

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1901. Heft 36.

## Ueber den Vorgang bei der Filtration von Petroleum durch Floridaerde.

(Mittheilung aus dem Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Karlsruhe.)

Von Dr. C. Engler und Dr. E. Albrecht.

Auf dem Petroleumcongress in Paris machte Dr. David F. Day<sup>1)</sup> darauf aufmerksam, dass die bis dahin nur zum Aufhellen von Erdölproducten verwandte Fullererde die Eigenschaft besitze, ein Rohöl, welches durch dieselbe hindurch filtrirt wird, in Fractionen von verschiedenem specifischen Gewicht und verschiedenen Siedepunkten zu zerlegen, und seine Anschauungen gehen, begründet durch das Experiment, dahin, dass die Charakterverschiedenheiten von Rohölen verschiedener Lagerstätten (z. B. des pennsylvanischen Öls und des Ohio-Öls) zum Theil nur auf Filtrationsvorgängen des Öls innerhalb der Gebirgsschichten beruhen.

Da in den uns zur Verfügung stehenden Zeitschriften, welche sich mit der Berichterstattung und Besprechung des Day'schen Vortrags befasst haben<sup>2)</sup>, keinerlei Angaben darüber gemacht sind, in welcher Art und Weise die Filtrationsversuche anzustellen sind, um die fractionirenden Eigenschaften der Fullererde in die Erscheinung treten zu lassen, da es aber vor allen Dingen wichtig erschien, sich darüber Klarheit zu verschaffen, auf welchen mechanischen oder chemischen Vorgängen diese Separation der Kohlenwasserstoffe des Erdöls durch die Fullererde beruhe, und weil es schliesslich von Interesse war, zu wissen, ob man ähnliche Resultate auch mit anderen Filtrirmitteln und anderen Flüssigkeitsgemischen erzielen könne, haben wir hierüber eine Reihe von Versuchen angestellt. Zu denselben wurde die Floridaerde angewandt, welche ein besseres Entfärbungs- und Fractionirungsvermögen besitzt, als die gewöhnliche englische Fullererde von Reigate in Surrey, Maidstone in Kent und

<sup>1)</sup> Petroleum Review 1900, Supplement zu den August- und Septemberheften.

<sup>2)</sup> Zeitschrift für angewandte Chemie 1900, S. 1201. Petroleum Review 1900, Supplement zu den August- und Septemberheften, Naphtha, 9. Jahrgang, S. 12 und S. 23. Chem. Revue über die Fett- und Harz-Industrie, 8. Jahrgang, Heft 1 und 2. Chemiker- u. Techniker-Zeitung, Wien, Jahrgang 18, No. 22 u. 23.

Woburn in Bedfordshire. Die Floridaerde wird unter der Bezeichnung Aluminiummagnesiumhydrosilicat von der Firma Felber und Bensmann in Bremen nach Deutschland eingeführt und wurde uns von derselben in dankenswerther Weise bereitwillig zur Verfügung gestellt.

Zunächst wurden die Versuche mit einem ziemlich dünnen amerikanischen Rohöl angestellt, welches uns hier in grösseren Quantitäten zu Gebote stand. Nach mehreren ergebnisslosen Filtrirversuchen stellte sich folgende Anordnung als die zweckmässigste dar. Das Öl befindet sich (siehe nebenstehende Fig. 1) in der Flasche *a*, deren oberer Tubus, um ein Verdunsten von leichteren Theilen des Öls zu verhüten, mit einem Kork versehen ist, welcher in seiner Durchbohrung ein Capillarrohr trägt. Durch den unteren Tubus *b* tritt das Öl mittels des Glasrohrs *c*, welches mit Schlauchstücken mit *b* und *d* verbunden ist, unten in das Filtrirrohr *d* ein. Dieses enthält die durch längeres Erhitzen vorher gründlich getrocknete Erde und ist oben mit einem Kork verschlossen. Man lässt so das Öl langsam die Erde passiren, worauf es durch das Ausflussrörchen *e* in die kleine, mittels Capillarrohrchen nach aussen communicirende Vorlage *f* austritt.

Die besten Resultate wurden bei einem Durchmesser des Rohres von 4 cm und einer Höhe der Floridaerdeschicht von 80—90 cm erzielt; auch bei bedeutend geringeren Höhen und Durchmessern, ebenso wie bei Anwendung einer niedrigen, aber breiten Schicht, war eine Separation zu verzeichnen, jedoch war sie nicht so weitgehend wie bei Innenhaltung obiger Verhältnisse. Von den einzelnen Fractionen wurde das specifische Gewicht bestimmt und so Tabellen zusammen-

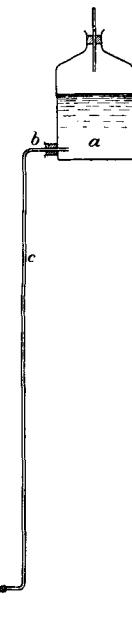


Fig. 1.

gestellt, von welchen wir hier eine von denjenigen wiedergeben, welche unter Anwendung des oben beschriebenen Rohres erhalten wurde und das beste Bild von dem Gange einer solchen Filtration ergibt. Die ungleichen Mengen der einzelnen Fractionen erklären sich daraus, dass der Austritt des Öls ziemlich langsam vor sich geht (etwa 1—2 Stunden für 100 ccm) und nicht immer persönlich überwacht werden konnte, ausserdem auch dadurch, dass der Versuch über Nacht unterbrochen werden musste, was durch Gleichstellung des Ölniveaus in *a* mit der Ausflussöffnung geschah. Der Verlauf der Filtration wird dadurch, wie durch Versuche festgestellt wurde, nicht nennenswerth beeinträchtigt.

specifischen Gewichte wieder zurück. Schon der Umstand, dass auf die Fractionen, welche specifisch leichter sind als das angewandte Rohöl, solche folgen, welche ein höheres specifisches Gewicht haben, weist bestimmt darauf hin, dass wir es hier nur mit einer rein mechanischen Capillarwirkung zu thun haben und nicht etwa mit einem chemischen Process, welcher darin bestehen könnte, dass ganz schwere Theile, vielleicht auch Säuren und Harze des Rohöls, durch die basischen Bestandtheile der Erde zurückgehalten werden, und dass dann dadurch eine Erleichterung des Öls herbeigeführt würde.

Um jedoch die Möglichkeit, dass bei der Filtration auch ein chemischer Process mitgewirkt haben könnte, auszuschliessen, wurde

Tabelle I.

Dimensionen der Schicht: 86 cm hoch, 4 cm Durchmesser. Spec. Gew. und Aussehen des Rohöls:  
0,7905 b. 18° = 0,7929 b. 15°; braun, durchscheinend mit grünlicher Fluoreszenz.

Frac-tion	Gefundenes spec. Gew.	Reducirtes spec. Gew. <sup>3)</sup>	Menge	Aussehen
1	0,7780 b. 19° C.	0,7812 b. 15° C.	etwa 70 ccm	wasserhell
2	0,7822 - 21°	0,7870 -	- 65 -	wasserhell mit schwacher Fluoreszenz
3	0,7849 - 21°	0,7897 -	- 120 -	desgl.
4	0,7857 - 21°	0,7905 -	- 70 -	desgl.
5	0,7885 - 18,5°	0,7913 -	- 50 -	desgl.
6	0,7887 - 19°	0,7919 -	- 110 -	schwach gelblich mit grünlicher Fluoreszenz
7	0,7900 - 17,5°	0,7920 -	- 100 -	etwas mehr gelblich gefärbt
8	0,7945 - 17,5°	0,7965 -	- 400 -	gelb mit grünlicher Fluoreszenz
9	0,7985 - 20°	0,8020 -	- 50 -	desgl.
10	0,8004 - 19°	0,8032 -	- 100 -	desgl.
11	0,7952 - 18°	0,7976 -	- 300 -	orange mit grünlicher Fluoreszenz
12	0,7938 - 18°	0,7962 -	- 500 -	desgl.

Ein zweiter Versuch mit einer Schichthöhe von 78 cm und 6 cm Durchmesser ergab ferner beispielsweise

für die Fraction 1 das spec. Gew. 0,7855 b. 15°				
-	-	6	-	- 0,7900 -
-	-	10	-	- 0,7923 -
-	-	12	-	- 0,7946 -
-	-	15	-	- 0,7937 -

Wie hieraus ersichtlich ist, hat also die Filtration durch Aluminiummagnesiumhydro-silicat eine Separation der Kohlenwasserstoffe des Erdöls zur Folge derart, dass die leichteren Theile des Öls in den capillaren Zwischenräumen der gleichmässig feinkörnigen Erde vorauseilen und zuerst austreten, worauf dann später die specifisch schwereren und langsamer wandernden folgen. Die schwerste Fraction der angeführten Tabelle ist etwa um ebensoviel schwerer als das Rohöl, als die erste leichter ist. Nach dem Austritt der schwersten Fraction gehen aber die

ein Gemisch von solchen Ölen filtrirt, welche schon einmal dem Filtrirverfahren durch Floridaerde unterzogen worden waren und dadurch frei von den in Frage stehenden Stoffen sein mussten. Auch hier traten indessen zuerst leichte Fractionen aus, welchen nach und nach solche von höherem specifischen Gewicht folgten, sodass schliesslich wieder ein schwereres Öl als das Ausgangsöl abließ.

Ferner verwandten wir zu den Versuchen künstliche Gemische von raffinierten Ölen, seitens derer eine chemische Reaction auf einzelne Bestandtheile der Erde gleichfalls ausgeschlossen war. Während bei diesen Versuchen sehr viscose Gemische von sehr zähen, dickflüssigen Schmierölen mit Benzin keine nennenswerthe Trennung ergaben, erzielten wir dagegen sehr gute Resultate mit einer Mischung von ungefähr gleichen Theilen raffinierten russischen Solaröls vom spec. Gew. 0,8614 b. 15° (bekanntlich ein Zwischenprodukt von Leuchtöl und Schmieröl) und Benzins vom spec. Gew. 0,6467 b. 15°.

Das Gemisch zeigte das spec. Gew. 0,7680 b. 18°, während das des ersten Ablaufs 0,7488

<sup>3)</sup> Die specifischen Gewichte wurden reducirt unter Benutzung der von Markownikoff und Globin angegebenen Ausdehnungscoëfficienten der nordamerikanischen Öle (Aisinmann, Taschenbuch für die Mineralöl-Industrie, S. 31).

b.  $18,5^{\circ}$  betrug, wonach also eine recht beträchtliche Erleichterung eingetreten war. Auch der weitere Verlauf der Filtration entsprach

Theile des Öls in der Erde während einer Filtration, welches in der folgenden Tabelle niedergelegt ist:

*Tabelle II.*  
Spec. Gew. und Aussehen des Mischöls aus Benzin und Solaröl:  
 $0,7440$  b.  $20,5^{\circ}$  C. =  $0,7478$  b.  $15^{\circ}$ ; gelblich mit Fluorescenz.

Ausflussröhren	Gefundenes spec. Gew.	Reducirtes spec. Gew.	Menge	Aussehen
1	0,7380 b. $20^{\circ}$ C.	0,7415 b. $15^{\circ}$ C.	etwa 80 ccm	wasserhell
2	—	—	zu wenig für die Bestimmung des spec. Gew.	desgl.
3	0,7390 b. $20,5^{\circ}$	0,7428 b. $15^{\circ}$ C.	etwa 40 ccm	desgl.
4	0,7427 - $19,5^{\circ}$	0,7458 -	- 40 -	wasserh. m. schwach. Fluoresc.
5	0,7472 - 19'	0,7500 -	- 40 -	desgl.
6	0,7520 - $19,5^{\circ}$	0,7551 -	- 60 -	gelblich, mit Fluorescenz

vollständig den Resultaten, welche mit dem amerikanischen Rohöl erhalten waren.

Ein Gegenversuch, bei welchem ein Mischöl derselben Componenten vom spec. Gewicht  $0,7912$  (b.  $15^{\circ}$ )<sup>4)</sup> mit etwa der Hälfte seines Volumens Floridaerde in einem verschlossenen Kolben längere Zeit geschüttelt und dann filtrirt wurde, ergab eine so geringe Zunahme des spec. Gewichts ( $0,7921$  b.  $15^{\circ}$ ), dass die Veränderung auf Versuchsungenauigkeiten, wahrscheinlich Verflüchtigung während des Filtrirens, zurückgeführt werden muss. Auch dieses Resultat spricht gegen ein Festhalten schwerer Theile des Öls durch die Erde.

Das klarste Licht auf die Vorgänge im Rohre während der Filtration wirft aber der folgende, auch mit einem Solaröl-Benzin-gemisch ausgeführte Versuch. Er gelang uns erst nach einigen ergebnisslosen Vorversuchen; seine Richtigkeit ist aber durch einen Controlversuch bestätigt worden. Das zur Aufnahme der Floridaerde dienende Filtrirrohr wurde seiner ganzen Höhe nach mit 6 im Abstande von je etwa 15 cm von einander abstehenden Ausflussröhren versehen. An diese waren durch Schlauchstücke in Spitzen verengte Glasröhren angefügt, sodass der Austritt des Öls aus den einzelnen Öffnungen durch Klemmschrauben geregelt werden konnte. So war es möglich, sobald aus der obersten Auslaufspitze der Austritt des emporgestiegenen Öls erfolgt war, auch aus den darunter liegenden Ausflussröhren, theilweise zu gleicher Zeit, theilweise nach und nach, diejenigen Theile des Ölgerisches ausspiessen zu lassen, welche sich in den betreffenden Öffnungen benachbarten Partien der Erde befanden. Man erhielt dergestalt ein Bild von der Vertheilung der einzelnen

Wie hieraus zu ersehen, ist also das leichtere Öl vorausgeilt und sitzt in den oberen Theilen des Rohres, während das schwere zurückbleibt und weiter unten sitzt, von wo es bei dem Fortgang der Filtration durch das neu nachdrängende Öl langsam hinaufgedrückt und zum Ausfluss gebracht wird. Dass das leichte Benzin für sich im Dochte erheblich schneller steigt als das dickere Solaröl, ist bekannt und wurde ausserdem für die vorliegenden Componenten durch directen Versuch controlirt. Beim Einsenken eines 47 mm breiten Dochtes bedurfte das Benzin zum Aufsteigen auf 10 cm Höhe 1 Minute, das Solaröl ca. 15 Minuten.

Aus allen diesen Versuchen geht hervor, dass die Scheidung der Kohlenwasserstoffe des Erdöls in der Floridaerde lediglich eine Capillaritätswirkung ist, bei welcher in den capillaren Zwischenräumen der trockenen Erde die verschiedenen Kohlenwasserstoffe verschieden schnell emporsteigen, und man besitzt deshalb im Aluminiummagnesium-hydrosilicat ein Mittel, welches, wenn die günstigsten Bedingungen seiner Verwendung erst einmal genau festgestellt sein werden, von Werth sein kann zur Trennung von Flüssigkeitsgemengen, deren Scheidung durch Destillation Hindernisse im Wege stehen.

Auch andere Flüssigkeitsgemische zeigen das gleiche Verhalten. Ein Gemisch von Alkohol und Anilin (etwa im Verh. 2 : 1) vom spec. Gew.  $0,8936$  b.  $19^{\circ}$  C. ergab als ersten Auslauf aus demselben Filtrirrohr, mit dem auch die Tabelle I erhalten wurde, etwa 100 ccm einer Flüssigkeit vom spec. Gew.  $0,8874$  b.  $22^{\circ}$  C., als zweiten Auslauf sogar von  $0,8830$  b.  $23^{\circ}$  C., während das specifische Gewicht später nach und nach wieder grösser wurde. Die erste Fraction war dabei tiefrotbraun gefärbt, was wohl darauf zurückzuführen ist, dass der das Anilin färbende Körper (das verwandte Anilin war nicht frisch destillirt, und braun gefärbt)

<sup>4)</sup> Als Ausdehnungscoefficienten nahmen wir hier, ebenso wie bei dem unten angeführten Versuch, den für russisches Rohöl =  $0,0007$  pro  $1^{\circ}$  C. an, was allerdings einen geringen, hier aber nicht in Betracht kommenden Fehler in sich schliesst.

gleichfalls eine sehr starke capillare Steigkraft besitzt.

In der Hauptsache stimmen die Resultate unserer Versuche mit den Beobachtungen überein, welche Fr. Goppelsröder bei seinen eingehenden Experimentaluntersuchungen über Capillaritätswirkungen gelöster Stoffe und deren Anwendung auf die Capillaranalyse gemacht hat<sup>5)</sup>. Insbesondere erklärt sich damit auch das zuletzt erwähnte rasche Aufsteigen des im rohen Anilin enthaltenen gefärbten Körpers. Auch im Übrigen enthält die interessante Arbeit eine Reihe wichtiger Ergebnisse über die verschiedene Capillarität einzelner Bestandtheile des rohen Petroleums, besonders auch der Pyridinbasen, und verdient überhaupt für Studien auf dem Gebiete der Capillaritätswirkungen vollste Beachtung.

Versuche mit anderen Filtrirmaterialien, wie z. B. Infusoriererde, Gemenge von Sand mit Infusoriererde etc., ergaben keine deutliche Trennung des Petroleums in leichte und schwere Theile; nur ein Gemisch von Sand und Thon zeigte geringe Differenzen in der Dichte der austretenden Öle. Wir glauben, dass der Erzielung von brauchbaren Resultaten speciell der Umstand erschwerend im Wege stand, dass diese Materialien uns nicht in annähernd so gleichmässiger Mahlung und Körnung zu Gebote standen, wie das Aluminiummagnesiumhydrosilicat.

Die Versuche sollen im hiesigen Laboratorium fortgesetzt werden.

Der aus den Versuchen von Day vielfach abgeleiteten Annahme, dass die verschiedenen natürlichen Erdöle durch ähnliche Capillarfiltration durch poröse Erdschichten sich differenzirt haben sollen, können wir nicht vollständig beipflichten. Es ist ja wohl möglich, dass in einzelnen Fällen von einem ursprünglichen Bildungsort aus eine Trennung und Wanderung leichter Theile nach einer mehr oder weniger entfernten Lagerstätte stattgefunden hat und dass auch, falls die Communication nachträglich unterbrochen oder erheblich erschwert wurde, eine locale dauernde Absonderung leichter von schweren Ölen eingetreten ist. Sofern jedoch die ursprüngliche Communication erhalten blieb, musste auch entgegen der ursprünglich durch Capillarität bewirkten Separation ein durch Diffusion, wenn auch nur ganz allmählich, herbeigeführter Wiederausgleich stattfinden. Es ist außerdem die chemische Natur der Erdöle verschiedener nahegelegener Fundstätten qualitativ oft so verschieden, dass an gemein-

schaftlichen, unter völlig gleichen äusseren Bedingungen stattgehabten Ursprung nicht gedacht werden kann.

Dass dagegen Veränderungen in dem allgemeinen Charakter des Erdöls bei der Filtration durch Erdschichten vor sich gehen, ist unseres Erachtens eine vollberechtigte, indessen schon seit Jahren gemachte Annahme, und wir stimmen hierin vollständig mit Day<sup>6)</sup> und mit Zaloziecki<sup>7)</sup> überein, erinnern dabei auch an einen schon vor Jahren im hiesigen Laboratorium angestellten Versuch, bei welchem Filtration von dunkelem rohen Petroleum durch getrockneten Thonschlamm aus den Bohrlöchern von Montechino in Italien, welche ein völlig wasserklares Petroleum liefern, eine vollständige Entfärbung des Rohöls ergab.

### Ueber eine neue Hydroverbindung des Indigos und deren Verwendung zur quantitativen Bestimmung.

Von Wilhelm Vaubel.

Bei Gelegenheit einer umfassenden Untersuchung des Indigoblaus und Indigroths, über die demnächst eine Mittheilung erfolgen soll, machte ich die Beobachtung, dass Indigo in alkoholisch-alkalischer Lösung sich unter dem Einfluss von Zinkstaub zu einer tiefrothen Flüssigkeit auflöst. Es ist einerlei, ob man hierbei Kali- oder Natronlauge oder Ammoniak anwendet. Die gleiche Verbindung wird erhalten, wenn man Zink durch Eisen, Ferrosulfat bez. Ferroammoniumsulfat, Aluminium, Zinn oder Palladium ersetzt; dagegen nicht mit Silber, Quecksilber, Kupfer und Platin.

Die weitere Untersuchung wurde in der Weise ausgeführt, dass ich 5 g Indigblau mit 30 ccm Natronlaugelösung (ca. 10—12 Proc.) sowie mit 100 ccm Alkohol und 2 g Zinkstaub in einem gut verschlossenen Cylinder schüttelte. Allmählich, etwa nach 2—3 Minuten, begann sich die Mischung zu färben, und nahm die Intensität immer mehr zu.

Nach 12 stündigem Stehen bez. öfterem Schütteln des Gemisches wurde rasch von dem unveränderten Indigo sowie dem überschüssigen Zinkstaub abfiltrirt. Bei Berührung mit der atmosphärischen Luft färbt sich die tiefrothe Flüssigkeit unter Rückbildung des Indigoblaus wieder blau. Der ganze Vorgang bildet eine wunderbare Farbenerscheinung.

Giebt man mehr Zinkstaub hinzu, so tritt vollständige Entfärbung ein und Bildung von

<sup>5)</sup> „Capillaranalyse“, Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft Basel, Band XIV, bei Emil Birkhäuser 1900.

<sup>6)</sup> Petroleum Review 1900, Supplement zu den August- und Septemberheften.

<sup>7)</sup> Naphta, 9. Jahrgang, S. 12 u. 23.