

## Aluminiumöfen für Kontaktreaktionen.

Von FRANZ FISCHER und HANS TROPSCH.

Kaiser Wilhelm-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr.

Für die katalytische Behandlung von Gasen und Dämpfen ist die Einhaltung einer bestimmten Reaktions-temperatur meist eine der wesentlichsten Bedingungen. Die ersten Versuche führt man in vielen Fällen in horizontal liegenden Röhren aus, besonders wenn man mit pulverförmigen Kontaktsubstanzen arbeiten will. Zum gleichmäßigen Erhitzen solcher Röhren werden verschiedene Öfen benutzt. Der bekannteste ist der Volhard'sche Petroleumofen, der jedoch ziemlich kostspielig ist, und mit dem sich nur verhältnismäßig niedrige Temperaturen erzielen lassen.

Besser bewährt haben sich in unserem Institut Öfen aus Aluminiumblöcken. Zum gleichmäßigen Erhitzen von Bombenröhren hat Stock bereits im Jahre 1912 einen Aluminiumschießofen konstruiert<sup>1)</sup>. Da unsere Öfen, weil anderen Zwecken dienend, gegenüber dem Stock'schen Schießofen, besonders was Isolierung und automatische Temperaturregelung anbelangt, einige Vorteile aufweisen, so wollen wir sie an dieser Stelle beschreiben. Wir verwenden die Öfen in verschiedenen Ausführungsformen.

1. Blockofen. Der Ofen besteht aus einem dickwandigen, zylindrischen Aluminiumblock von 80 mm äußerem Durchmesser, 500 mm Länge mit einer zentralen Bohrung von 24 mm lichter Weite. Um die Temperatur zu messen, ist außerdem eine durch die ganze Länge des Blockes gehende 8 mm weite Bohrung vorhanden. Wesentlich für die Temperaturkonstanz des Aluminiumblockes auf der ganzen Länge ist die Art der Wärmeisolierung. Der Block ist von allen Seiten mit Diatomitsteinen umgeben. Insbesondere sind die beiden Enden des Blockes mit solchen Steinen isoliert, so daß auch in dieser Richtung der Wärmeabfluß gehemmt ist.

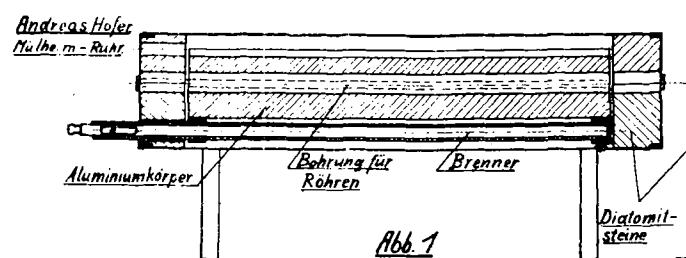


Abb. 1

Dadurch wird auf der ganzen Länge eine Temperaturgleichheit erreicht, die sich am besten aus nachfolgender Zahlenreihe ersehen läßt. Der Ofen, der eine Temperatur von 240° haben sollte, zeigte folgende Temperaturverteilung: 239,9, 239,9, 239,7, 240,3, 240,0, 240,1, 240,1, 239,6, 239,9. Die einzelnen Temperaturen wurden in Abständen von 50 zu 50 mm gemessen, wobei die erste und letzte Temperaturangabe sich auf Punkte bezieht, die

1) Ztschr. Elektrochem. 18, 153 [1912].

25 mm von den Blockenden entfernt waren. Zur automatischen Temperaturregelung wird ein Ostwaldscher Thermoregulator verwendet, der mit einem das Metall nicht angreifenden Gas (am besten Kohlensäure) gefüllt ist<sup>2)</sup>. Zur Aufnahme des Gasgefäßes besitzt der Block eine halbkreisförmige 9 mm tiefe Rinne. Die Heizung erfolgt durch einen Reihenbrenner. Weitere Einzelheiten sind aus Abbildung 1 zu ersehen.

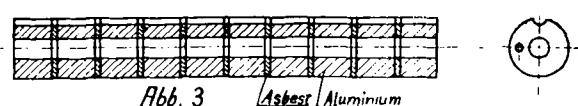
Wir haben den Blockofen auch in der Form verwendet, daß ein Segment des Blockes herausgehoben werden konnte, so daß der Rohrinhalt sichtbar war. (Abb. 2.)

2. Segmentofen. Während der Blockofen seine Bedeutung darin hat, daß er gestattet, eine völlig gleichmäßige Temperatur auf der ganzen Rohrlänge aufrechtzuerhalten, bietet ein zweiter von uns ausgearbeiteter Ofen die Möglichkeit, das Kontaktrohr an den verschiedenen Stellen auf verschiedene Temperaturen konstant zu halten. Die äußeren Maße und die übrige Einrichtung sind dieselben wie beim oben beschriebenen Ofen. Der Block ist jedoch in 10 Segmente geteilt, die



Abb. 2

untereinander durch Asbest isoliert sind. Jedes Segment wird von einem besonders regulierbaren Mikrobrenner beheizt, alle diese Mikrobrenner werden von einem gemeinschaftlichen Rohr mit Gas versorgt. Die Gaszufuhr zu diesem Rohr läßt sich mit Hilfe der gleichen Temperaturregelung wie beim Blockofen konstant halten. Der Ofen ermöglicht beispielsweise, in einem Rohr verschiedene Kontakte hintereinander anzuwenden und jeden auf seine optimale Temperatur zu beheizen, oder einen Kontakt auf verschiedene Stellen verschieden hoch zu erhitzen. Selbstverständlich können die Mikrobrenner auch so eingestellt werden, daß die Temperatur an allen Segmenten die gleiche ist. Bezuglich Einzelheiten vergleiche Abbildung 3.



Die Öfen werden von der Firma Andreas Hofer, Mülheim-Ruhr, hergestellt.

2) Bekanntlich wird diese Temperaturregelung vom Barometerstand beeinflußt, ist aber sonst sehr genau.

## Dorr-Gegenstrom-Dekantation.

Von Dipl.-Ing. H. TIEDEMANN.

Ein in der chemischen Praxis seit einiger Zeit neu aufgetauchter Begriff ist die Dorr-Gegenstrom-Dekantation, die bei vielen anorganischen Prozessen eine völlige Umwälzung der bisherigen alten Arbeitsmethoden bedeutet. Auf der diesjährigen Achema in Essen wurden zum ersten Male in Deutschland Dorr-Apparate auf einer Ausstellung im Betrieb vorgeführt, um ihre Arbeitsweise und ihre Anwendungsmöglichkeiten zu demonstrieren.

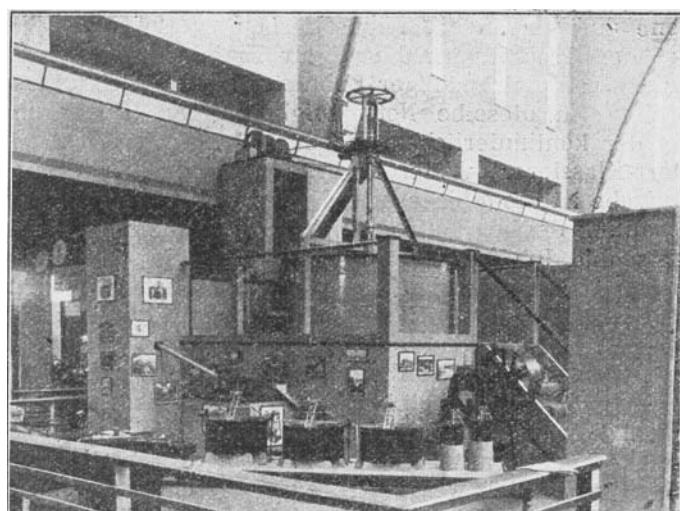
In „Fließarbeit“ besteht heute ein Teil der Rationalisierung. Insbesondere läßt sie sich auch in der chemischen Industrie anwenden, wo es sich tatsächlich um ein Fließen von Flüssigkeiten und Schlämmen handeln kann und wo z. B. Arbeitsgänge völlig kontinuierlich gestaltet werden können.

In einer solchen kontinuierlichen Produktion sind nur Filtermethoden brauchbar, die ebenfalls kontinuierlich arbeiten, daher das Streben nach Ausschal-

tung der intermittierend arbeitenden und viel Handarbeit erfordern Filterpressen.

Oft handelt es sich nun aber um das Filtrieren von Schlämmen, die in stark verdünntem Zustand anfallen, so daß ein Filtrieren auf kontinuierlichen Filtern, wenn es überhaupt durchführbar ist, sehr große Filterflächen bedingen und dadurch unwirtschaftlich werden würde. In solchen Fällen ist Eindicken vor dem Filtrieren ein unbedingtes Erfordernis geworden.

Es handelt sich hier schließlich nur um die Übertragung alter Laboratoriumspraxis auf den Großbetrieb. Im Laboratorium läßt man vor dem Filtrieren einer Fällung absitzen, dekantiert dann und bringt schließlich



Stand der Dorr-Gesellschaft auf der Achema V

den Niederschlag auf das Filter. Denselben Vorgang finden wir im Großbetrieb mit kontinuierlich arbeitender Apparatur wieder. Der dünne Schlamm gelangt zunächst in einen Dorr-Eindicker. Dieser dekantiert kontinuierlich den größten Teil der in ihm enthaltenen Flüssigkeit und liefert andererseits einen Dickschlamm, der im allgemeinen nicht mehr als 50–60% Feuchtigkeit enthält, so daß er ein ideales Aufgabegut für ein Trommelfilter darstellt.

Als Beispiele seien genannt die Filtration von Tonerdehydrat, Blanc fixe und Lithopone.

Bei den meisten von diesen und ähnlichen Produkten tritt als zweites Problem die Frage der Auswaschung auf. Selten läßt sich diese in genügender Form auf dem Trommelfilter vornehmen, indem man dabei Mutterlauge und Waschlauge getrennt hält. In den weitaus meisten Fällen ist die Natur des Niederschlages und damit des gebildeten Filterkuchens so, daß eine ausreichende Auswaschung auf dem Filter nicht erzielt werden kann.

Man kann hier wieder einen Vergleich mit der Laboratoriumsarbeit ziehen. Bei verhältnismäßig kleinen und körnigen Niederschlägen bringt man diese nach dem Dekantieren auf das Filter und wäscht auf diesem aus. Bei großen Mengen voluminöser Niederschläge versagt diese Methode. Man muß dekantieren, dann im Becherglas oder in der Schale mit der Waschlösung behandeln, wieder absitzen lassen, dekantieren und diesen Vorgang je nach der Art der Fällung ein oder mehrere Male wiederholen.

Genau denselben Vorgang findet man bei der Dorr-Gegenstrom-Dekantation im großen als kontinuierliches Verfahren ausgebildet wieder. Das auf der Achema gezeigte Modell einer solchen Dekantationsanlage ist auf

der Abbildung gut erkennbar. Kurz definiert besteht das Verfahren darin, daß in einer Reihe von Eindickern der Niederschlag durch Absitzenlassen von der Lösung getrennt wird. Der eingedickte Schlamm wird vor jeder Dekantationsstufe durch eine verdünntere Lösung als die in ihm enthaltene auf eine niedrigere Konzentration gebracht, so daß man in jedem Behälter eine niedrigere Konzentration erhält als im vorangehenden. Der Niederschlag wird also durch Dekantationsstufen im Gegenstrom zu der Waschlösung hindurchgeführt.

Beim Auswaschen von Niederschlägen durch wiederholtes Dekantieren könnte man sich zwei Grenzfälle denken: einmal den, daß man den Dickschlamm weitestgehend entwässert, um die Anzahl der Waschstufen auf ein Minimum zu reduzieren, und andererseits den, daß man den Schlamm durch Absitzen z. B. in trichterförmigen Behältern so dünn erhält, d. h. jedesmal so viel Lösung in die nächste Dekantationsstufe mitnimmt, daß man außerordentlich viel Waschstufen zur völligen Auswaschung benötigt. Im ersten Falle würde man Rührwerke benötigen, um den Schlamm wieder aufzurühren, man würde ihn auch nicht mehr mit Pumpen fördern können, im zweiten würde die Apparatur sehr umfangreich werden. Der hohe Wert der Dorr-Gegenstrom-Dekantation liegt darin, daß man den Schlamm so weitgehend eindickt, daß man mit wenigen Waschstufen eine nahezu quantitative Auswaschung erzielt. Andererseits wird aber die Grenze der Pumpfähigkeit nicht überschritten. Der schließlich aus der letzten Dekantationsstufe ausgebrachte ausgewaschene Dickschlamm kann leicht auf einem kontinuierlichen Filter entwässert werden. Falls er nur wertlose Rückstände enthält, kann er direkt von dem letzten Eindicker auf die Halde gepumpt werden.

Es liegt auf der Hand, daß man bei dieser systematischen Verdrängung der Lösung durch die Waschlösung eine bedeutend bessere Auswaschung erzielt als in der Filterpresse und trotzdem eine konzentriertere Waschlauge gewinnt. In den meisten Fällen, in denen es sich um die Gewinnung der Lösung handelt, kann diese Waschlauge wieder bei der Umsetzung Verwendung finden, so daß man nur eine hochkonzentrierte Lauge erhält.

Zu diesen chemischen Vorteilen gesellen sich die apparativen Vorteile der „Fließarbeit“. Jede Handarbeit kommt in Fortfall, ein bis zwei Mann pro Schicht überwachen eine Anlage auch der größten Abmessungen, der Kraftbedarf der außerordentlich langsam laufenden Eindick-Apparaturen ist sehr gering, ebenso der der Pumpen, welche die Dicke des jeweils ausgetragenen Schlammes regulieren und ihn um eine geringe Niveau-differenz auf die nächste Waschstufe heben.

Ein weiterer Vorteil liegt in dem durchaus gleichmäßigen Durchlaufen der Apparatur und damit des Prozesses, wodurch ständig Produkte von hoher Gleichmäßigkeit erzielt werden, die leicht verkäuflich sind, wenn sie Endprodukte darstellen, bzw. oft eine Verbilligung des folgenden Prozesses ermöglichen, wenn eine Weiterverarbeitung vorgenommen werden muß.

Die Betrachtung wäre nicht vollständig, wenn nicht auch die einer solchen Auswaschanlage vorangehende Apparatur kurz gestreift würde. Wie bereits eingangs erwähnt, geht das Streben danach, ein Verfahren von Anfang bis zu Ende kontinuierlich auszubilden. Eine Kombination zwischen kontinuierlichen und intermittierendem Betrieb bedingt große Ausgleichbehälter und vermehrte Aufmerksamkeit des Bedienungspersonals.

Meist läßt trotzdem die Gleichmäßigkeit des Produktes zu wünschen übrig. Diese Erwägungen führen dazu, auch die einer Auswaschung im allgemeinen vorangehende Umsetzung, Fällung oder Laugung ebenfalls kontinuierlich auszubilden. Und die Erfahrung hat gelehrt, daß man auf diese Weise eine höhere und stets gleichbleibende Ausbeute erhält.

Es ist allerdings erforderlich, diese kontinuierliche Umsetzung in mehreren Rührwerken, meist zwei bis drei, vorzunehmen, d. h. das nach der Reaktionszeit vorzusehende Volumen auf diese zu verteilen. Bei nur einem Rührwerk könnten Teile der zur Reaktion gehörenden Ausgangsstoffe den Behälter verlassen, ohne die erforderliche Zeit in Kontakt gewesen zu sein. Das Dorr-Rührwerk selbst beruht auf dem Prinzip der relativen Bewegung der Festteile zur Flüssigkeit, während sich in den sonst gebräuchlichen mechanischen Rührwerken die ganze Schlammengen in kreisender Bewegung befindet, so daß eine tatsächliche Berührung der festen Teile mit immer neuen Teilen der Lösung kaum stattfindet.

Eine Fülle von Anwendungsmöglichkeiten ergibt sich für dieses Verfahren, da es naturgemäß für fast jeden nassen Prozeß brauchbar ist. Als Beispiele seien genannt die Umsetzung von Tricalciumphosphat mit Schwefelsäure zur Herstellung von Phosphorsäure mit Auswaschung des gebildeten Gipsschlammes, die Herstellung von Natriumchromat, Bariumsulfid, Blanc fixe und Lithopone, die Kaustizierung der Soda und die Herstellung der Laugen zur Zinkelektrolyse.

Die Anzahl der erforderlichen Waschstufen richtet sich nach der Art des Schlammes, seinem Gehalt an Festsubstanz und nach der Eindickung, die sich erzielen läßt. Bei allen Problemen läßt sich mit 3 bis 7 Ein-

dickern eine Auswaschung von 98—99% erzielen. Die Größe der einzelnen Eindicker richtet sich nach der verlangten Leistung und nach der Absetzgeschwindigkeit des Materials. Beides, Größe sowie Anzahl der Eindicker, läßt sich auf Grund von Versuchen einwandfrei festlegen; für die meisten Prozesse liegen jedoch Erfahrungen aus der Praxis bereits vor.

Es versteht sich von selbst, daß auch alle anderen zur Durchführung eines Prozesses erforderlichen Operationen, wie Mahlen, Trocknen, Verdampfen usw., nach Möglichkeit kontinuierlich vorgenommen werden.

Wie in der Erzaufbereitung allgemein, findet auch in der chemischen Industrie neuerdings vielfach die Naßvermahlung Anwendung, so z. B. für gebrannte Lithopone und für andere Mineralfarben. Verwendet man bei der Trockenvermahlung zur Erzielung eines Produktes von gleichmäßiger Feinheit die Windsichtung, so ergibt sich dieselbe Notwendigkeit einer Klassierung bei der kontinuierlichen Naßvermahlung. Hier hat der Dorr-Klassierer weite Verbreitung gefunden. Seine Aufgabe ist die gleiche, wie die der Windsichtung: Ausschaltung des noch nicht genügend zerkleinerten Materials und Rückführung desselben in die Mühle zur weiteren Vermahlung. Es ergibt sich bei dieser Arbeitsweise eine schnellere Durchführung des Materials durch die Mühle, dadurch größere Leistung bei wesentlich verringertem Kraftbedarf und ein Mahlprodukt von gleichmäßiger Feinheit, das frei von Überkorn, jedoch auch nicht übermahlen ist. Derselbe Effekt läßt sich natürlich auch mit Sieben erreichen, doch stellen sich diese im Betrieb wesentlich teurer, besonders, wenn es sich um große Feinheiten handelt. Ein kleines Modell eines Dorr-Klassierers wurde auf der Achema V im Betrieb vorgeführt.

## Ein neuer universeller Dialysator.

Von E. LESCHE, Dresden.

(Mitteilung aus dem Laboratorium für Kolloidchemie der Technischen Hochschule Dresden.)

Der von Graham konstruierte Dialysator besteht bekanntlich aus einem beiderseitig offenem Glaszylinder, dessen untere Öffnung durch eine halbdurchlässige Membran verschlossen werden kann. Diese Anordnung wird in ein genügendes Quantum Waschlösigkeit gehangen; das Kolloid, das sich im Zylinder befindet, läßt nun Elektrolyt durch die Scheidewand diffundieren, bis alle Konzentrationsunterschiede überall im Dialysator ausgeglichen sind. Will man nun die Reinigung weiter fortsetzen, so muß die Waschlösigkeit erneuert werden. Der Apparat arbeitet also diskontinuierlich, und Dialyse erfordert daher geraume Zeit. Man gelangt erheblich schneller zum Ziele, wenn man das Außengefäß des Dialysators dauernd von Waschmittel durchströmen läßt, da ja die Elektrolytdiffusion um so stärker ist, je größer der Konzentrationsunterschied zwischen der Innen- und Außenlösung ist. Weiterhin kann die Wirkung noch dadurch gesteigert werden, daß man möglichst große Berührungsflächen zwischen Kolloid und Waschlösigkeit schafft. Es wurden daher in der Folgezeit Dialysierbeutel und -schläuche aus semipermeablen Stoffen hergestellt. — Vor der Dialyse müssen diese Membranen unbedingt ausgewaschen werden, bis überall die Leitfähigkeit des unbenutzten Waschmittels nachweisbar ist. Beachtet man das nicht, so können unter Umständen die von der Scheidewand abgegebenen Ionen auf das Kolloid einwirken und Reaktionen hervorrufen, ja sogar eine Flockung herbeiführen. Eine frisch hergestellte Membran — am geeignetsten sind nach unseren Erfahrungen

solche aus Cellulosederivaten, insbesondere aus Kolloidum — unterliegt im Waschmittel einer Veränderung; zunächst tritt Quellung ein; zugleich werden die Poren der Scheidewand enger. Nach einiger Zeit jedoch ist Entquellung, also Porenvergrößerung, feststellbar. Im letzten Falle tritt Oberflächenverkleinerung ein; es wird somit ein Teil der ursprünglich adsorbierten Ionen abgegeben. Das macht sich durch ein Ansteigen der Leitfähigkeit bemerkbar. Schließlich sinkt diese immer mehr und strebt einem konstanten Endwert zu. Die so gereinigte Membran besitzt eine große Festigkeit und hohe Lebensdauer. Überdies ist es möglich, Kolloidumdiaphragmen in den verschiedensten Formen herzustellen. Verändert man außerdem noch die Konzentration der Kolloidumlösung, so lassen sich Membranen von den mannigfaltigsten Porenweiten gewinnen; auch die Trocknungszeit ist hierbei von ausschlaggebender Bedeutung<sup>1)</sup>.

Leider haften diesen Kolloidumfiltern zwei Mängel an: erstens tritt während der Dialyse eine besonders starke Osmose gegen die Innenlösung ein; dieser Volumenvermehrung ist bei der Konstruktion des Dialysators Rechnung zu tragen. Zweitens sind Kolloidummembranen nur bei Temperaturen unter 40° zu gebrauchen, da sie bei noch höherer Erwärmung zu

<sup>1)</sup> Biltz u. Vorgesack, Ztschr. physikal. Chem. 68, 357 ff. [1909]; 73, 481 ff. [1910]. Cotton u. Mouton, Les ultramicroscopes, S. 117 ff. (Paris 1906).