

10. November 1941 Hs/Ki

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Mikrofotografische Untersuchungen von Paraffinkristallen
in Propanlösung.

(Kellogg-Laboratorium, Schmierölabteilung)
vom 8.10.1935.

Gegenstand der Untersuchung.

Das J.U.I.K. Untersuchungsprojekt Nr. 8 untersucht die Paraffinkristallisation in Öl-Propanlösung unter verschiedenen Bedingungen. Das Ziel des Projektes ist, Daten zu erhalten, die bei der Bestimmung der besten Methode für das Kristallwachstum, deren Eigenschaften eine leichte Filtration ermöglichen, behilflich sind. Daher enthält die Untersuchung, die hier wiedergegeben ist, Studien über die Wirkung verschiedener Kühlgeschwindigkeiten, Propanverhältnisse und Rührung auf die Eigenschaften der Paraffinkristalle, die mit Hilfe von Selbstkühlung ... Äußerer Kühlung der ruhenden oder bewegten Lösungen entstanden sind. Es wurde ein Versuch gemacht, die Wirkung dieser Veränderungen zu zeigen mit Hilfe der Beziehungen zwischen Mikrofotografien, die die Eigenschaften der entstandenen Paraffinkristalle und der wirklichen Filtration der Lösungen.

Zusammenfassung.

Innerhalb der Grenzen dieser Untersuchungen wurden folgende Ergebnisse gefunden:

- 1) Die Kristallisation des Paraffins aus Öl-Propanlösungen folgt im allgemeinen den Gesetzen der Kristallisation.
- 2) Die Filtrierbarkeit einer gekühlten Mischung ist in erster Linie abhängig von den Eigenschaften der Paraffinkristalle.

- 3) Durch äußere Kühlung werden höhere Filtergeschwindigkeiten bei gegebenen Bedingungen erhalten als bei Selbstkühlung.
- 4) Es hat sich ergeben, daß die äußere Kühlung einer fließenden Öl-Propan-Lösung als eine technische Methode zur Herstellung von Paraffinkristallen, die sich durch Filtration leicht entfernen lassen, gebraucht werden kann.
- 5) Die Wirkung der Rührung besteht darin, daß eine größere Anzahl von Kernen gebildet wird, die kleiner und weniger einheitlich sind, wodurch Mischungen erhalten werden, die bei gegebenen Bedingungen schlechter filtrieren.
- 6) Höhere Kühlgeschwindigkeiten verursachen die Bildung kleiner, nicht einheitlicher Kristalle und für gegebene Bedingungen Mischungen, die schlechter filtrieren.
- 7) Gut filtrierbare Mischungen werden durch Anwendung höherer Propan : Öl Verhältnisse erhalten, unabhängig von der Einheitlichkeit der Kristalle wegen der geringen Viskosität der Lösung.
- 8) Die besten Filtergeschwindigkeiten werden für die Lösungen erreicht, die in solcher Weise gekühlt wurden, daß große einheitliche Kristalle entstanden.

Versuchsergebnisse.

Die Untersuchung der Paraffinkristallisation in Öl-Propanlösungen mit Hilfe des Mikroskopes war ein Teil des Kellogg-Laboratoriums-Programms (J. U. I. K. Untersuchungsprojekt Nr. 8) und sie wurde aus 3 Gründen ausgeführt:

- 1) Zur Bestimmung der Eigenschaften von Paraffinkristallen und ihres Aussehens in gut und schlecht filtrierenden Mischungen,
- 2) Um Mikro-Fotografien mit Filtergeschwindigkeiten in Beziehung zu setzen,
- 3) zur Bestimmung der Filtrierbarkeit von Mischungen, die mit Hilfe verschiedener Methoden gekühlt waren.

Die Variablen, die bei dieser Untersuchung mit Rücksicht auf Paraffin-Kristallbildung und Filtergeschwindigkeit betrachtet wurde, können in folgende Klassen eingeteilt werden:

A. Bei Verwendung von Selbstkühlung

- 1) Kühlgeschwindigkeit
- 2) Propanverhältnis
- 3) Rührung

B. Bei Verwendung von Außerer Kühlung

- 1) Kühlgeschwindigkeit
- 2) Plötzliches Kühlen
- 3) Propanverhältnis
- 4) Rührung

C. Bei Verwendung von Außerer Kühlung und fließender Lösung

- 1) Kühlgeschwindigkeit
- 2) Propanverhältnis.

Die Mikro-Fotografien der Serie A 1) umfassen Selbstkühlung und zeigen die Kristalle, die entstehen, wenn das Propanverhältnis für jede Untersuchung 200% war und die Kühlgeschwindigkeit 2, 4 und 6°F (1, 2 und 3°C) pro Min. betrug. Es ist daraus zu ersehen, daß die Form und Einheitlichkeit der Paraffinkristalle, die bei einer Kühlgeschwindigkeit von 2°F (1°C) pro Min. entstehen, denjenigen, die bei höheren Kühlgeschwindigkeiten gebildet werden, überlegen sind und daß Unregelmäßigkeiten der Form mit steigender Geschwindigkeit anwachsen. Daß die vergrößerte Zahl von kleineren Kristallen, die bei höherer Kühlgeschwindigkeit entstehen, in einer direkten Beziehung zu der Filtergeschwindigkeit stehen, wird durch die Filtergeschwindigkeit in einem Paketfilter (Stromlinienfilter) gezeigt, die von 3,45 gal entparaffiniertes Öl/Quadratfuß/Stunde bei einer Kühlgeschwindigkeit von 2°F (1°C) auf 2,33 gal entparaffiniertes Öl/Quadratfuß/Stunde bei 6°F (3°C) Kühlgeschwindigkeit sank.

Aus den Mikro-Fotografien (Serie A 2)) auf denen die Wirkung des Propanverhältnisses (200%, 300%, 400%, 500%) und eine Kühlgeschwindigkeit von 2°F (1°C) pro Min. gezeigt ist, ist es ersichtlich, daß die besten Resultate bei höherem Propanverhältnis erzielt werden. Man sieht leicht die Überlegenheit der

Kristalle, die in 400-facher und 500-facher Lösung erhalten wurden. Zusammen mit der geringen Viskosität ist dieses der Grund für die viel hohen Filtergeschwindigkeiten.

Die Wirkung der Rührung während des Kühlens durch Selbstkühlung ist in den Mikro-Fotografien der Serie A 3) gezeigt. Bei jeder Untersuchung war das Propanverhältnis 200% und obgleich die Kühlgeschwindigkeit 2, 4 und 6°F (1, 2 und 3°C) pro Min. betrug, besteht nur ein geringer Unterschied zwischen den gebildeten Kristallen und die Filtergeschwindigkeiten waren sehr ähnlich und betrugen 2,77, 2,86 und 2,47 gal entparaffiniertes Öl/Quadratfuß/Stunde. Da die Filtergeschwindigkeit für die Probe, die mit 2°F (1°C) gekühlt war, geringer war als die, der unter ähnlichen Bedingungen ohne Rührung hergestellten Proben, schloß man, daß die Rührung kein einheitliches Kristallwachstum zuläßt.

Die Mikro-Fotografien der Serien A 4) zeigen die Resultate der Untersuchungen, bei denen die Kühlgeschwindigkeit bei 0°F (-17,8°C) verändert wurde. Die Filtergeschwindigkeiten zeigen, daß die gleichen Resultate bei diesen Proben erhalten wurden, wie bei den Proben, die dasselbe Propanverhältnis und die gleiche Kühlgeschwindigkeit während der Kernbildung hatten. Probe B 30, die bei einem Propanverhältnis von 200% und einer Kühlgeschwindigkeit von 2°F (1°C) pro Min. bis 0°F (-17,8°C) und dann von 4°F (2°C) pro Min. bis -40°F (-40°C) hergestellt war, hatte eine Filtergeschwindigkeit von 3,2 gal entparaffiniertes Öl/Quadratfuß/Stunde. Probe B 15, die bei demselben Propanverhältnis und bei einer Kühlgeschwindigkeit von 2°F (1°C) pro Min. bis -40°F (-40°C) gemacht war, hatte eine Filtergeschwindigkeit von 3,45 gal entparaffiniertes Öl/Quadratfuß/Stunde. Es folgt daraus, daß die Kühlzeit durch schnelles Kühlen während des letzten Teiles des Prozesses verkürzt werden kann, ohne wesentliche Verschlechterung der Filtergeschwindigkeit.

Die Mikro-Fotografien der Serie B 1) zeigen die Wirkung verschiedener Kühlgeschwindigkeiten bei Verwendung von äußerer Kühlung auf die Kristallisation von Paraffin aus ruhender Propanöllösung bei einem gegebenen Verhältnis. Für jede Kühlgeschwindigkeit von 2°F (1°C) bis 6°F (3°C) pro Min. waren die

Paraffinkristalle groß und einheitlich, sogar solche, die klein zu sein schienen, waren relativ groß im Vergleich mit den kleineren Kristallen, die bei der Selbstkühlung entstehen. Es ist ganz bezeichnend, daß die Filtergeschwindigkeiten für die 3 Untersuchungen alle hoch waren im Vergleich zu den besten Filtergeschwindigkeiten bei Selbstkühlung mit einem Öl-Propan-Verhältnis von 200% ohne Rücksicht auf die verwendete Kühlgeschwindigkeit und es ist ersichtlich, daß die besseren Kristalle durch diese Art der Kühlung erzielt wurden (durch äußere Kühlung bei ruhender Lösung). Die Tatsache, daß die Filtergeschwindigkeit von 12 gal/Quadratfuß/Stunde bei einer Kühlgeschwindigkeit von 2°F (1°C) pro Min. auf 10 gal Quadratfuß/Stunde für eine Kühlgeschwindigkeit von 6°F (3°C) pro Min. abfällt, zeigt die erwartete Wirkung der Kühlgeschwindigkeit auf das Paraffinkristallwachstum.

Die Mikro-Fotografien der Serie B 2 zeigen die Kristalle, die durch plötzliches Kühlen in 200%iger Propanöl-Lösung erhalten wurden. Dieses plötzliche Kühlen wurde durch Eintauchen der Bombe in ein Aceton-Kohlensäure-Bad von -50°F (45,5°C) erreicht. Die Kühlgeschwindigkeit betrug 35°F (17°C) pro Min. Obgleich die Kristalle relativ klein sind, waren sie sehr einheitlich in der Form und filtrierte schnell. Obgleich diese Geschwindigkeit von 6,05 gal entparaffiniertes Öl/Quadratfuß/Stunde merklich kleiner ist als die, die bei geringerer Kühlgeschwindigkeit mit Hilfe dieser Methode erhalten wurde, ist sie fast zwei mal so hoch wie die, die mit 200%iger Öllösung bei Selbstkühlung erreicht wurde.

Die Bilder der Serie B 3 zeigen die Wirkung verschiedener Propanverhältnisse bei gleicher Kühlgeschwindigkeit für jede Probe. In diesem Falle wuchs wie auch bei Verwendung der Selbstkühlung die Filtergeschwindigkeit mit steigendem Propanverhältnis. Es wurde gefunden, daß die Kristalle, die in Lösungen mit 200%igem und 300%igem Propanverhältnis erhalten wurden, ungewöhnlich groß waren. Es sieht so aus, daß die relativ hohe Filtergeschwindigkeit, die bei diesen beiden Proben im Vergleich mit ähnlichen Proben der Selbstkühlung erzielt wurde, der großen Kristallbildung direkt zuzuschreiben ist. Die 3 Mikro-Fotografien

dieser Serie zeigen die Kristalle, die unter ähnlichen Bedingungen bei Verwendung eines Propan-Öl-Verhältnisses von 400% gebildet wurden. Während die Kristalle groß sind, sind sie in ihrer Form nicht mit den anderen zu vergleichen und die hohe Filtergeschwindigkeit ist auf die geringere Viskosität der Lösung zurückzuführen. Diese Wirkung ist möglicherweise auch verantwortlich für die höhere Geschwindigkeit, die bei Verwendung eines 300%igen Propanverhältnisses erhalten wurde, gegenüber einem 200%igen Propanverhältnis.

Die Serien B 4 zeigen die Wirkung der Rührung bei Verwendung von äußerer Kühlung bei ruhender Öl-Propan-Lösung. Es kann festgestellt werden, daß bei diesen Proben die Paraffinkristalle weniger einheitlich in der Form waren, als die, unter ähnlichen Bedingungen ohne Rührung erhaltenen. Die Filtergeschwindigkeit war merklich geringer und scheint hauptsächlich einer Funktion des Ausmaßes der Rührung zu sein. Wie durch eine Probe gezeigt, die bei einer Kühlgeschwindigkeit von 4°F (2°C) pro Min. erhalten wurde, wobei eine Filtergeschwindigkeit von 3,7 gal entparaffiniertes Öl/Quadratfuß/Stunde erreicht wurde, im Vergleich mit der Probe, die bei einer Kühlgeschwindigkeit von 6°F (3°C) pro Min. gemacht wurde und wobei eine Filtergeschwindigkeit von 4,6 gal entparaffiniertes Öl/Quadratfuß/Stunde erreicht wurde. Es wurde erwartet, daß die Filtergeschwindigkeit der Probe mit 6°F (3°C) pro Min. Kühlgeschwindigkeit kleiner sein würde, jedoch war die Rührung geringer.

Die Anzeichen sprechen dafür, daß die hohen Geschwindigkeiten bei gegebenen Bedingungen eher durch äußeres Kühlen erhalten werden, als durch Selbstkühlung.

Die Mikro-Fotografien der Serie C 1 und C 2 zeigen die Wirkung der äußeren Kühlung bei fließender Lösung. Es ist daraus ersichtlich, daß die Kristalle und Filtergeschwindigkeiten besser sind, als die entsprechenden Resultate, die mit Selbstkühlung erhalten wurden, aber schlechter als die, die mit Hilfe äußerer Kühlung bei ruhender Lösung erzielt werden konnten. Dies ist zurückzuführen auf den Schock, den die Lösung beim Beginn der Kühloperationen erhalten. Jedoch sprechen die Resultate dafür, daß dies ein technisch möglicher Weg ist, Paraffin aus Öl-Propan-Lösung zu fällen.

Die technischen Ansprüche an äußeres Kühlen können voraussichtlich am besten durch Verwendung eines Kühlers mit Kratzer, z.B. Vogt erfüllt werden. Dadurch werden höhere Filtergeschwindigkeiten erreicht, als sie in dieser Untersuchung besprochen werden, infolge geringerer Rührung der Lösung und dadurch verursachtes besseres Kristallwachstum. Diese Feststellung wird mit Vorbehalt gemacht, da diese Vergrößerung der Geschwindigkeit von der Zahl der Umdrehungen des Kratzers abhängt, die nötig ist, um die Kühlerwände frei von Paraffin zu halten. Es wird angenommen, daß sich der Kratzer langsam dreht.

Experimentelles Verfahren.

Die für diese Untersuchung entwickelten Apparate wurden so konstruiert, daß sie sich für das Arbeiten mit kleinen Proben eignen. Ein kleines Stromlinienfilter (Fig. 4) wurde gebaut, das es ermöglichen sollte, die Filtergeschwindigkeit an den klein erzeugten Proben zu ermitteln. Die erhaltenen Filtergeschwindigkeiten für die verschiedenen gekühlten Lösungen sind relativ und stehen nicht in direkter Beziehung mit den anderen Daten, da bekanntlich die Filtergeschwindigkeiten von dem Druck abhängen, der auf den Filterpack ausgeübt wird. Um zu erreichen, daß alle erhaltenen Geschwindigkeiten gleich sind, wurde besonders darauf geachtet, daß die Spannung der Feder, die den Filterpack zusammenhält, sich nicht mehr ändert, nachdem sie für den ursprünglichen Versuch festgelegt worden war. Als Kontrolle dafür, daß die Federspannung sich nicht ändert, wurden später Vergleichsversuche durchgeführt. Die sich ergebenden Filtergeschwindigkeiten stimmten mit den ursprünglichen Geschwindigkeiten gut überein.

Der bei der Untersuchung der Abkühlung durch Selbstkühlung verwendete Apparat, Fig. 1, besteht im wesentlichen aus einer korkisolierten Bombe, die mit der Ölprobe und Propan in dem gewünschten Verhältnis beschickt wird. Ein mit Verbindungen für die Bombe versehener Schlangenkühler ist in einem Acetonbad eingesetzt. Das Bad wird mit Trockeis gekühlt und wenn die Ventile, die die Bombe mit dem Kühler verbinden, geöffnet werden, werden die aus der Bombe oben entweichenden Propandämpfe kondensiert und in der Schlange gekühlt und kontinuierlich wieder in die Bombe eingeführt. Die Geschwindigkeit, mit der die Lösung

gekühlt wird, kann genau und gleichmäßig geregelt werden, indem man die Geschwindigkeit regelt mit der das Kühlbad gekühlt wird. Die Bombe ist mit einem Rührer versehen, der verwendet wird bei Untersuchungen der Wirkung des Rührers.

Der für die Untersuchung der äußeren Kühlung von ruhenden Öl-Propan-Lösungen entwickelte Apparat besteht aus einer besonders konstruierten Bombe, die von einem als Bad dienenden Behälter umgeben ist. Diese Bombe ist auch mit einem Rührer versehen, der bei Untersuchungen der Rührwirkung verwendet wird (Fig. 2).

Beim Betrieb der beiden beschriebenen Bomben wird zunächst Öl und Propan in die Bomben in dem gewünschten Verhältnis eingeführt, dann auf 140°F (60°C) erwärmt und sorgfältig durchgerührt, um eine vollständige Lösung zu erzielen und restliches Paraffin zu zerstören. Die Kühlgeschwindigkeit wird geregelt durch die Geschwindigkeit der Zugabe von Trockeneis in die Acetonbäder.

Bei den Versuchen mit äußerer Kühlung wurde die Bombe während der Kühlung auf die Seite gelegt, um zu verhindern, daß sich in der Kälte Paraffin in dem Abzugsnippel am Boden der Bombe absetzt. Wenn die Bombe aufgerichtet wird, um am Ende des Kühlvorganges eine Filtration durchzuführen, dann wird der Rührer ein paarmal gedreht, um eine gleichmäßige Verteilung von Paraffin im ganzen Gemisch sicherzustellen.

Das Stromlinienfilter wurde in einem auf -50°F (45°C) gehaltenen Acetonbad aufbewahrt und rasch an die Bombe angeschlossen, wenn diese für die Filtration bereit war. Eine kleine Probe für mikroskopische Prüfung wird in eine ^{vorgekühlte} Thermosflasche entnommen, unmittelbar bevor das Stromlinienfilter angeschlossen wird.

Der Apparat für die Außenkühlung strömender Lösungen ist in Fig. 3 dargestellt. Er besteht im wesentlichen aus einer Bombe, die mit Öl und Propan in den gewünschten Verhältnisse beschickt wird, einem Klingerit-Messglas, 8 Fuß aus unmantelten $3/4$ " Stahlrohr und einer 2. Bombe, die als Aufnahmegefäß zur Sammlung des gekühlten Gemisches dient, bis genügend gesammelt ist für eine Filtration und mikroskopische Probe.

Die Kühlung der Öl-Propan-Lösung wird erzielt, indem man gekühltes Aceton in dem Mantelrohr im Gegenstrom zu der

Öl-Propan-Lösung strömen läßt, die in dem 8 Fuß langen $3/4''$ Stahlrohr fließt. Nur 2 Fuß des kalten Endes wurden mit Kork isoliert, weil es sich gezeigt hat, daß von dem Öl im ersten Teil des Rohres Wärme so rasch abgeleitet wird, daß die Lösung im ersten Teil des Rohres abgeschreckt wird. Mit anderen Worten ist der Temperaturabfall nicht gleichmäßig über die Rohrlänge sondern am warmen Ende höher, wo er am wenigsten erwünscht ist. Die Isolierung wird weggelassen, sodaß das Aceton Wärme aus der Umgebung aufnehmen und entsprechend die von der Öl-Propan-Lösung in der Anfangskühlstufe absorbierte Wärme reduzieren kann.

Die Kühlgeschwindigkeit wird geregelt durch die Strömungsgeschwindigkeit, die sich aus der Geschwindigkeit ergibt, mit der die Öl-Propan-Lösung aus dem geeichten Meßglas fließt. So wird, wenn eine Kühlgeschwindigkeit von 2°F (1°C) je Minute gewünscht wird, die Geschwindigkeit so eingestellt, daß das Öl so lange im Rohr ist, als zu Erzielung der gewünschten Kühlgeschwindigkeit erforderlich ist. Die große Rohrlänge wird dazu benötigt, um eine genügend hohe Strömungsgeschwindigkeit zur leichteren Regelung zu erzielen. Es ist leicht zu sehen, daß das Mehrfache an Oberfläche vorhanden ist, als aus reinen Wärmeübergangsgründen notwendig wäre. Thermoelemente an den wichtigsten Punkten nehmen den Temperaturabfall in jedem Rohrabschnitt auf.

Das übliche Verfahren ist, das Öl und Propan in den gewünschten Verhältnissen in die Bombe eingefüllt, auf 200°F (60°C) erwärmt und sorgfältig durchgeführt werden, um eine vollständige Lösung zu erzielen und das restliche Paraffin zu zerstören. Man läßt die Bombe langsam auf 100°F (38°C) abkühlen und rührt nochmals durch Schütteln sorgfältig durch, um eine völlig homogene Lösung zu erhalten. Dann wird die Bombe auf das Meßglas gesetzt und das System unter einen Stickstoffdruck gesetzt, der dem Dampfdruck von Propan bei 100°F (38°C) entspricht. Das Ventil zu der Bombe wird dann geöffnet und das System mit der Öl-Propan-Lösung gefüllt. Da das System unter Stickstoffdruck ist, findet keine plötzliche Kühlung statt. Das Strömen des Öles mit der gewünschten Geschwindigkeit und das Strömen des Kühlmittels wird gleichzeitig in Gang gesetzt. Ein Attropfgefäß

wird verwendet, um das Öl zu sammeln bis das Gleichgewicht erreicht ist. Dann läßt man das Gemisch in den auf -42°F (-40°C) gekühlten Behälter laufen, bis genügend Probe gesammelt ist für Filtration und Mikroskop-Untersuchung. Diese Probe wird etwas umgerührt, um eine gleichmäßige Verteilung von Paraffin im ganzen Gemisch sicherzustellen.

Um das Temperaturgefälle der Propan-Lösung so gleichmäßig wie möglich zu machen, werden das Meßglas und die Verbindungen zum Kühlrohr mit Wickelungen erwärmt, sodaß die Eingangstemperatur der Lösung in der Mitte zwischen der Temperatur der Beschickung und der Austrittstemperatur des Acetons liegt.

Der für den Kreislauf des gekühlten Acetons verwendete Apparat ist derselbe, wie der für die Kühlung der Mikroskopstufe verwendete und ist schematisch in Fig. 3 und 5 dargestellt. Dieser Apparat besteht aus einer Pumpe, einem $\frac{3}{4}$ " Kupferkühlrohr, einer Dewar-Flasche und einem Behälter, die angeordnet sind, wie in den oben erwähnten Diagrammen gezeigt. Im Betrieb wird die Dewar-Flasche mit einer Mischung von Aceton und Trockeneis gefüllt. Das Aceton wird durch Schwerkraft vom Behälter durch die $\frac{3}{4}$ " Kupferkühlschlange zum Mantel des Kühlapparates geführt. Dann, nachdem das Aceton die Propanlösung gekühlt hat, wird es zur Pumpe in der Dewar-Flasche zurückgeführt, um zu dem Behälter gebracht und wieder in Umlauf gesetzt zu werden. Die durch den Mantel des Kühlapparates strömende Menge wird geregelt durch die Menge, die man durch eine Nebenleitung strömen läßt.

Die mikroskopische Einrichtung ist schematisch in Fig. 5 gezeigt.

Diskussion der Ergebnisse.

Das Wachsen des Kristalls kann in zwei Perioden aufgeteilt werden; die erste ist die Periode der Kernbildung, die zweite die Periode des Wachstums oder der Abscheidung auf den Kernen.

Der allgemein angenommene Mechanismus für die Kernbildung ist der von W.E. Gibbs (Trans. Inst. Chem. Eng., Lond., 1933) vorgeschlagene. Die Bedingung der Übersättigung, die in der Kristallisation von Paraffin durch Herabsetzung der Temperatur erreicht ist, bewirkt eine entsprechende Tendenz zur Kristallisation, sie erzeugt jedoch nicht notwendig einen Kristall. Das besagt, daß die Moleküle der Flüssigkeit nicht ohne weiteres sich aneinander anschließen, um ein Raumgitter zu bilden. Zwei oder drei einzelne Moleküle kommen hier und da zusammen, wie sich aus der kinetischen Theorie der Materie ergibt und rotieren um einen gemeinsamen Mittelpunkt. Wenn die Größe des gebildeten Teilchens nicht genügend ist, um die Löslichkeit der festen Phase in der gesättigten Lösung zu besitzen, werden die Moleküle auseinanderfliegen. So bleibt die Lösung ohne Kristallkerne und dadurch vollkommen flüssig bis nach dem Gesetz der Wahrscheinlichkeit oder durch äußere Kräfte ein genügend großes Agglomerat gebildet ist, das die Löslichkeit der festen Phase besitzt. Wenn geeignete Agglomerate gebildet sind, beginnt das Kristallwachstum.

Aus dem vorstehenden Abschnitt geht hervor, daß die Löslichkeit eines festen Stoffes von seinem Verteilungszustand abhängig wird. Dies ist von Forschern, die über anorganische Verbindungen arbeiteten, als richtig bestätigt worden. Ein Teilchen von 0,1 μ Durchmesser hat fast die doppelte Löslichkeit der in der Hauptmasse vorhandenen Substanz.

Aus dem dargelegten Mechanismus ergibt sich, daß die Zahl der gebildeten Kerne und dementsprechend die Größe und die Gleichmäßigkeit der Größe der Kristalle von den Faktoren abhängt, durch die die Wahrscheinlichkeit bestimmt wird, daß Aggregate von genügender Größe, um als Kerne zu wirken, gebildet werden.

Somit werden die Kühlgeschwindigkeit, die Viskosität und Konzentration der Lösung, die regelnde Faktoren für die folgenden Vorgänge darstellen, da die erste die Tendenz zu Kernbildung, die zweite die Diffusionsgeschwindigkeit und die dritte den Diffusionsweg bestimmt.

Wenn durch Abkühlung einer bestimmten Lösung mit einer bestimmten Geschwindigkeit der Sättigungspunkt erreicht ist, wird das System unter einer gewissen Beanspruchung ausgesetzt, die die Bildung von Kernen bewirkt. Das System ist bestrebt, dieser Beanspruchung auszuweichen und bildet eine bestimmte Zahl von Kernen. Wenn die gleiche Lösung mit einer viel höheren Geschwindigkeit gekühlt wird, dann ist die Zeit, die dem System gegeben wird, um der darauf ausgeübten Beanspruchung auszuweichen, bei demselben Übersättigungsgrad kleiner und dementsprechend müssen mehr Kerne gebildet werden und die erzielten Kristalle sind kleiner. Dies ist bei allen Versuchen mit verschiedenen Kühlgeschwindigkeiten ersichtlich. Die durchschnittliche Größe der gebildeten Kristalle bei den Versuchen mit verschiedenen Kühlgeschwindigkeiten bei der gleichen Konzentration ist bei den Versuchen kleiner, die mit den höheren Kühlgeschwindigkeiten durchgeführt sind. (Vergl. Versuche mit Selbstkühlung und Außenkühlung). Dasselbe ergibt sich aus den Versuchen, bei denen die Kühlgeschwindigkeit geändert wurde, während die Kristallisation im Gange war (Versuch B - 28 und B - 33 Serie A - IV).

Die Viskosität beeinflusst die Diffusionsgeschwindigkeit oder die Leichtigkeit, mit der die Teilchen sich durch die Lösung bewegen, Aggregate bilden und als Kerne wirken können. In der vorliegenden Untersuchung wurde der Einfluß der Viskosität durch Änderung des Propanverhältnisses geprüft und dadurch änderte sich auch die Konzentration des vorhandenen Paraffins. So ist bei den Selbstkühlversuchen, Serie A - II, die durch verminderte Viskosität beim höheren Propangehalt bedingte Zunahme der Diffusionsgeschwindigkeit in der Lage, den Einfluß der durch die Konzentrationsabnahme bedingten Vergrößerung des Diffusionsweges auszugleichen. Die Diffusionsgeschwindigkeit wurde noch unterstützt durch die Rührung, die von der durch die

Selbstkühlung bewirkten Abkühlung erzeugt wird. Das Ergebnis zeigte, daß die relative Zahl der in jeder aufeinanderfolgenden Lösung von höherer Verdünnung gebildeten Kerne kleiner und dementsprechend die durchschnittliche Kristallgröße ~~kleiner~~ größer wurde mit zunehmender Verdünnung.

Dasselbe Vorgehen wurde bei der Außenkühlung von ruhenden Lösungen angewandt, aber die Ergebnisse waren verschieden. So finden wir beim Vergleich der Versuche von Serie B - III, daß die durchschnittliche Kristallgröße zunahm, wenn die Propanmenge von 200 auf 300% erhöht wurde, aber dann abnahm, wenn die Menge von 300 auf 400% erhöht wurde.

Bei dem Fall, bei dem die Propanmenge von 200 auf 300% erhöht wird (B- 37 und B-49, Serie B-III) scheint es, daß die Zunahme in der Diffusionsgeschwindigkeit die Zunahme im Diffusionsweg ausgleicht. So wurde eine bestimmte Zahl von Kernen gebildet und wuchs gleichmäßig.

Beim Vergleich der Mikro-Fotografien der Versuche B-49 und B-50 von Serie B-III finden wir dagegen, daß die Durchschnittgröße abnahm, wenn die Propanmenge von 300 auf 400% zunahm. Bei diesem Fall wird, wenn Übersättigung durch Kühlung erreicht ist, eine bestimmte Zahl von Kernen gebildet. Bei weiterer Kühlung wird das Paraffin nicht auf den gebildeten Kernen abgeschieden, sondern, mangels der Unterstützung der Diffusion durch die von der Selbstkühlung bewirkte Durchmischung, laufen die Paraffinteilchen mit anderen Teilchen zusammen und bilden zusätzliche Kerne, bevor sie einen schon gebildeten Kern erreichen können, um sich am Kristallwachstum zu beteiligen. So wurde eine größere Zahl von Kernen gebildet, wodurch kleinere Kristalle erzält wurden und eine geringere Gleichmäßigkeit der Kristallgröße. Dies scheint die Folge der Zunahme des Diffusionsweges zu sein. In diesem Falle überwiegt der Einfluß der Zunahme des Diffusionsweges denjenigen, der Zunahme der Diffusionsgeschwindigkeit.

Wenn eine übersättigte Lösung gerührt wird, wird die Kernbildung begünstigt, weil die Wahrscheinlichkeit, daß für Kerne geeignete Aggregate gebildet werden, erhöht wird. Somit ist es klar, daß die Zahl der durch mechanische Rührung gebildeten Kerne mit einer Steigerung der Rührwirkung zunimmt.

Bei der Untersuchung des Einflusses der Rührung auf

die mit Selbstkühlung durchgeführten Versuche ist die Kerne bildende Wirkung des Rührers ohne weiteres zu erkennen. In allen diesen Fällen waren die Kristalle, die in den Versuchen B-27, B-29, B-32, Serie A-III gebildet wurden, kleiner und weniger gleichmäßig, als die bei ähnlichen Versuchen ohne Rührung gebildeten.

Dies zeigt sich auch in den geringen Filtergeschwindigkeiten von 2,47, 2,86 und 2,77. Die Tendenz zur Ausgleichung der Kristallgröße und der Gleichmäßigkeit durch verschiedene Kühlgeschwindigkeiten zeigt sich in der zu vernachlässigenden Änderung der Filtergeschwindigkeiten. Wenn Übersättigung erreicht wurde, dann bewirkte die Rührung die Bildung einer bestimmten Zahl von Kernen. Das durch anschließende Kühlung ausgeschiedene Paraffin wurde auf den gebildeten Kernen, auch bei den höheren Kühlgeschwindigkeiten, ausgeschieden, die zu gleichmäßiger Kristallgröße führten. Die Diffusion der Paraffinteilchen wurde unterstützt durch die mechanische Rührung und die Rührung infolge Selbstkühlung.

Das Fehlen der Rührung durch Selbstkühlung ist ohne weiteres ersichtlich beim Vergleich der Versuche, die zur Prüfung des Einflusses der Rührung unter Verwendung von Außenkühlung durchgeführt wurden.

Bei diesen Versuchen B-45 u. B. 46, Serie B IV nimmt die Gleichmäßigkeit der Kristallgröße ab, wenn die Kühlgeschwindigkeit zunimmt, obwohl die Rührung dieselbe bleibt. Die Rührung bewirkt die Bildung einer bestimmten Zahl von Kernen. Das anschließende Wachstum auf diesen Kernen ist nicht gleichmäßig, weil die Unterstützung der Diffusion durch die Rührung nicht ausreicht, um die Paraffinteilchen an einen schon gebildeten Kern heranzubringen, bevor ein Aggregat für einen neuen Kern sich bildet. So werden mehr Kerne gebildet, nachdem die Kristallisation schon begonnen hat. Aus dieser Überlegung ist zu erwarten, daß für eine bestimmte Paraffinkonzentration und Rührungsgeschwindigkeit die Gleichmäßigkeit der Kristallgröße abnimmt, wenn die Kühlgeschwindigkeit oder die Kristallisationsbeanspruchung zunimmt. Bei Versuch B-47 von Serie B-IV erfolgt

nicht so viel Rührung wie bei den Versuchen B-45 oder B-48 der gleichen Serie, weil bei der Zugabe von Trockeneis dauernde Aufmerksamkeit erforderlich war und infolgedessen ist das erzielte Ergebnis nicht direkt vergleichbar, aber die Tendenz ist vorhanden.

In allen Fällen ließen die Ergebnisse erkennen, daß der Einfluß der Rührung dahin geht, eine größere Zahl von Kernen, kleinere Kristalle und infolgedessen schlechter filtrierende Gemische zu bilden.

Bei den Versuchen mit Außenkühlung an strömenden Lösungen kam noch ein anderer Faktor hinzu. Die paraffinhaltige Lösung wurde rasch von 100 auf 80°F (von 38 auf 27°C) abgekühlt, wenn das Öl aus der Bombe in das Klingerit-Meßglas einfloß. Das Öl floß aus dem Klingerit-Meßglas mit 80°F (27°C) in das Kühlrohr und traf mit dem austretenden Aceton zusammen, das eine Temperatur von etwa 60°F (15°C) hatte. Von da an erfolgte die Kühlung allmählich. Somit empfing die Lösung wahrscheinlich zwei Kristallisationsschocks, die die Bildung einer bestimmten Zahl von Kernen bewirkte. Die Kristallgröße ist also beschränkt durch die Zahl dieser gebildeten Kerne. Jedoch ist der Einfluß der größeren Kristallisationsbeanspruchung durch die höheren Kühlgeschwindigkeiten bei den Kristallen der Versuche B-65 und B-62 von Serie C I erkennbar. Die Bildung von mehr Kernen und kleineren, weniger gleichmäßigen Kristallen wird dadurch angezeigt, daß die Filtergeschwindigkeit bei diesen Versuchen kleiner sind als bei denjenigen mit ruhenden Lösungen.

Der kombinierte Einfluß von Konzentration und Viskosität ist bei den Versuchen zu sehen, die über Außenkühlung von strömenden Lösungen angestellt werden sollten. Bei dem Versuch, mit einer Propanmenge von 200% zu arbeiten und die Lösung aus der Bombe mit 120°F (50°C) in das Klingerit-Meßglas von etwa 80°F (27°C) tropfen zu lassen, erwies es sich als schwierig, filtrierbare Gemische zu erzielen. Wenn die Propanmenge von 200 auf 250% erhöht und die Bombentemperatur von 120°F (50°C) auf 100°F (38°C) herabgesetzt wurde, erhielt man filtrierbare Gemische. Dies läßt sich so erklären: In der konzentrierteren

Lösung müssen sich mehr Kerne bilden infolge der größeren Nähe der Paraffinteilchen und der geringeren Diffusionsgeschwindigkeit, wenn eine bestimmte Kristallisationsbeanspruchung angewandt wird. Die erhöhte Viskosität der konzentrierten Lösung vermindert die Diffusionsgeschwindigkeit, sodaß ein Paraffinteilchen mit anderen zusammenstößt, bevor es Gelegenheit gehabt hat, sich an einen schon gebildeten Kern anzusetzen. Wenn die Konzentration und Viskosität durch Erhöhung der Propanmenge abnimmt, wird die Wahrscheinlichkeit eines Zusammenstoßes unter Kernbildung vermindert, weil die Diffusionsgeschwindigkeit und der Diffusionsweg zunimmt. Daher werden wahrscheinlich weniger Kerne gebildet. Die niedrigere Bombentemperatur würde auch dazu führen, daß weniger Kerne gebildet werden, als bei der höheren Temperatur von 120°F (50°C) wegen der geringeren Kristallisationsbeanspruchung. Die verbesserten Ergebnisse können wahrscheinlich auf beide Faktoren zurückzuführen sein.

Die Bedeutung der Bildung der richtigen Zahl von Kernen und des gleichmäßigen Wachstums auf diesen ist aus den Versuchen von Serie A IV zu erkennen, bei denen die Kühlgeschwindigkeit bei 0°F (-17°C) geändert wurde. Beim Vergleich dieser Versuche mit den Versuchen von Serie A I zeigt sich, daß die Filtergeschwindigkeiten nahezu dieselben sind, wie die Filtergeschwindigkeiten bei den Versuchen, bei denen unter ähnlichen Bedingungen, nämlich von 140°F (60°C) auf 0°F (-17°C) gekühlt wurde. Die Änderung der Kühlgeschwindigkeiten in dem Gebiet von 0°F bis -40°F (-17°C bis -40°C) zeigt keinen besonderen Vorteil, der sich aus den Filtergeschwindigkeiten ersehen ließe. In jedem Falle bewirkt die Kristallisationsbeanspruchung einer bestimmten Kühlgeschwindigkeit die Bildung einer bestimmten Zahl von Kernen und das Wachstum schreitet an diesen Kernen fort oder nicht, je nach der Geschwindigkeit, mit der die Lösung gekühlt wird.

Unregelmäßigkeit der Kristallgröße wird durch Anwendung einer Kristallisationsbeanspruchung auf ein kristallisierendes System verursacht, wenn diese rascher erfolgt als das System der Beanspruchung durch Abscheidung von Material an schon gebildeten Kernen oder Kristallen ausweichen kann. Dies wurde durch

hohe Kühlgeschwindigkeiten oder Schocks, nachdem die Kristallisation schon begonnen hat, bewirkt werden.

Die vorherrschende Bedeutung der Gleichmäßigkeit der Kristallgröße gegenüber der tatsächlichen Kristallgröße, wie sie in dem I.U.K.^{B-10} über Forschungsprojekt Nr. 4 dargelegt ist, wird auch in dieser Arbeit bestätigt. Beim Vergleich von Versuch B-40 von Serie B-II und B-15 von Serie A I ist zu erkennen, daß, obgleich die durchschnittliche Kristallgröße bei Versuch B 15 das mehrfache von derjenigen in Versuch B 40 beträgt, die Filtergeschwindigkeit beim ersteren nahezu die doppelte ist. Dies ist auf den höheren Grad der Gleichmäßigkeit der Kristalle bei Versuch B 40 gegenüber B 15 zurückzuführen. Beispiele hierfür sind aus dem Vergleich der Selbstkühlung Versuche und derjenigen mit Außenkühlung an ruhenden Lösungen zu entnehmen. Offenbar werden die besten Geschwindigkeiten mit großen und gleichmäßigen Kristallaggregaten erzielt (Vergl. Versuch B-15, B-40 und B-37). Bei Versuch B-37 von Serie B-I, wobei die Geschwindigkeit groß ist, sind die Kristalle groß und ziemlich gleichmäßig. Die Bildung einer kleinen Zahl von Kernen und das entsprechende Wachstum auf diesen Kernen führt zu solchen Kristallen. Die schlechtesten Ergebnisse werden erhalten, wenn die Gleichmäßigkeit sehr gering ist, wie Versuch B-18 von Serie A-I und Versuchen B-28 und B-33 von Serie A IV.

Die Viskosität hat einen sehr merklichen Einfluß auf die Geschwindigkeit mit der eine Lösung filtriert. Bei Prüfung der Versuche B-50 und B 67 würde die Kristallbildung nicht für eine Geschwindigkeit von 25 gal/Quadratfuß/Stunde sprechen, wenn die Paraffinmenge 200% betrüge, aber infolge der geringen Viskosität bei der hohen Propankonzentration filtrierte die Lösung sehr leicht, trotz der ungünstigen Kristallbildung.

gez. Müller

Tabelle 1

Selbstkühlung.

Untersuchte Variable	Versuchs-Nr.	Propan-Menge	Kühl-Geschwindigkeit	Rührung	Filtergeschwindigkeit gal. ent-paraff. Öl nach 1 Stunde
Kühlgeschwindigkeit	B-15	200	2	nein	3.45
"	B-16ck	200	2	nein	3.1
"	B-17	200	4	nein	2.5
"	B-18	200	6	nein	2.33
Propanmenge	B-15	200	2	nein	3.45
"	B-16ck	200	2	nein	3.1
"	B-19	300	2	nein	3.45
"	B-20	400	2	nein	23.4
"	B-36ck	400	2	nein	>25.0
"	B-21	500	2	nein	>25.15
Rührung	B-32	200	2	ja	2.77
"	B-29	200	4	ja	2.86
"	B-27	200	6	ja	2.47
geregelter Änderung der Kühlgeschwind.	B-28	200	4°F/Min. bis 0°F 2°F/Min. " -40°F	nein	2.47
"	B-33	200	6°F/Min. " 0°F 2°F/Min. " -40°F	nein	2.33
"	B-30	200	2°F/Min. " 0°F 4°F/Min. " -40°F		3.2
"	B-31	200	2°F/Min. " 0°F 6°F/Min. " -40°F	nein	3.16

Tabelle II¹Außenkühlung ruhender Lösungen

Untersuchte Variable	Versuchs-Nr.	Propan-Menge	Kühlgeschwindigkeit °F/Min.	Rührung	Filtergeschw. gal. ent- paraff. Öl Quadr. Fuß Oberfläche /Std.
Kühlgeschwindigkeit	B-37	200	2	nein	12.1
"	B-38	200	4	nein	11.3
"	B-39	200	6	nein	10.4
abgeschreckt	B-40	200	35	nein	6.05
Propanmenge	B-37	200	2	nein	12.1
"	B-49	300	2	nein	18.8
"	B-48ck	300	2	nein	16.4
"	B-50	400	2	nein	25.0
Rührung	B-45	200	2	ja	5.09
"	B-46	200	4	ja	3.7
"	x) B-47	200	6	ja	4.6

x) Wegen der bei der Zugabe von Trockeneis erforderlichen dauernden Aufmerksamkeit, war die Rührung erheblich schwächer als bei den Versuchen B-45 und B-46.

Tabelle III

Außenkühlung

strömender Lösungen.

Untersuchte Variable	Versuchs-Nr.	Propan-Menge	Kühlgeschwindigkeit °F/Min.	Rührung	Filtergeschwindigkeit gal. entspr. raff. Öl/ Quadr. Fuß Oberfläche Stunde.
Kühlgeschwindigkeit	B-65	250	2	nein	3.65
	B-62	250	6	nein	3.2
Propanmenge	B-66	300	2	nein	3.84
	B-67	400	2	nein	etwa 25