

Über die Mischbarkeit und Lagerbeständigkeit
von Dieseltreibstoffen.

1.

In der letzten Zeit hat man in Deutschland mit der Herstellung von zahlreichen neuen, unter sich ganz verschiedenartigen Dieseltreibstoffen begonnen.

Ein Teil derselben besteht zum grossen Teil aus ringförmigen Kohlenwasserstoffen. Hierher gehören z.B. aus Braunkohle oder Steinkohle durch Trockendestillation oder hydrierenden Abbau gewonnene Öle. Solche Öle können, je nach Herstellung und Raffination, mehr oder weniger grosse Mengen von asphaltartigen Stoffen gelöst enthalten, dabei aber für sich allein durchaus lagerbeständig sein.

Ein anderer Teil der deutschen Dieseltreibstoffe ist wasserstoffreicher und besitzt wenig oder gar kein Lösungsvermögen für Asphalte, fällt diese vielmehr aus. Hierher gehören z.B. gewisse Raffinate aus Braunkohlenteeren, sowie besonders die synthetischen Dieseltreibstoffe. Letztere, bekannt durch katalytische Hydrierung des Kohlenoxyds nach Fischer und Tropisch gewonnen, sind rein aliphatisch und besitzen grösstes Fällungsvermögen für Asphaltstoffe.

Man muss nun damit rechnen, dass in den Tanks Treibstoffe der verschiedensten Herkunft gemischt werden. Damit sind die Bedingungen für das Auftreten von festen Ausscheidungen gegeben, falls die Öle nicht klar miteinander mischbar sind.

Aus diesem Grunde kommt der Frage nach der Mischbarkeit und Lagerbeständigkeit der Dieseltreibstoffe neuerdings besondere Bedeutung zu.

2.

Die ausgeschiedenen Niederschläge dürften vorwiegend aus hochmolekularen, meist sauerstoffhaltigen Stoffen bestehen, welche der Einfachheit halber unter dem Sammelnamen Asphaltstoffe ~~hinausgenommen~~ ^{ausgenommen} ~~sein~~ ^{sein} wenn dies nicht ganz zutreffend sein sollte. Diese Asphalte können, je nach der

X)
①

Handwritten initials

Herstellung und Vorbehandlung der Öle als solche fertig in den Ölen enthalten und von den aromatischen Bestandteilen gelöst sein. ~~Man kann~~^{Sie} können aber auch aus anderen Körpern, z.B. ungesättigten Kohlenwasserstoffen, beim Lagern entstehen, z.B. durch Sauerstoffaufnahme, Polymerisation usw.

Man hat demnach zu unterscheiden:

1. Zwischen den fertig in den Ölen vorhandenen Asphaltstoffen und
2. den Asphaltbildnern, welche *als solche* ~~fällbar~~ nicht fällbar sind, sondern erst beim Lagern allmählich in fällbare Form übergehen.

Diese allmählich entstehenden Asphalte werden zunächst in den aromatischen Bestandteilen gelöst bleiben. Aus diesen echten Lösungen brauchen sie nicht sofort fällbar zu sein, z.B. nach Zusatz von aliphatischen Ölen. Sie können ~~schon~~ in Kolloid^{lösungen} übergehen, welche längere^{Zeit} hindurch haltbar sein können und z.B. erst beim Erhitzen auf höhere Temperatur zerfällt werden.

Die Vorgänge, welche in den Dieseltreibstoffen zu Ausscheidungen führen, sind also nicht ganz einheitlicher Art, was ihre analytische Behandlung erschwert. Frisch hergestellte Öle können sich anders verhalten als solche, welche schon längere Zeit, vielleicht schon unter Luftzutritt, gelagert haben.

3.

Es entsteht nun die Frage: Auf welche Weise kann man feststellen, ob ein Dieseltreibstoff, für sich allein oder mit anderen Ölen des Handels gemischt, gelagert werden kann, ohne dass feste Stoffe ausfallen?

Als Erster hat hierzu im vorigen Jahr M a r d e r genaue Vorschläge gemacht. Er ging davon aus, dass die synthetischen Öle als rein aliphatische Kohlenwasserstoffe das größte Fällungsvermögen von allen in Frage kommenden Treibstoffen haben. Daher stellte er Mischungen aus verschiedenen Dieseltreibstoffen des Handels mit synthetischen Dieselölen her und untersuchte die Ausscheidungen in Abhängigkeit vom Mengenverhältnis und von der Zeit.

Er fand, dass alle untersuchten Öle ihren ^{maximalen} fällbaren Asphaltgehalt bei Zimmertemperatur innerhalb von 24 Stunden ausscheiden, wenn sie mit einem genügenden Überschuss von synthetischem Öl verunreinigt worden waren. Bei weiterem Stehen traten dann keine oder keine nennenswerten Ausscheidungen auf. Der so erhaltene, sogenannte maximale Fällungswert soll nach M a r d e r unmittelbar ein Mass für die Mischbarkeit und Lagerfähigkeit von Dieseltreibstoffen sein.

Er schreibt: "Ergibt ein Kraftstoff unter diesen Versuchsbedingungen keinen Niederschlag, so kann man ihn unbedenklich als vollkommen lagerbeständig und mischbar bezeichnen. Naturgemäss wird man an Kraftstoffe des Handels nicht die strenge Forderung der vollkommenen Lagerfähigkeit und Mischbarkeit stellen. Nach den bisherigen Erfahrungen erscheinen Kraftstoffe mit einem Maximalfällungswert von 0,3% noch als technisch brauchbar."

Abz. 12

4.

Umfangreiche Versuche über die Mischbarkeit und die Lagerbeständigkeit von Dieseltreibstoffen wurden seit dem Jahre 1926 ~~weiter~~ ferner im Labor ^{abgeschlossen} der ROH ausgeführt.

Insgesamt wurden mehr als 100 Standproben von Schwerölen der verschiedensten Herkunft allein oder in Mischungen mit synthetischem Dieselöl auf ihr Verhalten untersucht. Die Beobachtungen erstreckten sich über Standzeiten bis zu 1 1/2 Jahren. Die fremden Öle wurden teils unverändert, teils gelaugt, teils destilliert und auf richtige Siedegrenzen gebracht, angewendet.

Die beobachteten Ergebnisse lassen sich in drei Gruppen einteilen:

- a) die Mischung blieb klar;
- b) die Mischung blieb anfangs klar, gab aber nach längerer Zeit Ausscheidungen, z.B. nach 3 bis 9 Monaten;
- c) die Mischung gab sofort Ausscheidungen und liess auch beim Lagern fortgesetzt weiter feste Stoffe ausfallen;
- d) nicht beobachtet wurde der Fall, dass eine Mischung in den ersten 24 Stunden Ausscheidungen gab, nach den Filtrieren jedoch bei weiterem Lagern klar blieb. Öle, welche in Mischung mit synthetischem Dieselöl in den ersten 24 Stunden Ausscheidungen gaben, schied den auch weiterhin aus.

5.

Dieses Ergebnis steht nicht im Einklang mit den Befunden von M a r d e r. Die Ursache kann vielleicht darin gefunden werden, dass M a r d e r seine Versuche nur auf Schweröle beschränkt hat, während wir die fortgesetzten Ausscheidungen hauptsächlich bei Steinkohlenölen ^{und ferner bei} und bei einigen Hydriekölen ~~beobachtet~~ beobachtet haben.

Nach M a r d e r sind Öle, welche in Mischung mit einem genügenden Überschuss von synthetischem Dieselöl

*Steinkohlen- und ferner bei
Hydriekölen*

anfangs klar blieben, auch weiterhin unbedenklich. Nach unseren Ergebnissen ist dies keineswegs immer ganz sicher. Wir haben mehrere Öle gefunden, welche unter den von M a r d e r angegebenen Bedingungen mit dem Ausscheiden fester Stoffe erst nach 1 - 2 Monaten begannen, darunter Markenöle des Handels.

6.

Auf Grund dieser Befunde habe ich in der Sitzung des Arbeitsausschusses „Dieselkraftstoffe“ am 6. Mai ds. Jahres als Mindestforderung vorgeschlagen, dass die Dieseltreibstoffe in Mischung mit synthetischem Dieselöl 24 Stunden ganz klar bleiben müssen.

Hiergegen wurden Bedenken erhoben mit der Begründung, dass ein zu scharfer Prüfungsentwurf der weiteren Entwicklung der deutschen Dieselkraftstoff-Erzeugung hinderlich sein könne.

Es wurde dann vorgeschlagen zu prüfen, ob nicht die Bestimmungen für Heizöl auch für die Dieseltreibstoffe übernommen werden könnten. Entwurf über die Prüfung von Heizölen auf Mischbarkeit ist vor einigen Tagen veröffentlicht worden. Er beschreibt zwei Prüfverfahren, welche jedoch keine Angaben über die Art des zuzumischenden Öles ~~enthalten~~ enthalten.

*Es wird hier über
Beurteilung
des Prüfverfahrens*

Die beiden Prüfungen selbst sind schärfer als die bisherigen Vorschläge für Dieseltreibstoffe: in einem Falle soll die Mischung 24 Stunden bei 40° statt bei Zimmertemperatur gehalten werden und in dem anderen Falle 1 Stunde lang bei 200°.

Wir haben das Erhitzen von Dieseltreibstoffmischungen auf höhere Temperaturen inzwischen experimentell geprüft. Dass Öle, welche schon bei Zimmertemperatur in Mischungen ausscheiden, beim Erhitzen ebenfalls ausscheiden ~~ist selbstverständlich~~ ist selbstverständlich. Wir fanden aber auch einige Öle, welche im Gemisch mit einem ~~Überschuss~~ Überschuss von synthetischem Dieselöl bei Zimmertemperatur zunächst klar blieben, beim Erhitzen z.B. auf 180° jedoch

*500000
enthaltet bis auf weiteres*

sofort Auscheidungen ergaben. Andererseits verhielten sich 10 verschiedene Mischungen, welche bereits $\frac{1}{2}$ bis $\frac{1}{2}$ ganzes Jahr bei Zimmertemperatur gestanden hatten ohne Auscheidungen zu geben, auch beim einstündigen Erhitzen auf 180° als völlig beständig.

zu Es scheint also, als ob die für Heizöle bereits vorgeschlagene einstündige Erhitzung auf z. B. $180 - 200^{\circ}$ wertvolle Hinweise auf das Verhalten der *Heizöle* geben kann, wenn man hierfür Mischungen mit synthetischem Dieselöl anwendet.

Es ist denkbar, dass man mit Vorteil sowohl die Prüfung in der Hitze als auch das 24-stündige Stehen bei Zimmertemperatur ~~an~~ nebeneinander anwenden kann. Beide Ergebnisse zusammen könnten vielleicht bei genügendem Erfahrungsmaterial eine ausreichende Beurteilung ermöglichen.

Zu diesem Zweck würde es aber unumgänglich sein, beide Proben quantitativ zu gestalten. Bei der Heissabscheidung wäre zu entscheiden, ob die Prüfung unter Ausschluss von Sauerstoff oder in Gegenwart von Sauerstoff oder etwa sogar mit Sauerstoff unter Druck ausgeführt werden soll.

Bei beiden Proben wäre zu entscheiden, ob man keinerlei Auscheidung oder jedoch bestimmte Höchstwerte an fällbaren Anteilen zulassen will. Die Prüfungen würden auf eine Art *Asphaltbestimmung* hinauslaufen, wobei an Stelle von Normal-Benzin ein synthetisches Dieselöl verwendet wird und wobei die Weichanteile nicht abgetrennt werden.

M a r d e r hat derartige Vergleichs-Bestimmungen bei Zimmertemperatur mit Normal-Benzin einerseits und mit synthetischem Dieselöl andererseits bereits ausgeführt und völlige Proportionalität gefunden. Die ausgefällten Mengen waren jedoch mit synthetischem ~~ist~~ Dieselöl zwei bis viermal grösser als mit Normal-Benzin. Dies ist nicht verwunderlich wenn man bedenkt, dass das sogenannte Normal-Benzin wechselnde Mengen Naphthene enthält, z. B. bis zu 30 %, also keine so maximale Fällung bewirken kann, wie das rein *aliphatische*, synthetische Öl.

7.

Wenn derartige Prüfungen allgemein vergleichbare Werte bringen sollen, so muss dafür ein einheitliches Zusatzöl zur Verfügung stehen. Die Einführung eines derartigen Öles ~~ist~~ in der Sitzung des Arbeitsausschusses „Dieselkraftstoffe“ von 22.10.1937 ~~beschlossen~~ ^{wurde} beschlossen. Die Daten dieses Öles wurden in Einvernehmen mit der ROH festgelegt. Die ROH hat daraufhin die Herstellung eines Füllungs-dieselloles von gleichbleibender Beschaffenheit aufgenommen und gibt unter der Bezeichnung:

„ROH - Bezugsdieselloil“

ab. Dieses Bezugsdieselloil hat nicht nur festgelegte und gleichbleibende, physikalische und chemische Eigenschaften. Es wird gleichzeitig auch mit einer bestimmten ^{Wärme} Zündwilligkeit geliefert und kann daher auch unmittelbar als Substandard für Cetanzahlbestimmungen benutzt werden.

8.

Die Prüfung der Dieseltreibstoffe auf Haltbarkeit und Lagerbeständigkeit würde demnach nach dem jetzigen Stand, wie folgt ausgeführt.

Das zu prüfende Öl wird mit einer bestimmten Menge „Benzodieselöl“ versetzt. Einen Teil der Mischung lässt man 24 Stunden lang bei Zimmertemperatur im Dunkeln stehen, einen anderen Teil erhitzt man unter bestimmten Bedingungen der Atmosphäre eine Stunde lang auf höhere Temperatur. In beiden Fällen ist für die Beurteilung die ausgefällte Menge der unlöslichen Stoffe massgebend.

Die näheren Einzelheiten der Ausführung wären noch festzulegen. Dies dürfte nicht so schwierig sein. Schwierigkeiten stehen jedoch der Auswertung bzw. der Festlegung der zulässigen Höchstfüllungswerte gegenüber.

Schick hat im vorigen Jahre bereits darauf hingewiesen, dass unter Umständen Asphalt- und Harzgehaltbestimmungen von bedingtem Wert sein können. Seine Mischversuche zeigten, dass weniger der absolute Gehalt als die Zusammensetzung des Begleitöles für das Verhalten ausschlaggebend waren.

Dieser Unsicherheit, nämlich der Abhängigkeit von der Natur des Begleitöles, begegnen wir dadurch, dass wir ein Zusatzöl von maximalen Füllungsvermögen anwenden. Im Hinblick auf die Verhältnisse der Praxis, in welcher keineswegs so scharfe Bedingungen vorliegen, mag diese Forderung als zu weitgehend angesehen werden. Wenn man aber ^{schon} berücksichtigt, dass mit dem Auftreten reiner oder vorwiegend ~~reiner~~ paraffinischer Öle auf jeden Fall gerechnet werden muss, so muss doch die schärfste Prüfung in Erwägung gezogen werden. Unter diesem Gesichtspunkte ist es daher auch weniger von Interesse, ob eine dieser oder jener Dieseltreibstoff für sich allein lagerbeständig ist oder nicht. Hinsichtlich der ~~noch~~ noch zulässigen ~~Mengen~~ Mengen an ~~Asphalt- und Harzgehalt~~ Bestandteilen dürfte jedenfalls zunächst noch Harzgehalt geboten sein.

ausfallbar

9.

Für die zur Zeit auf dem Markt
befindlichen Dieseltreibstoffe würde
die Fortsetzung eines höchst zulässigen
Bleifaltgehaltes praktisch ^{Raum} ~~alle~~ ~~von~~
Bedeutung sein, denn diese Öle sind
~~da~~ durchweg gut mischbar, z. B.
Gasöl aus Erdöl oder gut raffinierte
Braunkohlenterteile. Schwererbleiten
würden jedoch zu erwarten bei den
in Entwicklung befindlichen neuen
Ölen, z. B. aus Schmelzung der Hochtemperat.
teeren. Aber ^{gerade diese} ~~alle~~ Öle sind besonders
interessant.

Man muß hierin bedenken daß
sich

kein

Man muss bedenken, dass sich die deutsche Dieseltreibstoff-Herstellung ~~jetzt~~ jetzt in stärkster Entwicklung befindet. Noch im Jahre 1926 hat Deutschland 90% seines Bedarfs an Dieseltreibstoffen vom Ausland eingeführt. Diese Mengen sollen nun in kürzester Zeit im Lande selbst hergestellt werden. Unter diesen Umständen könnte die verfrühte Aufstellung zu schaffer Normen hindernd sein. Andererseits ist aber eine baldige Klärung dieser Fragen für Hersteller und Verbraucher gleichermaßen erwünscht.

~~Die DIN-Normen sind im wesentlichen durch die Tätigkeit der Kommission für die Festlegung von praktischen Erfordernissen, welche durch die Ausführung von experimentellen Beobachtungen der Aufstellung von Proben, die durch die Ausführung von den geeigneten Untersuchungen...~~

beausprucht das Interesse und die Mitarbeit aller beteiligten Kreise.

Rae