

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1894. Heft 3.

Über die

Entschwefelung von übelriechendem Erdöl nach der Methode von Hermann Frasch.

Von

G. Lunge.

Bekanntlich sind die Erdöle aus manchen Districten so übelriechend, auch nach Behandlung mit den sonst bekannten Reinigungsmethoden durch Säuren und Alkalien, dass 'man sie zu Brennzwecken nicht verwerthen kann. Dies gilt u. A. von dem canadischen Erdöl, ganz besonders aber auch von dem in ungeheurer Menge im Staate Ohio vorkommenden, welches im Durchschnitt einen Schwefelgehalt von 0,75 Proc. besitzt. Dieses Öl gibt nicht nur beim Brennen einen äusserst üblen Geruch, sondern verursacht auch solches Ressen der Glascylinder, dass es schon aus diesem Grunde nicht als Brennöl verwertbar wäre. Man schreibt dies, jedenfalls theilweise mit Recht, der Bildung von Schwefelsäure zu, die sich an den Cylinderwänden verdichtet und Russ- und Staubtheilchen auf sich niederschlägt.

Lange Zeit hatte man aus diesem Grunde das Ohio-Erdöl nur als Heizstoff, natürlich zu sehr geringem Preise, verwerthen können und wurde auch da durch seinen Geruch schon sehr belästigt. Man hatte allerdings einen Theil desselben dadurch in Brennöl umzuwandeln gesucht, dass man das zwischen den entsprechenden Punkten siedende Destillat nach der gewöhnlichen Behandlung mit Schwefelsäure und Waschen mit Wasser noch einer weiteren Behandlung folgender Art unterwarf. Man rührte es mit einer Lösung von bleisaurem Natron an, bis der üble Geruch des Öles verschwand, wobei die Farbe des Öles aber gelb oder braun wurde. Dann setzte man gepulverten Schwefel hinzu, wodurch das Öl, unter Ausscheidung der aufgelösten oder suspendirten Bleiverbindung, weiss und klar wurde, während die alkalische Lösung sich am Boden absetzte. Gewöhnlich wurde vor Zusatz des Schwefels eine Probe des Öls herausgenommen, wie oben „geschwefelt“ und darauf mit frischer Natriumplumbatlösung versetzt,

um sich zu überzeugen, ob man genug von diesem angewendet habe.

Bei diesem älteren Verfahren wurde leicht ein Überschuss von Schwefelpulver angewendet, welcher dem Öle schadete. Was aber schlimmer war: das Ergebniss ist stets unbefriedigend, denn wenn man das mit genügend viel Plumbat versetzte Öl, mit oder ohne Schwefeln, wieder destillirte, so hielt das Destillat die Probe nicht aus, sondern wurde durch Plumbatlösung wieder gefärbt. Auf keine Weise konnte man nach diesem Verfahren aus jenen übelriechenden Ölen ein dem gewöhnlichen amerikanischen Kerosen gleichwerthiges Leuchtöl erzielen, und die riesigen Vorräthe des Ohio-Öles (auch nach dem Hauptvorkommen Limaöl genannt) blieben deshalb fast nutzlos.

Die Hebung dieses Schatzes gelang Hermann Frasch aus Cleveland, damals in London (Canada) wohnhaft, der damit, wie nicht unpassend gesagt worden ist, für die Erdölindustrie Amerikas einen ähnlichen grossartigen Fortschritt zuwege brachte, wie es Thomas & Gilchrist für die Stahlbereitung gelungen war. Frasch fand, dass man die Entfernung so gut wie sämtlicher Schwefelverbindungen aus dem canadischen oder Limaöl erreichen könne, wenn man das Öl mit passenden Metalloxyden, oder mit einer Lösung dieser Oxyde in Erdöl selbst, in der Art destillirt, dass während der ganzen Arbeit immer ein Überschuss der Metalloxyde vorhanden ist. So behandeltes Öl besteht die Plumbatprobe nach der Rectification. Augenscheinlich ist ein gewisser Betrag des Schwefels in einer chemischen Verbindung vorhanden, welche durch das Blei der Natriumplumbatlösung gebunden wird, aber ein anderer Theil der Schwefelverbindungen entzieht sich anfangs dem Natriumplumbat und wird erst durch den fortwährend im Laufe der Destillation vorhandenen Überschuss von Metalloxyd ebenfalls gebunden.

Allerdings hält das Destillat nach obiger Behandlung, obwohl es die Plumbat-Probe besteht, noch gewisse schädliche Bestandtheile zurück, aber diese lassen sich durch die sonst übliche Behandlung mit Schwefelsäure, Waschen mit Wasser und Neutralisation vollständig entfernen, und das End-

resultat ist ein dem gewöhnlichen Kerosen vollkommen gleichwertiges Öl.

Das Verfahren von Frasch wäre indessen jedenfalls zu theuer gewesen, wenn es ihm nicht gelungen wäre, aus den Metallsulfiden das Metalloxyd durch Rösten immer wieder in solcher Form zu regeneriren, dass es von Neuem in die Öl-Reinigungs-Operation eintreten kann (S. 16 d. Z.). Die folgende Darstellung beruht theils auf den Patentbeschreibungen, theils auf meinen persönlichen Wahrnehmungen bei den Besuchen, die ich in den Fabriken abstatten durfte, theils endlich auf weiteren Angaben, die ich der Güte des Herrn Frasch selbst verdanke.

Die Schwefelverbindungen, welche dem canadischen und Limaöl ihren eigenthümlichen Charakter ertheilen, haben von den Arbeitern den bezeichnenden Namen „skunk“, d. i. Stinkthier¹⁾, erhalten, den auch wir der Kürze wegen hier brauchen wollen. Dieser Skunk gibt den Ölen die Fähigkeit, Bleiglätte aufzulösen. Kein anderes Erdöl ist sonst im Stande, dies zu thun, wenn man ihm nicht eine saure Verbindung, wie Ölsäure oder Harz zumischt. Die skunkhaltigen Öle haben einen sehr üblen Geruch, der bei Zusatz von Bleioxyd schwindet und bei Niederschlagung des Bleis durch Schwefel nicht wieder auftritt; auch kann das so „geschwefelte“ Öl kein Bleioxyd mehr auflösen. Aber wenn man das Öl nach dieser Behandlung destillirt, so zeigt das Destillat von Neuem den üblen Geruch und besitzt von Neuem die Fähigkeit, Bleioxyd aufzulösen; auch bringt es dann beim Brennen in Lampen einen üblen Geruch hervor und verursacht ein Anrussen der Lampencylinder. Während die Schwefelverbindungen in gewöhnlichem Erdöl durch Behandlung mit Schwefelsäure und Soda vollkommen entfernt werden, wirken diese Agentien auf den Skunk nicht ein; doch sind ganz ähnliche, wie die obigen Schwefelverbindungen in dem Ohio-Öl auch neben dem Skunk vorhanden und können nach dessen Entfernung durch das Frasch-Verfahren ihrerseits durch Schwefelsäure u. s. w. entfernt werden.

Als passende Metalloxyde zur Entfernung des Skunk wird in den Patenten von Frasch eine grössere Anzahl genannt. In Wirklichkeit verwendet man jetzt ein Gemisch von 75 Th. Kupferoxyd mit 10 Th. Bleioxyd und 15 Th. Eisenoxyd, und wird in Folgendem dieses Gemisch einfach als „Metall-

oxyde“ und das der entsprechenden Schwefelmetalle „Metallsulfide“ bezeichnet werden. Um die übrigen in den Patenten vorkommenden Beimischungen, sowie die verschiedenen dort abgebildeten Apparate, welche nicht in die Praxis übergegangen sind, werden wir uns nicht kümmern, sondern das Verfahren in der Gestalt beschreiben, die es heut angenommen hat und nur die heut im Gebrauche stehenden Apparate abbilden.

Man kann die Entschwefelung (Entfernung des Skunk) nach zwei verschiedenen Methoden vornehmen, die wir als den „Mischprocess“ und den „Dampfprocess“ unterscheiden wollen. Der erstere, ältere Process ist schon durch das Obengesagte verständlich. Frasch fand aber weiterhin, dass der Dampf von Ölen, welche durch Metalloxyde geruchlos gemacht worden sind, und welcher Dampf sonst, wie oben gezeigt, bei der Destillation und Verdichtung den üblen Geruch und die Fähigkeit, Metalloxyde aufzulösen, von Neuem gewinnt, beide eben erwähnte Eigenschaften verliert, wenn man ihn in innigste Berührung mit einem skunkhaltigen Öle bringt, das mit Metalloxyden gesättigt ist und noch einen Überschuss davon enthält oder aus seiner Umgebung aufnehmen kann. Dabei gibt der Öldampf seinen Schwefelgehalt in Form von unlöslichen Metallsulfiden ab. Es kommt also auch bei diesem „Dampfprocess“ darauf hinaus, dem so hartnäckig zurückbleibenden Skunk, der sich noch im Dampfe des geruchlosen Öles wiederfindet, einen grossen Überschuss von Metalloxyden darzubieten.

Der „Mischprocess“ wird in Blasen von der in Fig. 25 im senkrechten Durchschnitt gezeigten Form ausgeführt. *A* ist eine cylindrische, schmiedeiserne Blase, *B* eine stehende Welle, die sich in dem Fusslager *a* dreht und durch das Zahnrad *b* angetrieben wird; *c* die Stopfbüchse, durch die die Welle *B* in dem Deckel von *A* gedichtet wird; *C* das Dampfrohr. Die Welle *B* besitzt nahe am Boden zwei oder mehr horizontale Arme *d*, an denen vermittels kurzer Ketten *e* eine Anzahl von Schabern *f* aufgehängt ist, die aus viereckigen Rahmen von Eisenstäben gebildet werden. Sie dienen zum Aufrühren und Mischen der ungelösten Metalloxyde mit dem Öl und zur Verhinderung eines Ansetzens der sich ausscheidenden Metallsulfide am Boden der Blase. Flügel *h h* aus Eisenblech sind in passenden Entfernungen im Innern der Blase angebolzt und ragen mit der einen Seite in windschiefer Richtung frei hinein. Diese Flügel geben den von den Schabern *f f* auferührten Metalloxydtheilchen die Tendenz, nach oben zu steigen und

¹⁾ Jeder Amerikaner oder Amerika-Reisende kennt dieses Thier (*Mephitis Chinga*), dessen ausspritzter Saft selbst einen bei dem Thiere nur vorbeifahrenden Eisenbahnzug auf längere Zeit verpesten kann.

befördern dadurch ihre gründliche Vertheilung in dem Öle und Übersättigung des letzteren mit Oxyden.

Statt der Kettchen *ee* kann man auch Drahtseile anwenden, die am Boden der Blase hinschleifen und an denen Kettenlieder als Schaber befestigt sind; diese passen sich dem Boden der Blase überall an.

Diese Blasen (die man als „sweetening stills“ bezeichnet) fassen jetzt (bei einem Durchmesser von etwa 8 m) 1200 Fässer zu 50 Gallonen à 7½ Pfund, also im Ganzen etwa 200 t Erdöl. In die Blase kommen ausser der gewöhnlichen Ölfüllung 6800 k der oben erwähnten Metalloxyde, die vorher in einem Rührapparat mit so viel Öl zu einem Brei gemischt werden, dass man diesen pumpen kann. Die Destillation wird in Gang gesetzt und fortgeführt, so lange Leuchtöl (Kerosen) übergeht; in 30 Stunden ist die Blase abgetrieben. Das Destillat wird mit Schwefelsäure u. s. w. gereinigt und

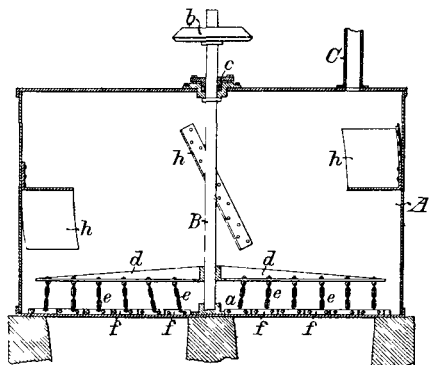


Fig. 25

ist dann fertig. Zu dem Rückstand in der Blase setzt man wieder 4500 k Metalloxyde, mit Öl zu Brei gemischt, füllt mit Rohöl auf, destillirt von Neuem und wiederholt dies noch dreimal, sodass im Ganzen fünf Operationen hintereinander ausgeführt werden. Dann zieht man den gesammten, in der Blase verbleibenden Rückstand ab, trennt den flüssigen Theil von den Metallsulfiden durch eine Filterpresse und macht die letzteren durch einen Röstoprocess wieder zu Gut (s. u.). Im Ganzen sind also fast 25 000 k Metalloxyde in die Blase hineingekommen; man kann sogar auf 45 000 k kommen. In Folge des grossen Überschusses derselben und der innigen Mischung mit dem Öle wird der Skunk vollständig entfernt.

Der Mischprocess wird in Lima ausschliesslich, in Chicago (Whiting) neben dem Dampfprocess ausgeführt; der letztere arbeitet ausser in Chicago auch in Cleveland.

Für den Dampfprocess dient der Apparat Fig. 26. *A* ist der Obertheil einer

(in diesem Falle gewöhnlich cylindrischen) Blase, aus der die Dämpfe durch die Stutzen *EE* in den Reinigungsapparat abziehen. Dieser besteht aus zwei horizontal liegenden Cylindern *B*, *C*, die von einem äusseren Gehäuse *D* umgeben sind. Diese Cylinder sind 4,8 m lang und 1,65 m im Durchmesser; der untere, *B*, ist etwas länger als der obere *C*. Ihr Vorderende kann mit dem Gehäuse *D* bündig abschneiden oder auch aus diesem herausragen; aber ihre Hinterenden liegen innerhalb des Gehäuses *D*, so dass man sie durch ein innerhalb des letzteren befindliches Rohr *a* verbinden kann. Der obere Theil des Verbindungsrohres *a* erhebt sich mittels eines Krümmers über die Oberseite des Cylinders *C*, ehe er in diesen eintritt, so dass der flüssige Inhalt von *C* nicht nach dem Cylinder *B* herabfliessen kann.

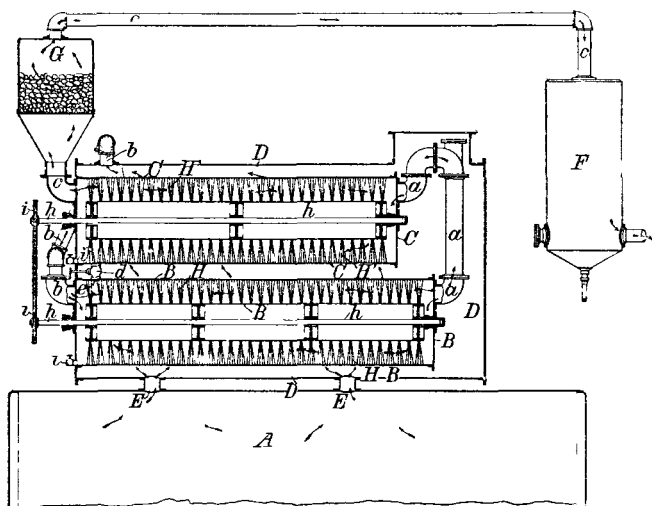


Fig. 26.

Das Gehäuse *D* liegt horizontal über der Blase *A*, und das sich darin aus dem Dampf verdichtende Öl kann durch *EE* wieder nach *A* zurücklaufen. Der Dampfraum von *D* ist mit dem Innern des unteren Cylinders *B* durch ein Rohr *b* verbunden, das von der Oberseite von *D* nach der Oberseite von *B* geht. Von dem Obertheile von *C* führt das Rohr *c* zuerst durch das mit Steinbruchstücken gefüllte Filter *G* und dann in den Verdichter *F*, der von beliebiger Construction sein kann. Mithin muss der aus dem Rohöl in *A* aufsteigende Dampf durch *EE* nach *D* eintreten, dann, dem Laufe der Pfeile folgend, um die Cylinder *B* und *C* herumspülen, darauf durch *b* in den Obertheil von *B*, hierauf aus *B* durch *a* nach dem Cylinder *C* und aus diesem durch *c* in den Verdichter *F* gelangen. Das Filter *G* dient zur Zurück-

haltung von mechanisch übergerissenen festen und flüssigen Theilen; da sich dort immer schon etwas Dampf verdichtet, so wird durch die entstehende Flüssigkeit das nach *G* übergerissene Metalloxyd oder Sulfid immer wieder nach *C* zurückgespült, so dass sich *G* immer selbst reinigt.

In jedem der beiden Cylinder *BC* befindet sich eine Drahtbürste *HH'*, angebracht an den Wellen *b*, die durch Zahnräder *i* in Umdrehung versetzt werden. Die Bürsten *HH'* bestehen aus dünnwandigen Eisencylindern, deren Mantel mit vielen Löchern durchbohrt ist, in denen je vier doppelt zusammengebogene Stahldrähte mit diesen Biegungen befestigt sind. Die Drähte sind so lang, dass sie den inneren Umfang der Cylinder *BC* berühren. Am Vorderende von *C* befindet sich ein Hahn *i'*, durch den man die Entschwefelungsmischung nach *C* einpumpen kann. Zuerst lässt man diese durch *e* nach *B* laufen, bis dieser Cylinder halb gefüllt ist, schliesst dann den Hahn *d* und füllt nun auch *C* zur Hälfte. Wenn eine Operation beendet ist, lässt man die Oxyde und Sulfide aus *B* durch *i''* ablaufen, lässt den Inhalt von *C* nach *B* einlaufen, bis dieses halbvoll ist, und beschickt *C* durch *i'* mit frischer Mischung. Mithin kommt der Öldampf immer zuerst in Berührung mit schon einmal gebrauchter und dann wieder mit frischer Entschwefelungsmischung.

Die Bürsten *HH'* drehen sich etwa 10mal in der Minute, und indem ihre Drähte in die breiförmige Mischung von oxydhaltigem Öl und überschüssigem Metalloxyd eintauchen, bedecken sie sich mit einer dünnen Schicht davon, an der die Öldämpfe vorbeistreichen. Diese dünne Schicht erneuert sich fortwährend bei der Umdrehung der Bürsten in der breiförmigen Mischung. Hierdurch kommt der Öldampf in innigste Berührung mit fortwährend erneuertem Metalloxyd, wodurch der Skunk zerstört und sein Schwefel an die Metalle übertragen und als Sulfide niedergeschlagen wird. Diese Wirkung geschieht durch das in Öl aufgelöste Metalloxyd, das, sowie es in Form von Sulfid niedergeschlagen wird, sich immer wieder aus dem überschüssig vorhandenen Metalloxyde ersetzt. Dadurch, dass die in *B* vorgereinigten Dämpfe in *C* nochmals mit ganz frischer Mischung zusammenkommen, werden sie ganz vollständig gereinigt, und wird namentlich auch das Entweichen von „schwefligen“ Dämpfen verhindert, das sonst die Destillation von Lima-Öl für die Umgebung höchst lästig machte.

Die für den „Dampfprocess“ in Chicago (Whiting) und Cleveland dienenden Blasen („Vapor stills“) fassen nur je 600 Fass = 100 t Öl. Es sind liegende Cylinder von 10,8 m Länge und 3,3 m Durchmesser. Jeder der Cylinder *B* und *C* erhält 2260 k der Metalloxyde, gemischt mit Öl zu einem pumpbaren Brei. Jede Blase wird alle 24 Stunden abgetrieben und wieder gefüllt.

Welches von den beiden beschriebenen Systemen das bessere ist, kann man noch nicht mit Bestimmtheit sagen; manches hängt dabei vom Preise des Rohöls ab.

Durch die beschriebene Behandlung in den Blasen kommt der ursprüngliche Schwefelgehalt (0,75 Proc.) auf 0,08 Proc. herab; die darauf folgende Behandlung mit Schwefelsäure bringt ihn auf 0,02, manchmal sogar auf 0,009 Proc. herab, während das pennsylvanische Erdöl einen Schwefelgehalt von 0,025 oder sogar noch etwas mehr hat. Der Frasch-Process wird zur Zeit in drei Raffinerien (Lima, Chicago und Cleveland) zur Behandlung von 65000 Fass Erdöl oder fast 11 000 t täglich ausgeführt, was seine enorme Bedeutung am besten illustriren wird.

Das Ohio-Öl gibt nach dieser Behandlung folgende Mengen von Producten (in Procent):

- 3 Gasolin
- 10 Stove-Naphtha
- 10 Gas-Naphtha
- 33 Kerosen (Leuchtöl)
- 10 Leichtes Paraffinöl (Heizöl)
- 31 Paraffinöl und Wachs (daraus $\frac{1}{2}$ Pfund festes Paraffin pro Gallone)
- 3 Verlust.

Das Gasolin²⁾ (85° Baumé = 0,65 spec. Gew.) dient zur Gasbereitung mittels durchgepresster Luft; die Stove-Naphtha (75° Baumé = 0,68 spec. Gew.) zum Brennen in dochtlosen Lampen, vermittelt durch einen Dampfstrahl fortgerissener Luft, ferner zur Darstellung von Firnissen und anderen Lösungszwecken u. s. w.; die Gas-Naphtha (60° Baumé = 0,745 spec. Gew.) zur Erzeugung von Leuchtgas und zum Leuchtendmachen von Wassergas oder Anreicherung von Retortenleuchtgas (dieses und das vorige zusammen bilden das Petroleum-Benzin); das Kerosen (46° Baumé = 0,80 spec. Gew.) theils mit einem Entflammungstest von 65,5° als gewöhnliches Lampenbeleuchtungsöl, theils (39° Baumé = 0,834

²⁾ Die Charakteristik der verschiedenen Producte dient auch für die aus pennsylvanischem Erdöl erhaltenen, die jedoch in ganz anderen Mengen als bei dem Ohio-Öl auftreten.

spec. Gew.) mit einem Test von 150° zum Brennen in Eisenbahnwagen. Das leichte Paraffinöl zerfällt in folgende Unterabtheilungen: Neutralöl, hauptsächlich als Zusatz (Verfälschung) von fetten Ölen verwendet, wozu ihm die Fluorescenz dadurch benommen wird, dass man es in flachen Schichten dem Licht aussetzt, darauf mit Ätznatron behandelt und schliesslich durch Knochenkohle filtrirt. Dieses Öl hat 34° Baumé = 0,859 spec. Gew. Das gewöhnliche leichte Paraffinöl (35° Baumé = 0,854 spec. Gew.) dient wegen seines geringeren Werthes wesentlich als Heizöl, doch dient als solches auch das Rohpetroleum, nachdem alles bis zum Kerosen daraus abdestillirt worden ist (in welchem Zustande man es als „tar“ bezeichnet), oder eine Mischung des leichten Paraffinöls von 35° Baumé mit dem eben erwähnten „Petroleum tar“. Mit diesem „fuel oil“ (Heizöl) ist u. A. die Dampfkesselfeuerung während der ganzen Dauer der Ausstellung in Chicago ausgeführt worden. Das eigentliche Paraffinöl (32 bis 22° Baumé = 0,87 bis 0,925 spec. Gew.) wird mit überhitztem Dampfe behandelt, wodurch seine Zähflüssigkeit und sein Feuer-test erhöht und seine Eigenschaft als Schmieröl verbessert wird. Schmieröl wird wesentlich hieraus gewonnen; doch werden manche Schmieröle (Cylinderöle) nicht solchen destillirten Producten entnommen, sondern bestehen aus dem Rückstand vom Destilliren von Rohöl mit grossen Mengen von überhitztem Dampf, nachdem 50 bis 60 Proc. übergetrieben worden sind; dieser Rückstand wird nun durch Holzkohle filtrirt und gibt dann ein Cylinderöl von sehr hohem Feuer-Test, nämlich einem Entflammungspunkte von 300 bis 370°. In der Blase bleibt schliesslich noch Koks zurück, aus dem vorzügliche Kohlen-Elektroden gemacht werden. Zuweilen destillirt man absichtlich so langsam, dass ziemlich viel Öl im letzten Stadium sich am Deckel der Blase condensirt und durch trockene Destillation mehr Leuchtöl gibt, was man mit „cracking“ bezeichnet.

Zur Abscheidung des Paraffins aus dem rohen „Paraffinöl“ wird dieses durch in einer Eismaschine abgekühlte, in Röhren hindurchfliessende Salzlösung zum Erstarren gebracht und gepresst; der flüssige Theil gibt marktfähiges Schmieröl, der feste die „paraffin scale“. Dieses wird raffinirt durch Waschen mit Benzin (d. i. Petroleum-Naphta von etwa 70° Baumé = 0,700 spec. Gew.) oder Umkrystallisiren aus eben

solchem. Je nachdem man das Waschen kürzere oder längere Zeit fortsetzt, kann man weicheres „Paraffinwachs“ oder hartes Paraffin (candle wax) von höherem Schmelzpunkt herstellen. Der normale Schmelzpunkt von gutem Paraffin ist 61°. Aus der Waschflüssigkeit wird das Benzin abgeblasen und der Rückstand wieder zum Krystallisiren gebracht und gewaschen, wobei man weicheres Paraffin bekommt, schliesslich bis zum Schmelzpunkt von 37° herab. Vaseline ist kein Destillat, sondern wird aus ganz besonderen Rohölen dadurch gemacht, dass man über freiem Feuer bei möglichst niedriger Temperatur in offenen Kesseln abdampft (was natürlich sehr lästig ist), bis das spec. Gew. und der Feuer-Test die gewünschte Höhe erreicht haben.

Auch bei dem pennsylvanischen Öle ist die Tendenz der neueren Zeit die, nicht mehr in so ungeheuren Blasen wie früher (bis zu 4000 Fass Inhalt!), sondern in solchen von 600 bis 1200 Fass Inhalt zu destilliren, stets mit directem Feuer. Sämmtliche Producte, ausser der Store Naphtha, werden nicht rectificirt, sondern die Destillate aus der Rohölblase werden gleich mit Schwefelsäure behandelt, mit Wasser gewaschen und dann noch mit ein wenig Natronlauge behandelt, um die Säure völlig abzustumpfen (nicht mehr). Wenn man letzteres unterlässt, wie es zuweilen geschehen ist, so greift das Öl die Blechgefässe, die zum Transport des Öls nach wärmeren Ländern statt der Holzfässer dienen, an. Zuweilen wird der Inhalt von 8000 bis 10 000 Fässern in einem Tage in solchen 5-Gallonenkannen, von denen je zwei in einer Kiste verpackt sind, versendet.

Die Regeneration der Metalloxyde aus den bei der Behandlung von Lima-Öl u. s. w. erhaltenen Sulfiden (das Gemisch enthält durchschnittlich 14 bis 16 Proc. Schwefel im trocknen Zustande) geschieht in folgender Weise. Der aus dem Cylinder B Fig. 26 abgelassene Brei wird durch eine Filterpresse geschickt, wobei die „Sulfide“ aber noch 8 bis 10 Proc. Öl zurückhalten. Dieses wird in einem Ofen abgebrannt, dessen Sohle aus einem sich langsam fortbewegenden endlosen Eisenplatten-Bande besteht. Da die Hitze hier leicht bis zur Entzündung des Schwefels gehen könnte, was hier noch nicht eintreten soll, so sind unterhalb des Gewölbes Wasserröhren hin- und hergeführt; das hier vorgewärmte Wasser dient zur Speisung von Dampfkesseln.

Die getrockneten Sulfide kommen nun in einen mechanischen Röstofen, dessen Be-

schreibung ich bereits (d. Z. S. 16) gab, da er nicht nur für den vorliegenden Zweck dient. Mit einem solchen Ofen von 4,8 m Durchmesser und 5 Kammern röstet man in 24 Stunden die Sulfide ab, wobei der Schwefelgehalt von 14 Proc. auf 1,5 bis 2 Proc. sinkt. Bei diesem geringen Schwefelgehalte ist der Ofen nicht genügend selbstgehend, sondern wird die durch Verbrennung des Schwefels entstehende Hitze noch durch eine kleine Petroleumflamme in der untersten Kammer unterstützt, die nur sehr wenig Öl verbraucht. Das Rührwerk wird, wie es a. a. O. beschrieben ist, durch Wasser gekühlt; dieses wird immer wieder von Neuem verwendet, indem das warm gewordene Wasser sich aussen in einem grossen Behälter an der Luft genügend abkühlt. Wenn es nicht etwas warm in den (auf helle Rothglut erhitzten) Ofen gelangt, so können in der Maschinerie gefährliche Stösse entstehen. Die Verbrennungsluft tritt unten ein; der Zug wird durch einen hinter dem Ofen angebrachten Ventilator hervorgebracht, der zwar natürlich sehr heiss geht, aber doch keine Kühlung der Achse braucht, weil diese und die Flügel sich bald mit einem steinartigen, die Wärme schlecht leitenden Überzuge bedecken. Dahinter folgen die in der nächsten Mittheilung angegebenen Staubkammern. Die Röstgase gehen vor der Hand noch in die Luft; doch will man später zu ihrer Verwerthung schreiten. Die abgerösteten Oxyde werden dadurch abgekühlt, dass sie sich in einer Rinne fortbewegen, deren Boden von Wasserröhren durchzogen ist; dann werden sie fein gemahlen, gesiebt und von Neuem zur Entschwefelung von Lima-Öl verwendet.

Den Beschluss dieser Mittheilung mache eine Beschreibung, welche es versinnlicht, mit welcher Energie und welchen Hilfsmitteln die Standard-Oil-Company arbeitet. Es handelte sich darum, in aller kürzester Zeit eine Blase von 1200 Fass Inhalt mit mechanischem Rührwerk, Verdichtungsrichtungen und allem Zubehör herzustellen. Dazu gehörte ein Cylinder von 7,5 m Durchmesser und 5,4 m Höhe, mit centraler Rührwelle, Armen, Rührschaufeln, Transmission, Dampfmaschine, Einmauerung, Kühlschlange, Wasserkasten, Pumpen für Wasser, Öl und Metalloxydmischung u. s. w. Am Tage, wo der Beschluss gefasst worden war, wurden die halbzölligen Flusseisenplatten von bestimmter Grösse bestellt, aus denen der Körper der Blase bestehen sollte; dazu mussten die Walzen in dem viele hundert Kilometer entfernten Eisenwerke ausgewechselt werden, was nur durch intensivste An-

strengung sofort zu erreichen war. Vier Stunden nach der Bestellung wurden die fertig gewalzten Platten aufgeladen, nach der Kesselschmiede geschickt, um die Nietlöcher auszustanzen, und dann an die Fabrik weiter geschickt, wo die erste Partie noch an demselben Abend anlangte. Hier begannen sofort die Kesselschmiede ihre Tag und Nacht dauernde Arbeit, während deren die Blase auf Böcken aufgestellt war und die Maurer schon darunter und daneben an der Einmauerung und dem Kamin arbeiteten. Die Kühlröhren wurden auf dem Boden in Längen zusammengeschraubt und dann in den inzwischen hergestellten hölzernen Wasserkasten eingesetzt, für den das Holz zuerst beschafft werden musste. Die Zimmerleute nagelten und rahmten die Seiten des Kastens ein, während die Kalfaterer schon an dem einige Stunden vorher fertiggestellten Boden des Kastens herumstemmten. Vom ersten Tage an waren die Modellschreiner thätig, so dass mit dem Gusse aller erforderlichen Gussstücke und deren weiterer Bearbeitung bald vorgegangen werden konnte. Die Kesselschmiede, Maurer, Zimmerleute und Rohrleger waren mit ihrer Arbeit am 7. Tage fix und fertig.

Für die Maschinerie mussten nicht nur eine Anzahl von Modellen neu hergestellt, sondern musste auch die grosse Welle aus Flusseisen angefertigt und abgedreht werden; auch die Triebräder und Zapfenlager mussten neu gemacht werden, ebenso die Pumpen. Die Dampfmaschine war zwar vorhanden, musste aber auf dem Fundament befestigt werden; ebenso waren natürlich Montirungsarbeiten für die Dampfleitung, die Transmission, die Pumpen für Wasser und Öl u. s. w. nöthig.

Die gesammte Maschinerie war am 8. Tage in der Ordnung; es wurde sofort mit Öl beschickt, angeheizt und destillirt. Am 9. Tage war die Blase abgetrieben und das Öl verliess in einem Kesselwagen die Fabrik, um am 11. Tage nach erfolgter Bestellung in einer Entfernung von 750 Meilen (1200 km) in Jersey-City gegenüber New-York einzutreffen.

Das Ganze war ein Kraftstück, ermöglicht durch die grossartigen Hilfsquellen und Verbindungen der Standard-Oil-Company, sowie durch die Energie von deren Beamten, die wussten, was für Wichtigkeit die schnellste Ausführung der Bestellung hatte; aber die Kosten der so forcirten Arbeit würden wohl für gewöhnliche Sterbliche unerschwinglich gewesen sein.