

Trennung schwerflüchtiger Stoffe mit komprimierten Gasen in Gegenstromkolonnen^[**]

Von Siegfried Peter und Gerd Brunner^[*]

Gemische schwerflüchtiger und wärmeempfindlicher Stoffe lassen sich mit komprimierten Gasen in Gegenstromkolonnen trennen, und zwar bei tieferer Temperatur als bei einer Vakuumdestillation. Der Zusatz eines Schleppmittels ermöglicht eine Veränderung der relativen Flüchtigkeiten. Daß ein solches Verfahren technisch realisiert werden kann, zeigt das Beispiel der Abtrennung der Ölsäuremonoglyceride aus einem Ölsäureglyceridgemisch bei z. B. 110 °C/135 bar. Als komprimiertes Gas wurde Propan verwendet, als Schleppmittel Aceton.

1. Einleitung

Durch die Arbeiten von *Hannay* und *Hogarth*^[1] ist seit 1879 bekannt, daß komprimierte Gase schwerflüchtige Stoffe lösen können. In der technischen Praxis wurden zunächst die unangenehmen Aspekte dieses Phänomens bekannt. Bei der Entwicklung der Hochdruckhydrierung wurde beispielsweise beobachtet, daß sich das zur Schmierung der Kompressoren verwendete Öl im komprimierten Gas löste, was zu Komplikationen durch Trockenlaufen führte. Außerdem verursacht das im Gas gelöste Öl zuweilen Schwierigkeiten in nachgeschalteten Prozeßstufen. Bei der Erhöhung der Betriebsdrücke in den Dampfkesseln der Kraftwerke stellte sich heraus, daß Salze aus dem Kesselspeisewasser in Hochdruckdampf gelöst werden und bei der Entspannung auf den Turbinenschaufeln ausfallen. Bei der Förderung und Verarbeitung des Erdöls war man genötigt, sich mit den hierher gehörenden Erscheinungen der retrograden Verdampfung sowohl experimentell als auch theoretisch eingehend auseinanderzusetzen.

Es ist daher verständlich, daß die ersten Vorschläge zur Nutzung der lösenden Wirkung von komprimierten Gasen zur Stofftrennung sich mit der Aufarbeitung von Erdölen beschäftigen. Als vermutlich erster schlug *Messmore*^[2] 1943 vor, zur Entfernung von Asphalt aus Erdölen Gemische aus überkritischen Kohlenwasserstoffen bei hohen Drücken zu verwenden. *Zhuze* und *Kapelyushnikov*^[3] ließen sich 1955 ein Verfahren zum Entharzen von Erdölrohstoffen mit überkritischem Propan bei hohen Drücken schützen, und *Zhuze*, *Jushkevic* und *Gekker*^[4] beschrieben 1958 ein Verfahren zur Extraktion von Lanolin aus Wollfett. In den folgenden Jahren wurden mehrere Trennprozesse mit komprimierten Gasen vorgeschlagen, z. B. 1970 von *Zosel*^[5] zur Entcoffeinierung von Kaffee, 1971 von *Vitzthum* und *Hubert*^[6] zur Herstellung von Gewürzextrakten und 1975 von *Whitehead* und *Williams*^[7] zur Extraktion von Kohle.

Die Leistungsfähigkeit der Stofftrennverfahren mit komprimierten Gasen als Lösemittel kann in Mehrstufenprozessen mit Gegenstrom erheblich erhöht werden. *Zosel*^[8] schlug eine Arbeitsweise bei Bedingungen vor, bei denen die Löslichkeit im komprimierten Gas mit der Temperatur abnimmt. *Ellis*^[9] diskutierte ein Verfahren mit Rückführung einer Teilmenge

des aus dem Gasstrom abgeschiedenen schwerflüchtigen Materials.

Die Methode der Rektifikation in Gegenwart eines komprimierten Gases kann durch Hinzufügen eines Schleppmittels weiter verbessert werden. Neben der Erhöhung der Löslichkeit ermöglichen die Schleppmittel eine Abtrennung der schwerflüchtigen Stoffe aus dem Gaskreislauf ohne Entspannungs- und Rekompressionschritte^[10].

In diesem Aufsatz wird am Beispiel der Abtrennung der Ölsäuremonoglyceride aus einem Gemisch von Ölsäureglyceriden gezeigt, daß ein solches Trennverfahren im Gegenstrom technisch realisiert werden kann. Weiterhin werden die wirtschaftlichen Aspekte des Verfahrens erörtert.

2. Physikalische Grundlagen

Zur Auswahl geeigneter Arbeitsbedingungen müssen die Phasengleichgewichte im interessierenden System in Abhängigkeit von Druck, Temperatur und Zusammensetzung bekannt sein. Unter günstigen Bedingungen kann die Konzentration der schwerflüchtigen Komponenten im komprimierten Gas um mehr als sechs Zehnerpotenzen höher sein, als nach ihrem Dampfdruck zu erwarten wäre. Als Beispiel zeigt Abbildung 1 die Ergebnisse, die bei der Untersuchung der Löslichkeit von Ölsäure in überkritischem Ethylen erhalten wurden.

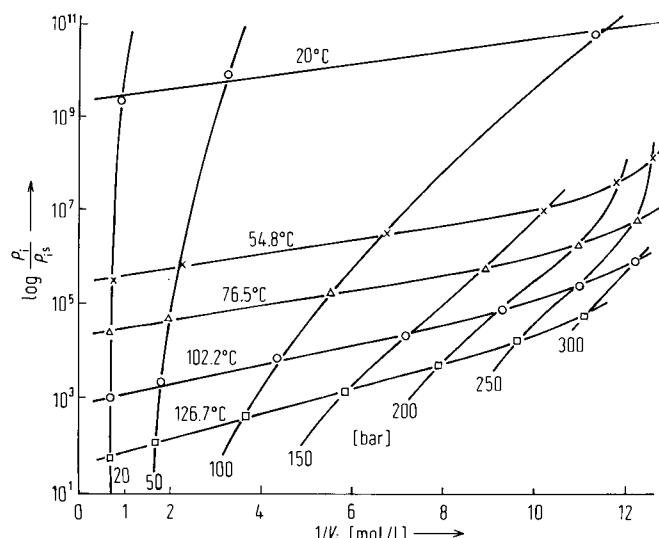


Abb. 1. Relative Konzentrationserhöhung (P/P_*) der Ölsäure in der Gasphase als Funktion der Dichte des komprimierten Gases im System Ölsäure/Ethylen.

[*] Prof. Dr. S. Peter, Dr. G. Brunner
Lehrstuhl für Technische Chemie II
der Universität Erlangen-Nürnberg
Egerlandstraße 3, D-8520 Erlangen

[**] Nach einem Vortrag beim Symposium „Extraktion mit überkritischen Gasen“, am 6. Juni 1978 in Essen.

Die relative Konzentrationserhöhung (= scheinbare Dampfdruckerhöhung) der Ölsäure in der gasförmigen Phase ist in logarithmischem Maßstab gegen die Dichte aufgetragen; einige Isothermen und Isobaren sind eingezeichnet. Die relative Konzentrationserhöhung der Ölsäure wächst mit zunehmender Dichte des komprimierten Gases und erreicht mit Annäherung an den kritischen Punkt einen Faktor von etwa 10⁹. Der Effekt ist vor allem auf die Wechselwirkungskräfte zwischen den Molekülen der Ölsäure und des Ethylens zurückzuführen.

Der Einfluß der Temperatur auf die Löslichkeit eines Stoffes in einem komprimierten Gas ändert sich mit dem Druck. Dies ist aus Abbildung 2 zu ersehen, in der die Löslichkeit von Naphthalin in komprimiertem Ethen in Abhängigkeit von der Temperatur bei verschiedenen Drücken nach Messungen von Tsekhan'skaja, Jomtev und Mashkina^[11] dargestellt ist. Wenig oberhalb der kritischen Temperatur des komprimierten Gases vermindert eine Temperaturerhöhung bei mäßigen Drücken die Löslichkeit des Naphthalins; bei hohen Drücken bewirkt eine Temperaturerhöhung dagegen einen Anstieg der Löslichkeit. Dieses Verhalten kann verstanden werden, wenn die Dichte des komprimierten Gases als entscheidend für die Löslichkeit der schwerflüchtigen Komponente in der gasförmigen Phase angesehen wird.

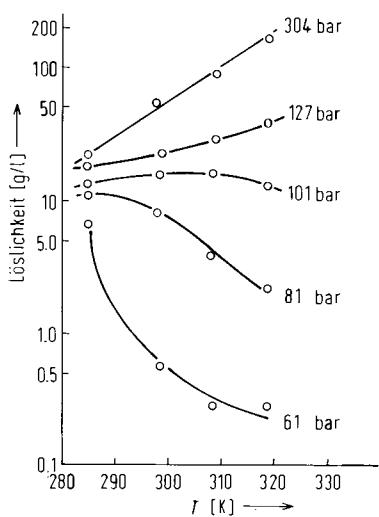


Abb. 2. Löslichkeit von Naphthalin in komprimiertem Ethen als Funktion der Temperatur bei mehreren Drücken.

Durch Temperaturerhöhung bei konstantem Druck wird einerseits die Dichte des komprimierten Gases vermindert, andererseits jedoch der Dampfdruck der schwerflüchtigen Komponenten exponentiell erhöht. Als Beispiel zeigt Abbildung 3 die Dichte von Propan als Funktion von Druck und Temperatur. Wenig oberhalb der kritischen Temperatur des komprimierten Gases wird seine Dichte bei mäßigen Drücken durch einen Temperaturanstieg in solchem Maße vermindert, daß die Konzentration der schwerflüchtigen Komponenten in der gasförmigen Phase beträchtlich abnimmt. Bei hohen Drücken ist die Abnahme der Dichte, die durch die Temperaturzunahme verursacht wird, so klein, daß die Zunahme des Dampfdruckes der schwerflüchtigen Komponenten ihre Konzentration in der gasförmigen Phase erhöht.

In Systemen mit mehreren schwerflüchtigen Komponenten wird das Verhältnis ihrer Flüchtigkeiten durch das kompri-

mierte Gas meist nur geringfügig verändert. Ist die relative Flüchtigkeit der zu trennenden Komponenten klein, empfiehlt es sich daher, ein Schleppmittel zu verwenden. Dieses Schlepp-

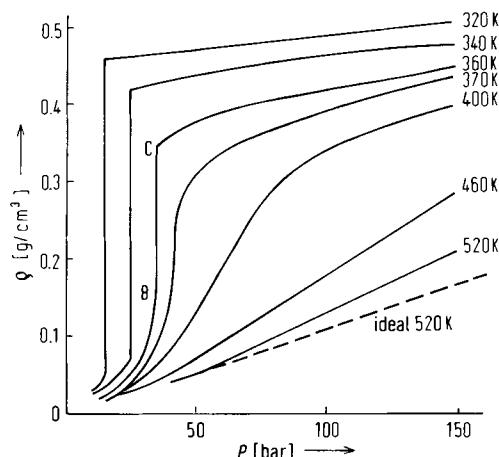


Abb. 3. Dichte von Propan als Funktion von Druck und Temperatur. B = Taupunkt, C = Siedepunkt.

mittel hat neben der Erhöhung der Löslichkeit im komprimierten Gas die Aufgabe, die schwerflüchtigen Komponenten aus dem Kreislaufgas bei konstantem Druck abzutrennen. Dadurch werden Kompressionskosten gespart. Ferner kann das Schleppmittel auch den Trennfaktor der schwerflüchtigen Komponenten erhöhen.

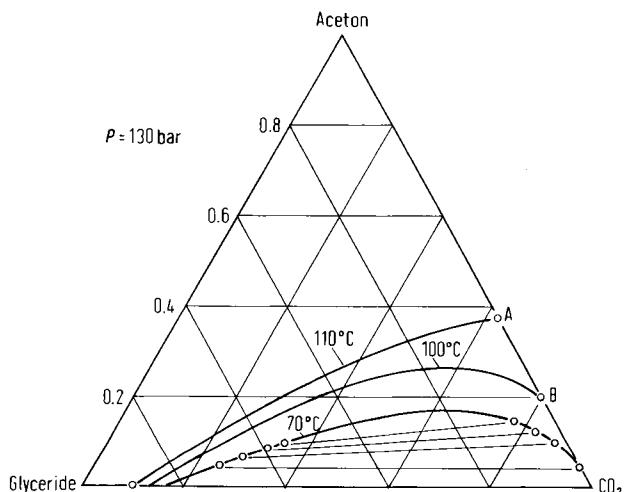


Abb. 4. Phasengleichgewicht im quasiterären System CO_2 – Aceton – Ölsäureglyceride bei 130 bar und 70, 100 sowie 110°C. A, B siehe Text.

In Abbildung 4 sind die Isothermen des quasiterären Systems CO_2 – Aceton – Ölsäureglyceride bei 70, 100 und 110°C und einem Gesamtdruck von 130 bar dargestellt. Die gasförmige Phase enthält bei gleichen Bedingungen im quasiterären System erheblich mehr an Glyceriden als im quasibinären System CO_2 – Ölsäureglyceride. Bei konstantem Druck steigt im untersuchten Temperaturbereich im ternären System der Glyceridgehalt in der gasförmigen Phase mit sinkender Temperatur an.

Das binäre System CO_2 – Aceton ist bei 100°C und 70°C und einem Druck von 130 bar überkritisch. Unter diesen Bedingungen weist lediglich das System CO_2 – Ölsäureglyceri-

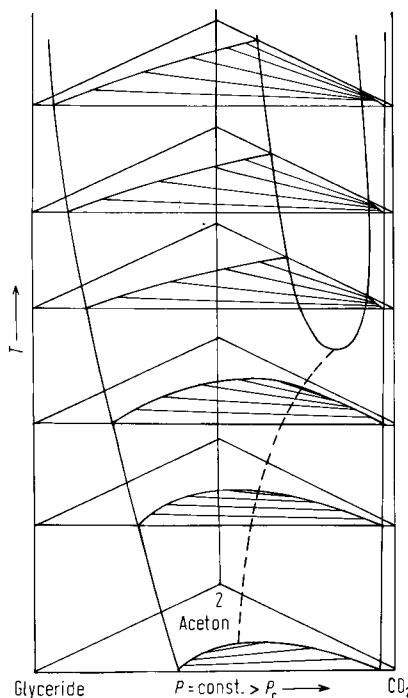


Abb. 5. Räumliche Darstellung des Phasengleichgewichtes im System CO_2 – Aceton – Ölsäureglyceride.

de eine Mischungslücke auf. Weiterhin geht aus Abbildung 4 hervor, daß die Konzentration an Glyceriden in der gasförmigen Phase mit Annäherung an den kritischen Punkt steigt. Bei 110°C und 130 bar ist das binäre System CO_2 – Aceton unterkritisch. Die Mischungslücke ist durch die Punkte A und B auf der Dreiecksseite gekennzeichnet. In diesem Fall ist die Löslichkeit der schwerflüchtigen Glyceride in der gasförmigen Phase sehr gering.

Eine gute Übersicht gibt Abbildung 5, die das Zweiphasengebiet im System CO_2 – Aceton – Ölsäureglyceride in Abhängigkeit von der Temperatur bei konstantem Druck in räumlicher Darstellung zeigt.

Einige experimentelle Ergebnisse des Phasengleichgewichtes im quasiterären System CO_2 – Aceton – Ölsäureglyceride sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Sie geben über die Glyce-

Tabelle 1. Phasengleichgewichte im System Ölsäuretriglycerid (1) – Ölsäurediglyceride (2) – Ölsäuremonoglyceride (3) – Glycerin (4) – Aceton (5) – Kohlendioxid (6). $T = 69.6^\circ\text{C}$; $P = 132.5 \text{ bar}_{\text{abs}}$; α_{32} = Trennfaktor Monoglyceride/Diglyceride.

Versuch Nr.	flüssige Phase			gasförmige Phase		
	$x_1 + x_2 + x_3 + x_4$	x_5 [Gew.-%]	x_6	$y_1 + y_2 + y_3 + y_4$	y_5 [Gew.-%]	y_6
1	79.1	—	20.9	0.4	—	99.6
2	66.3	5.5	28.2	0.3	4.2	95.5
3	57.5	7.7	34.8	2.7	10.0	87.3
4	51.1	9.6	39.3	4.3	12.4	83.3
5	45.8	11.1	43.1	8.9	14.8	76.3

ridkonzentration in der gasförmigen Phase als Funktion des Acetongehaltes Auskunft. In der letzten Spalte ist der Trennfaktor Monoglyceride/Diglyceride eingetragen. Man sieht, daß mit wachsendem Schleppmittelanteil der Trennfaktor abnimmt, weil mit Annäherung an den kritischen Punkt der Trennfaktor gegen 1 strebt.

3. Apparatur und Verfahren

Ein Phasenverhalten, wie vorstehend geschildert, ermöglicht die Trennung schwerflüchtiger Stoffe im Gegenstrom bei relativ niedrigen Temperaturen. Das Verfahren sei anhand der schematischen Darstellung der für die Untersuchungen verwendeten Apparatur in Abbildung 6 erläutert. Sie besteht aus zwei Kolonnen, von denen die eine, die Hauptkolonne, zur Trennung der schwerflüchtigen Substanzen und die zweite, die Hilfskolonne, zur Abtrennung der schwerflüchtigen Komponenten aus dem Kreislaufgas dienen.

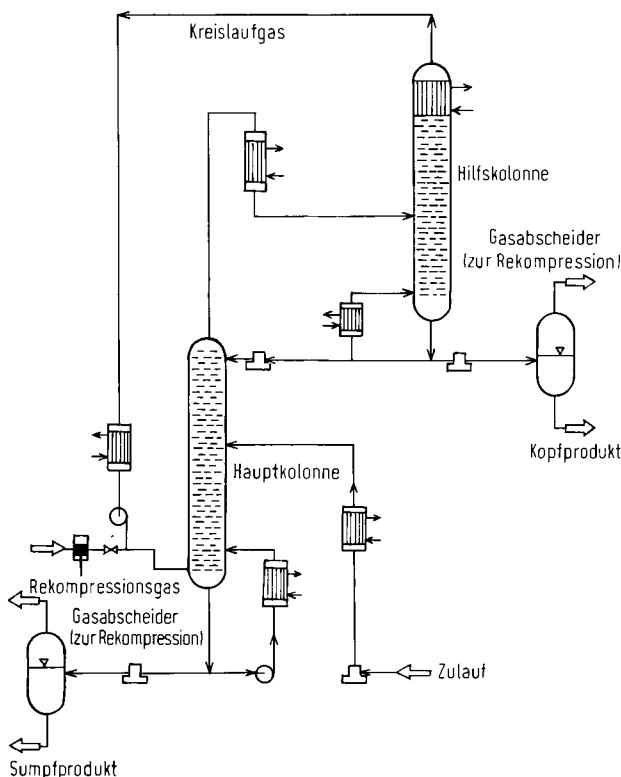


Abb. 6. Apparatur zur Trennung schwerflüchtiger Stoffe mit komprimierten Gasen im Gegenstrom.

Das zu trennende Gemisch wird gemeinsam mit dem Schleppmittel im Mittelteil der Hauptkolonne zugeführt. Das komprimierte Gas, welches den Verstärkerteil der Hauptkolonne am Kopf verläßt, tritt in den unteren Teil der Hilfskolonne ein. Bei Eintritt in diese Kolonne und am Kopf wird das Kreislaufgas erwärmt und ein Teil des Schleppmittels

kondensiert. Das abgeschiedene Schleppmittel fließt im Gegenstrom zum Kreislaufgas in der Hilfskolonne abwärts und wäscht die schwerflüchtigen Komponenten aus dem Kreislaufgas heraus. Ein Umlaufverdampfer im Sumpf der Hilfskolonne erwärmt das Gemisch aus schwerflüchtigen Stoffen und Schleppmittel nach Bedarf. Das aus dem Sumpf der Hilfskolonne abgezogene Produkt wird in Kopfprodukt und Rücklauf für die Hauptkolonne geteilt. Das Kreislaufgas, welches neben dem komprimierten Gas einen bestimmten Anteil an Schleppmittel enthält und weitgehend von schwerflüchtigen Komponenten frei ist, verlässt die Hilfskolonne am Kopf und wird mit einer Gasumlaufpumpe in den Sumpf der Hauptkolonne zurückgeführt. Es ist somit möglich, Entspannungs- und Rekompressionsschritte im Gaskreislauf zu vermeiden. Im Sumpf der Hauptkolonne findet die Auflösung der schwerflüchtigen Stoffe in der gasförmigen Phase statt. Hier wird auch das Sumpsprodukt abgezogen.

Wie aus Abbildung 4 entnommen werden kann, muß das binäre System aus komprimiertem Gas und Schleppmittel unter den Betriebsbedingungen der Hauptkolonne überkritisch sein, damit sich eine möglichst hohe Beladung der gasförmigen Phase mit den schwerflüchtigen Komponenten erreichen lässt. In der Hilfskolonne müssen die Betriebsbedingungen so gewählt werden, daß das binäre System aus komprimiertem Gas und Schleppmittel unterkritisch, d. h. zweiphasig ist. Dann findet Teilkondensation des Schleppmittels statt, das die schwerflüchtigen Komponenten aus dem Kreislaufmedium auswäscht. Das Schleppmittel sollte eine Siedetemperatur haben, welche unterhalb der Zersetzungstemperatur der schwerflüchtigen Komponenten liegt, oder es sollte durch Extraktion abtrennbar sein.

Für die experimentellen Untersuchungen stand eine Apparatur aus Edelstahl (1.4571) zur Verfügung. Die Bodenkolonnen haben einen inneren Durchmesser von 65 mm und sind für einen Betriebsdruck von 150 bar bei 120°C ausgelegt. Die Hauptkolonne enthält 51 Böden, die Hilfskolonne 34 Böden.

4. Experimentelle Ergebnisse

Die Abtrennung der Monoglyceride der Ölsäure aus einer Mischung der Glyceride wurde experimentell bei einem Druck von 135 bar und einer Sumpftemperatur von 80°C in der Hauptkolonne untersucht^[12]. Die Temperatur am Kopf der Hilfskolonne wurde auf 110°C eingestellt. Sie darf bei dem gegebenen Druck nicht unter 100°C sinken, damit nicht das Gebiet, in welchem das System CO₂ – Aceton aus einer Phase besteht, erreicht wird. Der Gehalt an schwerflüchtigen Komponenten im Kreislaufmedium konnte so in der Hilfskolonne auf etwa 0.008 Gew.-% ($\frac{1}{500}$ des Gehaltes in der gasförmigen Phase in der Hauptkolonne) gesenkt werden.

Bei den gegebenen Abmessungen der Kolonnen und einem Rücklaufverhältnis von 1.5 (bezogen auf den Glyceridstrom) waren im Kopfprodukt 95 % Monoglyceride und 5 % andere Glyceride enthalten. Bei einem Zulauf von 1.25 kg/h an Glyceriden betrug die Menge an Kopfprodukt 0.65 kg/h. Bei einem Rücklaufverhältnis von 2 waren praktisch keine Diglyceride im Kopfprodukt vorhanden. Dies kann Abbildung 7 entnommen werden, in welcher die Gaschromatogramme von Kopfprodukt und Zulauf wiedergegeben sind.

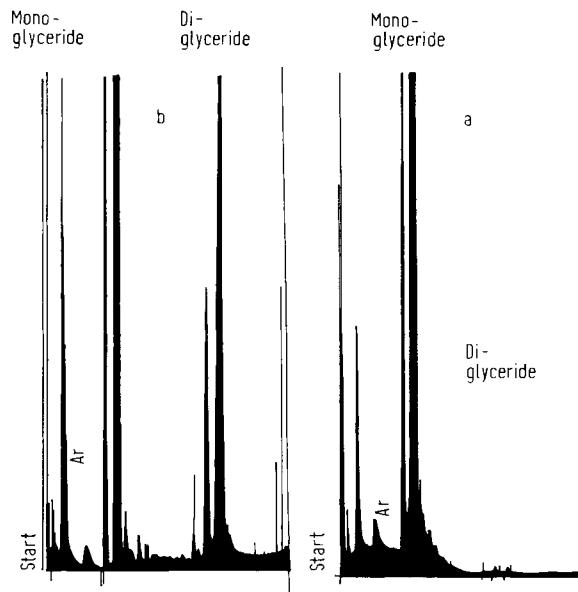


Abb. 7. Gaschromatographische Analyse von Kopfprodukt (a) und Zulauf (b) bei der Trennung der Ölsäureglyceride.

5. Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Die Ergebnisse der beschriebenen Versuche dienten als Grundlage für eine Abschätzung der Investitions- und Betriebskosten für eine Anlage zur Trennung schwerflüchtiger Stoffe mit komprimierten Gasen im Gegenstrom. Es wurde dabei nach einer Zuschlagsmethode verfahren^[13]. Hierbei wurden die Kosten für Apparate und Maschinen im einzelnen nach dem neuesten Preisindex in der Zeitschrift „Chemische Industrie“^[14] ermittelt. Die Ergebnisse der Kostenschätzung für den Fall der Zerlegung eines Glyceridgemisches mit etwa 45 Gew.-% Monoglyceriden sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2. Kostenschätzung der Glyceridtrennung. Methode: Globale Zuschlagsfaktoren nach Kölbl/Schulze [13]. Preisbasis: September 1977 [14]. Querschnittsbelastung: 250 g m⁻² s⁻¹. Schwerflüchtiges Rücklaufverhältnis v=2: Produktstrom in der Kolonne: 83 g m⁻² s⁻¹. Bedingungen: 135 bar, 110°C; Ölsäureglyceride mit ca. 10 Gew.-% Aceton als Schleppmittel und Propan als komprimiertem Gas.

Produktmenge	[t/a]	5000	15000	30000
Kolonnendurchmesser [m]		1.56	2.70	3.83
Kolonnenpreis [DM]	810000	1769000	2687000	
Apparate + Maschinen [DM]	1783000	2745000	4368000	
Gesamtanlage [DM]	8500000	13100000	20800000	
Abschreibungen, 10 % [DM]	850000	1310000	2090000	
Kapitalwagnis, 1 % [DM]	85000	131000	208000	
kalk. Zins [DM]	374000	576400	915200	
Energiekosten [DM]	25000	30000	50000	
Personalkosten (5 Mannjahre) [DM]	250000	250000	250000	
Werksgemeinkosten (50 % Personalkosten) [DM]	125000	125000	125000	
Reparaturkosten (5 % Anlagekosten) [DM]	425000	655000	1040000	
Gesamtkosten [DM]	2134000	3077000	4668000	
Aufarbeitungskosten [DM/kg]	0.43	0.20	0.15	

Wird der Prozeß bei niedrigeren Drücken durchgeführt, so ergibt sich eine Kostenverminderung (Tabelle 3). Eine Untersuchung zeigte, daß bei entsprechender Wahl von überkritischer Komponente und Schleppmittel eine Reduzierung des Betriebsdruckes möglich ist.

Tabelle 3. Kostenvergleich bei verschiedenen Betriebsdrücken. Aufarbeitungskosten in DM pro kg Kopfprodukt.

Anlagengröße (Produktmenge)	5000 t/a	15000 t/a	30000 t/a
Betriebsdruck [bar]		Aufarbeitungskosten [DM/kg]	
135	0.43	0.20	0.15
95	0.35	0.16	0.12
80	0.31	0.15	0.11

In Tabelle 2 und 3 sind in den Angaben für die Aufarbeitungskosten nur die Kosten für die Hochdrucktrennung enthalten. Die Kosten für die Abtrennung des Schleppmittels aus den Produktströmen sind nicht berücksichtigt.

6. Diskussion der Ergebnisse

Neben den erörterten thermodynamischen Erwägungen werden für die Wahl des Schleppmittels und des zu komprimierenden Gases die physiologische Unbedenklichkeit und der Preis ausschlaggebend sein.

Die Dichte der beiden Phasen unterscheidet sich unter normalen Arbeitsbedingungen um einen Faktor von etwa 3. Der Dichteunterschied liegt damit wesentlich höher als bei der Extraktion. Das Dichteverhältnis der Phasen ist bei gegebenem Druck und gegebener Temperatur von der Schleppmittelkonzentration abhängig.

Mit zunehmender Schleppmittelkonzentration wird auch der Anteil der schwerflüchtigen Komponenten in der gasförmigen Phase größer, der Trennfaktor jedoch kleiner. Dies zwingt zur Wahl eines günstigen Betriebspunktes zwischen zwei konkurrierenden Bedingungen: hohe Schleppmittelkonzentration führt zu einer hohen Konzentration der schwerflüchtigen Komponenten in der gasförmigen Phase, erfordert jedoch viele Trennstufen; geringe Schleppmittelkonzentration hat eine geringe Konzentration der schwerflüchtigen Komponenten zur Folge, doch genügen wenige Trennstufen.

Bei gegebenem Durchsatz erfordert eine Verminderung der Konzentration der schwerflüchtigen Komponenten in der gasförmigen Phase eine Vergrößerung des Kolonnendurchmessers. Dadurch ergibt sich bei den Druckbehältern eine erhebliche Verteuerung, denn hohe Kolonnen mit relativ gerinem Durchmesser sind kostengünstiger als niedrige Kolonnen mit relativ großem Durchmesser. Deshalb dürfte eine möglichst hohe Schleppmittelkonzentration unter Inkaufnahme eines geringen Trennfaktors im allgemeinen zu bevorzugen sein.

Das vorgestellte neue Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß Gemische schwerflüchtiger und wärmeempfindlicher Stoffe bei tieferen Temperaturen als bei einer Vakuumdestillation getrennt werden können. Das Verfahren erscheint besonders attraktiv zur Verarbeitung von Stoffen, die leicht oxidieren. Bei den erhöhten Betriebsdrücken besteht keine Gefahr, daß Luftsauerstoff in die Apparatur gelangt. Da sich die relativen Flüchtigkeiten durch Zusatz eines Schleppmittels verändern lassen, ist das neue Verfahren nicht nur eine Alternative zur Vakuum- und Molekulardestillation, sondern ermöglicht es darüber hinaus, die Vorteile der extraktiven Destillation für die Trennung von Gemischen aus schwerflüchtigen Stoffen zu nutzen.

Die Autoren danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Max-Buchner-Forschungsstiftung für die Unterstützung der Arbeit.

Eingegangen am 3. Juli 1978 [A 238]

- [1] J. B. Hannay, J. Hogarth, Chem. News 40, 256 (1879); Proc. Roy. Soc. (London) 29, 324 (1879).
- [2] H. E. Messmore, US-Pat. 2420185 (1943), Philips Petroleum Co.
- [3] T. P. Zhuze, A. A. Kapelyushnikov, UdSSR-Pat. 113325 (1955).
- [4] T. P. Zhuze, G. N. Jushkevic, J. E. Gekker, Maslob.-Zhir. Prom. 24, 34 (1958); T. P. Zhuze, Petroleum (London) 23, 298 (1960).
- [5] K. Zosel, DAS 2005293 (1970), Studiengesellschaft Kohle; vgl. auch Angew. Chem. 90, 748 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, Nr. 10 (1978).
- [6] O. Vitzthum, P. Hubert, DAS 2127611 (1971), HAG A.G.; vgl. auch P. Hubert, O. G. Vitzthum, Angew. Chem. 90, 756 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, Nr. 10 (1978).
- [7] J. C. Whitehead, D. F. Williams, J. Inst. Fuel 48, 192 (1975).
- [8] K. Zosel, DAS 1493190 (1964), Studiengesellschaft Kohle.
- [9] S. R. M. Ellis, Br. Chem. Eng. 16, 358 (1971).
- [10] S. Peter, G. Brunner, R. Riha, DECHEMA-Monogr. 73, 197 (1974); DOS 2340566 (1973).
- [11] Yu. Tsekhan'skaja, M. B. Jomtev, E. V. Mashkina, Zh. Fiz. Khim. 38, 2166 (1964).
- [12] S. Peter, G. Brunner, R. Riha, Fette, Seifen, Anstrichm. 78, 45 (1976).
- [13] H. Köbel, J. Schulze: Projektierung und Vorkalkulation in der chemischen Industrie. Springer, Berlin 1960.
- [14] H. Köbel, J. Schulze, Chem. Ind. 101, 121 (1978).