

경막형 용융결정화에 의한 벤젠-사이클로헥산 혼합물로부터 벤젠의 결정화 - 결정의 불순물 내포현상 -

김 광 주 · 이 정 민 · 유 승 곤*

한국화학연구소 화학공정연구센터, 충남대학교 공과대학 화학공학과*
(1997년 1월 3일 접수, 1997년 4월 4일 채택)

Crystallization of Benzene from Benzene-Cyclohexane Mixtures by Layer Melt Crystallization - Phenomena of Impurity Inclusion in Crystal -

Kwang-Joo Kim, Jung-Min Lee, and Seung-Kon Ryu*

Chemical Process & Engineering Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, Taejeon 305-600, Korea

*Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea

(Received January 3, 1997, Accepted April 4, 1997)

요 약 : 경막형 결정화에 의하여 벤젠-사이클로헥산 혼합물로부터 벤젠의 결정화에서 결정에 내포된 불순물(사이클로헥산)의 분포가 조사되었다. 결정의 순도에 미치는 결정성장속도의 영향을 파악하였으며 모든 실험결과는 Wintermantel 모델에 의해 도출될 수 있었다. 결정의 순도는 과냉각 정도가 클수록, 주입조성이 낮을수록, 결정성장속도가 클수록 낮았으며 결정성장속도는 불순물의 내포를 지배하는 가장 중요한 변수이다. 결정화 초기에 형성된 결정은 불순물을 많이 내포하고 있으며 결정의 두께가 증가함에 따라 불순물은 잔여용융액쪽으로 이동되어 배제됨을 알 수 있었다. 경막결정화에서 결정에 내포된 불순물은 일정두께의 결정층에 온도구배를 이용하여 결정을 부분용해시키면 불순물의 확산에 의하여 제거될 수 있음을 알 수 있었다.

Abstract : The distribution of impurity included in benzene layer crystal was explored in layer crystallization of cyclohexane and benzene mixtures. The influence of crystal growth rate on crystal purity was investigated. All experimental results for benzene-cyclohexane system obtained in layer crystallizer have been evaluated with the criterion of Wintermantel. The purity of crystal decreases with increasing degree of subcooling, decreasing feed concentration and increasing crystal growth rate. The crystal growth rate was a key parameter to determine the inclusion of impurity in crystals. The results obtained from runs performed at increasing crystallization time(i.e. crystal thickness) have clearly shown that migration of inclusions within crystal layer to the melt, leading to the removal of impurity occurs. The diffusion of impurity which takes place during the crystallization from the beginning, enhances a further purification of the crystal layer if that underwent a thermal gradient after growth of the layer crystal stops.

1. 서 론

최근 용융 결정화 기술은 화학산업에서 혼합물의 고순도 분리 정제를 위한 공정으로서 산업이식이 활발히 시도되고 있다. 용융결정화 기술은 용매를 사용하지 않

으므로 용매의 회수가 필요 없고 제품이 용매에 오염되지 않으므로 고순도의 제품을 얻을 수 있다. 또한 분리 후에 잔여물질은 용매의 혼합이 없으므로 후처리 과정 없이 폐기 및 다른 용도로 순환이 원활하다. 이 기술은 증류공정에서 사용하는 기화열의 1/5~1/7배인 용융열을

사용함으로써 저에너지 소모형 기술이다. 따라서 이 기술은 장치가 비교적 다른 분리공정에 비해 단순하여 투자비가 작게 소요되고 에너지 소모가 작은 기술이며 특히 분리공정에서 발생하는 환경오염물질의 발생을 최소화할 수 있는 청정기술이다.

용융결정화는 부유 결정화(suspension crystallization)와 경막 결정화(layer crystallization)로 분류된다. 부유 결정화[1, 2]는 결정화기에서 결정이 용액상에서 형성되는 것으로 생성된 결정을 잔여액으로부터 분리하기 위하여 scraper, 여과기 또는 원심분리기와 같은 기계적인 장치가 필수적이다. 부유 결정화의 가장 큰 문제점은 이들 기계적 기구의 scale-up과 결정화기의 냉각벽에 결정이 부착되는 현상이 불가피하여 잦은 조업의 중단으로 생산성이 낮고 운전이 원활하지 못한 점이다. 반면 경막 결정화[3, 4, 5, 6]는 관벽에 부착된 결정을 온도 구배 조절에 의하여 고상의 순도를 높이고 고상을 용해상태로 회수하므로 고액을 분리하기 위한 기계적인 기구가 필요없다. 이 기술은 최근 BASF 공정[7] 및 SULZER 공정[8]에서 상용화 되었으며 최근 수년전 부터 기술의 향상과 산업이식을 위하여 이 분야에 많은 연구 개발이 이루어지고 있다. 이들 용융 결정화에 공통적으로 사용되는 기술은 결정을 결정화기의 벽에 부착시키는 것이다. 따라서 결정화기 벽면에 부착되는 결정의 형성 메카니즘은 결정의 순도에 결정적인 영향을 미치므로 최종 제품의 질을 결정하는 중요한 파라미터이다.

경막 용융 결정화기는 냉각벽을 통하여 열을 제거함으로써 결정이 냉각벽에 부착되므로 결정성장속도에 따른 결정화기 벽에 부착된 결정의 형태(crystal layer morphology) 및 결정층에 내포되는 불순물의 거동에 의해 성능이 평가된다. 이전의 연구 결과들[4, 5, 6, 7, 8]은 이들 기술에 대한 분리 효율 및 제품의 순도의 개선에 집중되어 왔으며 결정의 생성형태에 영향을 미치는 결정의 형성 메카니즘에 의한 결정에 내포되는 불순물의 거동에 대한 연구는 미미한 실정이다. 최근의 연구결과[9, 10, 11]에서 경막 결정화기의 결정순도 및 분리효율은 결정성장속도 및 과냉각정도에 의한 의존한다고 보고하였다. 경막형 용융 결정화는 열전달에 의해 결정성장속도가 조절됨을 밝혔으며 단순공용계 벤젠-사이클로헥산계를 이용하여 과냉각정도와 결정성장속도의 상관관계, 열전달 및 물질전달속도에 근거한 결정성장속도식과 결정의 표면온도 및 결정층의 두께를 예측할 수 있는 모델식이 제시되었다. 이 연구를 확장하여 결정내에 내포되는 불순물의 거동 및 결정성장속도가 불순물의 내포에 미치는 영향은 경막결정화기의 결정의 순도향상

을 위한 정제공정에서 중요한 자료가 된다.

따라서 본 연구는 경막형 용융 결정화기에서 형성된 결정에 내포된 불순물 분포에 대한 과냉각정도의 영향을 검토하고 결정성장속도에 따른 결정의 순도에 미치는 영향을 조사하여 불순물 거동을 예측할 수 있는 모델식을 제시하였다.

2. 실험

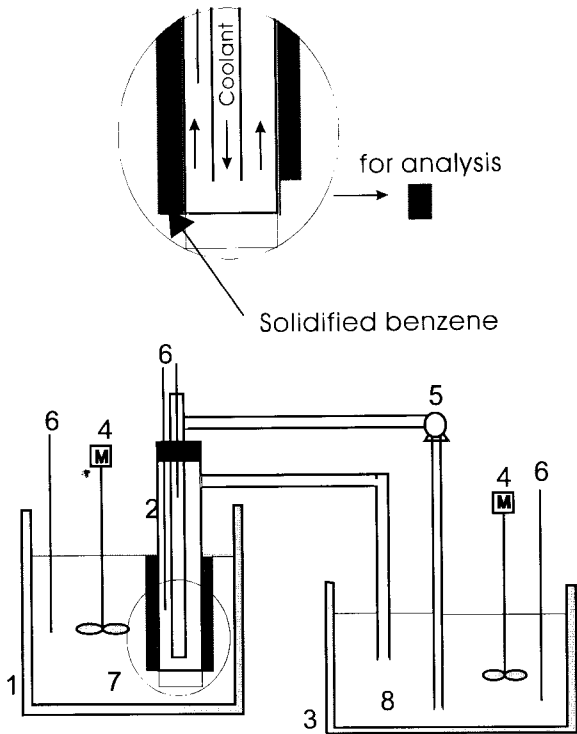
2.1. 실험장치

본 연구에 사용된 관형 결정화장치의 개략도는 Fig. 1에 나타내었다. 장치는 결정화기, 냉매의 온도를 조절하기 위한 냉매조 및 용융액의 온도를 일정하게 유지하기 위한 용융조로 구성되어 있다. 용융조는 직경 100 mm, 길이 170 mm의 pyrex로 제작되었으며 교반기가 부착되어 있다. 용융조는 4개의 베플판(baffle)이 설치되어 있으며 온도조절기에 의해 ± 0.1 °C로 항온 유지되었다. 관형 결정화기는 직경 25.2 mm, 길이 150 mm의 관형으로 제작되었다. 관형 결정화기의 밑부분에 단열재(재료 : polyurethane)와 진공상태의 공간에 의한 단열을 유지하여 결정화기의 밑부분에 결정의 형성이 방지되었다. 냉각조와 용해조에는 교반기가 설치되어 용해액과 냉매의 온도차이에 의해 야기되는 반경방향의 온도분포를 균일하게 하였다. 메탄올 냉매는 냉매저장조에서 원하는 온도로 일정하게 유지되며 113 cc/s의 유속으로 조절되었다. 본 장치에서 용융조와 냉각조의 온도조절은 비례적 분미분식 온도조절기(Eurothem 808)로 조절하였으며 발생하는 온도는 copper-constantan형 열전대에 의하여 신호를 받아 온도 기록계에 기록되었다.

2.2. 실험방법 및 순서

실험에 사용된 시약은 시약용 벤젠(순도 99.99%, Aldrich사)과 시약용 사이클로헥산(순도 99.99%, Aldrich사)이었다. 모든 실험은 공용조성 이하에서 실시되었으며 주입시료는 사이클로헥산의 조성이 5 wt% 및 10 wt%인 혼합용액이다. 벤젠-사이클로헥산 혼합물은 용융조에서 교반기에 의해 혼합된다.

용융조의 온도는 용융액의 포화온도 보다 높게 설정하여 일정한 온도로 유지하게 한 후 냉매의 순환에 의해 원하는 냉각온도로 설정된 결정화기가 용융조에 담기게 된다. 결정화기의 표면은 결정화기의 내부를 순환하는 메탄올 냉매에 의하여 냉각된다. 냉매온도는 -17 °C에서 -37 °C까지 설정되었다. 용융액의 온도는 5.5 °C으로 설정되었다. 결정화기에 결정이 형성된 양은 bulk



1. Thermostat bath for melt
2. Cylindrical crystallizer
3. Thermostat bath for coolant
4. Agitator
5. Circulation pump
6. Temperature indicator
7. Melt
8. Methanol

Fig. 1. Schematic diagram for experimental apparatus.

용융액의 농도 변화에 의해 결정되었다. 또한 형성된 결정의 조성은 관형 결정화기에 부착된 결정을 채취하여 분석하였다. 관형 결정화기에 형성된 결정은 관결정화기를 잔여액이 담겨져 있는 항온조에서 분리하고 분리된 결정화기에 부착된 결정을 칼로 끊어냄으로써 결정의 시료가 채취된다. 본 연구에서 벤젠 및 사이클로헥산 혼합물, 잔여용융액 및 결정의 조성은 flame ionization detector가 부착된 GC(HP 5890 III)를 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 결정속에 불순물 분포

Fig. 2는 결정화기의 단위면적당 결정(벤젠)속에 포획된 불순물(사이클로헥산)의 양을 나타낸 것이다. 이 그

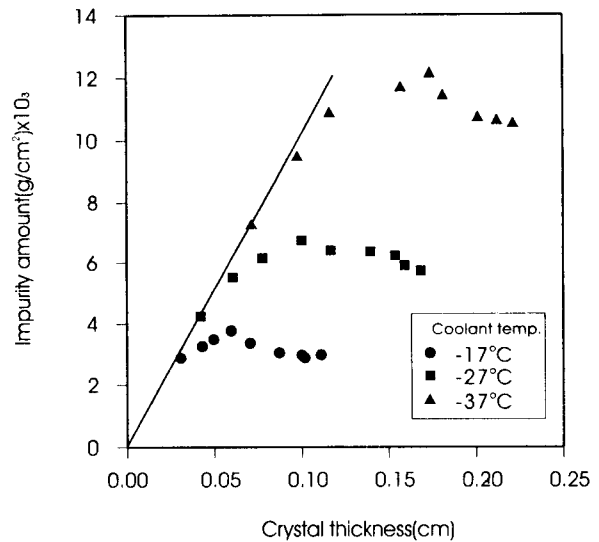


Fig. 2. Amount of cyclohexane included in the benzene crystal against the crystal thickness of 10 wt.% cyclohexane system.

림은 주입농도 10 wt.% 사이클로헥산을 함유한 혼합물에 대하여 세 가지 다른 냉매의 온도에서 결정층의 두께변화에 따른 결정화기의 단위 면적당 내포된 불순물(사이클로헥산)의 양의 변화를 나타낸 것이다. 결정속에 내포된 불순물의 양은 결정의 두께가 작은 영역에서 결정층의 두께에 따라 선형적으로 증가하고 있다. 이 직선은 부착된 결정의 부피가 증가할 수록 불순물이 증가함을 의미한다. 즉 결정의 불순물 농도가 잔여용융액의 농도와 같은 속도로 변함을 나타낸다. 따라서 이는 결정의 불순물 조성이 잔여용융액의 조성과 같음을 의미하고 결정에 포획된 불순물의 함량이 매우 높음을 의미한다. 이 불순물의 양은 결정의 두께가 증가함에 따라 어떤 최고치에 도달하게 되고 감소하게 된다. 결정속의 불순물은 결정화초기에 지배적으로 내포됨을 알 수 있다. 불순물의 양이 최대가 되는 결정두께는 본 연구에서 조사된 주입농도 10 wt.% 사이클로헥산에서 냉매온도 -17, -27, -37 °C에 대하여 각각 0.058, 0.0982, 0.159 cm이었다. 불순물의 내포는 냉매의 온도, 즉 과냉각 정도에 의존함을 알 수 있다. 결정속에 내포하는 불순물은 결정의 형성이 진행됨에 따라 결정층에서 잔여액 쪽으로 확산되어 이동함으로써 배제된다. 이 내포된 불순물의 이동에 대한 현상은 결정형성 후 결정 정제 부분에서 효과적으로 사용될 수 있다. 즉 불순물이 감소하는 영역에서 결정층의 성장을 멈춘후 결정에 열구배를 취한다면 결정화 초기부터 일어나는 불순물의 확산을 야기시켜 결정층에 내포된 불순물을 제거하여 결정층의 보다 더 많은 정제도

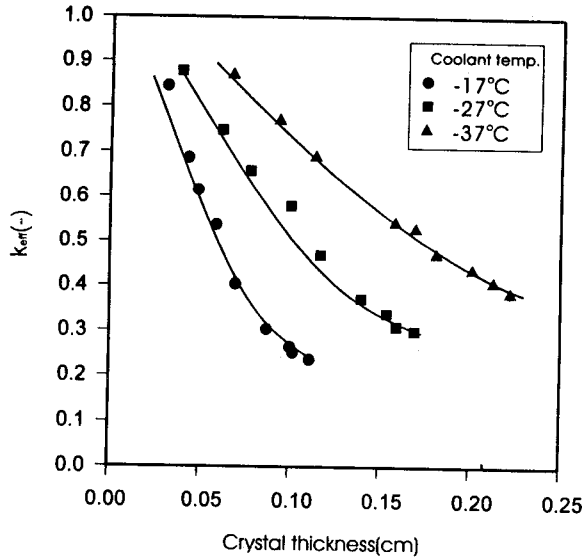


Fig. 3. Effective distribution coefficient against crystal thickness for 10 wt.% cyclohexane system.

를 향상시킬 수 있을 것이다. 이 원리는 결정을 부분용해시켜 결정의 순도를 향상시키는 방법으로 표현될 수 있다.

Fig. 3은 결정층 두께의 변화에 따른 유효분배계수 (effective distribution coefficient)의 변화를 나타낸 것이다. 유효분배계수 k_{eff} 는 결정의 불순물 농도 x_c 와 잔여 용융액의 불순물 농도 x_r 의 비로 정의되며 식 1과 같이 나타낸다[5, 6].

$$k_{eff} = \frac{x_c}{x_r} \quad (1)$$

k_{eff} 이 1이란 혼합물의 분리가 전혀 이루어 지지 않는 것을 의미하며 반면 k_{eff} 가 0이란 혼합물의 완전분리를 의미한다. 여기서 유효분배계수는 평형상태의 분배계수를 의미하는 것이 아니고 실질적으로 분리조작에서 일어나는 분배계수를 의미한다. 여기서 $k_{eff} > 0$ 는 결정화 조업에서 실질적인 조건이며, 결정의 기공속에 잔여용융액이 내포함을 의미한다.

Fig. 3에서 보듯이 유효분배계수는 초기에 1 근처의 높은 값에서 결정의 두께가 증가함에 따라 감소하여 평형되었다. 평형에 도달하는 분배계수의 값은 냉매의 온도에 의존하며 냉매의 온도가 낮을수록 결정의 두께가 증가하고 분배계수는 کم을 알 수 있다. 따라서 결정화 초기에 결정은 불순물을 많이 내포하고 있으며 결정화기에 결정의 형성이 증가함에 따라 불순물은 잔여용융액쪽으로 이동됨을 알 수 있다. 따라서 일정두께의 결정

층에 온도구배를 이용하여 결정을 부분용해시키면 순수한 결정을 얻을 수 있음을 알 수 있다.

3.2. 결정성장속도의 영향

결정에 내포되는 불순물은 열역학적인 영향에 의한 불순물, kinetic 영향에 의한 불순물 및 결정외벽에 부착된 불순물 등으로 구분된다. 열역학적인 불순물은 고액상평형에 의해 결정되는 것으로서 고용계(solid solution)와 같이 결정의 구조 사이에 불순물이 부착하는 형태로 제거되기 매우 어려우며, 단지 다단 결정화에 의하여 제거될 수 있다. 결정의 표면에 부착된 불순물은 세척을 이용하여 쉽게 제거될 수 있다. 그러나 kinetic에 의한 불순물은 결정화의 과정에서 결정화기내의 조업특성에 의해 결정속에 내포되는 불순물로서 세척에 의해서 제거가 어려우며 결정화과정에서 결정화 kinetic의 변화에 의해 제거되거나 최소화 될 수 있다.

본 연구에 도입된 벤젠-사이클로헥산 계는 단순공용 혼합물(simple eutectic mixture)이므로 열역학적인 불순물은 존재하지 않는다[12]. 따라서 본 연구에서 얻어진 결정속의 불순물은 kinetic 영향에 의하여 내포된 것이다. 이런 형태의 불순물은 결정의 형성 kinetic에 의해 영향을 받는다.

Fig. 4는 결정성장속도에 따른 경막결정화기에 형성된 결정의 순도를 냉각속도와 주입농도에 따라 나타낸 것이다. 이 그림에서 보듯이 같은 주입조성에서 냉각온도에 따른 불순물의 영향은 보이지 않았다. 그러나 결정의 순도는 주입물질에 사이클로헥산의 농도가 증가할수록 감소하였다. 이는 냉각속도가 회분식결정화에서 결정성장속도에 영향을 미치는 종속변수이므로 결정성장속도를 결정하는 주요변수임을 나타내는 것이다. 주입농도가 낮은 경우에 결정의 순도가 낮은 이유는 잔여용융액의 농도가 낮으므로 낮은 농도의 모액이 결정의 내부에 내포되는 확률이 크기 때문이다. 성장결정의 표면온도가 공용온도보다 높고 결정성장속도가 느린 경우 불순물의 양은 결정성장속도에 상관없이 감소한다. 불순물이 결정속에 내포할 가능성은 결정성장속도가 빠를수록 크다.

3.3. 결정내의 불순물 내포현상

결정내의 불순물 거동은 여러가지 모델에 의해 해석될 수 있다. 결정속에 내포되는 불순물은 Fig. 4의 결과에 따라 G/k_d 의 함수로써 해석된다.

Burton 등[13]의 boundary layer model이 경막결정화에 적용된다고 하면 유효분배계수는 식 2와 같이 나타낼 수 있다.

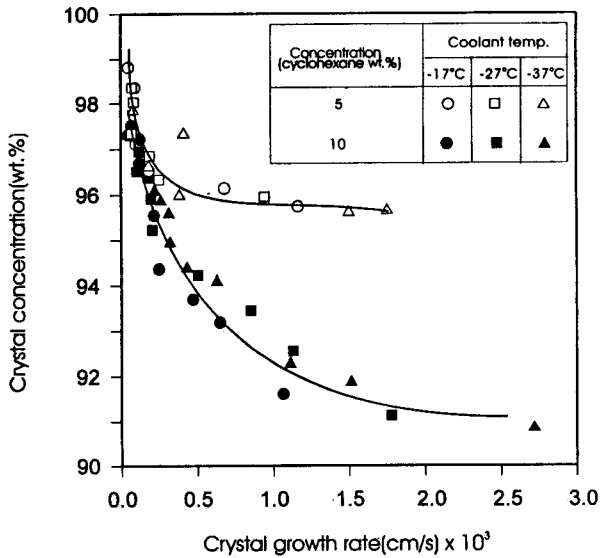


Fig. 4. Effect of crystal growth rate on the purity of crystal.

$$k_{eff} = \frac{k_o}{k_o + (1 - k_o) \exp\left(-\frac{\rho_s G}{\rho_l k_d}\right)} \quad (2)$$

여기서 k_o 는 평형분배계수로써 평형상태의 고체의 농도와 용액농도의 비로 정의되며 상평형 자료로부터 계산된다. G , k_d , s 및 l 은 각각 결정성장속도, 물질전달계수, 결정층 밀도 및 잔여용융액층 밀도를 나타낸다. 본 연구에 사용되는 단순공용계 혼합물에 대하여 k_o 의 값은 0이다[14, 15]. 따라서 식 2로부터 k_{eff} 도 0의 값을 가진다. 그러나 이것은 사실과 다르다. Fig. 2와 3에서 보듯이 결정이 성장하면서 내포되는 불순물이 존재하며 이를 kinetic 영향에 의한 불순물이라고 한다. 특히 경막 결정화에서 고액의 계면 온도가 공융온도보다 항상 높을 경우 결정은 불순물을 내포하게 된다. 따라서 식 2는 kinetic에 의한 불순물의 영향을 해석하기에 적합하지 않음을 알 수 있다. 이 모델은 부분고용(partially solid soluble) 물질을 가진 계에 대하여 열역학적인 불순물의 거동을 알 수 있다.

Wintemantel[7, 16]은 위의 모델의 평형분배계수 대신에 액체를 내포하는 경막표면의 요소에 대한 평균농도를 이용하여 실험실적 연구를 통하여 결정에 내포되는 불순물의 영향을 해석하였다. 여기서 정의된 미분분배계수 k_{eff} 는 결정성장속도, 물질전달계수 및 주입조성의 함수로써 나타난다.

$$k_{eff} = f(Z) \quad (3)$$

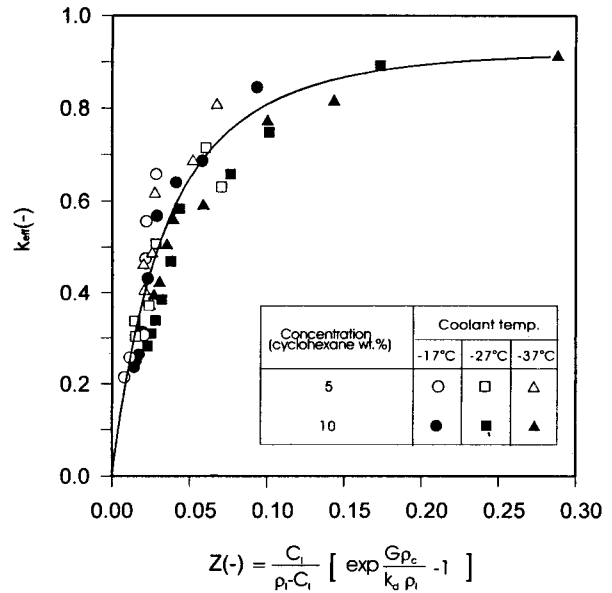


Fig. 5. Effect of G and k_d on k_{eff} .

여기서,

$$Z = \frac{C_1}{\rho_1 - C_1} \left[\exp \frac{G \rho_c}{k_d \rho_1} - 1 \right]$$

식 3에 따르면 kinetic 영향에 의해 결정속에 내포되는 불순물은 결정성장속도 G , 물질전달계수 k_d 및 최종잔여 용액의 불순물 농도 C_1 에 의해 결정된다.

유효분배계수는 높은 불순물을 가진 주입농도 및 높은 결정성장속도에서 분배계수의 현저한 증가가 관측되었다. 즉 결정성장속도 1×10^{-4} cm/s에서 10% 농도에 대하여 분배계수는 0.8였으나 5% 농도에 대하여 분배계수는 0.62이었다. 또한 결정성장속도의 증가에 따라 유효분배계수는 증가하였으며 약 2×10^{-3} cm/s에서 평형을 이루었다.

Fig. 5는 식 3에 따라 Wintemantel 모델에 의한 경막 결정화에서 불순물의 거동을 나타낸 것이다. Fig. 5에서 보듯이 주입농도와 냉각온도에 관계없이 경막결정화에서 일어나는 불순물의 거동은 Wintemantel 모델에 따름을 알 수 있다.

이 모델에서 불순물의 거동은 Z 의 함수로써 나타남을 알 수 있다. Fig. 5의 k_{eff} 와 Z 의 관계는 반대수좌표에서 직선성으로 나타낼 수 있다. 따라서 이들 자료를 이용하여 k_{eff} 와 Z 의 상관관계가 얻어질 수 있다. 결과적으로 경막결정화에서 벤젠-사이클로헥산계에 대한 불순물의 거동은 식 4와 같은 k_{eff} 와 Z 의 상관관계식으로 표현될 수 있었다.

$$k_{eff} = 0.602 + 1.341 \ln Z \quad (4)$$

이 상관관계식에서 결정성장속도가 낮을 경우 결정내 불순물의 내포가 작고 물질전달 속도가 클수록 촘촘한 결정층이 생산될 수 있으므로 결정의 순도가 높을 것이다. 다른 한편 결정의 성장속도가 클 경우 결정속에 내포되는 불순물의 양이 증가하고 물질전달 속도가 느릴 경우 결정내부에 기공이 많은 결정층이 대량 형성될 수 있다. 기공이 많은 결정층은 침상형 결정이나 dendritic 형의 결정의 형성을 의미한다. 경막결정화기에는 불순한 잔여용액의 많은 양이 결정화초기에 내포된다. 그러므로 k_{eff} 와 Z 의 관계는 결정층의 구조와 결정의 순도에 대한 정보를 제공한다.

4. 결 론

경막형 결정화에서 형성된 결정에 내포된 불순물의 분포가 조사되었다. 결정의 순도에 미치는 과냉각정도, 결정성장속도와 결정층의 두께의 영향이 파악되었다. 결정의 순도는 과냉각 정도가 클수록, 주입조성이 낮을 수록, 결정성장속도가 클수록 낮았으며 결정성장속도는 불순물의 내포를 지배하는 가장 중요한 변수이다. 불순물 거동에 대하여 본 연구에서 얻어진 모든 실험결과는 Wintermantel 모델에 의해 도시될 수 있었다. 결정화 초기에 형성된 결정은 불순물을 많이 내포하고 있으며 결정의 두께가 증가함에 따라 불순물은 잔여용액쪽으로 이동되어 배제됨을 알 수 있다. 따라서 일정두께의 결정층에 온도구배를 이용하여 결정을 부분용해시키면 순수한 결정을 얻을 수 있음을 알 수 있다.

사 용 기 호

C_i	impurity concentration of residual melt (g/cm ³)
k_d	mass transfer coefficient[cm/s]
k_{eff}	effective distribution coefficient[-]
k_0	equilibrium distribution coefficient[-]
G	crystal growth rate[cm/s]
x_c	concentration of crystal[wt.%]
x_r	concentration of residual melt[wt.%]
Z	dimensionless term defined in equation 3[-]

ρ_c density of crystal[g/cm³]

ρ_l density of melt[g/cm³]

참 고 문 헌

1. Y. Yamazaki, Y. Watanuma, Y. Enomoto and K. Toyokura, *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **12**, 610 (1986).
2. H. Schildknecht, *Zone Melting*, Academic Press, New York(1966).
3. I. Hunken and J. Ulrich, *Chem. Ing. Tech.*, **65**, 58 (1993).
4. R. Schalz, J. Ulrich and K. Genthner, Proc. 12th Symp. Ind, Cryst., Warsaw, Poland(E.H. Rokowski ed.), **1**, 25(1993).
5. C. Delannoy, J. Ulrich and M. Fanconet, Proc. 12th Symp. Ind, Cryst., Warsaw, Poland(E.H. Rokowski ed.), **1**, 49(1993).
6. J. Ulrich and M. Y. Ozoguz., Proc. 12th Symp. Ind, Cryst., Garmisch-Partenkirchen (A, Mersmann ed.), 821(1990).
7. K. Wintermantel and G. Wellinghoff, *Int. Chem. Eng.*, **34**, 171(1994).
8. S. T. Jancic, Tech. Rev., Sulzer, Winterthur, Switz (1986).
9. K. J. Kim, J. M. Lee, and A. Mersmann, *Separation Science & Technology*, **31**, 1859 (1996).
10. K. J. Kim and A. Mersmann, *Chemical Engineering Research and Design*, **75**, 176(1997).
11. K. J. Kim, J. M. Lee, and S. K. Ryu, *공업화학*, **7**, 308(1996).
12. R. Arnold, Ph. D. dissertation, Univ. of Michigan, Ann Arbor, Michigan(1967).
13. J. A. Burton, R. C. Prim, and W. P. Slichter, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1987(1953).
14. R. Henry and J. E. Powers, *AIChE J.*, **16**, 1055 (1970).
15. W. C. Gates and J. E. Powers, *AIChE J.*, **16**, 648 (1970).
16. K. Wintermantel, *Chem-Ing. Tech.*, **58**, 498 (1986).