

低温で活性な 一酸化炭素転化触媒について

松井 靖・山田 保

NOTES ON THE ACTIVE CATALYSERS OF CARBON MONOXIDE CONVERSION

Yasushi MATSUI, Tamotsu YAMADA

Catalysers which was active for conversion of carbon monoxide were studied, and the activity of many catalysers were reported previously by many investigators.

In this present paper, we have reserched this catalysers which are active at lower temperture than others.

Catalysers which were expected to coincide this studies, were prepared by forming small tablets with the calcined oxides mixtures of Fe_2O_3 , $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$ which was mixed with Fe_2O_3 (10%), Co_2O_3 (10%), or CuO (5%) as promoter, and $\text{CuO-Co}_2\text{O}_3$.

The activity of these catalysers were decided on the conversion rate and reaction temperature which were obtained by the conversion test(Fig.1).

The catalyser was put into the reaction tube (13) and was heated to the reaction temperature by electric furnace (10). The gas which was saturated with steam by saturater (5) (the composition was $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{CO}}=3$), was flowed to pass the catalyser at the rate of 3l/hr (in this case the space velocity was 2000), and was converted to H_2 and CO_2 . Converted gas was analysed at convenient time, and the conversion rate was calculated.

Above mentioned catalysers which was activated by using them for 30~120 min at reaction temperature, indicated the conversion rates as shown in table 1. And the conversion rates of catalysers which were used for 60 min are shown in Fig.2.

On this figures, the temperature of maximun conversion rate varied with catalyser. That of $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$ was 600°C , and the promoters somewhat reduced this temperature, but at higher than 600°C reduced the activity.

$\text{CuO-Co}_2\text{O}_3$ catalyser was very active at low temperature of $270\text{--}360^\circ\text{C}$ and showed that this is most desirable catalyser, but the range of optimum temperature was narrow.

The durability for temperature and poisons and the promoters for this catalyser will be reported in the ulterior reports.

From X-ray diffraction analysis of new catalyser and used one of $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$ (Fig.3) and $\text{CuO-Co}_2\text{O}_3$ (Fig.4), we can seen that the components of new catalyser was somewhat reduced by conversion as shown in Table 2.

From this facts and the Emmitt's theory which explained the mechanism of catalytic reaction of CO-conversion, it was presumed that above catalysers also convert the $\text{CO}+\text{H}_2\text{O}$ gas to H_2+CO_2 by reduction and oxidation of some components of catalyser.

1 緒 言

一酸化炭素転化反応は工業的に重要な反応である。この反応および触媒については多くの研究が報告せられており、それらはBerkmanら⁽¹⁾や、Emmett⁽²⁾によってまとめられている。

現在使用せられている触媒は、ほとんど $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 系触媒で、一部 $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$ 系が使用せられている。

$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 系触媒については吉村,⁽³⁾ Chin Ri,⁽⁴⁾ Bridgenら⁽⁵⁾の研究がある。Atwoodら⁽⁶⁾は $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 系触媒に Al_2O_3 , MgO を含む30種の添加剤を加えた

場合の活性度について研究したが、有効な活性促進剤は見出されていない。内田ら⁽⁷⁾は Fe_2O_3 系触媒に種々の添加剤を加えたときの触媒活性およびマクロ構造の変化について報告している。Whiteら⁽⁸⁾は Cu-Co 系触媒は低温で活性であると報告している。

一酸化炭素転化反応は周知のように、平衡時の一酸化炭素転化率は反応温度が低温であるほど大である。また一定の一酸化炭素転化率に対する所要蒸気量は低温ほど少なくてよい。

平衡時に得られる転化率は圧力によっては影響されないが、触媒の活性度を単位容量の触媒に対する転化ガス量に比例するものと定義するならば、触媒の活性度は圧力を増加すると増加する。Atwoodら⁽⁹⁾は圧力を10気圧にすると活性度は約2倍になったと報告している。またPadovaniら⁽¹⁰⁾は10~20気圧で工業的に使用されている Fe_2O_3 系触媒の活性度が最高になったと報告している。

以上のような理由から低温高圧で反応を行なうことが工業的に有利になる。そこで低温において十分活性な触媒を見出すため $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$ 系、 $\text{CuO-Co}_2\text{O}_3$ 系など多数の触媒についてその活性度試験を行なった。また、これら触媒が反応の前後において外見上の変化を示したので、これら触媒のX線回折図をとって触媒がいかなる形態で反応をしているかを調べた。

2 実験方法

3.1 触媒の調製

本実験に使用した触媒は次述のように洗殿法によって調製した。

1) Fe_2O_3 系触媒

硝酸第二鉄 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) の10%水溶液に7%アンモニア水を徐々に加えて水酸化第二鉄を沈殿せしめ、これを膠質溶液の生成するまでよく洗浄し、口過する。沈殿は70~90°Cに加熱乾燥後炭酸ガスおよび水分を除去した空気気流中で300~350°Cに約20時間力焼した。

2) $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$ 系触媒

重クロム酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) の1モル溶液500ccにアンモニア水を、溶液の色が褐色から黄色に変化するまで加える。この溶液を室温にて、攪拌しながら硝酸亜鉛 ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) の $\frac{1}{2}$ モル溶液を加える。生成する黄色のクロム酸亜鉛を洗浄、口過し、110~120°Cに乾燥後、約400°Cに20時間力焼した。

3) $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10%) 系触媒

上の $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$ 触媒へ、1)の Fe_2O_3 を10%添加し、粉碎し、十分混合した。

4) $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3+\text{Co}_2\text{O}_3$ (10%) 系触媒

硝酸コバルト ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) の10%水溶液に7%アンモニア水を徐々に加え、水酸化第一コバルトを沈殿させる。これを膠質溶液の生成するまでよく洗浄し、

口過する。沈殿は70~90°Cに加熱乾燥後、350°Cに20時間力焼して Co_2O_3 としたものを、2)の $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$ に10%添加し粉碎、混合した。

5) $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3+\text{CuO}$ (5%) 系触媒

塩化第二銅 ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) の10%水溶液に7%水酸化カリウム水溶液を除々に加えた水酸化第二銅を沈殿させ、よく洗浄し、口過する。沈殿は70~90°Cに乾燥後、300°Cに乾燥後、300°Cに20時間力焼して CuO としたものを、2)の $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$ 系触媒へ5%添加し、粉碎、混合した。

6) $\text{CuO-Co}_2\text{O}_3$ 系触媒

上に調製した Co_2O_3 、 CuO を3:2の重量比でとり、硝酸に溶解し、その溶液に7%水酸化カリウムを除々に加えて沈殿を生成させ、よく洗浄し、口過した後70~90°Cに乾燥後、250°Cに20時間力焼した。

触媒は、これらの生成物を乳パチにて150メッシュ全通に粉碎したのち、加圧成型機によって、直径10mm、高さ2mmの錠剤に成型して用いた。各触媒の活性度を比較する関係上錠剤の大きさは均一なものを調製した。

3.2 実験装置および操作

実験装置はFig. 1に示すものである。一酸化炭素と水蒸気の混合ガスを一定流速のもとに各温度で触媒層へ通じ、転化反応後のガスは適時その組成を分析して転化率を求め、反応温度と活性度との関係について試験した。

一酸化炭素は常法によりギ酸を濃硫酸で分解して生成させ、水酸化カリウムおよびソーダ石灰で炭酸ガスを除去精製してガスホルダー(2)に貯える。ガスホルダーとしては20ℓのガラスビンを使用した。なお原料の一酸化炭素は純度97~98%である。ガスホルダーへ一定速度で水を注入して一酸化炭素をとり出し、その流量はオリフイスメートル(3)によって測定して流した。本実験では3ℓ/hrの流速で触媒へ通じた。

一酸化炭素と水蒸気の混合比は図中(5)の蒸気飽和器(直径33mm、高さ195mmのガラス管)を共沸混合物を利用した恒温ソウ(6)内におき、一定の蒸気圧下で水蒸気を一酸化炭素に飽和させて調整した。この場合蒸気飽和器内のガス出口のガラス管の先端へはガラスフィルター(7)を取り付けて噴出するガス気泡を細かくして一酸化炭素が完全に水蒸気で飽和されるようにした。本実験においては共沸混合物として、水-nブタノール二成分系を用い、オイルバス(8)により加熱した。水-nブタノール共沸混合物の組成は水42.5%で共沸温度は92.7°Cである。本実験装置では蒸発した共沸混合物ガスは還流冷却器(15)によって還流させてあるので恒温ソウの温度は $92.4 \pm 0.1^\circ\text{C}$ で一定となった。この温度における水蒸気圧から計算すると $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{CO}} = 3.07 \sim 3.11$ である。しかし一酸化炭素の流通量と飽和器内の水分の減少量から求めた結果でも $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{CO}} = 3.0$ であった。

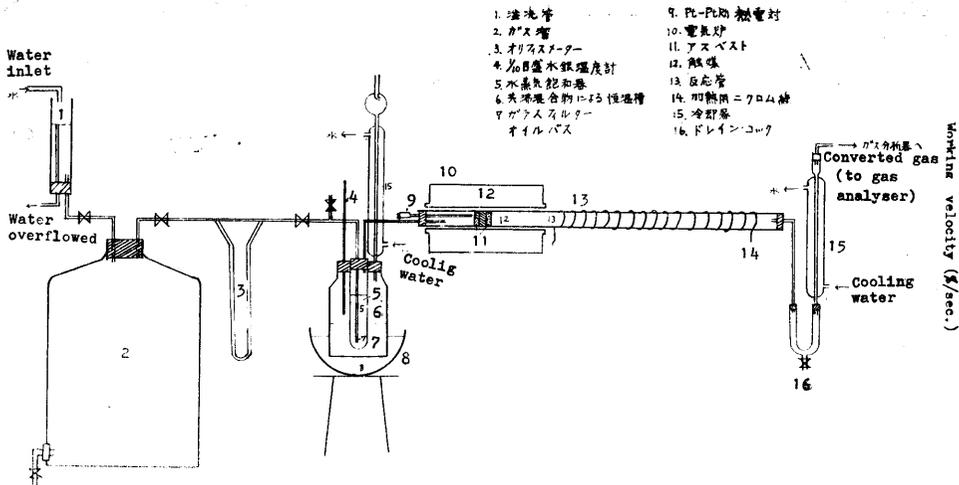


Fig. 1. Arrangement of apparatus

- | | |
|--|---|
| <ol style="list-style-type: none"> 1. HEAD TANK 2. GAS HOLDER 3. OLIFICEMETER 4. MERCURY THERMOMETER
(1/10 °C DIV.) 5. STEAM SATURATER 6. THERMOSTAT BY EUTECTIC
BOILING POINT OF WATER-n-
BtOH 7. GLASS-FILTER | <ol style="list-style-type: none"> 8. OIL BATH 9. THERMOCOUPLE OF
Pt-Pt, Rh 10. ELECTRIC FURNACE 11. ASBESTUS FIBIR 12. CATALYSER 13. REACTION TUBE 14. HEATING WIRE 15. COOLER 16. DRAIN COCK |
|--|---|

反応管(13)は内径21mm, 長さ1000mmの石英管を使用し, 管状電気炉(10)(全長300mmにより加熱した電気炉)外の反応管の露出部分は反応管へニクロム線を巻きつけて電流を通じ150°Cに加熱して水蒸気の凝結を防止した。反応管のガスの入口と出口はコルクセンを使用し(ゴムセンは熱により分解しイオウがガスに混入する憂があると考えられるので用いなかった)ガラス管を通じ, ガスの漏洩を防止するためセメダイン接着剤で密封した。

触媒量はそれぞれ1.5ccを使用し, 電気炉の中心部へ位置するように反応管へ充てんし, その前後をアスベストファイバー(14)でおさえた。本実験では一酸化炭素の流速は3 l/hrにしたから空間速度は2000になる。

反応温度は白金-白金ロジウム温度計(9)を用いて触媒の直前の温度を測定した。

実験の開始にあたっては, まず触媒温度を所定温度に加熱し, 装置内の空気は室素ガスを通じて完全に追い出したのち混合ガスを通じて転化反応を行なわせた。実験は一温度につき2~3時間転化を行ない, その間15~30分おきに反応ガスを取り, オルザット法によりガス組成を分析した。すなわち, 炭酸ガスは33%水酸化カリウム溶液に吸収させ, 一酸化炭素はアンモニア性塩化第一銅溶液に吸収させ, 水素は爆発法によって定量した。分析

用試料ガスの採取速度は触媒層を通過するガス流速に影響しないようにオリフィスマーターによく注意して採取した。

一酸化炭素の転化率E(%)は便宜上反応ガス中の炭酸ガスの量Vco₂(%)より次式によって求めた。

$$E(\%) = [100V_{CO_2} / 97(100 - V_{CO_2})] \times 100 \quad (1)$$

3 実験結果および考察

3.1 一酸化炭素転化率と反応温度の関係

上述の各触媒について, P_{H₂O}/P_{CO}=3, 空間速度2000で一酸化炭素転化実験を行ない, 反応開始より30分, 60分, 90分, 120分後の転化率を求めるとTable 1の転化率が得られた。触媒の活性化について各時間の反応率を比較すると約1時間で活性化は十分と考えられる。

そこで各触媒の, 使用時間1時間の一酸化炭素転化率を反応温度に対して図示するとFig. 2の曲線が得られる。図において理論曲線は平衡定数K_pから計算したもので, K_pとしてはLewis-Randall, Partington-Shilling, Eucken, Eastmanなどが反応熱からK_pの誘導式を提出している。

Lewis-Randall;

$$\log K_p = -2091.8 / T + 0.911 \log T - 9.73 \times 10^{-4} T + 1.49 \times 10^{-7} T^2 + 0.0331 \dots \dots \dots (2)$$

Table 1. Rate of Conversion vs. reaction temperature at the time from the reaction beginning,

Catalyser	Temperature	Rate of Conversion (%)			
		30min	60min	90min	120min
Fe ₂ O ₃	350	40.7	41.1	40.9	41.1
	400	63.4	62.4	62.9	62.6
	450	84.7	83.4	83.4	84.1
	500	87.2	86.8	87.2	86.1
	650	81.5	80.8	80.8	78.9
	720	76.2	76.9	75.9	—
ZnO—Cr ₂ O ₃	400	35.3	33.7	—	34.0
	500	76.7	77.3	77.0	77.5
	550	82.7	84.8	—	82.7
	600	85.1	85.8	84.1	85.1
	700	79.0	79.8	79.2	78.8
ZnO—Cr ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃ (10%)	360	35.2	35.1	35.5	34.4
	455	69.0	70.5	67.6	67.5
	500	80.7	80.2	79.8	81.0
	600	85.5	85.3	85.5	—
	670	82.1	82.3	82.1	82.0
	715	76.5	77.6	78.1	77.6
ZnO—Cr ₂ O ₃ +Co ₂ O ₃ (10%)	350	33.6	34.4	34.0	—
	400	41.1	41.0	41.2	40.5
	450	67.4	68.5	68.1	68.1
	500	74.0	75.0	76.2	75.0
	560	82.0	81.1	81.7	82.0
	570	83.7	83.5	84.0	—
	600	81.0	81.0	80.8	81.0
	663	80.4	80.5	81.3	81.0
	700	77.5	78.5	76.6	77.9
ZnO—Cr ₂ O ₃ +CuO(5%)	350	66.7	68.2	65.6	66.2
	400	74.6	74.6	—	—
	450	78.8	79.1	78.6	—
	530	84.1	84.5	85.8	84.1
	600	82.4	82.0	83.0	82.8
	700	82.0	80.1	80.1	—
CuO—Co ₂ O ₃	235	61.0	62.4	61.3	60.8
	275	90.3	89.0	89.1	88.8
	290	89.6	90.8	—	91.8
	320	94.4	96.4	93.0	95.0
	360	84.6	84.6	83.5	85.2
	415	64.5	64.4	64.4	63.8
	530	30.4	30.4	—	30.8

Space velocity=2000

Partington—Shilling;

$$\log K_p = -2079.1/T + 0.8184 \log T - 6.798 \times 10^{-4} T + 1.333 \times 10^{-7} T^2 - 0.0229 \dots \dots \dots (3)$$

Eucken;

$$\log K_p = -2101.0/T + 0.4983 \log T + 0.2189 + \int_0^T dT/T^2 \\ \int_0^T [\psi(3090/T) + \psi(2300/T) + 2\psi(2800/T) - 2\psi(990/T) - \psi(1730/T) - \psi(3200/T) -$$

$$\psi(6100/T)dt + 0.8985 \dots \dots \dots (4)$$

Eastman;

$$\log K_p = -2059.0/T + 1.5904 \log T - 1.817 \times 10^{-3} T + 5.650 \times 10^{-7} T^2 - 8.240 \times 10^{-11} T^3 - 1.5313 \quad (5)$$

このうち(2), (3), (5)式のKpはよく一致する。とくに(5)式のKpは多くの測定値ともよく一致するので、ここではEastmanの式によるKpを用いた。

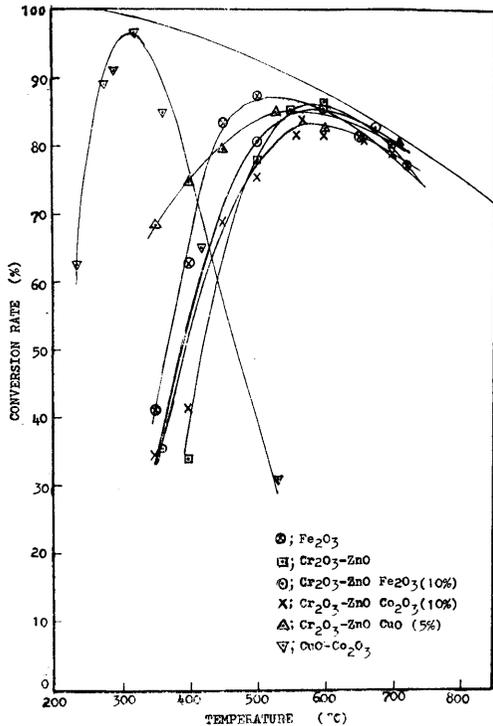


Fig. 2. Conversion vs. temperature of various catalysers.

各触媒について最高転化率を与える最適反応温度を比較すると、

ZnO-Fe₂O₃系触媒は600°C以上ではFe₂O₃より活性であって、ほぼ理論転化率に近い転化をするが、温度が低下するとFe₂O₃がZnO-Cr₂O₃よりもはるかに活性である。Cr₂O₃が耐熱性を有するためと推定される。

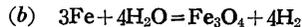
ZnO-Cr₂O₃系触媒に対するFe₂O₃、Co₂O₃添加の効果は、低温における活性度は若干増加するようであるが、高温すなわち550°C以上ではほとんど効果がなくなり、むしろ活性の低下がみられる。CuOの添加は、Fe₂O₃、Co₂O₃よりも低温における活性増加の効果は大であるが、550°C以上では活性の低下作用が大きい。すなわち、ZnO-Cr₂O₃系触媒にFe₂O₃、Co₂O₃、CuOを助触媒として添加すれば550°C以下では活性を増加するが、550°C以上はむしろ活性を低下させるようである。

CuO-Co₂O₃系触媒は、図でもわかるように、低温で

非常に高い活性を示し、約300°Cで最高転化率を与えた。この系の触媒こそ本研究の目的にそぐ触媒であるが、活性温度範囲がせまく270~360°Cであり、360°C以上では急速に活性が低下する。またメタン生成量が他の触媒に比較して多いようであった。銅系触媒は、メタノール合成にも用いられるが、耐熱性にとぼしく温度調節が容易でないのみならず、メタン生成反応も生じしやすい欠点を有することよく似ている。この系の触媒の耐熱性、触媒毒の影響、副反応などについては今後の検討にまわして、CuO-Co₂O₃系触媒は低温で活性な触媒としてきわめて有望と考えられる。

3.2 触媒構造のX線解析結果

上の各触媒は、使用の前後で外見上かなりの変化が観察せられた。Fe₂O₃は使用前は赤色酸化鉄であったが、使用後は黒色で強い磁性を有するFe₃O₄に変化していたEmmitt⁽²⁾はFe₂O₃系触媒による一酸化炭素転化反応の反応機構について、



の反応機構の仮定し、(b)の反応は速やかであって、(a)の反応が転化反応の律速段階であり、(a)、(b)の酸化、還元を繰り返して一酸化炭素転化反応が進行すると説明した。この反応機構は児玉ら⁽¹¹⁾や末永⁽¹²⁾なども支持している。

ZnO-Cr₂O₃系触媒は、使用前は灰色であるが、使用後は灰白色に変化した。これをルツボ中で加熱して酸化するともとの灰色に変化した。これからZnO-Cr₂O₃系触媒は使用中は幾分還元された状態で触媒作用が行なわれていると考えられる。この場合ZnO-Cr₂O₃にCo₂O₃にを添加した触媒は使用後薄緑色を帯びた。

CuO-Co₂O₃系触媒は使用後多少赤味を帯び、また幾分黒味を増加した。

これらの触媒の使用前後の変化を究明するため自記X線分析装置によって、使用前後の触媒について、X線分析を行なった。Fig. 3はCr₂O₃-ZnO系触媒、Fig. 4はZnO-Co₂O₃系触媒のX線回折図である。

これより使用前後の触媒の鉱物組成を求めるとTable 2となる。

ZnO-Cr₂O₃系触媒は使用後Cr(II)が存在し、いくぶん還元せられてことがわかる。これよりCr(III)とCr(II)が一酸化炭素転化反応にあづかるものと考えられる。

つぎに興味あることはCuO-Co₂O₃系触媒ではCuOがCuに還元せられていることである。またCoも各級の酸化物を生じている。CuOの還元が300°C前後で行なわれることなどから、この場合もCu、Cu(II)が一酸化炭素転化反応にあづかるように推定できる。

これらの結果からZnO-Cr₂O₃系、CuO-Co₂O₃系触媒もFe₂O₃と同様に、ある程度還元された状態の酸化還

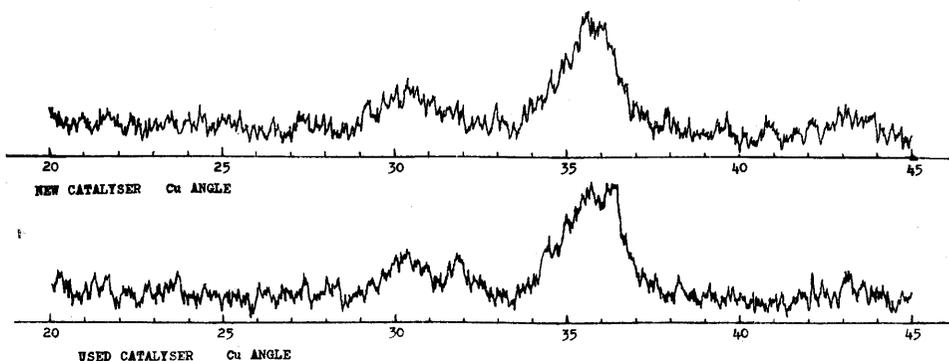


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of both catalysers in comparison with the patterns of new catalyser and activated catalyser of $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$.

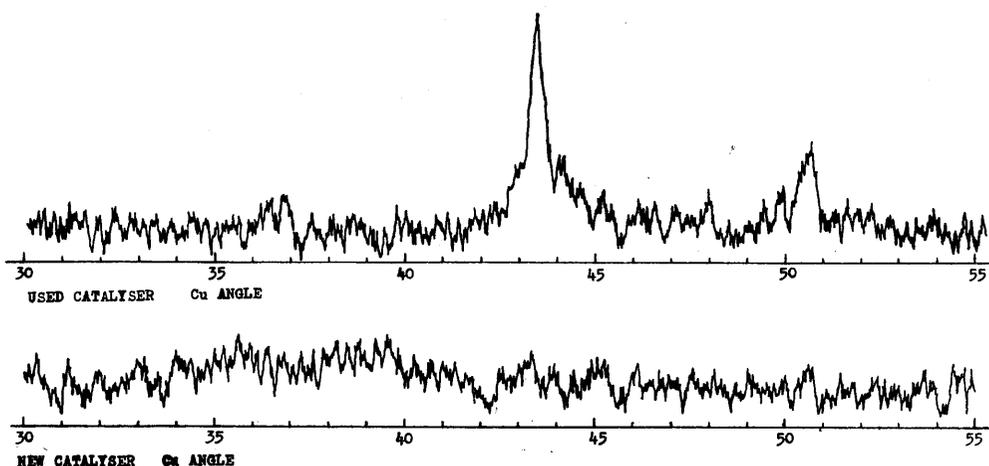


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of both catalysers in comparison with the patterns of new catalyser and activated catalyser of $\text{CuO-Co}_2\text{O}_3$.

Table 2

Catalyser	Composition	
	Before use	After used
$\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$		700°C, 3hr
	Cr_2O_3	CrO
	$\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{Cubic})$	Cr_2O_3
	ZnCrO_4	$\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{Cubic})$
	ZnO	ZnCrO_4
$\text{CuO-Co}_2\text{O}_3$		530°C, 3hr
	CuO	Cu
		CuO
		$6\text{CuO-Cu}_2\text{O}$
	Co_2O_3	CoO
Co_2O_3		
	Co_3O_4	

元反応が一酸化炭素転化を進行させるように推定できる。

4 結 語

- $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$ に Fe_2O_3 , Co_2O_3 , CuO などを助触媒として添加した場合550°Cまでは活性を増加するが、550°C以上では添加の効果がほとんどみられないか、あるいはむしろ活性を低下させる傾向がある。この助触媒には CuO がもっとも効果が大きであった。
- $\text{CuO-Co}_2\text{O}_3$ は270~360°Cの低温で非常に高い活性をしめした。最適温度範囲のせまい欠点があるが、有望な低温活性触媒であると考えられる。耐熱性、触媒毒、助触媒などについてはさらに検討し続報で報告したい。
- $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$ 系触媒 $\text{CuO-Co}_2\text{O}_3$ 系触媒とも、ある程度還元された状態で酸化還元を繰り返して一酸化炭素転化作用を推進するものと推定せられる。

文 献

- (1) Berkman, Morrell, Egloff; "Catalysis", P. P. 775 (1940)

- (2) P. H. Emmett; "Catalysis" I, P. 75 (1955)
 (3) 吉村倫之助; 触媒化学 (1939)
 (4) Ri, K. C; J. Soc. chem, Ind. (Japan), **45**, 1713(1942)
 (5) Bridgen, Gernes and Thompson; Chem. Progr., **44**, 363 (1948)
 (6) Atwood, Arnold ; Ind. Eng. Chem., **45**, 424 (1953)
 (7) 内田熙, 栗田穰, 小川清; 工化, **54**, 750(1951); 東工試報, **46**, 404(1951), 工化, **55**, 429(1952); 東工試報, **47**, 83(1952), 工化, **55**, 521(1952); 東工試報, **47**, 83(1952), 内田熙, 栗田穰; 工化, **56**, 754(1953); 東工試報 **49**, 24(1954)
 (8) White and Shultz; Ind. Eng. Chem., **26**, 95(1934)
 (9) Atwood, Arnold and Appel; Ind. Eng. Chem., **42**, 1600(1950)
 (10) Padovani and Lotteri, J. Soc. Chem. Ind., **56**, 391(1937)
 (11) 児玉信次郎, 福井謙一, 多米健, 木下真清; 触媒,

8, 50(1952)

(12) 末永昭夫; 工化, **64**, 518(1961)

参考文献

- 末永昭夫, 福留三善, 清山哲郎, 坂井渡; 工化, **62**, 1500(1959)
 児玉信次郎, 村田義夫; 工化, **52**, 41(1949)
 和田秀夫, 辰己俊夫, 浜口真澄, 横井外喜雄; 日立造船技報, **14**(4), 17(1953)
 小林晴夫, 荒木栄喜; 北大工学部研究報告, **8**, 308(1953)
 多羅間公雄, 門田憲章, 太田暢人; 工業触媒, (1960) 日刊工業新聞
 斯波忠夫; 触媒化学概論, (1958) 共立出版
 松井明夫; 瓦斯分析法, (1664) 丸善
 久保輝一郎, 加藤誠軌; X線回折による化学分析 (1955) 日刊工業新聞
 Index to the X Ray Powder Data File(1959)