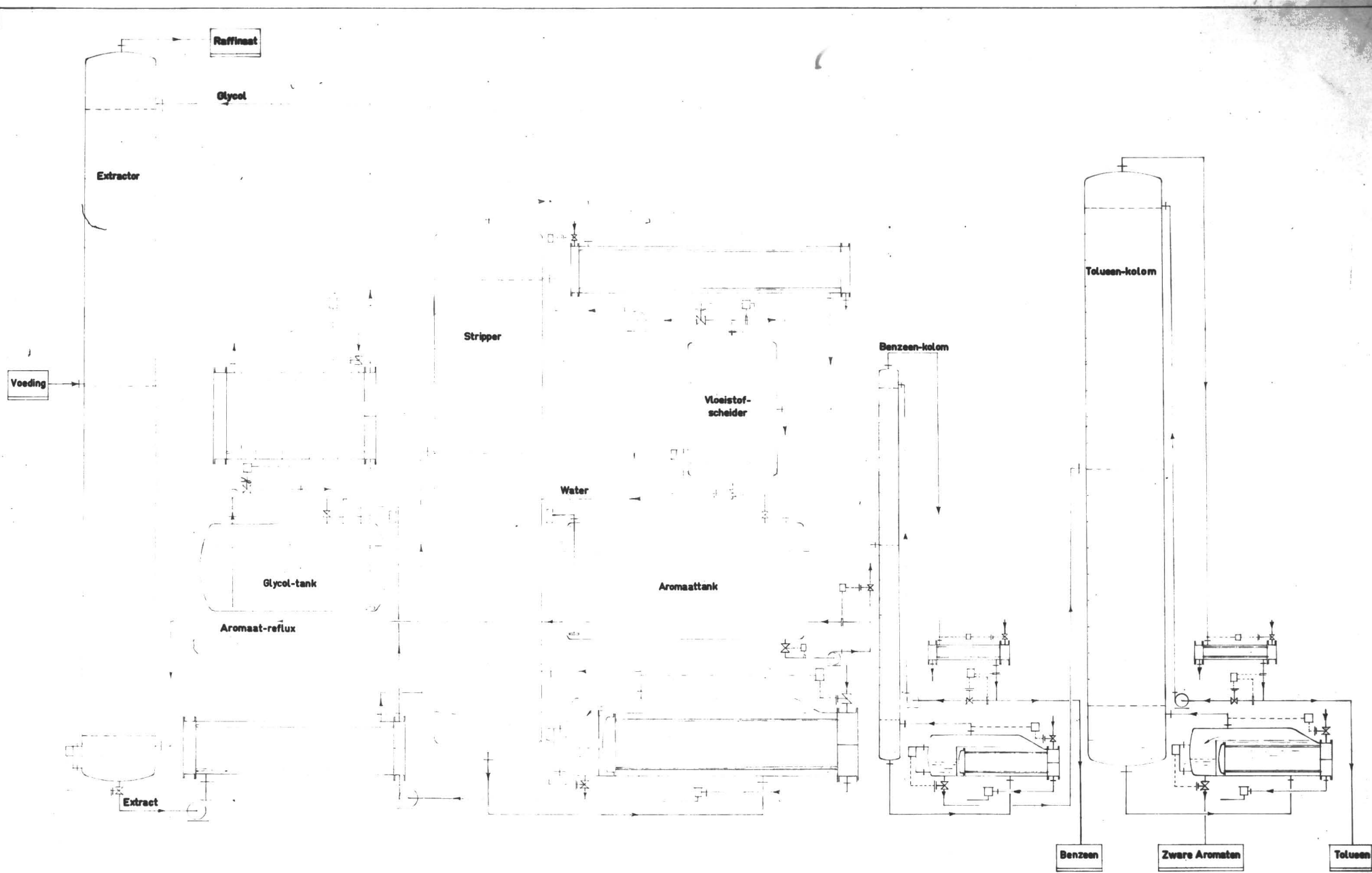


Verslag Fabriekwonder

A. H. Verweij:

1692



Tolueen uit aardolie.
A.K. Verweij.

3 juni 1958.
Schaal 1:25.

p. 4. Bij proeven uitbrekt welke processen worden toegepast

Argumenten voor Alder-proef zijn niet misleidend of onvolledig.

p. 5. Proefbeschrijving mist uit door vaagheid. Weliswaar wordt alles niet duidelijker bij het lees van pag 6 e.v., maar de daar gegeven "berekeningen" zijn slechts uitkomsten en dus oncontroleerbaar. De proefomstandigheden zijn overigens volkomen willekeurig bogen aangegeven. Er zal wel met veel van bekend zijn

p. 8. Stripjes niet erg begrepen

Ber. tolueenkolom: p. 10 e.v.

schotelduidermaat, dampomhef en refluxverhouding zijn willekeurig gekozen. Berekening v.d. xly figuur kan er best bij gegeven zijn. Zoen de berekening er nu staat is de mits nog te rekenen

Antwoord: constructiemethoden

Nou veel kleine foutjes en kleine onnauwkeurigheden, zie verslag.

Kon er nog best een wet meer aan doen. Meest de indruk dat het proefomstandigheden, maar verslag verkeerd is opgesteld en onjuist. Als redenerij alles niet voldoende te bewijzen.

A.K. Jersey
Tolneer.

Aanmelding.

Verleeningen in tekst op huis en deas slach
congruenter zie hier uit. lijst. De ritel
op verslag is nog steeds ges. Nederlands

Lang niet allen is toegelicht met een vrager, vooral
was. Enige manier om hier een gatenlijst geheel
van te maken is op nieuw stellen, en dan
duidelijk en overzichtelijk.

Werk is voldoende, doch de man kan een rapport
schrijven.

Het zou nuttig, zelfs indien hij een scriptie van
twee pagina's inzien en het dit verslag meekte,
met de uitdrukkel- en voorwaarde van punten Neder-
lands, geen afdeling en niet vergeten van beleefde
gegevens.

Aanmelding is niet vol gewoond, zie ook verslag zelf.

1-10-58

Linnell;
Keuze Schiedamschen

Toelichtingen en berekeningen op het
fabrieksschema betreffende de extractie
van tolueen uit aerdoliefracties.



A.K. Verweij,
Kon. Eendlaan 49,
DELFT.

6 juni 1958.

"Boulevard 51"
Amsterdam (Hol I)

1. Grondstoffen voor de productie van aromatische koolwaterstoffen.

1. De lagere aromaten komen in de natuur slechts voor in petroleum en dan nog maar tot ten hoogste 5 %. Tot voor enkele decennia was de voornaamste grondstof de steenkolenteer, waarvan per ton steenkool 10 tot 15 liter ontstaat; zij bevat ongeveer 60 % benzeen en 15 % toluen. Door de stijgende behoefte aan toluen, o.a. voor vliegbenzine en springstoffen, zijn daarna de reformingsprocessen tot ontwikkeling gekomen. Hierbij treedt cyclisering en dehydrogenering van olefinen en naffen tot aromaten op, waardoor van petroleumfracties het aromaatgehalte tot 50 á 60 % kan worden opgevoerd.

2. De winning uit steenkolenteer wordt gedaan door uitwassen en destilleren van het ontstane gas.

De directe extractie van aromaathoudende petroleumfracties is ook na voorafgaande concentratie door fractionering, zeer duur, doordat grote hoeveelheden moeten worden verwerkt.

De grootste hoeveelheid aromatische koolwaterstoffen wordt op het ogenblik verkregen door reformen van petroleumfracties en fysische scheiding van aromaten en niet-aromaten in het verkregen product.

2. Toepassingen van aromatische koolwaterstoffen.

Grote hoeveelheden benzeen en toluen worden gemengd met benzine ter verbetering van het octaangetal. Ook als oplos- en extractiemiddelen worden aanzienlijke hoeveelheden gebruikt.

Het belang van deze stoffen voor de chemische industrie wordt steeds groter; processen als oxydatie, dehydrogenering, alkylering, chlorering, sulfonering, nitrering, enz. leveren tal van producten, zoals daar zijn: T.N.T. en nylon, benzoëzuur en saccharine, phtaalzuuranhydride en azokleurstoffen, phenol en aceton. Afhankelijk van de toepassing zijn de eisen aan de zuiverheid van de producten gesteld groter of kleiner. In onderstaande tabel zijn de A.S.T.M. standards aangegeven, zoals ze gelden voor benzeen en toluen van nitreerzuiverheid, d.w.z. de eisen zoals ze worden gesteld aan producten bestemd voor chemische verwerking.

	Benzeen.	Tolueen.
Kooktraject, °C	1	1
Stolpunt, °C	4,85	---
Zuiverheid, %	99+	98+

3. Scheiding van aromaten en niet aromaten in petroleumfracties.

Daar benzeen en toluen met verschillende alkanen en cycloalkanen azeotropen vormen, is het duidelijk dat een scheiding door destillatie niet is te bewerken. Bovendien liggen de kookpunten van benzeen en toluen zeer dicht bij die van de stoffen waaruit zij door de hydrogenering ontstaan, t.w. cyclohexaan en methylcyclohexaan: ook dit feit zal een scheiding door destillatie alleen bemoeilijken.

*van benzen
het met 0.4 mol*

Enkele fysische scheidingsmethoden zullen nu kort worden besproken (lit.1.)

1. Extractieve destillatie. (lit.2)

Hierbij wordt de te bewerken petroleumfractie gedestilleerd met een hoger kokend oplosmiddel, waarin de aromaten oplossen, de paraffinen en naftenen worden als topproduct afgevoerd. In een tweede kolom wordt het aromaatsmengsel als destillaat gewonnen. In twee trap-
pen wordt hier dus de gehele aan de installatie toegevoerde voeding verdampt. Het is noodzakelijk de voeding van te voren nauwkeurig te fractioneren. Als oplosmiddelen worden gebruikt: aniline, furfural, fenolen (zie lit.2.) en cresolen.

2. Azeotropische destillatie.

Ingebracht wordt hier een stof die een azeotroop vormt met de alkanen en naftenen die in de voeding aanwezig zijn en zodoende met de ingebrachte hulpstof als topproduct worden afgevoerd. Gebruikt worden: methyl-aehtylketon-water, methanol, nitromethaan, dioxaan. Het nadeel is ook hier dat, vooral bij lage aromaatgehalten in de voeding, het warmteverbruik door de grote hoeveelheden te verdampen stof, zeer hoog is. Bovendien moet het mogelijk zijn om de azeotroopvormer uit het topproduct af te scheiden, hetzij door afkoeling, hetzij door extractie met water en destillatie.

3. Vloeistof-vloeistof extractie.

Hierbij wordt gebruik gemaakt van het feit dat bepaalde vloeistoffen, zoals vloeibaar zwaveldioxide, water en diaethyleenglycol, preferent aromaten oplossen. Bij deze processen is de hoeveelheid te verdampen vloeistof veel kleiner en is dus het warmteverbruik per kg eindproduct ook veel kleiner.

4. Selectieve adsorptieprocessen.

Het Arosorb-proces is het enige dat op dit principe berust (lit.3.). Afwisselend worden de petroleumfractie - waaruit de aromaten moeten worden gewonnen - en een desorptiemiddel (beiden vloeibaar) door een bed van silicagel gestuurd. Door destillatie worden daarna de gewenste aromaten uit het desorptiemiddel (meest zwaardere aromaten) gewonnen.

Nauwkeurig moet er op worden toegezien dat het silica-gel niet wordt gedésactiveerd, d.w.z. dat de voeding goed moet worden gedroogd en dat door een behandeling met geactiveerde klei ook andere giften voor het gel worden verwijderd. Een andere complicatie is de aan het werken met vaste bedden inherente discontinue werkwijze.

Samenvattend kan het volgende worden opgemerkt:

- 1^e. Het grote nadeel van extractieve en azeotropische destillatie is de grote hoeveelheden vloeistof die moeten worden verdampt, waardoor deze processen alleen maar rendabel kunnen werken met voedingen die een hoog aromaat-gehalte hebben. Bovendien moet de voeding een klein kooktraject hebben, waardoor slechts een of twee aromaten in een bewerking uit de voeding kunnen worden geïsoleerd.
- 2^e. Het Arosorb-proces heeft de bezwaren die verbonden zijn aan het werken met een discontinue proces; bovendien is het silicagel zeer gevoelig voor vergiftiging. Wel biedt dit proces de mogelijkheid om lichte en zware aromaten in een bewerking af te scheiden, wanneer als desorptievloeistof een nog zwaardere aromaat wordt gebruikt.
- 3^e. De bezwaren onder 1 en 2 genoemd zijn geen conditio sine qua non voor de vloeistof-vloeistof extractie, zodat een juiste oplossing in deze richting gezocht moet worden.

4. Voor- en nadelen van het Udex-proces t.o.v. andere extractie-methoden (lit. 1, 4 en 5.).

Industrieel worden twee processen toegepast, t.w. de Edeleanu-extractie met vloeibaar zwaveldioxyde bij -30°C en de Udex-extractie met diaethyleenglycol-water bij $60-150^{\circ}\text{C}$. Verder zijn nog in ontwikkeling procédés met water en water-ammoniak bij hoge temperatuur en druk, waardoor zij gevoeglijk buiten beschouwing kunnen worden gelaten.

Nadelen van de Edeleanu-extractie zijn:

- 1^e. Droge voeding is gezien de lage werktemperatuur noodzakelijk.
- 2^e. Van de koolwaterstoffen in het extract is slechts 70% aromaat, waardoor een extra zuivering van het extract nodig is.
- 3^e. Aan het terugwinnen van het oplosmiddel zijn vrij hoge kosten verbonden.

Deze nadelen zijn in het Udex-proces ondervangen; de voordelen van dit proces zijn:

- 1^e. Het extractiemiddel -diaethyleenglycol met enkele procenten water- is niet corrosief, niet giftig en redelijk stabiel. Verder heeft het een gunstig soortelijk gewicht t.o.v. de te extraheren stof, een hoge oppervlaktespanning waardoor een goede scheiding van de fasen is gewaarborgd en de waarschijnlijkheid van het optreden van emulsies zeer klein is. Bovendien is het laag in prijs.

- 2^e. Doordat het niet ideaal zijn van koolwaterstofmengsels hier geen rol meer speelt, kan de voeding een groot kooktraject hebben, waardoor meerdere aromaten in een extractietrap gewonnen kunnen worden, b.v. benzeen, toluen, de xylenen en aethylbenzeen. *? Alleen wel?*
- 3^e. De druk behoeft slechts zo hoog te zijn dat er in de extractor geen damp ontstaat, dwz. bij 150 °C. *in het de extractie-trap?*
- 4^e. Omdat het extractiemiddel water bevat behoeft de voeding niet droog te zijn.
- 5^e. Zowel rijke als arme aromaathoudende fracties zijn te verwerken.
- 6^e. Het oplosmiddel is zeer selectief voor aromaten - het extract bevat slechts 0,2% andere koolwaterstoffen; het raffinaat slechts 3,5% aromaten - en heeft een grote oplosbaarheid voor aromatische koolwaterstoffen. *in een speciale trap? als algemeen reagent.*

Op grond van deze overwegingen is het Udex-proces gekozen voor de productie van aromaten uit petroleum. Aangenomen is dat de grondstof voor het proces geen olefinen bevat, hetgeen indien zij door platforming is verkregen vrijwel het geval zal zijn.

5. Beschrijving van het proces (lit.5).

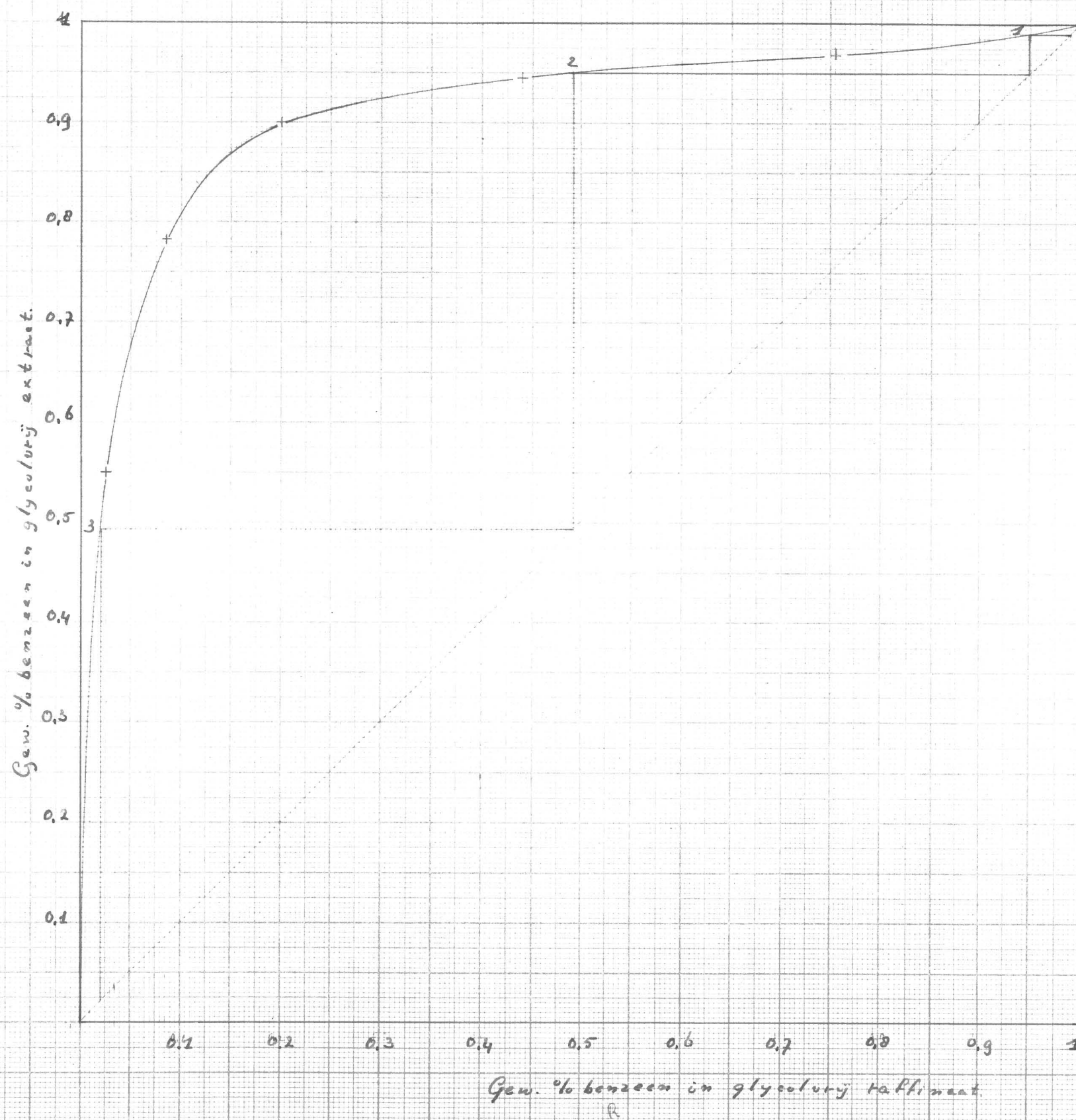
De continue tegenstroom-extractor wordt gevoed met een aromaathoudende petroleumfractie waarvan de samenstelling en eigenschappen in Tabel I zijn gegeven. Het extractiemiddel wordt aan de top gevoed uit een voorraadtank, na in een warmtewisselaar door koeling op de juiste temperatuur te zijn gebracht. *beveiligd extract.*

Raffinaat met $\pm 3,5\%$ aromaten en vrijwel geen diaethyleenglycol (verder als glycol aangeduid) wordt aan de top afgevoerd. *X*

Het extract wordt aan de bodem afgetapt en na enigszins te zijn opgewarmd, naar de voedingsschotel van de stripper gepompt. Om een volledige scheiding van aromaten en niet-aromaten te verkrijgen wordt een bepaalde hoeveelheid glycol-vrij extract als reflux teruggevoerd naar de bodem van de extractor. *kan met.*

In de stripper worden de aromaten en een gedeelte van het water uit de glycol verdampt en als topproduct gecondenseerd. Uit het condensaat wordt in een vloeistofscheider het water verwijderd en teruggevoerd naar de glycoltank. Een gedeelte van de aromaatlaag wordt als reflux naar de stripper teruggevoerd, de rest gaat naar een opslagtank vanwaar het verdeeld wordt over de destillatie-eenheid en de extractor. *allemoedig gelukt?*

Het bodemproduct van de stripper is glycol die, na door de voeding van de stripper enigszins te zijn gekoeld, naar de glycoltank wordt gepompt. Zo nodig wordt in deze tank extra water toegevoegd om het watergehalte van de glycol op het gewenste peil te houden. *belangrijk!*



Grafiek I

De destillatie-eenheid bestaat uit een benzeen- en een tolueen-kolom. Een voorloop is niet aanwezig als er een "platformate" wordt gebruikt waarvan vooraf de lichte ~~X~~ fractie wordt afgedestilleerd. Ook tussenfracties komen niet voor, vandaar dat met twee kolommen kan worden volstaan. In de eerste kolom wordt benzeen afgedestilleerd, het bodemproduct, bestaande uit tolueen en zwaardere aromaten wordt als voeding naar de tweede kolom gepompt waar het tolueen wordt afgedestilleerd en een mengsel van in hoofdzaak xylenen en een weinig aethylbenzeen als bodemproduct overblijft.

6. Procesomstandigheden en berekeningen.

1. Localisatie en grootte.

Gezien de in par. 5 genoemde voordelen van het Udex-proces is een bepaalde voeding geen voorwaarde, zodat dit proces in principe bij elke raffinaderij kan worden opgesteld. Ook andere faciliteiten stellen geen eisen die door een behoorlijke raffinaderij niet te vervullen zouden zijn.

Er zijn op het ogenblik diverse eenheden in bedrijf met productiecapaciteiten die liggen tussen 80 en 5000 m³ per dag. Voor dit schema is een verwerkingscapaciteit van 100 m³/dag aangehouden.

2. De extractor.

Omstandigheden: temperatuur 60°C, druk 1 atm. Het is ook mogelijk om de extractor te laten werken bij de temperatuur van de kookketel van de stripper, de druk in de extractor moet dan hoger zijn om dampvorming tegen te gaan. Het voordeel van deze werkwijze is gelegen in de betere warmteëconomie; het koelen van de glycol is nl. overbodig geworden, evenals het opwarmen van de voeding voor de stripper, die dan bij lagere druk werkt. Voor de samenstelling van voeding en raffinaat zie ~~x~~ tabel I; voor rendementen tabel II; het extract bevat 23,1% aromaten.

Tabel I.

	d 20/4	vol.% arom.	Stolpunt
Voeding	0,7715	51,3	----
Raffinaat	0,6806	3,5	----
Benzeen	0,885	99,9	5,49
Tolueen	0,873	99,8	----
Zwaardere aromaten	0,873	99+	----

De samenstelling van de xyleenfractie is (in gew,%): 14,5 aethylbenzeen; 19,0 p-xyleen; 42,0 m-xyleen en 24,5 o-xyleen, benevens een verwaarloosde hoeveelheid nog hoger kokende aromaten.

Materiaalbalans in tonnen per uur.

Afgevoerd:	Raffinaat	1,43	bevattend	0,06	aromaten
	Extract	30,32	"	7,00	"
	Totaal	31,75	"	7,06	"

Ingevoerd: Glycol	23,33	bevattend	0,00	aromaat
Voeding	3,22	"	1,87	"
Reflux	5,20	"	5,20	"
Totaal	31,75		7,07	

Tabel II. Opbrengsten en rendementen,

	Vol.% v.h. extract.	Vol.% v.d. voeding.	Rendement in %.
Benzeen	15,3	7,6	99+
Tolueen	42,5	21,2	98
Xylenen enz.	42,2	20,9	93
Totaal extract	100,0	49,7	
Raffinaat		50,3	
Voeding		100,0	

Aantal schotels.

Van een extractiekolom is op verschillende manieren het aantal schotels grafisch te bepalen, t.w. volgens Maloney & Schubert ^{en} volgens Varteressian & Fenske. [?] In beide gevallen kan de grootte van de reflux in de constructie worden verwerkt, zodat een werkelijk aantal theoretische schotels kan worden berekend. Het is dan echter noodzakelijk om het verloop van de nodelijnen in het evenwichts-diagram van het systeem te kennen; aangezien dit ons niet ter beschikking staat in de gegevens van lit.6 is deze berekening niet mogelijk, wel is de constructie van het minimum aantal theoretische schotels mogelijk met behulp van het in grafiek I gegeven selectiviteitsdiagram. Dit minimum aantal schotels blijkt 3 te zijn, zodat een kolom met 6 theoretische schotels voldoende zal zijn. Gekozen werd een zeefplatenkolom, waarin de lichte vloeistof de continue fase is en de zware fase telkenmale op de platen wordt verzameld en er opnieuw door wordt verdeeld. Het aantal praktische platen $\times$ is moeilijk te bepalen daar er over het rendement van zeefplaten in extractie weinig bekend is (lit.8, pag 752); ook van de speciaal voor dit proces ontworpen kolommen zijn deze gegevens niet gepubliceerd. Aangenomen is een efficiency van 50 % per ~~xxxxx~~ plaat bij een schotelafstand van 2,5 ft. zodat de kolom een hoogte krijgt van 9 m.

Glycol-tank.

De inhoud hiervan is zo groot gekozen dat er het glycol-verlies van 7 dagen in kan worden opgeslagen; als dit verlies ongeveer 1% van het raffinaat zou zijn, moet de inhoud dus 3,5 m³ zijn; 5 m³ lijkt dus ruim voldoende.

Glycol-nakoeler.

Hierin moet de extractie-vloeistof gekoeld worden van 70 tot 60 °C. Overgedragen worden 117.10³ kcal/h. Koelwater temperatuur 15/40 °C, benodigd 4,7 t/h. V.O. 4,5 m². De pijpbundel is bij twee passes 2,5 m lang, bestaat uit 330 buizen van $\frac{1}{2}$ " diameter en heeft een diameter van 400mm.

1 Lie Perry pag 734
1 Lie Perry pag 733

3. De stripper.

De bodemtemperatuur van 140°C is volgens lit.5 iets beneden het kookpunt van het glycol-watermengsel gekozen. De voeding die door het ketelproduct tot 101°C . wordt opgewarmd, wordt in het midden van de kolom ingevoerd. Toegepast wordt een refluxverhouding 1:4; de temperatuur van de reflux is 60°C , nl. de uitgangstemperatuur van de condensor. De toptemperatuur ligt iets boven het dauwpunt van alle componenten, t.w. 105°C ; de kolom werkt bij atmosferische druk.

De gegevens ter berekening van het aantal schotels zijn niet bekend, zodat deze niet is uitgevoerd.

Materiaalbalans in t/h.

Ingevoerd:	Extract	30,32	bevattend	7,00	aromaat	1,04	water
	Reflux	29,17	"	29,17	"	----	"
	Totaal	59,49	"	36,17	"	1,04	"
Uitgevoerd:	Topdamp	37,00	"	36,17	"	0,83	"
	Glycol	22,50	"	----	"	0,21	"
	Totaal	59,50	"	36,17	"	1,04	"

De samenstelling van de Reflux, dus van de topdamp zonder water is gegeven in tabel II; de hoeveelheid warmte die in de condensor afgevoerd moet worden is berekend door te werk te gaan alsof iedere component apart van 105°C gekoeld moet worden tot 60°C en daarbij gecondenseerd. De af te voeren warmte bedraagt dan $4,37 \cdot 10^6$ kcal/h.

Warmtebalans. (t.o.v. 60°C), in kcal/h

Afgevoerde warmte:	Toegevoerde warmte:
Condensor $4368 \cdot 10^3$	Voeding $945 \cdot 10^3$
Topproduct 0	Kookketel $4503 \cdot 10^3$
Ketelproduct $1080 \cdot 10^3$	
Totaal $5448 \cdot 10^3$	Totaal $5448 \cdot 10^3$

Voedingsvoorwarmer.

Overgedragen warmte: $945 \cdot 10^3$ kcal/h. V.O.: 75m^2 .
 Lengte van de pijpbundel 3,5 m; 8 passes; diameter buizen $5/4"$; 296 pijpen in de bundel; bundeldiameter 900mm.
 Het extract wordt opgewarmd van 60 tot 101°C ; het ketelproduct gekoeld van 140 tot 70°C .

Kookketel.

Verwarming met stoom, waarvan 9,1 t/h nodig is ($5,5$ atm. en 155°C) om $4503 \cdot 10^3$ kcal/h over te dragen aan de stripper. V.O.: $162,5\text{m}^2$; de pijpbundel heeft twee passes, is 4,9 m lang, heeft een diameter van 935mm, bevat 489 buizen van $5/4"$ diameter.

Condensor.

Overgedragen warmte: $4368 \cdot 10^3$ kcal/h. V.O.: $104,5\text{m}^2$; lengte van de pijpbundel 4,5m, diameter 800 mm; 291 buizen van $5/4"$ diameter. Benodigd koelwater: $175\text{m}^3/\text{h}$ ($15-40^{\circ}\text{C}$).

Vloeistof-scheider.

Gerekend is met een verblijftijd van het condensaat van 5 min.; het volume wordt dus: $3,085 \text{ m}^3$, $\varnothing 1500 \text{ mm}$, hoogte 1745 mm. De stroomsnelheid wordt dan: 6 mm/sec .

Aromaattank.

Het volume hiervan is berekend op het opvangen van de productie van de extractie-eenheid in 5 uur; de inhoud is: $5 \cdot 1,8 \cdot 0,87 = 10 \text{ m}^3$.

De diameter van de stripper.

Uit de hoeveelheid en de samenstelling van de topdamp is het volume hiervan te berekenen: $8/3 \text{ m}^3/\text{sec}$. Indien we werken met een klokjeskolom, waarvan de schotelafstand 2 ft is en het vloeistofslot van de klokjes 1" is volgens lit. 8 pag. 597 de maximale dampsnelheid te berekenen.

$$\mu = K_v \cdot 0,305 \sqrt{\frac{P_1 - P_2}{P_2}} \quad \begin{array}{l} K_v = 0,185 \\ P_1 = 873 \text{ kg/m}^3 \\ P_2 = 3,1 \text{ kg/m}^3 \end{array}$$

Hieruit volgt dat de maximale dampsnelheid 1 m/sec is. De diameter van de kolom is dan:

$$d = \sqrt{\frac{3}{3} \cdot \frac{4}{3,14}} = 1850 \text{ mm}.$$

4. De benzeenkolom.

Topdamptemperatuur: $80,1^\circ \text{C}$; druk 1 atm.; bodemtemperatuur 125°C ; refluxverhouding 1:4. Volgens lit 10 be draagt het aantal schotels 40, evenals van de tolueenkolom; ook hier is het aantal niet zelf berekend. Voor de voedingssamenstelling zie men tabel II.

Materiaalbalans. in t/h.

Ingevoerd: Voeding	1,80	waarin 0,275 benzeen
Reflux	<u>1,10</u>	" <u>1,10</u> "
Totaal	2,90	" <u>1,375</u> "

Afgevoerd Topdamp	1,375	waarin 1,375 benzeen
Ketelproduct	<u>1,525</u>	" <u>-----</u> "
Totaal	2,900	" <u>1,375</u> "

Warmtebalans. (t.o.v. 60°C , in kcal/h).

Afgevoerde warmte:		Toegevoerde warmte:	
Condensor	$129,5 \cdot 10^3$	Kookketel	$177,7 \cdot 10^3$
Topproduct	0		
Bodemproduct	$31,6 \cdot 10^3$		
Voeding	$16,6 \cdot 10^3$		
Totaal	<u>$177,7 \cdot 10^3$</u>	Totaal	<u>$177,7 \cdot 10^3$</u>

Kookketel.

Verwarming met stoom van 155°C en 5,5 atm., waarvan 0,4 t/h nodig is voor de levering van $177,7 \cdot 10^3 \text{ kcal/h}$. V.O.: $6,75 \text{ m}^2$; de pijpbundel telt 2 passes en is 1,5 m lang, bevat 52 pijpen van $5/4$ " diameter en heeft een diameter van 400 mm.

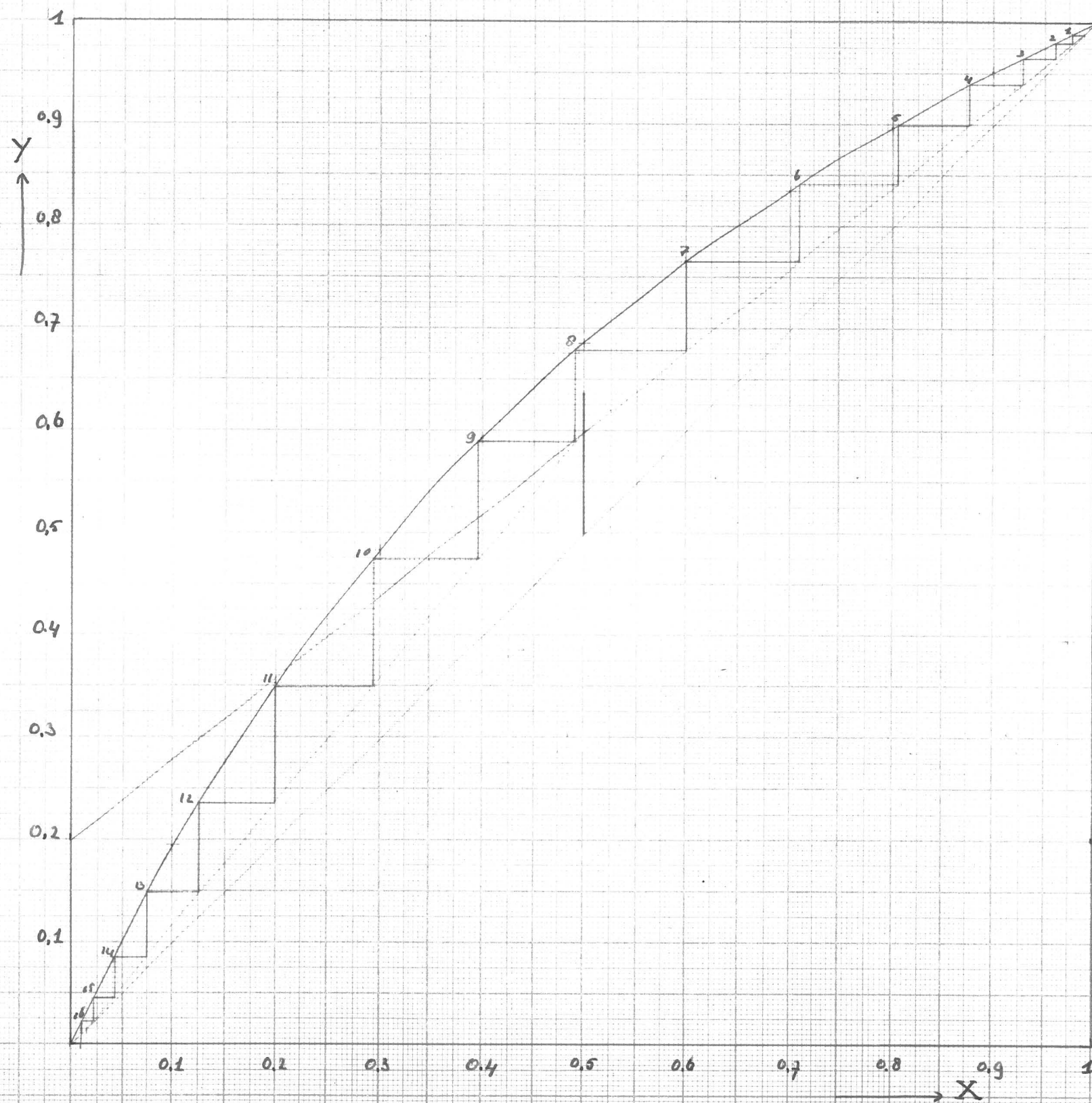


ГРАФИК II

Condensor.

Overgedragenwarmte $129,5 \cdot 10^3$ kcal/h. Koelwatertemperaturen 15 en 40°C, dus nodig $5,2 \text{ m}^3/\text{h}$. V.O.: $3,68 \text{ m}^2$, lengte van de pijpbundel bij 4 passes: 1 m, diameter 225 mm, aantal buizen van $\frac{1}{2}$ " : 84 stuks.

Diameter van de kolom.

De dampbelasting beuraagt hier $0,112 \text{ m}^3/\text{sec}$. Als de schotelafstand 1 ft bedraagt en het vloeistofslot op de klokjes 1", wordt de diameter van de kolom 347mm, $\rho = 880 \text{ kg/m}^3$ en $R = 2,7 \text{ kg/m}^3$. De dampsnelheid is: $1,18 \text{ m/sec}$; de hoogte van de kolom wordt : $40 \times 1 \times 0,3 = 12 \text{ m}$.

5. De tolueenkolom.

Als voeding gebruiken we hier het kokende ketelproduct van de benzeen-distillatie; de samenstelling is te vinden uit de tabellen I en II. In de literatuur wordt gesteld dat het aantal schotels voor deze destillatie 40 bedraagt (lit. 19). In grafiek II is de grafische constructie van het aantal theoretische schotels gegeven voor een refluxverhouding 1:4. Een en ander is alleen uitvoerbaar onder de volgende aannamen:

- 1^e. Alle xylenen en aethylbenzeen zijn als een component te beschouwen; dit lijkt geoorloofd gezien het kleine verschil in kookpunt en het bijna samenvallen van de kooklijnen in de log p versus 1/T grafiek.
- 2^e. Het systeem p-xyleen-tolueen wordt als ideaal beschouwd. Dit is nodig om de X-Y-grafiek te kunnen berekenen, aangezien metingen aan dit systeem nog niet zijn gepubliceerd. Gezien de grote verwantschap tussen tolueen en p-xyleen zal hiermede geen grote fout worden gemaakt, temeer daar van het systeem benzeen-tolueen bekend is dat het ideaal is.

De relatieve vluchtigheid van tolueen t.o.v. p-xyleen verloopt als volgt met de temperatuur:

Temp. °C	110	120	130	140
$\alpha_{T,x}$	2,27	2,21	2,15	2,07

De kromme van grafiek II is berokkend met $\alpha_{\text{gem}} = 2,18$. Voor deze curve geldt de vergelijking:

$$y = \frac{\alpha x}{1 - x + \alpha x} = \frac{2,18 x}{1 + 1,18 x}$$

Bij de constructie is verder aangenomen: zuiverheid topproduct: 99 % tolueen; 1,5 % tolueen in het ketelproduct; terugvloeiverhouding 1:4. de vergelijking van de eerste werklijn wordt dan:

$$y_{n+1} = \frac{4}{5} x_n + \frac{1}{5} \cdot 0,99$$

De q-lijn is verticaal want de voeding wordt kokend ingevoerd. De constructie leert dat het aantal theoretische schotels van de kolom 16 bedraagt. Stellen we het rendement van de schotels op 50 % dan komen er dus 32 schotels in de kolom, een waarde die goed de in lit 19 opgegeven waarde benadert.

Verdere gegevens: toptemperatuur 110,8°C, bodemtempe-

ratuur $139,0^{\circ}\text{C}$; temperatuur van de voeding: 125°C .

Materiaalbalans (in t/h).

Ingevoerd:	Voeding	1,525	waarvan	0,768	tolueen
	Reflux	<u>3,072</u>	"	<u>3,072</u>	"
	Totaal	4,597	"	3,840	"

Afgevoerd:	Topdamp	3,84	waarin	3,84	tolueen
	Ketelproduct	<u>0,757</u>	"	<u>---</u>	"
	Totaal	4,597	"	3,84	"

Warmtebalans (t.o.v. 110°C en in kcal/h

Afgevoerde warmte:		Toegevoerde warmte:	
Ketelproduct	$4,9 \cdot 10^3$	Voeding	$10,5 \cdot 10^3$
Condensor	$333,3 \cdot 10^3$	Kookketel	$327,7 \cdot 10^3$
Topproduct	0		
Totaal	<u>$338,2 \cdot 10^3$</u>	Totaal	<u>$338,2 \cdot 10^3$</u>

Kookketel.

Verwarming met stoom van 125°C en 5,5 atm, waarvan 0,7 t/h nodig is. V.O.: $12,2 \text{ m}^2$. De pijpenbundel telt 2 passes en is 1,60 m lang, bevat 95 pijpen van 5/4" diameter en heeft zelf een diameter van 500 mm. $\Delta t = 16^{\circ}\text{C}$

Condensor.

Overgedragen warmte: $333,3 \cdot 10^3$ kcal/h. De koelwatertemperaturen zijn 15 en 40°C , zodat er $13,3 \text{ m}^3/\text{h}$ koelwater nodig is. V.O.: $5,87 \text{ m}^2$; lengte van de pijpbundel bij 4 passes 1,1 m, diameter 250 mm, aantal buizen van $\frac{1}{2}" \varnothing$ is : 116.

Diameter van de kolom.

De dampbelasting is hier $1,09 \text{ m}^3/\text{sec}$. Stellen we de schotelafstand op 1,5 ft en het vloeistofslof van de klokjes op 1", dan volgt hieruit als maximale damp-snelheid $0,588 \text{ m/sec}$. De diameter van de kolom wordt dan 1575 mm. De hoogte van de kolom is nu ook bepaald, nl. door het aantal schotels en de schotelafstand, en is 16 m. h-1 last
damp
niet berekend
/stroom?

6. Enkele opmerkingen.

Het totale koelwaterverbruik voor het proces is: $198,2 \text{ m}^3$ dus 200 t/h van 15°C .

Het totale stoomverbruik (5,5 atm. en 155°C) is: 10,2 t/h.

Alle producten worden op of bijna op kooktemperatuur afgeleverd; de benodigde warmtewisselaars om ze tot bijv. 25°C af te koelen zijn zo klein dat ze in het schema niet op schaal waren aan te geven. Bovendien zal het van het verdere gebruik af hangen of deze koeling ook werkelijk nodig is.

Wat betreft de pompkosten is uit het getekende schema niet op te maken hoe groot zij zullen zijn, daar de plaatsing van de apparatuur ten opzichte van elkaar, zowel in verticale als in horizontale zin, niet in het schema is aangegeven. Bovendien zijn de leidingweerstand niet bekend.

Continu materiaal

8. Literatuurlijst.

1. D.S.Maisel, Petr.Processing,8,No 8,1185(1953).
 2. C.L.Dunn & G.L.Liedholm,Petr.Ref.31,No5,104(1953).
 3. W.H.Davis, J.I.Harper & R.R.Weatherly, Ibid,pag 109.
 4. D.Read, Ibid,pag 97.
 5. Brit. Patent 718.909.
 6. G.C.Johnson & A.S.Francis, Ind. Eng. Chem.46,1662(1954).
 7. Petr. Ref. 26,No4,304(1957).
 8. J.H.Perry, Chemical Engineers' Handbook(New York 1950)
 9. R.E.Kirk & D.F.Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology(New York 1955) page 269. Vol.14.
 10. F.K.Sherwood & R.L.Pigford, Absorption and Extraction (New York 1952) page 442.
 11. G.G.Brown, Unit Operations(New York 1950).
 12. Oil and Gas J. N^o3 (1952).
 13. Ind. Eng. Chem., 50,649(1958).
- 

Aanvulling op de berekeningen en toelichting
op het fabriekschema betreffende de extractie
van toluene uit aardoliefracties.

Pag. 3.

Azeotropvorming van aromaten met andere kool-
waterstoffen. In lit. 1 zijn de volgende getallen
gegeven.

Stof	Kpt. °C	Gew. % kwst. in azeotroop	Kpt. °C v.d. azeotroop
2-methyl-hexaan	68,95	95	68,8
methyl-cyclopentaa	71,8	90	71,4
cyclohexaan	80,75	45	77,5
2.2.3-tri-methyl-pentaa	80,8	49,5	76,6
2.4-di-methyl-pentaa	80,6	52,6	75,2
2.3-di-methyl-pentaa	89,8	20,5	79,2
benzeen	80,2	----	----

Ook uit de tabel in Petr. Ref., 31, N° 5, 107 (1952),
waarin de relatieve vluchtigheid van enkele
koolwaterstoffen t.o.v. benzeen zijn opgegeven,
volgt een slechte scheiding van deze stoffen van
benzeen.

Stof	Kpt. °C	Rel. vluchtigheid.
n. hexaan	68,74	1,28
3-methyl-hexaan	91,95	0,72
n. heptaan	98,43	0,62
cyclohexaan	80,74	0,97
methyl-cyclohexaan	100,73	0,60
xx hexeen-1	63,49	1,53
cyclohexeen	82,98	0,92

Pag. 4.

Voor de industriële toepassing van de verschil-
lende genoemde scheidingsprocessen zie men:
Azeotropische destillatie: Lit. 2 en lit 7, pag 293.
Extractieve destillatie: Lit. 2 en lit 7, pag 299.
Zwavel-dioxyd-extractie: Lit. 7, pag 303.
Arosorb-proces: Lit. 3 en lit. 7, 292.
Udex-extractie: Lit. 7, pag. 304.

Pag. 6.

Hoe groot de capaciteit van de in bedrijf zijnde
eenheden is, is uit de opgaven van Petr. Ref. en
Oil and Gas J. niet op te maken.

De zuiverheden van het geproduceerde benzeen en toluen zijn gekozen in overeenstemming met de A.S.T.M.-standards (zie de opgave in lit.1). De samenstelling van diverse fracties en de materiaalbalansen zijn opgemaakt naar gegevens uit lit. 7, pag 304. geen
antwoord

Pag.7.

Keuze van de schotelkolom voor de extractie. M.i. komen mechanische scheiders en mengers hier, gezien de grote hoeveelheden die in de olie-industrie verwerkt worden en ook in het gegeven schema, niet in aanmerking.

Er zijn verschillende continue werkende kolommen:

1. De gepakte kolom.
- 2^e. De klokjes-schotelkolom.
- 3^e. De zeefpaten-kolom.

De gepakte kolom heeft een groot nadeel, t.w. de mogelijkheid dat de extractie-vloeistof, gezien de vrij grote oppervlaktespanning, zich na de aanvangelijke verdeling weer verenigt, waardoor dus het contact tussen de vloeistoffen en daarmee ook de extractie veel minder wordt. aan
niet
niet

De andere twee kolommen ondervangen dit bezwaar daar zij juist zijn ingericht op een telkenmale verzamelen en herverdelen van de vloeistoffen.

Door de eenvoud ervan wordt de zeefplaat veel toegepast als het gaat om de behandeling van grote hoeveelheden; bovendien is de werkingsgraad van zeefplaten in het algemeen goed. Een nadeel voor de berekening is dat zonder pilot-plant-gegevens van de extractie met deze apparatuur en voor deze combinatie van vloeistoffen geen berekeningen zijn uit te voeren. Zelfs al zijn deze pilot-plant-gegevens bekend dan is er nog een gemis aan betrouwbare "scale-up" gegevens, om hieruit tot de technische apparatuur te geraken.

Hoe sterk bv. de efficiëncy van zeefplaten afhankelijk is van de gebruikte materialen, i.v.m. de oppervlaktespanningen van de vloeistoffen en het ~~ak~~ al of niet benatten van het plaatoppervlak, blijkt wel uit het artikel van R.E.Treyball in Ind.Eng.Chem. 50,463 (1958).

Gezien deze feiten is dus uit metingen met andere stoffen geen conclusie te trekken t.a.v. de werkingsgraad; 50% is aangenomen naar aanleiding van de gegevens op pag 752 en 753 van lit 8.

De speciale kolommen die men voor de glycol-extractie heeft ontworpen, zijn hier niet toegepast. Het speciale ervan is gelegen in ~~max~~ enkele details op het gebied van constructie en regeling; zij bieden niets nieuws ten aanzien van het vloeistof-vloeistof contact, daar het ook zeefplatenkolommen zijn. wanneer
niet?

Pag.10.

De tolueen-kolom.

Terugvloeiverhouding.

Voor elke terugvloeiverhouding (mits groter dan de minimale) is een destillatiekolom te berekenen die aan de gestelde eisen voldoet wat betreft de samenstelling van bodem- en topproduct. De bepaling van de gunstigste verhouding is een economische kwestie en wordt uitgevoerd door ~~xxx xxxxxxxx~~ in de kolomkosten te berekenen als functie van de terugvloeiverhouding en hierin het minimum te bepalen. De kolomkosten bestaan uit:

- 1^e. Afschrijving en onderhoud van de apparatuur.
- 2^e. Kosten van verwarming en koelwater.

M-i. valt het buiten ~~xx~~ het bestek van dit schema om een berekening hiervan te geven, daarom is er voor de tolueen en ook voor de benzeen-kolom een terugvloeiverhouding 1:4 aangenomen.

Schotelrendement en dampsnelheid.

Hier zijn het voornamelijk de bouwkosten die het compromis tussen zo klein mogelijke schotelafstand (d.w.z. lager rendement) en zo klein mogelijk aantal schotels bepalen, terwijl ook de kolom-diameter zo klein mogelijk moet zijn, dus de dampsnelheid zo groot mogelijk. De schotelafstand wordt mede bepaald door de manier waarop de schotels zullen worden geïnspecteerd en schoongemaakt; voor grotere kolommen maakt men hiervoor gebruik van tussen de schotels gemonteerde mangaten. Voor de tolueenkolom is als schotelafstand 1,5 ft genomen en voor de benzeenkolom - gezien de geringe belasting - 1 ft; terwijl voor beiden een vloeistofslot van 1" is gesteld. Op grond van deze keuze kan dan met behulp van formule 9 (70) op pag 597 en tabel 7 op pag 598 van lit.8, de maximale dampsnelheid berekend worden, d.w.z. de dampsnelheid waarbij het maximale schotelrendement wordt verkregen. Deze dampsnelheid levert dan met behulp van de dampbelasting de kolomdiameter.

Voor de schotels is een "overall"-efficiency berekend; deze hangt nauw samen met de dampsnelheid en de schotelafstand, factorne die in bovenstaande berekening met behulp van een in de praktijk getoetste formule reeds in rekening zijn gebracht.

Het schotelrendement is volgens lit.11 pag.346 gelijk aan: $E = 18 - 60 \log u$.

Hierin^o is u gelijk aan de som van de produkten van de mol-fractie en de viscositeit van iedere component van de voeding bij de gemiddelde temperatuur van bodem en top van de kolom.

$$u = 0,5 \cdot 0,23 + 0,5 \cdot 0,26 = 0,245 \text{ dus}$$

$$E_o = 18 - 60 \log 0,245 = 54,6 \%$$

Volgens fig.343 op pag 347 van lit 11 zou $E_0 = 58 \%$ zijn. Als er dus voor de berekening van de kolom een rendement van 50% wordt genomen is er dus nog enige reserve t.a.v. van deze berekeningen. De invloed van de kolomdiameter is hierin dus niet verwerkt; grotere kolomdiameters kunnen wel tot 50% meer schotelrendement geven.

Voedingsschotel.

De kokende voeding wordt ingevoerd op de 16^e schotel vanaf de top.(zie de constructie).

Pag.11.

Constructiematerialen.

Volgens lit 4, 12 en 13 is diäthyleenglycol met 0 tot 20% water beneden 100°C niet corrosief voor gewoon constructiestaal (St 37), zodat de apparatuur gezien de lage toegepaste temperaturen ~~da~~ zeer geschikt hieruit vervaardigd kan worden. De mogelijkheid van het gebruik van dit goedkope en gemakkelijk te verwerken materiaal is een van de grote aantrekkelijkheden van het Udex-proces.

Verlooy

Vergelijking van extractie-apparatuur.

Wat betreft uitvoering kunnen we onderscheiden:

- 1^e. Trapsgewijze extractie door middel van in serie geschakelde mengers en scheiders.
- 2^e. Continue tegenstroom extractie in speciaal daarvoor ontworpen apparatuur.

1. Trapsgewijze extractie.

Er zijn twee typen mengers, te weten tanks met roerwerk en vloeistofstroommengers.

In goed geroerde tanks kan per tank $\pm$ 90% van het effect van een theoretische schotel worden bereikt; juiste plaatsing van roerwerk en eventueel aan te brengen keer-schotten is hiervoor van het grootste belang.

Wordt ladingsgewijs gewerkt dan kan de tank bovendien worden gebruikt om door bezinking de fasen te scheiden.

Voor een continue uitvoering zijn naast vloeistofstroommengers ook geroerde tanks bruikbaar; het scheiden van de fasen moet dan in speciale afscheiders geschieden. Tanks hebben dan het nadeel dat bij een goede roering de concentraties in de vloeistoffen die de ketel verlaten vrijwel gelijk ~~xx~~ zijn aan die in de ketel, waardoor voor de extractie maar een zeer geringe concentratie-gradiënt beschikbaar is. Verder is het energieverbruik door de vereiste goede roering vrij groot.

Voorbeelden van vloeistofstroommengers zijn: straal- en injectormengers, speciale mondstukken en openingen waarin de vloeistoffen worden gemengd terwijl ze er door worden gepompt. Zij zijn bruikbaar voor vloeistoffen met lage viscositeit en kleine oppervlaktetension.

Zij zijn goedkoop in aanschaf en onderhoud, maar verbruiken vrij veel energie door de optredende drukval.

Nadelen van de trapsgewijze extractie t.o.v. de continue processen.

- 1^e. Grote investering, hetzij in tanks met roerwerk en afscheiders, hetzij in mengers met afscheiders.
- 2^e. Veel investering in bijkomende apparatuur als: leidingen en appendages, pompen en regelapparatuur.
- 3^e. Er is vrij veel onderhoud.
- 4^e. De bediening is door de vele niveaus die moeten worden geregeld veel ingewikkelder dan bij de gebruikelijke tegenstroomapparatuur die continue werkt.

Langere
duurzaamheid
per 30 min.

2. Apparaten voor continue tegenstroomextractie.

1. De filmextractor(wetted wall column).

Deze wordt veel op laboratoriumschaal gebruikt, omdat de grootte van het contactoppervlak meetbaar is en het stromingsbeeld reproduceerbaar kan worden ingesteld. Zij zijn industrieel niet van belang door hun lage werkingsgraad, hun geringe capaciteit en hun relatief kritische bediening.

2. De regentoren (spray tower).

Dit is wat betreft investering wellicht de goedkoopste kolom; op laboratoriumschaal zijn zij veel onderzocht, maar in de industrie worden zij weinig toegepast.

Bezwaren zijn:

- 1^e. Recirculatie van de continue fase.
- 2^e. Zeer kleine werkingsgraad, d.w.z. grote bouwhoogte van de kolom per theoretische schotel.
- 3^e. Het verzamelen van druppels van de gedispergeerde fase tot grotere. Door een speciale constructie van de uiteinden van de torens kan dit bezwaar enigszins worden ondervangen.

3. Gepakte kolommen (packed towers).

Na de regentorens zijn deze het eenvoudigste (dus goedkoopst) in constructie en onderhoud. Door de pakking wordt de recirculatie van de continue fase tegengegaan en de discontinue fase steeds verdeeld gehouden. De capaciteit van gepakte kolommen is veel kleiner dan die van de regentorens. De efficiency is redelijk groot: 1,5 - 6 m. pakkinghoogte is equivalent aan een theoretische schotel. Als de pakking door de continue fase beter wordt bevochtigd dan door de discontinue is de extractie veel beter dan wanneer dit niet het geval is; dit houdt in dat in deze torens steeds dezelfde fase de continue moet zijn.

4. Kolommen met keerschotten (baffle plate towers).

Het rendement van deze torens per keerschot is klein, maar doordat de keerschotten op kleine afstand kunnen worden geplaatst (10 - 15 cm.) is de torenhoogte per theoretische schotel niet groot (1 - 1,5 m.).

Een voordeel is dat er in deze kolommen geen kleine gaatjes en openingen voorkomen die kunnen verstopen of α door corrosie groter worden, zoals bij de gepakte kolommen en zeefplatentorens het geval kan zijn.

Het is een nadeel dat er grote kosten voor demontage moeten worden gemaakt als de toren eens schoongemaakt moet worden; hierdoor is dit type veelal onbruikbaar.

Een variant van deze kolom is de "Rotating Disc Contactor". Bij deze kolom bestaat de helft van het aantal keerschotten uit aan de wand gelaste ringen, terwijl de andere helft op een as gemonteerde cirkelvormige schijven zijn. Door de as met de schijven in een roterende beweging te brengen

wordt het contact tussen de fasen verbeterd en het rendement sterk opgevoerd.

Het bezwaar van deze en andere extractoren met asdoorvoeringen zijn de afdichtingen en de smering van inwendig aangebrachte lagers; het laatste is vooral van belang in de gevallen waarin wordt gewerkt met vloeistoffen waarin de gebruikelijke smeermiddelen gemakkelijk oplossen.

5. Klokjesschotelkolom (bubble-cap tower).

Dit type kolom is voor vloeistof-vloeistofextractie niet bruikbaar. De werkingsgraad is zeer klein (genoemd worden ~~xxx~~ efficiency's tussen 5 en 30%); wellicht is dit een gevolg van het geringe dichtheidsverschil tussen de fasen en de hoge oppervlaktetemperaturen. Toepassingen op industriële schaal zijn dan ook niet bekend.

6. Zeefplatenkolom (perforated-plate towers).

Hiervan zijn verschillende typen ontwikkeld; t.w. die met horizontale geperforeerde platen en die met schotels waarvan de perforatie in verticale vlakken is aangebracht. Vooral met het laatste type worden hoge rendementen bereikt. Een groot voordeel t.o.v. gebakte kolommen en regentoren is het telkens opvangen en herverdelen van de discontinue fase, daar geconstateerd is dat een groot gedeelte van de extractie tijdens de vorming van de druppels plaatsvindt.

Zij zijn verder eenvoudig van constructie, goedkoop in aanschaf en onderhoud, gemakkelijk te bedienen en schoon te maken.

Een zeer speciaal type is ontworpen door van Dijk. Ter verbetering van het contact worden de zeefplaten op en neer bewogen. De nadelen van een extractor met bewegende delen doen zich ook hier gelden.

7. De Scheibel-kolom en de Maycock-extractor zijn beiden uitgerust met roterende delen die de extractie verbeteren. Het bezwaar ~~xxx~~ t.a.v. asdoorvoering en smering geldt ook hier.

8. De Podbielniak extractor.

Het grote voordeel van deze extractor is dat vloeistoffen met een klein dichtheidsverschil kunnen worden verwerkt omdat stroming en scheiding plaats vinden onder invloed van de cen-trifugale kracht en niet door de zwaartekracht.

De capaciteit t.o.v. de inhoud is zeer groot en de contacttijd dus zeer kort, hetgeen van belang is voor stoffen die onder de extractie-omstandigheden niet stabiel zijn, zoals vele pharmaceutische producten.

Nadelen zijn:

- 1^e. De hoge aanschafkosten.
- 2^e. De hoge onderhoudskosten.
- 3^e. Het grote energieverbruik.

Conclusie.

1. Continue extractie geniet de voorkeur boven discontinue extractie, waarbij het best gebruik kan worden gemaakt van een kolom inplaats van mengers en scheid-
ders.

2. Kolommen met pakking, zeefplaten of keerschotten verdienen uit het oogpunt van investeringen, onderhoud en eenvoud van bediening de voorkeur boven de mechanische varianten ervan, die een grotere werkingsgraad paren aan hogere aanschaffkosten, meer energieverbruik, meer onderhoudskosten, ingewikkelder bediening en meer kans op storing (vooral in het mechanische gedeelte).

3. De zeefplatenkolom heeft als voordeel boven de gepakte kolom dat de efficiency hoger is door beter contact tussen de fasen. Boven de kolom met keerschotten heeft zij het voordeel dat zij voor het inwendig schoonmaken beter toegankelijk is (mangaten tussen de schotels).

4. Op grond van deze overwegingen en op grond van het feit dat in de literatuur steeds de zeefplatenkolom - die bovendien in de petroleumindustrie veel wordt toegepast - voor de Udex-extractie werd genoemd als de toegepaste extractor, is ~~das~~ dit type gekozen.

Literatuur.

R.E.Treybal, Mas-transfer Operations; 1st Ed, McGraw-Hill, New York, 1955; pag.368.

R.E.Treybal, Liquid Extraction; 1st ed, McGraw-Hill, New York, 1951; pag.290.

T.K.Sherwood & R.L.Pigford, Absorption and Extraction; 2nd ed, McGraw-Hill, New York, 1952; 396.

J.M.Coulson & J.F.Richardson, Chemical Engineering, II; 1st ed., Pergamon press, London, 1955; pag 765.

J.H.Perry, Chemical Engineers' Handbook, 3rd ed, McGraw-Hill, New York, 1950; pag. 747, 1215.

V.S.Morello & N.Poffenberger, Ind. Eng. Chem., 42, 1021 (1950).

Abgelesen