Neues Verfahren zur Methanol- und Ammoniak-Synthese

Der Gas/Feststoff/Feststoff-Rieselströmungsreaktor — ein neuer Reaktortyp zur Führung chemischer Gleichgewichtsprozesse*

K. Roel Westerterp und Michal Kuczynski**

Im Hochdrucklabor der TH Twente wurde ein neues Verfahren zur Herstellung von Ammoniak bzw. von Methanol entwickelt. Die Reaktanten können dabei in einem Reaktordurchgang vollständig umgesetzt werden, wodurch eine kostspielige Rezirkulation vermieden wird. Die komplette Umsetzung ohne Kreislauf erreicht man durch eine Kombination zweier reversibler Prozesse: einer chemischen Reaktion und einer selektiven Adsorption des Reaktionsproduktes auf einem kontinuierlich strömenden Feststoff. Wird dem Reaktor eine inertgasfreie, stöchiometrische Reaktantenmischung zugeführt, so kann der Gasaustritt des Reaktors geschlossen werden. Liegt am Reaktoreingang ein Überschuß eines der Reaktanten oder des Inertgases vor, können diese den Reaktor kopfseitig verlassen. Eine solche Prozeßführung wurde in dem neuen Gas/Feststoff/Feststoff-Rieselströmungsreaktor realisiert, in dem ein granuliertes Adsorbens rieselförmig durch ein Festbett des Reaktions-Katalysators strömt. In diesem Beitrag wird der Einsatz dieses Reaktortyps zur Methanol-Synthese vorgestellt. Der Labor-Hochdruckreaktor und die Meßergebnisse werden diskutiert. Im Vergleich zum modernen Niederdruck-Verfahren von Lurgi sind erhebliche Einsparungen bei den Produktionskosten zu erwarten. Zu einer genaueren Charakterisierung und Beurteilung des neuen Verfahrens sollte eine Pilot-Anlage gebaut werden. Das Verfahren wurde von der Royal Dutch Shell-Gruppe zum Patent angemeldet.

New process for the production of methanol and ammonia. The gas/solids/solids trickle flow reactor — a new kind of reactor for chemical equilibrium processes. A new process for the production of ammonia or methanol has been developed in the high pressure laboratory of Twente Technical University. The reactants can be made to react completely in a single reactor pass, thus avoiding expensive recirculation. Complete reaction without recirculation is accomplished by a combination of two reversible processes: a chemical reaction and a selective adsorption of the reaction product on a solid in constant flow. On introduction of an inert-gas free stoichiometric mixture of reactants into the reactor, the exhaust gas outlet can be closed. If there is an excess of one of the reactants or of inert gas, it can leave from the top of the reactor. Such a process has been accomplished in a new gas/solids/solids trickle flow reactor in which a granulated adsorbent „rains“ through a fixed bed of catalyst. The present article describes the use of this kind of reactor for methanol synthesis. Considerable savings in production costs are expected relative to the modern Lurgi low pressure process. A pilot plant is to be built to characterize and evaluate the new process. Royal Dutch Shell has registered a patent application.

1 Einleitung

Die Ammoniak- und die Methanol-Synthese gehören zu den wichtigsten Prozessen in der chemischen Industrie. Beide Reaktionen werden durch eine ungünstige Lage des chemischen Gleichgewichts charakterisiert, wodurch ein erhöhter Prozeßdruck notwendig ist. Trotz des hohen Druckes können die Rohstoffe nur partiell umgesetzt werden, was zu einem hohen Energieverbrauch dieser Verfahren führt. Jede Verbesserung ihrer Energiewirtschaft ist deshalb besonders wichtig. Seit dem Jahre 1913, in dem *Haber* und *Bosch* die erste Am-

moniak-Anlage erbauten, ist der Energieverbrauch pro Tonne Ammoniak bedeutend gesunken. Der Energieverbrauch einer modernen Ammoniak-Anlage beträgt ca. 1/3 der ursprünglichen Anlagen. Die erste industrielle Methanol-Anlage entstand bereits im Jahre 1923. In den letzten 20 Jahren konnte hier der Energieverbrauch pro Tonne Methanol um 1/3 erniedrigt werden.

Trotz des hohen Grades der Wärme-Integration moderner Anlagen bleiben die Ammoniak- und die Methanol-Synthese immer noch große Energieverbraucher. Dieser hohe Energieaufwand ist primär durch die Lage des Gleichgewichts bedingt. Nachdem die Reaktionsmischung die Reaktionszone verlassen hat, wird das Produkt durch Kondensation der Gas-mischung entzogen und die Reaktanten mit Hilfe eines Kompressors zum Reaktoreingang zurückgeführt. Aufgrund nicht-kondensierbarer Gase sind im Kondensator die Wärmeübertragungskoeffizienten niedrig, d.h. der Wärmeaustauscher muß entsprechend groß dimensioniert werden. Der erhöhte Energieverbrauch wird hauptsächlich durch folgende Faktoren verursacht:

* Vortrag von K. R. Westerterp auf der gemeinsamen Sitzung des Dechema-Arbeitsausschusses „Technische Reaktionen“ und des GVC-Fachausschusses „Technische Reaktionsführung“ vom 24. bis 26. Febr. 1986 in Königstein/Ts.

** Prof. Dr.-Ing. K. R. Westerterp und Dr.-Ing. M. Kuczynski, Technische Hogeschool Twente, Afd. Chemische Technologie, Postbus 217, NL-7500 AE Enschede.

- Wegen der Rezirkulation wird der Gasdurchsatz im Reaktor erhöht. Das führt zu höheren Druckverlusten in den Katalysatorbetten und in den Kondensatoren.
- Wenn sich die Reaktionsmischung im Reaktor der Gleichgewichtszusammensetzung nähert, nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit erheblich ab. Dadurch müssen längere Katalysatorbetten eingesetzt werden, was wieder zu höheren Druckverlusten führt.
- Die nicht umgesetzten Reaktanten werden in den Kondensatoren abgekühlt. Bevor sie wieder dem Reaktor zugeführt werden können, müssen sie mit großem Energieaufwand vorgewärmt werden.

Neben dem Energieverbrauch werden auch die Investitionskosten, vor allem für das Rekompensionssystem und die Kondensatoren, wegen der Lage des Reaktionsgleichgewichts erheblich erhöht.

Angesichts der bereits weitgehend optimierten Energiewirtschaft moderner Anlagen [1] kann man nicht erwarten, daß die existierenden Prozesse und Verfahrenstechniken wesentlich verbessert werden könnten. Die Schlußfolgerung hieraus ist, daß nur ein vollständig neues Prinzip der Prozeßführung zu beträchtlichen Verbesserungen führen kann. So entstand das Konzept, das Reaktionsgleichgewicht zu „überwinden“ oder zu „umgehen“, das sich von den traditionellen Verfahren prinzipiell unterscheidet. Es wurde nach Möglichkeiten gesucht, das Produkt der Reaktionszone direkt zu entnehmen.

2 Das Prinzip

Um das Gleichgewicht in einem konventionellen katalytischen Festbettreaktor zu umgehen, wurde ein temperaturbeständiges und selektives Adsorbens gesucht, das das entstandene Produkt unmittelbar aus der Reaktionszone abtransportiert. Wenn das Produkt vollständig abgeführt wird, kann im Prinzip eine komplette Umsetzung der Reaktanten erreicht werden. Zur Abtrennung und zum Transport des Reaktionsproduktes wurde das Prinzip der Feststoff-Rieselströmung gewählt. Dabei bilden die Katalysator-Pellets ein stationäres Festbett, das Gas strömt über das Festbett hinweg und das Adsorbenspulver fließt rieselförmig über die Parti-

Abb. 1. Rieselströmung des Siliciumoxid / Aluminiumoxid-Pulvers durch ein Festbett aus 5 mm x 5 mm Katalysator-Pellets und 7 mm x 7 mm x 1 mm Raschig-Ringen.

keln der Packung nach unten. Diese Feststoff-Rieselströmung [2] ist in Abb. 1 dargestellt (das weiße Adsorbens rieselt über das Festbett aus schwarzen Katalysator-Pellets). In einem solchen Reaktor sind also drei aktive Phasen enthalten: ein Gas, das sowohl die Reaktanten als auch das Produkt enthält, ein Feststoff, der die Reaktion katalysiert, und ein weiterer Feststoff, der das Produkt selektiv adsorbiert und abtransportiert. Dieses System wird deshalb als „Gas/Feststoff/Feststoff-Rieselströmungsreaktor“ bezeichnet. Im Bereich der Stoffübertragung wird das Prinzip der Feststoff-Rieselströmung bereits in einem DSM-Patent aus dem Jahre 1948 erwähnt [3], während eine Anwendung beim Wärmeaustausch im Jahre 1965 [4] beschrieben wurde.

1976 begannen Van Swaaij et al., die Eigenschaften der Feststoff-Rieselströmung systematisch zu untersuchen [5, 6]. Bei ihren Pionierarbeiten in den Bereichen des Wärmeaustausches, der Adsorption und der chemischen Reaktionstechnik setzten sie inerte Füllkörper als Festbett ein. Roes und Van Swaaij [5] untersuchten die Feststoff-Rieselströmung in Schüttbetten aus Pall-Ringen, Raschig-Ringen und zylindrischen Drahtnetz-Ringen. Als Feststoff wurde ein Siliciumoxid/Aluminiumoxid-Pulver und als Gas Umgebungsluft eingesetzt. Die Messungen ergaben niedrige Druckverluste, eine gute Stoffübertragung und eine geringe Axialvermischung in beiden Phasen. Um gleichzeitig den guten Stoffaustausch aufrechtzuerhalten und sowohl das Feststoffvolumen der Kolonne als auch den Druckverlust zu erniedrigen, haben Van Swaaij und Verver [6] den sog. „Zickzack-Kontaktor“ und „Multi-Zickzack-Kontaktor“ weiterentwickelt.

Um in einem solchen System eine katalytische Reaktion zu ermöglichen, wurde es von uns um eine dritte aktive Phase erweitert: das Katalysator-Festbett. Im verwendeten Reaktor wird das Gas am Boden zugeführt, während der kontinuierliche Feststoffstrom von oben in den Reaktor gelangt. Die Arbeit am Projekt wurde im Jahr 1980 mit der Suche nach einem geeigneten, temperaturbeständigen Adsorptionsmittel und den Entwurfsarbeiten für die Labor-Hochdruckanlage begonnen. Der Reaktor wurde so konstruiert, daß Versuche sowohl zur Ammoniak- als auch zur Methanol-Synthese möglich waren.

Geeignete Adsorptionsmittel wurden für Methanol für den Temperaturbereich von 473 bis 533 K und für Ammoniak für den Bereich 673 bis 773 K gefunden. Aufgrund fehlender Informationen und Erfahrungen über optimale Methoden der Feststoffaufheizung, -abkühlung und des Transportes bei hohen Drücken und Temperaturen dauerten die Entwurfs- und Konstruktionsarbeiten über ein Jahr. Mehrere Reaktoren wurden inzwischen erbaut und erprobt, um die Hochdruck-Versuchsanlage zu optimieren. Im Jahre 1983 gelang dann eine nahezu problemlose Inbetriebnahme des Reaktors. Die Royal Dutch Shell-Gruppe übernahm dabei einen Teil der sehr hohen Projektkosten. Aufgrund der günstigen Randbedingungen konzentrierte sich die weitere Forschung auf die Herstellung von Methanol. Im folgenden werden die theoretischen und experimentellen Untersuchungen zur Methanol-Synthese im Gas/Feststoff/Feststoff-Rieselströmungsreaktor vorgestellt.

3 Die Versuchsanlage

Die Versuchsanlage ist in Abb. 2 schematisch dargestellt. Da die Arbeit vor allem die Eignung des Reaktors nachweisen sollte, wurde die Installation so einfach wie möglich gehalten, um Betriebsprobleme zu minimieren. Z. B. wurden statt eines Feststoff-Kreislaufs zwei Vorratsbehälter vorgesehen, die einen quasi-kontinuierlichen Betrieb ermöglichen. Der obere

Abb. 2. Die Versuchsanlage (Erläuterungen s. Text).

Behälter 1 ist mit dem Adsorbens gefüllt, das über das Dosiergerät 2 dem Reaktor über den Feststoffvorwärmer 3 zugeführt wird. Nach Durchlaufen der drei Reaktorsectionen 4 und der drei Kühler 5, 6 und 7 wird das Adsorbens im unteren Behälter 1' gesammelt. Der Durchsatz von CO und H₂ wird über elektronische Strömungsregler 8 geregelt. Überschüsse an Gas verlassen den Reaktor über den Druckregler 9. Das System ist mit Meßstellen zur Bestimmung des Durchsatzes und der Zusammensetzung versehen, so daß Stoffbilanzen bestimmt werden können. Abhängig von den gewünschten Feststoffbelastungen erlaubt die Kapazität der Feststoffbehälter

Abb. 3. Adsorptionsisothermen für Methanol bei 140 bis 260 °C [9]. Adsorbens: LA-25 Crack-Katalysator der Fa. Akzo, Amsterdam; q Beladung, P Partialdruck, MeOH Methanol.

einen ununterbrochenen Betrieb zwischen 4 und 24 h. Als Katalysator wurde der BASF S3-85 Kupfer-Katalysator verwendet, der in Pellets von 5 mm x 5 mm vorlag. Der Reaktor-Innendurchmesser betrug $25 \cdot 10^{-3}$ m, die Länge jeder Sektion 0,6 m. Die Reaktionskinetik der Methanol-Synthese wurde in einer unabhängigen Untersuchung bestimmt, wobei die benutzten Synthesegase ausschließlich CO und H₂ enthielten; es war also kein Kohlendioxid in der Reaktionsmischung vorhanden. Luft et al. haben für denselben Katalysator 3- bis 10fach höhere Reaktionsgeschwindigkeiten gemessen, allerdings in Anwesenheit von CO₂ [7, 8].

Als Adsorbens wurde der LA-25 Siliciumoxid-Aluminiumoxid-Crack-Katalysator von Akzo Amsterdam verwendet. Seine Adsorptionseigenschaften bezüglich des Methanols [9] sind in Abb. 3 wiedergegeben. Der mittlere Partikeldurchmesser lag bei $90 \cdot 10^{-6}$ m.

Die Labor-Hochdruckanlage wurde mit Hilfe eines Personal Computers 9826 A von Hewlett-Packard automatisiert.

4 Mathematische Beschreibung des Reaktors

Für den benutzten Reaktor wurde ein mathematisches Modell entwickelt [10]. Die Kapazität des Reaktors hängt in hohem Maße von den Eigenschaften des Katalysators und des Adsorbens ab. Für die Dimensionierung und für den Betrieb des Reaktors sind die Verweilzeit, das Verhältnis Gas-/Feststoffbelastung, das Kühlverfahren und das Temperaturniveau im Reaktor die wichtigsten Variablen. Die beiden erstgenannten Variablen werden in dimensionsloser Form mit einer Damköhler-Zahl Da und einer Adsorptionszahl E ausgedrückt. Die Adsorptionszahl repräsentiert das Verhältnis der Feststoff- und der Gasbelastung des Reaktors.

Zwei Methoden können zur Wärmeabfuhr angewandt werden: entweder eine externe Kühlung der mit Katalysator gefüllten Reaktor-Röhre, wodurch eine isotherme Prozeßführung erzielt werden kann, oder eine Zwischenkühlung zwischen adiabaten Reaktorbetten.

Ein Beispiel für den isothermen Reaktorbetrieb ist in Abb. 4 gezeigt. Es ist deutlich zu sehen, wie die Strömungsgeschwindigkeit der Gasphase in Richtung des oberen Reaktorendes abnimmt, während der Molanteil des Methanols in Richtung des unteren Reaktorendes ansteigt. Die Reaktionsgeschwindigkeit bleibt über die ganze Länge des Reaktors in etwa konstant. Abb. 5 illustriert den adiabaten Betrieb des Reaktors. Die höchste Temperatur wird am unteren Reaktorende erreicht. Bei einer Abnahme der Feststoffbelastung werden die Temperaturen im unteren Teil des Reaktors zu hoch und man muß Zwischenkühler vorsehen. Wie Abb. 6 zeigt, bekommt dann der Temperaturverlauf ein Sägezahnprofil.

Die drei genannten Beispiele beziehen sich auf ein Synthesegas mit stöchiometrischer Zusammensetzung, d. h. die gesamte Gaszufuhr wird vollständig umgesetzt. Der Reaktorausgang kann geschlossen bleiben, und das gebildete Methanol verläßt den Reaktor im adsorbierten Zustand.

Die Frage drängt sich auf, wie die Methanol-Reaktoren mit und ohne Strömung des Adsorbens vom Standpunkt der Effektivität aus zu beurteilen sind. Ein Vergleich der Reaktorkapazitäten ist in Abb. 7 dargestellt, wo die Verweilzeit in einem isothermen Reaktor bei zwei Temperaturen (500 und 540 K), ohne ($E = 0$) und mit ($E = 10$) Strömung des Adsorbens gegen den Umsatz ζ_A aufgetragen ist. Man sieht, daß die Verweilzeiten bei niedrigen Umsätzen vergleichbar sind. Für den Rieselströmungsreaktor ($E = 10$) erkennt man, daß bei einer geringen Erhöhung der Verweilzeit eine vollständige Umsetzung erreicht werden kann, während man in einem kon-

Abb. 4. Berechnete Profile im Rieselströmungsreaktor mit einem stöchiometrisch zusammengesetzten Synthesegas; obere Reihe von links nach rechts: a) Molenbrüche y im Gas ($A = \text{CO}$, $B = \text{H}_2$, $P = \text{CH}_3\text{OH}$), b) Gesamt-CO-Umsatz ζ_A und c) dimensionsloser Gasdurchsatz (mit $\psi = Q_{\text{gas}}/Q_{\text{gas,in}}$, wobei Q_{gas} der lokale und $Q_{\text{gas,in}}$ der Gasdurchsatz am Reaktoreingang sind); untere Reihe: d) Reaktor-Temperatur T , e) Reaktionsgeschwindigkeit R_P ; z ist die dimensionslose Reaktorlänge mit $z = 0$ am Boden und $z = 1$ am oberen Ende; $T_{s,\text{in}} = 500 \text{ K}$ und $T_{g,\text{in}} = 500 \text{ K}$ sind die Temperaturen des zugeführten Feststoffes und des Synthesegases, $Da = 0,00444$, $E = 10$.

Abb. 5. Stationäre Profile in einem adiabaten Reaktor (Erläuterungen s. Abb. 4); $Da = 0,00161$, $E = 33$, $T_{g,\text{in}} = 473 \text{ K}$, $T_{s,\text{in}} = 500 \text{ K}$.

Abb. 6. Der adiabate Reaktor mit Zwischenkühlung (Erläuterungen s. Abb. 4); $Da = 0,00245$, $E = 10$, $T_{g,\text{in}} = 473 \text{ K}$, $T_{s,\text{in}} = 500 \text{ K}$.

ventionellen Reaktor ohne das Adsorbens die Gleichgewichtsgrenze nicht überschreiten kann. Aufgrund dieses Modells wurde eine technisch-ökonomische Auswertung einer alternativen Methanol-Anlage mit einer Kapazität von 1000 t/d und einer ebenso großen Lurgi-Anlage durchgeführt. Daraus ergaben sich folgende Schlussfolgerungen: Potentiell kann man in dem Rieselströmungsreaktor etwa

75 % des Energieverbrauchs für die Rezirkulation einsparen. Der Verbrauch an Kühlwasser halbiert sich, während etwa 25 % mehr Dampf produziert und anderweitig genutzt werden kann. Auch eine Abnahme des Rohstoffverbrauches in der Größenordnung von 5 bis 10 % ist zu erwarten, da es keine Probleme mit der Beseitigung der Inertgase aus dem Kreislauf mehr gibt. Obwohl hier nicht ausgewertet, sind auch Vorteile beim Synthesegas-Generator zu erwarten, weil eine

Abb. 7. Zusammenhang zwischen Damköhler-Zahl Da und CO-Umsatz ζ_A in einem isothermen Rieselströmungsreaktor bei einer Adsorptionszahl $E = 0$ und $E = 10$.

stöchiometrische Zusammensetzung nicht mehr unbedingt notwendig ist. Jede Überschuß-Komponente bzw. jedes Inertgas wird den Reaktor am oberen Ende verlassen und kann wiederverwendet werden. Außerdem wird die benötigte Katalysatormenge pro Tonne Methanol um ca. 40 % verringert. Wenn man statt des Lurgi-Systems die adiabate Prozeßführung verwendet, dann wird die spezifische Katalysatormenge zu weniger als 30 % reduziert.

5 Meßergebnisse

Insgesamt wurden 110 Messungen in der Versuchsanlage durchgeführt, wobei die gemessenen Umsätze zwischen 10 und 100 % lagen [11].

Mehrere Tage wurde der Reaktor mit einem stöchiometrisch zusammengesetzten Synthesegas betrieben, wobei der Gasaustritt geschlossen blieb und das gebildete Methanol das System ausschließlich in der Feststoffphase verließ.

Die Katalysator-Aktivität blieb sehr hoch, trotz des geschlossenen Gasaustritts und der oft sehr drastisch wechselnden Betriebsbedingungen. Nach sechs Monaten sank die Aktivität nur um 30 %. Dies spricht einerseits für die Beständigkeit des BASF-Katalysators, andererseits aber auch für die „sanfte“ Feststoff-Rieselströmung. Abb. 8 zeigt einen Vergleich der gemessenen und der mit dem Modell berechneten Umsätze. Für die Berechnungen wurden entsprechende Meßwerte der Verweilzeit, der Temperatur, der Durchsätze usw. eingesetzt. Erwähnenswert ist die Lage der Gleichgewichtslinien bei 500 und 540 K für ein stöchiometrisch zusammengesetztes Synthesegas unter einem Druck von 6 MPa. Diese Abbildung läßt erkennen, daß ein nach dem Gas/Feststoff/Feststoff-Rieselströmungsprinzip betriebener Reaktor Umsätze bis zu 100 % ermöglicht. Theorie und experimentelle Daten stimmen gut überein.

6 Zusammenfassung

Das Projekt wurde seit dem Herbst 1982 von der Shell-Gruppe finanziert, die auch ein eigenes Patent angemeldet hat [12]. Das Projekt ist jetzt vollendet. Einige allgemeine Schlußfolgerungen können gezogen werden:

Abb. 8. Vergleich der gemessenen und der berechneten CO-Umsätze.

- Im Labor-Maßstab erwies sich das Prinzip der Gas/Feststoff/Feststoff-Rieselströmung zur Methanol-Synthese als sehr erfolgreich.
- Weitere Forschungen im größeren Maßstab sind notwendig, um die Anwendbarkeit des beschriebenen Reaktors zur Durchführung von Gleichgewichtsreaktionen zu demonstrieren.
- Bei entsprechender (für die Niederlande einzigartiger) Ausrüstung, wie z. B. im Hochdrucklabor der TH Twente, ist es auch für eine universitäre Forschungsgruppe immer noch möglich, grundlegende neue Erkenntnisse für klassische industrielle Prozesse beizutragen.

Die Autoren möchten der Technischen Hochschule Twente und der Shell-Gruppe für die Unterstützung in den letzten sechs Jahren sowie für die finanzielle Förderung danken und auch der BASF, die den Katalysator zur Verfügung stellte.

Eingegangen am 5. Juni 1986 [B 5319]

Literatur

- [1] Supp, E.: Hydrocarbon Process. 60 (1981) Nr. 3, S. 71.
- [2] Westerterp, K. R.; Kuczyński, M.: Chem. Eng. Sci., akzeptiert (1986).
- [3] Französ. Pat. No. 978.287 (1948), Directie van de Staatsmijnen, Limburg.
- [4] Französ. Pat. No. 1.469.109 (1965), Compagnie de Saint-Gobain.
- [5] Roes, A. W. M.; van Swaaij, W. P. M.: Chem. Eng. J. 17 (1979) S. 81; 18 (1979) S. 13; S. 29.
- [6] van Swaaij, W. P. M.; Verver, A. B., in: Proceedings 16th ICHMT Symposium Heat and Mass Transfer in Fixed and Fluidized Beds, Dubrovnik, Sept. 3–7, 1984, Springer, Berlin 1986.
- [7] Seyfert, W.; Luft, G.: Chem.-Ing.-Tech. 57 (1985) S. 482.
- [8] Kuczyński, M.; Browne, W. I.; Fontein, H. J.; Westerterp, K. R.: Chem. Eng. Process., eingereicht (1986).
- [9] Kuczyński, M.; Ooteghem, A. van; Westerterp, K. R.: Colloid Polym. Sci. 264 (1986) S. 362.
- [10] Westerterp, K. R.; Kuczyński, M.: Chem. Eng. Sci., akzeptiert (1986).
- [11] Kuczyński, M.; Oyevaar, M. H.; Pieters, R. T.; Westerterp, K. R.: Chem. Eng. Sci., akzeptiert (1986).
- [12] Brit. Patentanmeldung Nr. 85 24 025, 30. Sept. 1985.