

Mit freundlichem Glückauf überreicht

## Mischbarkeit von Heizölen<sup>1</sup>.

Von Dr. W. Demann, Essen.

Unter Mischbarkeit soll hier die Eigenschaft von Kohlenwasserstoffölen verstanden werden, sich in allen Mischungsverhältnissen miteinander mischen zu lassen, ohne Ausflockung von Hartasphalten und von freiem Kohlenstoff, die aus verschiedenen Gründen die betriebliche Verwendung von Heizölen sehr erschweren können<sup>2</sup>. Bei näherer Betrachtung der hier vorliegenden Möglichkeiten ergibt sich, daß man grundsätzlich zwischen einer sogenannten relativen und einer absoluten Mischbarkeit unterscheiden kann. Die letztgenannte liegt vor, wenn das Öl mit sämtlichen anderen Ölen ohne Rücksicht auf deren Konstitution in allen Verhältnissen mischbar ist, ohne dabei selbst eine Ausflockung zu erfahren. Sie setzt daher voraus, daß das betreffende Öl frei von Hartasphalten und freiem Kohlenstoff sei.

Die relative Mischbarkeit hingegen sagt aus, mit welchen anderen Heizölen sich das zu untersuchende Heizöl auch dann, wenn es Hartasphalte und freien Kohlenstoff enthält, mischen läßt. Sie ist im Gegensatz zur absoluten Mischbarkeit von der Konstitution der jeweils zuzusetzenden Öle abhängig.

Die Frage der Mischbarkeit von Heizölen hat in früheren Jahren wohl deshalb weniger Beachtung gefunden und im Schrifttum kaum eine Erörterung erfahren<sup>3</sup>, weil damals der Bedarf an derartigen Ölen in der Hauptsache noch aus großen Erdölvorkommen von fast der gleichen gruppenmäßigen Zusammensetzung gedeckt werden konnte. Grundlegend veränderten sich jedoch die Verhältnisse für die inländische Heizölversorgung, als die Herstellung inländischer Heizöle in ausreichenden Mengen den Gegenstand entsprechender Maßnahmen und Planungen bildete, wie sie z. B. gelegentlich von Tagungen der Deutschen Mineralölforschungsgesellschaft im Jahre 1933 öffentlich besprochen wurden. Nach den klaren Schlußfolgerungen, die Dr. Müller<sup>4</sup> aus den tatsächlich vorliegenden Verhältnissen ziehen konnte, empfahl es sich aus mehreren Gründen, den inländischen Bedarf an den verschiedenen Gruppen von Kohlenwasserstoffölen, wie z. B. an Leichtkraftstoffen, Dieselölen, Schmierölen, Heizölen, nicht durch ein einziges, sondern durch mehrere technisch brauchbare und im Endzustand der Entwicklung wirtschaftliche Verfahren zu decken. Folgerichtig ergibt sich daraus ein Sortenproblem der nach den mannigfaltigen Verfahren, wie Synthese, Entgasung und Destillation, erzeugten Kohlenwasserstofföle.

Im Rahmen der 8. Technischen Tagung des Bergbauvereins in Essen interessieren besonders die aus Steinkohlen, namentlich durch die Steinkohlenentgasung, gewonnenen Kohlenwasserstofföle, die schon vor Jahren für die Verwendung als Heizöle empfohlen worden sind, und mit deren vermehrter Herstellung ein wesentlicher Beitrag zur Lösung volkswirtschaftlich wichtiger Fragen geleistet wird. Im Hinblick auf eine zweckmäßige Bewirtschaftung der Kohlenvorräte untertage konnte und

mußte daher die Steinkohlenentgasung angesichts der nicht beliebig zu erweiternden Verwendungs- und Absatzmöglichkeiten ihres Haupterzeugnisses, des Koks bzw. Schwelkokes, versuchen, vor allem eine Steigerung der Ausbeute an Heizölen, bezogen auf den gleichen Einsatz an Kohlen, zu erzielen. Abgesehen von der Entwicklung von Verfahren, die eine Steigerung der Leichtöl-Ausbeute bezweckten und erreichten, gelang es, in der Hauptsache durch Erniedrigung der Entgasungstemperaturen in mehr oder weniger zweckentsprechendem Umfang die Erzeugung geeigneter Heizöle zu vermehren. Wenn auch die zur Zeit hierbei gewonnenen Mengen bei weitem nicht ausreichen, den inländischen Heizölbedarf zu decken, würde eine richtige Anwendung der zu diesem Zweck entwickelten und betrieblich erprobten Verfahren rein mengenmäßig immerhin eine Entlastung der Bedarfsdeckung auf diesem Teilgebiet ermöglichen. Wirtschaftlich ist eine zusätzliche Gewinnung und Verwendung dieser Öle als Heizöle wichtig, weil sie zu wesentlich niedrigeren Preisen als z. B. synthetische Heizöle hergestellt werden können. Dabei ist es allen Beteiligten klar, daß alle diese Verfahren keine Kohleverolungsverfahren darstellen.

Von Dr. Müller konnte schon im Jahre 1933, also vor sechs Jahren, im Anschluß an frühere Arbeiten darauf hingewiesen werden, daß von allen Kohlenentgasungsverfahren die Steinkohlenschwelung innerhalb eines durch die Verwendungsmöglichkeiten des Schwelkokes gegebenen Rahmens eine wirksame Entlastung der Heizölversorgung ermöglichen. Nachdem brauchbare Schwelverfahren entwickelt worden waren<sup>5</sup>, wurde daher durch die Einschaltung des Steinkohlenschwelkokes für besondere Verwendungszwecke, wie für chemische und metallurgische Verfahren<sup>6</sup>, die Möglichkeit einer vermehrten Herstellung von Heizölen als Nebenerzeugnis angestrebt. Dazu lag um so mehr Veranlassung vor, als bei der Heizflächenschwelung backender Steinkohlen ein Teer anfällt, der ohne jede Aufarbeitung wegen seiner hierfür günstigen Eigenschaften wie geringe Viskosität, hohes spezifisches Gewicht und niedriger Stockpunkt, unmittelbar als Heizöl wohlfeil zur Verfügung gestellt werden kann.

Zahlentafel 1. Beschaffenheit eines aus Ruhrkohle gewonnenen Heizflächenschwelteers.

Viskosität °E/20° C . . . . .	10,0 bis 22,0
Viskosität °E/50° C . . . . .	2,0 „ 2,8
Spez. Gewicht bei 20° C . . . . .	1,06 „ 1,08
Stockpunkt °C . . . . .	- 10 „ etwa -20
Gehalt an Asphaltene . . . . .	% 9,0 „ 16,5
Gehalt an freiem Kohlenstoff . . . . .	% 1,2 „ 1,7
Gehalt an Wasserstoff . . . . .	% 6,8 „ 7,4
Gehalt an sauren Ölen . . . . .	% 10,0 „ 25,0

In der Zahlentafel 1 sind die durchschnittlichen Daten verschiedener aus Ruhrkohle gewonnener Heizflächenschwelteere zusammengefaßt worden. Um einen Überblick

<sup>1</sup> Vortrag, gehalten auf der 8. Technischen Tagung des Vereins für die bergbautlichen Interessen in Essen am 19. Juni 1939 (gekürzt).

<sup>2</sup> Öl und Kohle 14 (1933) 761 DVM-Normentwurf.

<sup>3</sup> Schick, Öl und Kohle 13 (1937) S. 117.

<sup>4</sup> Müller, Öl und Kohle 1 (1933) S. 37; Brennstoff-Chem. 20 (1939)

S. 141.

<sup>5</sup> Demann und Brösse, Techn. Mitt. Krupp 4 (1936) S. 150.

<sup>6</sup> Brüggemann, Techn. Mitt. Krupp 6 (1938) S. 50.

<sup>7</sup> Demann, Glückauf 73 (1937) S. 1101.

u. März  
62432

über die durch Anwendung der Steinkohlenschwelung gegenüber der normalen Hochtemperaturverkokung erzielbare Steigerung an Heizölausbeuten zu geben, sei darauf hingewiesen, daß nach der Zahlentafel 2 z. B. bei der Heizflächenschwelung einer Kohle von etwa 28% flüchtigen Bestandteilen die drei- bis vierfache Ausbeute an Heizölen als bei der Verkokung der gleichen Kohle erhalten wird.) Dabei ist zu berücksichtigen, daß sich der Hochtemperaturrohreiter als solcher bekanntlich nicht als Heizöl verwenden läßt, sondern vorher destilliert werden muß, wobei etwa 55% allein in Form von Pech anfallen. Es sei daran erinnert, daß es nicht an Vorschlägen gefehlt hat, den Steinkohlenschwelter zu destillieren oder zu hydrieren und dabei Ölfraktionen u. dgl. zu gewinnen, die für verschiedene Verwendungszwecke recht beachtenswert sind.<sup>1</sup> Im Zusammenhang mit dem erwähnten Sortenproblem der im Inland nach verschiedenen Verfahren gewonnenen Gruppen von Kohlenwasserstoffölen erscheint es jedoch aus einer Reihe von Gründen richtig, den Schwelter, sofern er hierzu geeignet ist, für die Verwendung als Heizöl vorzuziehen. Das gleiche trifft für den größten Teil der durch Steinkohlenentgasung erzeugten höher siedenden Öle zu.

Zahlentafel 2. Heizölausbeute aus einer Kohle mit 28% flüchtigen Bestandteilen, bezogen auf trockene Kohlen.

bei der Heizflächenschwelung:

6% Schwelter als Heizöl,

bei der Hochtemperaturverkokung:

3,8% Teer, hiervon

55,0% gleich 2,08% Pech und

45,0% gleich 1,72% Öle einschl. Naphthalin, Anthrazen u. dgl.

Bei allen diesen Heizölen mußte, abgesehen von Sonderfällen, die Notwendigkeit der Mischung untereinander deshalb von vornherein in Betracht gezogen werden, weil keines der zu ihrer Herstellung im Inland dienenden Verfahren zur Zeit in der Lage ist, eine ausreichende Bedarfsdeckung zu ermöglichen. Es war daher zu untersuchen, ob und in welchem Umfang diese Heizöle, die sämtlich mehr oder weniger hohe Gehalte an Hartasphalten und an freiem Kohlenstoff aufweisen, untereinander mischbar sind und mit welchen anderen Heizölen sie gegebenenfalls noch gemischt werden können.

Diese Tatsache hat Dr. Müller schon im Jahre 1934 Veranlassung gegeben, in folgerichtiger Entwicklung des vorher wiedergegebenen Gedankenganges<sup>2</sup> die nunmehr aufgeworfene Frage der Mischbarkeit von Steinkohlenschwelter mit anderen Heizölen eingehend prüfen zu lassen, wobei auch die sonstigen aus der Steinkohlenentgasung gewonnenen Heizöle mit in den Kreis der Untersuchungen einbezogen werden sollten. Mit diesen Arbeiten, über deren Ergebnis nachstehend auszugsweise berichtet wird, sollte zugleich ein Beitrag des Steinkohlenbergbaues zur Lösung einer allgemein bedeutsamen Frage geleistet werden, da sich die hier festgestellten Gesetzmäßigkeiten und Tatsachen letzten Endes auf alle Kohlenwasserstoffe bzw. auf alle Heizöle ohne weiteres übertragen lassen.

Wie in der Einleitung kurz ausgeführt wurde, werden als mischbare Öle diejenigen bezeichnet, die bei Mischung anderer Öle keinerlei Ausfällungen oder Ausflockungen erleiden. Diese können aus Hartasphalten bzw. Asphaltinen und aus sogenanntem freiem Kohlenstoff bestehen; sie werden nach der übereinstimmenden Ansicht verschiedener Forscher zum Teil unter dem Einfluß von Verbindungen einer geringeren Oberflächenspannung<sup>3</sup> aus einem vorher bei bestimmten Bedingungen stabilen kolloidalen System, einem Organosol, ausgeflockt. Je nach den im einzelnen vorliegenden Verhältnissen gehen der Ausflockung verschiedene Vorgänge und Zustandsänderungen

voraus,<sup>4</sup> deren Erörterung im Rahmen dieses Aufsatzes zu weit führen würde. Als ihr Endergebnis ist eine durch die Ausflockungen hervorgerufene Inhomogenität der betreffenden Oelmischungen anzusehen, die deren Verwendung empfindlich stören oder gänzlich unmöglich machen kann. Sowohl in den zur Lagerung dienenden Behältern, in den Leitungen u. dgl. wie auch in den Motoren und Verbrennungsdüsen können sich Ablagerungen und koksartige Ansätze bilden, welche die Vermeidung der Ausflockungen von Hartasphalten und, wenn auch in geringerem Maße, von freiem Kohlenstoff als unumgänglich erscheinen lassen.

Die genannten Vorgänge haben unter anderem zur Voraussetzung, daß bei einem Mischungspartner statt reiner Kohlenwasserstoffe, wie sie z. B. in gereinigten Leichtkraftstoffen vorliegen, ein im unvermischten Zustand normalerweise beständiges kolloidales System vorhanden ist, bei dessen Störung als möglicher Endzustand eine mit unterschiedlicher Geschwindigkeit verlaufende Ausflockung von vorher hochdispersen Hartasphalten und freiem Kohlenstoff stattfinden kann, die auch als Inhomogenisierung bezeichnet wird.

Man erkennt hieraus, daß bei den Heizölen meist andere Verhältnisse gelten als bei den praktisch aus reinen Kohlenwasserstoffgruppen bestehenden Leichtkraftstoffen, wie z. B. bei den Benzolen und Benzenen. Eine Mischung derartiger Leichtkraftstoffe ist lediglich Angelegenheit einer lösenden Verteilung von verschieden aufgebauten Kohlenwasserstoffgruppen, die bekanntlich unbeschränkt ineinander löslich sind. Es zeigt sich somit, daß die Frage der Mischbarkeit oder ihres Gegenteils eine mehr oder weniger große Rolle nur bei nicht- und höher siedenden Ölen der vorher erwähnten Art spielen kann, wie sie für Dieselmotoren und vor allem für Kesselfeuerungen verwendet werden.

Bei der Frage der Mischbarkeit von Ölen, die Hartasphalte und freien Kohlenstoff enthalten, kann es sich daher nur um eine Ermittlung der Öle handeln, mit denen sie mischbar sind, ohne daß eine Ausflockung stattfindet. Es wäre also bei ihnen der Umfang der sogenannten relativen Mischbarkeit in dem eingangs geschilderten Sinne zu begrenzen. Sie ist aus Gründen, die später noch näher erörtert werden, von der Konstitution sämtlicher jeweiliger Mischungskomponenten abhängig, d. h. es muß für jedes Öl eine nicht zahlenmäßig, sondern konstitutiv bedingte Gruppe von anderen Ölen geben, mit denen es ohne Inhomogenisierung in allen Verhältnissen mischbar ist.

Hierbei macht es keinen Unterschied, welche absolute Höhe die jeweiligen Gehalte an Hartasphalten und an freiem Kohlenstoff aufweisen. Eine absolute Mischbarkeit ist bei allen diesen Ölen aus den vorher geschilderten Gründen ja nicht möglich, da auch geringe Gehalte an Hartasphalten Ausflockungen verursachen können. Dieser Fall liegt, wie noch gezeigt wird, mehr oder weniger bei allen aus der Entgasung von Steinkohlen stammenden Heizölen vor. Das gleiche trifft für die bei der Entgasung der Braunkohlen und Olschiefer gewonnenen höher siedenden Heizöle zu. In der Zahlentafel 3, die keinen Anspruch auf Vollständigkeit erheben kann und will, sind, nach Herkommen und Herstellungsverfahren geordnet, je einige Vertreter der hauptsächlichsten aus der Entgasung und zum Teil der Synthese fossiler Brennstoffe gewonnenen Heizöle zusammengestellt worden. Man ersieht daraus neben einer Verschiedenheit ihrer Zusammensetzung die praktisch gleichartige Konstitution. Diese ist rein äußerlich gekennzeichnet durch das um etwa 1 liegende verhältnismäßig hohe spezifische Gewicht, die mehr oder minder hohen Gehalte an sauren Ölen, die bei reinen Erdölheizölen nicht festzustellen sind, und durch ihre mehr oder minder großen Gehalte an Hartasphalten und an freiem Kohlenstoff. Es bestehen, abgesehen von der erwähnten Gleichartigkeit der Konstitution, insofern geringere Unterschiede, als die aus der Hochtemperatur-entgasung stammenden Öle rein aromatisch, die aus der

<sup>1</sup> Mochrie, Glückauf 71 (1935) S. 186.

<sup>2</sup> Krculien, Brennstoff-Chem. 15 (1934) S. 150; Klinkmann, Asphalt u. Teer 31 (1931) S. 898.

<sup>3</sup> Moll, Kolloid Beihfte 49 (1939) S. 1.

Zahlentafel 3.

	Viskosität in °E bei		Spez. Gewicht bei 20° C	Stockpunkt °C	Asphal- tene %	Freier Kohlen- stoff %	H <sub>2</sub> %	Saure Öle %
	20° C	50° C						
<b>Heizöle aus der Steinkohlentgasung</b>								
Heizflächenschwelter	16,00 <sup>1</sup>	2,40 <sup>1</sup>	1,06 <sup>1</sup>	-20	14,00 <sup>1</sup>	1,50 <sup>1</sup>	7,00 <sup>1</sup>	16,0 <sup>1</sup>
desgl., entasphaltiert	3,20 <sup>1</sup>	—	1,00 <sup>1</sup>	bis -30	0,20 <sup>1</sup>	—	—	5,0 <sup>1</sup>
<b>Hochtemperaturteeröl:</b>								
Heizöl A	2,10	—	1,10	bis -11	0,40 <sup>1</sup>	—	—	—
Heizöl B	—	—	1,164	—	8,12	6,37	—	—
Frischöl	1,20	—	1,08	-13	0,18	0,61	6,31	5,0
Innenöl nach Dr. Niggemann	2,00	—	0,997	-10	0,30	—	9,13	16,0
<b>Spülgasschwelter:</b>								
Schwerteer	—	19,26	1,08	+6	20,50	4,93	7,95	26,5
Teeröl	—	—	—	-20	3,65	0,40	8,89	2,0
<b>Heizöle aus der Braunkohlentgasung</b>								
Braunkohlenteeröle	1,70	—	0,932	-10	0,45	0,42	11,64	10,8
	2,90	—	0,944	-15	0,91	0,31	12,25	14,0
	—	1,60	0,977	-20	2,26	0,22	9,83	17,8
<b>Heizöle aus der Ölschieferentgasung</b>								
Estländisches Schieferöl	9,02	—	1,010	-19	9,28	—	9,88	29,9
Schieferteer	66,00	8,56	1,005	—	8,42	—	—	—
<b>Durch Synthese auf Basis Kohle gewonnene Heizöle</b>								
Heizöl A	26,00 <sup>1</sup>	2,80 <sup>1</sup>	1,09 <sup>1</sup>	-20	0,50 <sup>1</sup>	—	7,61	—
Hydrieröl B	2,11	—	—	—	0,12	—	8,76	6,0
Spalrückstand	100-190	10-15	0,97 <sup>1</sup>	bis +20	6,80 <sup>1</sup>	0,30	10,13	—

<sup>1</sup> Mittelwerte.

Hydrierung von Steinkohlen, aus der Heizflächen- und Spülgasschwelung stammenden Öle vorwiegend aromatisch-naphthenisch und die Braunkohlenteeröle weniger stark aromatisch konstituiert sind, wie deren höhere Wasserstoffgehalte (innerhalb jeweils gleicher Siedefraktionen) erkennen lassen.

Zahlentafel 4. Veränderung der Hartasphaltgehalte von Heizölen aus der Steinkohlentgasung bei der Lagerung (destillierte Öle).

Lagerzeit Monate	Öl 1	Öl 2	Öl 3	Öl 4
0	0,339	0,432	0,137	0,45
1	0,389	0,670	—	—
2	0,444	—	0,282	—
3	0,493	—	0,440	—
4	0,503	1,183	0,578	—
5	—	1,620	0,746	—
6	—	2,022	—	2,20

Bei den Hartasphaltgehalten ist zu berücksichtigen, daß diese bei frisch-destillierten Ölen keine Konstanten darstellen, sondern in Abhängigkeit von der Lagerdauer mehr oder weniger stark ansteigen, wie Zahlentafel 4 zeigt. Dies trifft jedoch nicht zu für die nicht durch Destillation behandelten Öle dieser Gruppe, z. B. für den Heizflächenschwelter, wie durch jahrelange Lagerversuche nachgewiesen werden konnte.

Zahlentafel 5. Oberflächenspannungen in dyn/cm bei 20-25° C.

Aliphatische Kohlenwasserstoffe:	Xylol	30
	Dekalin	32
	Tetralin	34,5
Pentan	Anthrazenöl 40 (bei 40° C)	34
Hexan	Kresol	35,5
Heptan	Pyridin	42
Petroleum	Anilin	45
Spindelöl	Chinolin	—
Aromatische Kohlenwasserstoffe und Verbindungen:		
Benzol		28
Toluol		29

Wie aus der Zahlentafel 5 hervorgeht, haben bekanntlich gerade die aromatischen Kohlenwasserstoffe höhere Oberflächenspannungen als die aliphatischen Kohlenwasserstoffe jeweils gleicher Siedelage und in beiden Gruppen wiederum die höhersiedenden ebenfalls höhere Oberflächenspannungen als niedrigsiedende, d. h. niedrigermolekulare Kohlenwasserstofföle. Da nun sämtliche aus der Kohlentgasung gewonnenen asphalthaltigen Heizöle, gekennzeichnet durch ihr hohes spezifisches Gewicht und ihre höhere Siedelage, fast ausschließlich höhersiedende Aromaten enthalten, läßt sich schließen, daß sie Organosole darstellen, in denen zum Teil unterschiedliche Mengen an Hartasphalten und an freiem Kohlenstoff mit hochsiedenden aromatischen Kohlenwasserstoffen dispergiert vorliegen. Unter Beachtung der auf diesem Gebiet veröffentlichten Arbeiten von Mallison, Nellensteyn und anderen<sup>1</sup> war daher zu erwarten, daß Heizöle dieser Gruppe, die in der Folge der Einfachheit halber als Entgasungsheizöle bezeichnet seien, sich in jedem Mischungsverhältnis ohne Ausflockung u. dgl. miteinander mischen lassen.

Zur Prüfung der aus den genannten Gründen zunächst zu klärenden Frage, mit welchen anderen Heizölen der durch Heizflächenschwelter von Steinkohlen gewonnene Schwelter mischbar sei, wurde der Schwelter mit den verschiedenen in der Zahlentafel 3 angeführten Ölen in wechselndem Verhältnis und unter den mannigfachsten Bedingungen gemischt. Damit sollte zugleich geprüft werden, ob die aus grundsätzlichen Erwägungen anzunehmende relative Mischbarkeit des Schweltees und sämtlicher anderer Heizöle mit der innerhalb dieser Gruppe bekannten Gleichartigkeit der konstitutionellen Eigenschaften übereinstimmt, oder ob sie nur von Fall zu Fall rein versuchsmäßig zu ermitteln ist. Gerade diese Frage war um so wichtiger, als es bei der praktischen Auswertung der Versuche dann gegebenenfalls möglich geworden wäre, sich innerhalb eines gewissen Rahmens von einer zeitraubenden und von Zufälligkeiten abhängigen Empirie frei zu machen. An dieser Stelle sei darauf verzichtet, die zum Nachweis und zur Erkennung der Mischbarkeit angewandten analytischen und experimentellen

<sup>1</sup> Nellensteyn, Asfaltbitumen en Teer, D. B. Centen, Amsterdam (1932); Duriez, Annales des Ponts et Chaussées 108, 2 (1938) S. 403.

Verfahren einzeln anzuführen. Es genüge hier die Versicherung, daß auf Grund umfangreicher auch an anderer Stelle durchgeführter Versuche in Bestätigung dieser Ansicht der Nachweis der Mischbarkeit innerhalb dieser Gruppe von Entgasungsheizölen einwandfrei erbracht werden konnte.

Zahlentafel 6. Mischbarkeit von Heizölen aus der Entgasung fossiler Brennstoffe.

Mischung	Mischungsverhältnis	frei von Ausscheidungen			
Heizflächenschwelter + Hochtemperaturteer-Heizöl A	1:1				
	-1:5				
	1:10				
Heizflächenschwelter + Hochtemperaturteer-Heizöl B	1:1				
	1:5				
	1:10				
Heizflächenschwelter + entsphaltierter Schwelter	1:1				
	1:5				
	1:10				
Heizflächenschwelter + Spülgasschwelteröl . . . . .	1:1				
	1:5				
	1:10				
Heizflächenschwelter + Estländisches Schieferöl . . . . .	1:1				
	1:5				
	1:10				
Heizflächenschwelter + Synthese-Heizöl A . . . . .	1:1				
	1:5				
	1:10				

In der Zahlentafel 6 sind lediglich als Beispiel einige von uns vorgenommene und monatlang als Standproben aufbewahrte Mischungen zusammengestellt worden. Vor allen Dingen ist darauf hinzuweisen, daß, wie von vornherein zu erwarten war, eine Asphaltausflockung auch dann nicht eintritt, wenn man einem hocharomatischen, aber stark asphalthaltigen Öl ein ihm in seiner Konstitution gleiches bzw. verwandtes Öl zusetzt, das zu vernachlässigender geringe Gehalte an Hartasphalten besitzt, wie z. B. ein durch besondere Maßnahmen entsphaltierter Schwelter oder ein asphaltarmes Synthesöl. Das gleiche gilt für die höhersiedenden Heizöle aus der Braunkohlenentgasung und aus der Ölschieferentgasung.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß sämtliche aus der Steinkohlen-, Braunkohlen- und Ölschieferentgasung sowie verschiedene aus der Synthese auf der Basis Kohle gewonnene Heizöle miteinander in jedem Verhältnis mischbar sind. Hiermit hätten, abgesehen von einer Beschreibung der angewandten Untersuchungsverfahren, unsere Versuche als abgeschlossen betrachtet werden können; denn der ursprünglichen Notwendigkeit, die von uns als relativ bezeichnete Mischbarkeit des Steinkohlenschwelters und aller aus der Steinkohlenentgasung stammenden Heizöle kennenzulernen und zu begrenzen, konnte damit umfassend entsprochen werden. Dieses Ergebnis hatte auch insofern eine große praktische Bedeutung, als hiernach sämtliche Entgasungsheizöle ohne schädliche Folgen für den Verbraucher unbedenklich in allen Mischungsverhältnissen miteinander vermischt werden können. Es war also mit anderen Worten nicht etwa erforderlich, bestimmte Tanks und Kesselfeuerungen lediglich auf ein besonderes Heizöl, das unter Umständen in recht geringer Menge anfiel, vielleicht regional einzustellen und entsprechend andere Anlagen auf ein sonstiges nach einem abweichenden Verfahren gewonnenes Heizöl dieser Gruppe.

Mithin konnte auch hinsichtlich der Mischbarkeit der verschiedensten im Inland aus fossilen Brennstoffen durch Entgasung hergestellten Heizöle die von Dr. Müller schon vor Jahren vertretene Forderung, die inländische Ölbedarfsdeckung nicht auf einem einzigen, sondern auf einer größeren Anzahl von Verfahren aufzubauen, als richtig und durchführbar nachgewiesen werden. Eine der Menge nach selbst geringe Erzeugung von Heizölen kann innerhalb dieser Gruppe ohne jeden Nachteil gemischt und

abgesetzt werden. Auch für den Steinkohlenschwelter bot sich also die Möglichkeit, ohne jede Einschränkung als wohlfeiles Heizöl zur Entlastung des inländischen Heizölbedarfs eingesetzt zu werden.

In diesem Zusammenhang erschien es aufschlußreich, die Eigenschaften der innerhalb dieser Heizölgruppe möglichen Mischungen mit den Eigenschaften der jeweiligen Mischungskomponenten zu vergleichen. Hierbei konnte festgestellt werden, daß durch Mischung die Meßwerte der einzelnen Mischungspartner zusätzlich verbessert werden, d. h. daß z. B. die Viskosität, der Stockpunkt und die Satzfreiheit zum Teil weit günstiger liegen, als unter Berücksichtigung des jeweiligen Mischungsverhältnisses aus den entsprechenden Daten der Ausgangsöle von vornherein anzunehmen gewesen wäre.

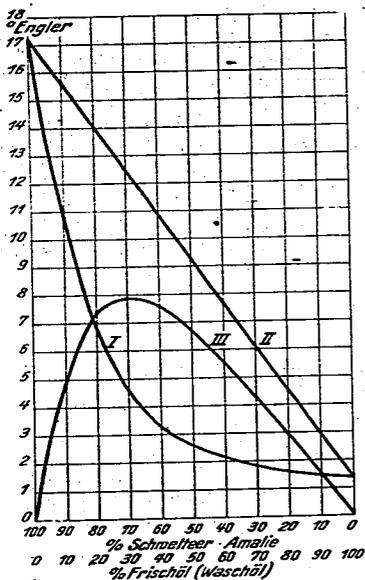
Zahlentafel 7. Viskositäten von Heizölmischungen.

Mischungsanteile		Viskosität		Unterschied der gefundenen und errechneten Viskosität °E/20° C
Schwelter %	Teeröl %	errechnet °E/20° C	gefunden °E/20° C	
100	0	—	17,23	0,00
90	10	15,64	10,82	4,82
80	20	14,66	6,71	7,35
70	30	12,47	4,60	7,87
60	40	10,89	3,34	7,55
50	50	9,30	2,60	6,70
40	60	7,72	2,13	5,59
30	70	6,13	1,84	4,29
20	80	4,55	1,63	2,92
10	90	2,96	1,49	1,47
0	100	—	1,38	0,00

Zahlentafel 8. Viskositäten von Heizölmischungen.

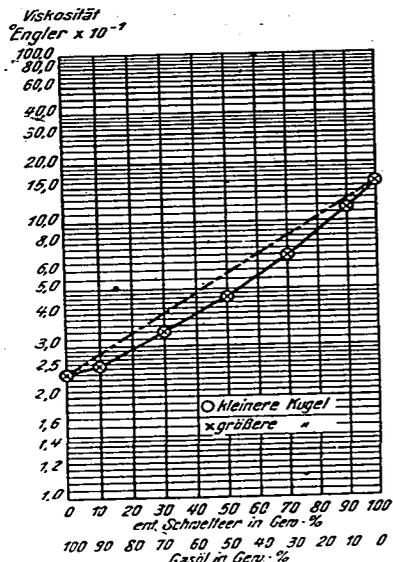
Mischungsanteile		Viskosität		Unterschied der gefundenen und errechneten Viskosität °E/20° C
Synthetisches Heizöl %	Teeröl %	errechnet °E/20° C	gefunden °E/20° C	
100	0	—	31,49	0,00
90	10	28,46	12,70	15,76
80	20	25,44	8,05	17,39
70	30	22,39	4,48	17,91
60	40	19,36	3,12	16,24
50	50	16,33	2,20	14,13
40	60	13,30	1,78	11,52
30	70	10,27	1,55	8,72
20	80	7,24	1,44	5,80
10	90	4,21	1,39	2,82
0	100	—	1,17	0,00

So zeigt sich z. B., daß die Viskositäten der Mischungen vielfach erheblich tiefer liegen als den Viskositäten der Mischungskomponenten unter Zugrundelegung ihres Mischungsverhältnisses entspricht. Diese Tatsache ist bekanntlich darauf zurückzuführen, daß die Viskositäten von Mischungen sich nicht additiv aus denen der Mischungskomponenten errechnen lassen. Vielmehr ergeben sie sich nach der von Ubbelohde und Wächter aufgestellten Viskositäts-Mischungs-Beziehung aus den Viskositäten der Mischungskomponenten, indem man diese über den Zahlen 0 und 100 eines doppellogarithmischen Koordinatensystems aufträgt. Die Viskositäten sämtlicher Mischungen sollen dann auf einer in diesem System geradlinigen Verbindung beider Punkte liegen, wobei sich natürlich eine gegenüber der arithmetischen Mittelung weitergehende zusätzliche Verringerung der Viskositäten der verschiedensten Mischungen zeigt. Allerdings ist nach wie vor die Voraussetzung zu machen, daß keine Ausflockung erfolgt. In den Zahlentafeln 7 und 8 und dem dazu gehörenden Kurvenblatt



I gemessene Mischungsviskositäten, II additiv errechnete Mischungsviskositäten, III Unterschied der gemessenen und errechneten Mischungsviskositäten.

Abb. 1. Einfluß der Verdünnung eines hochviskosen Öles mit einem niedrigviskosen Öl auf die Viskosität des Mischöles.



--- nach Ubbelohde-Walther errechnete Viskositäten.  
 — gemessene Viskositäten.

Abb. 2. Errechnete und gemessene Viskositäten einer Öl-mischung (entasphaltierter Schmelteer mit Gasöl, 50%).

(Abb. 1) sind die Viskositäten verschiedener Mischungsreihen und die dabei festgestellte überproportionale Erniedrigung der Mischungsviskositäten wiedergegeben.

Bemerkenswert ist die Feststellung, daß in vielen Fällen die Viskositäten von Mischungen aber noch tiefer liegen als der von Ubbelohde und Walther angegebenen Beziehung entspricht, wie aus Abb. 2 hervorgeht.

Mit dieser Erscheinung, die u. E. auf eine gegenseitige Lösung von kristalloiden und mikrokristallinen Ölbestandteilen zurückzuführen ist, mag es vielleicht zusammenhängen, daß durch Mischung verschiedener Öle deren Satzgehalte und Stockpunkte (Zahlentafel 9). Es würde auch hier zu weit führen, sämtliche durch unsere Versuche belegten Erscheinungsformen eines an sich gleichen Vorgangs zu erörtern. Als Beispiel sei lediglich erwähnt, daß z. B. der Heizflächenschwelter in der Lage ist, den durch Ausscheidung von Rohanthrazen bedingten Satzgehalt einiger höhersiedender Hochtemperaturteeröle wesentlich zu verbessern, wenn nicht ganz aufzuheben. Wie aus der Zahlentafel 10 hervorgeht, genügen hierfür schon verhältnismäßig geringe Zusätze. Es nimmt nicht wunder, daß sich diese Erscheinung vor allen Dingen bei der Abkühlung der betreffenden Gemische auf tiefere Temperaturen geltend macht. Dabei darf nicht unerwähnt bleiben, daß es sich bei dem zu diesen Versuchen verwendeten Hochtemperaturteeröl um ein Öl handelte, das zur Erläuterung der hier vorliegenden Verhältnisse zuvor in geeigneter Weise mit Rohanthrazen gesättigt worden war, während bekanntlich die bei der Hochtemperaturteerdestillation gewonnenen höhersiedenden Heizöle durch geeignete Maßnahmen von Rohanthrazen u. dgl. weitgehend befreit werden. Die gleiche Tatsache ist, veranlaßt durch unsere Versuchsergebnisse, an anderer Stelle praktisch bestätigt worden. Man hat hier für den Betrieb besonderer Kesselfeuerungen in der kälteren Jahreszeit die Zumischung von Heizflächenschwelter zu Hochtemperaturteerölen vorgesehen, um die bei tieferen Temperaturen sonst unter Umständen eintretende Ausscheidung von Rohanthrazen u. dgl. mit Sicherheit zu vermeiden.

Zahlentafel 9. Verbesserung des Stockpunktes von Ölen durch Mischung.

Mischung	Stockpunkt °C	Mischung	Stockpunkt °C	Mischung	Stockpunkt °C
Öl A <sub>1</sub>	+4	Öl A <sub>2</sub>	-8	Öl A <sub>3</sub>	-12
B	-28	B	-28	B	-28
C	-2	C	-2	C	-2
Mischung 1:1:1	-12	Mischung 1:1:1	-20	Mischung 1:1:1	-24
	(-9 <sup>1</sup> )		(-13 <sup>1</sup> )		(-14 <sup>1</sup> )

<sup>1</sup> Errechnete Stockpunkte.

Zahlentafel 10. Verbesserung des Satzgehaltes von Hochtemperaturteerölen durch Mischung.

Teeröl	Schwelter	Stockpunkt °C	Satzgehalt in % bei		
			+8°C, 3 <sup>h</sup> Abkühlung	0°C, 3 <sup>h</sup> Abkühlung	-4°C, 2 <sup>h</sup> Abkühlung
100	0	-13	—	1,02	4,00
33	67	-25	—	—	—
0	100	-23	—	—	—
100	0	—	+15°C, 60 <sup>h</sup>	+8°C, 20 <sup>h</sup>	+4°C, 48 <sup>h</sup>
			—	0,947	vollkommen erstarrt
33	17	—	—	0,910	etwa 4,5 %
50	50	—	—	0,918	etwa 1,5 %
0	100	—	—	—	—

Zusammenfassend ist festzustellen, daß eine Mischung dieser untereinander in allen Verhältnissen mischbaren Gruppe von vorwiegend aromatischen Heizölen nicht nur den Ausgleich ihrer für die Bedarfsdeckung unzureichenden

Mengen erleichtert, sondern daß sie auch Vorteile in der Einstellung bzw. in der zusätzlichen Verbesserung der Meßwerte der jeweiligen Mischungen mit sich bringt. Außerdem ist die Möglichkeit gegeben, bestimmte Meßwerte in einem jeweils gewollten Sinne zu beeinflussen. Die innerhalb dieser Gruppe festzustellende relative Mischbarkeit ist dabei keine zufällige, die von Fall zu Fall jeweils erneut ermittelt werden müßte, sondern sie besteht grundsätzlich, da sie auf der gleichartigen Konstitution dieser Öle beruht. Es darf zum Teil als eine praktische Auswertung unserer Versuchsergebnisse bezeichnet werden, daß nunmehr ein wesentlicher Teil dieser vorwiegend aromatischen Heizöle nicht mehr unvermischt, sondern in Mischung miteinander an die Verbraucher abgesetzt wird.

Zahlentafel 11. Erdölheizöle.

	Viskosität		Spez. Gewicht bei 20°C	Stockpunkt	Asphaltene	Freier Kohlenstoff	H <sub>2</sub>	Saurer Öle
	°E/20°C	°E/50°C						
Arubaöl . . . . .	—	15,88	0,990	—	11,73	—	—	—
Venezuela-Diesello . . . . .	2,10	—	0,886	—	7,80	—	13,39	—
Venezuelaöl . . . . .	—	48,51	0,976	—	7,80	—	—	—
Anglo-Rohöl . . . . .	—	29,18	0,958	—	4,50	—	11,71	—
DAPG-Heizöl . . . . .	2,20	1,40	0,869	-29	0,40	0,06	13,21	—
Ebanoöl . . . . .	2,30	—	0,924	-16	0,48	0,07	11,27	8,0
bis . . . . .	5,35	—	—	—	1,40	—	—	11,09
Olexöl . . . . .	—	—	—	-20	9,40	—	—	11,50
Pacura-Spezialöl . . . . .	—	—	0,894	—	—	—	—	11,50
Rhenaniaöl . . . . .	4300	190,00	0,983	-11	7,20	—	—	10,97

Wesentlich anders liegen jedoch die Verhältnisse bei den Erdölheizölen. Wie schon eine flüchtige Betrachtung der in der Zahlentafel 11 aufgeführten Erdölheizöle lehrt, handelt es sich hier im Gegensatz zu den aus der Kohlentgasung und zu den auf Basis Kohle durch Synthese gewonnenen Heizölen um Öle, die außerordentlich große Unterschiede in der Zusammensetzung und auch in der Konstitution zeigen. Diese Tatsache ist durch den unterschiedlichen Aufbau der Rohöle und durch die abweichende Herstellung der aus ihnen gewonnenen Heizöle zu erklären.

Schon bei den Quellölen unterscheidet man, je nach ihrer Konstitution, bekanntlich zwischen paraffinbasierten, asphaltbasierten und gemischtbasierten Ölen. Auf der anderen Seite können aus Erdölen sowohl Heizöle als Rückstand einer unter Normaldruck oder unter Vakuum durchgeführten Destillation, wie auch einer zur Erzielung optimaler Leichtölausbeuten durchgeführten Krackung erhalten werden. Aus all diesen Gründen ergibt sich die Möglichkeit einer sehr großen Abweichung nicht nur in der Zusammensetzung, sondern vor allem auch in der Konstitution der mannigfaltigen aus Erdöl gewonnenen Heizöle.

Zahlentafel 12. Mischung von Erdölheizölen.

Mischung	Hartasphaltausflockung %
Arubaheizöl + 400% Gasöl . . . . .	11,73
Venezuelaöl C + 400% Gasöl . . . . .	1,80
Anglo Rohöl + 400% Gasöl . . . . .	1,25

Zahlentafel 13. Mischung von Erdölheizölen.

Mischung	% Ausfällung bezogen auf Olex- bzw. Rhenaniaöl
Olexöl mit 400% DAPG-Heizöl . . . . .	etwa 6,0
Rhenaniaöl mit 400% DAPG-Heizöl . . . . .	etwa 4,0

Nach den Ergebnissen der Untersuchung der Entgasungsheizöle konnte man von vornherein annehmen, daß die Unterschiedlichkeit in der Konstitution der Erdölheizöle auch ihren Ausdruck in einer von der erst-

Zahlentafel 14. Mischbarkeit stark asphalthaltiger Erdölheizöle mit Heizölen aus der Entgasung fossiler Brennstoffe.

Mischung	Mischungsverhältnis	
Heizflächenschwelter + Rhenaniaöl . . . . .	1:1 1:5 1:10	frei von Ausscheidungen
entasphaltierter Schwelter + Rhenaniaöl . . . . .	1:1 1:5 1:10	
Heizflächenschwelter + Olexöl . . . . .	1:1 1:5 1:10	
entasphaltierter Schwelter + Olexöl . . . . .	1:1 1:5 1:10	

genannten Gruppe unterschiedlichen Mischbarkeit bzw. Nichtmischbarkeit finden würde. Diese auf Grund unserer früheren Versuche gezogene Schlußfolgerung konnte entgegen einer früher vielfach geäußerten Ansicht, daß die Erdölheizöle miteinander ohne Einschränkung mischbar seien, in der Tat durch geeignete Mischversuche voll und ganz bestätigt werden. So wurde z. B. nach der Zahlentafel 12 festgestellt, daß aus verschiedenen asphalthaltigen Erdölheizölen bei Zumischung der vierfachen Menge eines vielfach als Heizöl verwendeten Gasöls Ausflockungen bis zu fast 12% erfolgten. Das gleiche Ergebnis erhielt man bei einer zweiten Mischungsreihe verschiedener Erdölheizöle nach der Zahlentafel 13. Auf der anderen Seite ist es, wie die Zahlentafel 14 zeigt, möglich, die stark asphalthaltigen unter den Erdölheizölen, die außerdem sämtlich durch ein höheres spezifisches Gewicht gekennzeichnet sind, miteinander sowie mit den Entgasungsheizölen zu mischen. Es ist aber darauf hinzuweisen, daß bei diesen Heizölen der Umfang ihrer relativen Mischbarkeit stets von Fall zu Fall in zum Teil langwierigen Versuchen geprüft werden muß, was bekanntlich bei den Entgasungsheizölen nicht mehr erforderlich ist. Außerdem zeigen einige dieser Öle noch die Eigentümlichkeit, daß sie sich zum Teil gänzlich verschieden verhalten; sie können nämlich eine Ausflockung sowohl selbst erfahren als auch bei anderen Ölen hervorgerufen. Diese auf den ersten Blick widerspruchsvoll erscheinende Tatsache konnte erst durch Anwendung eines in Zusammenarbeit mit Asbach entwickelten neuartigen Verfahrens bestätigt werden, über das demnächst an anderer Stelle berichtet wird. Es sei hier nur kurz erwähnt, daß es mit Hilfe dieses Verfahrens möglich ist, innerhalb kurzer Zeit eine beginnende oder eine bereits eingetretene Inhomogenisierung von Ölmischungen nachzuweisen.

Angesichts der Zielsetzung unserer Arbeiten war es von großem Wert zu hören, daß man gleiche Erfahrungen auch hier im Betrieb von Kesselfeuerungen gemacht hat, in denen aus besonderen Gründen vorwiegend Erdölheizöle verfeuert werden. Die durch unsere Versuchsergebnisse festgestellte Tatsache, daß im Gegensatz zu der Gruppe der sogenannten Entgasungsheizöle die Erdölheizöle generell keine relative Mischbarkeit untereinander besitzen, verdient jedenfalls besonders hervorgehoben zu werden, um so mehr, als bei dem Beginn der Planungen zur vermehrten Herstellung inländischer Heizöle unter der Annahme, die Erdölheizöle seien unbeschränkt untereinander mischbar, verschiedentlich die Ansicht vertreten wurde, daß die Entgasungsheizöle mit sämtlichen Erdölheizölen mischbar wären. Auf Grund unserer Versuchsergebnisse hat sich nunmehr doch wohl die Erkenntnis durchgesetzt, daß diese Auffassung mit den tatsächlichen Verhältnissen nicht mehr in Einklang zu bringen ist. Dieses Ergebnis hat uns, wenn auch nur mittelbar, darin bestärkt, daß mit der für den Steinkohlenschwelter und die anderen vorwiegend aroma-

tischen Öle nachgewiesenen relativen Mischbarkeit ihre praktische Verwendungsmöglichkeit umfassend geklärt werden konnte.

Als Überleitung zu einer Betrachtung der absoluten Mischbarkeit ist es angebracht, die für die Ausflockung aus nicht miteinander mischbaren Heizölmischungen hauptsächlich maßgeblichen Gesetzmäßigkeiten kurz zu beleuchten. Hierbei fällt zunächst auf, daß die Ausflockung bei zwei nicht miteinander mischbaren Ölen nicht in jedem Mischungsverhältnis eintritt. Vielmehr sind auch solche Ölsysteme innerhalb eines gewissen, von Fall zu Fall wechselnden Bereiches mischbar. Erst innerhalb bestimmter Mischungsverhältnisse, die als Mischungslücke bezeichnet werden, treten Ausflockungen als Ausdruck eines Vorganges von zum Teil unterschiedlicher Zeitdauer auf.

Zahlentafel 15. Ausflockung von freiem Kohlenstoff durch Zugabe von Benzol.

Heizflächenschwelteer		Spülgasschwelteer		Heizöl B	
Verhältnis Öl zu Benzol	ausgeflockter freier Kohlenstoff %	Verhältnis Öl zu Benzol	ausgeflockter freier Kohlenstoff %	Verhältnis Öl zu Benzol	ausgeflockter freier Kohlenstoff %
1 : 3	1,15	1 : 3	3,8	1 : 3	5,2
1 : 5	1,28	1 : 5	3,1	1 : 5	5,7
1 : 10	1,20	1 : 10	4,3	1 : 10	5,9
1 : 20	1,26	1 : 20	4,4	1 : 20	6,3

Sofern eine der Mischungskomponenten außer den Hartasphalten noch sogenannten freien Kohlenstoff enthält, läßt sich dieser im allgemeinen schon durch Zugabe von Ölen einer höheren Oberflächenspannung ausflocken, als sie unter sonst gleichen Verhältnissen zur Ausflockung der Hartasphalte erforderlich ist. So würde z. B. bei Schwelteeren die Zugabe größerer Mengen an Benzol mit einer Oberflächenspannung von 28 dyn/cm für diesen Zweck genügen (Zahlentafel 15). Das gleiche gilt sinngemäß für alle Öle, die freien Kohlenstoff enthalten. Es ist freilich darauf hinzuweisen, daß ein solcher Zusatz aus verschiedenen Gründen praktisch niemals in Betracht kommen kann.

Da für die Ausflockung der Hartasphalte dagegen ein ausreichender Zusatz von Ölen mit noch niedrigerer Oberflächenspannung erforderlich ist, ergibt sich, daß dann der in den betreffenden Ölen enthaltene freie Kohlenstoff mit ausgeflockt worden ist. Das gilt auch für den häufig eintretenden Fall, daß die Hartasphalte nur zu einem Teil ausgeflockt werden. Bemerkt sei, daß diese Verhältnisse in einer besonderen Arbeit gemeinsam mit Dr. Porsch bei der Untersuchung von Pechextrakten eingehend geprüft wurden, worüber demnächst an anderer Stelle eingehend berichtet wird.

Wir haben diesen Vorgang der Ausflockung schon vor Jahren an verschiedenen miteinander nicht mischbaren Systemen dadurch nachgeprüft, daß wir die Mischungslücke so gut, als es nach den damals bekannten Untersuchungsverfahren möglich war, festlegten. Für das System Schwelteer-Dieselöl ergibt sich z. B., daß bis zu einem Zusatz von etwa 40 Teilen Dieselöl zu 60 Teilen Schwelteer keinerlei Ausflockung stattfindet. Dann allerdings folgt nach einem Bereich von suspendierten Asphaltausflockungen, deren Sedimentationsgeschwindigkeit klein ist, ein Gebiet der Fällung. Es handelt sich hier um Ausflockungen, deren Sedimentationsgeschwindigkeit so groß ist, daß sie sich innerhalb der jeweils angewandten Beobachtungszeit am Boden oder an der Wandung absetzen. Wie Abb. 3 zeigt, nehmen erwartungsgemäß die Ausflockungen, bezogen auf das Gewicht der Mischungen (von jeweils 100 cm<sup>3</sup>), mit weiter ansteigendem Zusatz des Fällungsmittels zunächst zu, um dann wieder abzusinken. Abb. 4 läßt erkennen, daß das Absinken der Ausfällungen in g oder in % bezogen auf die Mischung nur scheinbar ist. Bezieht man sie nämlich in % auf das asphalthaltige Öl, so ist ein fast ununterbrochener Anstieg mit wachsen-

dem Zusatz des ausflockend wirkenden Mittels festzustellen. Erst gegen Ende, d. h. bei fast 100 % Gehalt der Mischung an ausflockend wirkenden Ölen, sinkt die Hartasphaltausfällung infolge Schwierigkeiten der Beobachtung bzw. der quantitativen Bestimmung wieder ab. Dies wird letzten Endes verursacht durch eine derart feine Verteilung der hier auftretenden Ausflockungen, daß sich an das vorhergehende Gebiet der Fällung wiederum ein Gebiet der Dispergierung anschließt. Die gleichen Feststellungen konnten bei anderen Systemen gemacht werden. Auch diese Tatsachen lassen sich durch die eingangs erwähnten im Schrifttum enthaltenen Erkenntnisse erklären.

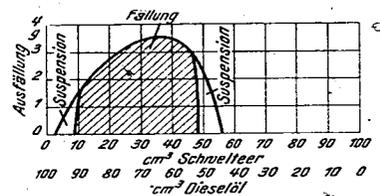


Abb. 3.

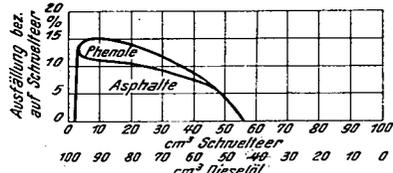


Abb. 4.

Abb. 3 und 4. Ausfällungen im System Schwelteer-Dieselöl.

Man ersieht also daraus, daß eine absolute Mischbarkeit nur bei Heizölpartnern bestehen kann, die gänzlich frei von Hartasphalt und von freiem Kohlenstoff sind. Es würde gewiß der Erreichung eines Idealzustandes gleichkommen, wenn es unter Beachtung wirtschaftlicher und betrieblicher Fragen gelingen würde, ausschließlich derartige Öle für die Heizölversorgung überall in ausreichenden Mengen zur Verfügung zu stellen. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, daß absolut mischbare, d. h. vollkommen asphaltfreie Öle, sofern sie vorwiegend aromatisch konstituiert sind, vor absolut mischbaren aliphatischen Ölen einen großen Vorzug besitzen. Dieser besteht letzten Endes darin, daß, wie eingangs ausgeführt, die aromatischen Öle gegenüber aliphatischen Ölen gleicher Siedelage eine erheblich höhere Oberflächenspannung besitzen. Diese würde sich praktisch darin auswirken, daß absolut asphaltfreie aromatische Öle weder bei Zusatz irgendeines beliebigen anderen Oles eine Asphaltausfällung selbst erleiden, noch aber, und dies im Gegensatz zu den aliphatischen Ölen, eine Asphaltausfällung bei anderen Ölen hervorrufen können, eine Tatsache, auf die noch näher eingegangen wird.

Es wurde nun zunächst versucht, die bei Zumischung ausflockend wirkender Öle eintretende Ausflockung durch Zusatz von geeigneten Stoffen zu unterbinden. Man prüfte hierfür eine sehr große Anzahl der verschiedensten Verbindungen und stellte fest, daß von ihnen lediglich gewisse Körper wirksam sind. Die erforderlichen Zusätze sind aber in vielen Fällen derart groß, daß eine praktische Auswertung der Erkenntnisse angesichts des hohen Preises und der geringen verfügbaren Mengen der genannten Stoffe nicht immer möglich erscheint.

Bei diesen Stoffen ist entweder die hohe Oberflächenspannung oder die Fähigkeit, frisch ausgeflockte Hartasphalte zu emulgieren, nutzbar. Die zweite Möglichkeit ist

durch Versuche, die schon vor Jahren Dr. Borchers durchgeführt hat, eingehend nachgeprüft wurden. Man ging dabei von dem Gedanken aus, durch Zusätze geeigneter Art die ausgeflockten Hartasphalte als eine der Fließkohle ähnliche Emulsion in der Schwelbe zu halten. Es gelang hier aber nicht, eine vollkommen befriedigende Lösung zu finden, sei es, daß die Emulsion nicht genügend beständig war, sei es, daß ihre Viskosität zu beträchtlich anstieg, oder aber, daß die erforderlichen Zusätze zu teuer waren.

In diesem Zusammenhang wurden noch andere Möglichkeiten geprüft, jedoch sind die den asphalthaltigen Ölen im ungünstigsten Fall, d. h. bei Beimischung sehr großer Mengen asphaltfällender Stoffe, zu machenden Zusätze so groß, daß die praktische Anwendung dieses Verfahrens, auf das hier nicht eingegangen werden kann, dadurch zum mindesten erschwert bzw. verteuert wird.

Immerhin haben diese aufschlußreichen Versuche nachgewiesen, daß es aus Gründen der Wirtschaftlichkeit nicht möglich ist, eine Ausflockung aus asphalthaltigen Ölen für alle Mischungsverhältnisse, d. h. vor allem für den Fall des Zusatzes sehr großer Mengen an asphaltfällenden Mitteln, zu verhindern. Dagegen ist es wohl angängig, unter Umständen wohl auch wirtschaftlich, für bestimmte, zahlenmäßig festliegende nicht mischbare Mischungen die unangenehmen betrieblichen Wirkungen einer hierbei auftretenden Ausflockung wieder rückgängig zu machen. Dieser Weg dürfte wirtschaftlich dann in Betracht kommen, wenn es sich um geringere Zusätze von asphaltfällenden Mitteln handelt. Wir würden es aber trotz des aus wirtschaftlichen Gründen beschränkten Erfolges unserer auf die Erreichung dieses Endzieles abgestellten Arbeiten für verdienstvoll halten, wenn sie an anderer Stelle fortgesetzt würden, denn ein geeignetes Zusatzmittel könnte den Heizölen scheinbar oder in Wirklichkeit eine absolute Mischbarkeit verleihen, die alle Zufälligkeiten einer Ausflockung bei Zusatz von Ölen mit niedrigeren Oberflächenspannungen von vornherein ausschaltet. Man hätte sich also auf diesem Gebiet von der reinen Empirie freigemacht.

Zahlentafel 16. Gewinnung von absolut mischbaren Ölen aus Steinkohlenschwelteer (Heizflächenteer) durch Kaltaufarbeitung.

	Ausgangsgöl	Endöl
Viskosität °C/20° C . . . . .	15,50	1,70
Spez. Gewicht bei 20° C . . . . .	1,047	0,986
Stockpunkt °C . . . . .	- 13	- 32
Gehalt an Hartasphalten . . . %	16,56	0,12
Ausbringen an asphaltfreien Ölen durch Kaltaufarbeitung . . %		76,50
durch Destillation . . . %		etwa 65

Nach Abschluß dieser Versuche, die immerhin die grundsätzliche Möglichkeit einer Verhinderung der Asphaltausflockung aufgezeigt haben, wurde noch auf einem anderen Weg versucht, das gleiche Ziel zu erreichen. Man konnte dabei auf die Ergebnisse früherer Versuche zur Herstellung sogenannter Teergasöle aus Steinkohlenteeren und -teerölen durch Behandlung mit vorzugsweise mittelsiedenden aliphatischen Ölen, über die Dr. Moehrlé früher berichtet hat, zurückgreifen. Auch hier wurde aus den eingangs erwähnten Gründen von Heizflächenschwelteer ausgegangen, wobei es gelang, ein so gut wie asphaltfreies Heizöl zu erhalten. Hierbei konnte noch festgestellt werden, daß nach diesem Verfahren wesentlich höhere Ausbeuten an asphaltfreien Ölen erhalten werden als bei Anwendung von Destillationsverfahren. Die Daten des Ausgangsschwelteeres und des durch Entasphaltierung gewonnenen absolut mischbaren Heizöles sind in

1 Moehrlé, Techn. Mitt. Krupp 5 (1937) S. 38.

der Zahlentafel 16 zusammengestellt. Ähnliche Versuche wurden mit Spülgasschwelteeren durchgeführt, bei denen man allerdings etwas höhere Asphaltgehalte im Endöl feststellte. Eine eingehende Prüfung der durch Entasphaltierung erhaltenen asphaltfreien Öle unter Anwendung des kurz erwähnten neuartigen Untersuchungsverfahrens bestätigte die absolute Mischbarkeit dieser Öle. Sie bieten jedoch auf Grund ihrer aromatischen Konstitution ebenso wie einige durch Synthese aus Kohle gewonnene Heizöle vor den entsprechenden aliphatischen Ölen den großen Vorteil, daß sie infolge ihrer sehr hohen Oberflächenspannung keine Asphaltausfällung bei anderen Ölen hervorrufen. Ferner vermögen sie, bei Zusatz zu einem nicht mischbaren System von zwei Ölen, wie z. B. dem System Schwelteer-Dieselloil, die Mischungslücke dieses Systems mehr oder weniger zu höheren anteilmäßigen Zusätzen an Dieselloil zu verschieben. Somit ergibt sich, daß diese Öle als Lösungsvermittler zwar nicht der Ursache, aber dem Erfolg nach — da es sich hier ja nicht um echte Lösungen handelt — äußerst wirksam sind. Es verdient hervorgehoben zu werden, daß diese Eigenschaft, die grundsätzlich allen asphaltfreien und auch asphaltarmen aromatischen Ölen eigen ist, bisher noch nicht ihren Ausdruck in einer entsprechenden Bewertung dieser Öle gefunden hat. Auf der andern Seite wird dadurch bestätigt, daß entgegen einer früher vielfach geäußerten Ansicht die aromatischen Heizöle Vorzüge mancher Art gegenüber den aliphatischen Heizölen aufweisen.

Für die Möglichkeiten der Verwendung von Steinkohlenschwelteer war hierbei besonders wichtig der Nachweis, daß absolut asphaltfreie Heizöle aus diesem Schwelteer zu praktisch gleichen Preisen hergestellt werden können, wie bei den durch Synthese gewonnenen Ölen. Freilich ist eine gewisse Verminderung ihrer Menge nicht zu umgehen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß sämtliche vorwiegend aromatisch-konstituierten Öle untereinander in jedem Verhältnis mischbar sind, ohne daß sich Unterschiede in der Höhe des Hartasphaltgehaltes irgendwie nachteilig auswirken. Diese Mischbarkeit ist keine zufällige, sondern eine grundsätzliche, und bedarf für die im Inland erzeugten Öle keiner jeweils erneuten Feststellung. Im Gegensatz zu den bei den Erdölheizölen vorliegenden Verhältnissen empfiehlt es sich daher, wie es im gewissen Umfang bereits geschehen ist, die vorwiegend aromatisch konstituierten Heizöle miteinander zu vermischen, wobei außerdem die Vorteile einer zusätzlichen Verbesserung ihrer Meßwerte erzielt werden. Diese Maßnahmen ermöglichen es, unter Schonung der Kohlenvorräte untertage zu erheblichen Mengen an Heizölen für die inländische Versorgung zu wohlfeilen Preisen zur Verfügung stellen, wobei auf dem Sektor Steinkohle innerhalb des durch die Verwendungsmöglichkeit des Schwelkokes gegebenen Rahmens, die Steinkohlenschwelung vor allem berufen ist, die Heizölherzeugung zu vergrößern. Die Mischbarkeit von vorwiegend aromatischen asphalthaltigen Heizölen mit aliphatischen Heizölen läßt sich durch Zusatz von Mitteln erreichen, die eine Wiederauflösung von Ausflockungen bewirken, wenngleich diese Zusätze in vielen Fällen nicht angängig und unwirtschaftlich sein werden. Darüber hinaus besteht jedoch grundsätzlich die Möglichkeit, asphalthaltige aromatische Öle in geeigneter Weise zu entasphaltieren, wobei man Universalöle erhält, die vor den asphaltfreien aliphatischen Ölen den Vorzug eines Lösungsvermittlers genießen.

Ich möchte meine Ausführungen nicht schließen, ohne zunächst Dr. Müller für die tatkräftige Unterstützung der hier berichteten Gemeinschaftsarbeit verbindlichst zu danken und ohne gleichzeitig meinen Mitarbeitern Dr. Borchers, Asbach, Dr. Stinzenhöfer und Dr. Porsch auch an dieser Stelle meinen besten Dank für ihre eifrige Mitarbeit auszusprechen.