Forschung Wissenschaft

Nutzen und Grenzen der Anwendung kinetischer Modelle für die Reaktorberechnung, dargestellt am Beispiel des Hochdruck-Polyäthylen-Verfahrens *

Von Hans Thies **

Technische Hochschule Darmstadt, BRD

Summary

The design of a reactor for complex reactions by means of the generally adapted balances of mass, energy and momentum is only possible if the reaction mechanism can be described by a kinetic model.

For this the polymerization of ethylene under high pressure is a characteristic example. The reaction could be described by the well known simple model of the radical polymerization comprising the reaction steps initiation, propagation and termination. It was necessary to determine the degree of the ethylene conversion in industrial reactors with sufficient accuracy. Without erecting a pilot plant, a factory of 24.000 t/y capacity and 100 million DM investment could be designed and built.

The applicational proporties of the polymerisate depend on the molecular weight distribution and the branching of the molecules. In order to determine these structural values the model had to be extended to eight kinds of reactions. The mathematical solution was difficult and lengthy, but absolutely justified.

Only by changing the reaction conditions according to time and location, the limits of mathematical and experimental possibilities were reached.

The high pressure polymerization of ethylene is one of the big modern processes whose development can be followed and calculated in all its manifold steps. In order to illustrate these relationships, the origin of the fundamental idea from the p-V-T-experiments of the Van der Waals-Institute, the accidental discovery of the high pressure polymerization, the first intuitive conceptions of the reactor, the later kinetic laboratory experiments, the exact reactor design, the transfer of the enormous reaction heat, the total construction of the process and the presently reached reactor capacity of 100.000 t/y are described.

1. Der Gegensatz zwischen konventioneller Reaktionskinetik und Modellrechnung

Bekanntlich beruht jede Reaktorberechnung auf der experimentellen Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Messung des chemischen Umsatzes nach der Zeit. Die Interpretation dieser Messungen wird bei komplexem Reaktionsgeschehen, wo Parallel- und Folgereaktionen in undurchsichtiger Weise ineinandergreifen, sehr erschwert. Der einzige Ausweg ist, den Reaktionsmechanismus durch ein kinetisches Modell zu beschreiben, d.h. ein System von theoretisch wahrscheinlichen Reaktionsgleichungen aufzustellen. Diese werden als Geschwindigkeitsgleichungen formuliert. Deren Stoßfaktoren und Aktivierungsenergien werden zuerst aufgrund ähnlicher Reaktionen nach Ermessen angenommen und dann durch optimierende Regression so lange variiert, bis der theoretisch berechnete Umsatz mit dem experimentell gefundenen genügend genau übereinstimmt.

Vor wenig mehr als zehn Jahren wurde die Methode der Modellrechnung noch allgemein angezweifelt. Noch in der kürzlich erschienenen Auflage von Perrys Standardwerk *Chemical Engineers Handbook* heißt es in dem Kapitel über "Scale-up in Practice"[1]: "The published literature on the application of scale-up techniques is in general rather limited in comparison with literature on fundamental studies. The inherently complex nature of the chemical rate processes has made scale-up problems of chemical reactors rather difficult." Erst seit etwa zehn Jahren setzt sich die rechnerische Methodik stärker durch; in allerletzter Zeit ist, wie die große Zahl und Vielfältigkeit der Vorträge auf dem Europäischen Symposium über «Computeranwendung in der Verfahrensentwicklung»[2] zeigt, eine überraschende Beschleunigung eingetreten.

Im folgenden sollen der Nutzen und die Grenzen der Anwendung solcher kinetischer Modelle an einem charakteristischen Beispiel, der Hochdruckpolymerisation des Äthylens, behandelt werden. Die Arbeit liegt im Rahmen der praxisnahen Auffassung der Chemischen Technologie, die K. Schoenemann, Darmstadt, nach dem Zweiten Weltkriege einführte[3]; aktuelle Probleme der Grundlagenforschung ergeben sich am besten aus der sorgfältigen Bearbeitung industrieller Projekte. Die Äthylenpolymerisation ist eines der wenigen Großverfahren, deren Entwicklung vom Ursprung der Idee bis zu der heute erreichten Reaktorkapazität von 100000 t/a rechnerisch zu verfolgen ist. Nach dem Hochdruckverfahren werden etwa drei Viertel der Polyäthylen-Weltproduktion in Höhe von 8 Millionen t/a hergestellt.

* Nach einem Vortrag an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich vom 12. Februar 1974.

** Derzeitige Adresse: Dr. Ing. Hans Thies, c/o Ciba-Geigy AG, CH-4133 Schweizerhalle und ETH, Technisch-Chemisches Laboratorium, CH-8006 Zürich

2. Die empirisch-intuitive Entwicklung des Hochdruck-Polyäthylen-Verfahrens

Die Idee, das Äthylen, den billigsten ungesättigten Kohlenwasserstoff, zu polymerisieren, geht auf reine Grundlagenforschung zurück. Professor Michels vom Van-der-Waals-Institut, Amsterdam, der seine Versuche über die p-V-T-Beziehungen der Gase um 1930 auf Drücke über 1000 at ausdehnte, fand beim Äthylen eine im Vergleich zu anderen Gasen abnorme Abweichung vom idealen Verhalten. Er schloß daraus auf eine Verkürzung der Atomabstände und vermutete, daß diese ihrerseits eine erhöhte Reaktionsfähigkeit bedinge. Die ICI, die daraufhin Umsetzungen von Äthylen mit anderen Reaktanden bei über 1000 at versuchte, fand durch Zufall, daß sich das Äthylen durch die Initiatorwirkung der im Autoklaven verbliebenen Spuren von weniger als 1/100% Sauerstoff polymerisierte. Die BASF erhielt eine Lizenz. Jede der beiden Firmen hat dann einen eigenen Reaktortyp entwickelt, und zwar damals noch ohne reaktionskinetische Berechnung. Die ICI wählte einen kontinuierlich durchflossenen Rührkesselreaktor. Bei der BASF konzipierte Professor H. Hopff in genialer Intuition einen Rohrreaktor (Abb. 1). Beide Reaktortypen haben sich bewährt. Die Entwicklung zur Großtechnik durch schrittweise Vergrößerung der Versuchsapparatur war langwierig; obwohl die Hochdruckkonstruktion von der bei 700 at durchgeführte Kohlehydrierung auf den Polymerisationsdruck von damals 1500 at übertragen werden konnte, dauerte es an die zwanzig Jahre, bis die erste Rohrreaktoranlage für 6000 t/a im Jahre 1955 in Betrieb genommen wurde mit Reaktorkapazitäten von 3000 t/a entsprechend rund 500 kg/h.

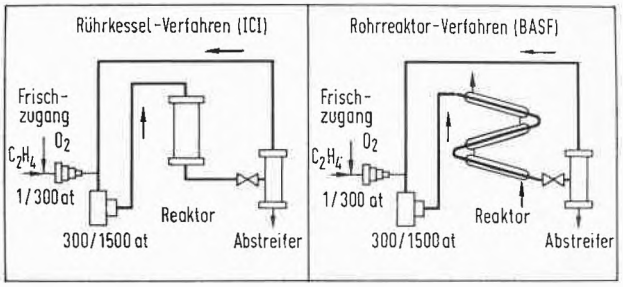

Abb. 1. Die beiden Grundtypen des Hochdruck-Polyäthylen-Reaktors

3. Das einfache Modell der Hochdruckpolymerisation

Die Reaktorberechnung mit Hilfe eines kinetischen Modells wurde erst 1958 erforderlich – bezüglich des Funktionierens des Rohrreaktors liegt also keinerlei Prioritätsfrage vor, nur bezüglich der kinetischen Berechnung. Deren Nutzen erweist sich gerade dadurch, daß K. Schoenemann ohne zahlenmäßige Information über das Verfahren die Projektierung einer Großanlage für 24000 t/a allein aufgrund von Laborversuchen ohne kleintechnische Zwischenstufe durchführen konnte. Es war eine typische Aufgabe des Chemical Engineering, nämlich ein konkretes Problem mit den derzeit verfügbaren Mitteln in einer bestimmten Zeit zu lösen. Als erstes war der chemische Umsatz des Äthylens zu bestimmen, von dem die ganze Gestaltung des Reaktors, die Rohrabmessungen und die Abführung der enormen Reaktionswärme abhängen.

Als einfachstes Modell wurden nach der bekannten Theorie der radikalischen Polymerisation drei Reaktionsschritte angenommen: Kettenstart, Kettenwachstum und Kettenabbruch (Abb. 2). Durch die Startreaktion wird aus Äthylen und dem Initiator Sauerstoff ein Radikal P* mit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_{Start} gebildet. Bei der Wachstumsreaktion verschwindet Äthylen infolge Anlagerung an die aus dem Radikal wachsende Kette. Als Kettenabbruch wurde angenommen, daß zwei wachsende Radikalketten sich durch gegenseitige Absättigung ihrer freien Bindungen zu einem neutralen Polymeren vereinigen.

Startreaktion $$\frac{d[P^*]}{dt} = k_S \cdot [C_2H_4] \cdot [O_2]$$

Wachstumsreaktion $$-\frac{d[C_2H_4]}{dt} = k_W \cdot [C_2H_4] \cdot [P^*]$$

Abbruchsreaktion $$-\frac{d[P^*]}{dt} = k_A \cdot [P^*]^2$$

Bruttoreaktion $$-\frac{d[C_2H_4]}{dt} = k_{Br} \cdot [C_2H_4]^{3/2} \cdot [O_2]^{1/2}$$

Sauerstoffverbrauchsreaktion $$-\frac{d[O_2]}{dt} = k_S \cdot [C_2H_4] \cdot [O_2]$$

Abb. 2. Das einfache Modell der Äthylenpolymerisation

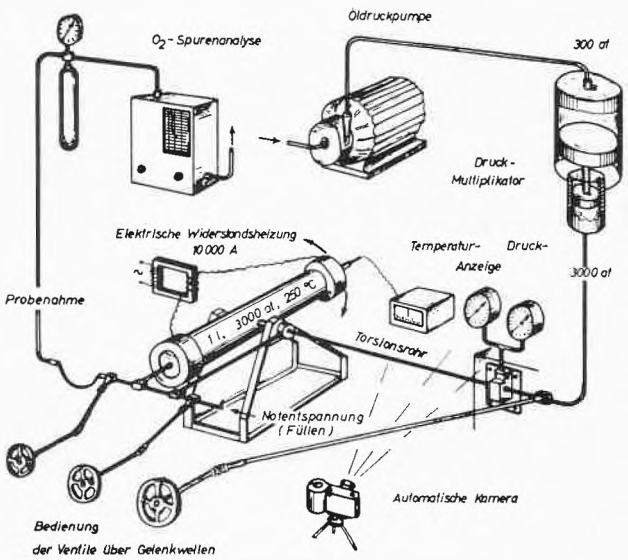

Abb. 3. 3000-at-Schwenkautoklav

Diese drei Reaktionen lassen sich zu einer Gesamt- oder Bruttoreaktion des Äthylenverbrauchs zusammenfassen. Die Sauerstoffverbrauchsreaktion ist identisch mit der Startreaktion. Als erste Anhaltspunkte für die Stoßfaktoren und Aktivierungswärmen dienten andere radikalische Polymerisationsreaktionen[4].

Zur experimentellen Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten dieses Modells wurde, um bei dem hohen Druck von damals 1500 at (heute bis 3500 at) Rührer und Stopfbüchse zu vermeiden, ein diskontinuierlicher Schwenkautoklav improvisiert. In diesem wurde das Gas durch einen beim Schwenken hin und her laufenden Schlitten durchmischt (Abb. 3). Der Autoklav wurde durch einen Druckmultiplikator (bei dem Drucköl von 300 at in dem unteren Zylinder von 1/10 des Querschnitts 3000 at erzeugt) über ein Torsionsrohr gefüllt und durch elektrische Wandwiderstandsheizung schnell aufgeheizt. Der Temperatur- und Druckverlauf wurde mit einer automatischen Kamera von Sekunde zu Sekunde gemessen. Die unmittelbaren Meßdaten sind im oberen Diagramm der Abb. 4 dargestellt. Zu Anfang nimmt der Druck mit steigender Temperatur gleichmäßig zu. Er wird dann (entsprechend dem Sprung) auf die gewünschte Höhe eingestellt. Danach steigen Temperatur und Druck zunächst gleichmäßig weiter an, bis bei 170° (dem senkrechten Strich 1) die stark exotherme Polymerisationsreaktion einsetzt. Die Reaktionswärme steigert die Temperatur auf 300°. Nach 30...60 Sekunden ist die Reaktion infolge Erschöpfung des Sauerstoffs (beim senkrechten Strich 2) beendet.

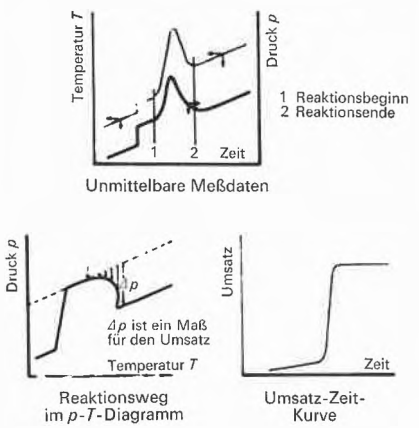

Abb. 4. Umsatzverlauf bei diskontinuierlichen Versuchen

Zur Auswertung dieser Messungen wurde (Abb. 4 unten links) der jeweilige Druck als Ordinate über der (nach dem oberen Diagramm) zur gleichen Zeit gemessenen Temperatur aufgetragen. Diese Druckkurve steigt (nach der sprunghaften Einstellung der Druckhöhe) zunächst gradlinig an (entsprechend der Druck-Temperatur-Zuordnungsgeraden), fällt dann aber bei Einsetzen der Reaktion infolge des Äthylenverbrauchs ab. Der Druckabfall Δp gegenüber der Geraden stellt also ein Maß für den Äthylenumsatz dar. Unten rechts sind dann diese experimentellen Umsätze als Summenkurve über der Reaktionszeit aufgetragen. Die nach dem Modell theoretisch berechnete Umsatzkurve wurde durch Variation der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten an die experimentelle Kurve angepaßt. Insbesondere mußte sich der Endumsatz richtig berechnen, weil sich aus diesem die Reaktionswärme ergibt, die etwa 5 Millionen kcal/m³ Reaktionsraum und Stunde beträgt, was ein Mehrfaches der Feuerraumbelastung eines großen Industriegasbrenners ausmacht und somit in der Großanlage Schwierigkeiten bereitet.

Später wurde die Auswertung der diskontinuierlichen Versuche nicht mehr nach dieser anschaulichen graphischen Methode, sondern einfacher analytisch mit Hilfe der Zustandsfunktionen von Äthylen und Polyäthylen nach der Amagat-Regel durchgeführt[5].

4. Die Berechnung des Umsatzes im technischen Rohrreaktor

Für die Berechnung eines Rohrreaktors sind die drei Bilanzgleichungen für Masse, Energie und Impuls aufzustellen (Abb. 5). Sie müssen für jeden Punkt der

$$\begin{bmatrix}\text{Änderung}\\ \text{pro Zeit-}\\ \text{einheit}\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}\text{Änderung}\\ \text{durch}\\ \text{Zu- und}\\ \text{Abfluß}\end{bmatrix} + \begin{bmatrix}\text{Änderung}\\ \text{durch}\\ \text{Reaktion}\end{bmatrix} + \begin{bmatrix}\text{Änderung}\\ \text{durch Diffusion,}\\ \text{Leitung oder}\\ \text{Reibung}\end{bmatrix}$$

Masse: $$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -u_z \frac{\partial c_i}{\partial z} + r_i + D_z \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2}$$

Energie: $$\varrho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = -\varrho c_p u_z \frac{\partial T}{\partial z} + r_i(-\Delta H_R) - \frac{k_w F(T-T_a)}{V}$$

Impuls: $$\frac{\partial(\varrho u)_z}{\partial t} = -u_z \frac{\partial(\varrho u)_z}{\partial z} - \frac{\partial p}{\partial z} + \mu\left(\frac{\partial^2 u_z}{\partial z^2}\right) + \varrho g$$

Abb. 5. Die drei Bilanzgleichungen des Rohrreaktors

Reaktorlänge erfüllt sein und beschreiben so (in ihrer Verknüpfung) das ganze Reaktionsgeschehen mit allen Reaktionsdaten wie Konzentration, Temperatur, Druck und Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Reaktorlänge. Die Änderung der Masse (pro Volumen und Zeiteinheit) umfaßt neben dem Zu- und Abfluß als wichtigsten Term die Reaktionsgeschwindigkeit r des Reaktanden i. Die Änderung der Energie (pro Volumen und Zeiteinheit), ausgedrückt durch das Produkt der Dichte ϱ, der spezifischen Wärme c_p und der zeitlichen Temperaturänderung $\frac{\partial T}{\partial t}$, enthält die Terme für den

Wärmezu- und -abfluß, für die Reaktionswärme ΔH_R und für den Wärmeaustausch durch Aufheizung bzw. Kühlung des Reaktionsgemisches. Die Impulsänderung wurde durch den Strömungswiderstand ausgedrückt. Die numerische Integration der drei Gleichungen über der Rohrlänge ermöglichte, den Einfluß der Reaktionsfaktoren beim Rohrreaktor vorauszuberechnen (Abb. 6).

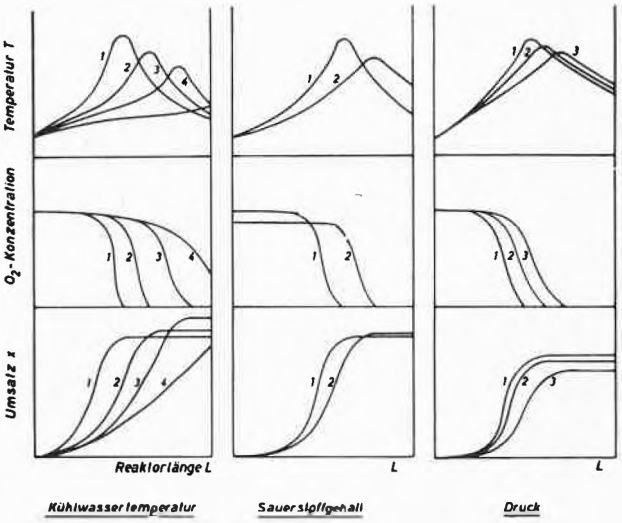

Abb. 6. Der Einfluß der wichtigsten Reaktionsfaktoren auf den Umsatz

In den Diagrammen stellt die Ordinate in der obersten Reihe die Temperatur, in der mittleren Reihe die Sauerstoffkonzentration und in der unteren Reihe den Äthylenumsatz dar. Die Abszisse ist jeweils die Rohrlänge. Nach der linken Längsspalte bewirkt eine verstärkte Kühlung (verstärkt von Kurve 1 bis 4), eine Senkung und einen langsameren Anstieg der Reaktionstemperatur, also eine Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit. Durch verstärkte Kühlung setzt auch der Verbrauch des Sauerstoffs – siehe mittleres Diagramm links – später ein. Infolgedessen wird der Äthylenendumsatz – unteres Diagramm links – gesteigert. Eine Verminderung des Sauerstoffgehalts – mittlere Längsspalte von 1 nach 2 – und eine Senkung des Drucks – rechte Längsspalte – wirken ebenfalls dämpfend.

Da alle Konstruktionselemente der Apparatur, wie Kompressoren, Rohre, Ventile usw., von der Kohlehydrierung her für Drücke bis zu 700 at bekannt waren, konnte ein 1500-at-Rohrreaktor für eine Kapazität von 3000 t/a berechnet werden (Abb. 7). Dies erfolgte durch simultane Lösung der drei Bilanzgleichungen der Abb. 5, in die die nach der Empfehlung des Herstellers Mannesmann vorgegebenen Abmessungen des Reaktorrohres ($d_i = 34$ mm, $d_a = 72$ mm, also $s = 19$ mm) sowie der Äthylendurchsatz, die Sauerstoffanfangskonzentration, der Druck und die aus der Reaktionsgeschwindigkeit, der Reaktionswärme und der Abkühlung sich ergebende Temperatur eingesetzt wurden. Der Reaktionsverlauf längs des Rohres wurde (schrittweise vorgehend) für kleine Abschnitte von 1/2 bis 1 m Länge berechnet, wozu der damals größte in Europa verfügbare Digitalrechner in Paris erforderlich war. So ergab sich, wie die Kurvenverläufe in Abb. 6 zeigen, eine Rohrlänge von 500 m. Die Reaktionstemperatur stieg von 170° auf 300° an. Die Kühlung erfolgte, um Polyäthylenabscheidung an der Rohrinnenwand zu verhüten, durch Wasser von 210° in einem Kühlmantel, der für die 20 at Wasserdampfdruck für 100 at ausgelegt werden mußte.

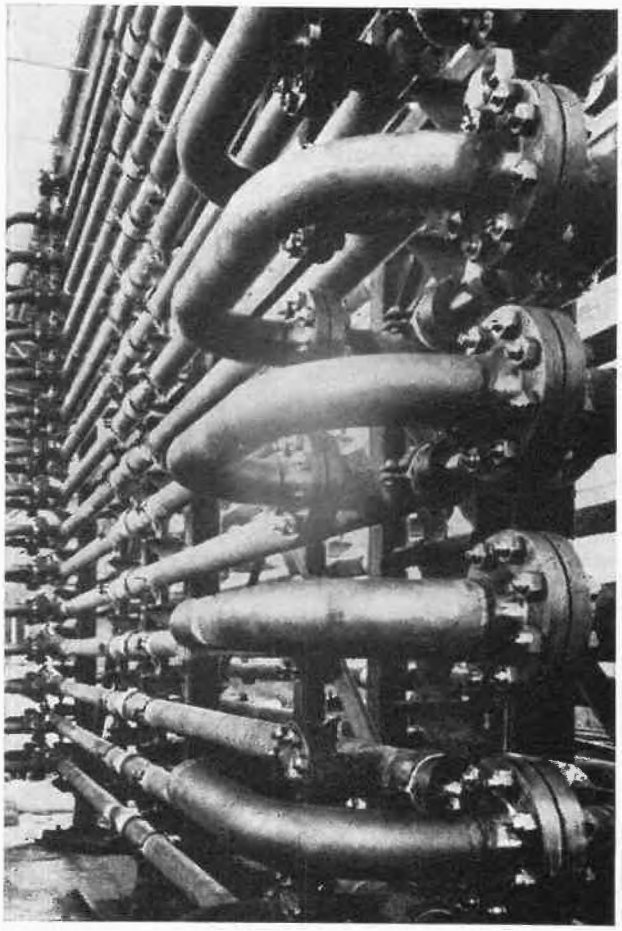

Abb. 7. Technischer Hochdruck-Polyäthylen-Rohrreaktor

Die ganze Vorprojektierung für eine 24000-t/a-Anlage wurde mit drei Doktoranden binnen eines Jahres durchgeführt (Abb. 8). Sie umfaßte die Äthylengasreinigung und -tieftemperaturzerlegung bei −180° sowie die in

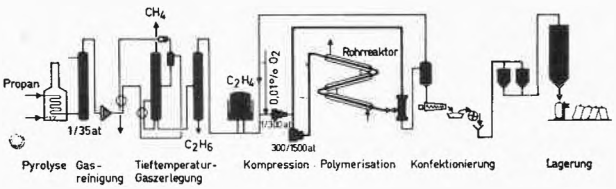

Abb. 8. Schema der Gesamtanlage

10 parallelen Strängen ausgeführte Polymerisationsapparatur. Diese bestand aus der Kompression in zwei Stufen auf 300 at und auf 1500 at (heute 3000 at), dem Rohrreaktor, der Abscheidung des gebildeten Polyäthylens durch Entspannung des Reaktionsgemisches auf 300 at, der Rückführung von 80 bis 85% nichtumgesetzten Äthylens zur Kompression sowie der Konfektionierung. Diese ausführliche Darstellung soll zeigen, daß es mit Hilfe der Modellrechnung möglich ist, aufgrund einfacher Laborversuche *ohne Pilot-Plant* eine große Fabrikationsanlage zu projektieren (Abb. 9). Die danach gebaute Anlage hat alle Garantien erfüllt und wurde mehrmals nachbestellt.

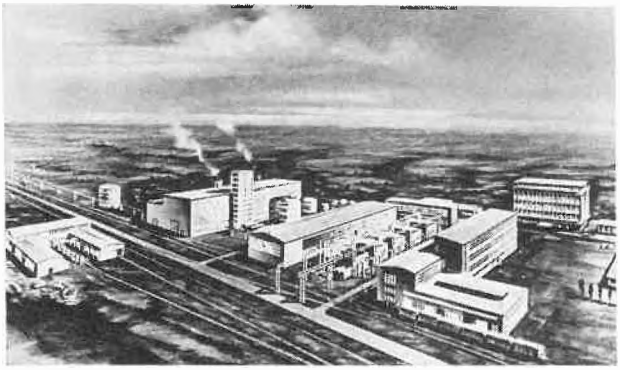

Abb. 9. Schaubild der projektierten Hochdruck-Polyäthylen-Gesamtanlage, 24000 t/a

Es ist für die schwierige Durchsetzung neuer Methoden bezeichnend, daß, als Professor Schoenemann die Reaktorberechnung mit Modellen 1962 als Generalthema für das Amsterdamer Symposium 1964 vorschlug, die Anwendbarkeit eines solchen Modells von der sehr kompetenten Arbeitskommission als völlig unbrauchbar abgelehnt wurde. Zehn Jahre später sind diese Arbeiten in Perrys Standardwerk als richtungweisend für die Reaktionstechnik aufgenommen worden.

Die technische Entwicklung während der letzten Jahre ist durch die Steigerung der Reaktorkapazität bis auf 100000 t/a und des Druckes bis auf 3000 at gekennzeichnet. Dadurch wird eine erhebliche Steigerung des Endumsatzes bis zu 20% des Durchsatzes erzielt. Für eine Produktion von $\frac{100000\ \text{t/a}}{7200\ \text{h/a}} = 14\ \text{t/h}$ ist ein Äthylendurchsatz von $14\ \text{t/h} \cdot \frac{100\%}{20\%} = 70\ \text{t/h}$ erforderlich. Die Kompression von 300 auf 2500 at erfolgt mit zweistufigen Kompressoren. Die Basler Maschinenfabrik Burckhardt baut einen sehr eleganten Typ, bei dem 8 paarweise gegenüberliegende Kompressoren auf einer gemeinsamen Kurbelwelle angeordnet sind bei einer Gesamtlänge von 9 bis 10 m (Abb. 10). Für den Reaktor werden Rohre von Außen- zu Innendurchmesser $d_a/d_i = \frac{170}{70} = 2{,}4$ mit einer Wandstärke von 50 mm hergestellt. Die Gesamtlänge beträgt bis zu 1000 m. Infolge des ungünstigen Verhältnisses von wärmebildendem Rohrinhalt zur wärmeabführenden Rohrwand ist nur ein geringer Teil der Reaktionswärme durch Kühlung abzuführen. Vielmehr wird die Temperatur durch mehrfache Einspeisung von sauerstoffhaltigem Kaltäthylen gesenkt (Abb. 11). Dabei treten unmittelbar nach einer Einspeisung und vor der nächsten Einspeisung sehr unterschiedliche Polymerisationsbedingungen auf, deren Auswirkung auf den Umsatz (sowie die später zu behandelnde Struktur und Qualität des Polymerisates) nur mit Hilfe des kinetischen Modells zu berechnen ist.

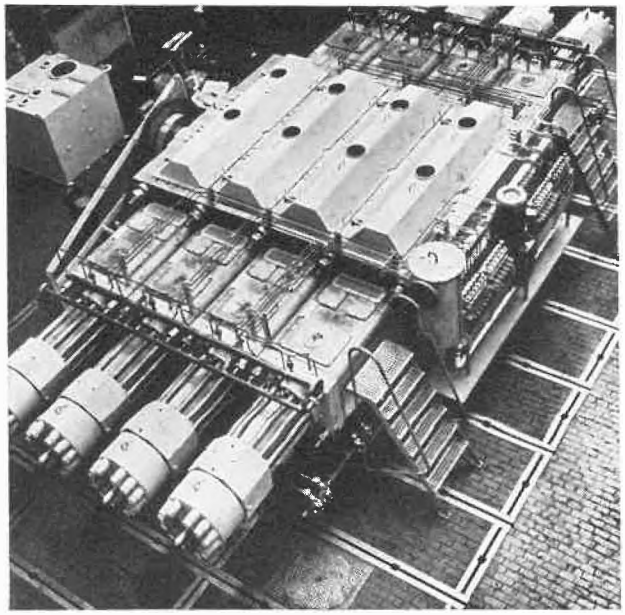

Abb. 10. Zweistufiger Äthylen-Hochdruck-Kompressor für 70 t/h (300/2500 at)

Alle bisherigen Modellrechnungen für den Rohrreaktor sind unter der Annahme stationärer Reaktionsbedingungen durchgeführt. Aber im Betrieb bildet sich an der Rohrinnenwand ein Polymerisatbelag, der den Wärmedurchgang erschwert. Dieser muß daher in Abständen von etwa einer Minute durch kurzzeitige Entspannungsstöße unter Absenkung des Druckes um mehrere hundert Atmosphären losgerissen werden. Dabei wird ein großer Teil des Rohrinhalts plötzlich in den Polyäthylenabscheider ausgestoßen. Diese empirisch entwickelte Fahrweise stellt das denkbar eigenartigste Verfahren dar, zumal wenn man es mit dem kontinuierlichen Rührkesselverfahren vergleicht. Die Qualität der Produkte ist schwer zu beherrschen. Aber es gibt Firmen, die vom Rührkessel zum Rohrreaktor übergehen, und umgekehrt. Auch für diese schwierigen Verhältnisse erweist sich das kinetische Modell als nützlich. Die drei Bilanzgleichungen waren nun als partielle Differentialgleichun-

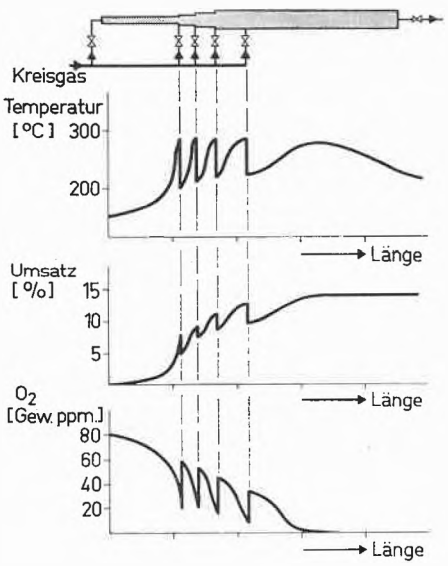

Abb. 11. Reaktionsverlauf bei Kaltgaseinspritzung

gen zu lösen. Diese Rechnung ist sehr aufwendig, weil sich mit der Absenkung des Druckes die Reaktionstemperatur verändert und das Reaktionsgemisch sich an heißere bzw. kältere Stellen des Rohres verschiebt. Alle Eingangsgrößen des Systems ändern sich also ständig; die numerische Lösung der gekoppelten partiellen Differentialgleichungen bereitet große Schwierigkeiten. Die Ergebnisse der Rechnung werden an den Meßdaten eines technischen Rohrreaktors kontrolliert.

5. Die Verhältnisse im technischen Rührkesselreaktor

Der technische Rührkesselreaktor muß für die hohen Drücke aus Gründen der Festigkeit als schlanker Zylinder gebaut werden. Für 2500 at Betriebsdruck können aus Stahlband gewickelte Behälter bis zu einem Innendurchmesser von 450 mm hergestellt werden, wobei die Wandstärke 380 mm und der Außendurchmesser 1200 mm betragen muß. Für eine Kapazität von 100000 t/a Polyäthylen ist dann eine Reaktorhöhe von 9 m erforderlich. Der Rührkessel wird zweckmäßig nicht mehr durch einen schweren Deckel verschlossen, sondern durch einen vom Innendruck gegen einen Dichtungsring angepreßten Konus (Abb. 12). Der Motor soll neuerdings außen gelagert und die Rührerwelle durch eine Labyrinthdichtung geführt werden. Das Frischgas wird kalt in die intensiv durchmischte Reaktionsmasse eingespeist, so daß das große Aufheizintervall von 40° Eintrittstemperatur bis 290° Reaktionstemperatur zur Aufnahme der Reaktionswärme zur Verfügung steht. Beispielsweise beträgt die Reaktionswärme bei einer Produktionshöhe von 100000 t/a entsprechend 14 t/h

$$\dot{Q}_R = 14000 \text{ kg/h} \cdot 850 \text{ kcal/kg} = 12 \text{ Millionen kcal/h}.$$

Diese wird gerade von der Aufheizwärme aufgenommen, die sich für den bei angenommenen 20% Umsatz erforderlichen Äthylendurchsatz von 14000 kg/h $\cdot \frac{100\%}{20\%}$ = 70000 kg/h, zu

$$\dot{Q}_A = 70000 \text{ kg/h} \cdot 0{,}7 \text{ kcal/kg} \cdot \text{grd } (290 - 40) \text{ grd} = 12 \text{ Millionen kcal/h}$$

berechnet. Die Wärmeabführung durch Mantelkühlung ist unwesentlich. Um einen vorgegebenen Umsatzgrad am Reaktorausgang zu erreichen, kann die Reaktionstemperatur mittels der Material- und Energiebilanz durch die Temperatur des Frischzugangs vorausberechnet werden. Infolge der Längserstreckung des Rührkessels liegt keine ideale Durchmischung vor.

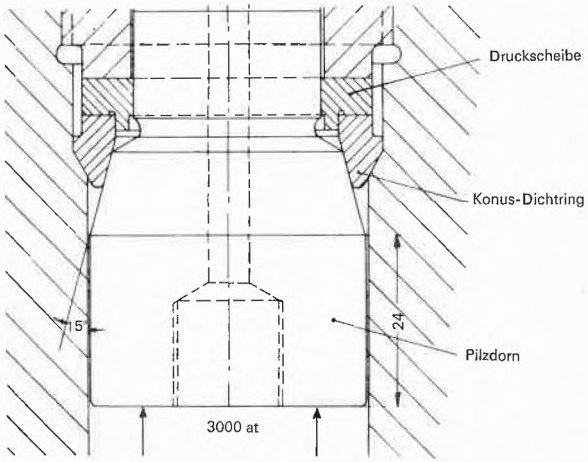

Abb. 12. Autoklavenverschluß durch selbsttätig angepreßten Innenkonus

Daher wird das Verweilzeitverhalten und somit der Umsatz zweckmäßig rechnerisch durch eine Rührkesselkaskade simuliert. In der Praxis sind diese Verhältnisse empirisch entwickelt worden und werden streng geheim gehalten. Die Modellrechnung macht aber die obigen Zusammenhänge durchaus verständlich.

6. Das komplizierte Modell für die Struktur des Hochdruckpolyäthylens

Mit dem einfachen Modell konnte zwar der Umsatz des Äthylens und damit die Gestaltung von Großanlagen vorausberechnet werden, aber es war keine Aussage über die Eigenschaften des Polymerisats, wie Dichte, Schmelzviskosität, Zugfestigkeit und dergleichen, möglich. Dies war jedoch wichtig, weil diese Eigenschaften durch die Reaktionsbedingungen weitgehend variiert und den verschiedenen Verwendungszwecken, wie Spritzen und Walzen, angepaßt werden können.

Von den genannten Eigenschaften des Polymerisats war bereits aus der Anwendungstechnik bekannt, daß sie auf zwei Grundcharakteristika der Struktur beruhen: der Molekulargewichtsverteilung und der Verzweigung der

Moleküle. Die Molekulargewichtsverteilung wird bekanntlich durch Gelchromatographie bestimmt. Die Verzweigung (in lange und kurze Seitenketten) wird durch die Anzahl der charakteristischen Endgruppen, z.B. der Methylgruppen, mittels Ultrarotspektroskopie ermittelt.

Um die Abhängigkeit dieser Strukturcharakteristika von den Reaktionsbedingungen zu erfassen, mußte ein erweitertes kinetisches Modell postuliert werden, das auch die betreffenden Teilreaktionen umfaßt. Als solche wurden die in der Literatur vielfach diskutierten Reaktionsarten ausgewählt[6].

1. Kettenstart (wie oben besprochen).
2. Kettenwachstum durch Äthylenanlagerung.
3. Übertragung der freien Bindung einer wachsenden Kette (kurz Radikalübertragung genannt) auf monomeres Äthylen. Die wachsende Kette wird dadurch zu einem neutralen Polymeren, das Äthylen aber zu einem Radikal, das weiterwächst. Dadurch wird die mittlere Kettenlänge des Polymerisats begrenzt.
4. Radikalübertragung auf Polymerketten, wodurch aus diesen Radikale entstehen, die zu langen Seitenketten weiterwachsen.
5. Intramolekulare Radikalumlagerung auf ein nur wenige Glieder zurückliegendes C-Atom der gleichen Kette. An diesem geht nun das Wachstum weiter, so daß die wenigen überbrückten Glieder eine kurze Seitenkette bilden.
6. Radikaldepolymerisation, durch die kürzere Ketten entstehen. Trifunktionelle C-Atome bilden für die Struktur charakteristische Vinylidengruppen.
7. Kettenabbruch durch Disproportionierung zweier wachsender Radikalketten zu einem gesättigten und einem ungesättigten Polymeren.
8. Kettenabbruch durch Kombination, das ist die gegenseitige Absättigung zweier Radikalketten.

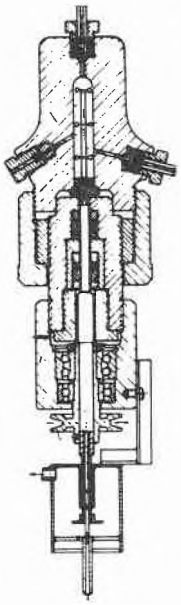

Abb. 13. Rührkessel-Laborreaktor

Bei einer mittleren Kettenlänge von beispielsweise 500 Monomereinheiten ergibt sich bei einem Molekulargewicht für Äthylen = 28 im Zahlenmittel ein Molekulargewicht von 14000 (g/Mol).

Alle diese 8 Reaktionsarten verlaufen gleichzeitig und durcheinander; es ist also ein höchst komplexer Vorgang zu erfassen, bei dem *jede* der 8 Reaktionsarten von der Initiatorkonzentration, der Temperatur und dem Druck in *jeweils* verschiedener Weise abhängig ist.

7. Die kontinuierlichen Rührkesselversuche zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeiten

Die Reaktionsgeschwindigkeiten dieser 8 Reaktionsarten wurden durch Versuche bestimmt. Der Hauptgesichtspunkt dafür war, daß das zu erwartende komplizierte Gleichungssystem nur zu lösen sein würde, wenn es in Form einfacher, d.h. algebraischer Geschwindigkeitsgleichungen vorliegt. Algebraische Geschwindigkeitsgleichungen sind nur für Umsetzungen im kontinuierlichen Rührkesselreaktor aufzustellen, weil dort Druck, Temperatur und Konzentrationen zeitlich und örtlich konstant sind. Wegen der Gefährlichkeit und der Kosten solcher Versuche wurde ein Rührkessel von nur 8 cm³ Inhalt gewählt (Abb. 13). Abb. 14 soll nur zeigen, daß die Gesamtapparatur doch ziemlich kompliziert ist.

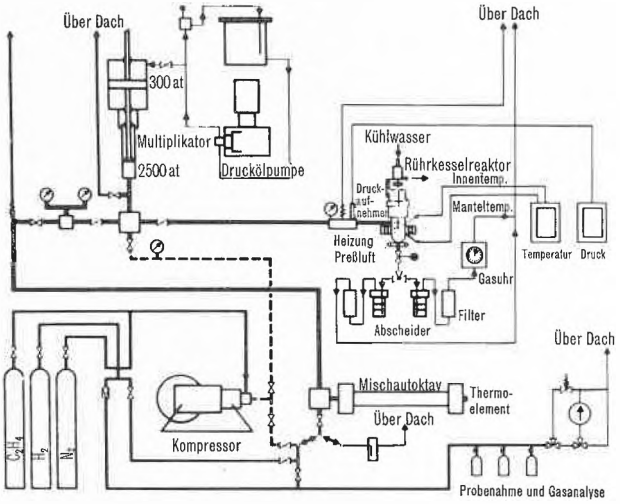

Abb. 14. Kontinuierliche Rührkessel-Gesamtapparatur

Ideale Durchmischung und stationäre Bedingungen ließen sich gut einhalten (Abb. 15)[7].

Die erhaltenen Polymerisate weisen eine stark asymmetrische Molekulargewichtsverteilungskurve auf, die nach den höheren Molekulargewichten weit ausgedehnt ist; in Abb. 16 ist sie aber zur besseren Darstellung logarithmisch zusammengezogen; dazu ist die Summenkurve gezeichnet.

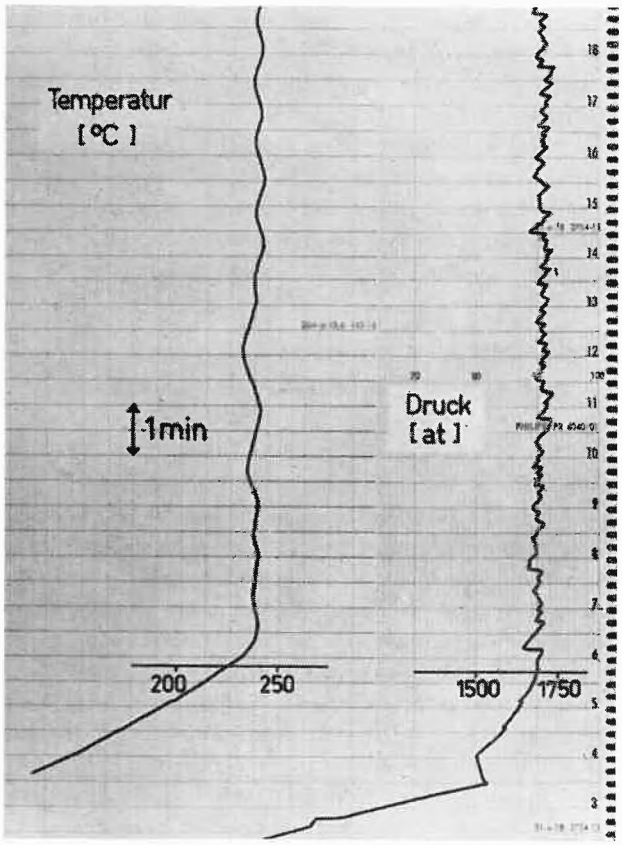

Abb. 15. Stationäre Reaktionsbedingungen der kontinuierlichen Rührkesselversuche

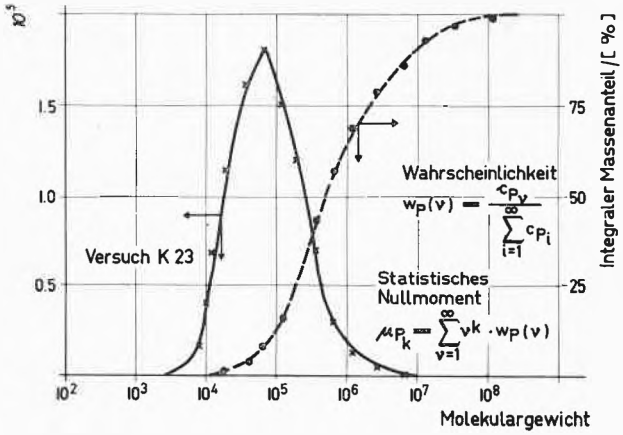

Abb. 16. Molekulargewichtsverteilung des Hochdruckpolyäthylens

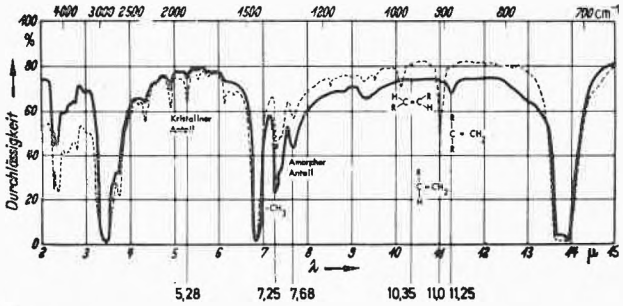

Abb. 17. Infrarotspektren von Polyäthylen
— Hochdruck, – – – Niederdruck

Aus den Infrarotspektren der Polymerisate (Abb. 17) wurden die die Kurzkettenverzweigung bestimmenden Methylgruppen sowie die charakteristischen Doppelbindungen erhalten. Die Zahl der langen Seitenketten ergab sich nach der Methode von Drott[8] aus der Molekulargewichtsverteilung und der Grenzviskosität des Gesamtpolymerisats.

8. Die Berechnung der Strukturcharakteristika

a) *Die grundsätzliche Lösung*

Für eine Voraussage über die Struktur des Polymerisats mußte also die Zahl sämtlicher entstandener Polymere von bestimmter Größe und dazu noch die Zahl der Lang- und Kurzketten mit dem Modell berechnet werden. Die Überlegung ging davon aus, daß sämtliche Komponenten des Reaktionsgemisches – also neben dem Äthylen auch der Sauerstoff sowie alle Radikale und Polymere der verschiedensten Molekulargewichte mit ihren charakteristischen Gruppen – durch die obengenannten 8 Reaktionsarten miteinander verknüpft sind. Um die Zusammensetzung des Polymerisats vorauszuberechnen, mußten die Bilanzgleichungen für die Bildung und den Verbrauch jeder der Komponenten aufgestellt werden.

b) *Die Einzelbilanzgleichungen*

Für diese umfangreiche Arbeit kann hier nur ein einziges Beispiel angegeben werden, nämlich die Gleichung für die Bildung eines Polymeren P von der bestimmten Kettenlänge ν (Abb. 18).

$$\frac{q}{V} \cdot (c_i - c_{i_0}) = \sum_{j=1}^{m} r_{ij} \,.$$

$$\frac{1}{\tau} \cdot c_{P\nu} = k_{ÜM} \cdot c_M \cdot c_{R\nu} + k_{ÜP} \left(c_{R\nu} \sum_{i=1}^{\infty} c_{Pi} - c_{P\nu} \sum_{i=1}^{\infty} c_{Ri} \right) + 2 k_D \cdot c_{R\nu} \cdot \sum_{i=1}^{\infty} c_{Ri} + k_K \sum_{i=1}^{\nu-1} c_{Ri} \cdot c_{R(\nu-i)} \,.$$

Abb. 18. Die Polymer-Einzelbilanz für den Rührkesselreaktor

Die in der Summe der Umsetzungen enthaltenen Reaktionsterme beschreiben

1. die Bildung des Polymeren Pν durch Übertragung der freien Bindung eines Radikals Rν auf ein Monomeres M (mit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten $k_{ÜM}$), wodurch das Radikal Rν zu dem hier betrachteten Polymeren Pν wird,

2. die analoge Übertragung der freien Bindung des Radikals Rν auf beliebige Polymere P_i,
3. den Kettenabbruch durch Disproportionierung zweier Radikale,
4. den Kettenabbruch durch Kombination zweier Radikale.

Die Bildung von Pν durch Radikaldepolymerisation konnte hier noch nicht aufgenommen werden, weil sie nicht der bestimmten Kettenlänge ν zugeordnet werden kann.

Durch solche Materialbilanzen, die für die verschiedenen Komponenten des Reaktionsgemisches und außerdem für die charakteristischen Methyl-, Vinyliden- und anderen Gruppen aufgestellt wurden, sind die postulierten 8 Reaktionsarten miteinander verknüpft; somit beschreibt das ganze System der Einzelmaterialbilanzen die Bildung einer bestimmten Polymerstruktur.

c) *Die Molekulargewichtsverteilung*

Bisher ist nur die Bildung der im Polymerisat enthaltenen Menge einer einzigen Kettenlänge abgeleitet worden. Um nun die Verteilung der Polymere für *sämtliche* vorkommenden Kettenlängen von formal 1 bis ∞ zu berechnen, wurden die unendlich vielen *Einzel*bilanzen zu einer Polymer*summen*bilanz zusammengefaßt. Es ist eine statistische Methode, die auf die Aufstellung komplexer Fourier-Reihen hinausläuft (Abb. 19), so daß in einigen wenigen Bilanzgleichungen der gesamte Informationsgehalt der Molekulargewichtsverteilung enthalten ist[9]. Die Ableitung ist viel zu abstrakt, als daß hier näher darauf eingegangen werden kann.

Polymer-Einzelbilanz erweitert mit dem Faktor exp ($j\nu x$)

$$\frac{1}{\tau}\cdot w_P(\nu)\cdot e^{j\nu x} = \left\{ \frac{k_{UM}\cdot c_M \sum_{i=1}^{\infty} c_{Ri}}{\sum_{i=1}^{\infty} c_{Pi}} \cdot w_R(\nu) + k_{UP}\sum_{i=1}^{\infty} c_{Ri}\left[w_R(\nu) - w_P(\nu)\right] + \frac{2k_D\left(\sum_{i=1}^{\infty} c_{Ri}\right)^2}{\sum_{i=1}^{\infty} c_{Pi}} w_R(\nu) + \frac{k_K\left(\sum_{i=1}^{\infty} c_{Ri}\right)^2}{\sum_{i=1}^{\infty} c_{Pi}} \cdot \sum_{i=1}^{\nu-1} w_R(i)\cdot w_R(\nu-i) \right\} e^{j\nu x}$$

Molekulargewichtsverteilung ausgedrückt durch Fourier-Reihen

$$F_P = \sum_{\nu=1}^{\infty} e^{j\nu x}\, w_P(\nu)$$

Summen-Bilanz der Polymer-Bildung

$$\frac{1}{k_K}\left(\frac{k_{UM}\cdot c_M}{\sum c_{Ri}} + \frac{k_{UP}\sum c_{Pi}}{\sum c_{Ri}} + 2k_D\right)\cdot\left(F_R - F_P\right) + F_R^2 - F_P = 0$$

Gleichung der statistischen Nullmomente

$$c_2\left(\mu_{R_k} - \mu_{P_k}\right) + \sum_{m=0}^{k}\binom{k}{m}\mu_{R_m}\cdot\mu_{R_{(k-m)}} - \mu_{P_k} = 0$$

Abb. 19. Die Berechnung der Molekulargewichtsverteilung der Rührkessselpolymerisate

d) *Die Molekülverzweigung*

Die Kurzkettenverzweigung, die das zweite Grundcharakteristikum der Struktur darstellt, ist beim Hochdruckpolyäthylen im Gegensatz zum Niederdruckpolyäthylen besonders stark ausgeprägt. Durch die intramolekulare Radikalübertragung werden (wie schon gesagt) kurze Seitenketten gebildet, welche Dichte, Kristallinität, spezifische Wärme und Dielektrizitätskonstante beeinflussen. Die Radikalübertragung auf ein Polymeres führt zur Langkettenverzweigung, durch welche die Schmelzviskosität und die Zugfestigkeit bestimmt werden.

Zahl der langen Seitenketten (α)

$$\frac{q}{V}(\alpha + K\varepsilon)\sum_{i=1}^{\infty} c_{P_i} = k_{UP}\cdot\sum_{i=1}^{\infty} c_{P_i}\cdot\sum_{i=1}^{\infty} c_{R_i}$$

Methylgruppen (β)

$$\frac{q}{V}\beta\sum_{i=1}^{\infty} c_{P_i} = k_{UM}\cdot c_M\sum_{i=1}^{\infty} c_{R_i} + K\left(k_{UR} + k_{UP}\sum_{i=1}^{\infty} c_{P_i} + k_D\sum_{i=1}^{\infty} c_{R_i}\right)\sum_{i=1}^{\infty} c_{R_i}$$

Vinyl-Gruppen (γ) und mittelständige Doppelbindungen (δ)

$$\frac{q}{V}(\gamma + \delta)\sum_{i=1}^{\infty} c_{P_i} = k_{UM}\cdot c_M\cdot\sum_{i=1}^{\infty} c_{R_i} + k_D\left(\sum_{i=1}^{\infty} c_{R_i}\right)^2$$

Vinyliden-Gruppen (ε)

$$\frac{q}{V}\varepsilon\sum_{i=1}^{\infty} c_{P_i} = k_{DP}(1-K)\frac{\alpha + \beta + \gamma - 2}{2\bar{\nu} - (\alpha + \beta + \gamma + 5\varepsilon)}\sum_{i=1}^{\infty} c_{R_i}$$

Abb. 20. Die Berechnung der Molekülverzweigung der Rührkesselpolymerisate

Um nun die Verzweigung aus den verschiedenen analysierten strukturellen Gruppen zu bestimmen, wurden (in ähnlicher Weise wie oben bei der Bildung des Polymeren Pν) entsprechende Bilanzgleichungen aufgestellt (Abb. 20).

9. Die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten

Durch das umfassende Bilanzsystem ist das Zusammenwirken der 8 postulierten Reaktionsarten bei der Bildung einer bestimmten Struktur des Polymerisats beschrieben. Nun mußten die unbekannten Geschwindigkeitskonstanten aus den Versuchsdaten des kontinuierlichen Rührkessels numerisch berechnet werden. In den oben angeführten Reaktionstermen der Bilanzgleichungen treten die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten als Unbekannte auf; die Konzentrationen und Verweilzeiten, Temperaturen und Drücke sind aus den Versuchen bekannt. Für jeden der Labor-Rührkessel-Versuche wurden die insgesamt 16 Bilanzgleichungen des System nach diesen Unbekannten durch Substitution aufgelöst. Die Zahl der Bilanzgleichungen verminderte sich später durch die laufende Verbesserung des Modells.

Die Auftragung ln-k–1/T-Werte (Abb. 21) zeigte eine befriedigende Anpassung an die Arrhenius-Gerade. Die daraus abgelesenen Stoßfaktoren und Aktivierungsenergien stellten gute Schätzwerte für die abschließende optimierende Regression sämtlicher Parameter des Modells dar, in die auch noch der Reaktionsdruck und die Viskosität des Reaktionsgemisches einbezogen wurden.

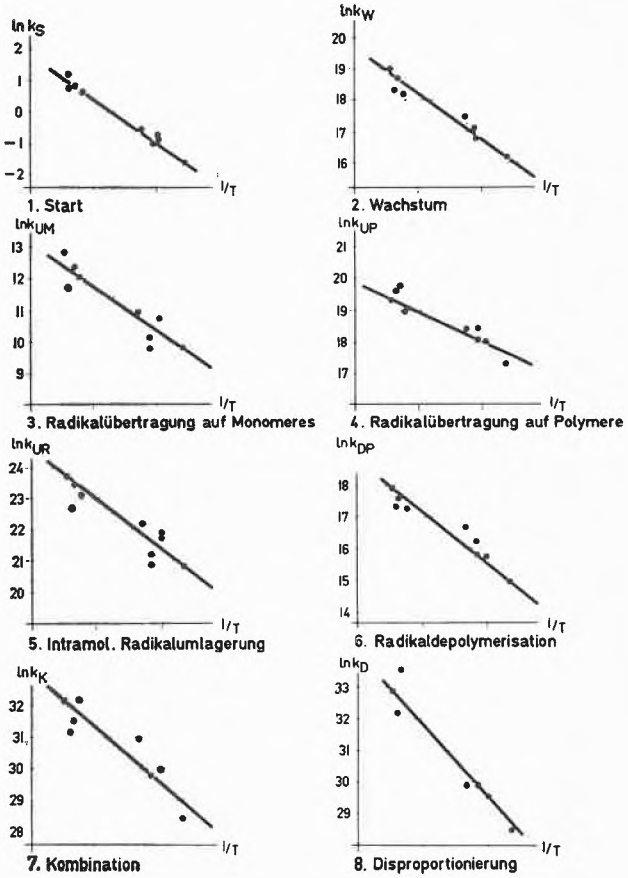

Abb. 21. Arrhenius-Diagramme der 8 Reaktionsarten

10. Die experimentelle Kontrolle des Modells

Der Vergleich der berechneten und der experimentellen Werte der Strukturcharakteristika ergab, wie Abb. 22 zeigt, Abweichungen bis zu 20%, was bei kinetischen Messungen mit dem einfachen Mikroreaktor nicht besser zu erwarten war. Die Daten dieser Laborprodukte sind natürlich von den üblichen Handelstypen verschieden. Eine Erhöhung der Sauerstoffkonzentration steigert den Äthylenumsatz erheblich und vermehrt die Zahl der langen Seitenketten. Eine Verlängerung der Verweilzeit wirkt ebenso. Hoher Druck beschleunigt das gradlinige Kettenwachstum, höhere Temperatur steigert den Umsatz, so daß viele, aber kurze Polymerketten entstehen.

Versuch Nr.		K44 ber.	K44 exp.	K50 ber.	K50 exp.
Umsatz	%	12,1	10,5	17,4	20,0
Kettenlänge (Zahlenmittel)		770	770	650	610
Kettenlänge (Gewichtsmittel)		22000	24000	18000	11000
Uneinheitlichkeit der Verteilungskurve		28	30	27	16
Lange Seitenketten / 1000 C		0,6	0,8	0,9	0,8
Kurze Seitenketten / 1000 C		20	22	22	22
Vinylidengruppen / 1000 C		0,12	0,15	0,15	0,23
Dichte	g/cm^3	0,916	0,913	0,915	0,915
Kristalliner Anteil	%	45	37	41	40
Kristallitschmelzpunkt	°C	109	108	106	104
Zugfestigkeit	kp/cm^2	170	193	164	145
Bruchdehnung	%	174	178	171	187
Grenzviskosität	dl/g	1,34	1,70	1,19	1,09

Abb. 22. Vergleich der berechneten und experimentellen Rührkesselergebnisse

11. Die Übertragung der Strukturkinetik auf den Rohrreaktor

Durch die Aufnahme der Radikaldepolymerisation konnten später die umständlichen Fourier-Reihen eliminiert werden, so daß das Modell jetzt generell bei allen Reaktortypen (Rührkessel, Kaskade und Rohr) für die Vorausberechnung der Produkteigenschaften anwendbar ist.

$$v_z \cdot \frac{dc_i}{dz} = \sum_{j=1}^{m} r_{i_j}$$

Allgemeine Massenbilanz für den Rohrreaktor

$$v_z \cdot \frac{d}{dz} \sum_{i=1}^{\infty} c_{P_i} = k_{UM} \cdot c_M \cdot \sum_{i=1}^{\infty} c_{R_i} + (k_K + 2k_D)\left(\sum_{i=1}^{\infty} c_{R_i}\right)^2 + k_{DP}\,(1-K)\,\frac{\alpha + \beta + \gamma - 2}{2\nu - (\alpha + \beta + \gamma + 5\varepsilon)} \sum_{i=1}^{\infty} c_{R_i}$$

Polymer-Summenbilanz für den Rohrreaktor

Abb. 23. Die Materialbilanzen des Rohrreaktors

Beim Rohrreaktor besteht die Schwierigkeit, daß sich die Konzentrationen von Äthylen und Sauerstoff infolge des fortschreitenden Umsatzes längs des Rohres ändern und auch Druck und Temperatur sich bei dem örtlich verschiedenen Verhältnis von Reaktion und Kühlung in örtlich verschiedener Höhe einstellen. Infolgedessen mußte der Rechengang, der schon für den Rührkessel sehr kompliziert war, statt mit algebraischen Gleichungen nunmehr mit inhomogenen gekoppelten Differentialgleichungen durchgeführt werden. Den Ausgangspunkt bildet die allgemeine Bilanzgleichung des Rohrreaktors (Abb. 23). Von dieser wurden in analoger Weise wie oben beim Rührkesselreaktor alle Bilanzgleichungen für Äthylen, Sauerstoff, Polymere und strukturelle Gruppen abgeleitet. Die komplizierte Berechnung kann wiederum nur durch ein einziges Beispiel, die Summenbilanz der Polymere sämtlicher Kettenlängen (Abb. 23 unten), veranschaulicht werden. Neben der digitalen Berechnung wurde wegen der zahlreichen Integrationen in einer Parallelarbeit auch ein Analogrechner eingesetzt (Abb. 24). Die bei der radikalischen Polymerisation in Höhe von mehreren Zehnerpotenzen auftretenden Konzentrationsunterschiede erschwerten die Normierung und Aussteuerung. Zur Vorausberechnung technischer Rohrreaktoren wurden auch noch die Energie- und Impulsbilanz einbezogen.

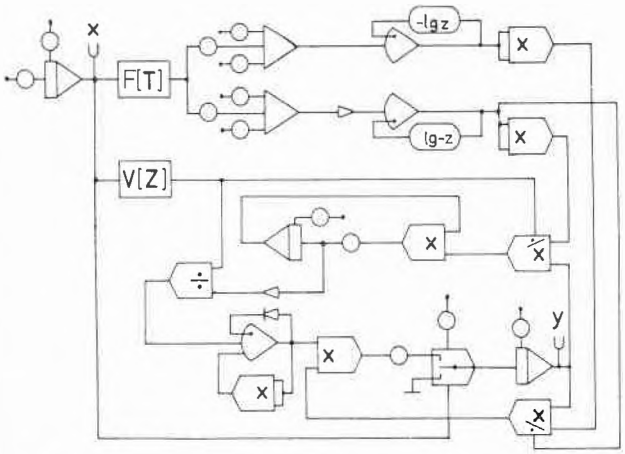

Abb. 24. Die Simulation des Rohrreaktors mit dem Analogrechner

Die folgende Tabelle (Abb. 25) zeigt die Leistungsfähigkeit des erweiterten Modells an Betriebsdaten eines 5000-t/a-Rohrreaktors. Die aus den Daten des technischen Rohrreaktors mit Äthylen-Durchsätzen bis zu 7 t/h gemittelten Parameter weichen von den aus Laborrührkesselversuchen mit Durchsätzen von nur 1 kg/h berechneten Parametern nur wenig ab. Man darf sich allerdings durch die gute Übereinstimmung nicht verblüffen lassen, da die Aktivierungsenergien im Exponenten stehen.

		Berechnet	Experimentell
Äthylen-Umsatz	%	13,6	12,0
Sauerstoff-Umsatz	%	99,6	99,8
Molekulargewicht (Zahlenmittel)	g/mol	18 000	20 150
Lange Seitenketten	n/1000 C-Atome	3,7	4,2
Methylgruppen	"	38	33
Vinylidengruppen	"	0,3	0,3
Vinylgruppen	"	0,03	0,02
trans-mittelständige Doppelbindungen	"	0,02	0,05
Dichte	g/cm³	0,915	0,917
Schmelzindex (190°C; 2,16 kp/cm²)	g/10 min	5,5	4,8
Zugfestigkeit	kp/cm²	155	180
Bruchdehnung	%	610	540

Abb. 25. Experimentelle Kontrolle des Modells durch den technischen Rohrreaktor

Das wesentliche Ergebnis dieser Untersuchung der Hochdruck-Polyäthylen-Synthese ist, daß auch so komplexe Vorgänge mit Hilfe der Modellrechnung zu erfassen sind. Für die Lösung wurden verschiedene Strategien versucht und Erfahrungen über deren Genauigkeit und deren Aufwand gesammelt, die bei anderen Problemen von Nutzen sein werden.

Im Anschluß an diese Arbeit ist auch noch das extrem instationäre Verhalten des technischen Rohrreaktors bei der oben behandelten intermittierenden Ausstoßung des Polyäthylenbelags mit Hilfe des erweiterten Modells untersucht worden, um den Einfluß der starken Drucksenkung und Temperaturverschiebung auf Umsatz und Produkteigenschaften zu erfassen. Die Lösung des Systems der partiellen Differentialgleichungen wird mit Hilfe der Vorwärtsdifferenzen- und Rückwärtsdifferenzenmethode durchgeführt, sie ist aber so aufwendig, daß damit vorerst die Grenzen der Modellrechnung erreicht zu sein scheinen.

An der umfangreichen Rechenarbeit haben die Herren B. Dietzer, W. Döring und H. T. Tio mitgewirkt.

Literaturverzeichnis

1 Perry, *Chemical Engineers Handbook,* Scale-Up Methods 14–19, McGraw-Hill Book Company, New York 1973.
2 Erlangen, 2. bis 4. April 1974 (Dechema, Frankfurt).
3 K. Schoenemann, *Achema-Jahrbuch 1* (1962–64) 222.
4 G. Hechler, Dissertation Darmstadt, 1961.
5 H. Thies, Dissertation Darmstadt, 1970, S. 56ff.
6 W. M. Bryant, *J. Polymer Sci. 6* (1951) 359.
L. Nicolas, *J. Chim. Physique 55* (1958) 177, 185.
J. K. Beasely, *J. Amer. Chem. Soc. 75* (1953) 6123.
7 W. Heß, Dissertation Darmstadt, 1968.
8 E. E. Drott und R. A. Mendelson, *J. Polymer Sci. 8* (1970) 1361, 1373.
9 H. K. Dettmar, *Dechema-Monographien 50* (1963) 59. E. D. Gilles, Dissertation Darmstadt, *Chemie-Ing.-Techn. 38* (1966) 1278.