



(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **198 29 809.9**
(22) Anmelddatag: **03.07.1998**
(43) Offenlegungstag: **07.01.1999**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **10.09.2015**

(51) Int Cl.: **C07C 67/08 (2006.01)**
C07C 67/54 (2006.01)
C07C 69/14 (2006.01)
C07B 41/12 (2006.01)
B01J 19/00 (2006.01)
B01D 3/14 (2006.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(66) Innere Priorität:
197 28 683.6 **04.07.1997**

(73) Patentinhaber:
BASF SE, 67063 Ludwigshafen, DE

(74) Vertreter:
Reitstötter - Kinzebach, 67061 Ludwigshafen, DE

(72) Erfinder:
Beßling, Bernd, 67269 Grünstadt, DE; Welker, Rüdiger, Dr., 67125 Dannstadt-Schauernheim, DE; Knab, Jean Werner, 67117 Limburgerhof, DE; Lohe, Bernd, Dr., 69115 Heidelberg, DE; Disteldorf, Walter, Dr., 67157 Wachenheim, DE

(56) Ermittelter Stand der Technik:

DE	27 56 748	A1
DE	31 21 383	A1
DE	693 13 068	T2
DE	17 68 104	A

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von Estern**

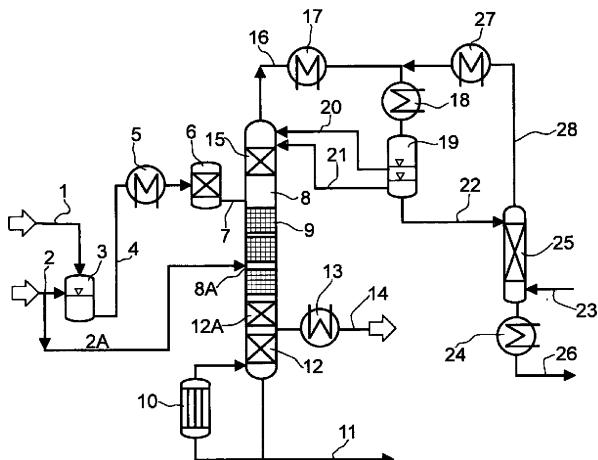
(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Herstellung von n-Butylacetat aus n-Butanol und Essigsäure durch

a) Zuführung eines Gemisches, enthaltend mindestens n-Butanol und Essigsäure als Edukte in eine Destillationskolonne mit getrennten Teilbereichen aus reaktiven und konventionellen Einbauten, wobei sich die reaktiven Einbauten unterhalb der Zuführung des Gemisches und konventionelle Einbauten oberhalb der Zuführung des Gemisches befinden, und wobei mindestens eine Teilmenge der niedriger siedenden Komponente der beiden Edukte aus Stufe a) an einer Stelle (8A) der Destillationskolonne (8) separat zugeführt wird, die sich unterhalb der Zulaufstelle des Gemisches und unterhalb reaktiver Einbauten befindet,

b) Umsetzung des n-Butanols mit der Essigsäure in den reaktiven Einbauten in Gegenwart eines Katalysators,
c) destillative Trennung des anfallenden Reaktionsgemischs in das höher siedende n-Butylacetat und ein niedriger siedendes Azeotrop aus n-Butanol, Wasser und n-Butylacetat, wobei das n-Butylacetat im Sumpf anfällt und das Azeotrop über Kopf abgezogen wird,

d) Scheiden des Azeotrops in einem Phasentrenner in eine wässrige und eine organische Phase und Rückführung der organischen Phase in den Kopf der Destillationskolonne, dadurch gekennzeichnet, dass in Stufe b) ein heterogener Katalysator eingesetzt wird und in Stufe c) das n-Butylacetat oberhalb des Sumpfes als Reinprodukt zwischen weiteren, von denen in Stufe a) sich in der Anordnung unter-

scheidenden Einbauten, die oberhalb des Einlasses eines Umlaufverdampfers angeordnet sind, abgezogen wird.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Estern aus Alkohol und Carbonsäure mittels eines Katalysators und Abtrennung des Esters in einer mit Einbauten versehenen Rektifikationskolonne.

[0002] Einbauten sind hier ein allgemeiner Begriff für Böden, Füllkörper und Packungen. Solche Einbauten, die zusätzlich die Fixierung heterogener Katalysatoren ermöglichen (siehe beispielsweise EP-B-0 396 650 und EP-B-0 008 860), oder solche Einbauten, deren Gestaltung Verweilzeit für homogen katalysierte Reaktionen bereitstellt und die mit homogenen Katalysatoren beaufschlagt sind, werden im folgenden als reaktive Einbauten (Reaktionsböden, reaktive Füllkörper, reaktive Packung) bezeichnet. Einbauten zu ausschließlich destillativen Zwecken werden als konventionell bezeichnet.

[0003] Es ist bekannt, beispielsweise Butylacetat durch eine katalytische Veresterung von Essigsäure mit Butanol in der Flüssigphase zu gewinnen. Dabei werden die Ausgangsstoffe in einem Reaktor bis zum Erreichen des chemischen Gleichgewichts umgesetzt. Der Ausgangstrom des Reaktors wird einer Rektifikationskolonne zugeführt, in der das Veresterungswasser mit dem Azeotrop aus Butylacetat und Butanol über Kopf abgezogen wird. Ein Phasenscheider trennt die organische von der wäßrigen Phase und führt die organische Phase in die Kolonne zurück. Das chemische Gleichgewicht verlagert sich durch Abdampfen des Wassers, so daß auf den in kleiner Zahl vorgesehenen Reaktionsböden weiterer Umsatz zu Butylacetat erfolgt. Obwohl hier die Siedepunkte der Ausgangsstoffe zwischen denen der Produkte liegen, können sie wegen des ausgeprägten Realverhaltens der Stoffsysteme nicht durch rein destillative Maßnahmen aus dem Sumpf der Kolonne ferngehalten werden. Der Umsatz ist daher nicht vollständig und das Sumpfprodukt enthält neben dem zu gewinnenden Butylacetat Reste der Ausgangsstoffe Butanol und Essigsäure sowie gegebenenfalls einer katalysierenden Säure. Die Essigsäure wird neutralisiert und als Salz mit Wasser extrahiert. Butanolüberschuß und Wasserreste werden in nachgeschalteten Kolonnen abgetrennt.

[0004] In dem aus der Zeitschrift Chemie Ingenieur Technik (Chemie-Ing.-Techn. 43. Jahrg./1971 Nr. 18, Seite 1001 bis 1007) bekannten Verfahren zur Herstellung von Estern aus Alkohol und Carbonsäure findet die Veresterung in den reaktiven Einbauten einer Destillationskolonne statt. Im oberen Teil dieser Destillationskolonne befinden sich konventionelle Einbauten, wobei die reaktiven Einbauten sich unterhalb des Zulaufes des einzusetzenden Gemisches befinden. Dieses Gemisch enthält neben den Edukten zusätzlich noch den Katalysator. Es handelt sich

dabei um einen homogenen Katalysator, bevorzugt um Schwefelsäure. Letztere fällt im Sumpf der Destillationskolonne an und wird in den Prozeß zurückgeführt. Die Verwendung von Schwefelsäure macht sich durch Korrosion der betreffenden Anlagenbereiche und durch die Bildung zu entsorgender, giftiger Sulfatverbindungen negativ bemerkbar. Der neben der Schwefelsäure im Sumpf der Destillationskolonne anfallende Ester wird dampfförmig kurz oberhalb des Sumpfes abgezogen. Dieser Rohester enthält noch Alkohol, welcher als Leichtsieder in einer weiteren, noch zusätzlich erforderlichen Destillationskolonne abdestilliert wird, um das Reinprodukt zu erhalten.

[0005] Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, das vorstehend beschriebene Verfahren zur Herstellung von Ester so zu verbessern, daß

1. der apparative Aufwand reduziert wird;
2. ein heterogener Katalysator eingesetzt wird, um die mit der homogenen Katalyse (Verwendung von Schwefelsäure) verbundenen Nachteile zu umgehen.

[0006] Die Lösung dieser Aufgabe geht aus von dem Verfahren zur Herstellung von Estern durch

- a) Zuführung eines Gemisches, enthaltend mindestens Alkohol und/oder Carbonsäure als Edukte, in eine Destillationskolonne mit getrennten Teilbereichen aus reaktiven und konventionellen Einbauten, wobei sich die reaktiven Einbauten unterhalb der Zuführung des Gemisches und konventionelle Einbauten oberhalb der Zuführung des Gemisches befinden,
- b) Umsetzung des Alkohols mit der Carbonsäure in den reaktiven Einbauten in Gegenwart eines Katalysators,
- c) destillative Trennung des anfallenden Reaktionsgemischs in den höher siedenden Ester und ein niedriger siedendes Azeotrop aus Alkohol, Wasser und Ester, wobei der Ester im Sumpf anfällt und das Azeotrop über Kopf abgezogen wird,
- d) Scheiden des Azeotrops in einem Phasentrenner in eine wäßrige und eine organische Phase und Rückführung der organischen Phase in den Kopf der Destillationskolonne.

[0007] Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß in Stufe b) ein heterogener Katalysator eingesetzt wird und in Stufe c) der Ester oberhalb des Sumpfes als Reinprodukt zwischen weiteren, von denen in Stufe a) sich in der Anordnung unterscheidenden konventionellen Einbauten, die oberhalb des Einlasses eines Umlaufverdampfers angeordnet sind, abgezogen wird.

[0008] Erfindungsgemäß wird auch eine Vorrichtung zur Durchführung des oben genannten Verfahrens bereitgestellt, wobei diese folgende Einrichtungen enthält:

- i) eine Destillationskolonne mit reaktiven und konventionellen Einbauten
- ii) einen Phasentrenner
- iii) eine Strippkolonne
- iv) einen Umlaufverdampfer
- v) gegebenenfalls einen Vorreaktor

und Verbindungsleitungen zwischen den Einrichtungen i) bis v).

[0009] Für den Einbau heterogener Katalysatoren in Destillationskolonnen sind in der Literatur zahlreiche Konstruktionsmöglichkeiten beschrieben. Hierzu gehören Verweilzeitböden, bei denen der Katalysator auf den Böden oder in deren Ablaufschächten angeordnet sein kann, ferner beschichtete Füllkörper (TU Clausthal), gewickelte und strukturierte Packungen mit eingewebtem Katalysator (Sulzer, Koch, CD Tech).

[0010] Als Veresterungskatalysatoren kommen beliebige saure Katalysatoren (H^+ -Form), wie Ionenaustauscherharze (Lewatit® der Bayer AG-Leverkusen), in Frage. Je nach Temperaturbeständigkeit der Katalysatoren kann der Druck und damit die Reaktionstemperatur variieren. Der entsprechende Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit erlaubt eine kompaktere Gestaltung der Kolonne.

[0011] Die Temperaturen sind so zu wählen, dass der Katalysator nicht geschädigt wird. Gleichzeitig ist es wünschenswert, die Kondensationstemperaturen deutlich über der Umgebungstemperatur zu halten. Die Zusammenhänge zwischen Konzentrationen, Druck und Temperaturen für ein gegebenes Stoffsysteem sind an sich bekannt.

[0012] Für das System Butanol/Essigsäure/Wasser/Butylacetat folgt für eine thermische Belastungsgrenze des Katalysators von z. B. 150°C damit ein möglicher Druckbereich von 300–2000 mbar und Temperaturen von 50–160°C im Kolonneninnern. Zu bevorzugen ist der Betrieb unter Atmosphärendruck. Durch die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Systemtemperatur bestimmt sich das erforderliche Katalysatorvolumen.

[0013] Eine Deaktivierung des eingebauten Katalysators, z. B. durch Fremdionen, kann durch ein vorgeschaltetes sogenanntes Guard-Bett reduziert werden. Dieses Bett enthält die auch in der Destillationskolonne eingesetzten heterogenen Katalysatoren. Der Vorteil eines solchen Betts ist, dass es nach Deaktivierung seines Katalysators während des Betriebs relativ leicht ausgetauscht werden kann, insbesondere wenn ein parallel zuschaltbares Ersatz-Guard-Bett vorgesehen ist. Hierdurch wird die Betriebslaufzeit der Gesamtanlage ganz beträchtlich verlängert. Dieses Bett lässt sich auch zu einem voll-

ständigen Vorreaktor erweitern, womit das Reaktionsvolumen in der Kolonne reduziert wird.

[0014] Gemäß einer vorteilhaften Ausbildung der Erfindung kann die Rektifikationskolonne vorteilhaftweise in Bereiche unterteilt sein, die konventionelle oder reaktive Einbauten unterschiedlicher Art aufweisen können.

[0015] Die Zuläufe erfolgen an unterschiedlichen Stellen, so daß das leichterflüchtige Edukt im unteren, das schwererflüchtige im oberen Teil der Rektifikationskolonne zugegeben wird. Die Edukte durchlaufen die Kolonne dann im Gegenstrom. Hieraus folgt auf den einzelnen Reaktionsstufen eine Verschiebung des Veresterungsgleichgewichtes. Damit ist es möglich, die Raum-Zeit-Ausbeute der einzelnen Stufen zu erhöhen und damit das erforderliche Katalysatorvolumen der gesamten Rektifikationskolonne zu verringern. Die reaktiven Einbauten werden zwischen dem Zulauf der Edukte und dem Abzug des Zielesters angeordnet. Darüber und darunter werden konventionelle Einbauten (ohne Katalysator) in die Destillationssäule eingebaut.

[0016] Bei der erfindungsgemäßen Reaktivdestillation wird die Zahl der Reaktionsstufen so gewählt, daß die Ausgangssäure im Zuge der Veresterung entfernt werden kann. Durch eine genaue Abstimmung von Bodenzahl und Reaktionsvolumen können entsprechend einer vollständigen Umsetzung beider Edukte optimiert werden, und es kann ein spezifikationsgerechter Ester abgezogen werden. Bei bekannten Parametern ist das eine Routinearbeit des Fachmannes. Butylacetat konnte mit 99,9 Gew.-% mit einem Restsäuregehalt von 50 ppm gewonnen werden.

[0017] Weitere Einzelheiten und Vorteile der Erfindung können dem anhand der Zeichnung beschriebenen Ausführungsbeispiel für die Herstellung von n-Butylacetat aus n-Butanol und Essigsäure entnommen werden.

[0018] Durch die Leitung 1 wird Essigsäure und durch Leitung 2 ein Teil der für die gewünschte Reaktion erforderlichen Menge Butanol einem Mischbehälter 3 zugeführt. Der andere Teil des für die Reaktion erforderlichen Butanols wird über die Leitung 2a der Kolonne 8 an der Stelle 8a direkt zugeführt. Aus dem Behälter 3 wird das dort gebildete Eduktgemisch durch Leitung 4 über einen Wärmetauscher 5 in ein Guard-Bett 6 eingeführt. Dieses Guard-Bett kann auch als Vorreaktor ausgebildet sein. Es enthält eine bestimmte Menge des für die anschließende Reaktion erforderlichen Katalysators. Dieses Guard-Bett dient dem Zweck der Reduzierung der Deaktivierung des in die Kolonne eingebauten Katalysators, wodurch eine erheblich längere Laufzeit dieses Katalysators erzielt werden kann. Das Guard-Bett kann relativ klein ausgebildet sein. Aus dem Guard-Bett 6

wird das Reaktionsgemisch über die Leitung 7 in die Kolonne 8 geleitet, die etwa mit einem Druck von 1 bar arbeitet und in der die eigentliche Reaktion stattfindet.

[0019] In dieser Kolonne 8 sind erfindungsgemäß reaktive Einbauten 9 vorgesehen, die mit dem für die Reaktion erforderlichen Katalysator versehen sind. Bei diesen Einbauten 9 kann es sich in bekannter Weise um Verweilzeitböden handeln, auf denen oder in deren Ablaufschächten der Katalysator angeordnet ist. Es kann sich auch um beschichtete Füllkörper, gewickelte oder strukturierte Packungen mit eingewebtem Katalysator und dergleichen handeln. In einem Ausführungsbeispiel sind 40 derartige Stufen vorgesehen worden. Im dargestellten Beispiel sind sie in drei Abschnitten dargestellt. Der Sumpf der Kolonne 8 wird durch einen Umlaufverdampfer 10 beheizt. Durch die Leitung 11 wird Rückstand abgezogen. Die über dem Einlaß des Umlaufverdampfers 10 angeordneten Packungen 12 und 12A enthalten keinen Katalysator. Über der Packung 12 wird durch Leitung 14 über einen Wärmetauscher 13 das zu gewinnende Produkt n-Butylacetat in einer Reinheit von 99,9 Gew.-% abgezogen.

[0020] Oberhalb der Zuführungsleitung 7 in die Kolonne 8 kann ebenfalls eine konventionelle Packung 15 angeordnet werden. Oberhalb dieser Packung 15 strömt das bei der Reaktion entstehende Wasser als azeotropes Gemisch aus Wasser, Butanol und Butylacetat über Leitung 16 durch einen Wärmetauscher 17 in einen Phasentrenner 19. Aus diesem strömt abgesetzte organische Flüssigkeit durch die Leitung 20 zurück in den Kopf der Kolonne 8. Eventuell kann auch ein Teil des im Phasentrenner 19 abgetrennten Veresterungs-Wassers durch Leitung 21 in den Kopf der Kolonne 8 zurückgeleitet werden. Am unteren Ende des Phasentrenners 19 wird durch Leitung 22 ein Teil des Wassers abgezogen. Dieser Teil der wässrigen Phase des Phasenabscheiders 19 enthält noch organische Stoffe. Er kann deshalb vorteilhafterweise noch aufgearbeitet werden. Hierzu dient eine kleine Strippkolonne 25, in deren Kopf dieses Wasser durch Leitung 22 eingeführt wird. Durch eine Leitung 23 wird dem Sumpf dieser Strippkolonne 25 Dampf zugeführt. Über einen Wärmetauscher 24 wird durch Leitung 26 vom Sumpf dieser Strippkolonne eine geringe Menge schwach belastetes Abwasser abgeführt. Am Kopf dieser Strippkolonne 25 abgeföhrter Dampf wird durch Leitung 28 und Wärmetauscher 27 wieder in den Phasentrenner 19 zurückgeführt.

[0021] Die Kolonne wird im Beispiel unter Atmosphärendruck betrieben. Kopf- und Sumpftemperatur entsprechen den Siedetemperaturen des Leichtsieder-Azeotrops bzw. des Butylacetats.

[0022] Im folgenden wird die Veresterung von n-Butanol und Essigsäure mit der erfindungsgemäßen

Reaktivdestillation anhand eines speziellen Ausführungsbeispiels näher erläutert und in der Zeichnung schematisch dargestellt.

[0023] Im Beispiel war die Kolonne 8 eine Laborkolonne mit 0,055 m Durchmesser. Verstärkungsteil und Abtriebsteil (unter Reaktionszone) wurden durch je vier Packungsabschnitte à 0,5 m à 300 m²/m³ realisiert. Den Reaktivteil bildete eine Katalysatorpackung mit einem Veresterungskatalysator (Ionenaustrauscher, Detoxane) (Lewatit 2631, Bayer); getrennt in 7 Packungssegmente à 1 m, jeweils mit Sammlern und Verteilern. Der Anteil des Katalysators am freien Kolonnenvolumen beträgt in den reaktiven Einbauten 10–50 Vol.-%. Der Butanolzulauf (1–1,2 kg/h) wurde im Verhältnis 1:2 auf zwei Stellen oberhalb und in der Mitte der Reaktionszone verteilt. Es wurden Versuche mit Variation dieses Verhältnisses und der Lage dieser mittleren Zulaufstelle 8A durchgeführt. Wasser, Butanol und Butylacetat wurden durch Leitung 16 dampfförmig oberhalb des zweiten Schusses 9 abgezogen. Wasser mit gelöstem Butanol (etwa 6 Gew.-%) wurde aus dem Dekanter 19 abgezogen, die organische Phase insgesamt wurde durch Leitung 20 in die Kolonne 8 zurückgeführt. Es wurden etwa 10 g/h Sumpfprodukt (Schwersieder) durch Leitung 11 ausgeschleust.

[0024] Die Anlage wurde zwischen 300 und 2000 mbar betrieben. Der Druckverlust betrug 25 mbar, überwiegend im Reaktivteil.

[0025] Bei 700 mbar betrug die Sumpftemperatur 112,1°C, die Kopftemperatur entsprach dem ternären Azeotrop um 81°C. Die azeotrope Zusammensetzung betrug ca. 12% n-Butanol, 70% Butylacetat und 18% Wasser (Gew.-%). Direkt unterhalb der Reaktionszone war Essigsäure bereits auf etwa 300 ppm abgereichert, während n-Butanol noch mit etwa 5 Gew.-% vorlag.

[0026] Der Energieeintrag lag bei ca. 200 kW/to Butylacetat. Das Verfahren war gegen den Wärmeeintrag nicht sensitiv.

[0027] In den Versuchen wurde Butylacetat mit nur 300 ppm Restessigsäure erzielt; das entspricht einem Umsatz von 99,95%. Wasser wurde mit < 40 ppm gemessen. Daneben waren kleine Mengen Butanol und Nebenprodukte (Ether) enthalten. Bei geringeren Anforderungen an die Spezifikation der Produkte können die Reaktions- und Trennzone deutlich kürzer ausfallen.

[0028] Die Umrechnung der Laborkolonne auf den technischen Maßstab ist dem Fachmann bekannt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von n-Butylacetat aus n-Butanol und Essigsäure durch
 a) Zuführung eines Gemisches, enthaltend mindestens n-Butanol und Essigsäure als Edukte in eine Destillationskolonne mit getrennten Teilbereichen aus reaktiven und konventionellen Einbauten, wobei sich die reaktiven Einbauten unterhalb der Zuführung des Gemisches und konventionelle Einbauten oberhalb der Zuführung des Gemisches befinden, und wobei mindestens eine Teilmenge der niedriger siedenden Komponente der beiden Edukte aus Stufe a) an einer Stelle (**8A**) der Destillationskolonne (**8**) separat zugeführt wird, die sich unterhalb der Zulaufstelle des Gemisches und unterhalb reaktiver Einbauten befindet,
 b) Umsetzung des n-Butanols mit der Essigsäure in den reaktiven Einbauten in Gegenwart eines Katalysators,
 c) destillative Trennung des anfallenden Reaktionsgemischs in das höher siedende n-Butylacetat und ein niedriger siedendes Azeotrop aus n-Butanol, Wasser und n-Butylacetat, wobei das n-Butylacetat im Sumpf anfällt und das Azeotrop über Kopf abgezogen wird,
 d) Scheiden des Azeotrops in einem Phasentrenner in eine wässrige und eine organische Phase und Rückführung der organischen Phase in den Kopf der Destillationskolonne,
dadurch gekennzeichnet, dass in Stufe b) ein heterogener Katalysator eingesetzt wird und in Stufe c) das n-Butylacetat oberhalb des Sumpfes als Reinform zwischen weiteren, von denen in Stufe a) sich in der Anordnung unterscheidenden Einbauten, die oberhalb des Einlasses eines Umlaufverdampfers angeordnet sind, abgezogen wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die konventionellen Einbauten oberhalb des Einlasses des Umlaufverdampfers in Packungen (**12**) und (**12A**) angeordnet sind.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass in den Teilbereichen mit reaktiven Einbauten der heterogene Katalysator 10 bis 50 Vol-% am freien Kolonnenvolumen beträgt.

4. Verfahren nach einer der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass als heterogener Katalysator ein saurer Ionenaustauscher eingesetzt wird.

5. Verfahren nach einer der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Druck in der Destillationskolonne (**8**) 300 mbar bis 200 bar bevorzugt Atmosphärendruck beträgt.

6. Verfahren nach einer der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Temperatur in der Destillationskolonne (**8**) 50°C bis 160°C beträgt.

7. Verfahren nach einer der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass das der Destillationskolonne (**8**) zugeführte Gemisch ausschließlich n-Butanol und Essigsäure enthält.

8. Verfahren nach einer der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass das der Destillationskolonne (**8**) zugeführte Gemisch über einen Vorreaktor (**6**), der eine Teilmenge des in den reaktiven Einbauten angeordneten heterogenen Katalysators enthält, geleitet wird.

Es folgt eine Seite Zeichnungen

FIG.1

