

## **TITLE PAGE**

**30. Lehren und Schlussfolgerungen für  
die Übertragung auf großtechnische  
Systeme.**

**Lessons to be learned and  
conclusions to be drawn for the  
construction of large-scale  
distillation plants.**

**Frame Nos. 144 - 155**

### 13. Lehren und Schlußfolgerungen für die Übertragung auf größentechnische Systeme.

Die durch Versuche mit dem Kippfilter gewonnenen Ergebnisse der vorangehenden Abschnitte weisen darauf hin, daß man für die Übertragung auf größer dimensionierten Systeme im allgemeinen und auf Drehfilter im speziellen folgende Punkte beachten muß und die entsprechenden Schlußfolgerungen ziehen kann:

- 1.) Das Drehfilter kommt in seiner Anwendung einem hängenden Filter gleich, in das die Lösung mit den darin suspendierten Paraffinteilchen von unten hineingedrückt wird und daselbst von unten her ein Filterkuchen ansetzt.

Setzt man die Suspension stark ab, so gehen nur die kleinsten noch in der Lösung suspendierten Teilchen ans Filter und verstopfen es allmählich, während sich der Hauptteil der Paraffinteilchen am Boden trotz Rührens absetzt, ohne einen Filterkuchen zu bilden. Starkes Absetzen wird insbesondere bei sehr groben Suspensionen auftreten; sind nebeneinander sehr viele grobe ( $> \text{ca. } 5 \text{ mm Durchmesser bei } 100\text{-facher Vergrößerung}$ ) und sehr viel feinste Teilchen ( $< \text{ca. } 0,5 \text{ mm Durchmesser bei } 100\text{-facher Vergrößerung}$ ), also ein sehr uneinheitliches Material, so wird man gleichzeitig sehr starkes Absetzen ohne Kuchenbildung und schnelle Verstopfung des Filters beobachten.

Umgekehrt wird ein einheitliches Material von nicht zu großen und nicht zu kleinen Teilchen ( $\text{ca. } 1\text{-}3 \text{ mm Durchmesser in } 100\text{-facher Vergrößerung}$ ) gut in Suspension bleiben, einen Filterkuchen bilden und das Filter nicht verstopfen, also gut filtrieren.

Schlechtes Filtrieren eines Öles im Kippfilter, wo die Filtration von oben nach unten geht, bedeutet demnach notwendigerweise auch schlechtes Filtrieren fürs Drehfilter. Dagegen ist gutes Filtrieren im Kippfilter an sich noch kein hinreichender Beweis dafür, daß das Öl auch im Drehfilter gut filtriert. Man muß hierzu

nach zeigen, daß die Suspensionen nicht oder nur langsam absetzt und das das mikroskopische Bild gut aussieht (einheitliche, nicht zu große Teilchen) 1).

Kippfilterversuche allein, ohne diese Begleitbeobachtungen, geben nur notwendige, aber keine hinreichende Bedingungen für eine gute Filterqualität.

- 2.) Wie aus den Ausführungen unter 1.) hervorgeht, handelt es sich bei unserem Problem um eine Frage der Bildung geeigneter fester Teilchen aus einer flüssigen Phase durch Abkühlung nach den Gesetzen der Keimbildung und der Wachstums geschwindigkeit (vgl. die entsprechenden Ausführungen in Kapitel 6).

Für solche Bedingungen, wie sie unter 1.) als günstig beschrieben wurden (möglichst einheitliche, nicht zu große Teilchen), muß man anstreben, zu Beginn der Filter- - aber nur da - eine gewisse Zahl von Keimen zu bilden u. diese bei weiterer Abkühlung bis zu einer bestimmten Größe anwachsen zu lassen; man muß aber unter allen Umständen vermeiden, daß sich im Laufe der Abkühlung weitere Keime bilden, oder daß Teilchen zerbrechen werden; denn beides würde nur zur Uneinheitlichkeit des Materials beitragen.

- 1) Es ist naheliegend, zur besseren Anpassung an die Bedingungen eines Drehfilters für Kleinversuche ein in eine Lösung hängendes Filter zu verwenden, in das die Lösung unter geringem Überdruck von unten hineingedrückt wird. Eine entsprechende Anordnung hat Herr Dr. Fehrenbach in Vorbereitung. Man muß sich jedoch darüber klar sein, daß auch eine solche Anordnung im Hinblick auf die Übertragung ins Große nicht einwandfrei ist, da für die Frage, ob ein etwaiges geringes Absetzen der Suspension für die Filter- und Kuchenbildung schädlich oder nicht schädlich ist, der Abstand der Filter vom Boden des Gefäßes und das Ausmaß der Rührbewegung während des Filterens wesentlich sind; es ist aber schwer möglich, für Rückschlüsse auf größer dimensionierte Systeme modellmäßig ähnliche und vergleichbare Bedingungen anzugeben. Es ist somit sehr fraglich, ob die mit einem solchen Filter erhaltenen Resultate zuverlässiger sind als die unter Berücksichtigung des mikroskopischen Bildes und des Absitzens der Suspension an Kippfiltern erhaltenen Ergebnisse.

Solche schädliche Anreize zur Keimbildung sind:

- a. sehr starke Bewegung der Flüssigkeit, z.B. durch starkes Rühren; dies kann übrigens auch ein Zertrümmern, insbesondere von agglomerierten Teilchen bewirken.
- b. Unregelmäßigkeiten in der Abkühlungsgeschwindigkeit, also Abschrecken, treppenartiger Verlauf der Abkühlungskurve und Unregelmäßigkeiten in der Temperaturverteilung innerhalb der Lösung, wie sie durch einseitige Abkühlung von außen mit starkem Temperaturgefälle oder mit Temperatursprüngen an den Grenzflächen entstehen können, z.B. auch durch Abdampfen von Propan von der Oberfläche aus und dadurch bedingte Schichtenbildung und unregelmäßige Strömungen; schließlich können noch Unregelmäßigkeiten in der Temperaturverteilung durch Einführen von Zusatzpropan in eine nicht gleich temperierte Lösung hervorgerufen werden, vergl. Kapitel 6.

Langesames gleichmäßiges Abkühlen mit mäßigen vorsichtigen Rühren (insbesondere Gerührung mit durchperlenden Stickstoff oder bei Kleingefäßen durch das siedende Propan der Lösung) wirkt der Ausbildung von Temperaturunregelmäßigkeiten entgegen.

- c. Die Übertragung von Ergebnissen an derartigen in kleinen Einheiten angestellten Versuche auf größer dimensionierte Systeme ist besonders schwierig, weil nach 1. und 2. das Bestandekommen einer richtigen Fällung so stark durch die Art der Abkühlung und des Rührens bedingt ist, und weil diese wieder stark von dem Verhältnis: Gefäßvolumen zu Oberfläche abhängt. Das Verhältnis: Volumen zu Oberfläche ändert sich aber bekanntlich stark beim Übergang zu anders dimensionierten Gefäßen.

An vier für unseren Fall aktuellen Beispielen, bei denen die auftretenden Erscheinungen leicht zu irreführenden Schlussfolgerungen verleiten können, sei dies besonders erläutert:

In Kleinversuchen werden die Störungen von außen, die örtliche und zeitliche Temperaturregelmäßigkeiten hervorgerufen, sich viel schädlicher auswirken, als es gleichgroße Störungen bei Großanlagen tun können, weil solche Störungen in großen Gefäßen wegen des viel größeren Verhältnisses : Volumen zu Oberfläche und des damit gleichlaufenden Verhältnisses: Wärmekapazität zu Wärmeabstrahlung (Wärmeeinstrahlung) viel stärker abgepuffert werden. Ein wirklich einwandfreies Bild über die Braueiung guter Filterqualitäten wird man sich also nur durch Versuche in Drehfiltern von schon erheblich großen Dimensionen machen können. Kleinversuche geben, von diesem Gesichtswinkel betrachtet, allgemein zu ungünstige Ergebnisse. Diese Überlegung steht in Übereinstimmung mit amerikanischen Erfahrungen, wonach kleindimensionierte Drehfilter unbrauchbar sind.

b. In Kleinversuchen (Kippfilter) erscheint man weitgehend ideale Abkühlungsbedingungen durch allmähliches Absieden des Propan aus einer verdünnten Lösung von Öl in Propan unter Hindurch der Lösung zu haben. Hierbei siedet das Propan aus der ganzen Lösung, die Lösung kühlt sich unter Entzug der Verdampfungswärme von unten herab gleichmäßig ab und wird durch das siedende Propan gleichmäßig und vorsichtig durchgerührt. Überträgt man dies ohne weiteres ins Große, so ver-schlechtert man dadurch die Bedingungen. In großen Gefäßen wirkt sich nämlich der hydrostatische Druck in der Weise aus, daß die Lösung nicht etwa wie in Kleinen durch das ganze Gefäß hindurchsiedet, sondern vielmehr nur in einer oberflächennahen Schicht, die sich hierbei stark abkühlt. Dadurch entsteht ein immer stärker werdendes Temperaturgefälle von unten nach oben in der Lösung mit Schichtenbildung, unregelmäßigen Strömungen und lokalen Temperaturregelmäßigkeiten mit den unter 2. beschriebenen schädlichen Filgerscheinungen.

Um dem entgegenzuwirken und um gleiche Bedingungen wie im entsprechenden Kleinversuch anzustreben muß man also 1. im Gegensatz zum gleichen Ansatz im Kleinen gleichzeitig mäßig durchrühren, und 2. keine hohen schmalen Gefäße mit kleiner Oberfläche und großem hydrostatischen Druck, sondern vielmehr niedrige breite Gefäße mit großer Oberfläche und möglichst geringem hydrostatischen Druck als Kühlgefäße anwenden. Die 1. Schlußfolgerung steht in Übereinstimmung mit Parallelversuchen in Kipp- und Drehfilter, die 2. in Übereinstimmung mit amerikanischen Erfahrungen.

In Kippfilterversuchen (vergl. Kap. 6) wurde festgestellt, daß die Größe der Abkühlgeschwindigkeit, wenn diese nur gleichmäßig ist, in gewissen mittleren Variationsgrenzen (ca. 1-5°C pro Minute) keinen erheblichen Einfluß auf die Filterierqualität hat. Sehr kurze Abkühlzeiten (Abschrecken) sind schädlich, sehr langsame Abkühlzeiten (1°C pro 5 Minuten) wirken sich günstig aus. Es wäre falsch, diese Kühlzeiten ohne weiteres ins Große zu übertragen. Im Großen erfolgt die Abkühlung auf jeden Fall wie in b. ausgeführt, durch Wärmeentzug von einer Oberfläche aus, z.B. durch Verdampfen von Propan in einer Oberflächenschicht. Um nun eine gegebene Kühlgeschwindigkeit einzuhalten, muß man unter sonst gleichen Bedingungen in einem Kleinversuch wesentlich weniger Wärme pro Oberflächeneinheit und Zeiteinheit abführen als im Großversuch; das dafür nötige Temperaturgefälle in der Lösung und Oberflächenschicht (oder der Temperatursprung an einer Grenzfläche) ist daher im Großversuch bei gleicher Kühlkurve wesentlich größer, und damit wachsen auch die damit verbundenen und unter 2. besprochenen schädlichen Temperaturunregelmäßigkeiten. Der Großversuch wird also viel empfindlicher auf die Steilheit der Abkühlungskurve reagieren. Ähnliches Verhältnisses wird man also nicht etwa erhalten, wenn man im Großen genau die gleiche Kühlkurve, die sich im Kleinen bewährt hat, befolgt, sondern vielmehr langsamer abkühlt.



Diese Überlegung steht in Übereinstimmung mit vergleichbaren 149  
Ergebnissen von Versuchen im Hippfilter und im Drehfilter  
an den an sich auf Temperatur und Rührung empfindlicheren  
Rückstandsölen.

Bei der in Ludwigshafen vorhandenen Drehfilterapparatur wird  
dieser Effekt noch dadurch besonders verstärkt, daß für das  
als Brause für das verdampfte Propan in die Lösung laufende  
Zusatzpropan keine Angleichung seiner Temperatur auf die Tem-  
peratur der Lösung (s.B. durch Gegenstrom-Temperatur-Angle-  
ichung) ursprünglich vorgesehen war. Dadurch bringt, wie in  
2. ausgeführt, das Zusatzpropan laufend Temperaturunregel-  
mäßigkeiten in die Lösung; diese werden umso schwächer sein,  
je weniger Propan pro Zeiteinheit auflösen muß, und das wird  
umso besser erreicht, je weniger Propan pro Zeiteinheit ver-  
dampft, also je langsamer man abkühlt. In Lützkendorf ist eine  
Gegenstrom-Temperatur-Angleichung vorhanden; es muß jedoch  
dort geprüft werden, ob diese vollkommen ist (Einbau von  
Thermoelementen). Auch diese Überlegungen werden im Drehfilter-  
versuch bestätigt.

d. Destillatöle sind nicht so empfindlich auf Temperaturunregel-  
mäßigkeiten wie die Rückstandsöle, und von letzteren sind die  
phenolraffinierten wieder weniger temperaturempfindlich als  
die nicht phenolraffinierten (vergl. Kapitel 6). Bei Destillat-  
ölen ist es daher nicht in dem Maße wie bei den Rückstandsölen  
nötig, langsam zu kühlen. Vielmehr muß man bei den Destillat-  
ölen im Grobversuch einen anderen Effekt berücksichtigen,  
der sich im Kleinversuch ebenfalls nicht so stark auswirkt:

Die Destillatöle neigen infolge ihrer „Reinheit“ - und zwar je  
„reiner“ sie sind umso mehr, s.B. phenolraffinierte mehr als  
nicht phenolraffinierte - dazu, große Paraffinteilchen zu bil-  
den, die dann leicht absetzen. Diese Erscheinung wird unter  
sonst gleichen Bedingungen beim Grobversuch mehr in Erscheinung  
treten als im Kleinversuch, so, wie im Beispiel a) ausgeführt  
wurde. Bräunliche und weißliche Temperaturunregelmäßigkeiten  
im Großen mehr abgepuffert werden als im Kleinen. Eine etwas  
langsame Abkühlungskurve wird also im Großen zur Ausbildung  
von besonders großen, absetzenden Paraffinteilchen führen

Auch diese Überlegung steht in Übereinstimmung mit Ergebnissen, die durch Vergleich im Kippfilter und im Drehfilter erhalten wurden.

4. Das Ergebnis der Kleinversuche, daß das Öl - Propanverhältnis in weiten Grenzen keinen merklichen Einfluß auf die Filterqualität hat, (vergl. Kap. 5) kann unbedenklich und vorbehaltlos ins Große übertragen werden. Eine untere Grenze des Propangehaltes ist im wesentlichen durch das Ansteigen der Viskosität gegeben. Es liegt etwa beim Volumenverhältnis: Propan zu Öl = 2 : 1.
5. Wie schon im Kapitel 11 betont wurde, wird hier darauf gelegt, daß aus dem günstigen Ergebnis eines Asphalt- oder Rückstandeparaffin-Zusatzes zu Destillatölen und von Paraffin zu Rückstandölen auf eine Übertragung ins Große nur insofern Rückschlüsse gezogen werden dürfen als ganz allgemein daraus hervorgeht, daß die betreffenden Zusätze eine Verbesserung der Filterqualität wirken. Im Einzelnen jedoch müssen die günstigsten Bedingungen (insbesondere die Zusatzmenge) im Großversuch empirisch festgestellt werden.
6. Von den verschiedenen Arten der Rührung erscheint die Gasrührung, z.B. mit Stickstoff, am vorzuziehen zu sein. Eine Rührung mit Propangas ist in größeren Gefäßen praktisch wertlos, da, genau wie beim Einleiten von Dampf in Wasser, vorzeitig Kondensation stattfindet.
7. Ein Wassergehalt des Öles scheint einen verschlechternden Einfluß auf die Filterqualität zu haben.
8. Es geht aus diesen Ausführungen hervor, sei aber noch besonders betont, daß die Natur des Fällungsprozesses es mit sich bringt, daß man nicht jede einzelne Komponente der Versuchsbedingung, z.B. Rühren, Kühlen, Größe, Apparateneinzelheiten, Zusätze, für sich getrennt betrachten kann: Dies ist günstig, dies ist ungünstig. Es kommt vielmehr auf eine Kombination und Abstimmung der einzelnen



Versuchsbedingungen untereinander an; daher ist es wichtig und eines der Hauptziele dieser Untersuchung, die den Erfahrungsgesetzen zu Grunde liegenden tieferen Bedeutungen und Ursachen zu durchschauen, um einer schematischen Anwendung von sogenannten Arbeitsvorschriften vorzubeugen.

9. Es ist eine der wichtigsten Erkenntnisse dieser Untersuchung, daß die Arbeitsbedingungen auf die Qualität des Öles abgestimmt werden müssen, vergl. Kap. 10.

Rückstandöle (und von diesen wieder die nicht phenolraffinierten mehr) sind empfindlicher hinsichtlich des Rührens und Kühlens und verlangen vorsichtiger Bedingungen und sorgfältiges Einhalten derselben. Destillatöle, insbesondere reine raffinierte Öle, neigen zur Bildung großer Paraffinteile und zum Absetzen. Man darf also die Kühl- und Rührbedingungen bei Destillatölen nicht so vorsichtig einstellen.

Zugabe von Paraffin wirkt günstig auf nicht phenolraffinierte Rückstandöle, Zugabe von Rückstandeparaffin (Petrolatum) und Asphalt wirkt günstig auf reine, insbesondere raffinierte Destillatöle. Asphaltzusatz gibt jedoch anscheinend einen schlechten Koketest (vgl. Kapitel 11).

Die genannten Bedingungen für quantitative beste Filterleistung können nur im Großversuch gewonnen werden.

In diesem Zusammenhang sei eigens betont, daß aus der Reihenfolge der Leichtigkeit, mit der Öle zum befriedigenden Filtrieren gebracht werden können, nicht ohne weiteres auf die gleiche Reihenfolge in der maximalen Filterleistung der Öle geschlossen werden kann, die man erhält, wenn man einmal die günstigsten Bedingungen gefunden hat. Es bestehen z.B. Hinweise darauf, daß zwar ein nicht phenolraffiniertes Destillatöl wegen der oben erwähnten geringen Empfindlichkeit auf Rühr- und Kühlbedingungen leichter zu einem einigermaßen befriedigenden Filtrieren zu bringen ist als ein nicht phenolraffiniertes Rückstandöl, daß aber die maximale Filterleistung für ein Rückstandöl, wenn die günstigsten Bedingungen gefunden sind, besser als die bei einem Destillatöl ist.

Diese Feststellungen stehen in Übereinstimmung mit den an verschiedenen Ölen im Kippfilter und im Ludwighafener Drehfilter gemachten Erfahrungen.

Auch die Lützkendorfer Erfahrungen geben offenbar das gleiche Bild. Es geht nämlich aus unseren Erkenntnissen hervor, daß die dort aufgestellte Großapparatur ursprünglich unter Bedingungen arbeitete, die für leicht zur Filtration zu bringende Öle gelten. Dementsprechend war es dort möglich, das am leichtesten zur Filtration zu bringende Öl, das nichtphenolraffinierte Destillatöl (vergl. Kap. 10) lediglich zu filtrieren.

Dagegen war es nicht der Fall, in Übereinstimmung mit den hiesigen Versuchen (vergl. Kap. 10), für das phenolraffinierte Destillatöl. Die Tatsache, daß die ersten Ansätze des phenolraffinierten Destillatöls in Lützkendorf befriedigend filtrierte, ist anscheinend damit zu erklären, daß die Phenolraffination anfangs noch nicht richtig funktionierte und vollkommen war. Diese Ansicht wird von Dr. Stange und Dr. Plauth geteilt.

#### 14. Besprechung mit Herrn Schaeffer, Paris (früher Kollog)

Die Besprechung mit Herrn Schaeffer ergab, daß unsere aus unseren Versuchen gewonnenen Erkenntnisse mit seinen auf amerikanischen Erkenntnissen und Vorstellungen fußenden Ansichten übereinstimmen. Darüber hinaus konnte er uns auf keinerlei Gesichtspunkte hinweisen.

Als einzige Diskrepanz, die möglicherweise auf einen gewissen Unterschied der amerikanischen Öle gegenüber unseren hinweist, ist zu erwähnen, daß nach der Ansicht Schaeffers das mikroskopische Bild des Destillatöls nur graduell von dem des Rückstandöls verschieden ist, insofern als die Partikel der Agglomerate (wegen der Reinheit des Öles) beim Destillatöl größer sind, während wir hier einen prinzipiellen Unterschied des mikroskopischen Bildes von Destillatölen und Rückstandölen erkennen, insofern als bei den Destillatölen (ohne Zusatz) keine Agglomerate (Makrokörner) zu beobachten waren,

Weiterhin rief Herr Schaeffer von Zusatz von Asphalt wegen der Verschlechterung des Öles ab, befürwortete dagegen Petrolatum.

### 15. Plan zur weitere Versuche.

Aus einer Unterredung mit Herrn Dr. Tönnes, Zitzendorf, ging hervor, daß derselbe glaubt, Beweise in der Hand zu haben, daß das Paraffin beim Abkühlen der Öl - Propanlösung, insbesondere bei der Destillatölen, nicht kristallin, sondern amorph ausfällt, und amorph zur Filtration kommt.

Die Tatsache, daß im Mikroskop unter den beschriebenen Arbeitsbedingungen (Kapitel 2) Kristalle erscheinen, erklärte er damit, daß beim Übertragen der Probe auf den Objektträger Propanverdampfung, Erwärmung und damit Rekristallisation eintritt; seiner Ansicht nach muß die Probe kontinuierlich in einer Kuvette unter dem Mikroskop durchströmen, nur zur Beobachtung darf man kurz absetzen lassen. Herr Schaeffer teilte uns mit, daß derartige Beobachtungen in Amerika nicht gemacht wurden.

Diese Befunde sollen nachgeprüft, ein etwaiges Vorhandensein von amorphen Teilchen in ihren Einfluß auf die Filtrierqualität untersucht werden, und die Bedingungen einer etwaigen Rekristallisation, z.B. Impfen, Verdampfen von Propan, Erwärmen, Zugabe von Zusätzen usw. untersucht werden.

### 16. Zusammenfassung.

In systematischen Versuchen im Kippfilter unter Berücksichtigung des mikroskopischen und makroskopischen Bildes der Paraffinsuspension in der Öl-Propanlösung und durch Vergleich mit Drehfilterversuchen wurde ein Einblick in das Verhalten verschiedener Öle bei der Entparaffinierung, ferner Gesetzmäßigkeiten über den Einfluß der Einhaltung und Variation verschiedener Arbeitsbedingungen und schließlich Hinweise für die Übertragung der Erkenntnisse ins Großtechnische gewonnen. Die wesentlichen Lehren und Schlussfolgerungen

für die Übertragung auf großtechnische Systeme sind im Kapitel 12 enthalten.

ges. Trombers  
" Leonhardt

Für die mikroskopische Beurteilung:

ges. Lempe

" Schneider (seitweise)

# Inhaltsverzeichnis:

	Seite
1. Zielsetzung	1
2. Allgemeine Versuchsbedingungen	1
3. Reproduzierbarkeit	3
4. Einfluss des Beginns der Präzessions- spannung	3
5. Einfluss des Verdünnungsverhältnisses	4
6. Einfluss der Kühlkurve	4
7. Einfluss der mechanischen Rührung	5
8. Mikroskopisches Bild und Zusammenhang zwischen mikroskopischem Bild und Filtrationszeit	5
9. Vergleich mit amerikanischen Ber. hten	6
10. Einfluss der Qualität	7
11. Einfluss von Zusätzen	9
12. Parallelen zu Drehfilterversuchen	11
13. Lehren und Schlussfolgerungen für die Übertragung auf großtechnische Systeme	12
14. Besprechung mit Herrn Schoepfer, Paris (früher Kollege)	20
15. Plan für weitere Versuche	21
16. Zusammenfassung	21