

## Fortschritte der Verfahrenstechnik in den Vereinigten Staaten von Amerika

Von Dipl. Chem. R. WALTER, Sachsenberg/Waldeck

Nachdem jetzt wieder ausländische Fachzeitschriften erhältlich sind, stellen wir fest, daß im Ausland während des Krieges beachtliche Weiterentwicklungen auf technischem Gebiet zu verzeichnen sind. Dem folgenden Bericht liegen im wesentlichen Veröffentlichungen zu Grunde, die die American Chemical Society im Januar jeden Jahres unter dem Titel „Unit Operation-Review“ herausgibt und von denen die Jahrgänge 1946 und 1947 auch die Ergebnisse der Kriegszeit enthalten<sup>1)</sup>. Da die Zitatstellen meist nicht im Original zugänglich sind, kann an manchen Stellen nur eine allgemeine Übersicht ohne nähere Einzelheiten gegeben werden. In dem Beitrag wird die theoretische und apparative Entwicklung der wichtigsten verfahrenstechnischen Gebiete behandelt.

In einer Gesamtübersicht betont R. E. Wright<sup>2)</sup>, daß während des Krieges bei allen Geräteentwicklungen der chemischen Industrie gleiche Forderungen vorlagen: größere Temperatur- und Druckbereiche, korrosionsfestes und dauerhaftes Baumaterial, besserer Leistungsfaktor und größere Genauigkeit. Die durch neue Maschinen im Kriege erreichte Arbeitersparnis war damals besonders wichtig und soll heute die amerikanische Industrie konkurrenzfähig erhalten.

### Pumpen und Verdichter

Die Konstruktion neuer Gas- und Flüssigkeitspumpen wurde besonders bei der gesteigerten Octan-Fabrikation, für die Herstellung synthetischen Gummis und für den Atombombenbau notwendig. Für katalytische Crackprozesse wurde eine Pumpe für geschmolzene Salze vom spez. Gewicht 1,75 bei einer Arbeitstemperatur von 455° C entwickelt. Diese Propellerpumpe, deren System in die geschmolzene Masse völlig versenkt wird, befördert 64 000 l/min über eine Höhe von 13,7 m. Besonderes Konstruktionsmaterial und zusätzliche Einrichtungen verhüten Blasen- und Hohlraumbildung, so daß ein fehlerfreies und stetiges Arbeiten gesichert ist.

Mehrere Pumpen sind gebaut worden, um Flüssigkeiten in der Nähe ihrer Siedepunkte zu befördern, von denen eine in der Arbeit von R. E. Wright<sup>2)</sup> abgebildet ist. Es handelt sich um eine viestufige Vertikal-Pumpe, deren Anschlußbasis in gleicher Höhe mit der Flüssigkeitsoberfläche steht, während das in einen Zylinder eingebaute Pumpsystem in einen Schacht versenkt ist. Dadurch wird es möglich, selbst sehr große Pumpen als einheitliches System zu verwenden, während früher eine Trennung in Pumpen-tank und Pumpenmechanismus nötig war.

Für korrodierende Flüssigkeiten scheint eine Lösung in Pumpen aus Graphit gefunden zu sein. Diese erwiesen sich als unbedingt widerstandsfähig gegen Säuren, Alkalien und Lösungsmittel und haben auch in der Praxis weitgehend Temperaturschwankungen standgehalten. Für denselben Zweck hat sich eine Kreiselpumpe aus einer korrosionsfesten Legierung bewährt, deren Lebensdauer zwei bis viermal so groß ist wie bisher.

Die in der Erdölindustrie schon lange eingeführten Pumpen haben auch in anderen Zweigen der chemischen Industrie für wertvolle Substanzen Eingang gefunden. Sie sind bis zu Temperaturen von 550° C brauchbar. Für Sonderzwecke mit geringerer Kapazität gibt es einige Neuentwicklungen, die meist Doppelpumpen sind. Besonders erwähnt wird eine 54stufige Kreiselpumpe, die bei 3500

U/min gegen einen Druck von 78 at mit einem Wirkungsgrad von über 50 % arbeitet. Sie befördert 66,5 l/min.

Eine Neuheit sind Axial-Flußpumpen mit Stufenschaukeln, die während des Pumpvorgangs verstellt werden können. L. N. Reeve, und J. D. Scoville<sup>3)</sup> beschreiben solche Pumpen, die in Verbindung mit einem 1400 PS-Motor bei einer Pumphöhe von 15 m Leistungen bis zu 420 m<sup>3</sup>/min aufweisen.

Für Laboratoriumszwecke ist der in der Wrightschen Arbeit abgebildete „Sigma-Motor“ (Pumpe) gebaut worden. Mit einem elastischen Verbindungsstück versehen, weist er Pumpleistungen bis zu 128 l/min auf. Er kann auch zur Erzeugung von Drücken bis 2 at dienen, andererseits erzeugt und hält er ein mittleres Vakuum.

Über die beim Atombombenprojekt benutzten Spezialpumpen ist wenig veröffentlicht worden. Nach H. D. Smith<sup>4)</sup> müssen diese Pumpen unter reduzierten Drücken arbeiten. Eine Ausführung ist vollständig geschlossen, und das Laufrad wird induktiv von außen angetrieben. Bei dem Atombombenprojekt traten bei der Isotopentrennung nach der elektromagnetischen od. Gasdiffusions-Methode hochvakuumtechnische Probleme auf, die schließlich zum Bau der größten dreistufigen Diffusionspumpe der Welt führten. Es handelt sich um eine Ganzmetall-Konstruktion, die nach A. P. Colaiaco u. D. L. Hopper<sup>5)</sup> zum ersten Mal in industriellem Maßstab ein Vakuum erzielt, welches besser als 10<sup>-6</sup> mm Hg ist. Die Pumpe arbeitet nach den bekannten Prinzipien dreistufiger Glas-konstruktionen für Laboratoriumszwecke, sie benutzt aber Öl statt Quecksilber. Eine schematische Zeichnung bringt Wright<sup>2)</sup>.

Ein Gasturbinen-Verdichter wird viel bei Verfahren angewendet, bei denen heiße Gase anfallen, die unter hohen Drücken zum Betreiben der Turbine dienen können. Solche Verdichter haben bei exothermen Reaktionen, die keiner Kühlung bedürfen, einen hohen thermischen Wirkungsgrad. Die im Kriege gebauten Elliot-Lyholm-Verdichter arbeiten ebenfalls mit Gasturbinen. R. E. Wright<sup>2)</sup> bringt eine Abbildung und berichtet, daß sie nur mit völlig reiner und ölfreier Luft arbeiten und einen adiabatischen Wirkungsgrad von 80 bis 85 % aufweisen. In den Ver. Staaten haben Verdichter eine bemerkenswerte neue Anwendung gefunden. Sie werden nämlich zur „Lüftung“, Regenerierung und Leistungssteigerung von Katalysatorpulvern gebraucht, wie sie bei Octanprozessen in dauernder Fließbewegung benutzt werden. Ein für solche Zwecke gebauter Kreiselerdichter von 2100 PS bläst 840 m<sup>3</sup>/min Luft oder Öldämpfe bei rd. 2 at durch die Substanz.

<sup>1)</sup> L. N. Reeve u. J. D. Scoville, Combustion 14, 32/38 [1943].

<sup>2)</sup> H. D. Smith, Atomic Energy for Military Purposes, Princeton, N. Y. 1945.

<sup>3)</sup> A. P. Colaiaco u. D. L. Hopper, Westinghouse Engr. 6, 103/07 [1946].

<sup>1)</sup> Siehe Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. 38, 3/38 [1946] u. 39, 3/42 [1947].

<sup>2)</sup> R. E. Wright, Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. 39, 8/10 u. 40/42 [1947].

## Förderanlagen

Zur Handhabung großer Mengen Rohmaterial und Fertigprodukte der chemischen Industrie sind einige wertvolle Hilfsmittel geschaffen worden. *R. E. Wright*<sup>1)</sup> gibt Beschreibungen und Abbildungen von einem Entlader für Eisenbahnwaggons, einem Schaufelwagen (dem sog. „Carscoop“), dem sog. „Swiveloader“ und einem Hilfsgerät zur Lockerung kompakter Ladungen, wie festgefrorener Kohle und Minerale. Der letztere hat vier große Bohrschrauben, die zum Losbrechen in die Ladung getrieben werden und dann mit umgekehrter Drehrichtung das Material auflockern. Der Wagenentlader arbeitet ähnlich wie ein Schwingesieb mit 16 Hz. Durch diese Vibration werden dichtgepackte Ladungen, wie Erze, Steine usw., aufgelockert und mit Rollband abtransportiert. Zum Entladen eines Eisenbahnwaggons braucht man nur 90 s, so daß bei kurzem Halten des Zuges ein Entladen möglich ist, ohne den Waggon abzukuppeln. Der „Carscoop“ ist im Prinzip eine fahrbare Schaufel, ist sehr beweglich und wird von einem Mann bedient. Die Leistung wird mit 37 t/h angegeben. Der Apparat wird mit Elektro- oder Gasmotor geliefert. Bei Benutzung eines Elektromotors wird ein Stromkabel gebraucht, das sich je nach Entfernung des „Carscoop“ vom Anschlußpunkt selbsttätig auf- und abhaspelt. Der „Swiveloader“ ist ein Gebläse mit einer Leistung von 40 bis 80 t/h und eignet sich nur für feines Material, wie Salze und Pulver.

## Waagen

Unter Benutzung von photoelektrischen Zellen sind Waagen konstruiert worden, die selbsttätige Gewichts- und Schichtprozesse kontrollieren. Auch die selbsttätige Überwachung von Massenverpackungen hat Fortschritte gemacht und wird mit Leuchtsignalen für Über- und Untergewicht durchgeführt. Die Genauigkeit solcher Anlagen ist von der Arbeitsgeschwindigkeit abhängig; es werden Leistungen von  $\pm 1$  g angegeben. In der Penicillinproduktion sind Waagen in Gebrauch, die Mengen von 40 mg mit  $\pm 2\%$  Genauigkeit einwiegen.

## Filtern

In der Filtrationstheorie stellten *G. D. Dickey* u. *C. L. Bryden*<sup>2)</sup> eine parabolische Funktion für die Beziehung zwischen Volumen und Filtrationszeit auf. *D. R. Sperry*<sup>3)</sup> erweiterte die Formel für konstante Drücke und bestimmte die auftretenden Konstanten für 20 industrielle Prozesse. Eine weitere Konstantentabelle stammt von *D. J. Porter*<sup>4)</sup>. *C. G. de Witt*<sup>5)</sup> kritisiert die aufgestellten Gleichungen und schlägt die Gompertzsche Wahrscheinlichkeitsformel als die genauere vor. *L. Grunberg* u. *A. H. Nissan*<sup>6)</sup> fanden, daß die Durchlaufgeschwindigkeit nicht nur von der Viskosität, sondern auch von der Oberflächenspannung abhängig ist. *B. V. Deryagin* u. *N. A. Krylow*<sup>7)</sup> beobachteten, daß das Poiseuillesche Gesetz nur bei relativ hohen Drücken gilt, wenn die Poren-Durchmesser unter einer kritischen Größe bleiben.

Die Entwicklung der letzten Jahre in der Praxis bietet keine grundsätzlich neuen Methoden, sondern nur Verbesserungen und Veränderungen. Ein stetig arbeitendes Rotations-Vakuum-Filter mit zwei zylindrischen Trommeln wurde kürzlich in die Industrie eingeführt<sup>12)</sup>. In der Papierindustrie sind durchweg Vakuum-Filter in Gebrauch. *H. O. Richardson*<sup>13)</sup> hat einen Korbfilter mit eingebautem Magnet vorgeschlagen, der kleine magnetische Teilchen zurückhält. Radial und transversal schwingende Filter sind patentiert worden<sup>14)</sup>. Horizontale Plattenfilter setzen sich immer mehr durch<sup>15)</sup>.

Als Filtermittel sind vor allem Naturfasern benutzt worden, besonders Baumwolle, Leinen und Seide. Neuerdings verwendet man auch Ramie, eine Nesselart, die in Ostasien als Kulturpflanze

angebaut wird und deren Faser besonders stark ist<sup>16)</sup>. Interessant ist die Verwendung von künstlichen Fasern und Kunstharzen als Filtermittel. Glaswolle steht hier wegen ihrer chemischen Widerstandskraft noch an erster Stelle, sie ist jedoch zu teuer und bei Alkalien, Flußsäure und Phosphorsäure nicht zu gebrauchen. Andere Kunststoffe zeigen zwar manche Mängel, wie leichtes Verbiegen und Verwickeln, setzen sich aber immer mehr durch. Man benutzt Polyvinylchlorid (in Deutschland Pe-Ce-Faser, in USA Vinyon). *E. W. Rugeley*<sup>17)</sup> verbesserte die mechanischen Eigenschaften von Vinyon für diese Zwecke durch Änderungen seiner chemischen Struktur. Oberhalb 65° C wird Vinyon steif und schrumpft ein, seine Anwendung ist daher begrenzt. Es wird versucht, einen anderen Polyvinyl-Abkömmling, nämlich „Saran“, als Filtermittel zu gebrauchen<sup>18)</sup>. Seine chemische Resistenz ist auch bei hohen Temperaturen zufriedenstellend, Saran ist jedoch zu teuer. *G. Loasby*<sup>19)</sup> schlägt Nylon vor; Hitze- und Alkalibeständigkeit sind gut, gegen organische Lösungsmittel ist es resistenter als Vinyon, wird jedoch von Säuren angegriffen. Als Filtereinsätze für Großbetriebe haben sich Baumwolle und Holzbrei den Fullererden überlegen gezeigt. So berichtet z. B. *U. B. Bray*<sup>20)</sup>, daß sie auf einige Ölbestandteile weniger stark absorbierend wirken als Fullererden. *H. G. Turner*<sup>21)</sup> beschrieb Eigenschaften von Anthrazit, das vereinzelt als Filtermittel angewendet wird. Für Latex-Filtrierung wurde von *J. M. Garriga*<sup>22)</sup> ein starkporiger Betonfilter patentiert. Eine Neuentwicklung ist der Einsatz von Filtern aus gesintertem Metall, das in Spezialverfahren von der Micro Metallic Co. hergestellt wird<sup>23)</sup>.

Über industrielle Großfilter mit Filtermassen aus Polyvinylchlorid, Polystyrol, Methylmetacrylat, Anilin/Formaldehyd-Kondensationsprodukten und Nylon berichtet *H. Rudolph*<sup>24)</sup>. Besonderes Interesse gewinnt in Amerika ein Filter aus porösem Polytetrafluoräthylen, das *J. Alfthan*<sup>25)</sup> entwickelt hat und das große Resistenz gegen chemische Einflüsse zeigt. Als Filterhilfen werden Diatomeen-Erden und Kieselgur gebraucht. Cellulose- oder Papierbrei wird für spezielle Zwecke vorgeschlagen, so von *P. Ermilov*<sup>26)</sup> für TiO<sub>2</sub>-Filtration. Auf einige zusammenfassende Darstellungen des Gesamtgebietes der Filtration sei hingewiesen: *G. D. Dickey* u. *C. L. Bryden*<sup>27)</sup> behandeln in einem Buch die Praxis, *F. van Antwerpen*<sup>28)</sup> und *S. A. Miller*<sup>29)</sup> geben viele Literaturstellen.

## Destillieren

In der Erdölindustrie versucht man die Trennwirkung durch Zusatz neuer Kolonnen zu vergrößern, von denen 100stufige theoretisch ein Optimum an Trennfähigkeit besitzen sollen. Die Dauer der Erdöldestillation beträgt bei einzelnen Kolonnen 3 bis 5 Tage. Die automatische Kontrolle ist weiter verbessert und allgemeiner eingeführt worden. Das Forschungslaboratorium der General Motors<sup>30)</sup> entwickelte Kolonnen mit selbsttätiger Registrierung von 0,1° C Differenzen, von denen je sechs von einem Arbeiter bedient werden. Theoretische Arbeiten über Kapazität von Destillationstürmen, das Rücklaufverhältnis und die besten Drücke zur Steigerung der Trennwirkung stammen von *C. G. Kirkbridge*<sup>31)</sup>, *A. J. Good*, *M. H. Hutchinson* u. *W. C. Rousseau*<sup>32)</sup>. Destillierkolonnen für Äthylalkohol sind im Kriege mit Fiberglas-Packungen versehen worden, wodurch überraschende Steigerungen der Leistung und Trennwirkung erzielt wurden<sup>33)</sup>. Die „extraktive“ Destillation hat große Fortschritte gemacht. Sie wird in Gegenwart eines zusätzlichen Lösungsmittels ausgeführt, das mit der Substanz über alle vorkommenden Temperatur- und Druckbereiche und in allen Verhältnissen mischbar sein muß. Je größer

<sup>1)</sup> *G. D. Dickey* u. *C. L. Bryden*, *Theorie and Praxis of Filtration*, New York 1946.

<sup>2)</sup> *D. R. Sperry*, *Ind. Engng. Chem., ind. Edit.* 36, 323/328 [1944].

<sup>3)</sup> *D. J. Porter*, *Ind. Engng. Chem., anal. Edit.* 15, 269 [1943].

<sup>4)</sup> *C. G. de Witt*, *Ind. Engng. Chem., ind. Edit.* 35, 695/700 [1943].

<sup>5)</sup> *L. Grunberg* u. *A. H. Nissan*, *J. Inst. Petrol.* 29, 193/225 [1943].

<sup>6)</sup> *B. V. Deryagin* u. *N. A. Krylow*, *Akad. Nauk SSSR, Otdel. Tekh. Nauk, Inst. Machinovedeniya, Soveshchaniye po Vyzkostei Zhidkostei i Kolloid. Rastvorov* 2, 52/53 [1944].

<sup>7)</sup> *R. H. Ramsay*, *Chem. Age* 51, 321/22 [1944]; *Chem. metallurg. Engng.* 51, 7; 109/111 [1944]; *Engng. Min. J.* 145, 7; 78/80 [1944].

<sup>8)</sup> *H. O. Richardson*, *US-Patent* 2385162 [1945].

<sup>9)</sup> *F. H. McBerty*, *US-Patent* 2374114 [1945]; *C. M. Stanley*, *US-Patent* 2377189 [1945].

<sup>10)</sup> *R. O. Schmitt*, *P. J. Kolachov* u. *H. F. Willkie*, *Ind. Engng. Chem., ind. Edit.* 34, 1134/38 [1942].

<sup>11)</sup> *C. S. Jones*, *Indian Text. J.* 56, 741/46 [1946].

<sup>12)</sup> *E. W. Rugeley*, *US-Patent* 2355822 [1944].

<sup>13)</sup> *Rayon Text. Monthly* 25, 78 [1944].

<sup>14)</sup> *G. Loasby*, *Text. Manufacturer* 69, 230 [1943].

<sup>15)</sup> *U. B. Bray*, *Gas Oil Power* 37, 219/20 [1942].

<sup>16)</sup> *H. G. Turner*, *Ind. Engng. Chem., ind. Edit.* 35, 145/47 [1943].

<sup>17)</sup> *J. M. Garriga*, *US-Patent* 2387726 [1943].

<sup>18)</sup> *Micro Metallic Co.*, *Announcing a New Filter Medium*, New York 1946.

<sup>19)</sup> *H. Rudolph*, *Kolloid Z.* 103, 164/66 [1943].

<sup>20)</sup> *J. Alfthan*, *US-Patent* 2400091 [1946]. Vgl. a. *Kunststoffe* 36, 80 [1946].

<sup>21)</sup> *P. Ermilov*, *Khimicheskaya Prom. Nr.* 6, 20 [1944].

<sup>22)</sup> Siehe Fußnote 6.

<sup>23)</sup> *F. van Antwerpen*, *Ind. Engng. Chem., ind. Edit.* 32, 1580/84 [1940].

<sup>24)</sup> *S. A. Miller*, *Ind. Engng. Chem., ind. Edit.* 39, 5/7 [1947].

<sup>25)</sup> *G. Patrick*, *Chem. and Ind.* 1945, 47.

<sup>26)</sup> *C. G. Kirkbridge*, *Petroleum Refiner* 23, 9; 321 [1944].

<sup>27)</sup> *A. J. Good*, *M. H. Hutchinson* u. *W. C. Rousseau*, *Ind. Engng. Chem., ind. Edit.* 34, 1445 [1942].

<sup>28)</sup> *A. Herman* u. *R. R. Kaiser*, *Trans. Amer. Inst. chem. Engr.* 40, 487 [1944].

dabei die Abweichung vom thermodynamischen Idealzustand einer Lösung ist, desto günstiger sind die Aussichten dieses Verfahrens. Im Gegensatz zur azeotropen Destillation geht kein konstant siedendes Gemisch über, sondern es findet eine völlige Trennung des binären Gasgemisches statt<sup>34)</sup>. H. G. Drickamer u. H. H. Hummel<sup>35)</sup> berichten über dieses Verfahren bei der Trennung von Bestandteilen gleicher Siedepunkte, das in den Ver. Staaten viel zur Toluol-Erzeugung angewendet wird. Ein Zusatz von 50 % Phenol gestattet hier eine leichte u. exakte Trennung durch extractive Destillation. Für das gleiche Problem wird auch in großem Maßstab die azeotrope Destillation benutzt, wobei vor allem Methyläthylketon, aber auch Methylalkohol zur Bildung azeotroper Gemische mit Toluol dienen<sup>36)</sup>. R. F. Marschner u. W. P. Crooper<sup>37)</sup> bestimmten die azeotropen Gemische von Benzol und allen Paraffinen zwischen 68° und 100° und solche von Benzol und Naphtenen. K. Wohl<sup>38)</sup> behandelt die Thermodynamik ternärer Gemische für extractive und azeotrope Destillationstechnik. J. Happel u. Mitarb.<sup>39)</sup> berichten über Versuche zur extractiven Destillation von C<sub>6</sub>-Kohlenwasserstoffen in der Industrie mit Furfurol, dem 4 bis 6 % Wasser zugesetzt wird. J. Griswold u. a.<sup>40)</sup> benutzen polare Lösungsmittel, wie 2,2-Dichlor-äthyläther („Chlorex“), Nitrobenzol, Phenol oder Furfurol, um die relative Flüchtigkeit von Kohlenwasserstoffen mit nahen Siedepunkten für extractive Destillation zu erweitern.

Auf dem Gebiete der Metalldestillation war das wichtigste Ereignis der letzten Jahre die Magnesium-Herstellung im sog. „Pidgeon-Prozeß“<sup>41)</sup>. Retorten mit 2,5 cm dicken Wänden aus Chromnickelstahl (28 % Cr u. 12 % Ni oder 15 % Cr u. 35 % Ni), einem Innendurchmesser von 25 cm und einer Länge von 2,40 bis 6,60 m werden mit calciniertem Dolomit und Ferrosilizium beschickt und auf 1100° C gebracht. Bei einem Vakuum von 0,5 bis 1,5 mm Hg und einer Reaktionszeit von 8 h werden bei dieser Temperatur unter Reduktion von MgO Magnesium u. Ca-Orthosilikat gebildet. Die Reaktion ist reversibel und liegt an sich ungünstig auf seiten der MgO-Rückbildung. Durch fortlaufendes Abddestillieren des gebildeten Magnesiums wird das Gleichgewicht dauernd einseitig gestört und die Reaktion im gewünschten Sinne vollständig zu Ende geführt. Das Mg destilliert in Kondensatoren ab, die an die Retorten angeschlossen sind und Vorrichtungen zur leichten Entfernung des Magnesiums enthalten. Eine Gesamtübersicht über Destillationsentwicklung und -probleme geben zwei Arbeiten von T. J. Walsh<sup>42)</sup>.

Die Molekulardestillation und ihre steigende industrielle Anwendung werden von K. C. D. Hickman u. G. C. Mees<sup>43)</sup> behandelt. Sie wird besonders bei der Destillation von Mineralölen, pflanzlichen Ölen und Weichmachern der Kunststoffindustrie benutzt. Auf wissenschaftlichem Gebiet war die interessanteste Anwendung bei der Aufarbeitung der Sojabohne durch J. G. Baxter u. Mitarb.<sup>44)</sup>, die zur Entdeckung und Isolierung von  $\delta$ -Tocopherol führte.

## Verdampfen

Die letzten Jahre brachten keine bedeutenden Änderungen der Standard-Verdampfertypen. Während des Krieges wurden Apparate mit Außenheizung bevorzugt. Für Behandlung von Salzlösungen wurden durchweg Verdampfer mit starkem Umlauf und für andere Lösungen stehende Langrohr-Verdampfer in Betrieb genommen. Stehende Kurzrohr-Verdampfer haben an Bedeutung verloren.

Zum Einengen beträchtlicher Mengen Mutterlauge verwendet die Al-Produktion nur noch stehende Langrohr-Verdampfer, wäh-

rend die Mg-Industrie meist liegende Verdampfer zum Konzentrieren ihrer MgCl<sub>2</sub>-Lösungen benutzt. Der Mangel an korrosionsfestem Material für Verdampfer führte zur Erprobung verschiedener Ersatzstoffe. Ziegelsteinfütterung und Kunstharzüberzüge zeigten sich zwar als brauchbar, sind aber zu teuer und auf die Dauer unzuverlässig. Verschiedentlich hat man auch die Innenseite von Verdampfern verchromt.

Einige Spezialverdampfer sind entwickelt worden. Die Ozark Chemical Company<sup>45)</sup> benutzt zum Einengen von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>- und MgCl<sub>2</sub>-Lösungen Verdampfer, deren Heizvorrichtung verstellbar in die Lösungen versenkt wird und die eine Brennstoffausbeute zeigen, die nahe an die von Doppelrohrverdampfern herankommt. V. B. Kokatnur u. J. J. Jacobs<sup>46)</sup> patentierten ein Verfahren zur Partialdruckverdampfung von H<sub>2</sub>O im Gemisch mit Leuchtpetroleum. Die Dow Chemical Co. entwickelte Zerstäubungsverdampfer<sup>47)</sup>. Ein schwieriges Problem war die Konzentrierung hitzeempfindlicher Substanzen wie Penicillin. Durch Verdampfen der eingefrorenen Lösungen im Hochvakuum wurde es gelöst (Sublimation). J. A. Reavell<sup>48)</sup> beschreibt die Anwendung strahlender Hitze für wärmeempfindliche Substanzen. Bei dieser Methode werden die Substanzen nie über ihren Siedepunkt erhitzt. Durch den Bedarf der amerikanischen Wehrmacht war die Entwicklung von Destillierapparaten für H<sub>2</sub>O im Kriege besonders wichtig. Die neuen Typen arbeiten mit Verdichtern, die mit Verbrennungsmotoren betrieben werden. Die Motorenabgase dienen zum Vorwärmen und die benötigte Brennstoffmenge ist auf einen Bruchteil der früher notwendigen reduziert worden. J. A. Reavell<sup>49)</sup> patentierte ein Verfahren zur Konzentrierung von Lösungen mit infrarotem Licht der Wellenlänge 10000 bis 100000 Å. W. A. Patrick u. J. D. Elder<sup>50)</sup> beschreiben einen ungewöhnlichen Verdampfer: der Dampf des Lösungsmittels wird in „Trocknern“ absorbiert und die freiwerdende Absorptionswärme benutzt, um das Verdampfungsgut vorzuwärmen. E. T. Load<sup>51)</sup> empfiehlt zur Erzeugung besonders reiner kaustischer Alkalien deren Lösungen auf Kaskaden zu versprühen und mit überhitztem H<sub>2</sub>O-Dampf von 126° bis 218° C zu behandeln. Ein von J. M. Hall<sup>52)</sup> patentiertes Trocknungssystem besteht aus einem Verdampfer u. einem Trockner, dessen Dampf zusätzlich als Heizung für den Verdampfer gebraucht wird. K. S. Kemmerer<sup>53)</sup> beschreibt ein Laboratoriumsgerät für 10 bis 12 l, das mit niedrigem Vakuum arbeitet. Mit Hilfe von Zusatzkondensatoren können 35 bis 40 l Aceton oder 30 bis 40 l 70 % Alkohol in der Stunde verdampft werden.

Ein neuer Verdampfungsprozeß für die Zuckerindustrie wurde von L. Bourgault du Coudray<sup>54)</sup> empfohlen. Der Syrup wird in einer Pfanne bis zu körniger Konsistenz eingedampft und dann zentrifugiert. Nach Entfernung des Zuckerbreis wird die Mutterlauge zu weiterer Einengung in die Pfanne zurückgegeben und der Vorgang wiederholt, bis das verbleibende Volumen für weiteres Einengen zu gering ist. Der Zuckerbrei bleibt 3 bis 4 Tage in den Kristallkochen und wird dann nochmal zentrifugiert. Melasse höherer Reinheit und bessere Zuckerqualitäten als bisher sollen so erhalten werden.

Zusammenfassende Arbeiten über das Gebiet des Verdampfens von W. L. Badger u. R. A. Lindsay<sup>55)</sup> zeigen noch einige Hilfsmittel für Spezialprozesse auf. Für klebrige Substanzen, wie Papierbreisuspensionen, werden Antischaummittel benutzt, die aus Estern von Glykol oder polymerisiertem Glykol, Fettsäuren, unlöslichen Metallseifen und Emulgierungsmitteln bestehen<sup>56)</sup>. Zur Kontrolle des Flüssigkeitsstandes in Verdampfern sind Schwimmer und Ventilkappen mit elektrischen Anzeigern entwickelt worden. Um Ansätze an den Verdampferwänden (Kesselsteinbildung usw.) zu verhüten, werden verschiedene Vorschläge gemacht. Silikatniederschläge können nach M. A. Kichigan<sup>57)</sup> durch Phosphat-Zu-

<sup>34)</sup> Vgl. hierzu G. Natta u. G. F. Mattei, Chem. Technlk 16, 201/04 [1943].  
<sup>35)</sup> H. G. Drickamer u. H. H. Hummel, Trans. Amer. Inst. chem. Engr. 41, 607 [1945].

<sup>36)</sup> G. R. Lake, Trans. Amer. Inst. chem. Engr. 41, 327 [1945].

<sup>37)</sup> R. F. Marschner u. W. P. Crooper, Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 38, 262 [1946].

<sup>38)</sup> K. Wohl, Trans. Amer. Inst. chem. Engr. 42, 215 [1946].

<sup>39)</sup> J. Happel, P. W. Cornell, Du B. Eastman, M. J. Fowle, C. A. Porter u. A. H. Schutte, Trans. Amer. Inst. chem. Engr. 42, 189 [1946].

<sup>40)</sup> J. Griswold, D. Andres, C. F. van Bergh u. J. E. Kasch, Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 38, 65 [1946].

<sup>41)</sup> D. D. Howat, Chem. Age 52, 237 [1945]. G. L. White, Canad. Metals metallurg. Ind., Nr. 5, 20 [1944].

<sup>42)</sup> T. J. Walsh, Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 38, 8/9 u. 31/32 [1946] u. 39, 17/18 u. 36/37 [1947].

<sup>43)</sup> K. C. D. Hickman u. G. C. Mees, Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 38, 28/29 [1946]. K. C. D. Hickman, Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 39, 19 [1947].

<sup>44)</sup> J. G. Baxter u. a., Div. of Biol. Chem. A. C. S., Chicago 1946.

<sup>45)</sup> P. D. V. Manning u. S. D. Kirkpatrick, Chem. metallurg. Engng. 51, 5; 92/96 u. 137 [1944].

<sup>46)</sup> V. B. Kokatnur u. J. J. Jacobs, US-Patent 2326099 [1943].

<sup>47)</sup> W. P. Schambra, Trans. Amer. Inst. chem. Engr. 41, 35/51 [1945].

<sup>48)</sup> J. A. Reavell, Indian Eastern Chemist 20, 119/30 [1944].

<sup>49)</sup> J. A. Reavell, Engl. Patent 561110 [1944].

<sup>50)</sup> W. A. Patrick u. J. D. Elder, US-Patent 2390167 [1945].

<sup>51)</sup> E. T. Load, US-Patent 2396664 [1946].

<sup>52)</sup> J. M. Hall, US-Patent 2367770 [1945].

<sup>53)</sup> K. S. Kemmerer, Ind. Engng. Chem., anal. Edit. 17, 466 [1945].

<sup>54)</sup> L. Bourgault du Coudray, Rev. agr. Maurice 24, 198/202 [1945].

<sup>55)</sup> W. L. Badger u. R. A. Lindsay, Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 38, 4/5 u. 30/31 [1946] u. 39, 22 u. 37 [1947].

<sup>56)</sup> J. H. Fritz, US-Patent 2390212 [1945].

<sup>57)</sup> M. A. Kichigan, Khim. Referat. Zhur 4, Nr. 5, 113 [1941].

sätze vermieden werden. Zur Entfernung einiger Salzablagerungen werden heiße Alkalilösungen und nachfolgende Behandlung mit 3–5 %iger Phosphorsäure empfohlen. Eine theoretische Arbeit von S. M. Lukomskii<sup>58)</sup> bietet eine Gleichung für den Verdampfungskoeffizienten  $U = C \cdot \Delta t$ , in der  $\Delta t$  die Temperaturdifferenz bezeichnet und C eine spezifische Konstante darstellt.

### Mischen

Größere zusammenfassende Arbeiten stammen von A. W. Hixson<sup>59)</sup>, J. H. Rushton<sup>60)</sup> und E. S. Bissel<sup>61)</sup>, der den Vorschlag machte, alle Apparate, Instrumente und Verfahren auf diesem Gebiet in den Ver. Staaten durch eine Kommission zu normen. A. Brothman, G. N. Wollan u. S. M. Feldman<sup>62)</sup> entwickelten theoretische Analysen, um Mischungsprozesse kinetisch zu behandeln. Ihre Theorie gründet sich auf der Annahme, daß Mischen ein dreidimensionaler Vorgang ist. H. M. Hulbert<sup>63)</sup> bietet einige theoretische Gleichungen, die einfache und direkte Mittel darstellen, um empirische Werte, Aktivitätskoeffizienten und spezifische Reaktionsdaten für homogene Systeme, die sich in kontinuierlicher Bewegung befinden, zu vergleichen. J. P. Asquith<sup>64)</sup> behandelt in einer Arbeit den gegenwärtigen Stand der Mischverfahren in Theorie und Praxis und diskutiert den Zusammenhang zwischen optimalem Kraftverbrauch und der Reynoldsschen Zahl. C. E. Stoops u. C. L. Lovell<sup>65)</sup> untersuchten den Kraftverbrauch großer Mischer mit dreiflügeligem Propeller und verglichen ihn, Mischgeschwindigkeit und Lösungseigenschaften mit Hilfe der Reynoldsschen Zahl und anderer dimensionaler Größen.

In der Industrie sind keine grundsätzlich neuen Verfahren bekannt geworden. Verbesserungen und Vergrößerungen sind besonders bei der Erzeugung synthetischen Gummis nötig gewesen. Neue Anwendung haben Mischmethoden in der Penicillinproduktion erfahren. M. J. Kiebler<sup>66)</sup> beschreibt Einrichtungen und Aufbau eines Apparates, der hohe Drücke und große Rührgeschwindigkeiten beim Mischen verwendet; um eine zu heftige Turbulenz der Flüssigkeiten zu vermeiden, sind Ringe um den umlaufenden Schaft des Agitators vorgesehen. Den Gebrauch von Paddelagitatoren und Propellern zum Bewegen und Mischen von Holzbrei diskutiert J. W. Couture<sup>67)</sup>. A. Stein<sup>68)</sup> berichtet über Mischer aus Saran-Kunststoff. In der Erdölindustrie sind Mischer von über 12 Millionen Liter Fassungsvermögen in Betrieb, die eine Mischkapazität von 7,9 Millionen l/h aufweisen<sup>69)</sup>.

### Zentrifugieren

Als bedeutendste Anwendung in den letzten Jahren beschreibt H. D. Smith<sup>70)</sup> die Trennung der Uranisotope mit der Ultrazentrifuge in industriellem Maßstab. Der Trenneffekt ist von der Differenz der Isotopengewichte abhängig. Ein Nachteil dieser Methode ist die extrem hohe Zentrifugalkraft, die zur Trennung aufgebracht werden muß. Für den Trennungsfaktor hat R. S. Mulliken<sup>71)</sup> folgende Formel aufgestellt:

$$S = \frac{K_0}{K} = e^{\frac{(M_2 - M_1) \cdot v^2}{2RT}}$$

Hierin bedeuten S = den Trennfaktor beim Gleichgewicht

$K_0$  = die Konzentration des schwereren Isotops in der Peripherie

K = die Konzentration des schwereren Isotops im Zentrum

$M_2$  = das Molekulargewicht des schwereren Isotops oder seiner Verbindung

$M_1$  = das Molekulargewicht des leichteren Isotops oder seiner Verbindung

v = die Anfangsgeschwindigkeit in cm/s,

R = die Gaskonstante

T = die abs. Temperatur

<sup>58)</sup> S. M. Lukomskii, Khimicheskaya Prom. 1944 Nr. 6, 9/14.

<sup>59)</sup> A. W. Hixson, Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36, 488 [1944].

<sup>60)</sup> J. H. Rushton, Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 38, 12/13 [1946] u. 39, 30/31 [1947].

<sup>61)</sup> E. S. Bissel, Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36, 497 [1944].

<sup>62)</sup> A. Brothman, G. N. Wollan u. S. M. Feldman, Chem. metallurg. Engng. 52, 4; 102 [1945].

<sup>63)</sup> H. M. Hulbert, Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36, 1012 [1944].

<sup>64)</sup> J. P. Asquith, Indian Eastern Chemist 21, 203 u. 262 [1945].

<sup>65)</sup> C. E. Stoops u. C. L. Lovell, Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35, 845 [1943].

<sup>66)</sup> M. W. Kiebler, Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 37, 538 [1945].

<sup>67)</sup> J. W. Couture, Pulp Paper Mag. Canada 46, 765 [1945].

<sup>68)</sup> A. Stein, Chem. metallurg. Engng. 53, 5; 147 [1946].

<sup>69)</sup> E. H. Atwood, Petroleum Refiner 25, 3; 125 [1946].

<sup>70)</sup> R. S. Mulliken, J. Amer. chem. Soc. 44, 1033/38 [1922].

Die von J. W. Beams<sup>71)</sup> 1940 zur Isotopentrennung vorgeschlagene Zentrifuge von 7,5 cm Dmr. u. 37,5 cm Länge bei einer Drehzahl von 1100 U/s hat einen theoretischen Trennfaktor von 1,038 für die Hexafluorid-Isotopentrennung des Urans bei 65° C. Sie wurde jedoch von der neuen 91,5 cm langen Zentrifuge, die gemeinsam von der Westinghouse Electric and Manufacturing Company, der Standard Oil Development Company u. J. W. Beams<sup>72)</sup> entwickelt wurde, übertroffen. Im Atomwerk Hanford, Wash., findet diese Zentrifuge auch bei der Plutonium-Produktion Anwendung. Zur Trennung von Öl und Wasser sind während des Krieges in amerikanischen Unterseebooten Zentrifugen benutzt worden, die eine eingebaute Beheizung zur Verminderung der Viskosität besitzen. Eine Methode zur Reinigung von Rohwachsen mit Zentrifugen wurde von F. H. Gilmore<sup>73)</sup> patentiert. Ein Patent zur Trennung dreiphasiger Gemische stammt von L. D. Jones<sup>74)</sup>. C. W. Bryden<sup>75)</sup> veröffentlichte verschiedene Betrachtungen über Trenneffekt, Verteilung und Fließbewegung in Zentrifugen, mechanische Stabilität und Reinigung. C. W. Beebe u. Mitarb.<sup>76)</sup> benutzten Zentrifugen bei der Extraktion von Tanninen. Sie beobachteten, daß nur Rohmaterial bestimmter Teilchengröße nach Mischen mit Wasser und Extraktion in einer Korbzentrifuge eine befriedigende Tanninausbeute ergibt. Zentrifugen mit sehr hoher Geschwindigkeit gewinnen in der Biochemie immer mehr an Bedeutung. Luftgetriebene Zentrifugen mit 24 000 und 40 000 U/min dienten A. G. Ogston<sup>77)</sup> zur Abtrennung des Tabak-Mosaik-Virus. W. M. Stanley<sup>77a)</sup> und A. R. Taylor und Mitarbeiter<sup>78)</sup> sedimentierten Influenza-Virus u. Impfstoffe mit Ultrazentrifugen. Konzentrieren und Abtrennen des Virus der Kaninchen-Papilloma gelang ebenfalls A. R. Taylor<sup>79)</sup>. J. C. Baker und Mitarbeiter<sup>80)</sup> versuchten mit wenig Erfolg, die Verteilung von H<sub>2</sub>O in Brotteig mit Zentrifugen zu bestimmen.

Eine Gesamtdarstellung der auf dem amerikanischen Markt verfügbaren Zentrifugen erschien zuletzt 1943<sup>81)</sup>. Zusammenfassende Arbeiten späteren Datums liegen von E. K. Riegel<sup>82)</sup> und J. O. Maloney<sup>83)</sup> vor.

### Trocknen

Große Fortschritte haben Trocknungsprozesse für Nahrungsmittel, Blutplasma, Pharmazeutika, Farben und Schwerchemikalien gemacht. Die vier wichtigsten Methoden der neueren Entwicklung sind Sublimation, infrarote Bestrahlung, dielektrische und Zerstäubungs-Trocknung, die alle von J. S. Friedman<sup>84)</sup> in einem zusammenfassenden Bericht besprochen werden.

Trocknen durch Sublimation bezeichnet man in den Ver. Staaten als „Lyophilisation“ und wendet es vor allem für hitzeempfindliche Substanzen an, denen meist H<sub>2</sub>O nach Einfrieren im Vakuum entzogen wird. Mehrere Veröffentlichungen behandeln dieses Verfahren für Blutplasma<sup>85)</sup> und Penicillin<sup>86)</sup>. G. H. Brown, R. A. Bierwirth u. C. N. Hoyer<sup>87)</sup> beschreiben Dehydratation von Penicillinlösungen in einem kombinierten Verfahren von Sublimation und dielektrischer Trocknung. Nach R. W. Porter<sup>88)</sup> wird die Sublimationsmethode auch bei der Herstellung von Streptomycin benutzt. Nahrungsmittel und Früchte, die so getrocknet werden, sollen sich durch bessere Haltbarkeit und Qualität auszeichnen.

<sup>71)</sup> J. W. Beams, Science in Progress, S. 232/64, New Haven 1940.

<sup>72)</sup> F. H. Gilmore, austral. Patent 118047 [1944].

<sup>73)</sup> L. D. Jones, US-Patent 2407834 [1946].

<sup>74)</sup> C. W. Bryden, Nat. Conf. on Petroleum, Amer. Soc. Mech. Engrs., Tulsa 1946.

<sup>75)</sup> C. W. Beebe, T. C. Cordon u. J. S. Rogers, J. Amer. Leather Chemists Assoc. 41, 161/71 [1946].

<sup>76)</sup> A. G. Ogston, Brit. J. exp. Pathol. 26, 286/87 u. 294/315 [1945].

<sup>77)</sup> W. M. Stanley, J. exp. Medicine 79, 255 [1944].

<sup>77a)</sup> Vgl. diese Zeitschr. A 59, 36 [1947].

<sup>78)</sup> A. R. Taylor, D. G. Sharp, J. W. McLean, D. Beard u. J. W. Beard, J. Immunology 50, 291 [1945].

<sup>79)</sup> A. R. Taylor, J. biol. Chemistry 163, 283/94 [1946].

<sup>80)</sup> J. C. Baker, H. K. Parker u. M. D. Mize, Cereal Chem. 23, 16/38 [1946].

<sup>81)</sup> Chem. metallurg. Engng. 50, 119/26 [1943].

<sup>82)</sup> E. K. Riegel, Chemical Machinery, New York 1944.

<sup>83)</sup> J. O. Maloney, Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 38, 24/25 u. 37, [1946] u. 39, 16 u. 35 [1947].

<sup>84)</sup> S. J. Friedman, Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 38, 22/23 u. 35/36 [1946]

<sup>85)</sup> S. J. Friedman, Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 38, 22/23 u. 35/36 [1946]

<sup>86)</sup> G. A. Belsky, Refrigerat. Engng. 49, 4; 282/84 u. 322/24 [1945]; E. W. Florsdorf, L. W. Hull u. S. Mudd, J. Immunology 50, 21/54 [1945]; D. B. Kendrick, Refrigerat. Engng. 47, 1; 33/39 [1944]; H. W. Stenerson Ind. Engng. Chem., News Edit. 23, 714/17 [1945].

<sup>87)</sup> Sci. American 170, 9 [1944]. D. H. Campbell u. D. Pressman, Science (New York) 99, 285/86 [1944]; E. W. Florsdorf, Brit. med. J. 1945 1; 216/18 [1945]; J. I. N. Greaves, Nature (London) 153, 485/87 Nr. 3886 [1944]; J. A. Reavell, Indian Eastern Chemist 20, Nr. 229, 54 [1944].

<sup>88)</sup> G. H. Brown, R. A. Bierwirth u. C. N. Hoyer, Proc. Inst. Radio Engr. 34, 2; 58/65 W [1946].

<sup>89)</sup> R. W. Porter, Chem. Industries 53, 10; 98 [1946].

Die Verfahrenskosten belaufen sich auf 0,4 bis 4,0 Cents für 1 kg entferntes Wasser. Bei der Infrarot-Trocknung wird strahlende Energie verschiedener Wellenlänge des infraroten Bereiches verwendet. Nachdem diese Methode zum Trocknen von Farben weite Verbreitung gefunden hatte, setzte eine heftige Diskussion ein, ob sie dem Trocknungsprozeß in Konvektionsöfen überlegen sei<sup>89)</sup>. Im allgemeinen ist man der Meinung, daß hier eine Kombination beider Verfahren die beste Lösung ist.

In der Textil- und keramischen Industrie hat Infrarot-Trocknung ebenfalls Eingang gefunden. Die Trocknungszeiten sind dadurch für viele Erzeugnisse bedeutend gesenkt worden. L. H. Hepner<sup>90)</sup> berichtet, daß sie bei Badewannen von 14 Tagen auf 12 Stunden gesenkt werden konnten. Die Penicillinfabriken benutzen ebenfalls infrarote Trocknungslampen<sup>91)</sup>.

Eine Übersicht über die dielektrischen Trocknungsverfahren gibt L. Grimstead<sup>92)</sup>. Man bringt dabei das zu trocknende Material in ein elektrisches Feld von sehr hoher Frequenz. Für Nahrungsmittel und Gemüse gebraucht man Frequenzen von etwa 30 kHz<sup>93)</sup>. Diese Trocknungsmethode ist die einzige, bei der Wärme ohne Diffusionsverluste im Inneren des Materials zur Wirkung gebracht werden kann. Außerdem wird das Gut gleichmäßig erwärmt. Über ihre Anwendung in der Holz-, Papier- und Textil-Industrie unterrichten die Arbeiten von S. J. Friedman<sup>94)</sup>. Im allgemeinen setzt dieses Verfahren die Trocknungszeiten noch stärker herab als die Verwendung infraroter Lampen, so z. B. beim Penicillin um mehr als 50 %<sup>95)</sup>.

Bei der Zerstäubungstrocknung wird die Lösung oder der Brei mit heißen Gasen in feiner Verteilung zerstäubt und dann der feste Bestandteil vom verdampften Lösungsmittel getrennt. Das Verfahren ist im Kriege viel zur Herstellung von Trockenei, Trockenmilch<sup>96)</sup> und Trockenkartoffeln<sup>97)</sup> für die amerikanische Armee benutzt worden.

Patentliteratur über das Gesamtgebiet weist S. J. Friedman<sup>98)</sup> nach, dessen Berichte auch theoretische Arbeiten und einige Verbesserungen der Trocknungstechnik diskutieren.

### Kristallisation

Ein Bericht über die Entwicklung der letzten Jahre stammt von W. L. McCabe<sup>99)</sup>. Die theoretischen Arbeiten bauen mit ihrer Einteilung in Wachstum von Kern und Außenflächen auf den Arbeiten von I. N. Stranski<sup>100)</sup> und M. Volmer<sup>101)</sup> auf, zu der R. Becker<sup>102)</sup> mit seiner für den Kernanteil vorgeschlagenen Formel einen wesentlichen Beitrag leistete. Sie lautet

$$N = c \cdot e^{-\frac{Q}{kT}} \cdot e^{-\frac{A(T)}{kT}};$$

hierin bedeuten  $N$  den Kernanteil je Volumen und Zeiteinheit

$Q$  die Aktivierungsenergie der Diffusion

$A(T)$  die benötigte Arbeit zur Bildung der Oberfläche

$T$  die abs. Temperatur

$c$  eine Konstante

$k$  die Boltzmannsche Konstante.

$A(T)$  wächst mit abnehmender Übersättigung.  $e^{-\frac{A(T)}{kT}}$  hat den Wert Null bei Sättigung und nimmt mit steigender Übersättigung zu, während  $e^{-\frac{Q}{kT}}$  im selben Grade abnimmt. Am Beispiel von Zuckerkristallisation zeigte A. van Hook<sup>103)</sup>, daß das Wachsen der Kristalle der Differenz aus thermodynamischer Aktivität der Lösung und der Gleichgewichtsaktivität bei gegebener Reaktionstemperatur proportional ist. In Gegenwart von Elektrolyten oder anderen Substanzen kann das Wachstum der Kristalle zunehmen, gewöhnlich sinkt es. Die frühere Annahme, daß das Wachsen eine echte Oberflächenreaktion und keine Diffusion aus der Lösung in die Oberfläche ist, wurde von ihm bestätigt.

<sup>89)</sup> R. J. Fairburn, Ind. Finishing 21, 5; 76, 78, 80, 82, 84 [1945]; H. Silman u. J. H. Nelson, Application of Radiant Heat to Metal Finishing, London 1945.

<sup>90)</sup> L. H. Hepner, Bull. Amer. ceram. Soc. 24, 415/17 [1945].

<sup>91)</sup> L. Grimstead, J. Brit. Inst. Radio Engrs. 3, 128/51 [1945].

<sup>92)</sup> V. W. Sherman, Electronics 17, 94/96 [1944].

<sup>93)</sup> Radio Corp. of Amer. News Release v. 30, 7, 1945.

<sup>94)</sup> R. H. Carr u. G. Schild, Food Ind. 18, 809/14 [1944].

<sup>95)</sup> W. G. Burton, J. Soc. chem. Ind. 63, 213/15 [1944].

<sup>96)</sup> W. L. McCabe, Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. 38, 18/19 [1946].

<sup>97)</sup> I. N. Stranski u. Mitarb., Z. physik. Chem. Abt. B 17, 132 [1932]; Abt. A 163, 399 [1933]; Abt. A 170, 295 [1934]; Abt. B 26, 100, 114, 312 [1934]; Physik. Z. 36, 393 [1935]; Sitzber. Akad. Wiss. Wien, Math. naturw. Kl. Abt. 2b 145, 840 [1936]; Mh. Chem. 69, 234 [1936].

<sup>98)</sup> M. Volmer, Kinetik der Phasenbildung, Dresden u. Leipzig 1939.

<sup>99)</sup> R. Becker, Amer. J. Phys. 32, 128 [1938].

<sup>100)</sup> A. van Hook, Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. 36, 1042/1048 [1944] u. 37, 782 [1945].

In der praktischen Entwicklung steht an der Spitze die Suche nach einem geeigneten Kristallisationsverfahren für Ammoniumnitrat in der Düngemittelindustrie. Während des Krieges ist die Ammoniak-Erzeugung erheblich gesteigert worden, so daß das Problem vordringlich wurde. Man will Kristalle herstellen, die ohne zusammenzubacken gelagert werden können.  $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$  hat bei 32°C einen Umwandlungspunkt, an dem besonders große Kristalle eine Backtendenz zeigen. Man hat daher versucht, die Kristalle durch reaktionsträge Überzüge zu schützen. In der Praxis sind zwei Kristallisationsverfahren üblich, die beide entweder unter oder über der Grenztemperatur durchgeführt werden. Beim ersten wird die Lösung in einem Turm zerstäubt, während im Gegenstrom ein Luftstrom eingeblasen wird. Hierbei entsteht ein Gemisch von Kristallen verschiedener Beschaffenheit und Größe. Die zweite Methode führt dagegen zu Kristallen einheitlicher Größe u. wird in Kristallkochern durchgeführt, die mit einem verstellbaren „Maß“ für die gewünschte Kristallgröße versehen sind<sup>104)</sup>. Bei allen Kristallisationsprozessen zeigt sich das Bestreben, einheitlich mittelgroße Kristalle zu bekommen. Das wird einmal erreicht, indem man die Kristallisation ohne Keime entstehen läßt und in den Kristallkochern eine dauernde Bewegung erzwingt, die den Kristallen ein gleichmäßiges Wachsen nach allen Seiten gestattet. Zum anderen kann man durch Vakuumkühlung eine plötzliche Übersättigung erzwingen und erhält dann das sog. „Magma“ eine Suspension einheitlicher Kristalle im Lösungsmittel.

Bei Vakuumkristallisationsapparaten wendet man im allgemeinen Keime in Form der gewünschten Kristalle an. Hierbei sind einige Verbesserungen durchgeführt worden, die es ermöglichen, große  $\text{CuSO}_4$ -Kristalle zu erhalten<sup>105)</sup>. Die Vakuumkristallisationsapparate sind die gebräuchlichsten in den Ver. Staaten. Bei den meisten Typen der Löslichkeitskurven und bei allen Siedepunkterhöhungen durch das Lösungsmittel bedürfen sie keiner Kühlung. Die größten Kristaller sind Kühlkristallisationsapparate, von denen ein siebenstufiger in Chile für Natriumnitrat errichtet wurde<sup>106)</sup>. Mehrere Veröffentlichungen wiesen nach, daß selbst kleine Verunreinigungen die weitaus meisten Kristallisationen hindern. Nur in einigen Fällen hält man Zusätze noch für angebracht, so berichtet z. B. H. C. Caldwell<sup>107)</sup>, daß die Kristallisation von KCl durch kleine Mengen sulfurierter Öle beschleunigt wird (Kristallisations-Katalysator). Für die Zukunft erwartet man eine gesicherte Kontrolle der Kristallisationsprozesse in Apparaten mit größerer Kapazität als die heute üblichen. Die wichtigsten Grundlagen zur Erreichung dieses Ziels sind die experimentelle Bestimmung der Kernbildung und quantitative Daten über die Einflüsse der Lösungsmittelzusammensetzung, der Übersättigung, der Temperatur und der Fließbewegungen (Rühren).

### Adsorption

Durch die Forderung nach speziellen Gasmasken in beiden Weltkriegen wandte sich die amerikanische Industrie immer mehr Adsorptionsproblemen zu. Grundsätzlich neue Methoden sind nicht bekannt geworden, doch gibt es eine Reihe interessanter neuer Anwendungen.

Aktivkohle, die in Amerika aus Kokosnußschalen hergestellt wird, ist weiterhin das bedeutendste Adsorbens, u. hat ähnlich wie in Europa weiten Eingang in die Industrie gefunden. So berichtet H. T. Bodman<sup>108)</sup>, daß allein 1943 in den Ver. Staaten 180 Millionen Liter Äthylalkohol im Werte von 41 Millionen Dollar durch Kohleadsorption bei der Herstellung rauchlosen Pulvers wiedergewonnen wurden. Die amerikanische Industrie besitzt bereits 26 automatisch arbeitende Anlagen mit zusammen 96 Kohleadsorbern. In einigen Fällen haben sich mit A-Kohle bepakte Adsorptionstürme bewährt<sup>109)</sup>. Zur Wiedergewinnung von Benzol aus Betriebsgasen wird an Stelle von A-Kohle, eine Öladsorptionsmethode benutzt. Die Kosten beider Verfahren sind gleich und man erwartet, daß sich A-Kohle auch hier mehr durchsetzen wird, weil sie leichter und einfacher zu handhaben ist. S. Kiesskalt<sup>106)</sup> hat A-Kohle zur Trennung leichter Kohlenwasserstoff-Gase vorgeschlagen; sie zeigt z. B. bei erhöhten Drücken und

<sup>104)</sup> H. Svanoe, Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. 32, 636 [1940].

<sup>105)</sup> H. C. Caldwell, unveröffentlicht; s. Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. 38, 19 [1946].

<sup>106)</sup> H. Svanoe, unveröffentlicht; s. Fußnote 210.

<sup>107)</sup> H. T. Bodman, Army Ordnance, Rept. 44 v. 15, 3, 1944.

<sup>108)</sup> H. C. Engle u. J. Coull, Trans. Amer. Inst. chem. Engr. 38, 947 [1942].

<sup>109)</sup> S. Kiesskalt, US-Patent 2349098 u. 2354383 [1944].



tiefen Temperaturen eine für Äthylen spezifisch gesteigerte Adsorptionskapazität. Auf demselben Prinzip beruht auch der sog. „Hypersorptionsprozeß“<sup>107)</sup>, der zur Gewinnung von Propan und an deren schweren Anteilen aus Naturgasen, zur Adsorption von Äthylen aus Abgasen katalytischer Crackprozesse und zur Methan-Wasserstoff-Trennung angewendet wird. G. Papps<sup>108)</sup> schlägt eine Trennung von Stearinsäure und Abietinsäure durch selektive Adsorption an A-Kohle vor. Zur Konzentrierung und Wiedergewinnung von Penicillin aus Nährlösungen ist A-Kohle verwendet worden<sup>109)</sup>. Das adsorbierte Penicillin wird entweder mit einer gesättigten Lösung von Amylacetat in Wasser nach J. L. Wachtel<sup>110)</sup> oder mit 80 % igen Aceton<sup>111)</sup> eluiert. Ähnliche Verfahren sind auch bei der Produktion von Streptomycin gebräuchlich<sup>112)</sup>.

Außer A-Kohle werden Knochenkohle, Fullererden, aktivierter Bauxit, Silicagel und aktivierte Tone als Adsorptionsmittel gebraucht. In der Erdölraffinerie hat Knochenkohle fast völlig Bauxit verdrängt, während bei Schmierölfiltrierungen thermisch aktivierter Bauxit die Fullererden überflügelt hat. Bei den übrigen Ölen steigt jedoch die Verwendung von Fullererden an, weil sie billig sind. Durch die Entdeckung bedeutender Bentonitlagerstätten in Südamerika haben auch Adsorptionstone für die Raffination von Petroleum und pflanzlichen Ölen an Bedeutung zugenommen. Sie müssen vor Gebrauch durch Säuren aktiviert werden.

Gesamtdarstellungen über Adsorption bieten ein Buch von C. L. Mantel<sup>113)</sup> und eine viele Literaturstelle nachweisende Arbeit von A. B. Ray<sup>114)</sup>.

### Flüssige Systeme

Katalytische Prozesse zur Erzeugung von synthetischem Gummi und Fliegerbenzin förderten während des Krieges das Studium von komprimierbaren und nicht verdichtbaren Flüssigkeiten und von ein- und mehrphasigen Systemen. Die praktische Anwendung der Ergebnisse in verschiedenen großtechnischen Prozessen behandelt W. W. Kraft<sup>115)</sup>. Der sog. „Thermofor-Prozeß“<sup>116)</sup> ist eine katalytische Crackung, bei der ein abwärts gerichteter „Strom“ von fein verteilten Katalysatoren mit Öldämpfen in Berührung gebracht wird, während beim nächsten Schritt der verbrauchte Katalysator durch besondere Hebevorrichtungen befördert wird und von einem ihm entgegenkommenden abwärts gerichteten Luftstrom regeneriert wird. Die Fließgeschwindigkeiten der einzelnen Substanzen sind von Newton, Dunbam u. Simpson<sup>117)</sup> durch Messung charakteristischer Größen kontrolliert worden. Mehrere Arbeiten behandeln die Verhältnisse bei Alkylierungsprozessen<sup>118)</sup>, so vor allem die Reaktion von Isobutan mit iso- oder n-Butylen zur Erzeugung von Isooctan in Gegenwart von Schwefelsäure oder Flußsäure. Neben Temperatur, Säureanteil und Reaktionszeit spielt der Mischungsgrad der Reaktionsteilnehmer eine besondere Rolle. Wenn das Gemisch die Reaktionszone verläßt, werden Säure- und Kohlenwasserstoffphasen durch Absetzen der Schichten getrennt. Da sich HF teilweise in Kohlenwasserstoffen auflöst, muß in diesem Falle destilliert werden. Solche Säuren/Kohlenwasserstoff-Gemische und -Suspensionen zeigen starke Viskositätschwankungen, was bei Pumpenanlagen oft zu Betriebsstörungen führte. Interessant ist, daß nach Schichtenbildung bei Gemischen mit über 65 % Säure die Kohlenwasserstoffe, unter 65 % Säuregehalt jedoch die Säuren die obere Phase bilden. Ähnliche Probleme ergab auch die Kalt-Polymerisation mit 65 % tiger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> als Katalysator. Hierbei handelt es sich um eine selektive Polymerisation von Isobutylen, das mit n-Butylen gemischt ist; das gebildete Isooctan wird anschließend hydriert. Chenicek<sup>119)</sup> und Evering, Fragen u. Weems<sup>120)</sup> untersuchten Isomerisationsprozesse von n-Heptan und n-Butan zu ihren Isomeren, wobei AlCl<sub>3</sub> und HCl verbraucht werden. Alle diese Substanzen greifen das übliche

Apparatematerial verhältnismäßig stark an, und da Wasserkühlung notwendig ist, besteht die Gefahr, daß durch korrodierte Stellen H<sub>2</sub>O eintreten kann. Es ist daher nötig, auch hier die Fließbedingungen genau zu studieren und dauernd zu kontrollieren. Besonders sorgfältig müssen turbulente Strömung, Schichtenbildung und Brandung verhütet werden. Es wird vorgeschlagen, bei derartigen Reaktionen Pumpen völlig auszuschalten und durch andere Fördermittel zu ersetzen.

### Extraktion

Die Phasengleichgewichte vieler ternärer Gemische (flüssig/flüssig und flüssig/fest) behandelt in einer Zusammenfassung J. C. Elgin<sup>121)</sup> und berichtet über ihre Anwendung zur Extraktion. Extraktionsverfahren setzen sich immer mehr durch und erreichen zum Teil schon dieselbe Bedeutung in der Industrie wie Destillation und Adsorption. S. R. Palit u. J. W. McBain<sup>122)</sup> zeigten den Einfluß von Na- und K-Seifen auf die Mischbarkeit organischer Lösungsmittel mit Mischungslücken. Glykol wird in Gegenwart von Seifen mit Tetrachlorkohlenstoff vollständig mischbar, ebenso Benzol und Propylenglykol bei Raumtemperatur und Zusatz von 12 % Natriumoleat. Die Löslichkeitsdaten weiterer Systeme für Extraktionsverfahren werden diskutiert. Wiedergewinnen, Konzentrieren und Reinigen von Penicillin werden von D. Rowley, H. Steiner u. E. Zimkin<sup>123)</sup> durch Extraktion durchgeführt, wobei der pH-Wert eine wichtige Rolle spielt. Sie halten cyclische Ketone, wie Methyl-cyclohexanon und Dimethyl-cyclohexanon für die besten Extraktionsmittel. Der pH-Wert darf 4 nicht überschreiten, weil Penicillin bei größerer Acidität instabil wird. F. C. Whitmore u. a.<sup>124)</sup> beschreiben dasselbe Verfahren unter Verwendung von Amylacetat.

Industrielle Anwendung hat auch die sog. „Fällungsextraktion“ gefunden, die in Amerika auch als „extraktive“ Kristallisation bezeichnet wird. Sie besteht im Gebrauch organischer Lösungsmittel unter gewissen Temperaturbedingungen, bei denen sich eine Phase eines Gemisches als fest abscheidet oder auskristallisiert. Neben der Entwachsung von Schmierölen wird diese Methode zur Trennung von Fettsäuren angewendet, worüber T. P. Hilditch u. J. P. Riley berichten<sup>125)</sup>. A. R. Thompson u. M. C. Molstad<sup>126)</sup> benutzten Isopropanol zur Abscheidung von Ammonium- und Kalium-Nitrat aus wäßrigen Lösungen, E. A. Gee<sup>127)</sup> Äthylalkohol zur Herstellung von Fe-freiem Aluminiumsulfat. Die Shell Company hat neue Lösungsmittel, die sog. „Sulfolane“ entwickelt<sup>128)</sup>, die ausgezeichnete Lösungseigenschaften für Extraktionen und extraktive Destillation haben sollen. R. H. McKee<sup>129)</sup> beschreibt die Anwendung von Calcium-cymensulfonaten für die Abtrennung von Anilin aus Dimethylanilin, Teersäuren aus Teer, sowie Sulfanilsäure, Benzoesäure und einigen Aminen aus ihren Lösungen zur Reinigung.

### Flotation

Flotationsprozesse haben im Kriege eine große Ausdehnung erfahren und fanden schließlich eine Anwendung von kriegsentscheidender Bedeutung. Wie F. D. de Vaney<sup>130)</sup> mitteilt, war der erste Schritt zur Herstellung der Atombombe die Konzentrierung von Pechblende durch Flotation. Mengenmäßig werden durch Flotation bei weitem die sulfidischen Erze am meisten verarbeitet, die interessantesten Neuentwicklungen finden sich jedoch bei der Flotation nichtsulfidischer Erze. Während noch vor wenigen Jahren bei der Phosphataufbereitung in Florida nur ein kleiner zusätzlicher Anteil aus den Abfällen der Wäschereien durch Flotation gewonnen wurde, haben heute dort die Flotationsverfahren mit Schwerölen in alkalischem Medium die Wäschereien überflügelt<sup>131)</sup>.

Zur Erzeugung von Treibstoffen hoher Octanzahl brauchte man während des Krieges große Mengen wasserfreier Flußsäure.

<sup>107)</sup> C. Berg, Trans. Amer. Inst. chem. Engr. 42, 665 [1946].

<sup>108)</sup> G. Papps, Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 38, 430 [1944].

<sup>109)</sup> W. A. Helbig in Alexander, Colloid Chemistry, New York 1946.

<sup>110)</sup> J. L. Wachtel, US-Patent 2399840 [1946].

<sup>111)</sup> Indian Eastern Chemist 22, 329 [1946].

<sup>112)</sup> G. A. le Page u. E. Campbell, J. biol. Chemistry 162, 163 [1946].

<sup>113)</sup> C. L. Mantel, Adsorption, New York 1945.

<sup>114)</sup> A. B. Ray, Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 39, 12/13 u. 32/35 [1947].

<sup>115)</sup> W. W. Kraft, Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 38, 6/7 u. 34 [1946].

<sup>116)</sup> Simpson, Oil Gas J. 44, 5; 88/90 [1945].

<sup>117)</sup> Newton, Dunbam u. Simpson, Trans. Amer. Inst. chem. Engr. 41, 215/32 [1945].

<sup>118)</sup> Frey, Chem. metallurg. Engng. 50, 11; 126/28 [1943]; Gerhold, Iverson, Nebeck u. Newman, Trans. Amer. Inst. chem. Engr. 39, 793 [1943]; —, Proc. Amer. Petroleum Inst. 3, 20 [1939].

<sup>119)</sup> Chenicek, Nat. Petrol. News 34, R678/82 [1944].

<sup>120)</sup> Evering, Fragen u. Weems, Oil Gas J. 43, 10; 77 [1944].

<sup>121)</sup> J. C. Elgin, Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 38, 26/27 u. 37/38 [1946] u. 39, 23/25 u. 37/38 [1947].

<sup>122)</sup> S. R. Palit u. J. W. McBain, Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 38, 741 [1946].

<sup>123)</sup> D. Rowley, H. Steiner u. E. Zimkin, J. Soc. chem. Ind. 65, 237 [1946].

<sup>124)</sup> F. C. Whitmore u. a., Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 38, 942 [1946].

<sup>125)</sup> T. P. Hilditch u. J. P. Riley, J. Soc. chem. Ind. 65, 74 [1946].

<sup>126)</sup> A. R. Thompson u. M. C. Molstad, Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 37, 1244 [1945].

<sup>127)</sup> E. A. Gee, J. Amer. chem. Soc. 67, 179 [1945].

<sup>128)</sup> Shell Development Co., Rept. S-9868, Januar 1946.

<sup>129)</sup> R. H. McKee, Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 38, 382 [1946].

<sup>130)</sup> F. D. de Vaney, Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 38, 20/21 [1946].

<sup>131)</sup> S. J. Swainson, Engng. Min. J. 10; 469/74 [1944].

Der gesteigerte Bedarf konnte nur gedeckt werden, weil die Flußspat-Flotation Calciumfluorid als Rohmaterial in 98 % iger Reinheit lieferte. Verschiedentlich wurde versucht, bei dieser Flotation Ölensäure durch billigere Fettsäuren zu ersetzen, doch waren die Ergebnisse nicht zufriedenstellend. Bei Anwesenheit von Calcit ist ein Zusatz von Quebracho notwendig.

Als im ersten Weltkrieg Amerika von der Pottasche-Einfuhr abgeschnitten wurde, wandte man sich der Erschließung der eigenen Salzlager im Westen zu. Im letzten Kriege konnte der gesamte Bedarf durch Flotationsaufbereitung in Carlsbad, New Mexico, gesichert werden. Als besonderer Erfolg muß hier die Trennung zweier wasserlöslicher Minerale, nämlich Sylvit (KCl) und Halit (NaCl), in ihren eigenen übersättigten Lösungen durch zwei Flotationsverfahren erwähnt werden. Beim ersten wird Sylvit mit Stärke, einem kationischen Reagens vom Amin-Typ und einem Schäumer abflotiert, während beim zweiten Verfahren Halit in den Schaum und Sylvit in den Unterfluß geht. Als Sammler wurden Zusätze von Kokosnußöl gebraucht, das aber neuerdings durch Naphtensäuren ersetzt wird.

Li-Na-Phosphat aus Kalifornien enthält 19 bis 21 %  $\text{Li}_2\text{O}$  und ist somit reicher an Li als die meisten anderen Rohstoffe. Seine Aufbereitung und die Li-Abtrennung geschieht seit 1943 in komplizierten Flotationsverfahren, die aber so erfolgreich waren, daß seither allein die kalifornische Produktion größer ist als der gesamte Vorkriegsbedarf<sup>132)</sup>. Nach O. Bowles<sup>133)</sup> wird auch Spodumen zur Li-Gewinnung durch Flotation aufbereitet, als Nebenerzeugnis gewinnt man dabei Feldspat.

In der Baryt-Industrie verarbeiten allein zwei Fabriken in Arkansas monatlich 25 000 Tonnen Flotationskonzentrate. Zwei Methoden werden hier benutzt, von denen die eine Baryt mit Ölsäure flotiert, während bei Anwesenheit von Silikaten diese durch Amine abflotiert werden und Baryt in der Unterlage bleibt.

Zur Regelung des  $\text{CaO/SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnisses im Rohmaterial der Zementindustrie hat man kurz vor dem Kriege Flotationsprozesse eingeführt. Über die Erfolge dieser kationischen Flotation unterrichtet eine Arbeit von J. C. Williams<sup>134)</sup>. Kohlenflotation mit Petroleum wird vereinzelt zur Gewinnung von Anthrazit durchgeführt.

Der Krieg schnitt Amerika von der Wolfram-Einfuhr ab, so daß man im Westen des Landes Wolframwerke auf eigener Rohstoffbasis errichtete. Die hierzu nötige schwierige Trennung von Scheelit und Calcit gelang nach Angaben der Nevada Massachusetts Company<sup>135)</sup>, indem man ein Gemisch aus Fettsäuren als Sammler benutzte, während Calcit durch Quebracho-Zusätze gedrückt wurde. Der pH-Wert muß bei diesem Prozeß dauernd durch Sodagaben zwischen 10,0 und 10,1 gehalten werden.

Auch bei der Verarbeitung von Magnesiumerzen und Bauxit haben sich Flotationsmethoden bewährt<sup>136)</sup>. Mit der Anreicherung von Eisenerzen durch Flotation haben sich viele amerikanischen Gesellschaften befaßt, und 1946 sind eine Reihe entsprechender Anlagen in Betrieb genommen worden, doch sind bisher nur wenig Einzelheiten veröffentlicht. J. B. Clemmer<sup>137)</sup> benutzte anionische Reagentien in stark alkalischem Medium zur Flotation von  $\text{SiO}_2$  und fand, daß dabei Zusätze von Natrium-hexametaphosphat Hämatit besonders stark in die Unterlage drücken. Alaskit, ein Quarz-Feldspat-Pegmatit, wird seit 1945 durch Flotation aufbereitet; Feldspat ist dabei Haupterzeugnis, Quarz und Glimmer sind Nebenprodukte<sup>138)</sup>. Die Flotation sulfidischer Erze ist sehr verbreitet worden; es sind Anlagen in Betrieb, die bis zu 60 000 t am Tage verarbeiten können. Die Ausbeute an Molybdän aus Rohmaterial konnte durch Flotation mit Erdölfraktionen (Kiefernöl) und sulfurierten Monoglyzeriden von 80 % in 1936 auf 93 % in 1945 gesteigert werden<sup>139)</sup>. Graphit ist eines der am meisten flotierten Minerale, verlangt aber oft besondere Behandlung. F. C. von der Weid<sup>140)</sup> berichtet, daß vor der Flotation sorgfältiges Trocknen, Zerkleinern und Sortieren durchgeführt werden müssen.

<sup>132)</sup> Engng. Min. J. 3; 93 [1945].

<sup>133)</sup> O. Bowles, Min. and Metallurgy 2; 85 [1944].

<sup>134)</sup> J. C. Williams, Tech. Pub., 1901, Januar 1946.

<sup>135)</sup> Nevada Massachusetts Co., Engng. Min. J. 7; 81/85 [1945].

<sup>136)</sup> S. M. Rinke u. R. G. O'Meara, Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engr. 189, 218/26 [1944].

<sup>137)</sup> J. B. Clemmer u. Mitarb., Rept. Investigation 3799, 42 [1945].

<sup>138)</sup> Min. Congr. J. 10; 61 [1945].

<sup>139)</sup> E. J. Duggan, Min. and Metallurgy 6; 322/27 [1946].

<sup>140)</sup> F. C. von der Weid, Tech. Pub. 2012 1946;.

Nach dem Kriege sind einige theoretische Arbeiten erschienen, über die F. D. de Vaney<sup>141)</sup> im Zusammenhang berichtet. A. F. Taggart<sup>142)</sup> hat in einem Handbuch die Praxis der Flotation behandelt.

## Wärmeübertragung

Theoretische und mathematische Ableitungen über den Wirkungsgrad in Wärmeaustauschern, insbesondere über den Einfluß von Mischflossen, haben K. A. Gardner<sup>143)</sup> und W. H. Carrier u. S. W. Andersen<sup>144)</sup> veröffentlicht. Weitere Arbeiten beschäftigen sich mit dem Zusammenhang zwischen der Oberflächenbeschaffenheit der Werkstoffe und der Wärmeübertragung, über die G. T. Skaperdas<sup>145)</sup> im einzelnen berichtet. Die indirekte Wärmeübertragung durch zirkulierende Flüssigkeiten wurde von P. W. Parsens u. B. J. Gaffney<sup>146)</sup> an 21 Flüssigkeiten untersucht. Sie zeigen auch Methoden auf, die Vergleiche zwischen der Wärmeübertragung u. dem Dampfdruck ermöglichen, und weisen nach, daß der beste Wirkungsgrad bei turbulenter Strömung erreicht wird. Wenn man von der Korrosionswirkung und den hohen Kosten absieht, ist Quecksilber das geeignete Material und besser als Wasser und organische Flüssigkeiten. Die Verwendung chemischer Reaktionen zur Wärmeübertragung in fließenden Systemen wurde von J. D. Danferth<sup>147)</sup> patentiert. Er benutzt Stickstoffdioxid, um in einer Zone Wärme infolge thermischer Zersetzung zu absorbieren und in der anderen Zone durch Rückbildung die Wärme wieder abzugeben. F. M. Tiller<sup>148)</sup> und L. J. C. Connel<sup>149)</sup> haben die Anwendung strahlender Hitze in Wärmeaustauschern vorgeschlagen. Wärmeübertragung durch direkten Kontakt zwischen Gasen und festen Körpern in Pulverform (bewegliche Systeme) oder in Pilleform (Thermofer-Systeme) sowie zwischen nicht mischbaren Flüssigkeiten in Extraktionssystemen hat sich in den letzten Jahren immer mehr durchgesetzt. Eine interessante Neuerung ist ein Wärmeaustauscher der Firma Babcock and Wilcox Co., über den C. L. Norton vor kurzem auf einer Tagung der Amerikanischen Keramischen Gesellschaft vortrug<sup>150)</sup>. Er besteht aus zwei übereinander angeordneten großen Zylindern, die mit Backsteinen ausgekleidet und durch einen schmalen Durchgang miteinander verbunden sind. Im oberen Teil werden Steine (Durchmesser 0,8 bis 1,2 cm, aus Kaolin oder anderem keramischen Material hergestellt, gegen mechanische Abnutzung u. Temperaturschwankung unempfindlich) durch heiße Gase aus einer seitlich angeordneten Verbrennungskammer in einem durchlässigen Lager stark erhitzt u. sickern dann durch den Durchgang in die untere Kammer. Hier bilden sie ein poröses Schichtbett, das als Erhitzungsturm für ein anderes Gas dient, welches nur die untere Kammer durchströmt. Wenn der Druck in beiden Zylindern während des Prozesses auf gleicher Höhe gehalten wird, ist die Diffusion durch den schmalen Durchgang zwischen oberem und unterem Zylinder, durch den dauernd Kieselsteine rieseln, sehr gering und kann vernachlässigt werden. Die untere Kammer enthält einen automatischen Regler, der das abgekühlte Material einem Aufzug zuleitet, der es in den oberen Zylinder zurückbringt. Die Durchschnittsdauer eines solchen Kreislaufes ist 40 min, sie kann jedoch zur Steigerung der Wärmeübertragung beschleunigt werden. Das Maximum, auf welches ein Gas in der unteren Kammer erhitzt werden kann, hängt im wesentlichen von der Temperatur der seitlichen Verbrennungskammer ab. Die Höchsttemperatur ist begrenzt durch die beschränkte thermische Widerstandskraft der Innenverkleidung. Derartige Wärmeaustauscher dienen bisher vor allem zur Erwärmung von Luft für Verbrennungsprozesse der Industrie; in einzelnen Fällen wurden Temperaturen vom Schmelzpunkt des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  erreicht. Besondere Aufgaben für die Zukunft wird auf dem Gebiet der Wärmeübertragung die technische Anwendung von Atomenergie bringen. Bisher liegen darüber keine Veröffentlichungen vor.

Eingeg. 20. Mai 1947 [B 20]

<sup>141)</sup> F. D. de Vaney, Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 39, 26/27 [1947].

<sup>142)</sup> A. F. Taggart, Handbook of Mineral Dressing, New York 1945.

<sup>143)</sup> K. A. Gardner, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs. 67, 621 [1945].

<sup>144)</sup> W. H. Carrier u. S. W. Andersen, Heating Piping Air Conditioning 16, 4 304 [1944].

<sup>145)</sup> G. T. Skaperdas, Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 38, 10/11 u. 32/33 [1946].

<sup>146)</sup> P. W. Parsens u. B. J. Gaffney, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs. 40, 655 [1944].

<sup>147)</sup> J. D. Danferth, US-Patent 2333845 [1943].

<sup>148)</sup> F. M. Tiller, Chem. Products 8, 35 [1945].

<sup>149)</sup> L. J. C. Connel, G. E. C. Journal 13, 10 [1944].

<sup>150)</sup> Chem. Trade J. chem. Engr. 120, 6 [1947].