層の調整が出来ず、現在用いられない。擬液体と気体運搬との中間状態については種々研究せられた。(19, 20)

斯る流動法の特徴は(1)設立並びに操作費用が軽減せられる。(2)反応を一時停止する時なく連続的に新しい触媒を加へ使用された触媒を取去る。(3)触媒の寿命が長くなる。(4)複雑な自動調整器を用いる必要がない。(5)反塔を再生に用いる必要がない。(6)反応は均一温度で行はれる。(7)再生は簡単である。再生費が安くなる。(8)触媒上のチヤンネリングがなくなり触媒は有効に用いられる。

此のリフォーミングの原料はナフサであり、航空ガソリン或ひはアロマチックが製造せられる。触媒は前者と同じく反応圧200~500psi反応温度900~950°F、再生塔圧200~500psi反応温度900~950°F、再生塔圧210~510psi再生塔温度1000~1100°F、水素循環速度5000~8000SCF/Bbl空開速度0.3~0.8、触媒の石油に対する比率0.25~1.00W/W

## 2) プラットフォーミング法

### Platforming Process

本質的にはハイドロフォーミングであり、炭素の生成量が少いため再生が必要でなく、異性化の活性は他の触媒より甚だ強い。

ハイドロフォーミングに白金を用いる事は、Ciapetta(21) Haensel(22)により全く逆の方向より研究せられた。Ciapettaは数年前シリカーアルミナに5%ニッケルを沈析せしめ、反応温度650~700°F 反応圧350psi(水素加圧)の時、正ヘキサン、メチルサイクロペンタン、サイクロヘキサンの変化率は62.5、17.6、69.3%であり異性体の原料に対する収量は61.1、14.5、68.9%となりパラフィン、ナフテンの異性化を促進する新しい触媒であつた。ニッケルの代り白金を用いると、硫黄に対する抵抗性と触媒量より考察して、最も優れた異性化の触媒であるが、アロマチック生成温度850~950°Fでは異性体の収量悪く分解が盛んであつた。異性化能力を促進し、分解をおさへるには、シリカーアルミナを過熱水、蒸気で処理し、表面積を減じた後白金を附着せしめた。異性化の温度は高くなつたが、収量は変化せず、分解は少くなつた。一方プラットフォーム法の発見者Haenselは特許より推察するに比較的異性化分解反応に

不活性な担体に脱水素成分、次いで異性化の成分を加へた。

触媒の作り方は、塩化アルミニウムにアモニアを加へ、出来た水酸化アルミニウムを洗滌し、ヘロゲンイオンを一定の量に到らしめ、酸性塩化白金溶液に硫化水素を加へた溶液と湿めたアルミナとを混合し、800~1200°Fにて乾燥し棒状にする。

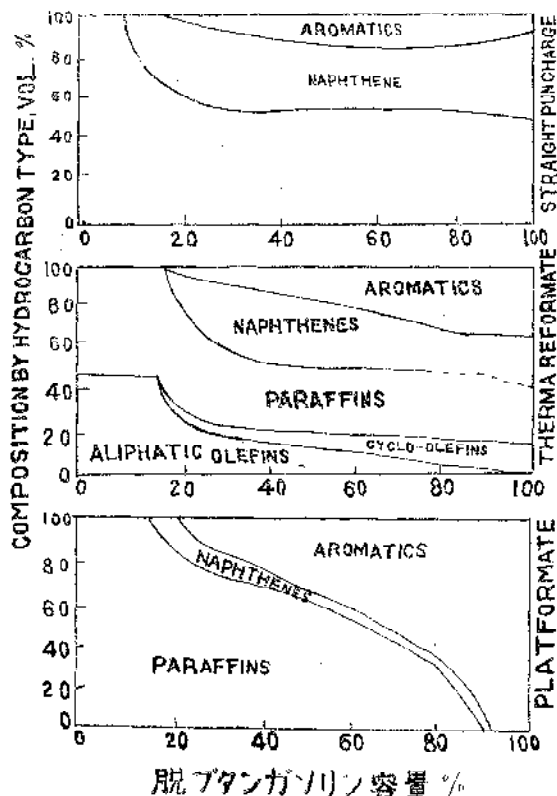
プラツトフォーミングの主反応は次の通りである。

(1) ナフテンの脱水素によりアロマチックが合成せられ、最も早い反応である。(2)異性化が行はれ、特にナフテン中の約50%<sup>(23)</sup>のサイクロペンタン型をサイクロヘキサン型にてアロマチックにする。(3)加圧水素分解。この反応は2より遅い。(4)パラフィンを直接アロマチックにする。(5)硫黄の90~95%を硫化水素として除去加給効果を良好にする。

反応条件については、(1)アロマチック化と加圧水素分解は温度が高い方が望ましい。800~900°F (2)水素圧が低いとアロマチックの量は増加し、加圧水素分解量は低下し、高圧では逆になる。500~900psi (3)空間速度が低いと加圧水素分解はゆるやかに行はれるが、アロマチック量、水素発生量は変化しない。

Pennsylvania ガソリンの熱リフォーミング、プラツトフォーミングの成分を第2図にかかげておく。

第2図



3) フードリフォーミング法  
(Houdriforming Process)

触媒は未だ明らかとされて居ない。原料はモーターガソリン製造には、400~500°F迄の石油ナフサであり、アロマチック合成には特殊成分が持たれる。ベンゼン1.4%トルエン4.6%を含むC<sub>6</sub>~C<sub>7</sub>の範囲より、脱ブタンした生成物は89.3%容積であり、ベンゼン15.6%トルエン31.7%が生じナフテンの全変化率の90%に相当する。Middle East ナフサは比較的ナフテンが少ないが17%、苛酷な条件下ではナフテンに相当するよりも多くのアロマチックが生じ、パラフィンのアロマチック化を示して居る。反応温度875~975°F 圧250~700 psi 空間速度1.5~5.0、水素の石油に対する比率は4~10。

本法も炭素の生成が少ないため再生を行はず、反応も前法に類似する。

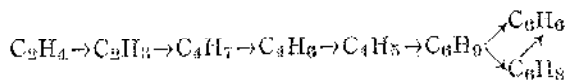
4) 其の他

熱リフォーミング、触媒分解、熱分解によりアロマチックは合成せられるが、触媒リフォーミングに比し収量思く、オレフィン、デオレフィンが大量に生成し精製が困難であり、現在は行はれて居ない。

過去10~15年間英國に於て、カタロール法 Catarole Process<sup>(24)</sup>がアロマチック合成のため研究せられ、1948年工業化せられた。ガスよりガスオイルに到る石油が原料として用いられ、高温触媒反応により95%アロマチックの生成は40~60%であり、ベンゼンより多核アロマチックを含む。本法はSteiner<sup>(25)</sup>の分類によれば、リフォーミングでなく分解法であり、素アロマチックのラジカル分解により生じたオレフィン、デオレフィンが再結合してアロマチックを生成し、又オレフィンガスは重要な化学資源となる。温度1200~1260°F、低圧、空間速度.3~0.4、50~60時間反応し、10時間再生せしめる。

ここに注目すべきはアメリカの如く石油資源の豊富な地域と英國とはアロマチックの合成法が異なる事であり、我が國に於てもその特殊事情より別な見地より合成法を考慮する必要があると思はれ。

オレフィンの熱重合によりアロマチックを作る方法はRidgway<sup>(26)</sup>等により35% C<sub>8</sub>、C<sub>9</sub>、オレフィンガスを用ひベンゼンとトルエンが合成せられ、圧を高く温度を下げるとアロマチックの収量は悪い。最近此の問題が再び取上げられ<sup>(27)</sup>アロマチックの生成をラジカル反応により説明して居る。



オレフィンの濃度が低下するにつれ、ラジカルが少くなるのでアロマチックの生成は熱分解の初期に行はれると考へられる。

### 4. アロマチツクの分離

#### 1) 蒸溜法

40~50%アロマチツクを含むリフオーメート (100~300°F) は70~80%トルエン、キシレンに分溜せられ、75%のアロマチツクが回収せられる。

ナフテンの脱水によりアロマチツクが合成される場合第一表の如く沸点が高くなり、炭素数が増加するに従ひ、その差が大きくなる。従つて脱水素されるナフテンより高い溜分を含まないナフサの脱水素により高濃度のアロマチツクが分離せられる。

第1表 C<sub>8</sub>C<sub>9</sub>アロマチツク、ナフテンの沸点

アロマチツク	沸点°F	ナフテン沸点°F
エチルベンゼン	277	266
p-キシレン	281	247-256
m-キシレン	282	249-257
o-キシレン	292	255-266
イソプロピル	306	310
n-プロピル	319	311
m-エチルトルエン	322	301
p-エチルトルエン	324	303
1,3,5, トリメチルベンゼン	329	285
o-エチルトルエン	329	309
1,2,4, トリメチルベンゼン	337	289
1,2,3, トリメチルベンゼン	347	293

240~270°Fのナフテンの脱水素による270~399°Fの溜分は90~95%キシレンであり、純度はパラフィン含有率に左右される。第二次大戦に於てリフオーミングにより75%アロマチツクが生成され、不安定な非アロマチツクを熱分解し、生成物を酸処理し96%アロマチツクが合成され、原料アロマチツクの85~60%が回収せられた。この高濃度のトルエンは更にリフオーミングされ、硝化用トルエンが抽出法によらず作られた。硝化用アロマチツク A.S.T.M. 規格を第二表に集めた。

第2表 硝化用アロマチツクの規格

	ベンゼン	トルエン	キシレン
	A.S.T.M.D-835-50	A.S.T.M.D-841-50	A.S.T.M.D-843-50
比重 15.56/15.56	0.8820-- 0.8860	0.8690-- 0.8730	0.865-- 0.8700
初溜 乾点°C	1.080.1°Cを 含む	1.0110.6±0.1°Cを 含む	3.0 (139.3°C を含む)
凝固点°C	4.85		
飽和物重量%		1.5%	4.0%
酸洗滌色	2	2	6
酸性	なし	同じ	同じ
硫黄	H <sub>2</sub> S, SO <sub>2</sub> なし	同じ	同じ
銅腐蝕	なし	同じ	同じ
色	3ppmK <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>7</sub> mL <sub>2</sub> Oより暗 くない	同じ	同じ

99.9%のベンゼン、トルエンの沸点は初溜より乾点迄0.4°Cあり、より不純なものは±0.1°Cの再現性なく、次の高級アロマチツクが0.1%あれば規格限界に達する。

1%ナフテン例へばメチルサイクロヘキサンがベンゼン中に存在しても許容せられるが、水で飽和せられた場合2.3°C沸点が低下する。酸洗滌試験が最も問題の多い規格で、サイクロペンタジエン0.002%、2メチル1、3、ペンタジエン0.01%サイクロヘキサン0.1%2、4、4、トリメチル2ペンテン2%1へフテン3%は同じ2以内の着色を示す。ベンゼンの凝固点よりは1%の不純物が許容せられる。工業的プラントに於ては種々の不飽和物除去を用ひ99.5%純度を得るべく設計される。斯るアロマチツクを得る次の方法が一般に用いられる。

#### 2) エデレアーナ法 (Edeleanu Process)

1907年エデレアーナはクロシン、ガスオイル液体亜硫酸抽出によりアロマチツク並びに硫黄を除き燃焼性を改善した。1930年連続式となり California にパイロットが作られた。(28)アロマチツクは溶媒として或ひは加圧水素分解により "hydro solvent" として用ひられた。次いでベンゼンより石油の高沸点に到る石油が用ひられ、大戦中は Baytown Ordnance Works に於て2重抽出によりハイドロフオーメートより硝化用トルエンが分離せられた。トルエンは40~50%に濃縮され-20~30°F SO<sub>2</sub>と接触し65~70%トルエンが第一次抽出により作られ、不純物除去のため重パラフィン洗滌を行へば第二次抽出、低級パラフィンと重パラフィンとが入り換わり、SO<sub>2</sub>除去後98%硫酸にてオレフィンを吸収し、蒸溜によりトルエンが分離せられた。SO<sub>2</sub>とオレフィンによるポリズルホンが熱交換器に附着する難点は initiator である過酸化の形成を阻害する Gas blanketing(29) 妨止剤(30)により克服せられた。

#### 3) 抽出蒸溜法 Extractive Distillation Process(31, 32, 33)

アロマチツクを選別的に溶解する抽出液の存在で蒸溜を行ふと、分離が容易になる。一般にフェノールが用ひられ、クレゾール、ズルフオランが用ひられる場合もある。

第3表 非トルエン-トルエン(50:50)の揮発度比(33, 34)

溶媒	沸点	溶媒重量%	揮発度比
ズルフオラン	287	75	5.60
ジメチルズルフオラン	281	75	3.23
	281	50	2.76
アニリン	183	75	2.75
フルツラール	163	50	2.30
フェノール	182	75	2.78
	182	50	2.10
m, p-クレゾール	202	50	1.85
なし			1.32

抽出塔 (60~70 trays) の中間より原料が、數段上部よりフェノールが導入せられ、アロマチック、溶媒を含まないラフィネートが塔頂より除かれる。蒸溜塔 (30 trays) によりアロマチックは分離せられる。酸洗規格に合格するため温和な処理が加へられる。天然ガソリンよりベンゼン精製には、アルカリ、水洗滌し再蒸溜は行はれない。ハイドロフォーミング、熱分解によるトルエンは98%硫酸、アルカリ、水洗滌後蒸溜される。ナフテンの脱水素によるトルエンは無水マレイン酸処理後アルカリ、水洗滌し、再蒸溜は行はれない。フェノールとオレフィンとの反応は酸素を除去すれば減少する。

4) ウデックス Udex Process<sup>(36)</sup>

グリコールと水との混合液を用ひ炭化水素よりアロマチックを分離する方法で Universal Oil Products Co. と Dow Chemical Co. との協力による extract であるため Udex と名付けられた。広い沸点範囲にあるアロマチックと抽出により分離し蒸溜により高純度の成分に分つ。前法より蒸溜操作が簡単である。溶媒は塔頂より、ブトキシメートは中間部より導入せられ底部の抽出液より溶解アロマチックがストリツバにて分離せられ、溶媒は再び塔頂に送られ、ストリツバの蒸気は2相に分れ、水相は一部ラフィネートの溶解グリコール洗滌に用ひられ、残部はストリツバに戻される。

油相はアロマチックの混合液で蒸溜により、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン混合液に分けられ、白土処理により硝化用アロマチックが生成され、回収率は99、95、84%である。温度圧力が低く液は非腐蝕性であるので、カーボンステールが用ひられる。水とグリコールの混合液は最適選択性と溶解度とを調節し、大気圧下適度でストリツピングが行はれ、グリコールの非アロマチックへの溶解度は低く、しかも水に溶け易いので、ラフィネートよりのグリコールの分離は蒸溜を要しない。

5) アロソープス Arosorb Process<sup>(37)</sup>

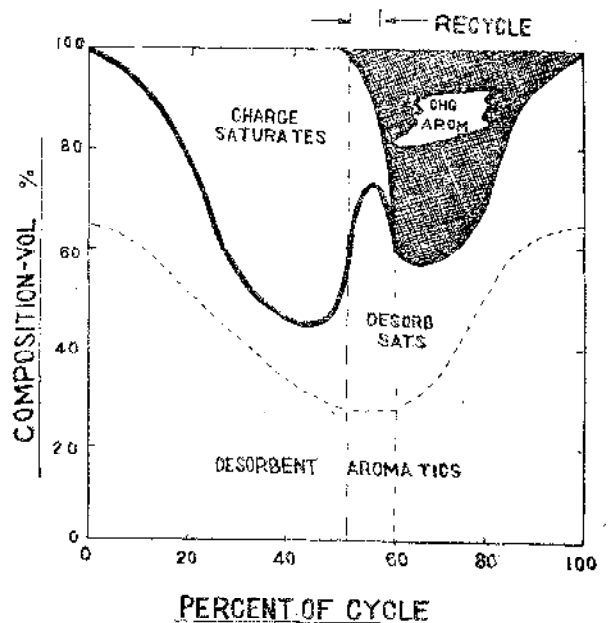
シリカゲル吸着による有機化合物の分離は古くより行はれ、使用後のゲルは排棄せられ、加熱による脱着は工業的に採算がとれなかつた。1943年 Sun Oil Co. により新脱着法が見出された。Davison Chemical Corporation のシカゲルが用ひられた。(20~200メツシユ)

イ) 低沸点原料

触媒リフオメートより硝化用ベンゼン、トルエンが分離せられ、脱着剤として65%キシレンが用ひられる。原料は水分、ゲル毒を除くため活性アルミナ上を通りシリカゲル箱の1つに入り80分間流れ、次いで脱着が70分間

流され、この操作が繰返へされる。原料アロマチックがシリカゲルに吸着され原料飽和物は粒子間に残る。脱着剤は先づ飽和物を追出し、次いで吸着アロマチックを脱着せしめる。流出液は3部に分けられ、原料飽和物を含む流出液はT-1塔にて飽和物と脱着剤に分溜せられる。第二の部分(第三図垂直波線部分)は再循環され、最後の部分はT-2塔にてアロマチックと脱着剤に分溜され、T-3塔にてベンゼンとトルエンとに分けられる。

第 3 図



ロ) 高沸点原料

ケロシン、ガスオイルが原料として用ひられる。脱着剤はペンタン-トルエン (35:65) 混合液であり、ペンタンの代り他の低級飽和物でもよい。原料は予めペンタンで希釈せられ、前法と同じ操作がなされる。

6) 共沸蒸溜法 Azeotropic Distillation Process

炭化水素混合液とメチルアルコール、メチルエチルケトンとによる共沸蒸溜によりトルエンが分離された。前者は Magnolia Petroleum Co<sup>(38)</sup> 後者は Union Oil Co<sup>(39)</sup> の方法である。215~240°F の濃縮トルエンがメタノールと共に共沸塔に導入せられ、底部に96~98%トルエンが残る。酸処理後再蒸溜される。共沸混合液は55~70%アルコールを含み、水洗滌によりガソリンから除かれる。メタノールよりメチルエチルケトンの方が更に有効である。

第4表	共沸物	トルエン回収率
	メチルエチルケトン	100
	ニトロメタン	95
	メタノール	93
	ジオキサン	84

## 5. アルマチツク異性体の分離

1945年 Oronite Chemical Co. は85~90% O キシレンを混合液より精溜し<sup>(40)</sup>バナチウム触媒による酸化により無水フタル酸と合成し1947年アメリカに於ける無水フタル酸の5%を供給した。m、p、混合液は、-70°F に冷却し、p-キシレンを結晶化した。<sup>(41)</sup>収量は m-キシレンと共融混合物を作るため限られて居るが、エチルベンゼンは共融形成を防ぐので原料に加へられ、P-キシレンの収量を増加せしめた。<sup>(42)</sup>

Hetzner<sup>(43)</sup>は蒸溜により97% O-キシレンを得、m、p キシレンが除かれる。2 モル96~98%硫酸が1モルのキシレンに加へられ、分離後 250~300°F にて加水分解され、90%以上の m-キシレンが得られた。残液は結晶法により80~90p-キシレンが得られ、再結晶により96% p-キシレンが生成された。母液のエチルベンゼンは不純なため溶媒として用ひられ、ベンゼンとエチレンとよりの合成エチルベンゼンがスチレンの原料となる。

第5表 ハイドロフォーメート C<sub>8</sub> アロマチツク

	沸点°F	凝固点°F	全 C <sub>8</sub> アロマチツクに対する重量%
エチルベンゼン	277	-139	19.3
p-キシレン	281	56	16.4
m-キシレン	282	-54	42.9
O-キシレン	292	-13	21.4

## 結 び

1 石油よりアロマチツク合成法として、ハイドロフォーミング法、プラツトフォーミング法、フードリフォーミング法があり、水素圧力下石油ナフサがリフォーミングされる。

2 アロマチツクの前法として、エデレアース法、抽出蒸溜法、ウデツクス法、吸着法があり、精溜して各成分に分け、オレフィン除去処理を行つて、硝化用アロマチツクが生成せられる。

## (文 献)

1. Draeger Gwin and Leesmann. "Hydroforming" "The Science of Petroleum" London Oxford University
2. Spaght Oil Forum 4No. 11, 431 (1950)
3. Weber. Oil Gas J. 48 No.4960 April 13. (1950)
4. Hill Vicent and Evcrett Trans, Am. Inst. Chem. Engrs. 42, 611Aig. 25. (1946)
5. Webe Smith Erdhardt Petroleum Processing. 2, No. 11, 834-42 (Nov. 1947)
6. Gaylor, ibid 3, No. 12, 1218-19 (Dec 1948)
7. Welty, Jr. and Holder U. S. 2, 447. 043 (to Std Oil Development Co.)
8. Greensfelder. Archilbald and Fuller, Chem. Eng. Progress. 43, 561 No. 10 (1947)
9. Hartley Petroleum Refiner 24, 519 (Der, 1945)
10. Herington and Rideal, Proc. Roy. Soc. London, 184, 434 (1945)
11. Hill Vincent and Everett, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs. 42, 611 (Aug, 25, 1946)
12. Marshall, Chem. Eng. Progress, 46, 313 (1950)
13. Weber George Oil Gas J, 49, 60 (Oct, 19, 1950)
14. Campbell Transactions of the Chem. Eng. Dir. of the Am. Soc. for Eng. Education 1948, Part2, 292-307
15. Murphree, "Progress in Petroleum Technology" Amer. Chem. Soc (1951)
16. Murphree Petroum Petroleum Refiner 30 No. 12, 97-101 (1951)
17. Guillemin, Proc. Third. World Petr. Congress Sect V}231-42 (1951)
18. Anon, Petroleum Processing 6, No. 6, 601-602 (1951)
19. Wilhelm and Valentine and, Ind. Eng. Chem 43 No.5, 1199-1203 (1951)
20. Lenz ibid 41, 2801~06 (1949)
21. Ciapetta. U. S. Patents 2, 550, 531 (1951)
22. Haensel U.S. Patents 2, 479, 109-10 (1949)
23. Forziati Willingham, Mair and Rossini, J. Research Natl Bar. Standards 32, 11 (1944)
24. Swaminathan Oil Gas J. 47 No. 47 (March 24, (1949)
25. Steiner Petroleum Refiner 31, No. 7 154-5 (1952)
26. Ridgway, Wagner and Swanson, Natl. Petroleum News 28, 47 (Nov. 4 (1936)
27. Kinney, Crowley, Ind Eng. Chem. 46, 258 (1954)
28. Hall "Science of Petroleum" Vol V. P. 1888 London Oxford University (1938)
29. Meier U.S. Patent 2, 402, 425 (June 18, 1946)
30. Tannich U. S. Patent 2, 349, 473 (May 23, 1944)
31. Dunn, et all, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs. 41, 631-44 (1945)
32. Drickamer and Hummel ibid 41, 607-29 (1945)
33. Staaterman, Moris, Stager and Pierotti, Chem. Eng. Progress 43, 148 (1947)
34. Dunn, Miclar, Pierotti, Shiras and Souders, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs 41, 631 (1945)
35. Dunn and Liedholm Petroleum Refiner 31, No.5 104-8 (1952)
36. Read, ibid 31 No. 5, 97-103 (1952)
37. Davis, Harper and Weatherly, ibid 31 No. 5 109-13 (1952)
38. Foster, Oil Gas J42 No.49, 130-2 (April 13, 1944)
39. Lake, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs 41, 327-52 (1945)
40. Chem. Inds, 59, 68-9 (1946)
41. Spannagel, Hans and Tschunkur Eduard U. S. Patent 1940, 065 (Dec 19, 1933)
42. Mason, U.S. Patent 2, 402, 425 (June 18, 1946)
43. Hetzner, U. S. Patent 2, 511, 711 (1950)