

3996-30/301 et al. *kurzer Aufdruck*
161 004684 ENTWURF.

ZUSAMMENFASSENDER BERICHT ÜBER DEN VERSUCHSARBEITSGANG
MIT DER MIRASOL-APPARATUR IM AUGUST 1944.

EINLEITUNG.

Bei in Laboratoriumsmaßstab durchgeführten Versuchen hat sich herausgestellt, dass durch Extraktion von Rückstandsölen mit verhältnismässig wenigem, z.B. 50 Vol.-% SbCl_3 Raffinate von vorzüglicher Qualität erhalten werden können (siehe Bericht Nr. von Dipl. Ing. E. Sweep). Auch die Frage der schwierigen Absetzung der Emulsionen infolge der hohen Viskosität der Extraktphase ist gelöst, indem bei der Extraktion soviel Raffinatphase zirkuliert wird, dass eine Emulsion entsteht, die 40 - 45 Vol.-% disperse E-Phase enthält, wobei eine sehr schnelle Absetzung auftritt.

Soll das Verfahren jedoch konkurrenzfähig sein gegenüber dem Duosolverfahren - wobei auch Rückstandsöle behandelt werden - so muss der Verlust an Lösungsmittel niedrig sein, nach einer Berechnung des Herrn Schurink höchstens etwa 0,6%, gerechnet auf SbCl_3 . Verlust an Lösungsmittel kann auf verschiedene Weisen entstehen:

- a) durch ungenügende Entfernung von SbCl_3 aus den Endprodukten. Dieser Verlust kann jedoch durch Abstreifen mit einem Hilfsstoff (z.B. Xylol) beliebig niedrig gehalten werden und braucht nicht über etwa 0,1% hinauszugehen.
- b) durch Reaktion mit Wasser, wobei SbOCl und HCl entsteht. Enthält der Grundstoff 0,01% Wasser, so entspricht dies einem SbCl_3 -Verlust von 0,1%. Durch geeignete Massnahmen bei der Destillation des Grundstoffs ist dieser Wassergehalt des Grundstoffs erzielbar.
- c) durch Reaktion von SbCl_3 mit Kohlenwasserstoffen, wobei metallisches Antimon und HCl entsteht. Diese Reaktion ist zwar gering und spielt erst bei hoher Temperatur eine Rolle (bei 10°C Temperatursteigerung nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit einem Faktor von etwa 2 zu), aber es sind doch Massnahmen zu treffen um die Kontaktzeit zwischen Öl und SbCl_3 möglichst kurz zu halten, damit die Zersetzung des SbCl_3 nicht zu gross wird.

Die Versuche mit der vorliegenden semitechnischen Apparatur hatten denn auch hauptsächlich zum Zweck die Grösse der Zersetzung zu bestimmen.

Dabei kann man auf zwei Weisen vorgehen:

1. Man bestimmt die Menge metallisches Antimon, die mit dem Öl die Apparatur verlässt und berechnet daraus den SbCl_3 -Verlust. Diese Methode gibt bei unserer Apparatur im allgemeinen zu niedrige Werte, da nicht sämtliches Antimon vom Öl mitgenommen wird. Ein Teil setzt sich in toten Ecken und auf den Raschig-Ringen der Destillationssäule ab. Diese Menge lässt sich schwer schätzen. Darum haben wir die zweite Methode bevorzugt :
2. Die entwickelte Salzsäure wird gemessen indem man in der Vakuumleitung einen Kolben mit Lauge schaltet. Sobald die Salzsäureentwicklung konstant geworden ist, kann daraus die SbCl_3 -Zersetzung berechnet werden.

Auf diese Weise wurde früher bereits gefunden, dass für ein^{en} Irak Rückstand in unserer Apparatur die Zersetzung 0,6% betrug. Dieser Wert ist jedoch nicht völlig zuverlässig, da^{es} wegen der Hygroskopizität oder infolge der Bereitungsweise sehr wahrscheinlich ist, dass das SbCl_3 bereits vor der Extraktion HCl enthält, die sehr schwierig quantitativ bestimmt werden kann und die in der gesamten HCl -Entwicklung mit zum Ausdruck kommt. Durch wiederholte Anwendung des Lösungsmittels wird die "freie" Salzsäure allmählich verschwinden und auf diese Weise können zuverlässigere Zersetzungswerte erhalten werden. Dies war der Zweck der letzten Versuche.

Eine Bedingung für das Gelingen eines solchen Versuchs ist, dass die Apparatur genügend betriebssicher ist, so dass nicht durch apparative Schwierigkeiten der Versuch unterbrochen werden muss, wodurch infolge Einlecken von Feuchtigkeit^{und} infolge Reaktion bei Lagerung der Phasen während längerer Zeit und dgl. sich wieder Salzsäure bilden würde, die eine hohe Zersetzung suggerieren würde. Im Einverständnis mit Herrn Dipl.Ing.de Bruyn wurde besonders der Extraktionsteil - wobei bisher die meisten Stockungen auftraten - verbessert durch Anbringung von Filtern, von einem zentralen Messsystem und dgl.

Weiter wurden Massnahmen getroffen, damit der Grundstoff nicht mit einem Untermass SbCl_3 (z.B. 10%) in Berührung kommt, wodurch eine beinahe feste Doppelbindung entsteht, die Verstopfungen verursacht.

All diese Abänderungen hatten zur Folge, dass die Extraktion keine Schwierigkeiten gibt - abgesehen von einigen technischen Störungen und Handhabungsfehlern, die bei dieser ziemlich komplizierten Apparatur auftreten können.

Auch wurde bei dieser Versuchsreihe ein anderer Grundstoff angewandt. Der früher benutzte Irak Rückstand (MC 20.2d) hat nämlich den Nachteil, dass er ziemlich viel niedrigsiedende Komponenten enthält, so dass beim Abstreifen des SbCl_3 mit Xylol eine wesentliche Menge leichtes Öl mitgeführt wird, wodurch der Ölgehalt des SbCl_3 zunimmt. Ebenso wie beim Dnasol-Verfahren ist der Grundstoff also vorher scharf abzuschneiden. Da unsere Apparatur in der Abstreifsektion nur eine ideale Stufe enthält, ist das Öl auf einem Anfangssiedepunkt der leichtesten Fraktionen von 300°C bei 50 mm^{Hg} Druck abzuschneiden. Das dies mit der im Laboratorium vorhandenen Apparatur schwer durchführbar ist, wurde als Grundstoff ein Colon Rückstand gewählt, der der gestellten Anforderung genügte.

Zu bemerken ist, dass diese Anforderung beim technischen Verfahren, wobei in mehreren Stufen, also mit weniger Xylol abgestreift wird, weniger schwer ist. Nach Berechnung ~~xxxxxxxxxx~~ genügt es in diesem Fall das Öl auf $275^\circ\text{C}/50$ mm abzuschneiden, ohne dass Rückfluss anzuwenden wäre um das mitabgestreifte Öl zurückzuwaschen.

Versuche.

Die Extraktion fand statt bei 30°C mit den nachfolgenden Einfuhrgeschwindigkeiten :

Grundstoff 5,4 kg/St. (= 6,0 l/St), SbCl_3 9,0 kg/St (3,3 l/St),
Raffinatphase (Zirkulation) 4,6 kg/St (= 4,6 l/St.)

Abgeführt wurde aus dem Wartetank :

R-Phase 3,2 kg/St (= 3,2 l/St)	Die Emulsion enthielt also
E-Phase 10,8 kg/St. (= 5,7 l/St)	etwa 41% E-Phase.

Die R-Phase enthält etwa 29 Gew.% SbCl_3 , die E-Phase etwa 70 Gew.% SbCl_3 . Die R-Phase wurde in Fässer abgelassen, die E-Phase wurde in ein Vorratsgefäss geführt (Temperatur etwa 110°C), von dem aus die Destillationsapparatur gespeist wurde.

Die Destillation wurde unter den nachfolgenden Bedingungen ausgeführt :

Die E-Phase (etwa 9 kg/St) wurde durch eine Verdampferspirale geleitet, die mittels kondensierenden Kerosindampfes auf 220°C erhitzt wurde. Dadurch verdampft ein grosser Teil des SbCl_3 . Dampf und Flüssigkeit wurden auf $195 - 200^\circ\text{C}$ in die erste Säule eingeführt, in der das Öl mit Xyloldampf/abgestreift wurde (Xylolzufuhr 4,4 l/St). Xylol und SbCl_3 werden in einer zweiten Säule getrennt, wonach das SbCl_3 nach dem Extraktionssystem zurückgeführt wird. Ein Muster aus dem SbCl_3 -Vorratsgefäss enthielt 2,4% Öl, so dass die Trennung zwischen SbCl_3 und Öl als genügend betrachtet werden kann.

Ausgeführt wurden die folgenden Arbeitsgänge :

- I. Zufuhr etwa 9 kg/St E-Phase. Verdampferspirale 1, bestehend aus 12 Meter $6/9$ Rohr. Der Arbeitsgang dauerte etwa 16 Stunden, wonach die Spirale sich verstopfte. Die Zersetzung (aus HCl -Entwicklung) betrug etwa ~~2,4~~^{2,4}% des durchgeleiteten SbCl_3 .
- II. Zufuhr etwa 9 kg/St E-Phase. Die Verdampferspirale 2 bestand aus 2 ~~Teilen~~ Teilen: - 1,5 m $6/9$ Rohr, in dem die Phase bis auf Siedetemperatur vorerhitzt wird, und 4,5 m $10/17$ Rohr, in dem der grösste Teil der Verdampfung statt findet. Dies hatte zum Zweck die Phase schnell auf Siedetemperatur zu bringen (grosse Wärmeübertragung und kleiner Flüssigkeitsinhalt) und durch den weiten Teil das Druckgefälle in der Spirale niedrig zu halten, wodurch die Siedetemperatur niedrig bleibt.
Der Arbeitsgang dauerte etwa 20 Stunden, wonach die Spirale sich verstopfte im engen Teil, gleich beim Übergang nach dem weiten Teil.
Die Zersetzung war von derselben Grossenordnung wie bei Spirale 1.

III. Da sich bei metallurgischer Prüfung von Spirale 2 herausstellte, dass die Eisenwand der Spirale durch Antimon angegriffen war, wurde nun eine rotkupferne Spirale 3 eingebaut, in der Annahme, dass SbCl_3 nicht reagieren wird mit Kupfer, das edler ist als Antimon, aber wohl mit Eisen, das unedler ist. Angenommen wurde, dass die Auswechslung der Metalle die Zersetzung mit Kohlenwasserstoffen einleiten würde. Diese Kupferspirale verstopfte sich jedoch, unter übrigens ähnlichen Bedingungen, bereits nach 5 Stunden. Die Zersetzung bei diesem Versuch betrug wieder ~~1,4%~~ 2,0.

IV. ~~Ein~~ Einsatz 9 kg/St E-Phase. Verdampferspirale 4, bestehend aus 50 cm $6/10$ und 4,2 m $20/26$ Rohr. Der enge Teil war etwas kürzer als bei Spirale 2. Die Zersetzung betrug ~~wieder~~ etwa 1,4%. Bei Demontage nach 19-stündiger Destillation stellte sich heraus, dass diese Spirale im steigenden Teil gleich nach der Einfuhr in den Verdampfer fast gänzlich verstopft war. Da an dieser Stelle die Phase unmöglich bereits eine hohe Temperatur haben kann, wurde geschlossen, dass diese Zersetzung dadurch verursacht sein muss, dass bei zeitweise stockender Einfuhr die Phase längere Zeit stillgestanden hat, infolgedessen auf 200°C gekommen ist und sich zersetzt hat.

~~Die Zersetzung — gemessen aus Salzsäureentwicklung — betrug bei diesem Versuch wieder etwa 1,4%.~~

Weiter verstopfte sich bei diesem Versuch die Säule, vermutlich weil die Spirale ziemlich kurz war und dadurch die Eingangstemperatur niedrig blieb (etwa 175°C). In der Säule fällt die Temperatur anfänglich noch ein wenig, indem SbCl_3 verdampft wird. Bei dieser Temperatur ist die Viskosität des Asphalts sehr hoch ($175^\circ - 150$ c.p.; $200^\circ\text{C} - 55$ c.p.), so dass der Asphalt nicht fortfließt. Die Verstopfung trat denn auch gerade unterhalb der Einfuhr in der Säule auf.

V. Um Verstopfungen der Spirale vorzubeugen, wurde nun die Spirale oben in den Verdampfer ein- und unten ausgelassen - bei den vorigen Spiralen befanden sich sowohl Ein- wie Auslass unten - so dass sich kein steigendes Stück im Verdampfer befand, in dem die E-Phase stehen bleiben konnte.

Weiter wurde die ganze Spirale (Nr.5) aus 20/26^{mm} Rohr angefertigt und die Länge auf 6 m gebracht.

Auch wurde das Kerosin (Siedepunkt 220°C) als Heizflüssigkeit durch Methylnaphthalin (Siedepunkt 245°C) ersetzt, um eine genügend hohe Eingangstemperatur in der Säule und also eine genügend niedrige Viskosität des Asphalts zu gewährleisten.

Es wurde destilliert unter den nachfolgenden Bedingungen :

a)	Einsatzgeschwindigkeit 9 kg/St. E-Phase :	Zersetzung aus HCl-Entwicklung	etwa 1,6%	SbCl ₃
b)	Idem	12	Idem	1,4% "
c)	"	6	"	2,0 "
d)	"	6	"	1,8 "

+ 2 l/St. Xylol in Dampf-
form in den Verdampfer
eingebracht

Bei Inspektion dieses Arbeitsganges stellte sich heraus, dass Spirale Nr.5, obwohl nicht verstopft, doch eine wesentliche Menge Niederschlag enthielt, nahe am Einlass der E-Phase. Schätzungsweise war diese Menge Niederschlag im Verhältnis zu der durchgeführten Menge nicht kleiner als in den vorigen Spiralen.

BESPRECHUNG DER RESULTATE :

Bei der Betrachtung der HCl-Entwicklung fällt es auf, dass, trotz der grossen Verschiedenheit der Verdampfertypen, die Zersetzung nicht viel variiert; sie beträgt bei einer Einfuhrgeschwindigkeit von 9 kg/St, etwa 1,4% der durchgeführten SbCl₃-Menge.

wurde Benutzung einer 20/26 Spirale

Analyse von zwei Mustern Asphalt aus dem Boden der ersten Säule, entnommen bei Arbeitsgang II und IV, gab einen Gehalt an Antimon von 1,3% bzw. 1,1%. Rechnen wir mit einem mittleren Gehalt von 1,2% (dies ist durch weitere Analysen noch zu bestätigen), so entspricht dies einem SbCl_3 -Verlust von 1,0%, berechnet auf SbCl_3 -Einsatz.

Der SbOCl -Gehalt dieser Muster betrug 0,05 bzw. 0,35%. Der Wassergehalt des Grundstoffs betrug bei diesen Arbeitsgängen etwa 0,01%, was - angenommen, dass alles SbOCl in die E-Phase gerät - einem SbOCl -Gehalt des Asphalts ^{von 0,2%} entsprechen würde; was die Grössenordnung anbelangt, würde dies gut mit dem gefundenen Wert übereinstimmen. Die SbCl_3 -Zersetzung, welche durch Wasser verursacht wird, berechnet man auf etwa 0,1%. Berücksichtigt man, dass in der Apparatur noch etwas Sb und SbOCl zurückgeblieben ist, so kann man feststellen, dass die Zersetzung von SbCl_3 , gefunden aus Salzsäureentwicklung und aus Sb und SbOCl , dieselbe Grössenordnung haben.

Die Stelle in der Apparatur, wo die Zersetzung hauptsächlich auftritt, ist hiermit noch nicht lokalisiert. Darüber werden wahrscheinlich die Analysen der E-Phasen an verschiedenen Stellen Aufklärung geben können. Die jetzt zur Verfügung stehenden Analysen geben folgendes Bild: Angegeben ist der Prozentsatz zersetztes SbCl_3 , berechnet auf das in der Phase vorhandene SbCl_3 , wie er aus dem Antimon-gehalt gefunden wurde.

	durchschn. Sb-Gehalt	% zersetztes SbCl_3
Muster vor Verdampfer	0,67%	0,2%
Muster nach Verdampfer	0,32%	0,3%
Muster nach Säule	1,2%	1,0%

Unter jeglichem Vorbehalt könnte man hieraus schliessen, dass die Zersetzung hauptsächlich in der Säule erfolgt, obwohl, zu urteilen nach den Verstopfungen, auch im Verdampfer Zersetzung auftritt.

Wenn man dies annimmt, kann man sich fragen, worauf der hohe Zersetzungswert, im Vergleich zum früher benutzten Irak Grundstoff, zurückzuführen ist. Zu prüfen sind dann die folgenden Möglichkeiten:

- 1°. Der Colon Grundstoff ist mit SbCl_3 reaktiver als Irak Grundstoff entweder von Natur oder weil der Colon Grundstoff beim Abdestillieren auf hoher Temperatur gewesen ist (360°C Kesseltemperatur)
- 2°. Infolge der Eindickung hat der Colon Extrakt eine wesentlich höhere Viskosität als der Irak Extrakt. Dies hat bei der Destillation einen ungünstigen Einfluss, da
- a) die Ulschicht auf den Raschig Ringen viel dicker ist und also die Verweilzeit länger. (Dies ergab sich z.B. bei der Verstopfung der Säule bei Arbeitsgang IV, wobei der Asphalt überhaupt nicht abfloss und die Salzsäureentwicklung stark zunahm.)
 - b) infolge der hohen Viskosität und grossen Schichtdicke ~~ist~~ die Diffusion gering, wodurch das SbCl_3 langsamer abgestreift wird. Der SbCl_3 -Gehalt - und damit die Reaktionsmöglichkeit - bleibt also länger hoch als bei einem dünneren Öl.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNGEN :

- 1°. Wir werden versuchen eine nähere Einsicht in die Reaktivität der verschiedenen Grundstoffe zu erhalten durch einige Laboratoriumsversuche über die Zersetzung (Sb-Gehalte) bei 80° und 200°C der E-Phasen von :
- | | |
|----------------|------------------------------------|
| Irak Rückstand | (Grundstoff der früheren Versuche) |
| " " | (eingedickt- siehe weiter) |
| Colon " | (nicht eingedickt) |
| " " | (eingedickt) |
- 2°. Ein neuer Arbeitsgang wird mit Irak Grundstoff angestellt werden, der ohne Übererhitzung soweit abdestilliert werden wird, bis die leichtesten Fraktionen noch gut vom SbCl_3 getrennt werden können. Dazu wird der nicht abdestillierte Irak Rückstand in den Säulen der Mirasol-Apparatur destilliert werden, wobei die Temperatur nicht über 250°C hinausgehen wird, so dass keine Gefahr vor Spalten auftritt. Diese Destillation wird schätzungsweise 2 Wochen beanspruchen. Wenn die leichtesten Fraktionen über 300°C ~~zirkulieren~~ bei 50 mm Hg siedende Fraktionen enthalten, werden diese zurückgewonnen werden durch Destillation in der Säule der Abteilung HK und wieder dem Rückstand der ersten Destillation

zugesetzt. Der so erhaltene Grundstoff ist dann bei der Destillation nicht gespalten und hat eine möglichst niedrige Viskosität.

- 3°. Mit diesem Grundstoff werden neue Zersetzungsversuche in der halbtechnischen Apparatur angestellt werden, wobei - unter Berücksichtigung der unter 1° aufgeführten Versuche - sich herausstellen soll, welchem Umstand die Zersetzung in der Säule zuzuschreiben ist. Eventuell werden viskositätserniedrigende Stoffe, z.B. Paraffin, der Phase zugesetzt werden, oder wird die Verweilzeit in der Säule herabgesetzt werden durch Einbauen von Stauwänden. Auch die Destillation der - wenig viskosen - R-Phase kann uns eine Anweisung geben. Auch wird die Apparatur geeignet gemacht werden um die E-Phase gleich vom Wartetank nach der Säule zu führen ohne lange Wartezeit in den Vorratsgefäßen, damit auf diese Weise eine eventuelle Zersetzung im Extraktionsteil vermindert wird.

Amsterdam, 29. August 1944.

LABORATORIUM
N.V. DE BATAAFSCHE PETROLEUM MAATSCHAPPIJ
A. Schaafsma.