

# DIE HYDRIERUNG VON NAPHTHALIN IN DREHAUTOKLAVEN

Von

L. ACKERMANN

Technische Universität Budapest, Institut für Chemische Technologie

(Eingegangen am 11. März 1959)

Seit den grundlegenden Arbeiten von Bergius zu Anfang der 1910er Jahre hat die Erzeugung von Motorkraftstoffen durch Hydrierung kohlenstoffhaltiger Materialien — Mineralkohle, Braunkohlenteer — eine gewaltige Entwicklung genommen. Einen sehr großen Fortschritt bedeutete auf diesem Gebiet die Einführung schwefelbeständiger Katalysatoren, wie Molybdän- und Wolframsulfid.

Da die Rohstoffe des Verfahrens aus komplizierten Mischungen mehrerer organischer Verbindungen bestehen, erwies es sich als angebracht, den Verlauf des Hydrierungsvorgangs und den Mechanismus der Katalyse auf einigen charakteristischen Komponenten zu studieren.

Ein beträchtlicher Teil der Teere besteht aus kondensierten zyklischen Verbindungen, wie Naphthalin, Anthrazen, Phenanthren und ihren Derivaten, weshalb sich zahlreiche Forscher der Untersuchung der Naphthalinhydrierung und deren Katalysatoren widmeten.

Durch Niederdruckhydrierung in Gegenwart von Nickel als Katalysator läßt sich Naphthalin in Tetralin und Dekalin umsetzen. Die Reaktion verläuft unter einem Druck von 15 Atmosphären bei 180—200° C [1]. Unter diesen Bedingungen wird der aromatische Kern gesättigt, doch keiner der Ringe aufgespalten, so daß sich unter den Reaktionsprodukten keine Benzolderivate befinden.

IPATIEF [2] verwendete ebenfalls Nickel als Katalysator, doch führte er seine Versuche bei 200—250° C und unter einem Wasserstoffdruck von 100 Atmosphären aus. Auch unter solchen Bedingungen wurde keines der Ringsysteme zerstört.

Nach FISCHER und NIGGEMANN [3] wird Naphthalin unter einem Anfangsdruck von 100 Atmosphären und bei 550° C in Gegenwart von 1% Jod vollständig verflüssigt.

IPATIEF [4] erhielt mit Nickel und Aluminiumoxyd als Katalysatoren bei 450—480° C und unter einem Anfangsdruck von 100 Atmosphären ein Produkt, das 21% Benzolhomologen — Benzol, Toluol und o-Xylol — enthielt.

KLING und FLORENTIN [5] stellten fest, daß die Verflüssigung von Naphthalin ohne Katalysator unter einem Anfangsdruck von 90—100 Atmosphären bei 460° C beginnt und bei 475—480° C bedeutend wird. Durch Verwendung wasserfreien Aluminiumchlorids als Katalysator ließ sich diese Temperatur auf 450° C herabsetzen. Ohne Katalysator bestand das flüssige Produkt zu etwa 20% aus Benzolhomologen, bei Verwendung von Aluminiumchlorid stieg dieser Wert auf 50—60%.

Die Arbeiten von SPILKER und ZERBE [6] sowie von WINTER und FREE [7] bestätigten die Richtigkeit dieser Feststellungen.

HÜGEL und FRIESS [8] konnten in ihren unter einem Druck von 250 Atmosphären ausgeführten Versuchen bis 520° C keine Hydrierung des Naphthalins feststellen.

KLING und FLORENTIN [9] fanden im Jahre 1931 bei Verwendung von Molybdänoxyd als Katalysator, daß sich die entstandenen Hydrierungsprodukte leicht in Benzolkohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol und o-Xylol spalten, obgleich hierbei wasserfreies Aluminiumchlorid noch wirksamer ist.

OGAWA und YOKATA [10] untersuchten die Wirkung von Wasserstoff auf aromatische Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von reduziertem Nickel als Katalysator und stellten fest, daß unter den Bedingungen der Krackhydrierung Naphthalin an Beständigkeit Tetralin übertrifft, ferner daß unter den Hydrierungsprodukten von Naphthalin Dekalin das beständigste ist.

HALL [11] stellte beim Hydrieren ohne Katalysator fest, daß die Hydrierung von Naphthalin unter einem Anfangswasserstoffdruck von 100 Atmosphären bei 450—475° C beginnt und bei 500° C bedeutend wird.

VARGA [12] gelang bereits im Jahre 1928 die Feststellung, daß neben Molybdän als Katalysator Schwefel als Promotor wirkt. KLING und FLORENTIN [9] kamen im Jahre 1931 ebenfalls zu dem Ergebnis, daß Molybdänsulfid als Krackkatalysator wirksamer ist als Molybdänoxyd. HALL [11] konnte in seinen mit reinem Molybdänoxyd als Katalysator bei 350° C und 100 Atmosphären Anfangsdruck ausgeführten Versuchen die Konversion durch Zugabe von Schwefel von 36% auf 70% erhöhen. Die Wirkung des Schwefels äußert sich also darin, daß die hydrierende Wirkung des Molybdäns ohne Beeinflussung der Krackreaktion erhöht wird.

Bei der Niederdruckhydrierung von Naphthalin mit Nickel als Katalysator [13] muß der Schwefelgehalt des Naphthalins entfernt werden, da er sonst den Katalysator vergiften würde. Technisches Naphthalin läßt sich ohne vorherige Entfernung der schwefelhaltigen Verbindungen erst unter einem Druck von 200 Atmosphären hydrieren.

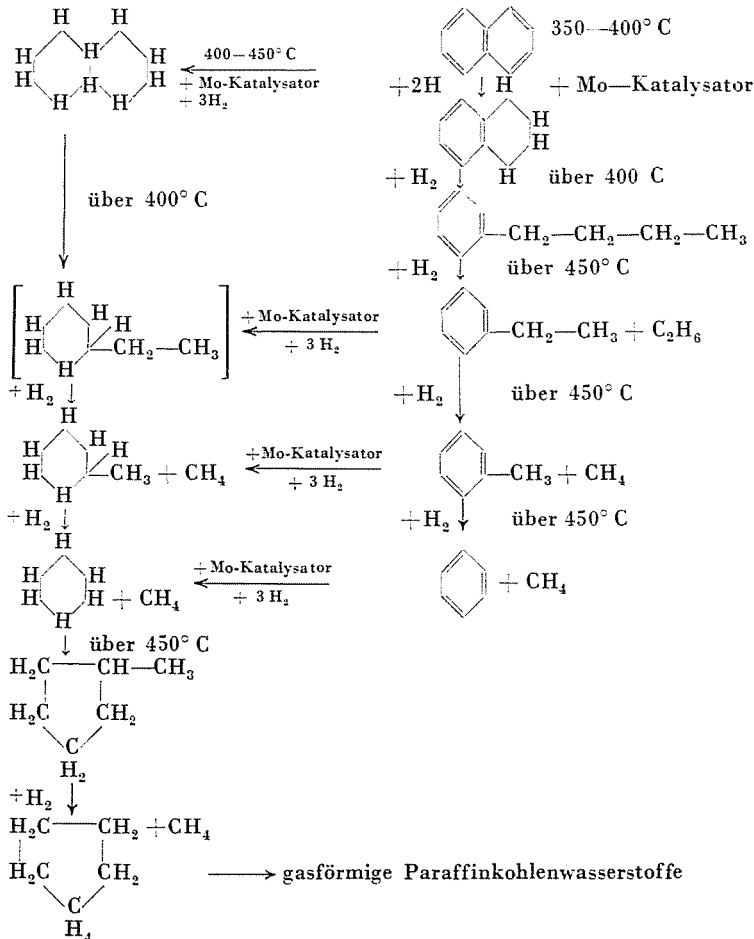
Mit Hilfe von Nickel-Aluminium- oder Nickel-Kobalt-Aluminium-Legierungen kann bei 80—100 Atmosphären Wasserstoffdruck auch 0,4% Thiophen enthaltendes Naphthalin in Tetralin umgewandelt werden, ohne daß sich die Aktivität des Katalysators merklich vermindern würde.

Nach der einen Auffassung bildet sich bei der Hydrierung des Naphthalins primär Tetralin, woraus dann durch Spaltung des Tetramethylenringes Benzol und Äthylbenzol entstehen.

Nach anderen Annahmen spaltet sich der Tetramethylenring in der Weise, daß sich n-Butylbenzol bildet. Aus diesem entstehen durch Abspaltung von Methyl- und Äthylgruppen Propyl- und Äthylbenzol. Äthylbenzol setzt sich bei 450° C in Toluol und Benzol um.

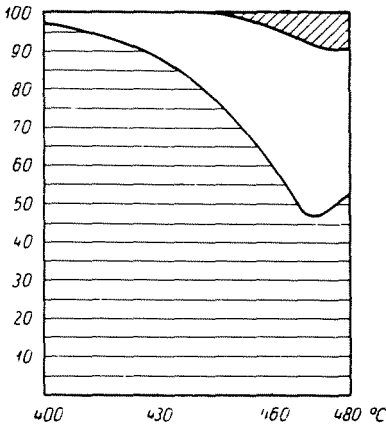
Diese letztere Auffassung scheint die richtigste zu sein, da sie auch durch Versuchsergebnisse unterstützt werden kann.

Zusammengefaßt läßt sich das Schema der destruktiven Hydrierung des Naphthalins folgendermaßen darstellen :

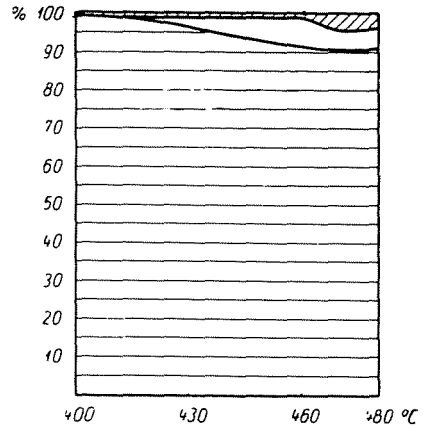


### Experimenteller Teil

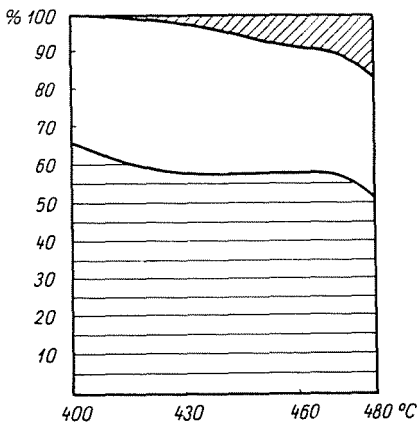
Als Grundmaterial der Naphthalinhydrierungsversuche wurde gereinigtes Naphthalin verwendet (Sublimationsrückstand 0,25%, Asche 0,02%). Es



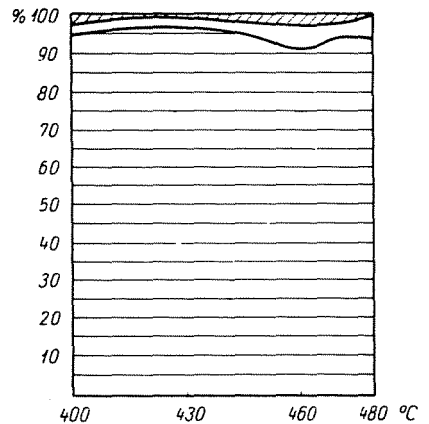
**Bild 1.** Versuchsreihe Nr. 1. Naphthalin 500 g, anfänglicher Wasserstoffdruck : 100 at, Katalysator 2% Molybdän-oxyd + 3% Schwefel



**Bild 2.** Versuchsreihe Nr. 2. Naphthalin 500 g, anfänglicher Wasserstoffdruck 50 at, Katalysator 2% Molybdän-oxyd + 3% Schwefel



**Bild 3.** Versuchsreihe Nr. 3. Naphthalin 200 g, anfänglicher Wasserstoffdruck 100 at, Katalysator 2% Molybdän-oxyd + 3% Schwefel



**Bild 4.** Versuchsreihe Nr. 4. Naphthalin 200 g, anfänglicher Wasserstoffdruck 50 at, Katalysator 2% Molybdän-oxyd + 3% Schwefel

wurden die Wirkungen der Temperaturveränderung, der relativen Wasserstoffkonzentration, des Druckes und des Katalysators untersucht. Die Reaktionsdauer war bei allen Versuchen gleich.

Die Hydrierung wurde in einem gasgeheizten Drehautoklaven von 4,5 Liter Fassungsvermögen vorgenommen. Der Autoklav wurde nach dem Einfüllen des Naphthalins und des Katalysators geschlossen und mit Wasserstoff unter den gewünschten Anfangsdruck gesetzt. Zur Erreichung der Reaktions-

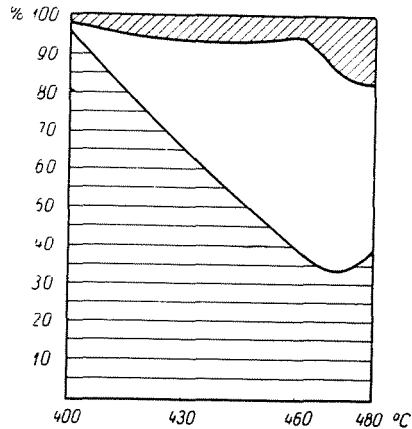


Bild 5. Versuchsreihe Nr. 5. Naphthalin 200 g, anfänglicher Wasserstoffdruck 100 at, Katalysator 7,5% aktivierter Halbkoks

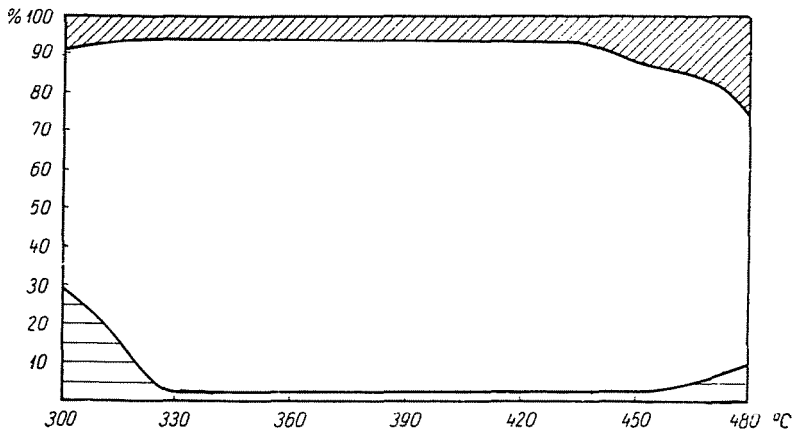


Bild 6. Versuchsreihe Nr. 6. Naphthalin 200 g, anfänglicher Wasserstoffdruck 100 at, Katalysator 2% Wolframsulfid + 3% Schwefel

temperatur waren 1,5 bis 2 Stunden nötig. Zum Messen der Temperatur diente ein im Autoklaven untergebrachtes Pyrometer. Der Autoklav wurde 1 Stunde lang auf der gewünschten Temperatur gehalten, und dann nach Abstellen der Heizung unter ständigem Drehen auf Zimmertemperatur abgekühlt. Nach vollständiger Abkühlung wurde das im Autoklav befindliche Gas durch ein Ventil abgelassen und danach der Autoklav entleert.

Der Inhalt des Autoklavs wurde — wenn ein nicht verflüssigter Rückstand zurückblieb —, durch Filtrierung in eine flüssige und eine feste Phase getrennt. Die Filtrierung war zur Entfernung des Katalysators auch bei völliger Verflüssigung nötig.

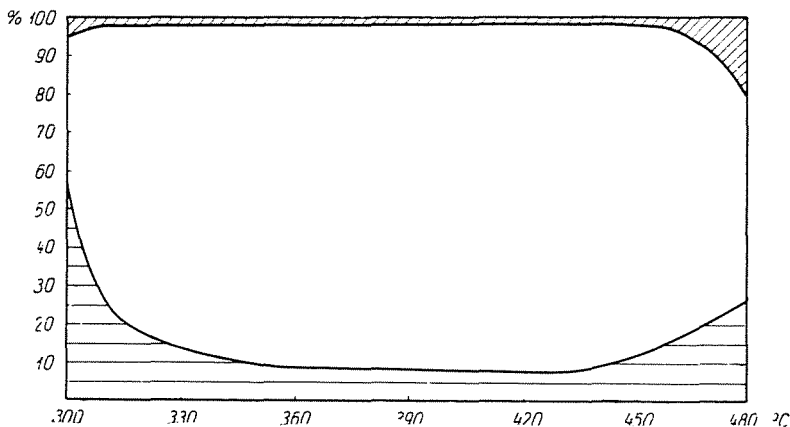


Bild 7. Versuchsreihe Nr. 7. Naphthalin 500 g, anfänglicher Wasserstoffdruck 100 at, Katalysator 2% Wolframsulfid + 3% Schwefel

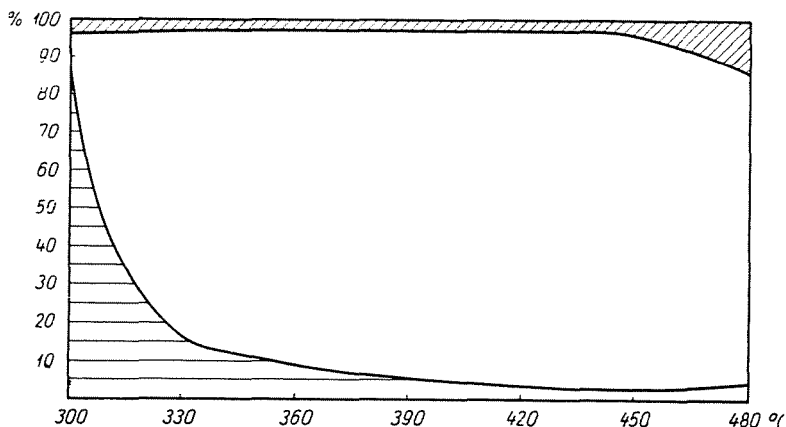


Bild 8. Versuchsreihe Nr. 8. Naphthalin 200 g, anfänglicher Wasserstoffdruck 100 at, Katalysator 2% wolframsulfidhaltiges Präparat + 3% Schwefel

Der flüssige Teil enthielt in jedem Falle mehr oder weniger gelöstes, nicht umgesetztes Naphthalin, dessen überwiegender Teil nach Abkühlung durch schnelle Filtrierung entfernt werden konnte.

Die Versuche zur Untersuchung des Einflusses der relativen Wasserstoffkonzentration wurden mit 500 bzw. 200 g Naphthalin ausgeführt. Der Einfluß des absoluten Druckes wurde in Versuchen studiert, die bei Anfangsdrücken von 50 bzw. 100 Atmosphären ausgeführt wurden.

Als Katalysator wurde eine Mischung aus 3% Schwefel und 2% Molybdänoxyd, 7,5% Halbkoks aus den Leunawerken (Aschegehalt 44,8%), eine Mischung aus 3% Schwefel und 2% Wolframsulfid, eine Mischung aus 3% Schwefel und 2% eines wolframsulfidhaltigen Präparats (27% Wolframsulfid,

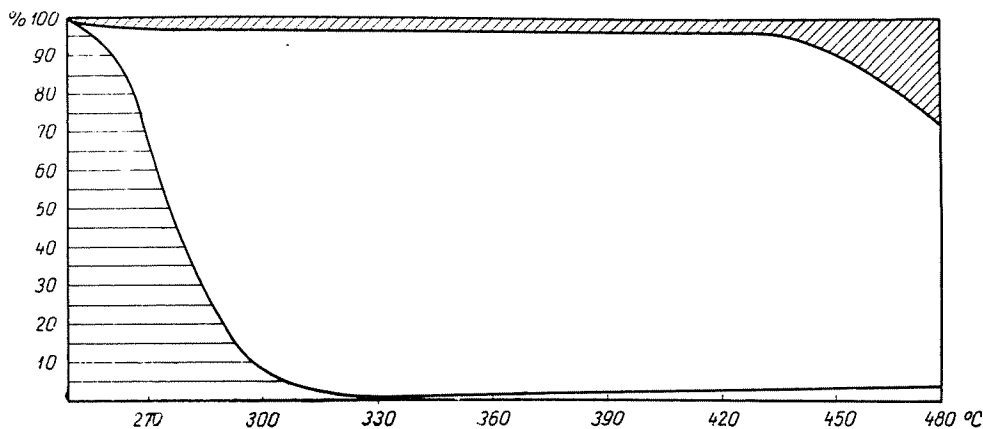


Bild 9. Versuchsreihe Nr. 9. Naphthalin 200 g, anfänglicher Wasserstoffdruck 100 at, Katalysator 2% molybdänsulfidhaltiges Präparat + 3% Schwefel

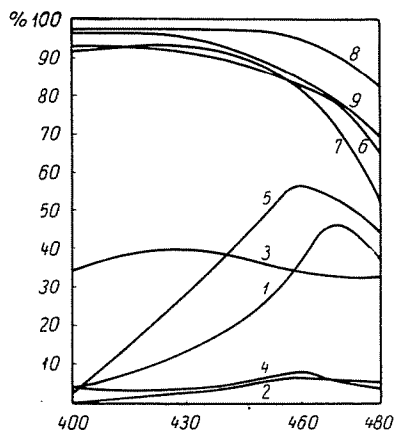


Bild 10. Zusammenhang zwischen Temperatur und Menge der flüssigen Produkte in den Versuchsreihen 1 bis 9

3% Nickelsulfid und 70% Aluminiumoxyd) sowie eine Mischung aus 3% Schwefel und 2% eines molybdänsulfidhaltigen Präparats (27% Molybdänsulfid, 3% Nickelsulfid und 70% Aluminiumoxyd) benutzt.

Die Ergebnisse der Versuche sind in den Bildern 1 bis 9 zusammengefaßt; die horizontal schraffierten Felder bedeuten die Menge des nicht umgesetzten Naphthalins, die schräg schraffierten die des Gases und Verlustes, die leer gelassenen die des verflüssigten Produktes. Bild 10 veranschaulicht den

Zusammenhang zwischen Temperatur und Menge der flüssigen Hydrierungsprodukte.

In jeder Versuchsreihe nimmt die Menge des flüssigen Produktes oberhalb der dem maximalen Flüssigkeitsertrag entsprechenden Temperatur unabhängig vom Katalysator und von der relativen bzw. absoluten Wasserstoffkonzentration ab; zugleich wächst die Menge des nicht umgesetzten Naphthalins bzw. die der gasförmigen und niedrig siedenden flüssigen Kohlenwasserstoffe an. Aus den Diagrammen ist ersichtlich, daß in den bei niedrigen relativen Wasserstoffkonzentrationen ausgeführten Versuchsreihen die Verringerung der Menge des flüssigen Produkts dem nicht umgesetzten Naphthalin, in den bei hohen Wasserstoffkonzentrationen durchgeführten Reihen hingegen den gasförmigen Produkten zugute kommt. Dies erklärt sich daraus, daß bei Durchführung der Versuche oberhalb einer gewissen Temperatur im ersteren Fall die Reaktionen der Dehydrierung, im letzten Fall die des Krackens in den Vordergrund rücken. Besonders auffallend ist diese Erscheinung beim Vergleich der Bilder 6 und 7.

Aus den bei den Hydrierungsversuchen erhaltenen Produkten wurde die Hauptmenge des gelösten Naphthalins durch Kühlung und nachfolgendes Filtern entfernt, und die auf diese Weise gereinigte Flüssigkeit durch fraktionierte Destillation in drei Fraktionen getrennt. Die erste Fraktion enthielt die unterhalb 160° C siedenden, die zweite die zwischen 160 und 195° C siedenden, die dritte hingegen die bei Temperaturen über 195° C siedenden Kohlenwasserstoffe. Das infolge seiner zuvor unvollständigen Trennung gelöst gebliebene Naphthalin destillierte oft bereits bei einer unterhalb seines Siedepunktes liegenden Temperatur über, indem es mit den Hydrierungsprodukten eine azeotrope Mischung bildete. Das auf diese Weise in das Destillat gelangte Naphthalin kristallisierte nach vollständiger Abkühlung aus, und ließ sich vom flüssigen Teil trennen. Das so separierte Naphthalin sowie der Destillationsrückstand, ein braungefärbtes, nach Abkühlung erstarrendes Produkt, wurden der Menge des nicht umgesetzten Naphthalins zugerechnet. Der Destillationsrückstand wurde nicht identifiziert, auf Grund von Literaturhinweisen kann jedoch angenommen werden, daß er mit dem Produkt der Pyrolyse des Naphthalins, des  $\beta$ ,  $\beta'$ -Dinaphtyls identisch ist.

Die Hydrierungsprodukte sind in den einzelnen Fraktionen infolge ihrer Siedepunkte folgendermaßen verteilt:

bis 160° C: Benzol, Zylohexan, Methylzylohexan, Toluol, Äthylbenzol  
zwischen 160° und 195° C: n-Butylbenzol, Dekalin, etwas Tetralin  
zwischen 195° und 210° C: Tetralin, etwas Naphthalin.

Die Resultate der Destillation der flüssigen Produkte aus den in den Bildern 1 bis 9 angeführten Versuchen sind der Reihe nach in den Bildern 11 bis 18 dargestellt. Die flüssigen Produkte der Versuchsreihe 4 wurden wegen



ihrer geringen Menge nicht destilliert, da die Berechnungen infolge der hohen relativen Fehlermöglichkeiten keine reale Resultate geliefert hätten.

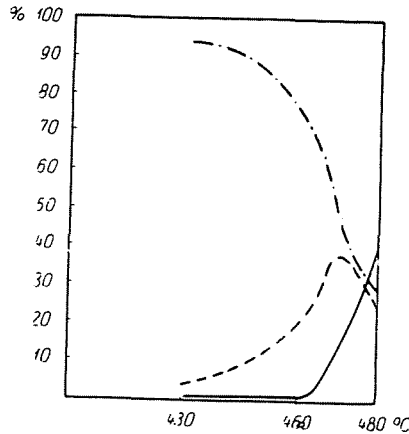


Bild 11. Zusammensetzung der flüssigen Produkte der Versuchsreihe Nr. 1.

- bis 160° C siedende Fraktion
- - - zwischen 160 und 195° C siedende Fraktion
- . - . zwischen 195 und 210° C siedende Fraktion

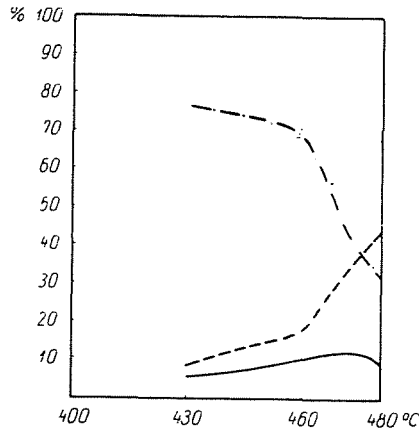


Bild 12. Zusammensetzung der flüssigen Produkte der Versuchsreihe Nr. 2.

- bis 160° C siedende Fraktion
- - - zwischen 160 und 195° C siedende Fraktion
- . - . zwischen 195 und 210° C siedende Fraktion

Die Resultate der Destillationen entsprechen völlig den Erwartungen. Die Menge der bei Temperaturen unterhalb 160° C siedenden Fraktionen war bei den bei niedrigeren Temperaturen ausgeführten Versuchen verschwindend klein. Sogar in jenen Versuchsreihen, in denen schon bei 300° C beträchtliche

Mengen flüssiger Produkte anfielen, erscheint diese Fraktion erst in den Produkten der bei Temperaturen um 430° C ausgeführten Versuche. Die

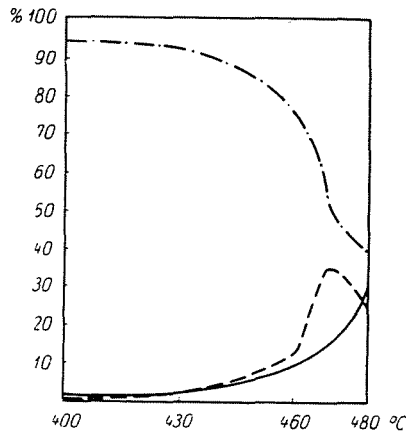


Bild 13. Zusammensetzung der flüssigen Produkte der Versuchsreihe Nr. 3.

- bis 160° C siedende Fraktion
- zwischen 160 und 195° C siedende Fraktion
- . - . - zwischen 195 und 210° C siedende Fraktion

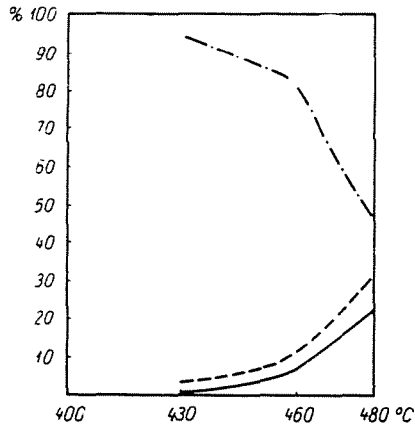


Bild 14. Zusammensetzung der flüssigen Produkte der Versuchsreihe Nr. 5.

- bis 160° C siedende Fraktion
- zwischen 160 und 195° C siedende Fraktion
- . - . - zwischen 195 und 210° C siedende Fraktion

Menge dieser Fraktion wird erst in den bei Temperaturen von 470 und 480° C ausgeführten Versuchen beträchtlich.

Die Menge der bei Temperaturen zwischen 160 und 195° C siedenden Fraktion nimmt gleich der vorigen bei höheren Temperatur zu, nimmt jedoch in manchen Fällen nach Erreichung des Maximums wieder ab, eine Erschei-

nung, die mit dem Kracken erklärt werden kann. Hierauf verweist auch die Beobachtung, daß in solchen Fällen die Menge der bis 160° C siedenden Fraktion stärker ansteigt und auch mehr gasförmiges Produkt entsteht.

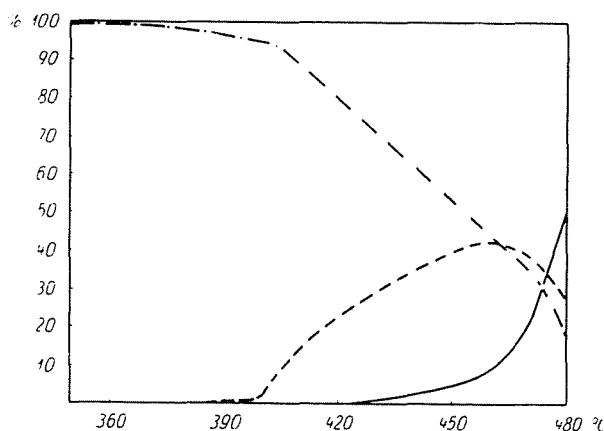


Bild 15. Zusammensetzung der flüssigen Produkte der Versuchsreihe Nr. 6.

— bis 160° C siedende Fraktion  
 - - - - - zwischen 160 und 195° C siedende Fraktion  
 - . - . - zwischen 195 und 210° C siedende Fraktion

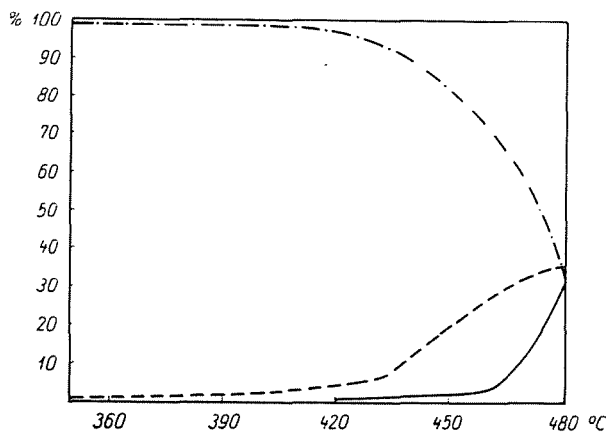


Bild 16. Zusammensetzung der flüssigen Produkte der Versuchsreihe Nr. 7

— bis 160° C siedende Fraktion  
 - - - - - zwischen 160 und 195° C siedende Fraktion  
 - . - . - zwischen 195 und 210° C siedende Fraktion

Die bei Temperaturen zwischen 195 und 210° C destillierende Fraktion enthält hauptsächlich Tetralin. Die Menge dieser Fraktion nimmt bei jeder Versuchsreihe mit steigender Temperatur ab. Bei Versuchen, die bei Temperaturen unterhalb 430° C ausgeführt wurden, gibt diese Fraktion die Haupt-

menge des flüssigen Produkts. Bei Temperaturen oberhalb 430° C nimmt die Menge der Fraktion infolge der eintretenden Dehydrierung und des Krackens schnell ab.

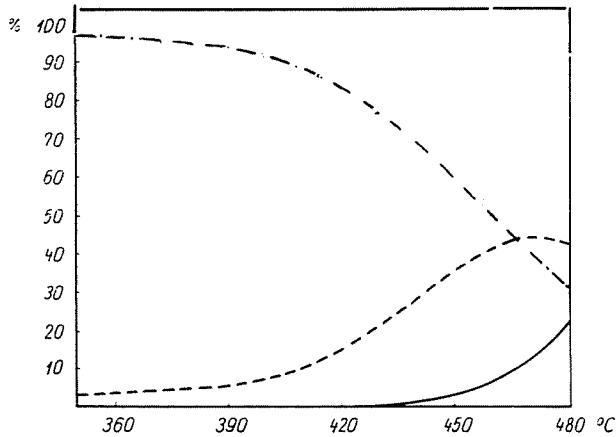


Bild 17. Zusammensetzung der flüssigen Produkte der Versuchsreihe Nr. 8.

- bis 160° C siedende Fraktion
- - - - - zwischen 160 und 195° C siedende Fraktion
- . - . - zwischen 195 und 210° C siedende Fraktion

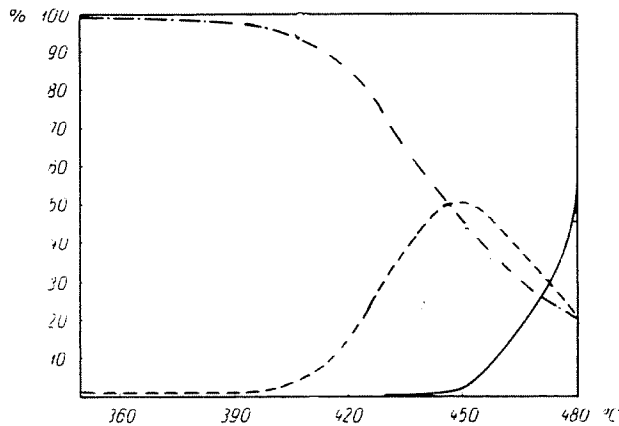


Bild 18. Zusammensetzung der flüssigen Produkte der Versuchsreihe Nr. 9.

- bis 160° C siedende Fraktion
- - - - - zwischen 160 und 195° C siedende Fraktion
- . - . - zwischen 195 und 210° C siedende Fraktion

Die mit einem Ultraviolett-Spektrographen durchgeführte Bestimmung der Tetralinmengen in den Produkten einiger, auf Bild 7 dargestellter Versuche lieferte folgende Resultate :

Versuchstemperatur C°	Tetralingehalt Gew.%	Die bei Temperaturen zwischen 195 und 210° C siedende Fraktion Gew.%
330	98,8	99,8
350	97,8	99,4
370	98,0	99,0
380	98,9	99,1
400	96,3	97,7
430	94,6	93,9

Wie aus den angeführten Zahlenwerten ersichtlich, ist der Tetralingehalt des flüssigen Produkts und die Menge der bei Temperaturen zwischen 195 und 210° C siedenden Fraktion fast gleich, ein Beweis dafür, daß die dritte Fraktion innerhalb des Vergleichs-Temperaturintervalls praktisch reines Tetralin ist.

Es kann angenommen werden, daß diese Fraktion auch in den anderen Versuchsreihen aus reinem Tetralin besteht, da die anderen flüssigen Hydrierungsprodukte auf Grund ihrer Siedepunkte in die beiden vorherigen Fraktionen gehören.

Die Bestimmung der Komponenten der beiden anderen Fraktionen bildet die Aufgabe weiterer Untersuchungen, nach deren Vornahme sich die Möglichkeit bietet, sich über den Verlauf der Hydrierung des Naphthalins und über die möglicherweise stattfindenden sekundären Reaktionen ein ausführliches Bild zu gestalten.

### Zusammenfassung

Aus den besprochenen Ergebnissen können bezüglich der Naphthalinhydrierung folgende Folgerungen gezogen werden:

1. Als bester Katalysator erwies sich eine Mischung von 3% Nickelsulfid und 70% Aluminiumoxyd mit 27% Wolframsulfid bzw. Molybdänsulfid. Von diesem wurden 2 Gew.-% mit 3 Gew.-% Schwefel gemischt dem zu hydrierenden Naphthalin zugegeben. Mit dem Molybdänsulfid enthaltenden Katalysator konnte bereits bei 300° C, mit dem Wolframsulfid enthaltenden bei etwa 330° C eine fast maximale Umwandlung erzielt werden. Infolge der Wärmespaltung beginnt der Anteil des flüssigen Reaktionsprodukts in Gegenwart von Molybdänsulfid bei 430° C und in Gegenwart von Wolframsulfid bei 450° C abzunehmen.

2. Die Katalysatorkombination Wolframsulfid-Schwefel ergibt ebenfalls bereits bei 330° C maximale Konversion, bei 300° C ist sie sogar besser als die mit dem Wolframsulfid-Nickelsulfid-Aluminiumoxyd-Katalysator erzielte, bei höheren Temperaturen dagegen ist der Anteil des flüssigen Produkts infolge der Zunahme des gasförmigen Anteils geringer.

3. Der Katalysator aus Molybdänsulfid, Nickelsulfid und Aluminiumoxyd erwies sich als erheblich wirksamer als die Kombination von Molybdänoxyd mit Schwefel.

4. Aktive Kohle als Katalysator wirkte bei 400—440° C schwächer, bei 440—480° C stärker als die Kombination von Molybdänoxyd mit Schwefel.

5. Es kann festgestellt werden, daß die Erhöhung der absoluten Wasserstoffkonzentration, d. h. des Druckes, zu einer Zunahme der Verflüssigung führt.

6. Bei Versuchen unter niedriger relativer Wasserstoffkonzentration treten beim Überschreiten der der maximalen Konversion entsprechenden Temperatur die Dehydrierung, bei Versuchen mit hoher relativen Wasserstoffkonzentration die Reaktionen der Wärmespaltung jeweils zu Lasten der Hydrierung in den Vordergrund.

7. Der Anteil der bis 160° C siedenden Fraktionen ist nur in den flüssigen Produkten der bei Temperaturen über 460° C ausgeführten Versuche beträchtlich.

8. Die Hauptmenge der zwischen 195 und 210° C siedenden Fraktionen besteht aus geringe Menge Naphthalin enthaltendem Tetralin.

9. In den flüssigen Produkten der bei Temperaturen unter 430° C ausgeführten Versuche überwiegt die zwischen 195 und 210° C siedende Fraktion.

10. Der Anteil der zwischen 195 und 210° C siedenden Fraktion nimmt in den Produkten der bei Temperaturen über 430° C ausgeführten Versuche mit steigender Versuchstemperatur schnell ab.

### Literatur

1. SCHROETER, G.: Ann. Chem., Justus Liebigs **426**, 1 (1922).
2. IPATIEF, V. N.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**, 1281 (1907).
3. FISCHER, F. und NIGGEMANN, H.: Ges. Abhandl. Kenntnis Kohle **1**, 231 (1915—16).
4. IPATIEF, V. N.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**, 1 (1925).
5. KLING, A. und FLORENTIN, D.: Compt. Rend. Paris **182**, 389, 526 (1926).
6. SPILKER, A. und ZERBE, C.: Z. angew. Chem. **39**, 1138 (1926).
7. WINTER, H. und FREE, G.: Brennstoff-Chem. **12**, 451 (1931).
8. HÜGEL, C. und FRIESS, F. A.: Bull. Soc. Chim. France **41**, 1195 (1927).
9. KLING, A. und FLORENTIN, D.: Compt. Rend. Paris **193**, 1198 (1931).
10. OGAWA, T. und YOKOTA, T.: Bull. Soc. Chim. Japan **75**, 266 (1930).
11. HALL, D.: Fuel **12**, 75 (1933).
12. VARGA, J.: Brit. P. **313**, 505 (1928).
13. RAPOPORT, J. B.: „Mesterséges folyékony üzemanyagok gyártása“ (Erzeugung synthetischer flüssiger Kraftstoffe) Budapest, 1952. S. 36.

L. ACKERMANN, Budapest, XI. Gellért tér 4. Ungarn.