

ADDRESS NAVY DEPARTMENT,  
BUREAU OF SHIPS

Section 341

REFER TO FILE NO.

QC/NTME(341)

**NAVY DEPARTMENT**

BUREAU OF SHIPS

WASHINGTON 25, D. C.



**Subj: Microfilm of U.S. Naval Technical Mission In Europe Reports**

1. During the course of its field trips to examine German synthetic oil plants and to interrogate German technical personnel, the members of the Oil Team of the U.S. Naval Technical Mission in Europe prepared a number of "Letter Reports" and "Technical Reports". There is presented in the following film a complete set of the reports dealing with fuels and lubricants.

2. These reports have been arranged in numerical sequence, all the Letter Reports appearing as the first group and the Technical Reports as the second. A complete index to the film appears following this page. The numbers appearing before the report numbers as the left hand column will also be found in large letters below the pages of the appropriate reports.

3. It will be noted that certain of the reports refer to an appendix. When such additional material does not appear following the pages of the report, it will be found in a separate reel which bears the same title as does the report to which it pertains.

4. In addition to the reports and the documents which appear in the appendices, other miscellaneous documents, possibly of equal technical value, were obtained and saved for more detailed examination and study. These documents have also been microfilmed and appear titled "Miscellaneous German Technical Documents".

5. The Bureau of Ships, Research and Standards Branch, would appreciate receiving, for its technical files, a copy of any translations made of the German originals incorporated in these films, or of any evaluations, which are made of the data here presented. This latter information, if desired, will be maintained in a confidential status.

*T. A. Solberg*  
T. A. SOLBERG  
Rear Admiral, USN

FROM BUREAU OF SHIPS, NAVY DEPARTMENT, WASHINGTON 25, D. C.

Start with #3

80001

Naval Technical Mission in Europe

Letter Reports  
on  
Fuels and Lubricants

<u>Letter Report Number</u>	<u>Title</u>
4-45	German Fuels, Lubricants, and Related Synthetics.
119-45	Lubricant Additive for Decreasing the Time for Gasoline Engine Break-in Periods.
123-45	The Preparation of Tetrahydrofuran Polymers as a Synthetic Lubricant for Metals.
131-45	Tables on Special Diesel Fuel Cuts.
137-45	Lurgi Mahltrocknung Process (Pulvo-Drying).
150-45	Graphite Oxide as a Fuel or Fuel Additive.

4

80002

## Naval Technical Mission in Europe

Technical Reports  
on  
Fuels and Lubricants

Technical Report Number	Title
87-45	The Wessling Synthetic Fuel Plant.
105-45	The Production of Tetrahydrofuran Intermediates.
106-45	The Preparation of Formamide as an Intermediate for Acrylonitril Production and Acrylonitril from Acetylene.
107-45	Synthetic Lubricating Oils.
108-45	Synthesis of Acetone.
110-45	Wartime Research on Synthetic Fuels by the Kaiser Wilhelm Institut fur Kohlenforschung.
111-45	Preparation of "Alkazid" M and DIK
115-45	The Arc Process for Acetylene Production.
145-45	The Manufacture of Aviation Gasoline in Germany.
146-45	The Manufacture and Application of Lubricants in Germany.
147-45	Internal Combustion Engines (Use of a chemical as ignition agent)
187-45	German Diesel Fuels
217-45	The Production of Synthetic Fuels by the Hydrogenation of Solid and Liquid Carbonaceous Materials.
234-45	Use of Graphite Oxide as a Fuel or Fuel Additive.

5

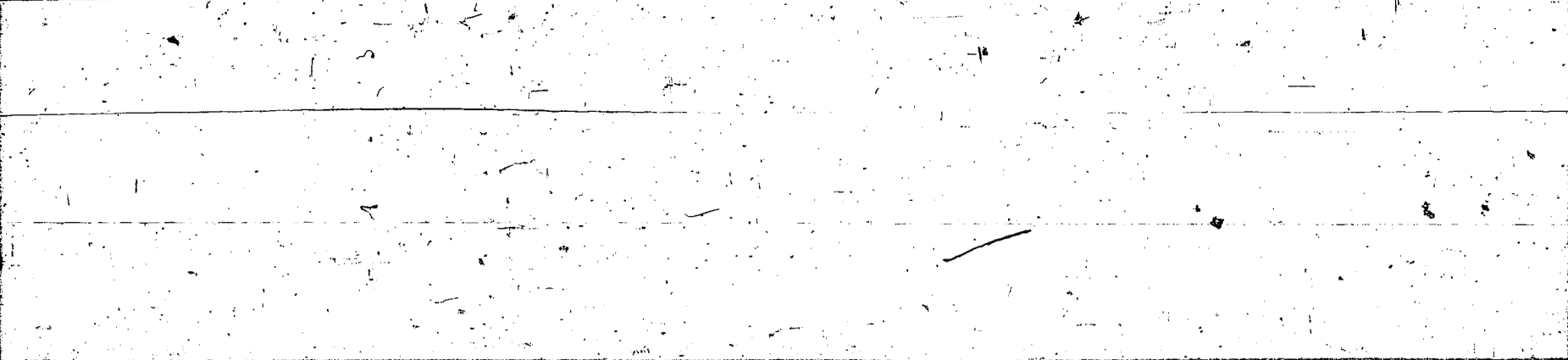
Technical Report  
Number.

Title

235-45	The Preparation of Tetrahydrofuran Polymers as a Synthetic Lubricant for Metals.
248-45	The Synthesis of Hydrocarbons and Chemicals from CO and H <sub>2</sub>
280-45	Synthetic Coatings for Gasoline Tanks
281-45	The Production of Monomeric Vinyl Acetate in Germany.
333-45	German Naval Fuel Oil.
388-45	Additive for Lubricating Oil.
556-45	Methane Cracking By Partial Combustion with Oxygen or Air in Germany.
----45	Synthesis Gas Purification Processes in Germany

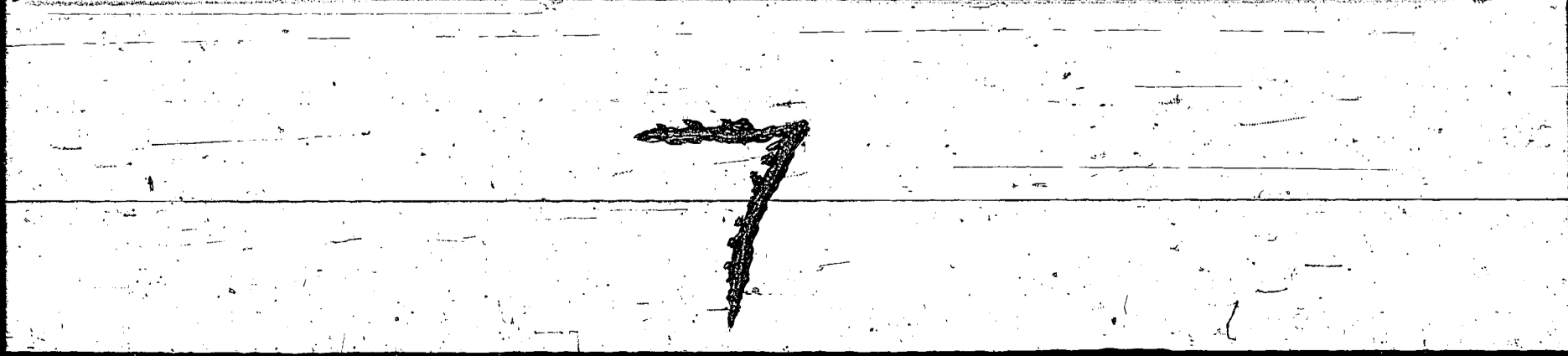






CODE 341 - FILE COPY

DECLASSIFIED BY  
CNO ltr. Op-23-PT  
Serial no. 327P23  
dated 22 October 1945



UNITED STATES NAVAL TECHNICAL MISSION  
IN EUROPE

80004

FILE: 377-2(22/70)

FLEET POST OFFICE,  
NEW YORK, N. Y.

Serial: 0134

*Classified by: Serial 327023  
dated 22 October 1945*

19 APR 1945

**From:** Chief, U. S. Naval Technical Mission in Europe.  
**To:** Chief of Naval Operations (OP-16-PT).  
**Subject:** Letter Report Number 4-45.  
**Enclosure:** (A) Letter Report on German Fuels, Lubricants,  
and Related Synthetics Based on Information  
Obtained from I. G. Farbenindustrie, Ludwigshafen-Oppau and Heidelberg.

1. A letter report summarizing the information obtained from I. G. Farbenindustrie, Ludwigshafen-Oppau and Heidelberg is forwarded herewith, enclosure (A). This report is not complete but contains some data on the following subjects:

- 0128285
- (a) Aviation Gasoline.
  - (b) Synthesis of Isoparaffins for Aviation Gasoline.
  - (c) Lubricating Oils.
  - (d) Jet Propulsion and Rocket Fuels.
  - (e) Fischer-Tropsch Synthesis.
  - (f) Nitrous Oxide in Aircraft Engines.
  - (g) Diesel Fuels.

2. Experience gained in the exploitation of targets in the Vöseling and Ludwigshafen areas indicates that little time need be spent in looking at oil refinery equipment. These plants have been so thoroughly bombed that it is impossible to obtain useful information from inspection of operating units. Interrogation of personnel and examination of documents, however, are supplying the information desired on German oil technology. It is interesting to note that the Germans have made an effort to evacuate or hide important documents, but that qualified interrogators have been able to locate many such hiding places.

U.S. NAVAL TECHNICAL MISSION IN EUROPE  
File: 337-3(98/Ka) c/o FLEET POST OFFICE, NEW YORK, NY

Serial: 0134

80005

19 APR 1945

~~CONFIDENTIAL~~  
Subject: Letter Report Number 4-45.

3. Two small samples are being sent to the U. S. Naval Experimental Station, Annapolis, Maryland, (Attn: Lieut. H. V. HUFF), as follows:

- (a) Consignment Tag No. 0885 - Diesel fuel used by Motoren Werke Mannheim for running-in Diesel engines.
- (b) Consignment Tag No. 0886 - Diesel lubricating oil used by Motoren Werke Mannheim for running-in Diesel engines.

4. It is understood that the above Diesel fuel is not similar to that used in U-boats, but that the lubricating oil is the same.

H. A. SCHRADER

0428285

DISTRIBUTION To:  
BuShips (Code 330a)  
USSTAF (Attn: Lt. Col. H. C. BARR, Director  
of Intelligence, Technical Division, APO #633).

(2)  
7

9

~~80006~~  
80006

**Letter Report on German Fuels, Lubricants, and Related Synthetics.**

**(Based on Information from I.G. Farbenindustrie at Ludwigshafen-  
Oppau and Heidelberg)**

A brief report is attached covering information obtained from a visit to the I.G. plant at Ludwigshafen-Oppau and offices in Heidelberg. This is intended to be a progress report only, since information on many of these subjects will be expanded and clarified as more observations are made. Also, because of the urgency of continuing immediately with further field trips, detailed information on processes and some other subjects considered to be of less urgency will not be reported until later.

0428285

10

~~80007~~

80007

CONTENTS AND INDEX

- I Aviation Gasoline
- II Synthesis of Iso paraffins for aviation gasoline
- III Lubricating oils
- IV Jet propulsion and rocket fuels
- V Fischer - Tropach Synthesis
- VI Nitrous oxide in aircraft engines
- VII Diesel fuels.

0428285

4

**CONFIDENTIAL**

86008

Interim Report on German Fuels, Lubricants and Related Synthetics

## I. Aviation Gasoline

The highest quality German aviation gasoline in production at any time during the war consisted only of a mixture of selected base stocks, alkylate or hydrogenated octylenes, and lead. Many additives, such as synthetic aromatic ethers and anilines were tested and considerable information is available on this research. However, no large scale use of any of these additives has been practiced.

The aviation base stocks used were essentially two in number, one a fraction of about 320°F end point obtained directly from the hydrogenation of coal or coal tar, and the other an aromatic aviation fraction of the same boiling range produced by a process similar to hydroforming. This hydroforming process (known as DHD) produces a gasoline containing about 50% aromatics.

The green German aviation fuel, corresponding most nearly to our "one hundred octane" grade, consists of about 15% iso-octane (2,2,4 trimethyl pentane quality) and 85% DHD gasoline. This blend contains a maximum of 4% aromatics. Higher aromatic contents were tested, but were found to cause valve deposits. The TEL content is 0.12% by volume (4.3 cc/gal).

The blue German aviation fuel, corresponding most nearly to our "91 octane" grade, consists solely of a coal or coal tar hydrogenation gasoline plus 0.1% volume of TEL. Its aromatic content is 10 - 15%.

Aviation fuels are rated primarily by a full performance curve over the range of fuel-air mixtures used in practice. A test which compares with our 3-C measurement is apparently also made but exact specifications have not yet been learned. No evidence was found concerning new types of inhibitors or other materials that could be used to improve the quality of U.S. aviation gasoline production.

## II. Synthesis of Iso-Paraffins for Aviation Gasoline

For the manufacture of iso-paraffinic aviation gasoline components, Germany has employed several processes well known in America. Butylenes, produced either by isobutyl alcohol dehydration or by catalytic dehydrogenation of butane, are both alkylated and polymerized to octylenes, that are then hydrogenated to iso octanes.

86008

5





80007

80009

Of particular interest at the moment is the German research information on the synthesis of triptane and "Peroptan". The Ludwigshafen research group have been working intensely during the past two or more years on the synthesis, via chlorination, of the highest quality isoparaffins. They have prepared test quantities of triptane by a Grignard synthesis. They have also manufactured triptane, as a measure of success, by the combination of isobutane and 2-chloropropane. The process has been fairly well worked out and I.G. has prepared to propose a plant design to the government. A similar procedure is used to manufacture "Peroptan" from isobutane and isobutyl chloride. "Peroptan" is a 176-266°F boiling range product which apparently contains 2,2,3-trimethylpentane in appreciable amounts.

The intermediate chlorides for these processes are prepared by adding Cl<sub>2</sub> to propane or isobutane in the presence of AlCl<sub>3</sub> and ultra violet light. With isobutane, the yield is said to be essentially pure 2-methyl-2-chloropropane, with propane, roughly equal quantities of 1-chloropropane and 2-chloropropane were obtained. The chlorides are reacted with isobutane, also in the presence of AlCl<sub>3</sub> and ultra violet light, employing an 8 to 1 ratio of isobutane to chloride.

These chlorination processes were never brought to plant scale employment because of the disruption by bombing of their research and other facilities. It also appears certain at this time that no plants ever were built in Germany for the synthesis of isoparaffins utilizing technology with which we are not acquainted.

III. Lubricating Oils

Relatively little has been learned at Ludwigshafen about German lubricating oils, as they were not being manufactured at this place. A polyisobutylene known as "Oppanol" and similar to our "Paratone" is manufactured by I.G. It is used in limited amounts in some German motor oils, but I.G. themselves do not use it because of ring-sticking problems arising from its inclusion. It was tested as an ingredient of motor oil for their Army vehicles, but was not used because of poor consumption characteristics. Parafflow, a pour point depressant, is manufactured by the Germans by combining naphthalene with chlorinated paraffins. This product and its method of manufacture are already well known in America (Dow Chemical Co.).

There is evidence that the Germans are acquainted with the manufacture of synthetic lubricants containing high percentages of oxygen. For example, a patent disclosure has been found of a process for producing synthetic oil by polymerizing two mols of "polybutylene" glycol, one mol of methyl adipic acid, and one mol of isohexyl carboxylic acid.

9428285

6

Another document just found describes the manufacture of a polymer of tetrahydrofuran. (Tetrahydrofuran is manufactured by first combining acetylene, formaldehyde and hydrogen to 1,4 butanediol, and reacting this material over phosphoric acid to form tetrahydrofuran. Details of these reactions have already been obtained).

Polymers of ethylene have been made at Ludwigshafen and subjected to extensive motor tests. They were found to have a superior resistance to ring sticking, both alone and in mixture with other oils. Many other polymers, such as those from propylene, were tested, but none others were of interest. The bulk volume of German lubricating oils comes from three sources:

- (a) Crude oil.
- (b) Polymerization of olefins obtained from cracking of paraffin wax.
- (c) Coal tar hydrogenation.

The production of lubricating oils by coal tar hydrogenation involves a new technique in hydrogenation. Whereas the common method of processing coal tar is a two stage hydrogenation, first a saturation and then a splitting step producing gasoline, the new so-called TH process is a one stage operation over a new catalyst and produces primarily Diesel fuel and lubricating oils. Many of the details of this process have been learned.

550 atm  
according to  
TIC

With respect to lubricating oil quality, a number of interesting things were learned. The I.G. laboratory at Ungstein was equipped with a one cylinder (full scale) engine that was used for testing aircraft oils for ring sticking. The engine was operated under the following conditions:

RPM	1900	
Inlet Air Temperature	104°F	
Cylinder Head Temperature	500°F	
Compression Ratio	7.5/1	
BEP	57	0428285
Inlet Oil Temperature	212°F	
Outlet Oil Temperature	220°F	

In this test engine and under the above conditions a Pennsylvania oil will prevent ring sticking for only 8 hours and Valvol for 5 hours. In contrast, the synthetic oils being produced at Leuna (a target not yet available) will permit operation for 25 hours. The Leuna oil is now reserved exclusively for use in aircraft and some tanks.

It was stated that the Leuna aircraft oil contains a phosphorus oxidation inhibitor, but does not contain anti-ring-sticking or bearing corrosion inhibitors. An effort will be made to obtain more exact information on this process and its products when the Leuna plant becomes available for inspection.

~~SECRET~~

Cold starting difficulties in German aircraft engines have been overcome by diluting a portion of the lubricating oil with gasoline in a manner similar to the scheme tested at Wright Field.

#### IV. Jet Propulsion and Rocket Fuels

##### (a) Hydrogen Peroxide (T-Stoffe) Ronal, Ceprol, Permalin

It is understood, that this subject will be covered in detail by a report now in preparation by Ensign R. Coraley. The item is however listed here, because a substantial amount of time and work has been spent by other members of this team to insure complete coverage. Complete information regarding the production, use, specifications and testing of 80% -  $H_2O_2$  was obtained.

##### (b) Rocket Fuels (R-Stoffe)

Testing procedures and specifications of rocket fuels were investigated:

Location: Ungstein 1 mile north of Bad Duerkheim.  
Personnel: Dr. Penzig, head of laboratory  
Dr. Worliczek )  
Dr. Dierech )  
Dr. Mitschmann) Assistant research personnel.  
Dr. Halder )

The laboratory is one of several emergency installations equipped by I.G. when air attacks made work in Ludwigshafen impossible. The subjects covered included (in addition to regular aviation gasoline, lubricant, jet fuel, etc) the evaluation of rocket fuels. ("H-Stoffe").

The following properties of "hypergolic systems" were checked.

- (1) Ignition delay.
- (2) Raylength.
- (3) Press. vs time diaphragm.

0428285

The term "hypergolic system" is used to describe a system composed of a fuel and an  $O_2$  - Carrier which react immediately upon contact of each other. In the "monergolic system" the fuel and  $O_2$  - Carrier are combined in the same substance like  $H_2O_2$ .

Apparently most of the work is in it's initial stage but attempts were being made to develop methods of testing R-fuels in a laboratory scale and to correlate results with commercial operation. Reports covering the work done in Ungstein on rocket fuels were removed and transmitted to CIB London. Exact testing procedures are given in those reports.

⑧

~~SECRET~~  
80012

Two types of  $O_2$  - Carriers are used:  $H_2O_2$  and 98%  $HNO_3$ . A large number of fuels were tested, mostly unsaturated alcohols and amines. A code system for these fuels was developed and the designations of most R-fuels are available.

The effects of catalysts on the different properties of hypergolic systems were also studied. The catalysts are mostly Fe Salts ( $FeCl_2$ ) which may be added to both the fuel and  $O_2$  - carrier.

A larger installation for the study of hypergolic and non-hypergolic systems had been designed, but could not be installed at Ungstein due to allied interference. This unit was to be used to correlate the combustion characteristics of the system with the developed thrust.

Viscosity of the fuel and  $O_2$  carrier is considered to be an important property -  $40^\circ C$  was given as maximum for cloud point. However, higher GP fuels had to be accepted lately, since the supply of the preferred stocks was interrupted by air attacks. In those cases methanol was added to keep the viscosity and cloud points low.

The latest tests that have been carried out was intended to determine the possibility of using heavy fuel oils as blending stocks with the regular R-fuel. The testing of  $H_2O_2$  for use as a rocket fuel was carried out and developed in similar apparatus, and is described in detail in Ensign Gornley's report on the subject.

#### (c) Jet Engine Fuels (Fl-Stoffe)

The testing and evaluation of jet fuels was also carried out at the Ungstein laboratory, a single jet combustion chamber being used to determine the "thrust" of different fuels. The types of jet engines are in use in Germany:

- (1) BMW Type: Single combustion chamber. 0428285
- (2) Junkers: Multiple combustion chamber.

Apparently the Junkers engine is the preferred unit, since it allows the use of heavier fuels. However, a single type of fuel is now in use, which can be used by both engines. This fuel is designated as "J-II".

The following properties are considered of importance in a jet fuel by the Germans:

- (1) Boiling range 2000 Max. and minimum
- (2) Cloud point  $25^\circ C$  Max.
- (3) Low-temperature viscosity
- (4) Thrust (in the jet engine)
- (5) Ignition delay
- (6) "Abrasion" (fuel) (ignition chamber)
- (7) ...



~~80011~~

[REDACTED]

V. Flacker-Fronagh

80013

Only one witness was contacted in Ludwigshafen in regard to this process. The witness, Dr. Michael, had been in charge of a group working on the development of the F-T process, but it appears, that this particular group had not been successful. The research that has been carried out over the last four years covered two subjects as follows:

- (1) Synthesis over solid sintered iron catalyst, and control of reaction temperature by increased gas circulation. This process appeared to work satisfactorily in small units but it did not seem feasible when carried out on a large scale. CO decomposition and carbon deposits due to local overheating were the main difficulties.
- (2) Synthesis in liquid phase. In this process the catalyst ( $Fe_3O_4$ ) is reduced at as low a temperature as possible and then ground in a ball mill to 2 to 5 micron particles. The catalyst is suspended in a mixture fraction of the reaction product and the oil and catalyst in suspension is circulated through a cooler to control the temperatures. The feed gas is dispersed by passing through a ceramic plate, forming a foam in the reactor.

Michael mentioned that the main difficulty lay in the formation of FeCO which tends to drop out of the suspension and stick to the walls. (Note: Michael and his work were apparently not considered too highly by his superiors or collaborators.)

From documents captured at Buchberg, it is apparent, that I.G. have been quite successful in developing Fe catalysts to replace cobalt in existing FT plants. It was also mentioned that the catalyst may be regenerated. In one case a plant was designed requiring an initial catalyst charge of 25 m<sup>3</sup> with an addition of only 5 m<sup>3</sup> per year in the first two years of operations. Detailed information on this process will be the subject of future investigation.

0428285

VI. Nitrous Oxide in Aircraft Engines (G5-1)

Information on this subject was obtained from I.G. documents dated from 1941 to 1944.  $N_2O$  is used in aircraft engines for increasing power output. The following figures were given. (based on 10,000 ft. altitude condition)

(Prater-Todd's engine)	Without $N_2O$	With $N_2O$ 100m/HPH
Power output	690 HP	1000 HP
Heat to be removed	145,000 Kcal/hr.	197,000 Kcal/hr.
Combustion space temperature	375°C	540°C
Exhaust temperature	650°C	710°C

10

Apparently continuous operation with  $H_2O$  addition for periods of sixty minutes was possible. A cycle test, running one hour with  $H_2O$  and followed by ten minutes normal operation, could be continued seven hours before renewal of the spark plugs became necessary. German production of  $H_2O$  for 1941 was scheduled to be around 110 tons/day. Difficulties regarding the feed of  $H_2O$  to the engine were encountered and different fuel systems were tested as follows:

- (1) High Pressure System: Liquid  $H_2O$  in  $H_2$  bottles installed in plane.
- (2) Low Pressure System: Use of a small compressor (60 lit/min to 10 ata)

In this connection, several insulating materials were tested for their suitability. It appears that the explosive properties of  $H_2O$ , particularly in a system with insulating materials of large surface/volume ratio ("foams") caused some concern to the Luftwaffe, as several unexplained explosions of planes had occurred in the air. Very extensive tests were carried out to establish these properties under firing conditions, using several types of ammunition. It was concluded that the  $H_2O$  container was no worse hazard than a regular gasoline container, but it should be noted that the  $H_2O$  could be exploded by placing a regular detonator in the liquid. It was stated verbally that explosions had occurred. This was ascribed to the explosion of  $H_2O$  containers but despite this assumption no further protective measures were taken.

#### VII. Diesel Fuels

Diesel fuels have been manufactured in Germany by at least three methods:

- (a) Crude oil distillation.
- (b) Coal tar hydrogenation by a new process (Fischer).
- (c) Fischer-Tropsch synthesis.

It was learned that German Diesel Fuels contain no raw additives and are usually blends of the above products. The cetane number of 15. The high cetane numbers obtained by Fischer-Tropsch synthesis were stated to be misleading, in that such fuels give a low rate of pressure rise in an engine. To obviate this difficulty Fischer fuels have been blended with coal distillates, which are highly volatile and give a high rate of pressure rise in engine operation.

The test engine used for determining the cetane number of diesel fuel is similar in many respects to the CFR engine. It is equipped with means for varying the compression ratio, and an oscillograph for determining the point of ignition and also the rate of pressure rise in the cylinder. Unknown test fuels are matched against cetane blends with the compression ratio adjusted to give an ignition delay of 10°.



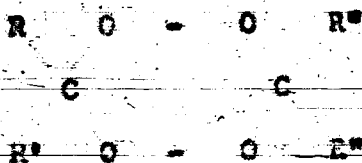
80013

80015

Other pertinent specifications with respect to German Diesel Fuels is as follows:

Ave. 90% pt.	275 - 350°C
Flash point, min.	150°F
Vis. 330 @ 68°F Max.	65
Vis. 350 @ 68°F Min.	36
Water, %	.5 Max.
Ash, %	.05 Max.

Many additives for increasing cetane number were tested. Peroxides have received particular attention. Ketone-peroxides of the nature of



were viewed with favor, but, as stated, no use was made of them possibly because of the course of war which interfered with their development. Additives to prevent "precipitation" of diesel fuel components were also studied, particularly tetralin and decalin but the results were not encouraging. Another additive of interest is "graphite oxide." This is a finely divided material of approximate formula  $C_2O$ , made by a method that is not yet thoroughly understood, but which should be known shortly. It was first proposed by the German Navy as an additive to fuel oils to shorten flame length and thereby allow an increase in the heat liberation per unit volume of burning space. The effect of adding this material to Diesel Fuels is as yet only speculation, but considerable attention was being given the subject and further information will be obtained.

Study also was given at this laboratory to the heating of the intake air as an aid to starting cold diesel engines. For this purpose, a briquette was manufactured consisting of 20% lignin, 30% ammonium nitrate, 30% nitrocellulose, and 20% "coal extract." The briquettes were placed in a special apparatus in the engine air intake line and were lighted with a match. Information on the test results is not complete, but apparently the development was terminated after some misunderstanding between I.S. and the German Army.

0428285

W. E. Knight, Tech.

F. Reichl, Tech.

L. H. Kullit,  
Lt. Comdr., USNR.

CODE 341 - FILE COPY

20

UNITED STATES NAVAL TECHNICAL MISSION  
IN EUROPE

80016

FILE : 29-810/m

c/o FLEET POST OFFICE  
NEW YORK, N. Y.

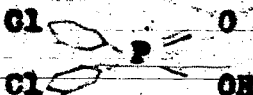
Serials 452

JUN 1945

From : Chief, U. S. Naval Technical Mission in Europe,  
To : The Chief of Naval Operations, Atlas Op-16-41.  
Subject: Letter Report No. 119-45(9). Lubricant Additive for  
Decreasing the Time for Gasoline Engine Break-in Periods.

1. SUMMARY

The information reported herein was obtained during an interrogation of Dr. Wenk of the I-G Farbenindustrie at the Leverkusen Plant on 26 May 1945. To speed up delivery of aircraft engines, effort was directed toward finding an oil additive to decrease the time for the break-in period. In a long research which involved the preparation of many compounds, one successful compound was developed. This is a condensation product of phenyl chloride with phosphorous oxychloride to give:



The solubility of this compound in lubricating oil was increased by preparing its stearylamine salt. The additive is used in 0.5 to 1.0 % by weight based on the phosphorous and was successful in reducing the break-in period from an average of 50 hours to an average of 10 hours. A quantity of approximately 10 tons per year was manufactured by directive of the Luftfahrt Minister and the entire production was used by Daimler-Benz and Junkers, manufacturers of engines for aircraft.

This additive is somewhat corrosive, a property claimed to be desirable for the break-in period, but not desirable for general use. For this reason it is not proposed as a general use additive for oils.

6191427

337

QC/N.T.-M-E

- 1 -

LETTER REPORT

①

~~80015~~

UNITED STATES NAVAL TECHNICAL MISSION  
IN EUROPE

80017

FILE : ~~119-45(9)~~

FLEET POST OFFICE  
NEW YORK

Serials 452

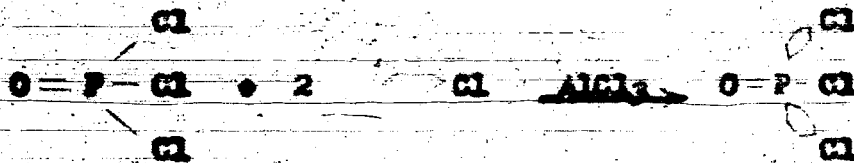
[REDACTED]

JUN 1945

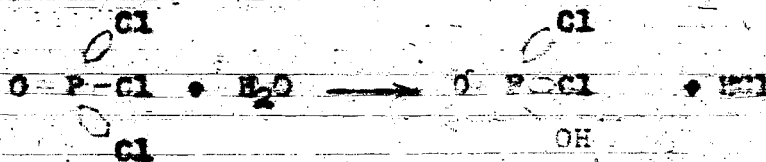
Subject: Letter Report No. 119-45(9). Lubricant Additive for  
Decreasing the Time for Gasoline Engine Break-in Periods.  
(Cont'd)

2. DETAILS

Phosphoryl chloride and phosphorous oxy chloride react in the normal man-  
ner of a Friedel-Crafts condensation in the presence of aluminum chloride  
according to the following equations:



The apparatus used is a conventional glass lined steel autoclave equipped with an agitator and effluent duct for the by-product hydrogen chloride. The optimum reaction temperature is given as 120° C. Aluminum chloride is not used in catalytic quantities but in amounts varying from one to three mols per mol of phosphorous compound. The crude reaction product is then hydrolyzed by treating with water:



The phosphorous compound is separated from the aqueous solution by extraction with benzene. The benzene is removed by distillation and the resulting acid phosphorous compound is treated with stearic acid to form the following compound:



6191427

LETTER REPORT

**UNITED STATES NAVAL TECHNICAL MISSION  
IN EUROPE**

80018

FILE : **A9-3(10/2)**

cto FLEET POST OFFICE,  
NEW YORK, N. Y.

Serials

452

12 JUN 1945

Subject:

**Letter Report No. 119-45(8). Lubricant Additive for  
Decreasing the Time for Gasoline Engine Break-in Periods.  
(Cont'd).**

Other amines including the ethanolamines, have been tried but were not as successful as the stearyl compound. In spite of the shortage of stearin containing materials which are among the edible fats, it was deemed important to use the stearylamine here instead of a less desirable substitute material.

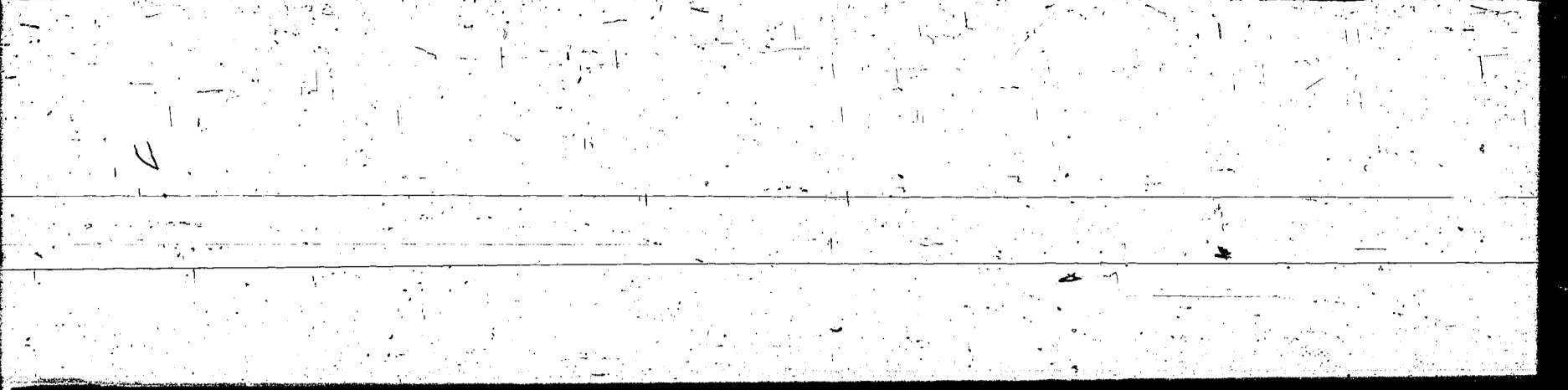
H. A. SCHADE.

cc: BuShips Code 331a  
NPL, Wash. D.C.

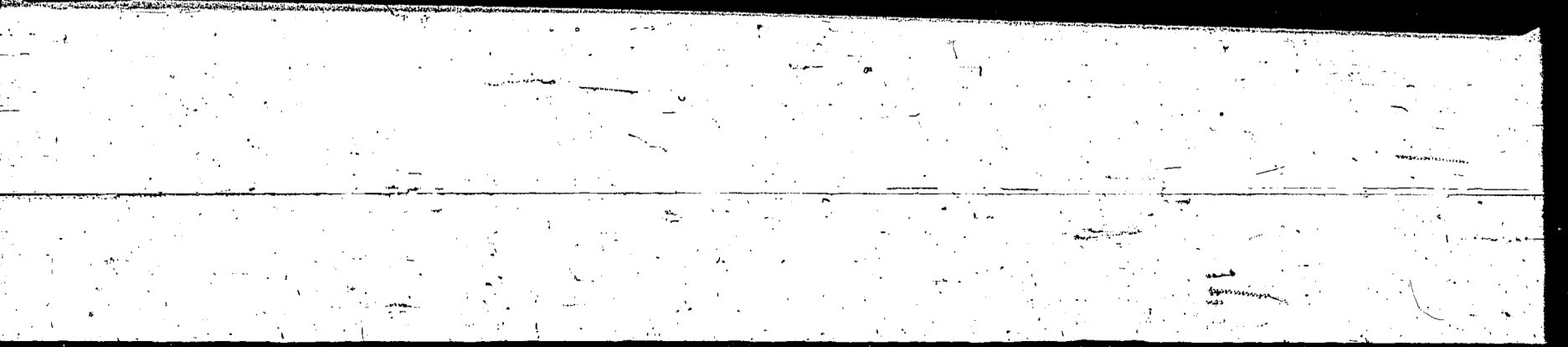
6191427

- 3 -

LETTER REPORT



CODE 341 - FILE COPY





UNITED STATES NAVAL TECHNICAL MISSION  
IN EUROPE

FILE: A9-8(10/34)

c/o FLEET POST OFFICE,  
NEW YORK, N. Y.

Serial: 001

12 JUN 1945

From: Chief, U. S. Naval Technical Mission in Europe.  
To: The Chief of Naval Operations, Op-16-77.

Subject: Letter Report No. 123-45(3) - The Preparation of Tetrahydrofuran  
Polymers as a Synthetic Lubricant for Metals.

Enclosures:

- (A) Scientific Paper "Polymerization of Tetrahydrofuran"; No. 38; Dr. Marschel; 1 October 1940.
- (B) Scientific Report "Polymerization of Tetrahydrofuran" Dr. Delits, Leverkusen, 13 October 1941.
- (C) Scientific Paper "Polymerization of Tetrahydrofuran"; No. 165; Dr. Marschel, 17 July 1942.
- (D) "Esters of Polymeric Butylene Glycol", No. 208; Dr. Schulte, Leverkusen, 2 September 1943.
- (E) Scientific Paper "Esterified Tetrahydrofuran Polymers"; No. 213; Dr. Marschel, 20 September 1943.
- (F) Scientific Paper "Brake Fluids"; No. 185; Dr. Marschel, 12 January 1943.
- (G) Scientific Paper "Polymerization of Tetrahydrofuran"; No. 186; Dr. Marschel, 12 January 1943.
- (H) Scientific Paper "Polymerization of Tetrahydrofuran"; No. 189; Dr. Marschel, 12 January 1943.
- (I) "Polymerization of Tetrahydrofuran"; No. 247; Dr. Marschel, 31 December 1943.
- (J) "Preparation of Polymeric Glycols"; No. 232; Dr. Schulte, 10 January 1944.
- (K) Four (4) Laboratory Data Sheets - Physical Properties of Tetrahydrofuran Polymer, Exp. No. 2555, 3241, 3434, 5202.

1. LIBRARY

The information given here was obtained from Dr. Delits of the I.G. Farbenindustrie during an interview at the Leverkusen Plant on May 26, 1945. It has been found that, by a complicated procedure, tetrahydrofuran will polymerize, in the presence of a catalyst, to compounds having properties desirable in a lubricant.

- 1 -

0619218

LETTER REPORT

**UNITED STATES NAVAL TECHNICAL MISSION  
IN EUROPE**

FLEET POST OFFICE  
NEW YORK, N. Y.

FILE NO. (CV/a)

Serial:

Subject: Letter Report No. 103-45( ) - The Preparation of Synthetic  
Polymers as a Synthetic Lubricant for Metals. (Cont'd)

Among the synthetic polymers which are suitable for use as lubricants are polyethylene, polypropylene, and polystyrene. The nature of the polymer complex can be varied by the choice of monomers. Instances such as polyethylene and polypropylene are of the type which are relatively tough and resilient. The physical state for a particular use depends on the conditions of operation and the molecule ratios. Research has been done on the synthesis of a complex of ferric chloride and a long chain olefin. This reaction is complicated because of the corrosive nature of the reaction product. The synthesis of tetrahydrofuran has been made which is a liquid at room temperature. This liquid and its esters have also been used as lubricants. Considerable work has been done on the synthesis of lubricants from the condensation of tetrahydrofuran with ethylene oxide and acetylene by liquid phase condensation. In view of the process of manufacture, the limited availability of the necessary materials and the cost would preclude any large scale production of these lubricants in competition with refined natural hydrocarbons.

The production in Germany is illustrated in the following figures:

		1942	1943
Grease lubricant	(#620)	7.0 Tons	10.7 Tons
Light oil, steam	(#586)	2.4 "	5.4 "

No operating or performance data are available for these synthetic oils. The basis for their lubricating value to date is dependent on their physical properties. A synthesis is also described for the production of the tetrahydrofuran monomer from formaldehyde and acetylene by liquid phase condensation.

Enclosed with the original copy of the report are ten (10) short reports covering in detail the theoretical chemistry involved in the synthesis and the detailed production procedure. It is suggested that reference be made to these if such information is wanted.

2.

DETAILS

0619218

During a research which apparently covered about four years a series

- 2 -

**LETTER REPORT**

**UNITED STATES NAVAL TECHNICAL MISSION  
IN EUROPE**

FILE: A9-8(10/44)

U.S. FLEET POST OFFICE  
NEW YORK, N. Y.

Serial:

Subject: Letter Report No. 123-45(5) - The Preparation of Tetrahydrofuran  
Polymers as a Synthetic Lubricant for Metals. (Cont'd).

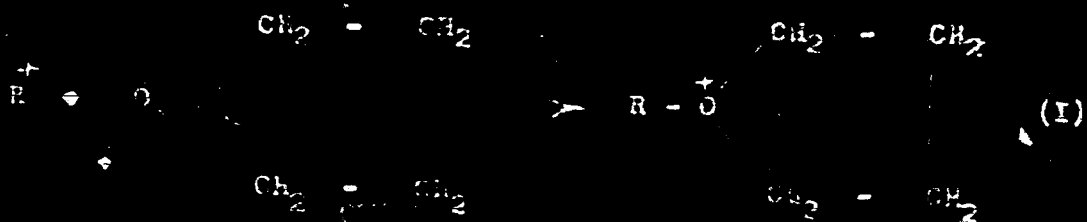
of catalysts, conditions, etc. developed for the polymerization of tetrahydrofuran:

- (1) Tertiaryammonium salts of acids boron fluoride complex.
- (2) Boron trifluoride - polymeric ether complex.
- (3) Antimony trichloride.
- (4) Aluminum trichloride.
- (5) Ferric chloride and benzoyl chloride.
- (6) Stannic chloride.
- (7) Perchloric acid.
- (8) Chlorosulfonic acid.

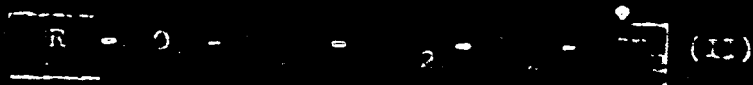
Subsequent work has indicated that the best of these, for large scale production, is the ferric chloride-benzoyl chloride complex. The basis for this choice is:

- (1) Safety in operation.
- (2) Ability to give a high degree of polymerization.
- (3) Ease of synthesis of the catalytic complex.
- (4) Speed of reaction.

Tetrahydrofuran polymerizes by a free radical or ionic chain mechanism as follows:



polymerization. The polymerization follows with the substitution of an allyl-cation.



**LETTER REPORT**

123-45(5)



UNITED STATES NAVAL TECHNICAL MISSION  
IN EUROPE

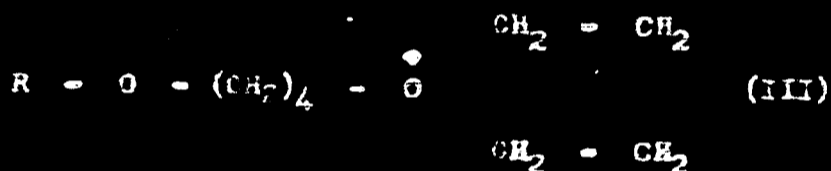
FILE : A9-8(10/Ms)

FLEET POST OFFICE,  
NEW YORK, N. Y.

Serial:

Subjects: Letter Report No. 123-45(S) - The Preparation of Tetrahydrofuran  
Polymers as a Synthetic Lubricant for Metals. (Cont'd).

The assumption for further reaction is that the ionic state is maintained and that the complex ion (II) is a reaction initiator capable of further reaction with tetrahydrofuran to give:



This radical (III) in turn undergoes ring fission to give:



By this means a chain mechanism is perpetuated until reaction with an ion of negative charge meets the propagating ion and removes it from further reaction.

It follows from the above mechanism that chain length is dependent upon catalyst concentration since the greater the amount of catalyst the greater the number of chain molecules present in any preparation.

The polymers range from liquids at room temperature to crystalline solids with a melting point about 60 degrees Centigrade.

The products are soluble in aromatic hydrocarbons, in chlorinated aliphatic hydrocarbons, and in many ethers, esters and ketones. The solubility decreases with increase in molecular weight as is usually the case with macromolecules.

The consistency of the polymeric products may be roughly grouped as follows:

LETTER REPORT

10/12/48-5

**UNITED STATES NAVAL TECHNICAL MISSION  
IN EUROPE**

FILE : A9-8(10/34)

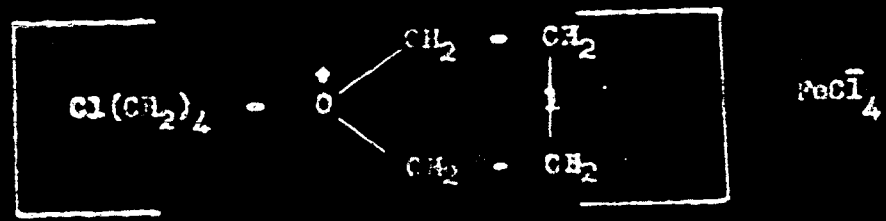
FLEET POST OFFICE  
NEW YORK, N. Y.

Serial: 031

Subject: Letter Report No. 123-45( ) - The Preparation of Tetrahydrofuran  
Polymers as a Synthetic Lubricant for Metals. (Cont'd).

- 12 liters tetrahydrofuran.
- 5 Kg. ferric chloride.
- 3 Kg. thionyl chloride.

During reaction of these solids, a crystalline mass is formed and the product, a crystalline mass is thought to have the following structure:



This material is isolated and charged back to the reaction so that the concentration of the catalyst based on the total product is as follows:

COMPONENT	ENGINE LUBRICANT # 620 Molecules	STEAM LUBRICANT # 586 Molecules
Tetrahydrofuran	100	100
Ethylene Oxide	50	25
Thionylchloride	8	3
Ferric Chloride	0.3	0.3

The apparatus used is an iron kettle, equipped with an agitator and open to the atmosphere thru a reflux condenser. The kettle is jacketed for cooling. The tetrahydrofuran and ethylene oxide are mixed and fed to the catalyst at such a rate as to maintain a temperature of 28 to 30 degrees Cent grade. Approximately 90 to 95 percent of the tetrahydrofuran enters into the polymer during reaction. The crude oil is washed free of iron salts of corrosion by treatment with aqueous sodium bicarbonate, the washed oil is then treated with sodium methylate under reflux to replace the terminal chlorine groups with methoxy groups, then neutralized and stripped of any remaining tetrahydrofuran, water and low boiling compounds by a vacuum distillation.

**LETTER REPORT**

0610218 (6)

30



# UNITED STATES NAVAL TECHNICAL MISSION IN EUROPE

FILE: A9-8(10/Na)

FLEET POST OFFICE  
NEW YORK, N. Y.

Serial: 0310

Subjects:

Letter Report No. 123-45(3) - The Separation of Paraffin from  
Polymers as a Synthetic Lubricant for Metals. (Cont'd).

Typical physical properties of an 80/20 oil are as follows:

Solidification point	-	-27° C.
Flas point	-	-110° C.
	<u>Viscosity (cP)</u>	
100° C.	-	-
50	-	-
20	-	-
10	-	3.0
5	-	10.2
2	-	10.9
1	-	11.0

(c) Solubility's value will decrease as the viscosity increases  
in the same oil lines mentioned and described in detail in the Naval  
Technical Mission in Europe Technical Report No. 70, December 1945.

The tetrahydrofuran used in this test is synthesized by the  
method of a liquid phase reaction described in detail in the Naval  
Technical Mission in Europe Technical Report No. 105-45 of June 1945.

H. L. ...

cc:  Incl.  
 Enclips  
H. L., Wash. D.C.

ENCLOSURE (A)  
Hefttrand  
ENCLOSURE (A)

Name: Dr. Morschel/Dr. Schulte.

Abt.: ZW - Wissenschaftlich.

80026

Bericht vom: 1. Oktober 1940.

Lfd. Nr.: 78 - Dr. Mor. Dr. Sch.

Oberschrift: Polymerisation des Tetrahydrofurans.

Geheim!

A) Theoretischer Teil.

1. Dies ist ein Staatsgeheimnis im Sinne des § 8a Z. 1. GG
2. Weitergabe nur verschlossen, bei Postbeförderung als „Einschreiben“
3. Aufbewahrung unter Verantwortung des Empfängers unter gesichertem Verschluss.

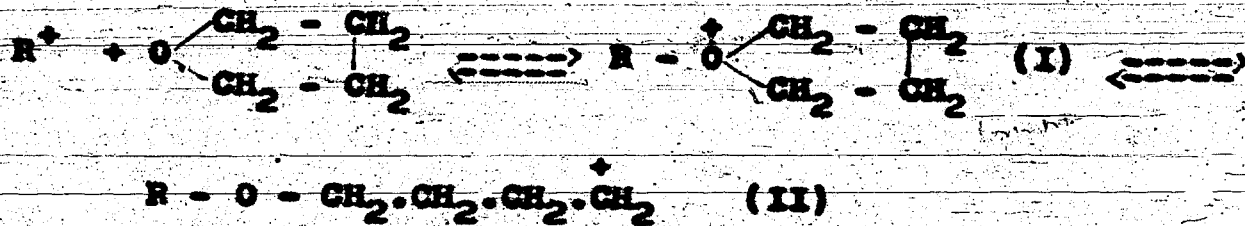
Die ZW-Abteilung hat von Prof. Meerwein ein Verfahren zur Polymerisation des Tetrahydrofurans übernommen. Es ist niedergelegt in der Patentanmeldung La 2457 und einer ersten Zusatzzammlung La 2520. Dieses Arbeitsgebiet wird in Gemeinschaft mit Prof. Meerwein weiter bearbeitet.

Katalysatoren: Unter den vielen denkbaren und durchgeprüften Katalysatoren die eine Polymerisation des Tetrahydrofurans bewirken, sind die wichtigsten:

1. Tertiäre Oxoniumsalze der Borfluorwasserstoffsäure oder der Antimonchlorwasserstoffsäure
2. Borfluorid + Äthylendioxyderivate
3. Antimonpentachlorid (+ Äthylendioxyderivate)
4. Aluminiumchlorid } ( Salzsäure,
5. Eisenchlorid } + ( Acylhaloid oder
6. Zinntetrachlorid } ( Thionylechlorid
7. Überchlorsäure (wässrig konz.) + Carbonsäureanhydrid
8. Chlorsulfonsäure.

Reaktionsmechanismus: Die Polymerisation des Tetrahydrofurans ist als eine Ionenkettenpolymerisation aufzufassen:

Das Tetrahydrofuran bildet unter Addition eines H-, Alkyl- oder Acylions ( $R^+$ ) an das Sauerstoffatom ein sekundäres oder tertiäres Oxoniumion (I), das unter Aufspaltung des Ringes ein Alkykation (II) liefert:



Visum:

Eingang Lit. wiss. Abt.:

Dieses Blatt ist nur als Kopf des Berichtes und, falls dieser mehrere Themen behandelt, als Kopf jedes einzelnen Kapitels zu benutzen.

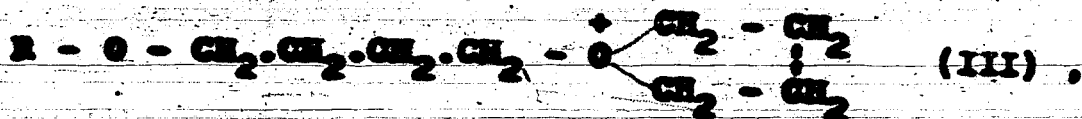
Rückseite nicht beschreiben!

8



Voraussetzung für die weitere Reaktion ist, dass der Ionenzustand erhalten bleibt. Es muss also das bei der Erzeugung des Oxoniumions auftretende Anion schwer polarisierbar sein, so dass es sich nicht oder nur schwierig mit der Alkylation (II) unter Bildung eines neutralen Esters vereinigt. Diese Bedingung wird von den aus obigen Katalysatoren gebildeten Anionen

$\text{BF}_4^-$ ,  $\text{SbCl}_6^-$ ,  $\text{AlCl}_4^-$ ,  $\text{FeCl}_4^-$ ,  $\text{SnCl}_6^{2-}$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{ClSO}_3^-$  weitgehend erfüllt. Das Alkylation (III) kann sich daher an ein zweites Molekül Tetrahydrofuran unter Bildung des tertiären Oxoniumions (III) anlagern:



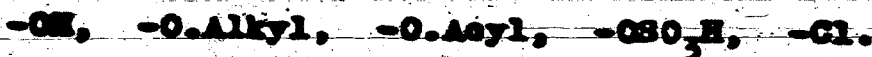
vorans unter Ringspaltung das Alkylation (IV) entsteht:



Die Reaktion schreitet in der beschriebenen Weise fort bis zur Entstehung unverzweigter kettenförmiger Polymerisationsprodukte des Tetrahydrofurans. Sie sind streng genommen nicht als echte Polymere des Tetrahydrofurans von der Zusammensetzung  $(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_n$  zu betrachten. Sie besitzen vielmehr die allgemeine Formel:



in der die Natur der Endgruppen X und Y von den jeweils angewandten Polymerisationsmittel und den bei der Aufarbeitung eventuell eintretenden sekundären Umwandlungen (Verseifung von Estergruppen, Abspaltung von Sulfogruppen etc.) abhängt. Als Endgruppen kommen danach in Frage:



Heftrand

Konsti-  
tionen:

9

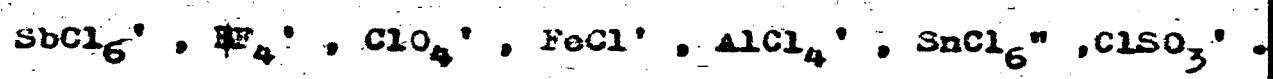
Die Endgruppen X und Y können gleich oder verschieden sein. Sie sind z.B. bei Verwendung von:

<u>Katalysator</u>	<u>Endgruppen</u>	
	<u>X</u>	<u>Y</u>
1. tertiären Oxoniumsalzen der Borfluorwasserstoffsäure u. Antimonchlorwasserstoffsäure	-OR	-OH
2. $\text{AlCl}_3 + \text{HCl}$ } $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$ } $\text{SnCl}_4 + \text{HCl}$ }	-OH	-Cl
3. $\text{AlCl}_3 + \text{Cl.Acyl}$ } $\text{FeCl}_3 + \text{Cl.Acyl}$ } $\text{SnCl}_4 + \text{Cl.Acyl}$ }	-O.Acyl	-Cl
4. $\text{AlCl}_3 + \text{SOCl}_2$ } $\text{FeCl}_3 + \text{SOCl}_2$ }	-Cl	-Cl
5. $\text{HClO}_4 + \text{Essigsäureanhydrid}$	-O.Acetyl	-O.Acetyl
6. $\text{ClSO}_3\text{H}$	-Cl	-OSO <sub>3</sub> H

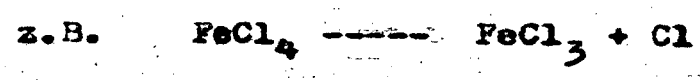
Heftrand

Polymerisationsgrad:

Der Polymerisationsgrad der Tetrahydrofuranpolymerisate hängt wesentlich ab von der Zahl des Katalysators, besser von der Beständigkeit der bei der Reaktion entstehenden komplexen Anionen. Diese nimmt etwa in der angeführten Reihe von links nach rechts ab:

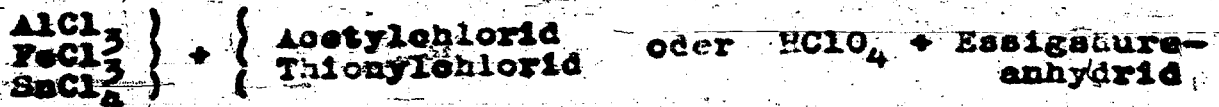


Beim Zerfall der komplexen Anionen, der auch temperaturabhängig ist,



treten leichtpolarisierbare Halogenionen auf, die mit den Oxoniumionen unter Bildung von neutralen Molekülen reagieren (Kettenabbruch). Wenn alle komplexen Anionen zerfallen sind, dann ist zugleich damit auch die Polymerisation zum Stillstand gekommen. Je beständiger das Anion ist, um so längere Ketten werden ausgebildet. Die Kettenlänge ist ferner auch abhängig von der Katalysatorkonzentration. Denn die Zahl der im Reaktionsmedium entstehenden Ketten-

moleküle ist proportional der Ionenkonzentration. Es eignen sich die Borfluorid- und Antimonpentaffluorid-Kombinationen besonders zur Darstellung hochmolekularer Produkte. Die übrigen Katalysatoren gestatten die Herstellung von Polymerisationsprodukten mittlerer bis niedrigerer Molekülgröße. Durch Erhöhung der Katalysatorkonzentration können kleinste Polymerisationsgrade erzielt werden. Man kann das auch dadurch erreichen, dass z.B. bei Verwendung von



nur die Konzentration des Acetylchlorids, Thionylchlorids bzw. Essigsäureanhydrids erhöht wird. Diese bewirken ein ständiges Abreißen von Polymerisationsketten und gleichzeitig ihre Neubildung. Daneben wird auch nach Art der Atherspaltung Aufspaltung längerer Ketten in kleinere Ketten beobachtet, indem trotz fortschreitender Polymerisation der Polymerisationsgrad ständig absinkt.

Physikalische Eigenschaften:

Der Molekulaufbau der Tetrahydrofuranpolymerisate in Form unverzweigter Ketten gestattet eine parallele Ausrichtung der Moleküle, so dass die anfangs öligen oder zähen Produkte beim Stehen meistens "kristallisieren" und fest werden. Die Kristallisationsgeschwindigkeit ist jedoch gering und der Erweichungspunkt unter  $60^\circ$ , so dass eine Verwendung der Produkte als Lackrohstoff oder Kunststoff nicht in Frage kommt. Die Produkte sind löslich in aromatischen Kohlenwasserstoffen, in aliphatischen Chlorkohlenwasserstoffen, in vielen Athern, Estern und Ketonen. Die Löslichkeit nimmt ab mit steigendem Molekulargewicht.

Produkte mit einem hohen Polymerisationsgrad, entsprechend einem  $K$ -Wert von 100, geben sehr viskose Lösungen.

Produkte mit niedrigerem Molekulargewicht, entsprechend einem  $K$ -Wert unter 16, bleiben bei Zimmertemperatur flüssig.

Die Konsistenz im festen Zustand ist bei den Produkten bis zu einem K-Wert von 25 vaselinartig, von K-Wert 25-50 wachsartig, von K-Wert 50-100 mehr und mehr zäh und hornartig.

**Chemische Eigenschaften:**

Abgesehen von den Endgruppen, die zu mannigfachen Umsetzungen befähigt sind, ist das Kettenmolekül als Polyäther beständig gegen Alkali und wässrige Säuren, unbeständig gegen solche sauren Katalysatoren, die als Polymerisationskatalysatoren geeignet sind. Diese können alsdann nach dem gleichen Schema wie die Polymerisation aber in umgekehrtem Sinne eine **D e p o l y m e r i s a t i o n** bewirken (Formel Seite 1). Wird das abgespaltene Tetrahydrofuran ständig entfernt (Erwärmen), so tritt eine fast vollständige Verflüchtigung des Polymerisats ein. In Gegenwart von überschüssigen Acylhaloïden, Säureanhydriden oder Thionylechlorid bewirken obige Katalysatoren gleichzeitig neben der Depolymerisation nach bekanntem Prinzip Spaltung der Aetherketten.

Die Tetrahydrofuranpolymerisate sind ferner unbeständig gegen Oxydationsmittel wie Sauerstoff, nitrose Gase. Selbst Luftsaauerstoff wirkt bei erhöhter Temperatur (100-150°) ein, wobei der Sauerstoffgehalt der Produkte ansteigt. Die Produkte werden unter Spaltung der Ketten mehr und mehr dünnflüssig. Sie lassen sich mit Alkalien zu wasserlöslichen Spaltprodukten verseifen. Die Angriffspunkte für die Oxydation sind die den Sauerstoffbrücken benachbarten C-Atome. Hierbei entstehen Produkte von esterartigem Bau. Man darf annehmen, dass die vollständig durchgeführte Oxydation bis zur Bernsteinsäure (Anhydrid) führt, die ja aus Tetrahydrofuran leicht zugänglich ist. (Ann. Ludwigshafen). Der oxydative Abbau durch Luftsaauerstoff ist meist sehr unerwünscht. Er kann durch Zugabe geringer Mengen von Anti-antioxydantien (1% ee Phenyl-β-naphthylamin, Styrophenol u.a.) völlig verhindert werden. (Ann. Le 2613). Da die restlose Entfernung der Polymerisationskatalysatoren schwierig ist, ist ausserdem eine Zugabe von Aminen (Triäthanolamin) zur Neutralisation zweckmässig.

Heftrand



~~80020~~

80031

~~Misch-~~  
~~polymeri-~~  
~~salen~~

Tetrahydrofuran lässt sich zusammen mit Äthylenoxyd und Derivaten des Äthylenoxyds, z.B. Propenoxyl, Epichlorhydrin, Phenoxypropenoxyl, zu Mischpolymerisaten verarbeiten. Diese Produkte sind nicht mehr wachsartig, sondern ölig. Die Moleküle enthalten bei Verwendung von Epichlorhydrin und Propylenoxyl zu weiteren Umsetzungen befähigte Chloratome und Phenylgruppen über die ganze Kette verteilt und zwar an Seitenketten. Bei Verwendung von Äthylenoxyd-derivaten, die mehrere Äthylenoxyd-Gruppen im Molekül enthalten, tritt eine Vernetzung während der Polymerisation ein. Diese Produkte sind nicht mehr schmelzbar und in Lösungsmitteln unlöslich. (Dum. Nr. 2521)

Heftrand

13

- 7 -

B) Versuchsteil.

Die Katalysatoren, die eine Polymerisation des Tetrahydrofurans bewirken, und soweit sie in den Patentansmeldungen niedergelegt sind, sind bereits alle von Prof. Meerwein erkannt worden. Man konnte auch nach dem Stande des Polymerisationsverfahrens, wie wir es übernommen haben, mit Hilfe der verschiedenartigen Katalysatoren zu höher- und niedrigerpolymeren Produkten gelangen. Unsere Arbeitsrichtung ging dahin, die Grenzen des Verfahrens kennen zu lernen, bzw. spezielle Verfahren auszuarbeiten, nach denen alle Polymerisationsgrade des Tetrahydrofurans, von den hochviskosen bis zu den niedrigviskosen Polymerisaten, erhalten werden können.

ANMERKUNGEN:

Material: Das von Ludwigshafen bezogene Tetrahydrofuran ist nicht ohne weiteres für die Polymerisation geeignet.

Analyse eines techn. Tetrahydrofurans:

H <sub>2</sub> O	Si	S	N	Peroxyd
0,28	0	0,0015	0,21	0,03

Aldehyd-Nkt.	V.Z.	S.Z.	J.Z.
stark	1,5	0	0,8

Bemerkenswert ist der N-Gehalt; er ist nicht basisch, da beim Destillieren über verd. Schwefelsäure der N-Gehalt nicht zurückgeht und auch kein stickstoffhaltiger Rückstand erhalten wird.

Außer dem Wassergehalt wirken noch andere Stoffe als Katalysatorgifte, deren Natur teilweise noch nicht erkannt ist.

Bei Anwendung reichlicher Katalysatormengen eignet sich bereits ein wasserfreies Tetrahydrofuran für die Polymerisation. Als Trocknungsmittel sind Gips, Chlorcalcium, Pottasche, Ätznatron und Ätzkali geeignet. Für die Darstellung von hochviskosen Polymerisaten (K-Wert über 80), bei denen unter 0,5 Mol Proc. Katalysator verwendet werden,

bedarf das Tetrahydrofuran einer besonderen Reinigung. Sie kann durch Behandlung mit wässrigem Bisulfit, Trocknen mit Ätznatron und Nachbehandlung mit metallischem Natrium durchgeführt werden. Einfacher und sicherer wird sie nach dem Trocknen mit Ätznatron durch kurze Behandlung mit einer Alkylmagnesiumhaloid-Lösung in Tetrahydrofuran und anschließende Destillation erzielt. Bisulfit und Orignard-Reagens zerstören durch die reduzierende Wirkung Peroxyd und Aldehyd, die wir hauptsächlich als Katalysatortgifte ansehen. Hierfür spricht auch, dass ein sauberes Tetrahydrofuran, wenn es 2 Tage dem Tageslicht ausgesetzt wurde, für die Darstellung hochviskoser Polymerisate wieder anbrauchbar geworden ist.

Hefttrand

**Polymerisation:**  
**Katalysator:**  
**Solvent:**

**Hoch-**  
**viskose**  
**Produkte:**

Wie bereits erwähnt, eignen sich für die Darstellung der hochmolekularen Polymerisationsprodukte als Katalysatoren die Kombinationen des Borfluorids und Antimonypentachlorids mit Äthylencyd(derivaten). Die verschiedenen Äthylencyd-derivate können den Gang der Polymerisation verschieden beeinflussen. Epichlorhydrin bewirkt eine größere Reaktionsgeschwindigkeit als Äthylencyd, Propylencyd und Butylencyd. Mit Butylencyd und Propylencyd werden wesentlich höherviskose Produkte als mit Epichlorhydrin und Phenylpropylencyd erhalten. Katalysatorkonzentrationen von 0,5 bis 0,2 Mol-Prozent können noch praktisch verwendet werden. Die günstigste Temperatur liegt zwischen  $0^{\circ}$  und  $-5^{\circ}$ . Tieferen Temperaturen setzen die Reaktionsgeschwindigkeit herab. Bei höherer Temperatur, bei der die Polymerisation schneller verläuft, werden wesentlich niedrigerviskose Produkte erhalten. Beim Arbeiten ohne Verdünnungsmittel erstarrt das Reaktionsgemisch innerhalb 1 Tag, nach 2-3 Tagen beträgt die Ausbeute an Polymerisat über 90% vom eingesetzten Tetrahydrofuran. Für ein technisches Arbeiten muss das Reaktionsgemisch rührbar bleiben, es muss also mit einem Lösungsmittel (Benzol, Toluol oder

80034

Chlorbenzol) verdünnt werden. In der Verdünnung verläuft die Polymerisation langsamer und innerhalb 2-3 Tagen nur bis zu einem Umsatz von 45-60 Proc. (Gleichgewicht). Längere Reaktionszeiten bewirken keine Steigerung des Umsatzes oder der Viskosität, es wird vielmehr ein langsames Abnehmen der Viskosität beobachtet. Die bei diesen Arbeiten (mit und ohne Lösungsmittel) erhaltenen Produkte besitzen einen K-Wert bis 105. Bei genauer Einhaltung der Reaktionsbedingungen ist eine gute Reproduzierbarkeit der Versuche durchführbar. Es war allerdings sehr viel Arbeit aufzuwenden, um ein sicheres Verfahren zur Darstellung der hochpolymeren Produkte in die Hand zu bekommen. Vor der Anarbeitung wird der Katalysator durch basische Zusätze zerstört. Nicht umgesetztet Tetrahydrofuran wird fast vollständig wiedergewonnen. Die Ausbeute d.Zh. beträgt ca. 95%.

In der Wärme sind die hochpolymeren Produkte plastisch, durchsichtig, unzerbrechlich starr und zeigen den bekannten Streckeffekt. Bei gewöhnlicher Temperatur erstarrten sie nach mehreren Stunden und werden undurchsichtig. In erstarrtem Zustand besitzen sie eine hohe Elastizität.

Mittelviskose Produkte:

Bei Anwendung größerer Katalysatormengen ( $\text{BF}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$  und Äthylensoxydderivat) werden niedrigmolekulare Polymerisate erhalten. Es lassen sich unsehr Verfahren anarbeiten, die mit Hilfe dieser Katalysatormengen Produkte hoher bis mittlerer Viskosität von K-Werten zwischen 100 und 50 liefern.

Niedrigviskose Produkte:

Produkte mittlerer Viskosität können auch mit Überchlorsäure als Katalysator erhalten werden. Das in der verwendeten ca. 70%igen Überchlorsäure enthaltene Wasser muss zur Einleitung der Polymerisation durch ein Carbonsäureanhydrid chemisch gebunden werden. Hierfür ist ein geringer Überschuss an Anhydrid notwendig. Wird darüber hinaus mehr Anhydrid zugegeben, so werden mit steigenden Mengen immer niedrigerviskose Polymerisate erhalten. In diesem Falle wird der erhaltene Polymerisationsgrad lediglich abhängig von der Anhydridmenge, während die Menge

- 10 -

15a

410

der Überchlorsäure sich nur noch auf die Reaktionsgeschwindigkeit auswirkt. Bei diesem Polymerisationsverfahren werden als Endgruppen O.Acetyl-Gruppen ausgebildet.

Katalysator		Versuchsdauer Tage	K-Wert des Reaktions- produktes
HClO <sub>4</sub> Mol. Proc.	Essigsäure- anhydrid Mol. Proc.		
1/32	1.1	2 6 6 6 6 6 6 6	71
1/16	1.2		59
1/8	1.5		48
1/4	2.1		36
1/2	5.0		22
1	10.0		17
1	20.0		17
1	40.0		14

Beispiel für die Darstellung eines Polymerisates mit den Endgruppen: -O.Acetyl - O.Acetyl.

5000 g Tetrahydrofuran und 2850 g Essigsäureanhydrid (40 Mol%) werden bei 0° mit 10% sem Überchlorsäure (0,65 Mol%) versetzt. Die Temperatur steigt allmählich auf 20°. Nach dreitägigem Stehen bei Raumtemperatur wird durch Zugabe der berechneten Menge verd. Natronlauge die Überchlorsäure neutralisiert und das überschüssige Tetrahydrofuran nebst Essigsäure und Essigsäureanhydrid abdestilliert. Danach wird abfiltriert.  
Ausbeute: 4735 g.

Das Reaktionsprodukt besteht aus einem Gemisch kleiner und kleinster Polymerisationsgrade, in dem auch monomeres Diacetat enthalten ist. Durch Vakuumdestillation lässt sich das monomere, dimere und trimere Acetat abtrennen.

Monomeres Diacetat	Kp	9 mm	104°	220 g
dimeres	"	"	163-165°	683 g
trimeres	"	"	206-209°	380 g.

Der Destillationsrückstand beträgt 3150 g, mittleres Mol.-Gew. 580 (entspricht einem Polymerisationsgrad von 6.6).

Um einen Einblick in den Verlauf der Polymerisation zu erhalten, wurden aus einem Ansatz in bestimmten Zeitabständen Proben entnommen zur Feststellung der Menge und der Viskosität (n.Coch.) des Präparates.

16

Heftrand

**Katalysator :  $\text{SnCl}_4$  (0,66 Mol.%) + Essigsäureanhydrid (60 Mol.%)**

Reaktions- dauer	Anteil an Polymerisat aus 100 g Reakt.-Gemisch	Viskosität in Stk. (2.500g.)
30°	23,8	} 192°
30°	33,3	
3,5 Std.	38,7	
7 " "	40,0	
7 " "	48,3	
7 " "	59,0	
7 " "	65,0	
7 " "	72,0	
7 " "	79,7	
7 " "	80,3	
7 " "	86,3	32
7 " "	89,0	28,7
7 " "	95,0	17,9
		17,9
		15,1
		13,5
		11,9
		11,1
		10,9

Hefttrand

Aus der Viskosität ist zu ersehen, dass zu Beginn der Polymerisation Moleküle von verhältnismäßig grosser Kettenlänge entstehen. Diese längeren Ketten werden dann bei fortschreitender Polymerisation in kleinere Moleküle aufgespalten.

Das Polymerisationsverfahren mit Hilfe von Überchlorsäure kann durch die Verwendung der verschiedenartigsten Carbonsäureanhydride weitgehend variiert werden. Weitere Variationsmöglichkeiten sind gegeben durch die Verwendung von Dicarbonsäureanhydriden (Bernsteinsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid). Es tritt hierbei Verknüpfung von Polymerisationsketten ein, so dass wieder höhermolekulare Polymerisate erhalten werden können.

Die Verwendung von  $\text{FeCl}_3$ ,  $(\text{AlCl}_3)$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{BF}_3$  + Acylhaloide (Thionylchlorid) als Katalysatoren gestattet ebenfalls die Darstellung von Tetrahydrofuranpolymerisaten mittlerer bis kleinster Molekülgrösse. Die Endgruppen sind:  $\text{Asyl-O-}$  ( $\text{HCO-}$ ,  $\text{HCO}_2\text{-}$ ) und  $\text{-Cl}$ , bzw. in Falle von Thionylchlorid:  $\text{-Cl}$  und  $\text{-Cl}$  unter Freiverden von  $\text{SO}_2$ .

(17)





Versuch Nr.	Katalysator		Umsatz %	Viskosität
	Metallhaloid Mol.% Äquival.%	Acylhaloid Mol.%		
200	AlCl <sub>3</sub> 2,5	CH <sub>3</sub> COCl 5,0	75	K 19
177	SnCl <sub>4</sub> 2,2	5,5	80	K 19
199	2,0	10,0	82	K 14, flüssig
200	2,0	20,0	87	K 9, "
3107	FeCl <sub>3</sub> 1,0	13,0	77	flüss. 25° n.Coch.
3090	2,5	SOCl <sub>2</sub> 9,0	64	45° n.Coch. mittl. H.G. 605
3096	2,5	14,0	61	17° n.Coch. mittl. H.G. 370

Die Polymerisation setzt energisch ein - besonders bei Verwendung von FeCl<sub>3</sub> - wobei unter kräftiger Vermischung sehr rasch eine Verdickung des Reaktionsgemisches eintritt. Nach einiger Zeit beginnt die Viskosität bereits wieder abzusinken.

Nachfolgende Tabelle veranschaulicht den Verlauf der Polymerisation:

Katalysator: FeCl <sub>3</sub> (2,5 Mol.%) + SOCl <sub>2</sub> (12 Mol.%)				
Reaktionsdauer	Ausbeute an Polymerisat aus 100 g Reakt.-Gem.	Viskosität in Sekunden (n.Coch.)	% Chlor	Mittl. Mol.-Gew., ber. aus Cl-Geh.
1,5 Std.	34,0	fest	2,7	2630
6,0 "	44,2	"	3,03	2340
22,0 "	52,0	76	9,93	714
3 Tage	60,4	21	14,25	498
5 "	64,5	18	16,25	437

Aus den flüssigen, niedermolekularen Polymerisationsprodukten lassen sich die Di- und Trimeren durch Destillation isolieren:

- B.z.
- 1) Cl-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-O-O-C-CH<sub>3</sub>
  - 2) Cl-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-O-O-C-CH<sub>3</sub>
  - 3) Cl-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-Cl Kp 15 mm 128-129°.

(18)

Heltrand

1) und 2) sind bereits in der Literatur beschrieben (Glebe u. Pilgrim A.Soc.Ch., 2637). Sie wurden erhalten als Nebenprodukte in geringer Ausbeute bei Aufspaltung des Tetrahydrofuranringes mit Carbonsäurechlorid in Gegenwart von Zinkchlorid zu Chlorbutylacetat. Diese Arbeit ist 4 Monate nach unserer Hauptanmeldung veröffentlicht.

Mit Hilfe von Oleum und Chlorsulfonsäure als Katalysator werden Polymerisate von mittlerem und niedrigem Polymerisationsgrad erhalten (Versuche Prof. Haerwein). Die Präparate enthalten alle Endgruppen  $-CO_2H$  und  $-OH$  bzw.  $-Cl$ , sind also wasserlöslich.

Katalysator $ClSO_3H$	Polymerisationsgrad	Mol.-Gewicht
5 Mol.-%	17	1420
20 " "	6	600

Helfrand

**APPARATUR:** Die Polymerisationen können in Eisenapparaturen ausgeführt werden, so dass die Materialfrage keine Schwierigkeit bietet. Es eignen sich die üblichen mit Mantel versehenen Rührkessel, evtl. mit Rückventil zum Entleeren. (Bei den hochviskosen Produkten sind die Steigrohre weniger geeignet).

**Umsetzung:**

Die Endgruppen der Polymerisate, wie  $OH$ ,  $Cl$ ,  $O.Acyl$ , sind zu mancherlei Umsetzungen geeignet. Wir sind z.Zt. mit der Darstellung solcher Umwandlungsprodukte beschäftigt.

19

**6) Prüfung der Tetrahydrofuranpolymerisate  
auf verschied. Verwendunggebieten.**

**1. Produkt N für die Wehrmacht.**

Polymerisate von hohem Polymerisationsgrad sind für einen speziellen Verwendungszweck der Wehrmacht brauchbar. Sie stehen in Konkurrenz zu hochviskosen Kautschukchlorierungsprodukten. Unsere Produkte werden in grösserem Ausmass geprüft. Wir haben

80 kg (K-Wert 84)

40 kg (K-Wert 90)

geliefert.

**2. Spritzbarmacher für Buna "S".**

Buna S gibt auf der Walze sehr schwer ein Fell. Die Zugabe von Tetrahydrofuranpolymerisaten beschleunigt die Fellbildung. Diese weichmachende Wirkung besitzen alle Polymerisate. Geprüft wurden Polymerisate vom K-Wert 18 bis 71. Diese Produkte bewirken bei steigenden Viskositäten einen Festigkeitsabfall der Buna-Mischung. Bei Verwendung von Produkten unter K-Wert 30 hält sich dieser Abfall in niedrigen Grenzen. Diese Produkte sind ausserdem gute Spritzbarmacher, die vor dem bisher verwendeten Wollfett (steht im Kriege nicht zur Verfügung) den Vorzug haben, dass die mechanischen Werte keine wesentliche Veränderung erfahren. Die Herausgabe eines Tetrahydrofuranpolymerisates (K-Wert 25) ist daher von der KTK-Abteilung beabsichtigt, sobald genügend Tetrahydrofuran für diesen Zweck zur Verfügung steht. Der Bedarf für ein derartiges Produkt als Spritzbarmacher wird auf 20-30 t/mo geschätzt.

**3. Lederfette.**

Die niedermolekularen Polymerisate mit einem K-Wert bis 25 sind zum Fetten von Leder geeignet. Sie besitzen eine gut weichmachende Wirkung ähnlich Tran. Die Werte für Luft- und Wasserdurchlässigkeit liegen z.T. über denen des Naturproduktes. Ungünstig ist eine verhältnismässig hohe Wasser-

Hefttrand

20

aufnahme und der etwas trockene Griff. Der Nachteil der Wasseraufnahme lässt sich durch Zugabe von 5% Montanwachs beheben. Polymerisationsprodukte der Konstitution

GI ----- O.Asyl

verhalten sich hierbei besser als die Produkte

Asyl.O ----- O.Asyl.

Ein Produkt:

GI ----- O.COOH,

von K-Zert ca. 19 ist unter der Bezeichnung "Lederfett Ls 254" bei der G.K. angemeldet. Das Produkt wird zuerst in der Praxis geprüft. Wegen des hohen Preises gegenüber Talg, für das es als gleichwertiger Ersatz eingeschätzt wird, bestehen für das Produkt in normalen Zeiten, wo die billigeren Naturprodukte zur Verfügung stehen, kaum Aussichten.

Produkte:

GI ----- O.Asyl,

wobei Asyl den Rest einer höheren Fettsäure bedeutet, bringen bezüglich der Wasseraufnahme einen weiteren Fortschritt.

Ölige Polymerisate:

GI ----- GI

verleihen dem Leder einen fetten Griff, ähnlich wie die Naturprodukte Tran und Talg. Die ungünstige hohe Wasseraufnahme lässt sich hier nicht durch Zugabe von Montanwachs kompensieren, weil Montanwachs in diesen Produkten unlöslich ist.

4. Textil-Hilfsmittel.

Wasserlösliche Polymerisate, wie Mischpolymerisate mit Äthylensoxyd bis zur Wasserlöslichkeit und Produkte mit der Endgruppe -COO<sub>2</sub>H, wurden als Textilhilfsmittel geprüft. Es wurde als gemeinsame Eigenschaft die weichmachende Wirkung auf Viskose festgestellt, bei einigen Produkten eine gute Emulgierwirkung. Andere Produkte sind als Egalisiermittel in der Färberei brauchbar. Durch unsere derzeitigen Laboratoriumsversuche, die Tetra-

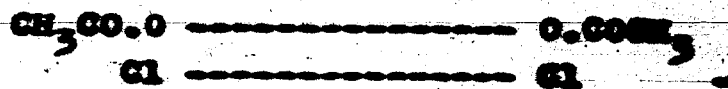
Heftrand

21

Hydrofuran-Polymerisate an den Endgruppen bzw. Seitenketten abzumachen, soll die Prüfung unserer Produkte auf eine breitere Basis gestellt werden.

### 5. Schmieröle.

Die bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Polymerisate mit  $K$ -Werten unter 16 besitzen physikalische Eigenschaften, die sie für eine Verwendung als Schmieröle brauchbar erscheinen lassen. Sie zeichnen sich gegenüber normalen Schmierölen durch eine besonders flache Temperatur-Viskositäts-Kurve aus. Die Schmierwirkung der bisher geprüften Öle



ist höher als bei Handelsprodukten gleicher Viskosität. (Sie wurde gemessen an der Belastungsfähigkeit eines Lagers nach Martens.) Die Stockpunkte hängen ab von Polymerisationsgrad und den Endgruppen. Wir haben bei den Dichlorprodukten Stockpunkte bis  $-40^\circ$  erreicht. Die Polymerisate sind nach Zugabe von ca. 30% Phenyl- $\beta$ -naphthylamin stabil, so dass keine Korrosion beobachtet wird. Größere Versuche (Motorenprüfstand Oppan) sollen die Fragen der Alterung und Korrosion klären.

### 6. Lack- und Kunststoffgebiet.

Es wurde keine Verwendungsmöglichkeit auf diesem Anwendungsgebiet gefunden.

Wie bereits erwähnt, eignen sich die Polymerisationsprodukte des Tetrahydrofurans, auch die hochmolekularen, wegen des niedrigen Erweichungspunktes nicht als Kunststoffe.

Kombinationen mit Kunststoffen wie

Pressharzen (Novolack)  
Oppanol B  
weichgemachten Igelit-Massen  
Bindemittel Li 76 für Linoleumbahnen

bringen keine Vorteile.

Mit den Lackrohstoffen

Pergut  
Vinoflex N  
Alkydale  
BE-Cellulose

zeigen unsere Produkte gute Verträglichkeit. Sie bringen keine

(22)



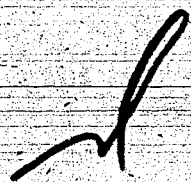
Vorteile gegenüber den Handelsprodukten. Die mit Tetrahydrofuranpolymerisaten hergestellten Aufstriche aus Pergat und Vinoflex besitzen geringe Lichtechtheit. (Braunfärbung).

Kleversuche mit Tetrahydrofuranpolymerisaten wurden bei den Prüfstellen in Ürdingen und Leverkusen gemacht. Auch hier stehen einer praktischen Eignung der niedrige Erweichungspunkt und ausserdem die Löslichkeit in K.V. und Glycerinwasserstoff entgegen.

*Morschel*

*Wülte*

Heftrand





ENCLOSURE (B)

B

Dr. Delfs

Leverkusen-I. O. B. B. B.,  
den 13. 10. 41.

Nr. 112.

80043~~80041~~

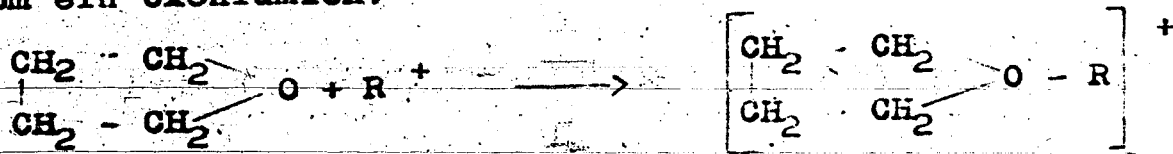
Über die Polymerisation des Tetrahydrofurans.

Seit dem Frühjahr 1939 bearbeiten wir im Leverkusener Zwischenprodukten-Laboratorium die Polymerisation von Tetrahydrofuran. Die Beobachtung, dass dieser durch die Arbeiten von Dr. Reppe leicht zugänglich gewordene Stoff, der inzwischen durch die verschiedensten Anwendungsgebiete so grosse Bedeutung gewonnen hat, sich auch polymerisieren lässt, stammt von Prof. Meerwein, Marburg. Wir erhielten durch persönliche Beziehung schon frühzeitig Kenntnis von der neuen Reaktion, und es gelang uns, obgleich Prof. Meerwein mit Schering zusammenarbeitet, das neue Verfahren für die I.G. zu gewinnen. Inzwischen haben wir unter Mitarbeit von Prof. Meerwein die Polymerisationsverfahren ausgebaut und die Anwendung studiert (Arbeiten von Dr. Morschel und Dr. Schulte).

Prof. Meerwein beobachtete bei seinen Arbeiten über tertiäre Oxoniumsalze, dass das Tetrahydrofuran sich nach der Zugabe derartiger Substanzen unter Erwärmung polymerisiert. Heute kennen wir eine Menge verschiedener Katalysatoren, die die Polymerisation des Tetrahydrofurans bewirken. Man kann das Gemeinsame dieser Arbeiten durch die folgende Polymerisationstheorie zusammenfassen, die mit dem gesamten bisher gesammelten Tatsachenmaterial in Übereinstimmung ist. Sie wird der Erörterung der Versuche vorangestellt, um eine klare Ordnung des Materials zu ermöglichen.

Theorie der Tetrahydrofuranpolymerisation.

Das Tetrahydrofuran bildet unter Addition eines Kations (z.B. eines Wasserstoff-, Alkyl- oder Acylions) an das Sauerstoffatom ein Oxoniumion:

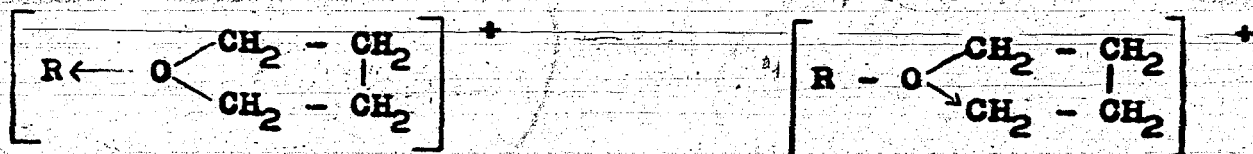


24

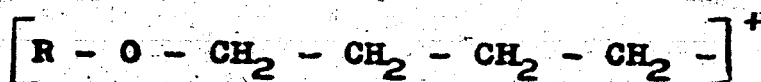
2/

80044' ~~80042~~ 2.

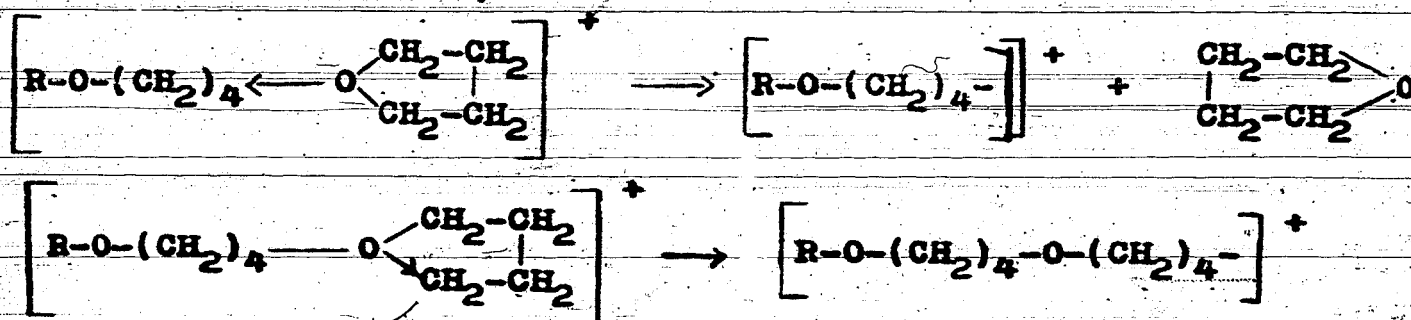
Nach der Schreibweise der Elektronen-Theorie kommt diesem Oxoniumion wahrscheinlich eine der beiden folgenden Formeln zu:



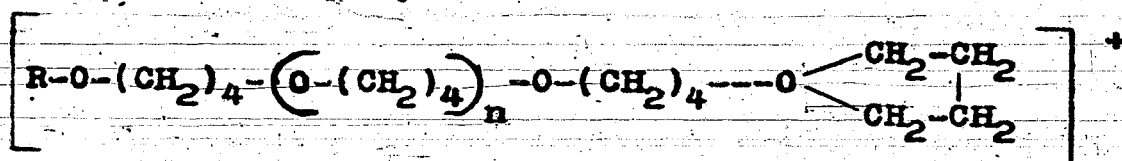
Diese Schreibweise veranschaulicht die Reaktionen der Oxoniumionen besonders gut, denn sie zeigt, dass einer der drei Liganden des Sauerstoffs nicht "chemisch gebunden" ist, sondern den Charakter eines Ions besitzt. Die Oxoniumsalze können sich demgemäß wie stabile Formen der an sich unbekanntenen Salze von Alkyl-Ionen verhalten. Dem Oxonium-Ion des Tetrahydrofurans würde z.B. folgendes hypothetische Alkyl-Ion entsprechen:



Dieses angenommene Alkylion kann sich an ein weiteres Tetrahydrofuranmolekül anlagern, wobei ein neues Oxoniumion entsteht, das die Reaktionen des Ausgangsions oder eines neuen Alkylions zeigt:



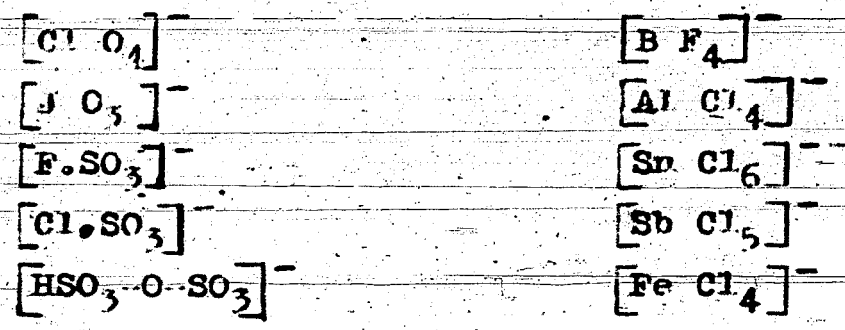
Beide Reaktionsweisen sind möglich; Bei Anwesenheit eines grossen Überschusses an Tetrahydrofuran tritt jedoch die zweite Reaktionsfolge in den Vordergrund. Das neue Alkylion reagiert mit weiteren Tetrahydrofuranmolekülen in der beschriebenen Weise und es entsteht schliesslich ein Polyätheroxoniumion der Formel:



Die beschriebene Polymerisationsreaktion ist an das Oxoniumion gebunden. Das Oxoniumion ist aber nur dann existenzfähig, wenn das zugehörige Anion sich nicht oder nur ungern mit einem Alkylion zu homopolaren Verbindungen vereinigt. Man kann solche Anionen als elektrophil bezeichnen. Diese Voraussetzung wird von

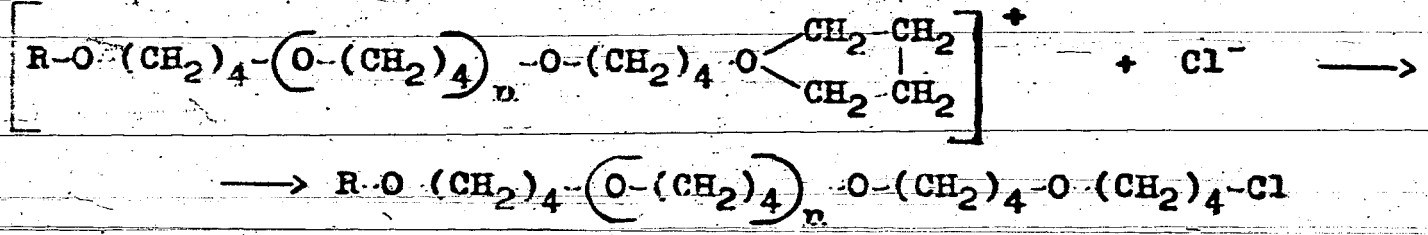
50

den Anionen einer Reihe von komplexen Säuren erfüllt, z.B.:



80045

Sind in der Reaktionsmischung dagegen Anionen vorhanden, welche sich mit Alkyl-Kationen leicht zu nicht dissoziierten Verbindungen vereinigen können, wie z.B. Halogenionen oder die Anionen anderer starker Säuren, die zur Esterbildung befähigt sind, so vereinigen sich diese mit den den Oxoniumionen entsprechenden Alkylkationen:



so dass die Polymerisationskette abgebrochen wird.

Die dargelegte Theorie für die Polymerisation des Tetrahydrofurans legt einen Reaktionsverlauf nahe, den man zur Unterscheidung von anderen Polymerisationsreaktionen wohl am treffendsten als Ionenkettenpolymerisation kennzeichnet.

Vor der Erörterung der praktischen Ausführung der Tetrahydrofuranpolymerisation sei noch einmal zusammengefasst, dass diese Reaktion dann eintritt, wenn sich Oxoniumsalze des Tetrahydrofurans bilden können, deren Anionen sich mit Alkylkationen unter den Versuchsbedingungen nicht zu homöpolaren Verbindungen vereinigen.

Ausführung der Polymerisation.

Die Vielzahl der Möglichkeiten, Oxoniumsalze des Tetrahydrofurans für die Einleitung der Polymerisation zu bilden, lässt sich in wenigen Gruppen zusammenfassen:

- 1) Anlagerung eines Wasserstoffions an Tetrahydrofuran.  
Dieser Fall tritt ein, wenn Tetrahydrofuran mit nicht oder nur schwer Ester bildenden stärksten Säuren versetzt wird. Solche

80044

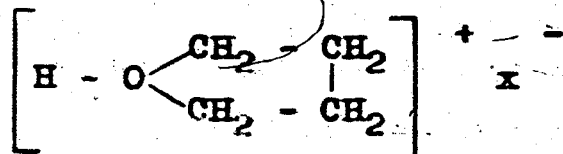
4.

80046

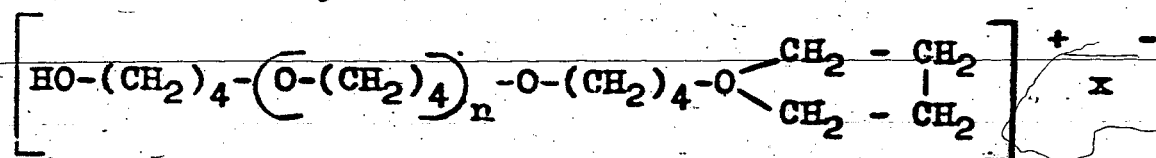
Säuren sind:

- Fluorsulfonsäure,
- Chlorsulfonsäure,
- Pyroschwefelsäure,
- Überchlorsäure,
- Jodsäure,
- Ferrichloridchlorwasserstoffsäure,
- Aluminiumchloridchlorwasserstoffsäure.

Die beiden letzten Säuren bringt man durch gleichzeitige Einwirkung von Metallchlorid und der äquivalenten Menge Chlorwasserstoff zur Anwendung. Durch Einwirkung der angeführten Säuren auf Tetrahydrofuran bilden sich vermutlich zunächst Oxoniumsalze der Formel:



die nach dem Reaktionsmechanismus der Ionenkettenpolymerisation schliesslich Polymerisate der Formel



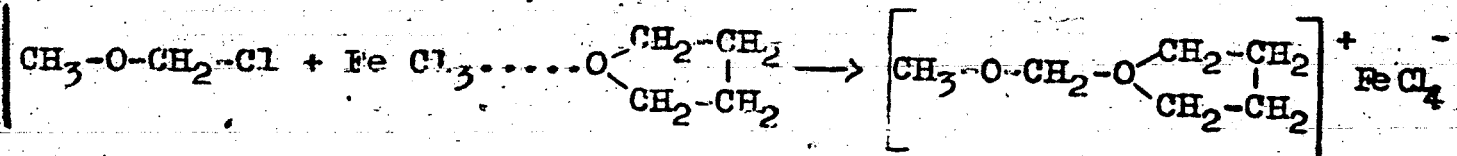
ergeben.

2) Anlagerung eines Alkylkations an Tetrahydrofuran.

Die Anlagerung eines Alkylkations an Tetrahydrofuran kann in verschiedener Weise erfolgen,

- durch Einwirkung einer organischen Halogenverbindung in Gegenwart eines geeigneten Metallhaloids,
- durch Umsetzung von Tetrahydrofuran mit tertiären Oxoniumsalzen,
- durch Einwirkung von Metallhaloiden auf Tetrahydrofuran.

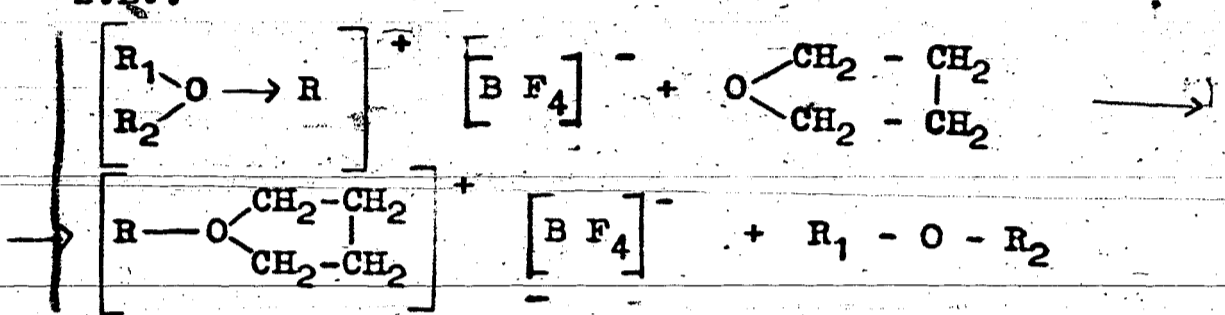
① Es gibt nur wenige Alkylhalogenide, die befähigt sind, zusammen mit geeigneten Metallhaloiden die Polymerisation des Tetrahydrofurans zu bewirken. Besonders geeignet sind die  $\alpha$ -Halogenäther wie Monochlordimethyläther und 2.3-Dichlortetrahydrofuran. Als Halogenide haben sich in diesem Fall das Ferri- bzw. das Aluminiumchlorid am besten bewährt. Man wird nicht fehlgehen in der Annahme, dass der Polymerisation die Bildung eines tertiären Oxoniumsalzes vorangeht, z.B.



5/ 27

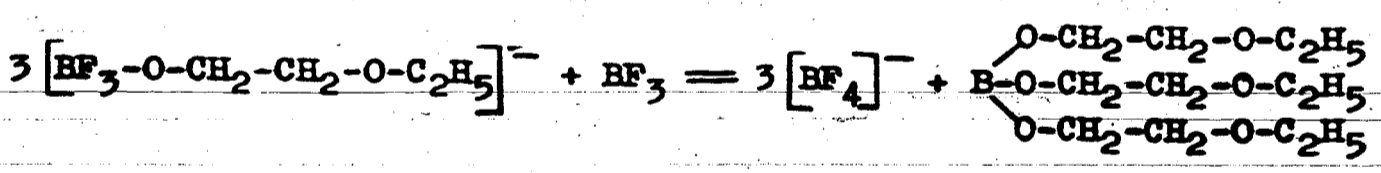
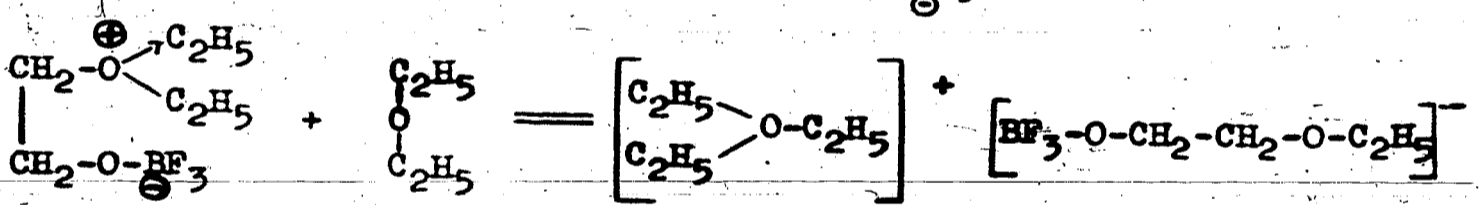
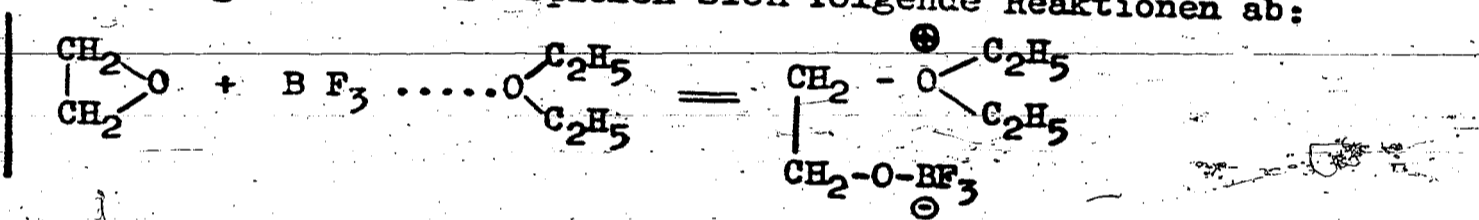


② Eine glatte Polymerisation wird erzielt, wenn man beliebige tertiäre Oxoniumsalze auf Tetrahydrofuran einwirken lässt. Hierbei bilden sich sehr leicht Oxoniumsalze des Tetrahydrofurans, die als die Anfangsglieder der Polymerisation anzusehen sind, z.B.:

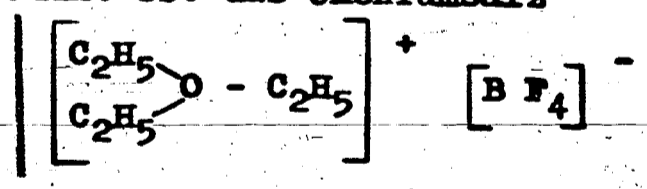


Tertiäre Oxoniumsalze werden nach Meerwein (Meerwein und Mitarbeiter, J.pr. 147, 257; 154, 83) durch Umsetzung von geeigneten

③ Metall- und Nichtmetallhaloiden wie Antimonpentachlorid und Borfluorid auf Äther in Gegenwart von Äthylenoxyd und seinen Derivaten dargestellt. Es spielen sich folgende Reaktionen ab:



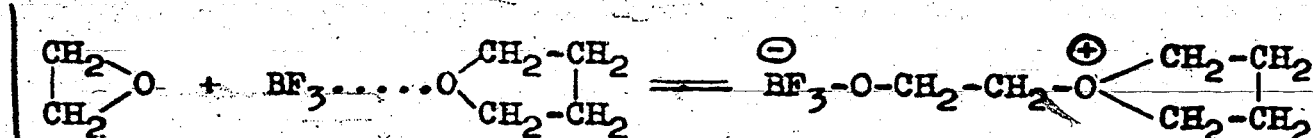
Das Endprodukt ist das Oxoniumsalz



Auf diese Weise kann man tertiäre Oxoniumsalze folgender Halogensäuren darstellen:

- HF<sub>4</sub>
- HAICl<sub>4</sub>
- H<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub>
- HSbCl<sub>6</sub>
- HFeCl<sub>4</sub>

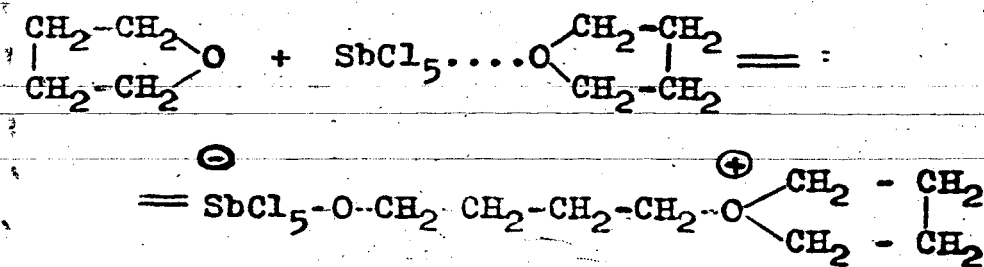
- ④ Da nun das Tetrahydrofuran selbst ein Äther ist, kann man in gleicher Reaktion auch durch Einwirkung von Äthylenoxyd bzw. seinen Derivaten und geeigneten Metall- bzw. Nichtmetallhaloiden auf Tetrahydrofuran Oxoniumsalze erzeugen und infolgedessen die Polymerisation von Tetrahydrofuran bewirken.



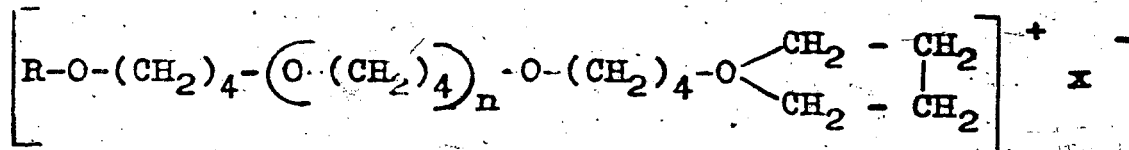
Diese Polymerisationsmethode ist sehr vielseitig anwendbar. Geeignete Komponenten sind z.B.:

BF <sub>3</sub>	Äthylenoxyd
AlCl <sub>3</sub>	Propylenoxyd
SnCl <sub>4</sub>	Butylenoxyd
SbCl <sub>5</sub>	Epichlorhydrin
FeCl <sub>3</sub>	Phenoxypropenoxyd.

Durch Einwirkung von Metallhalogeniden allein auf Tetrahydrofuran kann man die Polymerisation des Tetrahydrofurans noch weiter vereinfachen. Auf diese Weise lässt sich eine praktisch brauchbare Polymerisationsgeschwindigkeit jedoch nur bei Verwendung von Antimonpentachlorid erzielen. Auch hier wird die Polymerisation wahrscheinlich durch ein tertiäres Oxoniumsalz des Tetrahydrofurans in Gang gebracht, das sich in analoger Weise wie bei gleichzeitiger Anwendung von Äthylenoxyd dadurch bildet, dass ein Tetrahydrofuranmolekül die Rolle des Äthylenoxyds übernimmt:



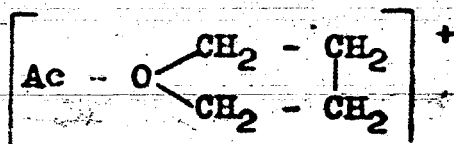
Bei allen beschriebenen Polymerisationsreaktionen, bei denen sich das als Anfangsglied der Ionenkettenpolymerisation gedachte Oxoniumsalz des Tetrahydrofurans durch Anlagerung eines Alkylrestes an das Sauerstoffatom des Tetrahydrofuranmoleküls bildet, kommt dem Polymerisat die Formel zu:





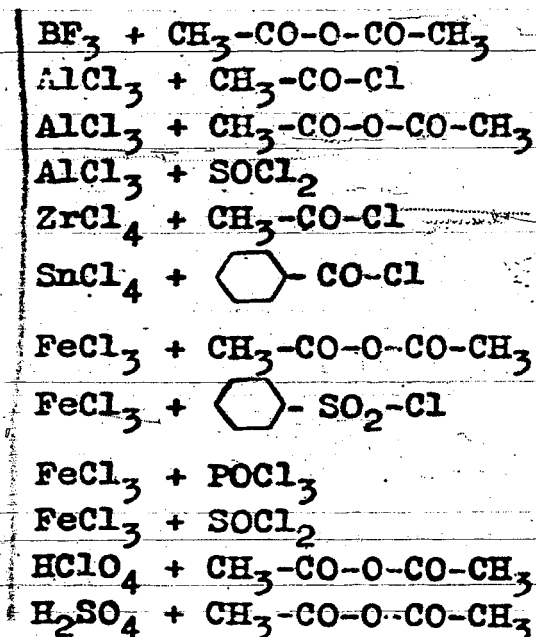
3) Anlagerung eines Acylrestes an das Tetrahydrofuran.

Eine dritte Möglichkeit, die Polymerisation des Tetrahydrofurans einzuleiten, besteht darin, dass man einen Acylrest an das Tetrahydrofuran anlagert. Hierbei bildet sich das Oxoniumion

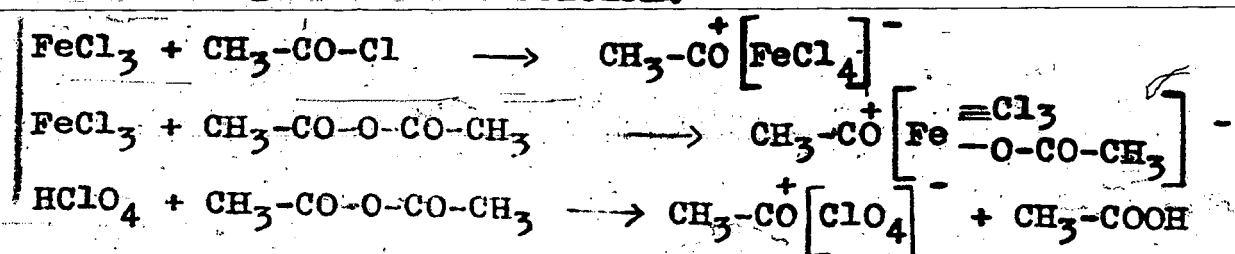


das als Anfangsglied der Polymerisationskette anzusehen ist.

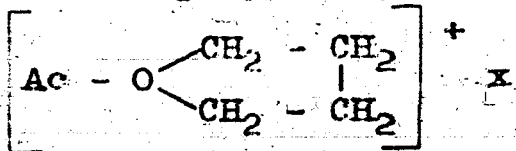
- ⑤ Praktisch wird diese Art der Polymerisation so ausgeführt, dass man auf Tetrahydrofuran gleichzeitig elektrophile Metall- bzw. Nichtmetallhaloide und Acylhaloide oder Anhydride organischer bzw. anorganischer Säuren zur Einwirkung bringt, oder dass man gemischte Anhydride solcher anorganischer Säuren anwendet, deren Anionen schwer polarisierbar sind. Aus der grossen Zahl der geeigneten Katalysatoren seien einige Möglichkeiten genannt:



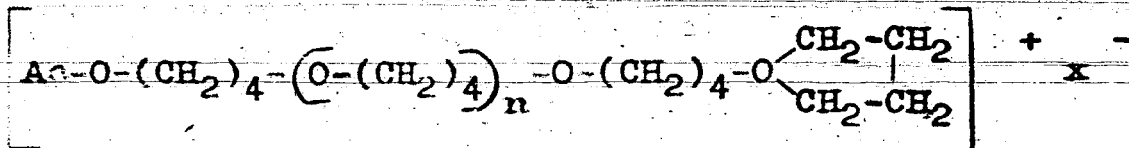
- ⑥ Die Katalysatoren sind Stoffpaare, welche Verbindungen geben, in denen die Anionen solcher Säuren vorgebildet sind, die, wie wir wissen, die Polymerisation ermöglichen. Sie reagieren vielleicht entsprechend folgender Konstitution:



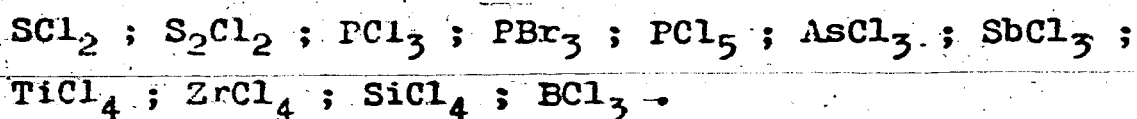
Der Katalysator hat also anscheinend die allgemeine Formel  $\text{Ac}^+ \cdot \text{X}^-$  und setzt sich mit dem Tetrahydrofuran zu dem Anfangsglied der Ionenkettenpolymerisation um:



Das Polymerisationsprodukt hat die Konstitution:



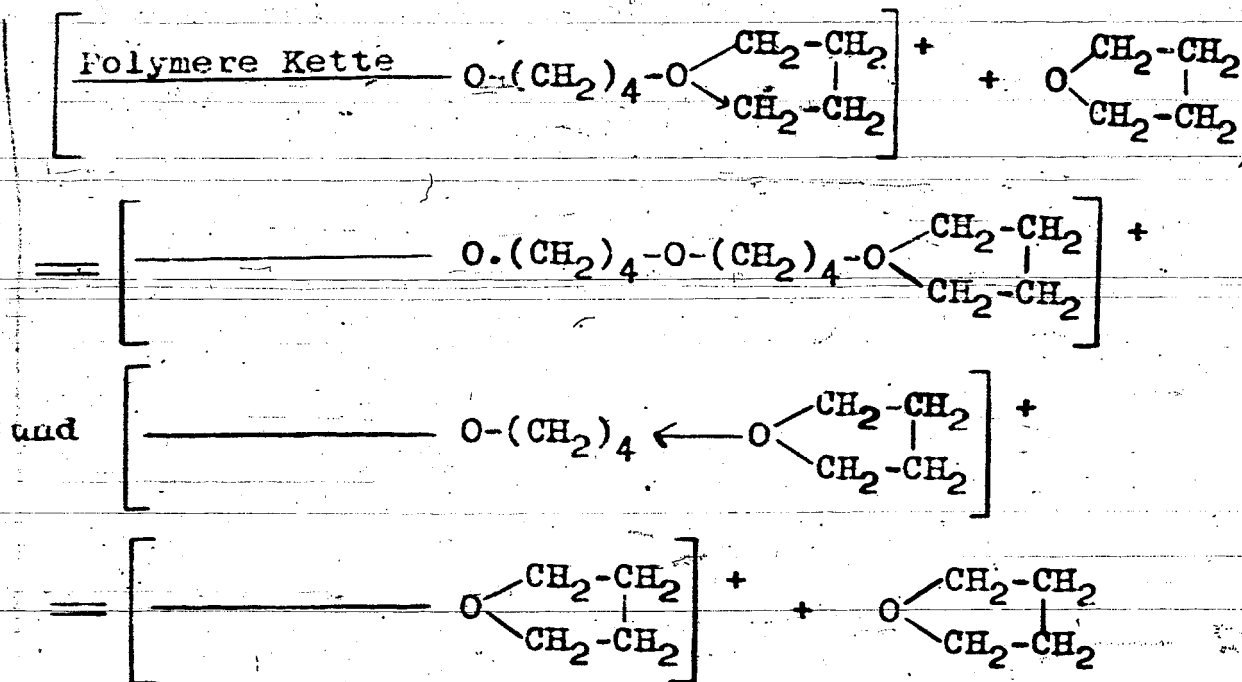
⑦ Es gibt nun leicht hydrolysierbare anorganische Halogenverbindungen, die bei der Tetrahydrofuranpolymerisation wie Acylhaloide wirken, obgleich sie streng genommen nicht als Säurehaloide bezeichnet werden können, weil die bei ihrer Hydrolyse entstehenden Verbindungen nicht die der Anzahl der Halogenatome der Haloide entsprechende Anzahl ionisierbarer Wasserstoffatome enthalten. Solche Haloide sind z.B.:



Zusammen mit Aluminium-Ferri- bzw. Stannichlorid bewirken sie die Polymerisation des Tetrahydrofurans in analoger Weise wie die oben erwähnten Acylhaloide.

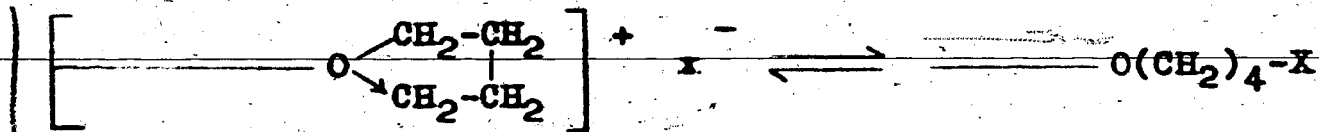
Wie aus dem Vorstehenden hervorgeht, gibt es eine grosse Anzahl von Möglichkeiten, das Tetrahydrofuran zu polymerisieren. Die Polymerisation selbst verläuft nun in allen Fällen in gleicher Weise, wenn auch je nach den Reaktionsbedingungen zu Produkten verschiedenen Polymerisationsgrades, wenn man durch Kühlung dafür sorgt, dass Nebenreaktionen zurückgedrängt werden. Der Fortgang der Polymerisation ist äusserlich an der zunehmenden Viskosität der Reaktionsmasse erkennbar. Der Endzustand wird je nach Art und Konzentration des Katalysators in Stunden oder Tagen erreicht. Die Polymerisation führt anscheinend zu einem Gleichgewicht zwischen dem Tetrahydrofuran und dem Polymerisat, das von der Konzentration der beiden Produkte abhängig ist. Beim Arbeiten ohne Verdünnungsmittel liegt es bei etwa 70% Polymerisationsausbeute. Wenn man das Gleichgewicht durch Verdampfung des Tetrahydrofurans

stört, durchführbar z.B. bei der Verwendung von Antimonpentachlorid als Katalysator, wird das Polymerisat abgebaut und kann schliesslich vollständig in Tetrahydrofuran zurückverwandelt werden. <sup>8</sup> Demnach scheint das Gleichgewicht dadurch charakterisiert zu sein, dass die Geschwindigkeiten der beiden Reaktionen



gleich sind. Wird das Gleichgewicht dagegen durch Auskristallisieren des Polymerisates aus der Reaktionsmasse gestört, so kann die Polymerisationsreaktion bis zu einer Ausbeute von 95% fortschreiten.

Die Polymerisationsgeschwindigkeit steigt mit der Erhöhung der Konzentration von Katalysator und monomeren Tetrahydrofuran und der Temperatur. Sie ist ausserdem abhängig von der Art des Katalysators, insbesondere von dem bei der Reaktion wirksamen Anion. Das ist verständlich, wenn man bedenkt, dass die von der <sup>9</sup> Theorie geforderte Neigung des Anions, im Ionenzustand zu verharren und sich nicht mit Alkylkationen zu homöopolaren Verbindungen (Estern) zu vereinigen, nur so weit bestehen muss, dass im Gleichgewicht Ionen vorhanden sind, die die Polymerisation fortführen:



Von der Lage des Gleichgewichtes wird es abhängen, wie gross die tatsächliche Kationenkonzentration und damit die Reaktionsgeschwindigkeit ist.

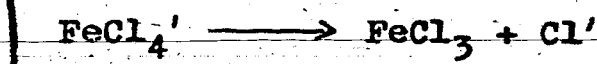
Nebenreaktionen bei der Tetrahydrofuranpolymerisation.

Führt man die Tetrahydrofuranpolymerisation bei tiefen Temperaturen, unter  $0^{\circ}$ , durch, so erzielt man in den meisten Fällen einen glatten Reaktionsverlauf. Bei höheren Temperaturen machen sich jedoch oft störende Einflüsse bemerkbar. Die Untersuchung der Nebenreaktionen führte zu willkommenen Methoden, die Eigenschaften der Reaktionsprodukte zu beeinflussen.

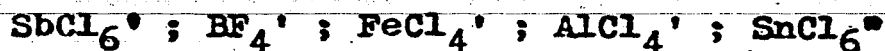
Die Nebenreaktionen sind in der grossen Reaktionsfähigkeit der bei der Polymerisation wirksamen komplexen Anionen begründet.

Das  $\text{ClO}_4$ -ion kann oxydieren und so seine Wirksamkeit verlieren, indem es schliesslich in das Chlorion übergeht, das sich mit einer Alkylation vereinigt. Dann ist die Ionenkette abgebrochen und die Polymerisation kommt nach Reduktion aller  $\text{ClO}_4$ -ionen zum Stillstand.

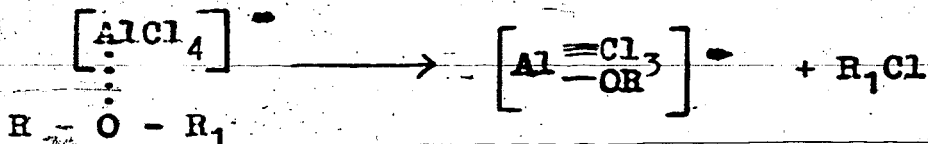
Die Anionen der Halogensäuren neigen, wenn auch in verschiedenem Masse, zum Zerfall in Halogenionen und Halogenide, z.B.



Da die Halogenionen unter Kettenabbruch reagieren, führt auch diese Reaktion zum Aufhören der Polymerisation. Die Beständigkeit der Halogenosäureanionen nimmt in der folgenden Reihe von links nach rechts ab:

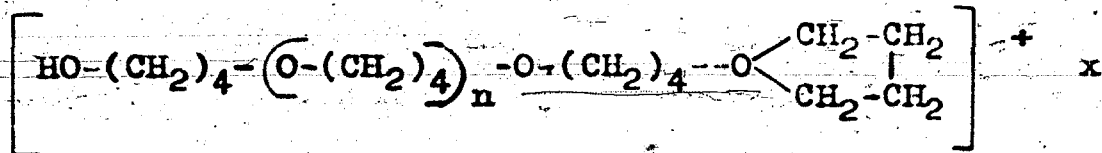


(10) Wahrscheinlich können die Halogenosäureanionen auch der Alkoholyse anheim fallen, indem sie auf Äthergruppen der Reaktionsmischung spaltend wirken, z.B.:

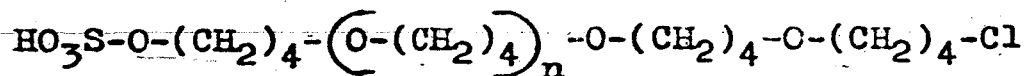
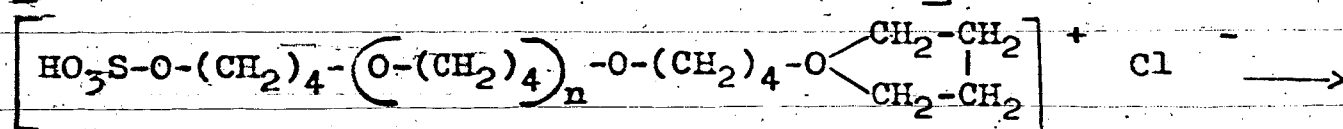
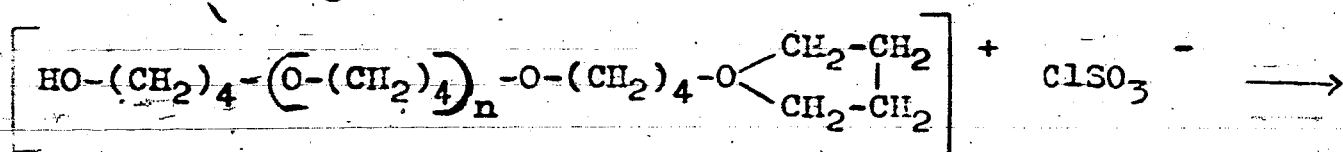


Man kann annehmen, dass derartige neue Ionen nicht sehr beständig sind und in erhöhtem Masse die Eigenschaft besitzen, unter Abgabe eines Halogenatoms zu zerfallen. Tritt die Alkoholyse in der Weise ein, dass Polymerisatketten gespalten werden, so macht sich dieser Abbau durch Sinken der Viskosität des Reaktionsgemisches bemerkbar, wie man es oft beobachtet, wenn man eine Polymerisation erst nach mehrtägigem Stehen aufarbeitet.

Wurde die Polymerisation des Tetrahydrofurans durch Anlagerung eines Wasserstoffions an das Tetrahydrofuran eingeleitet, besitzt also das Polymerisat die Formel



so besteht weiter noch die Möglichkeit, dass die Anionen der Halogeno-säuren mit der OH-Gruppe unter Alkoholyse reagieren und zumindest teilweise ihre Reaktionsfähigkeit einbüßen. Interessant ist in dieser Beziehung das Verhalten der Chlorsulfonsäure. Die Polymerisation verläuft bei Zimmertemperatur viel schneller als die Reaktion des  $\text{Cl}\cdot\text{SO}_3$ -ions mit der OH-Gruppe. Bei längerem Stehen erst tritt wahrscheinlich folgende Reaktion ein:



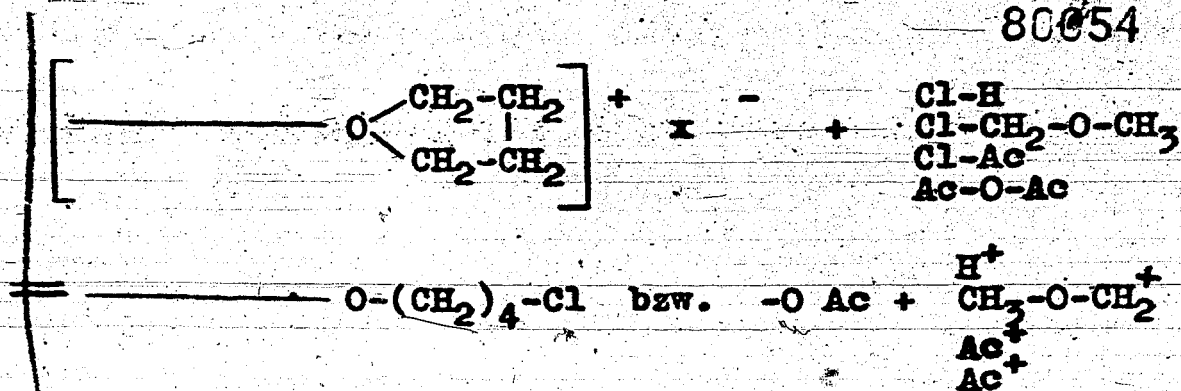
Man erhält so wasserlösliche Schwefelsäureester der Polymerisate.

Die Nebenreaktionen bei der Tetrahydrofuranpolymerisation führen also vielfach dadurch zu einem Abbruch der Polymerisationskette, dass freie aus Zersetzungsreaktionen stammende Halogenionen die für das Fortschreiten der Polymerisation wichtigen positiven Endgruppen der Reaktionsketten unter Bildung der C-Cl-Bindung irreversibel binden. Es gelingt nun leicht, bei der Tetrahydrofuranpolymerisation willkürlich die Reaktionsketten abzubrechen und gleichzeitig neue Polymerisationsketten zu bilden. Zu diesem Zwecke setzt man der Reaktionsmischung von vornherein Verbindungen mit leicht beweglichem Halogenatom wie die Halogenwasserstoffsäuren,  $\alpha$ -Halogenäther und Acylhaloide oder Säureanhydride zu. Diese reagieren mit den Polyätheroxoniumsalzen unter Kettenabbruch so, dass wieder ein Katalysator entsteht, der die Bildung einer neuen Polymerisation bewirkt.

80054

~~80052~~

12.



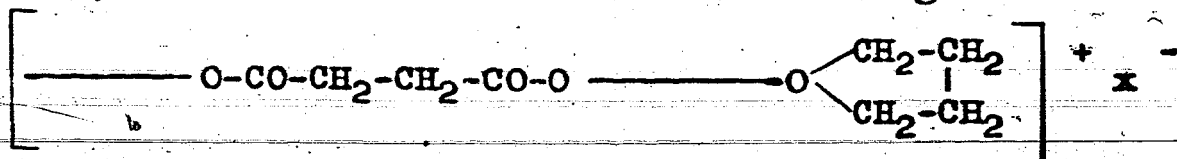
Da die zum Kettenabbruch unter gleichzeitiger Kettenneubildung zugesetzten Verbindungen in Kombination mit elektrophilen Metall- bzw. Nichtmetallhaloiden die Polymerisation des Tetrahydrofuran bewirken, arbeitet man praktisch in der Weise, dass man zur Polymerisation des Tetrahydrofurans von Anfang an das Metallhaloid nicht mit äquivalenten Mengen an z.B. Acylhaloid sondern mit einem Überschuss dieses Produktes verwendet. Besonders bewährte Kombinationen sind:

$\text{BF}_3$  mit überschüssigem Acetylfluorid,

$\text{Al Cl}_3$  bzw.  $\text{FeCl}_3$  mit Überschüssen von  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CO-Cl}$  oder  $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-Cl}$ ,

$\text{HClO}_4$  mit überschüssigem Acetanhydrid oder Bernstein-säureanhydrid.

So erhält man Polymerisate, welche anstelle langer Polymerisatketten die mehrfache Zahl kleinerer Moleküle enthalten. Die Methode ist also zur Darstellung niedermolekularer Polymerisate geeignet. Bei Verwendung von bifunktionellen Verbindungen wie Bernsteinsäureanhydrid als "Abbruch-Komponente" erhält man jedoch hochmolekulare Polymerisate, die die Bernsteinsäure als Ester eingebaut enthalten:

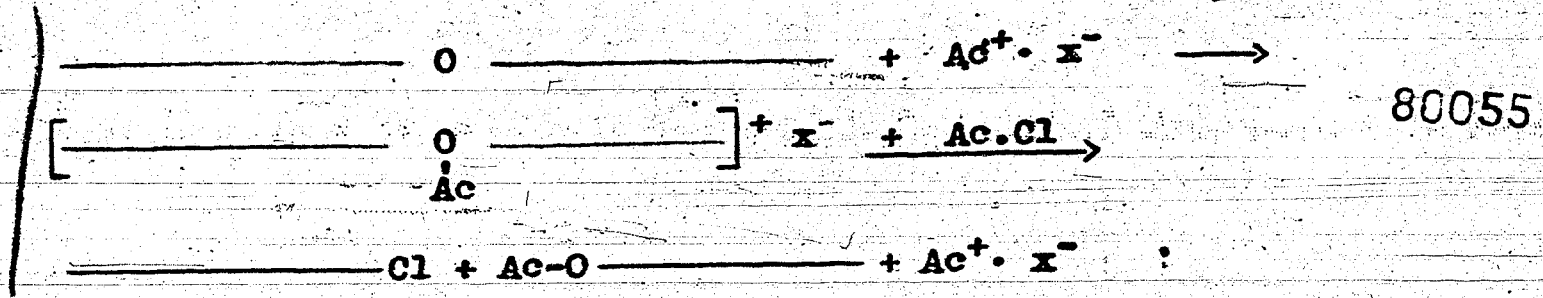


(12) Es wurde beobachtet, dass in vielen Fällen die Molekulargewichte der Polymerisationsprodukte stark sinken, wenn die Polymerisation bereits beendet ist. Das ist bei Anionen mit hoher Polymerisationsgeschwindigkeit wie  $[\text{FeCl}_4]^-$  der Fall. Man kann diesen Abbau fertig gebildeter Polymerisationsketten zu kleineren Spaltstücken dadurch erklären, dass der beim Kettenabbruch neugebildete Katalysator  $\text{H}^+ \cdot \text{X}^-$ ,  $\text{Ac}^+ \cdot \text{X}^-$  bzw.  $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2^+ \cdot \text{X}^-$  nicht mit Tetrahydrofuran neue Polymerisationsketten bildet, sondern an einem Sauerstoffatom der Kette unter Spaltung angreift, z.B.:

13/35



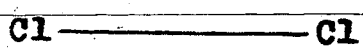




80055

Wenn man die Polymerisation nach einer genügend langen Zeit aufarbeitet, ist die "Abbruch-" bzw. "Abbaukomponente" völlig verbraucht. Man hat es also in der Hand, durch die Menge dieser Komponente die Anzahl der Polymerisatmoleküle, also ihr mittleres Molekulargewicht vorauszubestimmen. Die Menge der zweiten Katalysatorkomponente, z.B. des Metallhaloids, ist nur noch ausschlaggebend für die Polymerisationsgeschwindigkeit. Ein Beispiel möge diese Verhältnisse veranschaulichen: **(13)**

Eine Tetrahydrofuranpolymerisation wurde bei Zimmertemperatur durchgeführt mit Zusatz von 2,5 Mol % FeCl<sub>3</sub> und 12 Mol % SOCl<sub>2</sub>. Es resultiert ein Polymerisat der schematischen Formel:



Reaktionsdauer	Ausbeute Polymerisat in g aus 100 g Reaktionsmischg.	% Chlor	Mittl. Molekulargewicht ber. aus Cl-Gehalt
1,5 Stdn.	34,0	2,7	2630
6,0 "	44,2	3,0	2340
22,0 "	52,0	9,9	714
3 Tage	60,4	14,3	498
5 "	64,5	16,3	437

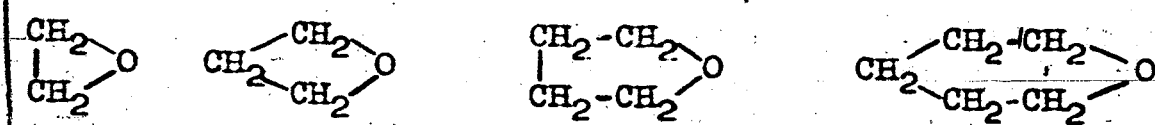
Bei diesem Versuch ist das gefundene mittlere Molekulargewicht von 437 nach 5 Tagen in guter Übereinstimmung mit dem bei völligem Verbrauch des Thionylchlorids geforderten Molekulargewicht von 478. Die Tatsache, dass das gefundene Molekulargewicht 9% niedriger als das theoretische ist, zeigt, dass das FeCl<sub>4</sub><sup>+</sup>-ion teilweise unter Alkoholyse spaltend auf das Polymerisat eingewirkt hat.

Der Abbau von Polymerisaten kann in derselben Weise wie während der Polymerisation auch nachher oder gar an fertigen, isolierten Produkten vorgenommen werden. Er führt, selbst bei sehr

grossen Überschüssen an abbauendem Agens nur in sehr untergeordnetem Masse zu funktionellen Derivaten des 1.4-Butylenglykols. Offenbar ist die Äthergruppe der niederen Polymerisate (dimer und trimer) wesentlich schwerer angreifbar als bei den höhermolekularen Produkten.

#### Mischpolymerisation des Tetrahydrofurans mit anderen cyclischen Aethern.

14 Bisher wurde nur die Polymerisation des Tetrahydrofurans behandelt. Es liegt nun sehr nahe, anzunehmen, dass die Polymerisation des Äthylenoxyds und anderer 1.2-Oxidoverbindungen, die bekanntlich mit Hilfe saurer Katalysatoren leicht durchzuführen ist, in gleicher Weise wie die Tetrahydrofuranpolymerisation verlaufen kann. Das ist tatsächlich der Fall. Hierauf soll an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden. Es sei aber darauf hingewiesen, dass auch das Trimethylenoxyd, das in seiner Konstitution zwischen dem Äthylenoxyd und dem Tetrahydrofuran steht, in gleicher Weise reagiert. Dagegen ist das Pentamethylenoxyd (Tetrahydropyran) kaum noch polymerisierbar. Die Reaktionsfähigkeit der cyclischen Äther nimmt in der folgenden Reihenfolge von links nach rechts ab:



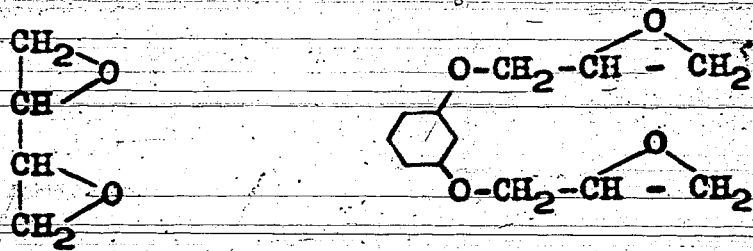
Die Substitutionsprodukte und Homologen aller cyclischen Äther reagieren träger als die Grundkörper. Derivate des Tetrahydrofurans konnten bisher nicht polymerisiert werden.

Man kann die Reaktionsfähigkeit der 1.2- und 1.3-Oxidoverbindungen für die Darstellung von Mischpolymerisaten mit Tetrahydrofuran ausnützen. Diese Mischpolymerisation, die besonders mit Hilfe von Borfluorid, Antimonpentachlorid, Ferrichlorid oder ihren Kombinationen mit Abbaukomponenten in beliebigen Mischungsverhältnissen der cyclischen Äther leicht auszuführen ist, gleicht der Polymerisation des Tetrahydrofurans, wie sie beschrieben wurde, in allen Punkten. Man hat bei der Verwendung von Äthylenoxyd, das sehr heftig polymerisieren kann, dafür Sorge zu tragen, dass die grosse Reaktionswärme abgeführt wird. Geeignete 1.2- bzw. 1.3-Oxidoverbindungen sind:

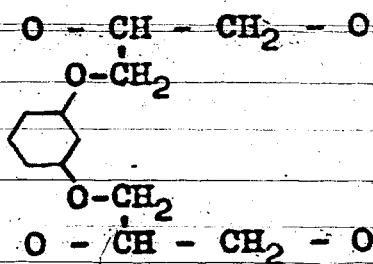
Äthylenoxyd,	Butadiendioxyd,
1.2-Propylenoxyd,	Resorcin-bis-glycidäther,
1.2-Butylenoxyd,	1.3-Propylenoxyd
Epichlorhydrin,	u.a.
Phenoxypropenoxyd,	



Das Gleichgewicht der Mischpolymerisation liegt anders als bei der Alleinpolymerisation des Tetrahydrofurans. Das Tetrahydrofuran wird bis zu 90% polymerisiert, während die Zusatzkomponente ganz verbraucht wird. Bei der Mischpolymerisation mit den bifunktionellen Verbindungen Butadiendioxyd und Resorcin-bis-glycidäther



tritt eine neue Erscheinung auf. Diese Verbindungen reagieren in zwei verschiedenen Reaktionsketten, z.B.:

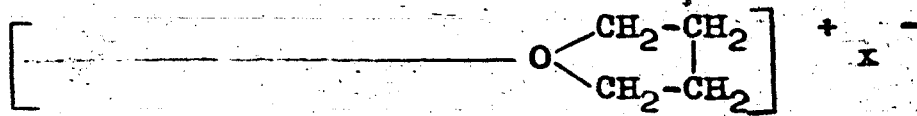


Die sonst streng linear gebauten Polymerisate werden vernetzt.

Isolierung der Polymerisate.

Bevor auf die Eigenschaften der Tetrahydrofuranpolymerisate eingegangen werden kann, muss noch die Isolierung der Produkte behandelt werden. Von der Art der Aufarbeitung hängt es ab, welche Endgruppen an die Stelle der Oxoniumgruppierung der Polyätheroxoniumsalze der Reaktionsmischung treten.

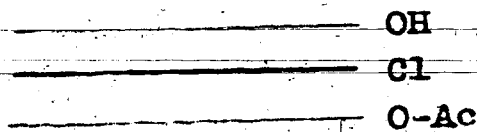
Nach beendiger Polymerisation enthalten die Reaktionsmischungen ausser unverändertem Tetrahydrofuran die Polyätheroxoniumsalze



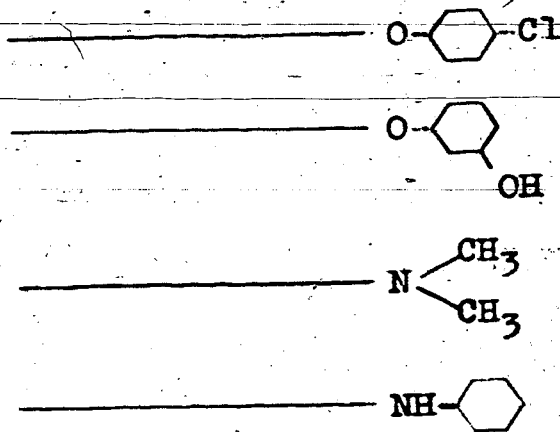
neben mehr oder weniger grossen Mengen an nicht dissoziierten Verbindungen, die durch unbeabsichtigte Nebenreaktionen oder absichtlichen

38

Ketten-Abbruch bzw. -Abbau entstanden sind. Die Oxoniumsalze sind, wie aus den Arbeiten von Prof. Meerwein bekannt ist, ausserordentlich reaktionsfähige Verbindungen. Sie haben den Charakter energischer Alkylierungsmittel. Bei der wässrigen Aufarbeitung der Polymerisationsansätze können sie je nach den angewendeten Katalysatoren mit Wasser oder Halogenwasserstoffsäuren (aus der Hydrolyse von Halogenosäureanionen) oder organischen bzw. anorganischen Säuren (aus der Zersetzung von Acylhaloiden oder Anhydriden) reagieren. So entstehen die Endgruppen:

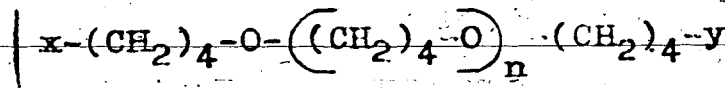


Führt man die Aufarbeitung in alkalischem, besonders in wasserfreiem Medium, in Gegenwart leicht alkylierbarer Verbindungen wie Phenolen oder Aminen aus, so werden diese als Endgruppen in das Polymerisat eingebaut. Man erhält z.B. folgende Endgruppen:



### Konstitution der Polymerisate.

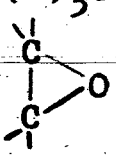
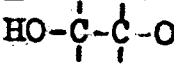
Die Polymerisate des Tetrahydrofurans und die Mischpolymerisate mit 1.2- bzw. 1.3-Oxidverbindungen sind, wenn nicht vernetzende Komponenten eingebaut würden, linear gebaut. Sie sind strenggenommen keine echten Polymeren der Monomeren  $m$  von der Zusammensetzung  $(m)_n$ . Sie besitzen vielmehr, z.B. bei der Alleinpolymerisation des Tetrahydrofurans die allgemeine Formel:



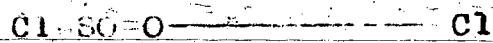
in der  $x$  die beim Beginn der Polymerisation und  $y$  die beim Kettenabbruch bzw. bei der Aufarbeitung gebildete Endgruppe vorstellt.

Die Mischpolymerisate des Tetrahydrofurans mit anderen cyclischen Äthern enthalten diese Äther sinngemäss in der Kette eingebaut.

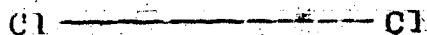
(18) In der folgenden Tabelle sind die wichtigsten Polymerisationsmethoden und die Konstitution der bei der wässrigen Aufarbeitung erhaltenen Polymerisate in Bezug auf die Endgruppen enthalten. Die Mischpolymerisate sind nicht besonders aufgeführt, weil sie sich von den Alleinpolymerisaten des Tetrahydrofurans in der Natur der Endgruppen nicht unterscheiden.

Katalysator	Endgruppen
	x y
1) Tertiäre Oxoniumsalze $(R)_3O^+ x^-$	R-O ————— OH
2) $BF_3$ + 1.2-Oxidoverbdg. 	HO-  -O ————— OH
3) $SbCl_5$	HO ————— Cl
4) $AlCl_3 + CH_3-O-CH_2Cl$ } $FeCl_3 + CH_3-O-CH_2Cl$ } Bei einem Überschuss an } $CH_3-O-CH_2Cl$ }	$CH_3-O-CH_2-O$ ————— Cl { $CH_3-O-CH_2-O$ ————— Cl $CH_3-O-CH_2-O$ ————— O-CH <sub>2</sub> -C ————— Cl
5) $AlCl_3 + HCl$ } $FeCl_3 + HCl$ } $SnCl_4 + HCl$ }	HO ————— Cl
6) $AlCl_3 + Cl-Ac$ } $FeCl_3 + Cl-Ac$ } $SnCl_4 + Cl-Ac$ } Bei einem Überschuss an Cl-Ac	Ac-O ————— Cl { Ac-O ————— Cl Ac-O ————— O-Ac Cl ————— Cl
7) $AlCl_3 + SOCl_2$ } $FeCl_3 + SOCl_2$ }	Cl ————— Cl
8) $HClO_4 +$ Acetanhydrid	$CH_3-CO-O$ ————— O-CO- $CH_3$
9) $SbCl_5 +$ Acetanhydrid } $FeCl_3 +$ " }	Ac-O ————— O-Ac
10) $ClSO_3H$ alkalisch aufgearbeitet	HO-S-O ————— Cl
sauer " "	HO ————— Cl
11) $FSO_3H$ sauer aufgearbeitet	HO ————— OH

Bei der Polymerisation mit Metallhaloiden + Thionylchlorid sollten eigentlich Polymerisate der Formel



entstehen. Während der Reaktion wird jedoch Schwefeldioxyd abgespalten und bei der Aufarbeitung resultieren schwefeldfreie Polymerisate der Formel



Die Molekulargewichte der Polymerisate bewegen sich je nach den angewendeten Polymerisationsmethoden in sehr weiten Grenzen. Das mittlere Molekulargewicht ist der Katalysatorkonzentration umgekehrt proportional. Man kann mit sehr kleinen Katalysatorkonzentrationen (bis herunter zu 0,2 Mol %) Molekulargewichte entsprechend einem K-Wert bis über 100 erreichen. Man erzielt diese hohen Werte jedoch nur unter Verwendung der beständigsten Anionen, wie z.B.  $[\text{BF}_4]^-$ ,  $[\text{SbCl}_6]^-$  oder  $[\text{ClO}_4]^-$ , welche die Gewähr dafür bieten, dass die Polymerisationsketten nicht vorzeitig infolge von Nebenreaktionen abgebrochen werden. Bei Anwendung mittlerer Katalysatorkonzentrationen erhält man ohne Schwierigkeit Molekulargewichte entsprechend einem K-Wert von 30-70. Niedere Polymerisationsgrade werden zweckmässig nicht durch weitere Erhöhung der Katalysatorkonzentration, sondern durch Zusatz von Abbruch- bzw. Abbaukomponenten zur Polymerisationsmischung dargestellt.

### Eigenschaften der Tetrahydrofuranpolymerisate und Mischpolymerisate.

#### Physikalische Eigenschaften.

a) Reine Tetrahydrofuranpolymerisate. Der Molekulaufbau der Tetrahydrofuranpolymerisate in Form unverzweigter Ketten gestattet eine parallele Ausrichtung der Moleküle, so dass die anfangs ölig- oder zähen Produkte beim Stehen meistens "kristallisieren" und fest werden. Die Kristallisationsgeschwindigkeit ist jedoch gering und der Erweichungspunkt unter  $60^\circ$ , so dass eine Verwendung der Produkte als Lackrohstoff oder Kunststoff nicht in Frage kommt. Die hochmolekularen Polymerisate (K-Wert  $> 70$ ) zeigen im kristallisierten Zustand die bemerkenswerte Eigenschaft linear gebauter hochmolekularer Stoffe, z.B. Superpolyamide, sich bis zu einer bestimmten Grenze



80061

~~80059~~ 819.

unter Ausrichtung der Molekülerecken zu lassen. Die Produkte sind löslich in aromatischen Kohlenwasserstoffen, in aliphatischen Chlorkohlenwasserstoffen, in vielen Äthern, Estern und Ketonen, schwer löslich in aliphatischen und cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen. Die Löslichkeit nimmt ab mit steigendem Molekulargewicht.

Produkte mit einem hohen Polymerisationsgrad, entsprechend einem K-Wert von 100, geben sehr viskose Lösungen.

Produkte mit niederen Molekulargewicht, entsprechend einem K-Wert unter 16, bleiben bei Zimmertemperatur flüssig.

Die Konsistenz im festen Zustand ist bei den Produkten bis zu einem K-Wert von 25 vaselineartig, vom K-Wert 25-50 wachsartig, vom K-Wert 50-100 mehr und mehr zäh und hornartig.

b) Mischpolymerisate mit 1.2-Oxidverbindungen. Bei den Mischpolymerisaten aus Tetrahydrofuran und Äthylenoxyd-Derivaten ist der Erstarrungspunkt sehr herabgesetzt. Die Mischpolymerisate sind meistens Öle mit tiefliegendem Stockpunkt. Sie zeigen ähnliche Löslichkeitseigenschaften wie die reinen Tetrahydrofuranpolymerisate, nur ist die Löslichkeit in aliphatischen und cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen mit steigendem Sauerstoffgehalt noch geringer als bei den reinen Tetrahydrofuranpolymerisaten. Bei Mischpolymerisaten aus Tetrahydrofuran und Äthylenoxyd erhält man bei steigendem Äthylenoxyd-Anteil schliesslich wasserlösliche Polymerisate. Mischpolymerisate, welche Verbindungen mit mehreren Äthylenoxyd-Gruppen wie Butadiendioxyd oder Resorcin-bis-glycidäther polymerisiert enthalten, sind vernetzt. Sie sind nicht mehr löslich in organischen Lösungsmitteln und haben ihre Plastizität verloren.

#### Chemische Eigenschaften.

Abgesehen von den Endgruppen, die zu mannigfachen Umsetzungen befähigt sind, ist das Kettenmolekül als Polyäther beständig gegen Alkali und wässrige Säuren, unbeständig gegen solche sauren Katalysatoren, die als Polymerisationskatalysatoren geeignet sind.

Die Tetrahydrofuranpolymerisate sind ferner unbeständig gegen Oxydationsmittel wie Sauerstoff, nitrose Gase. Selbst Luftsauerstoff wirkt ohne Katalysator bei erhöhter Temperatur (100-150°) ein, wobei der Sauerstoffgehalt der Produkte ansteigt. Die Produkte werden unter Spaltung der Ketten mehr und mehr dünnflüssig. Sie lassen

20/  
42

sich mit Alkalien zu wasserlöslichen Spaltprodukten verseifen. Die Angriffspunkte für die Oxydation sind die den Sauerstoffbrücken benachbarten C-Atome. Hierbei entstehen Produkte von esterartigem Bau. Der oxydative Abbau durch Luftsauerstoff ist meist sehr unerwünscht. Er kann durch Zugabe geringer Mengen von Antiautoxydantien (Phenyl-β-naphthylamin, 4-Cyclohexylaminodiphenylamin, Styrophenol u.a.) völlig verhindert werden.

Man kann die Endgruppen der Tetrahydrofuranpolymerisate dazu benutzen, um nach bekannten Methoden die verschiedenartigsten Gruppen einzuführen. Auf diese Weise erreicht man eine weitgehende Änderung der physikalischen und chemischen Eigenschaften. Anstelle der bei der Polymerisation direkt erhältlichen Endgruppen OH, OR, Cl, O-Ac, O-SO<sub>3</sub>H, wurden z.B. folgende Gruppen eingeführt:

aus OH: O-R  
O-Ac  
O-SO<sub>3</sub>H  
Cl

aus Cl: O-Ac  
O-R  
O-Ar  
N  $\begin{matrix} \nearrow R_1 \\ \searrow R_2 \end{matrix}$   
CN  
SR  
SO<sub>3</sub>H

aus O-SO<sub>3</sub>H: OH  
OR  
SO<sub>3</sub>H

#### Anwendung der Tetrahydrofuranpolymerisate.

Die Polymerisation des Tetrahydrofurans und die Mischpolymerisation mit 1.2-Oxidverbindungen lässt sich technisch leicht und mit guter Ausbeute in Eisenapparaturen durchführen. Auch kontinuierliche Verfahren wurden ausgearbeitet. Die Einstandspreise der Polymerisate liegen je nach der Fabrikationsgröße RM 0,40-0,60 über dem Tetrahydrofuranpreis. Das Tetrahydrofuran, wie es von der Fabrikation angeliefert wird, ist für die Polymerisation nicht verwendbar. Es muss getrocknet und für manche Verwendungszwecke beson-

dors gereinigt werden. Im allgemeinen genügt eine Destillation über Kali. Eine besonders gute Reinigung, die auch in anderen Fällen gute Dienste leistet, besteht in der Destillation mit Grignard-Verbindungen.

Lack- und Kunststoffgebiet. Die Tetrahydrofuranpolymerisate sind als Kunststoffe nicht verwendbar, weil sie zu niedrige Erweichungspunkte besitzen. Dagegen ist es möglich, niedermolekulare Polymerisate als Weichmacher für Lacke und Kunststoffe zu verwenden. Sie sind verträglich mit folgenden Lackrohstoffen: Nitrocellulose, AT-Cellulose, Benzyl Cellulose, Pergut, Bumalit, Vinoflex. Auf dem Kunststoffgebiet ist besonders die weichmachende Wirkung gegenüber Igelit PCU wertvoll. Die weichgemachten Gegenstände zeichnen sich durch eine grosse Kältebeständigkeit aus.

Buna. Tetrahydrofuranpolymerisate mit einem K-Wert von 20-40 sind zum Plastisieren und Spritzbarmachen von Buna-S-Mischungen geeignet. Hier wird bisher Buna 32 eingesetzt und es besteht ein fühlbarer Mangel an derartigen Produkten. Die Tetrahydrofuranpolymerisate besitzen vor Buna 32 den Vorzug des niedrigeren Einstandspreises. Ausgehend von Butylenol, erhält man ausserdem eine beträchtlich höhere Ausbeute an Polytetrahydrofuran-Spritzbarmacher als an Buna 32.

Textilhilfsmittel. Polymerisate, welche soviel Äthylendioxyd enthalten, dass sie wasserlöslich sind, oder bereits, und Polymerisate mit wasserlöslich machenden Endgruppen, wurden als Textilhilfsmittel geprüft. Es wurde eine deutliche Egalisierungswirkung (z. Teil ähnlich wie Feregal 0) und weichmachende Wirkung, besonders auf Viskose, festgestellt. Die weichmachende Wirkung kommt an die des fettfreien Soromin FFA heran. Der Effekt ist aber nicht waschbeständig und scheint ausserdem abhängig von der Luftfeuchtigkeit zu sein.

Die reinen Tetrahydrofuranpolymerisate mit K-Werten bis zu 30 sind als Lederfettungsmittel geeignet. Ein Produkt vom K-Wert 19 wurde als Lederfett Le 304 bei der K.K. angemeldet. Gegenüber dem Talg, den es ersetzen soll, besitzt es eine etwas grössere Wasseraufnahme. Dieser Nachteil lässt sich durch Zugabe von Montanwachs beheben.

Patentlage.

80064

~~80062~~

22.

Die Herstellungsverfahren für Tetrahydrofuranpolymerisate wurden in folgenden Anmeldungen niedergelegt:

Le 2457  
" 2520  
" 2521  
" 2673  
" 2918  
" 2942  
" 2979  
" 2980.

Vier Monate nach Einreichung unserer Hauptanmeldung Le 2457 erschien eine Veröffentlichung von Cloke und Pilgrim in Am. Soc. 61, 2667, welche die Herstellung von Chlorbutylacetal aus Tetrahydrofuran, Acetylchlorid und Zinkchlorid beschreibt. Hierbei entsteht als Nebenprodukt eine geringe Menge des 4 Chlor 4'-acetoxy dibutyläthers. Diese Beobachtung steht mit den Ludwigshafener Erfahrungen bei der Aufspaltung des Tetrahydrofurans mit Salzsäure, bei der auch Dichlor-dibutyläther anfällt, in Übereinstimmung. Da wir bisher wegen des Krieges keine Auslandsanmeldungen eingereicht haben, ist unsere Priorität verfallen. Die amerikanische Veröffentlichung wird, wenn sie auch technisch belanglos ist, uns zur Abgrenzung unserer Ansprüche bei Auslandsanmeldungen zwingen.

*Handwritten signature*

45

70

80065 88888

Name: Dr. Morschel

Abt.: Zw-Wissenschaftlich.

Bericht vom: 17. Juli 1942.

Lfd. Nr.: 165.  
Dr. Mor/Pa.

Überschrift:

Polymerisation des Tetrahydrofurans.  
(Stand d. Fabrikation am 17.7.1942.)

A) Polymerisation.

1) Das Tetrahydrofuran wird zurzeit mit 40%iger Natronlauge vorgetrocknet auf einen Wassergehalt von etwa 0,5% und dann über 5% Ätznatron (95%ig) destilliert. Das erste Sechstel des Destillates enthält dann noch etwa 0,2% Wasser. Der Rest mit einem Wassergehalt unter 0,07% genügt unseren Anforderungen.

2) Das Äthylenoxyd darf in unserer Betriebsapparatur nicht zu schnell destilliert werden, weil sonst der Kühler nicht alles kondensiert und Verluste (einmal bis 10%) eintreten. Destillationsgeschwindigkeit nicht über 4 kg in der Stunde.

3) Das Mischungsverhältnis Tetrahydrofuran zu Äthylenoxyd kann in grossen Grenzen schwanken:

Für M 586 (Heißdampföl), das bei Dampftemperaturen über 200° bzw. 300° einen beständigen Ölfilm geben und deshalb möglichst wasserabweisend sein soll, wird zweckmässig der Äthylenoxydanteil klein gehalten. Wir wählen für M 586 heute das Verhältnis 5:1.

Für M 620 (Auto- und Getriebeöl) ist ein guter Stockpunkt ausschlaggebend, der durch hohen Äthylenoxydgehalt erreicht wird. Wir arbeiten jetzt mit einem Mischungsverhältnis 1:1.

4) Als Katalysator verwenden wir heute einen Ansatz aus Tetrahydrofuran, Eisenchlorid und Chlormethyläther:

1440	Gew.-Tle.	Tetrahydrofuran
670	" "	Eisenchlorid
340	" "	Chlormethyläther

2450 Gew.-Tle. = 2000 Vol.-Tle.

Diesen Katalysator benutzen wir auch bei Polymerisationen, bei denen als Abbaukomponente kein Chlormethyläther verwendet wird, sondern Thionylchlorid (M 751), weil ein analoger Ansatz aus Tetrahydrofuran, Eisenchlorid und Thionylchlorid eine geringere Lebensdauer besitzt und wesentlich stärker absetzt.

Bei der Fabrikation dickerer Öle (M 586 und 620), bei denen nur bis zu 5 Mol-% Chlormethyläther als Abbaukomponente verwendet werden, hat sich ein teilweiser Ersatz des Chlormethyläthers durch Thionylchlorid sehr bewährt. Der Zusatz des Thionylchlorids gewährleistet eine grössere Betriebssicherheit und hat ausserdem den grossen Vorteil, dass man mit wesentlich geringeren Katalysatormengen auskommt. (0,5 Mol-% statt 1 Mol-%) -

Visum:

Eingang Lit. wiss. Abt.: -1-46

Dieses Blatt ist nur als Kopf des Berichtes und, falls dieser mehrere Themen behandelt, als Kopf jedes einzelnen Kapitels zu benutzen.

Rückseite nicht beschreiben!

Heftrand

311020211

5) Wir hatten beim Arbeiten in unserer älteren Apparatur bei 30 Partien (Einsätze 25-30 kg) den Chlormethyläther (5 Mol-%) zum Tetrahydrofuran-Äthylenoxyd-Gemisch zugegeben, ohne jemals eine Reaktion im Mischgefäß festzustellen (Mischbehälter homogen verbleit). Bei der neuen Apparatur, die ein kontinuierliches Arbeiten gestattet, ist der Mischbehälter ausgemauert. Hier wurde zum ersten Male beim Zugeben des Chloräthers eine Erwärmung der Mischung beobachtet mit Druckanstieg bis 0,5 atü. Diese Beobachtung wurde dann noch einmal bestätigt. Später erlebten wir auch im verbleiten Mischgefäß eine ziemlich heftige Reaktion. Damals hatten wir für die Polymerisation kein einwandfrei trockenes Tetrahydrofuran (Wasser 0,2-0,3%). Durch Hydrolyse des Chloräthers tritt dann Salzsäure auf, die mit dem Äthylenoxyd spontan reagiert.

Wenn auch durch die vielen glatt verlaufenen Partien in der älteren und auch in der neueren Apparatur der Beweis erbracht ist, dass ein Zuziehen des Chlormethyläthers zum Tetrahydrofuran-Äthylenoxyd-Gemisch bei einwandfreien Materialien praktisch möglich ist, so sind wir doch aus Gründen der Betriebssicherheit davon abgegangen und lassen ihn aus einem zweiten Behälter kontinuierlich zulaufen. Bei den anderen Abbaukomponenten (Thionylchlorid, Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid, Phosphortrichlorid u.a.), die mit Äthylenoxyd spontan reagieren, müssen wir auch so arbeiten.

6) Die günstigste Polymerisationstemperatur liegt noch nicht fest. Früher haben wir bei 18-20° gearbeitet. Um bei dem mässigen Kühleffekt (eiserner Polymerisationskegessel mit Solemantel) mehr durchzusetzen, arbeiten wir jetzt bei 23-25°. Ob eine höhere Polymerisationstemperatur möglich ist, steht dahin.

7) Korrosionen an der Polymerisationsapparatur sind bisher aufgetreten:

- a) an Thermometerstutzen, soweit er in Öl eintaucht,
- b) an Entlüftungrohr (Schweißstelle am Deckel).

In diesem Zusammenhang ist hier über das Ergebnis der Korrosionsversuche zu berichten, die mit Katalysatorflüssigkeit an verschiedenen Metallen gemacht wurden:

	Gewichtsabnahme nach	
	3 Tagen	7 Tagen
Zink	3.0 Proc.	- Proc.
Schmiedeeisen <i>unrein</i>	- "	5.0 "
Schwarzblech <i>schatt. Metall</i>	0.12 "	0.31 "
V2A	0.18 "	0.54 "
Kupfer	0.06 "	0.15 "
Zinn	0.016 "	0.039 "
Silber	0.031 "	- "
Blei	0.013 "	0.013 "
Phenetalisiertes Eisenblech <i>reines Metall</i>	0.012 "	- "

#### B) Aufarbeitung der Rohöle.

##### 1) Extraktion mit Bisulfat-Lösung.

Die Rohöle werden mit einer 25%igen Bisulfatlösung ausgerührt, um die Hauptmenge der Eisensalze herauszuschaffen. Neuere Laboratoriumsversuche mit Rohöl N 620, bei denen  $\frac{1}{4}$  und 3 Stunden ausgerührt wurde, geben Endprodukte, die in der Viskosität deutliche Unterschiede zeigen:

47



80067

3.

	Viskosität n. Coehius	OH-Bestimmung
1) Kontrollversuch (nicht sauer behandelt)	138"	0.0 %
2) 1/4 Stde. ausgerührt bei gewöhnl. Temp.	140"	0.0 %
3) 3 Stden. " " " "	182"	0.35%

Bei der sauren Behandlung besteht die Gefahr, dass die von Chlor-methyläther stammende Acetal-Endgruppe  $-O-CH_2-OCH_2$  unter Bildung einer OH-Gruppe abgespalten wird. Die OH-Gruppe bewirkt eine grössere Viskosität.

Bei den Ölen mittlerer Viskosität (wie M 620) wirkt sich eine Viskositätsänderung nicht so sehr aus wie bei einem dünnen Öl, z.B. M 768 Pt.2. Hier liegt ein Öl vor, das aus Tetrahydrofuran und Äthylenoxyd (molares Mischungsverhältnis 1:1) unter Verwendung von 20 Mol-% Chloräther polymerisiert wurde. Bei der Aufarbeitung wurde entgegen den Angaben 14 Stunden lang mit der Bisulfatlösung gerührt, wobei ein starker Geruch nach Formaldehyd auftrat. Da das Produkt niedermolekular ist und einen hohen Äthylenoxydgehalt besitzt, steht es nahe an der Grenze der Wasserlöslichkeit, so dass sich die langandauernde saure Behandlung stark auswirken konnte. Während verschiedene im Labor aufgearbeitete Vorproben erwartungsgemäss dünne Öle mit einer Viskosität von 40 Sekunden nach Coehius lieferten, kam die Partie mit einer Viskosität von 206" n. Coeh. an. OH-Bestimmung: 5.55%, 5.35% (liegt noch nicht vor; Analysenprobe Nr. 330).

Wir hatten schon früher im Laboratorium die Beobachtung gemacht, dass Rohöle, die längere Zeit gestanden hatten, beim Ausrühren mit der Bisulfatlösung Emulsionen gaben. Eine Trennung konnte meist noch durch Nachsetzen von Tetrahydrofuran und evtl. Anwärmen erreicht werden. Im Betrieb haben wir auch einmal eine hartnäckige Emulsion erlebt bei einem Rohöl, das 6-8 Wochen gestanden hatte. Die Zugabe von Tetrahydrofuran und das Erwärmen führte keine Trennung herbei. Es blieb nichts anderes übrig, als auf die Extraktion zu verzichten und direkt mit Alkali zu neutralisieren.

## 2) Neutralisation nach der Extraktion.

Nach der Extraktion mit Bisulfatlösung wird mit Natronlauge neutralisiert und das überschüssige Tetrahydrofuran abdestilliert. Die letzten Erfahrungen im Laboratorium lassen es ratsam erscheinen, an dieser Stelle zur Sicherheit mit einem deutlichen Alkali- (bzw. Soda-) Überschuss zu arbeiten. Ich glaube z.B., dass die zweite Partie M 586 die nach unseren Laboratoriumsproben mit 400-450" Coeh. ankommen sollte, aber nachher nur 230" Coehius hatte, beim Abdestillieren des Tetrahydrofurans einen Säureabbau erlitten hat.

Die saure Behandlung der Öle in der Wärme bewirkt Spaltungen an der Kette, wie aus folgendem hervorgeht:

Produkt M 751 Pt.2 ist aus Tetrahydrofuran und Äthylenoxyd (mol. Mischungsverhältnis 4:3) und 5 Mol-% Thionylchlorid dargestellt. Es enthält zwei endständige Cl-Atome, die gegen Säure stabil sind. (Die Partie wird zurzeit im TRW aufgearbeitet). Auf dreierlei Weise wurden Proben im Laboratorium aufgearbeitet:

Nach Zugabe von verdünnter Natronlauge bis zur kongoneutralen Reaktion wird aus Probe 1 unverändertes Tetrahydrofuran abdestilliert, bei Innentemperatur von 80° wird verd. Sodalösung zugegeben und trocken destilliert, zuletzt im Vakuum.

Probe 2 erhält 0,1% Phenyl-<sup>amin</sup>- $\beta$ -naphtalin und wird dann wie Probe 1 aufgearbeitet.

Probe 3 erhält 0,1% Phenyl-<sup>amin</sup>- $\beta$ -naphtalin, wird neutralisiert

wie Probe 1, bekommt aber dann schon in der Kälte dieselbe Menge Sodalösung und wird zur Trocknen destilliert.

Die Ausbeuten sind die gleichen. Die Endprodukte unterscheiden sich aber in der Viskosität:

Probe 1	mit	88° n. Coeh.
" 2	"	142° " "
" 3	"	160° " "

Die Versuche zeigen, dass die saure Aufarbeitung, auch bei fast neutraler Reaktion, einen Abbau der Moleküle bewirkt und dass die Zugabe von Phenyl-*B*-naphthalin dem Säureabbau entgegenwirkt. Da aber das Phenyl-*B*-naphthalin auch den oxydativen Abbau während der Aufarbeitung verhindern soll, werden wir in Zukunft sämtliche Partien vor der Aufarbeitung mit 0,15% Phenyl-*B*-naphthalin versetzen.

### 3) Umsetzung mit Alkoholaten zu halogenfreien Ölen.

Nach älteren Versuchen zur Darstellung halogenfreier Öle würde die Umsetzung mit Natriummethylat die besten Öle liefern hinsichtlich Polhöhe und Stockpunkt.

Die Umsetzung mit Phenolat verschlechtert etwas die Polhöhe, ausserdem erhöht sie die Viskosität. Das gilt besonders für die niedermolekularen Öle. Um beispielsweise zu einem "Winteröl" von 3-5 E. bei 50° zu kommen, muss man mit ca. 20 Mol-% Chloräther arbeiten. Dieses sehr dünne Öl hat nach der Aufarbeitung mit Soda 22-23° Coehins, nach der Umsetzung mit Phenolat 41° Coeh. Durch die Umsetzung mit Phenolat wird der aliphatische Charakter der Öle ge verfälscht.

Wenn man mit Methylat umsetzt, dann ständen für diese Verwendung Öle mit einem wesentlich höheren Polymerisationsgrad (10 Mol-% Chloräther) zur Verfügung, die hinsichtlich Stockpunkt und Polhöhe allen Anforderungen entsprechen sollten. Der Ersatz der Cl-Atome durch die Methoxygruppe bewirkt keine Viskositäts-erhöhung. Die Öle werden sogar etwas dünner.

Wollte man von niedermolekularen Ölen mit zwei endständigen Cl-Atomen für obigen Verwendungszweck ausgehen, so scheidet nach dem oben Gesagten die Umsetzung mit Phenolat ganz aus.

Beim Arbeiten mit Butylat anstelle von Methylat werden zwar Öle erhalten, die etwa gleiche Viskosität und Polhöhe wie die halogenhaltigen Ausgangsöle besitzen, jedoch liegen die Stockpunkte wesentlich ungünstiger, so dass die Forderung hinsichtlich des Stockpunktes (-60°) kaum zu erfüllen ist.

#### Beispiel:

Ausgangsöl: N 468, erhalten aus Tetrahydrofuran und Äthylenoxyd (mol. Mischungsverhältnis 2:1) unter Verwendung von 2 Mol-% FeCl<sub>3</sub> und 30 Mol-% Chlormethyläther. Chlor-Gehalt 7%. Viskosität 13° n. Coeh. Stockpunkt -59° C.

	Umgesetzt mit	Viskosität n. Coeh.	Stockpunkt
N 743	Phenolat	22°	-63°
N 802	Butylat +)	15°	-43°

+ ) Anstelle von Butylat wurde bei N 802 Butanol und Natronlauge verwendet. Diese Arbeitsweise gelingt aber nur glatt, wenn zuvor vom Eisenschlamm abfiltriert wurde.

49  
-1-

80069

~~80067~~

5.

Nach der Betriebsvorschrift wird das neutralisierte und vom Tetrahydrofuran befreite Rohöl mit Phenol und Natronlauge in geringem Überschuss auf  $160^{\circ}$  geheizt, bis die Beilsteinprobe kein Chlor mehr anzeigt. Das überschüssige Alkali wird durch Zugabe von 5% Bleicherde fortgenommen (Temp.  $120^{\circ}$ ).

Die für die Umsetzung notwendige Menge Phenol und Natronlauge wird im Labor ermittelt durch Verwendung von überschüssiger Natronlauge und Phenol und Rücktitrieren der überschüssigen Lauge.

#### 4) Filtration.

Die Öle werden  $100-120^{\circ}$  heiß genutscht (Drucknutsche). Die Nutschgeschwindigkeit ist ziemlich mässig. M 620 und die dünneren Öle brauchen nicht verdünnt zu werden, das Heißdampföl M 586 wird zweckmässig mit  $\frac{1}{3}$  bis  $\frac{1}{2}$  seines Volumens mit Toluol verdünnt.

Die neue Nutsche mit  $1m^2$  Nutschfläche (Q 30 - Steine), die jetzt aufgestellt wird, wird uns hoffentlich von der Sorge des Filtrierens befreien. Zweckmässig wird der Nutschboden mit etwas calc. Soda bedeckt, damit sich die Steine nicht gleich zusetzen.

#### 5) Stabilisierung.

Nach dem Filtrieren werden die Öle noch mit 0.2% Alterungsschutzmittel 4010 stabilisiert und gegebenenfalls das Toluol abdestilliert.

ges. Dr. Horschel.

Heftrand

50

80070

~~80008~~

**Geheim!**

1. Dies ist ein Staatsgeheimnis im Sinne des § 10 des BZG
2. Weitergabe nur nachfolgend, bei Postübermittlung als „Einschreiben“
3. Aufbewahrung unter Verhinderung des Empfänger's unter geheimerem Verschluss.

*L. W. Meyer*

Leverkusen-I.G. West,  
2. 9. 43.

Nr. 208  
Dr. Schu/Pa.

*W. Schu/Pa.*

Dr. Schulte  
ZV - Wiss.

Ester polymerer Butylenglykole.

A) Darstellung von Diacetaten durch Polymerisation von Tetrahydrofuran mit Essigsäureanhydrid und Überchlorsäure.

Polymerisationen mit Essigsäureanhydrid und Überchlorsäure sind in früheren Berichten bereits mehrfach beschrieben worden; die dabei erhaltenen polymeren Acetate lassen sich, wie ebenfalls schon berichtet, leicht mit Methanol (durch Umesterung) in die entsprechenden polymeren Glykole überführen. In letzter Zeit haben nun die polymeren Glykole aus Tetrahydrofuran, und zwar vor allem die niederen Glieder, ein erhöhtes Interesse erlangt. Da den bisher ausgeübten Verfahren aber verschiedene Nachteile anhaften, sollte die Polymerisation und auch die Umesterung bzw. Verseifung der Polymerisate eingehender untersucht werden.

Die Polymerisation mit Essigsäureanhydrid war bislang zumeist bei Temperaturen unter 30° ausgeführt worden. Die Reaktion verläuft verhältnismässig langsam, so dass die Polymerisationsdauer 3-5 Tage beträgt, je nachdem bis zu welchem Polymerisationsgrad das zuerst entstehende hochmolekulare Polymerisat abgebaut werden soll. Um zunächst einmal die Polymerisationsdauer abzukürzen, wurden Versuche bei höheren Temperaturen durchgeführt. Es stellte sich aber bald heraus, dass es zweckmässig ist, zuerst bei niederen Temperaturen (ca. 25°) mit 20-30 Mol-% Essigsäureanhydrid zu polymerisieren und dann bei erhöhter Temperatur (70-100°) die entstandenen langen Kettenmoleküle mit nachgesetztem Essigsäureanhydrid abzubauen. In Tabelle I ist eine Reihe von Versuchen zusammengestellt. [s. Anlage]

Versuch 5115 zeigt, dass eine Polymerisationsdauer von 1 Stunde bei ca. 40° nicht ausreichend ist. Die Ausbeute an Polymerisat beträgt nur 67,5% d.Th.

Versuch 5125. Bei gleichbleibendem Mol-Verhältnis (10 Mol Tetrahydrofuran + 2 Mol Essigsäureanhydrid + 4 Mol Essigsäureanhydrid) ist die Polymerisationsdauer bei erniedrigter Temperatur auf 17 Stunden erhöht worden. Die Abbautemperatur wurde gesteigert von 65° auf 120° bei gleichzeitiger Kürzung der Abbaueit um 4 Stunden. Die Ausbeute ist auf 83% d.Th.

51

-/-

ENCLOSURE (D)

80071

~~80068~~

2.

gestiegen. Das Polymerisat ist tief braun gefärbt und enthält sehr viel unerwünschtes monomeres Diacetat (Butandiol-1.4-diacetat)

Versuch 5128. Die nachgesetzte Essigsäureanhydrid-Menge wurde verringert (30 Mol-% statt 40). Die Polymerisationsdauer wurde auf 48 Stunden ausgedehnt, die Abbautemperatur auf 105° erniedrigt. Bei guter Ausbeute ist der Anteil an Monomeren wesentlich geringer geworden.

Versuch 5133. Die Verlängerung der Polymerisationsdauer hat keine Ausbeute-Verbesserung mehr gebracht. Der Abbau wurde bei erniedrigter Temperatur nur bis zu einem Wert von 1,65 cem n/1 NaOH pro cem der Polymerisationsmischung (s. Tabelle) durchgeführt. Das Polymerisat ist schwach rotbraun gefärbt.

Versuch 5138 zeigt das günstigste Ergebnis. Die Molverhältnisse sind geändert (10 : 3 : 2), die Polymerisationsdauer ist auf 24 Stunden beschränkt worden. Gute Ausbeute, hoher Anteil an Dimeren.

Nachdem durch diese Versuchereihe die günstigsten Polymerisationsbedingungen festgelegt waren, wurde zur Gewinnung einer grösseren Menge einheitlichen Materials für die nachfolgenden Umesterungs- bzw. Verseifungs-Versuche ein Polymerisationsansatz mit nur 20-facher Menge durchgeführt (14,4 kg Tetrahydrofuran + (6,12 kg + 4,08 kg) Essigsäureanhydrid).

**B) Verseifung der polymeren Diacetate zu Glykolen und Umesterungsversuch.**

Die Umesterung der polymeren Diacetate mit Methanol verläuft glatt und liefert sehr reine Glykole. Das Verfahren ist jedoch auf kleinere Laborversuche beschränkt (Verbrauch grosser Mengen Methanols). Es sollte deshalb ein geeignetes Verfahren ausgearbeitet werden, nach dem aus den polymeren Diacetaten die entsprechenden Glykole darzustellen sind:

**1) Versuche zur Spaltung der polymeren Diacetate mit Wasser bzw. Wasserdampf.**

Versuch 5158: Ein Gemisch von 300 g dest. dimerem Diacetat und 100 g dimerem Glykol wurde auf 175° erhitzt und im Verlaufe von einer Stunde unter Rühren mit 200 cem Wasser tropfenweise versetzt. Das Destillat konnte mit 20,5 cem n/1 NaOH neutralisiert werden, d.h. es ist weniger als 1% Essigsäure abgespalten worden. Das Gemisch wurde daraufhin auf unter 120° abgekühlt und mit 1% p-Toluol-sulfosäure versetzt. Nach Durchsatz von 200 cem Wasser in 1,5 Std% enthält das Destillat 0,34 Mol Essigsäure. Es erfolgt hierbei jedoch gleichzeitig eine Aufspaltung zu Tetrahydrofurans.

52-1-

**2) Verseifung mit Alkali.**

**Versuch 5136:** 1,5 kg polymeres Diacetat wurden mit 40%iger NaOH bei 100° verseift. Nach beendeter Verseifung wurde bei 60° Methyl-Äthyl-keton dreimal ausgezogen (3x 500 ccm). Glykol-Ausbeute: 1022 g = 97,5% d.Th.; 16,5% OH.

**Versuch 5137:** Ansatz wie Versuch 5136. Nach vollständiger Verseifung wurde mit 2500 ccm Wasser verdünnt; dabei schieden sich die nicht mehr wasserlöslichen höheren Glieder als dunkles Öl ab (265 g; 12,6% OH). Die wässrige Lösung wurde eingeeengt und dreimal mit Dimethyl-tetrahydrofuran bei 60° ausgezogen. Ausbeute: 710 g Glykol, 17,9% OH. Gesamtausbeute: 93,5%.

Das extrahierte Glykolgemisch ist auch nach Abtrennung des mono- und dimeren Glykols (durch Destillation) in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar. Die Fraktionierung führt zu folgendem Ergebnis:

335 g Glykol-Gemisch

→ 26,0 g monomeres Glykol  
→ 225,0 g dimeres Glykol

Rückstand = 77 g (wasserlöslich) 13,4% OH,  
d.h. Polymerisationsgrad ungefähr 3).

**3) Umesterungsversuch mit Adipinsäure und Überchlorsäure.**

**Versuch 5120:** 123 g dimeres Diacetat (1/2 Mol) werden mit 36,5 g Adipinsäure (1/4 Mol) und 0,5 ccm 70%ig. Überchlorsäure im Ölbad bei 400 mm Vakuum auf 145° erhitzt. Das Destillat enthält nur Tetrahydrofuran; Essigsäureanhydrid konnte nicht nachgewiesen werden.

Der Versuch zeigt also, dass die Polymerisate in Gegenwart starker Säuren nicht beständig sind.

**C) Veresterung polymerer Butylenglykole.**

Schon früher sind durch Veresterung polymerer Glykolgemische aus Tetrahydrofuran mit Vorlauffettsäure Ester dargestellt worden. Die Produkte zeigten eine gute weichmachende Wirkung bei PCU-Massen. Die Veresterung verläuft ohne Katalysator sehr langsam; nach Zugabe von 1% p-Toluol-sulfosäure wurde in 3-4 Stunden eine 95-98%ige Veresterung erzielt. Bereits damals wurde jedoch beobachtet, dass bei der Veresterung ein Substanzverlust von 5-10% eintritt.

Nachdem nun Ester aus polymeren Glykolen aus Tetrahydrofuran für andere Verwendungszwecke erneut Interesse erlangt haben,



wurden die Veresterungsversuche wieder aufgenommen:

**Versuch 5150** (Veresterung mit Isohexylsäure u. Bernsteinsäure.)  
182 g Glykol (1 Mol) wurden zunächst mit 140 g Isohexylsäure in Gegenwart von 0,02 Mol Benzolsulfosäure als Katalysator verestert. Innentemperatur: 130°; Treibmittel: Toluol. Nach Abscheidung der theoretischen Menge Wasser wurden 43 g Bernsteinsäure (80% d.Th.) nachgesetzt. Nach dreistündigen Erhitzen wurde die noch vorhandene Säure titriert: 79 cem n/1 NaOH. Der OH-Gehalt betrug nur noch 0,21 g, trotzdem nur 80% der berechneten Menge Bernsteinsäure nachgesetzt war, d.h. es ist ein Verlust von OH eingetreten. Wir haben zunächst vermutet, dass dieser Verlust auf die Cyclisierung des im Gemisch vorhandenen Butandiol-1.4 zurückzuführen sei. Die weiteren Versuche zeigten, dass Butandiol-1.4 in Gegenwart von starken Säuren (Toluolsulfosäure, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) bei Temperaturen von 120-130° nicht beständig ist; unter H<sub>2</sub>O-Abspaltung geht es in Tetrahydrofuran über. Auch der von Leuna empfohlene Wofatit P erwies sich in diesem Fall als Veresterungskatalysator ungeeignet. Nach dieser Feststellung wurden die folgenden Versuche mit reinem dimerem Glykol durchgeführt.

**Versuch 5161** (Veresterung mit Isohexylsäure)  
100 g Diglykol wurden zunächst mit 38,6 g Isohexylsäure und 0,02 Mol p-Toluol-sulfosäure bei 120-125° verestert. Nach 4 Stunden ist die Veresterung praktisch beendet. Die OH-Bestimmung ergibt aber nur noch 12,6 g OH, d.h. es ist auch in diesem Fall ein Verlust von 3,1 g OH = 14,8 g Diglykol eingetreten (14,8%).

**Versuch 5163** (gleicher Ansatz u. gleiche Bedingungen wie bei Versuch 5161). Die Katalysatormenge ist auf 0,0025 Mol reduziert. Nach 11 Stunden sind 96,4% der Säure verestert. Die OH-Bestimmung ergibt einen Verlust von 1,5 g OH = 6,5% Glykol. Demnach ist also auch das dimere Glykol in Gegenwart starker Säuren bei 130° nicht mehr beständig. Bei Wofatit P wurden ähnliche Beobachtungen gemacht. Schwefelsäure spaltet ebenfalls. Phosphorsäure ist ebenso wie Kupfersulfat fast unwirksam. BF<sub>3</sub> zersetzt sich in Glasgefäßen nach kurzer Zeit.

**Versuche 5166 und 5167**

(Veresterung mit Isohexylsäure und Adipinsäure)

Zunächst wurde ohne Katalysator eine Vorveresterung durchgeführt und dann nach Zugabe von p-Toluol-sulfosäure die Veresterung beendet.

**Versuch 5166:** Diglykol + Isohexylsäure (ber. für 25% des eingesetzten OH) + Adipinsäure (75% OH)

**Versuch 5167:** Butandiol-(1.4) + Isohexylsäure (25% OH) + Adipinsäure (75% OH).

Als Treibmittel wurde zuerst Toluol, dann Xylol verwendet.

80074

~~80072~~

5.

Temperatur 180-200°. Die Veresterung wurde jeweils nach 2, 4,5 und 8,5 Stunden zur Bestimmung der Säure- und OH-Zahlen unterbrochen. Nach 8,5 Stunden wurde in beiden Fällen 1/100 Mol p-Toluol-sulfosäure zugesetzt, die Veresterungstemperatur auf 130° erniedrigt und nach weiteren 4,5 bzw. 8,5 Stunden die Bestimmung der Säure- und OH-Zahl vorgenommen.

Die folgende Tabelle zeigt den Veresterungsverlauf:

	Ohne Katalysator Temp. 180-200°			In Gegenwart von 1/100 Mol p-Toluol-sulfosäure Temp. 130°	
	2 Std.	4,5 Std.	8,5 Std.	13 Std.	17 Std.
<b>Versuchsnummer:</b>					
<b>Vers. 5166:</b>					
Verestert	55,0 %	79,8 %	85,5 %	94,1 %	94,9 %
Unverändert (OH-Best.)	45,5 %	21,2 %	13,1 %	7,0 %	5,43 %
<b>Vers. 5167:</b>					
Verestert	76,3 %	84,0 %	88,8 %	95,0 %	96,4 %
Unverändert (OH-Best.)	23,0 %	15,2 %	-	3,8 %	3,41 %

Die Zusammenstellung der Tabelle zeigt, dass das Butandiol und auch das Diglykol bis zu 200° vollkommen stabil sind. Die partiell veresterten Produkte sind auch in Gegenwart von p-Toluol-sulfosäure weitgehend beständig. Die Veresterung schreitet zum Schluss sehr langsam fort.

Obgleich die endgültige Veresterungsmethode noch nicht vorliegt, wurden bereits verschiedene Esterstypen dargestellt. Die folgende Zusammenstellung gibt einen Überblick über die wichtigsten Daten der Esteröle:

Vers.- Nr.	Glykolgemisch (19,7% OH) verestert mit:	Visko- sität 99 cSt	Pol- höhe	M- wert	Stock- punkt C	Fließ- punkt C
5146	50% Isocerylsäure Rest: Methyladipinsäure	9,4	1,3	3,2	-62	-60
5147	50% Isocerylsäure Rest: Adipinsäure	10,0	1,3	3,2	-45	-13
					55	-1-

800

80075

~~80070~~

6.

Vers.- Nr.	Glykolgemisch (19,7% OH) verestert mit:	Visko- sität 99 ost	Pol- höhe	N- wert	Stock- punkt C°	Fließ- punkt C°
5149	50% Isohexylsäure Rest: Bernsteinsäure	7,6	1,35	3,4	-64	-62
5153	75% Bernsteinsäure ) 1:1 Adipinsäure ) Rest: Isohexylsäure	33,6	1,2 bis 1,5	2,6 bis 3,0	-56	-31

56

Tabelle I.

Ver- such Nr.	Mol-% Essig- säureanhydrid	Kataly- sator 70%ige HClO <sub>4</sub> f. Poly- meri- Abbau- sation	Temperatur		D a u e r		Verbrauch n/1 NaOH pro gem Polymeri sation (End)Mi- schung	Ausbeute an Diacetat		
			Poly- meri- sation	Ab- bau	Poly- meri- sation	Ab- bau		mono- mer	dimer	Gesamtanbeu- te
		Mol-%	°	°	Std.	Std.		g	g	g = % d. I
5115	20	40	41°	65°	1	7	4,4	-	875	67,5
5125	20	40	25°	120°	17	3	1,2	508	1071 <sup>+</sup>	83,0
5128	20	30	25°	105°	48	5	1,0	203	1035 <sup>+</sup>	86,5
5133	20	30	25°	90-100°	72	6	1,65	130	1025	84,5
5135	20	30	25°	100°	48	-	1,45	149	1043	86,0
5138	30	20	25°	100°	24	4	1,25	192	1012	84,0

+) Die Versuche 5125 und 5128 ergaben Polymerisate von dunkler Farbe, was vielleicht auf die höhere Abbautemperatur zurückzuführen ist.

80076

~~80074~~

Name: Dr. Morschel

Abt.: **ZW - Wissenschaftlich.**

Bericht vom: 20. 9.

1943.

Lfd. Nr.: 213.

Überschrift:

Dr. Mor/Pa.

80077

Estergruppen-haltige Tetrahydrofuranpolymerisate.

(Motorenöl L<sub>2</sub> 1)

1) Esteröle mit zwei endständigen Estergruppen.

Die Weiterentwicklung meiner Arbeiten über die Polymerisation des Tetrahydrofurans führte zur Darstellung von Estergruppen enthaltenden halogenfreien Polymerisaten (vergl. meinen Bericht Nr. 189 vom 12.1.43, letzten Absatz). Wir erhofften von den Estergruppen eine Verbesserung der Stockpunkte, so dass wir auf den Einbau von Äthylenoxyd bzw. Propylenoxyd ganz verzichten könnten.

Die in der nachfolgenden Tabelle 1 aufgeführten Produkte sind Reinpolymerisate des Tetrahydrofurans verschiedener Polymerisationsgrade mit endständigen Estergruppen, die aus den entsprechenden Dichlorprodukten durch doppelte Umsetzung mit carbon-sauren Natriumsalzen dargestellt wurden. Die zum Vergleich in Tabelle 2 angeführten Produkte sind Polymerisate bzw. Äthylenoxyd-Mischpolymerisate mit Ätherendgruppen.

Tabelle 1:

Reinpolymerisate:	<u>M 911</u>	<u>M 938</u>	<u>M 917</u>	<u>M 922</u>
Polymerisationsgrad:	2	7,2	2	14,2
Esterendgruppe: Rest der:	1-Hexylsäure		Leunensäure	
Viskosität bei 20° n. Coehius:	9"	49"	72"	300"
Stockpunkt:	-70°	-7°	-23°	+20°
Fließpunkt:	-	+6°	-7°	-

Tabelle 2:

	<u>M 935</u>	<u>M 848</u>	<u>M 856</u>	<u>M 586, Pt. 11</u>
Zusammensetzung:				
Tetrahydrofuran	100	58	58	85,5
Äthylenoxyd	-	42	42	14,5
Äther-Endgruppe	Methyl	1-Butyl	Phenyl/ 1-Butyl	Phenyl
Viskosität bei 20° n. Coehius:	30"	52"	74"	420"
Stockpunkt:	+1°	-33°	-41°	-
Fließpunkt:	+6°	-23°	-33°	-

Visum:

Eingang Lit. wiss. Abt.:

-/-

Dieses Blatt ist nur als Kopf des Berichtes und, falls dieser mehrere Themen behandelt, als Kopf jedes einzelnen Kapitels zu benutzen.

Rückseite nicht beschreiben!

58

Heftrand

ENCLOSURE

Name:

Abt.:

Bericht vom:

19

Lfd. Nr.:

213.

Überschrift:

- 2 -

N 935 ist aus dem gleichen chlorhaltigen Polymerisat wie N 938 dargestellt durch Umsatz mit Natriummethylat. Der Vergleich der beiden Öle zeigt, dass das Esteröl N 938 trotz der höheren Viskosität einen tieferen Stockpunkt besitzt. Der durch die beiden endständigen Estergruppen erzielte Effekt ist nicht ausreichend. Die als Vergleichsöle angeführten Mischpolymerisate mit Aetherendgruppen zeigen ein wesentlich besseres Kälteverhalten.

2) Esteröle mit mehr als zwei Estergruppen.

Durch Polymerisation von Tetrahydrofuran mit Dicarbonsäuredichloriden in Gegenwart von elektrophilen Metallhaloiden und doppelte Umsetzung der halogenhaltigen Öle



mit fettsauren Alkalisalzen gelang es dann, Esteröle darzustellen, die ausser den beiden endständigen Estergruppen noch zwei in der Kette eingebaute Estergruppen enthalten:



Die in der folgenden Tabelle 3 aufgeführten Produkte wurden aus dem gleichen halogenhaltigen Öl N 928 durch doppelte Umsetzung mit carbonsauren Natriumsalzen hergestellt. +) erhalten aus Tetrahydrofuran und 20 Mol-% Adipinsäurechlorid (dest.) in Gegenwart von 2,5 Mol-% Aluminiumchlorid.

Helfrand

Tabelle 3:

Esterendgruppe:  
Rest der

	N 937	N 945	N 925
	1-Hexylsäure	Vorlauf-fettsäure I (C <sub>5-7</sub> )	Leonsäure (C <sub>11</sub> in Mittel)
Viskosität bei: 100°	1,49°E	1,8°E	1,6°E
50°	2,9 "	4,2 "	4,1 "
20°	8,3 "	13,3 "	17,1 "
0°	23,9 "	42,6 "	51,8 "
-20°	105 "	-	380 "
-30°	-	-	1070 "
-40°	763 "	-	-
Polhöhe	1,1	1,1	1,5
n-Wert	3,2	2,9	3,3
Stockpunkt	unter -70°	-30°	-56°
Fließpunkt	-	-19°	-
spez. Gewicht	1,000	1,022	0,974
Conradson-Test (Verkokungs-Test)	0,28%	0,56%	0,4%

Visum:

Eingang Lit. wiss. Abt.:

Dieses Blatt ist nur als Kopf des Berichtes und, falls dieser mehrere Themen behandelt, als Kopf jedes einzelnen Kapitels zu benutzen.

Rückseite nicht beschreiben!

59



80079

~~80077~~

Name:

Abt.:

Bericht vom:

19

Lfd. Nr.:

213.

Überschrift:

- 3 -

Ein Vergleich der drei Öle zeigt den Einfluss, den die Verzweigung des Säuremoleküls auf Stockpunkt und Viskositätspolhöhe ausübt. Das Produkt M 925 mit dem am stärksten verzweigten Leunensäurerest hat erwartungsgemäss die geringere Polhöhe, aber einen vorzüglichen Stockpunkt. Umgekehrt hat das Produkt M 945 mit dem unverzweigten Säurerest den höchsten Stockpunkt.

Unser Arbeitsziel war die Entwicklung eines Motorenöls von der Viskosität 1,6 bis 1,7<sup>o</sup>E bei 99° C mit einem Stockpunkt unter -50°, das bei -40° den Start erlaubt, also bei dieser Temperatur nicht zu dick sein darf. Nach unseren Berechnungen sollte die Polhöhe eines solchen Öles unter 1,3 liegen. Da diese letztere Bedingung von M 937 erfüllt wird und desgleichen ein guter Stockpunkt zu erwarten war, wurde auf der Basis:

- a) Polymerisation von Tetrahydrofuran mit Adipinsäurechlorid in Gegenwart von elektrophilem Metallhaloid
- b) Doppelte Umsetzung des halogenhaltigen Esteröles mit i-hexylsaurem Natrium

die Erreichung des Arbeitszieles durch zahlreiche Versuche angestrebt, die ich in folgenden summarisch bespreche:

Das als Polymerisationsmittel verwendete Adipinsäuredichlorid wurde in Benzolverdünnung mit Thionylchlorid hergestellt. Es lässt sich im Vakuum noch destillieren. Bei der Destillation treten jedoch grosse Verluste ein (Zersetzung, grosser Destillationsrückstand), weshalb eine Destillation technisch nicht durchführbar erscheint. Weitere Versuche erwiesen die Notwendigkeit, zur Darstellung des Adipinsäuredichlorids ein durch Destillation über roten Phosphor gereinigtes Thionylchlorid zu verwenden. Der aus dem Thionylchlorid stammende Chlorschwefel beeinflusst unerwünscht die Viskosität der Polymerisate und wirkt sich hinsichtlich Farbe und Verkokungseigenschaften ungünstig aus. Adipinsäuredichlorid, das aus der Säure in benzolischer Lösung mittels Phosphortrichlorid dargestellt wurde, erscheint wegen der schwierigen Befreiung von überschüssigem  $\text{PCl}_5$  ebenfalls weniger brauchbar, da die damit hergestellten Öle höher viskos anfallen als die Vergleichsöle.

Als Zusatzstoffe für die Polymerisation mit Adipinsäuredichlorid haben wir Aluminiumchlorid und Eisenchlorid vergleichend geprüft. Sie erwiesen sich hinsichtlich der Qualität der Endprodukte als gleichwertig. Wir gaben dem Eisenchlorid den Vorzug, weil es weniger temperaturempfindlich ist als Aluminiumchlorid, das bei höherer Temperatur mit Tetrahydrofuran unter Bildung von Chloralkoholaten reagiert. Bei grösseren Ansätzen lässt man das Adipinsäuredichlorid zum Gemisch Tetrahydrofuran + Eisenchlorid (ca. 2 Mol-%) bei 20-25° langsam zulaufen. Bei zu schneller Zugabe des Säurechlorids treten starke Wärmetönungen auf. Ob wir dann vier Tage bei gewöhnlicher Temperatur oder 2 Tage bei 40-50° ausreagieren

Visum:

Eingang Lit. wiss. Abt.:

-/-

Dieses Blatt ist nur als Kopf des Berichtes und, falls dieser mehrere Themen behandelt, als Kopf jedes einzelnen Kapitels zu benutzen.

Rückseite nicht beschreiben!

60

Name:

Abt.:

80080

Bericht vom:

19

Lfd. Nr.: 213.

Überschrift:

liessen, spielte für die Eigenschaften der Endprodukte keine Rolle. Die Menge des anzuwendenden Säurechlorids richtet sich jeweils nach der gewünschten Viskosität des Endproduktes.

Zur Aufarbeitung wird das Rohpolymerisat zuerst mit einer salzsauren ca. 20%igen Kochsalzlösung ausgerührt und noch zweimal mit 20%iger Kochsalzlösung fast neutral gewaschen. Eine Filtration ist nicht erforderlich.

**Doppelte Umsetzung mit 1-hexylsaurem Natrium.** Man versetzt nun mit einer Schmelze von 1-hexylsaurem Natrium, die aus 1-Hexylsäure und der äquivalenten Menge 50%iger Natronlauge bereitet ist. Wir wählten 15-20% Überschuss an 1-Hexylsäure, berechnet auf das angewandte Adipinsäuredichlorid. (Der Überschuss ist reichlich. Es genügen bereits 6% Überschuss, berechnet auf den Chlor-Gehalt des Öles, wenn man von einem neutralen Halböl ausgeht). Nach Abdestillieren des restlichen Tetrahydrofurans und Wassers wird auf 180° geheizt und 48 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. (Man wird wahrscheinlich bereits mit einer Temperatur von 160° auskommen). Während der ganzen Heizzeit wird CO<sub>2</sub> übergeleitet, um die Luft auszuschliessen. Nach dem Abkühlen der Schmelze auf 50° wird mit dem gleichen Volumen Waschbenzin und Wasser versetzt. Nach dem Ausrühren wird die Salzlösung abgezogen. Die Benzinlösung wird mit etwa 5% Entfärbungskohle, berechnet auf die Ausbeute an Endprodukt, geklärt und gutschaut. (Gutschaut gut). Die hellgefärbte Lösung wird zur Entfernung von noch gelöstem 1-hexylsaurem Salz dreimal mit Wasser extrahiert und nach Zusatz von 5% Bleicherde spezial A "nicht neutralisiert" eingeeengt, zuletzt im Vakuum bei 150°. Zum Schluss wird von der Bleicherde abfiltriert.

Die niederviskosen Esteröle sind mit Benzin in jedem Verhältnis mischbar. Diese Eigenschaft erleichtert die Aufhellung und Reinigung der Öle von dunkelgefärbten, benzinunlöslichen, harzigen Kondensationsprodukten, die bei genügender Verdünnung der Öle mit Benzin austrüben und mit der Entfärbungskohle auf der Mutsche zurückbleiben. Die Entfernung dieser Kondensationsprodukte ist zur Erzielung eines guten Verkokungstestes nach Conradson (unter 0,2%) sehr wichtig. Auch die Reinigung mit Bleicherde ist im Hinblick auf den Conradson-Test notwendig. Die saure Bleicherde hat den Zweck, evtl. noch vorhandene Spuren von 1-hexylsaurem Natrium unter Austausch des Kations in die freie Säure überzuführen, die dann im Öl verbleibt und für die Säurezahl verantwortlich ist. Die Anwesenheit von gelöstem Na-Isocetylrat oder auch Phenolat im Öl wirkt sich für den Verkokungstest verheerend aus, was durch die nachstehende Tabelle belegt wird:

Visum:

Eingang Lit. wiss. Abt.:

Dieses Blatt ist nur als Kopf des Berichtes und, falls dieser mehrere Themen behandelt, als Kopf jedes einzelnen Kapitels zu benutzen.

Rückseite nicht beschreiben!

80081 ~~80079~~

Name:

Abt.:

Bericht vom:

19

Lfd. Nr.: 213.

Überschrift:

- 5 -

Tabelle 4:

Als Versuchsöl diente ein Mischpolymerisat mit Methyläther-(Phenyläther)-Endgruppen (M 620, Pt.13)

Z u s a t z v o n :		Verkokungstest
<u>Na-Isocerylat</u>	<u>Natriumphenolat</u>	nach Conradson
-	-	0,16
0,5 %	-	1,78
0,2 %	-	1,19
0,1 %	-	0,98
-	0,5 %	1,99
-	0,2 %	1,36
-	0,1 %	1,26
-	0,05 %	0,60

Als Arbeitsergebnis der grossen Versuchsserie mit Adipinsäuredichlorid als Polymerisationsmittel ist das Öl M 1016 anzusprechen, das in halbtechnischem Massstab nach dem oben skizzierten Verfahren dargestellt wurde (Tabelle 5).

Wie bei allen Ölen mit unverzweigter Kette fanden wir auch bei den Adipinsäure-Esterölen unsere Erfahrung bestätigt, dass der Stockpunkt und Fließpunkt (= Stockpunkt bei ansteigender Temperatur) nicht zusammenfallen. Ich habe diese Erscheinung bei den öligen Mischpolymerisaten aus Tetrahydrofuran und Äthylenoxyd bereits im Bericht Nr. 189 vom 12.1.43 behandelt. Wir führen es auf eine Orientierung der Moleküle bei tiefen Temperaturen zurück. Ölige Mischpolymerisate von Propylenoxyd mit Tetrahydrofuran (+ Äthylenoxyd) zeigten diese Erscheinung nicht mehr (Tabelle 4 l.c.) Hier verhindern offenbar die durch das Propylenoxyd eingeführten Methylgruppen diese Orientierung der Moleküle. Stockpunkt und Fließpunkt fallen annähernd zusammen. In Auswertung der damaligen Versuchsergebnisse haben wir ein dem Produkt M 1016 analoges Produkt M 1031 (Tabelle 5) entwickelt, bei dem anstelle von Adipinsäuredichlorid das Methyladipinsäuredichlorid zum Aufbau verwendet worden ist. Dieses Öl besitzt entsprechend unseren Erwartungen ein einwandfreies Kälteverhalten. Wir haben es unter der Bezeichnung "Motorenöl Le 1" zur Fabrikation angemeldet.

Bemerkenswert ist, dass Esteröle mit unverzweigter Kette, die analog M 1016 mit Bernsteinsäurechlorid anstelle von Adipinsäurechlorid aufgebaut sind, ebenfalls ein einwandfreies Kälteverhalten zeigen, z.B. M 1037 (Tabelle 5). Über diese Öle, die hinsichtlich der Erreichung einer gewünschten Viskosität der Endprodukte noch gewisse Schwierigkeiten bereiten, soll später berichtet werden.

Visum:

Eingang Lit. wiss. Abt.:

-1-  
62

Dieses Blatt ist nur als Kopf des Berichtes und, falls dieser mehrere Themen behandelt, als Kopf jedes einzelnen Kapitels zu benutzen.

Rückseite nicht beschreiben!

80082

~~80082~~

Name:

Abt.:

Bericht vom:

19

Lfd. Nr.:

213.

Überschrift:

- 6 -

Tabelle 5:

	<u>N 1016</u>	<u>N 1031</u> Motorenöl Lo 1	<u>N 1040</u>
<b><u>Polymerisationsmittel:</u></b>			
Adipinsäuredichlorid	25 Mol-%	-	-
Methyladipinsäuredichlorid	-	22,5 Mol-%	-
Bernsteinsäuredichlorid	-	-	12,5 Mol-%
<b>Halogen austausch mit:</b>	Isohexylsaurum Natrium		
<b><u>Eigenschaften:</u></b>			
Stockpunkt	-63°	-67°	-67°
Fließpunkt	-40°	-64°	-64°
Viskosität b.: +99°	1,6° E	1,62° E	1,5° E
+50°	3,0 "	3,35 "	2,7 "
+38°	-	4,9 "	3,8 "
+20°	8,7 "	10,4 "	7,5 "
0°	28,7 "	35,3 "	22,9 "
-20°	129 "	183 "	104,4 "
-40° (extrapol.)	920 "	1850 "	800 "
Polhöhe	1,2	1,31	1,2
n-Wert	3,2	3,3	3,3
Säurezahl	0,21	0,24	0,23
Verseifungszahl	-	330	-
Flammpunkt	230°	206°	218°
spez. Gewicht bei 20°	1,000	1,000	0,987
Verdampfungstest n. Hoack	-	30,6%	-
Conradson-Test	0,042%	0,034%	0,02%
Chlorgehalt	0	0,02%	0,02%
Asche	-	0,01%	-
OH	-	0,5 %	-

Hefttrand

Abschliessend möchte ich vorläufig über einige Versuche zur Darstellung von Esterölen mit mehr als zwei Estergruppen kurz berichten:

a) N 1025 und N 1028 (Tabelle 6), erhalten durch Anpolymerisieren von Tetrahydrofuran mit Adipinsäuredichlorid (12,5 bzw. 18 Mol-%) in Gegenwart von Eisenchlorid, nach 1 Stunde Zugabe von Bernsteinsäureanhydrid (25 bzw. 18 Mol-%) zum Polymerisationsansatz und zweitägiges Heizen bei 80°. Es sollten hierbei nach unserer

Visum:

Eingang Lit. wiss. Abt.:

63 -/-

Dieses Blatt ist nur als Kopf des Berichtes und, falls dieser mehrere Themen behandelt, als Kopf jedes einzelnen Kapitels zu benutzen.

Rückseite nicht beschreiben!

Name:

Abt.:

80083

~~80001~~

Bericht vom:

19

Lfd. Nr.: 213.

Überschrift:

- 7 -

Vorstellung Polymerisate entstehen, die neben einem einpolymerisierten Adipinsäurerest noch später eingebaute Bernsteinsäurereste enthalten. Der Chloraustausch wurde mit Natriumisohexylat vorgenommen.

b) M 1020 und M 1012 (Tabelle 6), erhalten durch Polymerisation von Tetrahydrofuran mit Chloracetylchlorid bzw.  $\beta$ -Chlorpropionylchlorid (je 20 Mol-%) und Chloraustausch mittels Natriumisohexylat. Diese Öle enthalten nach ihrem Aufbau im Molekül je 3 Estergruppen:

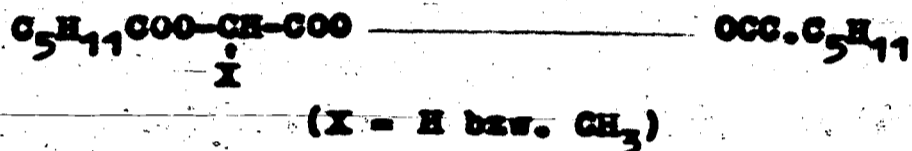


Tabelle 6:

	<u>M 1025</u>	<u>M 1028</u>	<u>M 1020</u>	<u>M 1012</u>
<b>Eigenschaften:</b>				
Steckpunkt	-47°	-	-60°	-59°
Fließpunkt	-28°	-	-43°	-47°
<b>Viskosität:</b>				
bei + 99°	3,1° E	1,6° E	1,35° E	2,8° E
+ 50°	13,1 "	3,6 "	-	9,8 "
+ 20°	58,5 "	11,5 "	5,8 "	31,7 "
0°	-	37,4 "	16,2 "	101 "
- 20°	-	189 "	71,7 "	425 "
- 40° (extrapol.)	-	1580 "	580 "	2500 "
<b>Polhöhe</b>	1,28	1,2	1,24	1,05
<b>n-Wert</b>	2,8	3,2	3,4	2,6

Das Produkt M 1012 enthält offenbar ungesättigte Gruppen, die durch Salzsäureabspaltung aus dem  $\beta$ -Chlorpropionsäurerest unter der Einwirkung von Natriumisohexylat entstanden sein können. Wir führen jedenfalls darauf die Erscheinung zurück, dass das Öl nach mehrstündigem Erhitzen auf Temperaturen von 100-150° höherviskos wird.

An dieser Stelle sei noch erwähnt, dass auch chlorhaltige Tetrahydrofuran-Aethylenoxyd-Mischpolymerisate, die neben den Chlorbutyl- auch Chloräthylendgruppen haben, beim Chloraustausch mittels Natriumisohexylat unter HCl-Abspaltung reagieren können. Es traten in der Schmelze reichliche Mengen freie Isohexylsäure auf.

gez.: Dr. Morschel.

Visum:

Eingang Lit. wiss. Abt.: 64

Dieses Blatt ist nur als Kopf des Berichtes und, falls dieser mehrere Themen behandelt, als Kopf jedes einzelnen Kapitels zu benutzen.

Rückseite nicht beschreiben!

**Geheim!**

1. Dies ist ein Staatsgeheimnis im Sinne des § 20 RStGB
2. Weitergabe nur vertrieben bei Postbeförderung als „Einschreiben“
3. Aufbewahrung unter Aufsicht des Empfängers unter geheimer Verwahrung.

*afu Berichte.  
Aufg. 1/1/43!*

Name: Dr. Morschel

**ZW - Wissenschaftlich.**

Bericht vom: 12. Januar 1943.

Lfd. Nr.: 185.

Überschrift:

80084

Dr. Mor/Pa.

Bremsflüssigkeit für Rohrrücklaufbremsen (3)

~~80002~~

Im Auftrag von WaPrüf 4 trat im Mai 1942 Obering. Fischer von der Geschützfabrik Rheinmetall-Borsig an uns heran mit der Anfrage, ob uns die Entwicklung einer niedrigviskosen Bremsflüssigkeit möglich sei, die bis  $-70^{\circ}$  kältebeständig ist. Die Viskosität der neu zu entwickelnden Flüssigkeit soll bei  $-50^{\circ}$  etwa 200 cSt. betragen, das spez. Gewicht bei  $+20^{\circ}$  nicht unter 1.10 g.

Wir hatten bei einem orientierenden Versuch unter Benutzung von 63% Sulfoäthan eine Flüssigkeit (M 779) zusammengestellt, die ausserdem noch 25% Methanol und 10% Wasser enthielt. Die Viskosität dieser Flüssigkeit entsprach etwa der gewünschten (400 cSt. bei  $-50^{\circ}$ ). Nun werden zwar an den Flammpunkt keine besonderen Anforderungen gestellt, aber das leichtflüchtige Methanol ist doch nur sehr bedingt verwendbar:

- 1) wegen der Feuergefahr,
- 2) wegen der durch Abdunstung leicht eintretenden Viskositätsänderung (Verdickung)
- 3) wegen gefährlichen Arbeitens im Vorholer, dem evtl. durch Verwendung von Stickstoff statt Luft zu begegnen wäre.

Werden anstelle von Methanol die homologen Alkohole Athanol, Propanol und Butanol in Mischung mit Wasser verwendet, so ergeben sich bereits zu viskose Flüssigkeiten.

Von niedrigviskosen Glykolderivaten kommen mit Rücksicht auf ein möglichst geringes Gummiquellenvermögen nur die Halbäther des Mono- und Diäthylenglykols ohne Zumischung von Wasser in Frage, da sie mit Wasser bedeutend höherviskose Hydrate bilden.

Die nachfolgende Aufstellung zeigt die Möglichkeiten, die uns zur Erreichung des Zieles zur Verfügung stehen:

	<u>M 803</u>	<u>M 805</u>	<u>M 811</u>	<u>M 815</u>	<u>M 801</u>
<u>Zusammensetzung:</u>					
Sulfoäthan	28.8	34.8	31.0	36.0	46.0
Methanamid	-	-	3.3	4.0	-
Methylglykol	-	11.0	26.0	40.0	54.0
Methyldiglykol	71.0	54.0	39.5	19.8	-
Alterungsschutzmittel 4010	0.2	0.2	0.2	0.2	-

Visum:

Eingang Lit. wiss. Abt.:

*65 -1-*

Dieses Blatt ist nur als Kopf des Berichtes und, falls dieser mehrere Themen behandelt, als Kopf jedes einzelnen Kapitels zu benutzen.

Rückseite nicht beschreiben!

**ENCLOSURE (F)**

Hefttrand

**90**



Buchreihe nicht beschreiben:

80085

~~80083~~

2.

	<u>M 803</u>	<u>M 805</u>	<u>M 811</u>	<u>M 815</u>	<u>M 801</u>
<b>Eigenschaften:</b>					
Spez. Gewicht.	1.10	1.102	1.104	1.112	1.10
Viskosität in cSt.:					
+ 20°	8.3	7.3	5.4	4.7	4.0
0°	19.4	16.7	11.4	9.4	-
- 20°	66.8	57.4	34.6	26.4	-
- 50° (extra-poliert)	1300	1150	570	300	-
n-Wert	4.4	4.5	4.5	4.5	-
Polhöhe	1.6	1.6	1.3	1.0	-
Einwirkung auf Simritmanschetten aus Buna S 48 Std/120° :	3 %	4 %	4.8 %	5.9 %	8.1 %
Kältebeständig bei:	-70°	-70°	-70°	-70°	-70°

*Handwritten note:* 2/11/44

Wir haben der Firma Rheinmetall-Borsig die Flüssigkeit M 815 bemustert. Die Quellung von 5.9% liegt etwas zu hoch (bei der Luftwaffe sind 5% zugelassen), ist aber vielleicht noch tragbar. Es ist aus der Reihe zu ersehen, wie durch den Mehr- oder Mindergehalt an Methylglykol die Viskosität niedriger oder höher eingestellt werden kann, andererseits dadurch auch die Quellung gegeben ist.

Wir haben in der Zwischenzeit noch nichts von Rheinmetall-Borsig gehört.

gez.: Dr. Morschel.

66

ENCLOSURE (G)

Hefttrand

Name: Dr. Morschel

Abt.: ZW - Wissenschaftlich.

Bericht vom: 12. Jan. 1943.

Lfd. Nr.: 186.  
Dr. Mor/Pa.

Überschrift:

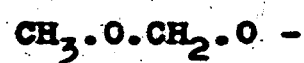
80086

Polymerisation des Tetrahydrofurans (Stand d. Fabrikation) (2)

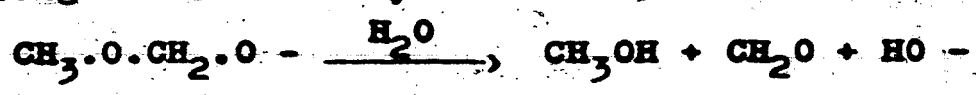
(Vgl. m/Bericht 165 v. 17.7.42)

A) Polymerisation.

Zur Bereitung des Katalysators und als Abbaukomponente bei der Polymerisation hatten wir für M 620 und M 586 bis Mitte August 1942 Chlormethyläther verwendet. Die vom Chlormethyläther stammende Methylal-Endgruppe



ist sauer unbeständig, so dass bei der sauren Aufbereitung der Rohöle ("Extraktion mit Bisulfat-Lösung" zur Entfernung der Eisensalze) die Gefahr einer Hydrolyse unter Ausbildung einer Hydroxyl-Endgruppe und Abspaltung von Formaldehyd und Methanol besteht:

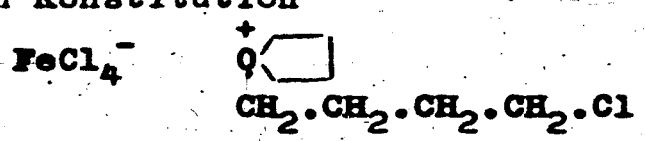


Die Methylalgruppe ist auch als schwache Stelle bei der thermischen Beanspruchung in Gegenwart von Luftsauerstoff anzusprechen. Die von Dr. Schulte ausgeführten Alterungsversuche bei Ölen mit Methylalgruppen zeigen einen mehr als doppelt so grossen Angriff von Sauerstoff als Öle mit Ätherendgruppen. Als Oxydationsprodukt tritt bei der künstlichen Alterung u.a. eine kongosaure Säure (Ameisensäure?) auf, deren Bildung über den Formaldehyd, der durch Einwirkung des Oxydationswassers entsteht, zwanglos zu klären ist. Wir haben daher für die Fabrikation unserer Öle den Chlormethyläther vollständig durch Thionylchlorid ersetzt.

Wie schon im vorerwähnten Bericht gesagt, gewährleistet der Zusatz von Thionylchlorid anstelle von Chlormethyläther eine grössere Betriebssicherheit und gestattet, mit wesentlich geringeren Katalysatormengen zu arbeiten. So verwenden wir heute nur noch 0.3 Mol.%, berechnet auf FeCl<sub>3</sub>. Der Katalysatoransatz ist folgender:

- 12 lt Tetrahydrofuran
- 4 kg Eisenchlorid
- 3 kg Thionylchlorid.

Aus dem Reaktionsgemisch scheidet sich das tertiäre Oxoniumsalz der wahrscheinlichen Konstitution



in groben Kristallen ab. Der Katalysator bleibt fast unbegrenzt haltbar (ist im Bericht Nr.165 v.17.7. zu berichtigen)

Visum:

Eingang Lit. wiss. Abt.:

67 - 1 -

Dieses Blatt ist nur als Kopf des Berichtes und, falls dieser mehrere Themen behandelt, als Kopf jedes einzelnen Kapitels zu benutzen.

Rückseite nicht beschreiben!

80087 ~~80085~~  
2.

Der Polymerisationsansatz für die beiden Öle M 620 (Auto- und Getriebeöl) und M 586 (Heißdampf- und Lageröl) ist folgender:

	<u>M 620</u>	<u>M 586</u>
Molares Verhältnis:		
Tetrahydrofuran	100	100
Äthylenoxyd	75	25
Thionylchlorid	6.0	3.0
Eisenchlorid	0.3	0.3.

Als Polymerisationstemperatur haben wir im Betrieb jetzt 28-30° gewählt, um einen grösseren Durchsatz zu erzielen. Die höhere Temperatur gibt auch noch etwas grössere Betriebssicherheit bei Verwendung von nicht völlig wasserfreiem Tetrahydrofuran.

An dem eisernen Rührer sind starke Korrosionen entstanden. Er soll daher durch einen homogen verbleiten ersetzt werden.

#### B) Aufarbeitung:

Wir hatten früher zur Herausschaffung der Eisensalze eine Extraktion der Rohöle mit einer 25%igen Bisulfatlösung vorgenommen. Die Trennung war nie ganz scharf, so dass ein Teil der Eisensalze zurückblieb (mindestens 10%), andererseits durch das zurückbleibende Bisulfat neues Salz zugeführt wurde. Nachdem wir die Katalysatormenge auf 0.3 Mol.% heruntergedrückt hatten, haben wir die Extraktion mit Bisulfatlösung fallen gelassen.

#### Arbeitsvorschrift:

Wir geben in der Aufarbeitungsapparatur zum Rohöl 0,1% Iso-oktylphenol als Stabilisator, 10 Volumen-Teile Wasser und etwas Natronlauge (4 Mol auf 1 Mol angewandtes  $FeCl_3$ ). Jetzt wird am Rückflußkühler so lange auf 80-85° geheizt, bis die schweflige Säure entwichen ist, dann wird am absteigenden Kühler das unveränderte Tetrahydrofuran abdestilliert bis zu einer Übergangstemperatur von etwa 100° (Kesseltemperatur 120°). Das restliche Wasser wird im Vacuum abdestilliert, wobei die Kesseltemperatur zur Vermeidung von Säureabbau nicht über 120-130° steigen darf.

Handelt es sich um eine Fabrikation von M 620, so wird das chlorhaltige Öl (ca. 9% Chlor) mit etwa 40 Volum.-Teilen Methanol und überschüssigem Atznatron versetzt und 20 Stunden am Rückfluß gekocht. Der Chlorumsatz mit Methylat ist bei der Temperatur von 80-90° auch bei grossem Überschuss nicht vollständig. (Restchlorgehalt ca. 0.5%). Wir geben darum eine entsprechende Menge Phenol zu und bringen die Temperatur unter Abdestillieren des Methanols auf 170-180°, bis die Beilsteinprobe kein Halogen mehr anzeigt.

Bei der Fabrikation von M 586 wird das chlorhaltige Öl (ca. 6% Chlor) mit Phenolat bzw. Phenol + Natronlauge 50%ig. bei 170-180° umgesetzt.

-/-  
68

Восклиц нечт рещрррррр

80088

Одесе блант 121 нит азс кодт дес рещрррррр нит 1212 одесе нрррррр рррррр рррррр азс кодт десс одесе нрррррр

Nach der früheren Arbeitsweise wurde der Chloraustausch bei M 620 und M 586 mit Natriumphosphat in geringem Überschuss durchgeführt und das überschüssige Alkali durch Zugabe von Bleicherde absorbiert. Heute werden die chlorfreen Öle unterhalb 100 mit 10 Volumenteilen Wasser versetzt, wodurch das bei der Reaktion gebildete feinkristalline Kochsalz und das überschüssige Atznatron gelöst wird. Mittels roher Salzsäure wird neutralisiert und mit wenig Soda brillantalkalisch gestellt. Zum Schluss werden noch 4% Bleicherde zugegeben und unter Abdestillieren des Wassers bis 140° (zuletzt im Vacuum) trockengeheizt. Das Öl wird dann heiß auf die Nutsche gedrückt. Die neue Arbeitsweise hat wegen der gröber kristallinen Salze hinsichtlich der Nutschgeschwindigkeit einen deutlichen Fortschritt gebracht. Ausserdem ist die Farbe unserer Öle heller geworden.

Nach dem Filtrieren werden die Öle noch mit 0.2% - 0.3% Alterungsschutzmittel 4010 stabilisiert.

gez.: Dr. Morschel.

12111111

Überschrift:

Bericht vom:

Name:

69

Dr. Henschel  
ZV - Wiss.

L. G. Leverkus

*Ant. G. Leverkus*  
Leverkusen-I.G. Werk, 31. 12. 45

80089

Nr. 227.  
Dr. Henschel

Polymerisation des Tetrahydrofurans

-Stand d. Fabrikation- (3)  
(Vergl. m/ Bericht 186 v. 12. 1. 45)

Der Katalysator und seine Darstellung blieben unverändert. Der Polymerisationsansatz der beiden Öle M 620 (Auto- und Getriebe-Öl) und M 586 (Heissdampf- und Lageröl) ist heute folgender:

Molares Verhältnis	M 620	M 586
Tetrahydrofuran	100	100
Aethylenoxyd	50	25
Thionylchlorid	8	3
Eisenchlorid	0,3	0,3

Für M 586 blieb im Laufe des Jahres Polymerisationsansatz und Aufarbeitung unverändert.

Bei M 620 haben wir den Aethylenoxydanteil von 75 auf 50 herabgesetzt. Die Polymerisation verläuft dadurch unter geringerer Wärmetönung und ist besonders in der warmen Jahreszeit leichter zu leiten. Der veränderte molare Aufbau bewirkt hinsichtlich der Qualität des Endproduktes eine geringe Verschlechterung des Kälteverhaltens, andererseits eine Verbesserung der thermischen Eigenschaften.

Die Aufarbeitung hat ebenfalls einige Änderungen erfahren, die sich vorteilhaft ausgewirkt haben. Wir arbeiten im Betrieb heute folgendermassen:

Wir geben in der Aufarbeitungsapparatur zum Rohöl 0,1% Isocetylphenol als Stabilisator und 25 Volumteile Wasser (Keine Natronlauge). Unter Abdestillieren von unverändertem Tetrahydrofuran und schwefliger Säure wird hochgeheizt bis zu einer Überfalltemperatur von 100°. Man lässt die Temperatur auf 80° fallen und trägt 3,5% Kochsalz ein. Das Kochsalz geht in Lösung ab, die das Eisenchlorid (aus dem Katalysator) gelöst enthält. Sie wird herausgedrückt. Das Öl wird noch dreimal mit Kochsalz-Natronlauge gegen Brillantpapier neutralisiert und im Vakuum getrocknet bis 130° Innentemperatur. Das Öl wird jetzt mit 30 Volunteilen Methanol rein und überschüssigem Schuppenatron versetzt und 24 Stunden am Rückfluss gekocht. Das Öl wird hierbei ganz chlorfrei und bedarf keiner Nachbehandlung mit Natriumphenolat. Nach Abdestillieren des Methanols (Innentemperatur bis 110°) wird mit 30 Teilen Wasser versetzt und mit Salzsäure gegen Methylrot als Indikator neutralisiert. Nach dem Stillsetzen des Rührers trennt sich die wässrige Schicht glatt ab und wird herausgedrückt. Jetzt wird wieder destilliert bis zur Trocknen (Vakuum, Innentemperatur bis 135°) und werm auf die Nutsche gedrückt.

Die vollständige Herausschaffung des Eisensalzes bei der sauren Wäsche und die Herausschaffung des Kochsalzes nach der Umsetzung mit Methylat und Neutralisation bewirken eine grosse Verbesserung der Nutschgeschwindigkeit, so dass die Fabrikation

Durchschlag

-/-

90

ENCLOSURE

80090 ~~80000~~

**I. G. Leverkusen**

von M 620 heute keine Schwierigkeiten mehr bereitet.

Der Versuch, die Aufarbeitung von M 586 in ähnlicher Weise abzuklären, blieb erfolglos, da beim Ausrühren mit Kochsalzlösung Emulsionen auftraten und keine Abtrennung des wässrigen Anteils durchführbar war.

Die Produktion betrug:

	<u>1943</u>	<u>(1942)</u>
M 620	10,7 to	(7,0 to)
M 586	5,4 to	(2,4 to)

gez.: Dr. Morschel.



Vers.- Nr.	Verestarrungsbestandteil		Fließ- punkt	Verd.- Test n. Roack	Viskosität in est. bei 99°	Pol- höhe	n- wert
	Glykol	Säure					
5188	Tetra glykol 9,75% GE	50 T. Methyladipinsäure 45 T. Isobutyrsäure	-40°	11,0	19,9	1,2	2,5
5190	cto.	35 T. Methyladipinsäure 60 T. Isobutyrsäure	-37°	12,0	14,2	1,2	3,0
5192/1	cto.	35 T. Oxalbuttersäure 60 T. Isobutyrsäure	-42°	14,1	12,0	1,2	3,0
6004	cto.	Isobutyrsäure	-38°	-	5,3	1,05	3,2
5192/2	Butylgly- kol-1,4	50 T. Methyladipinsäure 45 T. Isobutyrsäure	-54°	28,6	7,4	1,3	3,3
5194/2	cto.	55 T. Methyladipinsäure 35 T. Isobutyrsäure	-48°	24,2	9,0	1,5	3,4

80091

(11)

80092

~~80092~~

erhöht. Nach etwa 4 Stunden ist die Reaktion beendet, Aufarbeitung wie vorstehend.

Ausbeute (gesamt): 664 g = 93%.

Nach Abtrennung des Butandiol:

530 g = 87%.

Zurückgew.: 12 g Dichloräther.

In der folgenden Tabelle sind einige Versuche (Dichloräther + Butandiol (1.4)) zusammengestellt:

Vers.- Nr.	Butandiol- Überschuss %	Temp.	Ausbeute Gesamt % +)	D-Rück- stand % ++)	OH %
5185	30	140°	87	83,5	9,75
5186	30	130°	92,5	87	10,0
5187	40	130°	91	87	9,7
5193	30	90°	91	86,5	9,8

+ ) mit überschüssigem Butandiol.  
++ ) nach Abtrennung des Butandiol.

Der OH-Wert des Umsetzungsproduktes schwankt nur wenig; er liegt in allen Fällen unter dem für das Tetraglykol berechneten Wert (11,1% OH). Man muss also annehmen, dass neben der Hauptreaktion - Umsetzung eines Dichloräthers mit 2 Butandiol-Molekülen - auch z.B. 2 Äthermoleküle mit 3 Butandiol-Molekülen reagieren, vielleicht tritt auch z.T. HCl-Abspaltung ein.

Zur Umsetzung genügt, wie die Versuchsreihe zeigt, bereits eine Temperatur von 90°; den Butandiol-Überschuss auf über 30% zu steigern, bringt keine Vorteile. Das überschüssige Diol wurde bei 2 mm aus dem Reaktionsprodukt herausdestilliert.

Der Dichlordibutyläther wurde ebenso auch mit Butandiol (1.3) umgesetzt. Weiter wurden Dichlorpolymerisate auf diese Weise in Glykole übergeführt.

In der folgenden Tabelle sind die Prüfungsbeurteilungen einiger Ester zusammengestellt, die aus dem vorstehend beschriebenen Glykolgemisch, das also vorwiegend das tetramere Glykol enthält, aufgebaut sind. Ausserdem sind zwei Esterbeurteilungen angeführt, die als Glykolkomponente Butandiol (1.4) enthalten.

-/- (72)

Dr. Schulte  
St-Niss,

*Leverkusen - Mayya*  
*Wittgut*  
Leverkusen-I.G.Werk, 10. 1. 44.

80003 ~~80001~~

Nr. 232.  
Dr. Schu/Pa.

Über die Darstellung polymerer Glykole.

In dem letzten Bericht (v. 2.9.43) ist ausführlich über die Darstellung polymerer Glykole berichtet worden. Bei Fortführung der Arbeiten zeigten die dort beschriebenen Verfahren jedoch einige Nachteile: So erhält man bei der Polymerisation mit Essigsäureanhydrid stets einen grösseren Anteil an unerwünschten höher polymeren Produkten. Zudem enthalten die Glykole, die durch Verseifung der Diacetate gewonnen werden, kleine Mengen von Na- bzw. K-Acetat.

Es ist bisher noch nicht gelungen, Tetrahydrofuran durch geeignete Katalysatoren direkt in polymere Glykole überzuführen. Erneute Versuche, die Polymerisation mit geringen Mengen  $H_2SO_4$  oder  $H_3PO_4$  durchzuführen, führten zu keinem befriedigenden Ergebnis. Bei 12-stündiger Reaktionsdauer und Temperaturen zwischen 110-140° wurden die Säuremengen von 1 bis 10 M-% variiert. Die Versuche wurden in Gegenwart von Wasser oder Butandiol-1,4 durchgeführt. Die Säure wurde konzentriert und in 50%iger Verdünnung angewandt. Nur die Versuche, die mit Butandiol in Gegenwart sehr geringer Säuremengen angesetzt waren, lieferten ein höher siedendes (über 120°/12 mm) Produkt in einer Ausbeute bis zu 6% des eingesetzten Diols.

Bei den Versuchen, die mit Tetrahydrofuran allein durchgeführt wurden, betrug der höhersiedende Rückstand in keinem Falle mehr als 2%.

Auf der Suche nach einem geeigneten Darstellungsverfahren für niederepolymere Glykole habe ich dann versucht, das leicht zugängliche Dichlorbutan (1,4) mit überschüssigem Butandiol (1,4) und wässriger Natronlauge umzusetzen bzw. zu verseifen.

Das Dichlorbutan wurde mit dem Diol auf 90° erhitzt und das Alkali (40%ige NaOH) unter 3-400 mm Vakuum langsam zugegeben. Es lässt sich dabei nicht vermeiden, dass mit dem abdestillierenden Wasser auch Dichlorbutan übergeht (bis zu 15%).

Der Cl-Austausch erfolgt sehr rasch (in 3-4 Stunden). Nach vollständiger Umsetzung wird das überschüssige Alkali mit verdünnter HCl neutralisiert, das sich abscheidende Glykol von der Salzlösung getrennt und die wässrige Schicht anschliessend noch dreimal mit Tetrahydrofuran ausgerührt.

Ausbeute (mit Butandiol): ~ 75-80% d.Th.; 50-55% nach Abtrennung des Butandiols.

Die Umsetzung des Dichlordibutyläthers verläuft ähnlich. Infolge des höheren Siedepunktes ist der Verlust an Dichloräther beim Abdestillieren des Wassers wesentlich geringer (ca. 2-3%).

**Versuch 5186:**

Ein Gemisch von 398 g (2 Mol) Dichlordibutyläther und 468 g (5,2 Mol) Butandiol (1,4) wird auf 90° erhitzt und langsam 462 g 45%ige NaOH (25% Überschuss) unter gleichzeitigem Abdestillieren des Wassers zugegeben. Die Temperatur wird dabei allmählich auf 130°

ENCLOSURE ( )

73

80094

# Anorg. Material-Prüfung.

Ordnungs-Nr.: 3484

Auftraggeber: Herr Dr. Schulte

Gegenstand: 6061 (Polyglykolester)

Eingang: 7.8.44

Befund:

Stockpunkt: - 56 °C

Fließpunkt: - 52 °C

Viskosität b. $^{\circ}\text{C}$ :	cSt	$^{\circ}\text{E}$
b. 98 °C:	9,88	1,82
50 °C:	33,9	4,56
20 °C:	115	15,1

Polhöhe: 1,10

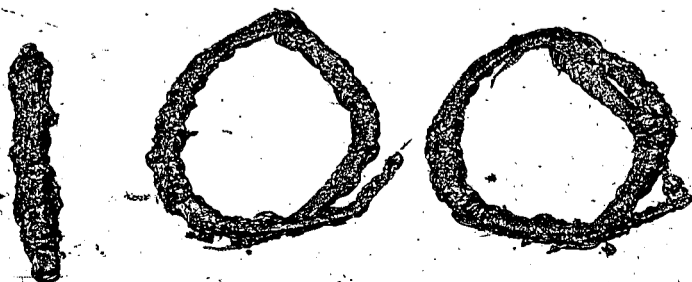
m - Wert: 2,93

Lieferkassen, den 17.8.

19 44

0 1205

4.  
74





~~80095~~

# Anorg. Material-Prüfung.

80095

Ordnungs-Nr.: 2555

in

Antraggeber: Herr Dr. Morschel

k

Gegenstand: H 620, Pt 17

*Öl für Ullrich's*  
*(für diesen bestellt)*

Eingang: 21.4.43

*4.3.40 (Morschel/Recht)*

## Behand:

Spez. Gew. b. 20°C: 1,023

Stockpunkt: - 32°C

Fließpunkt: -20°C

## Viskosität:

	OP	OST	
99°C:		11,3	2,0
50°C:	45,7	45,7	6,1
20 °C:	167,5	163	18,8
0°C:	570	550	72,4
-20°C:	8 900	2 900	380
-40°C:	extrapoliert	25 000	3 500
Polhöhe:	1,2		
m-Wert:	3,0		

ENCLOSURE (K)

Leverkuesen, den 27.4. 9 19 43

75

# Anorg. Material-Prüfung.

80096

80096

Ordnungs-Nr.: 3241

Auftraggeber: Herr Dr. Moraschel

Gegenstand: M 620, Pt 20

Bingang: 1.6.43

## Befund:

Spez. Gew. b. 20°C: 1,024

Stockpunkt: - 24°C

Pliesspunkt: - 14°C

Viskosität:

	ost	oB
99°C:extrapoliert	16,2	2,5
50°C:	63	8,3
20°C:	224	29,5
0°C:	750	98,7
-20°C:	3 600	470
-40°C:extrap.	27 000	3 500
Bolhöhe:	1,1	
m-Wert:	2,7	

Leverkusen, den 9.6.

9.19.43



# Anorg. Material-Prüfung.

Ordnungs-Nr.: 5202 80097

Auftraggeber: Herr Dr. Morschel

Gegenstand: M 586, Pt 11

Eingang: 15.9.43

## Befund:

Spez. Gew. b. 2000: 1,014

Flammpunkt: 220°C

Stockpunkt: - 40°C

Aschel 0,06 %

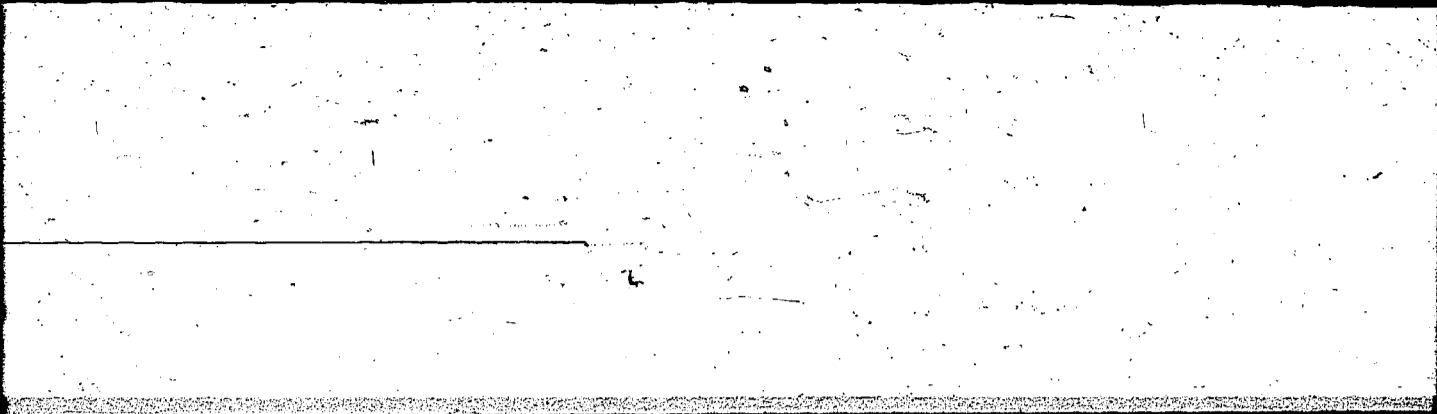
## Viskosität:

	cSt	°B
99°C:	54,2	7,2
50°C:	238	31,3
38°C:	400	52,6
20°C:	1 000	132

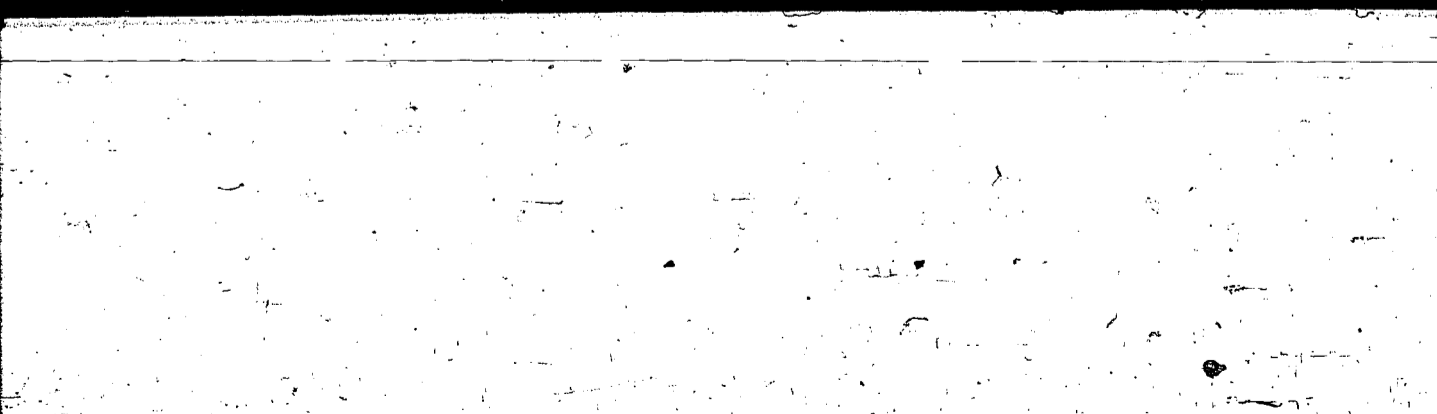
Polhöhe; 1,1

m-Wert: 2,3

Leverkusen, den 17.9. 19 43



CODE 341 - FILE COPY



UNITED STATES NAVAL TECHNICAL MISSION  
IN EUROPE

80088

FILE: J37/A3-2 (10/5a)

U.S. FLEET HOSE OFFICE  
NEW YORK, N. Y. *PT*

Serials: *10*

*Unchanged by serial 327023 dated 22 October 1945*

*Approved by [Signature] 21 JUN 1945*

From: Chief, U.S. Naval Technical Mission in Europe.  
To: The Chief of Naval Operations, (Op-16-PT).

Subject: Letter Report Number 111-45(S) - Tables on Special Diesel Fuel Cuts - Forwarding of.

Enclosures: (A) (SW) Table I, Atmospheric Distillation, Experiments of Heating Special Diesel Fuel Cuts.  
(B) (SW) Table II, Vacuum Distillation, Experiments of Heating Special Diesel Fuel Cuts.

1. Enclosed herewith are two sets of tables on special diesel fuel cuts made by the Auhmann Company at their plant in Harnes, France.

2. The Table I reports (a) the inspections on the total gas oil used, (b) the inspections on the five cuts made from the gas oil, and (c) the inspections on the blends made from the five cuts. The data in every case includes pour, cloud, outline and flash points, together with the calculated octane number. These cuts were made on an atmospheric still.

3. This data is of interest, the Auhmann Company has similar cuts of approximately the same boiling range on a vacuum still. The results of these tests are given in Table II. These cuts were later offered to the French testing laboratory at Belleme where they were used in a series of tests with American diesel test engine. It was hoped that the test material would be left over from tests were to be run on the test engine under conditions of variation. However, the quantity of material left over is now available.

LETTER REPORT

UNITED STATES NAVAL TECHNICAL MISSION  
IN EUROPE

8C0S9

FILE: 337/43-40(10/11)

do FLEET POST OFFICE  
NEW YORK, N. Y.

Serial:

500

Subject: Letter Report Number 131-25(3) - Tables on Special  
Diesel Fuel Cuts - Summary of (Comm'd).

The data are interesting in that they show that a relatively  
high cetane fuel can be produced at the same time the pour point is held to  
approximate Navy specifications. It should be noted that the rating is  
cetane number, rather than cetane index, and the cetane index values for  
2, 3 and 4 are probably just slightly below 80. However, this is consistent  
with the corresponding pour points of  $-26^{\circ}$ ,  $7^{\circ}$ , and  $37^{\circ}$  F.

*Harry D. Hoffman*  
HARRY D. HOFFMAN  
Captain, USN  
Acting

cc: w/serol.  
Spec. Div. Co. 330.

Additional dissemination by Op-16-PT:

NRL  
ANPB  
G-2 (3)  
ORAI (2)  
Op-16-PT (Panel)

LETTER REPORT

Experiments of Blending Special Diesel Fuel Oils

80100

Fischer Tropsch Plant - Kuhlmann Co.  
Sarcelles, France

TABLE I - (Atmospheric Distillation)

		Distillation	Cloud Point	Pour Point	Aniline Point	Calculated Cetane No.	Flash Point
Fischer Gas Oil Used (Sp. Gr. 0.771)		0% - 374°F 10% - 428°F 50% - 505°F 90% - 595°F 99% - 644°F	36°F	28°F	195°F	104.	166°F
Fraction	1	374°F/444°F	-16°F	-33°F	185°F	84.	149°F
	2	444°F/484°F	12°F	-0°F	187°F	96.5	--
	3	484°F/511°F	28°F	16°F	187°F	96.5	--
	4	511°F/573°F	50°F	43°F	195°F	106.	--
	5	573°F/644°F	72°F	70°F	214°F	125.	276°F
	1 + 2	374°F/484°F	-20°F	-16°F	186°F	94.5	--
	1 + 2 + 3	374°F/511°F	10°F	1°F	187°F	96.5	--
	1 + 2 + 3 + 4	374°F/573°F	18°F	9°F	132°F	99.	--
	2 + 3 + 4 + 5	484°F/644°F	39°F	34°F	196°F	107.	--
	3 + 4 + 5	511°F/644°F	48°F	45°F	203°F	112.	--
	4 + 5	573°F/644°F	61°F	57°F	204°F	116.	--

80101

~~80000~~

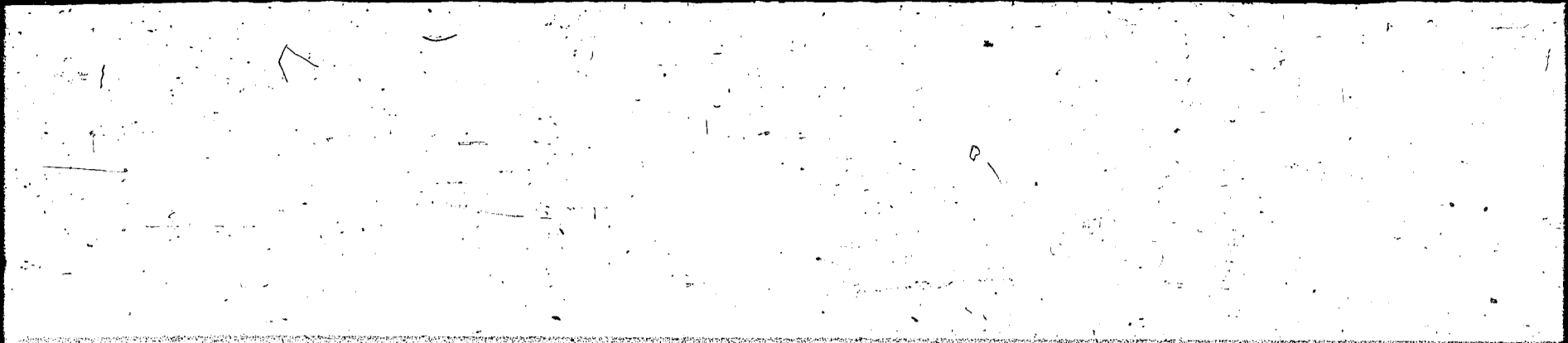
## Experiments of Blending Special Diesel Fuel Oils

Fischer Tropesch Plant - Kuhlmann Co.  
Harves, France

TABLE II - (Vacuum Distillation)

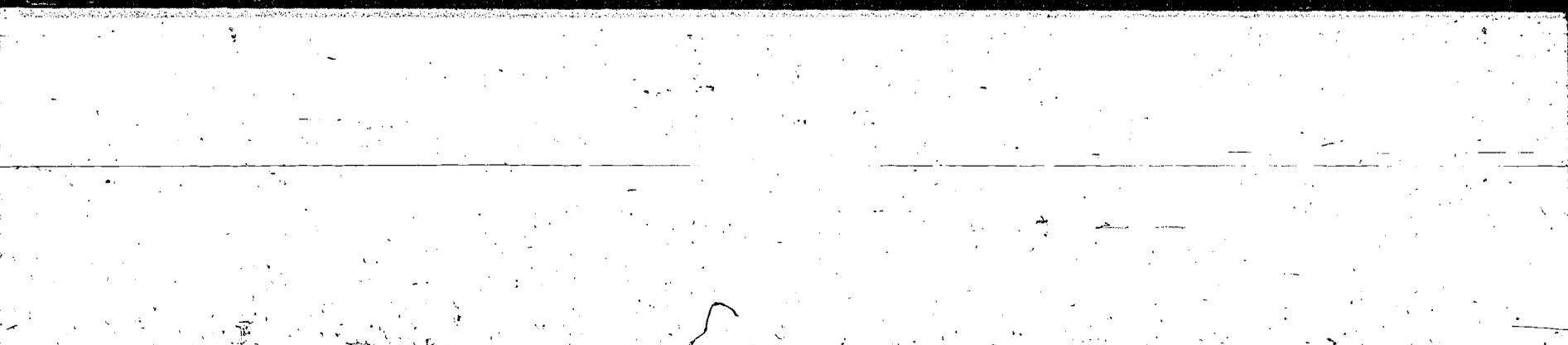
	Distillation		Cloud Point	Pour Point	Aniline Point	Calc. Cetene No.	Actual Cetene No.
Fraction I	0%	365°F	Not found	-72°F	175°F	80	82
	10%	375°F					
	50%	405°F					
	90%	470°F					
	98%	518°F					
Fraction II	0%	405°F	-26°F	-26°F	130°F	82.5	84
	10%	411°F					
	50%	433°F					
	90%	473°F					
	99%	528°F					
Fraction III	0%	455°F	-18°F	7°F	186°F	93	84
	10%	470°F					
	50%	482°F					
	90%	503°F					
	99%	573°F					
Fraction IV	0%	514°F	46°F	37°F	195°F	105	84
	10%	526°F					
	50%	560°F					
	90%	581°F					
	98%	610°F					
Fraction V	0%	562°F	81°F	75°F	220°F	130	87
	10%	575°F					
	50%	608°F					
	90%	663°F					
	97%	680°F					





CODE 341 - FILE COPY

1964  
1964



80102

UNITED STATES NAVAL TECHNICAL MISSION IN EUROPE

File: JCS(10/wef)

c/AFLEET POST  
OFFICE,  
NEW YORK, N.Y.

Serial:

<sup>569</sup>  
Unclassified by *eno ltr Op-23-PT*  
*Serial 327023*  
*dated 22 October 1945*

6 July 1945

From: Chief, U. S. Naval Technical Mission in Europe.  
To: Chief of Naval Operations, Op-16-PT.

Subject: Lurgi Mahltrocknung Process (Pulvo-Drying) -  
Letter Report No. 137-45(S).

Enclosure: H/W

- (A) Lurgi Pamphlet "Stuckkoksanlagen" (Installations for Lump Coke)
- (B) Lurgi Drawing, 81136 - Flow Diagram.
- (C) Lurgi Drawing, 80032 - Assembly of the Hirschfelde Pulvo-Drying Plant.
- (D) Lurgi Drawing, 80629 - Section of the Oven.
- (E) Krupp Illustrated Pamphlet on the "Ring-Walzen Press."

1. SUMMARY

A process for drying and disintegrating simultaneously in suspension, a high water-content coal, mostly of the lignite type in view of its subsequent agglomeration in briquette form.

2. German Personnel Interviewed

- (a) Dr. Heine and Dr. Hubmann - Both of the Coal Carbonization Branch of LURGI Gesellschaft, Gruneberg Weg - Frankfurt a/Main.
- (b) Dr. Frenks - Manager of the Lignite Processing Branch of the Riesebeck Montan Gesellschaft at Deuben (Saxony).
- (c) Mr. Gabriel - Foreman of the "Mahltrocknung" Plant at Deuben.

110

80103 88101

UNITED STATES NAVAL TECHNICAL MISSION IN EUROPE

File: JCS(10/Ma)

c/O FLEET POST OFFICE  
NEW YORK, N.Y.

Serial: 560

Subject: Lurgi Mahltrocknung Process (Pulvo-Drying)  
Letter Report No. 137-45(S) (Cont'd)

3. The principle of drying coal in suspension is not new. As early as 1926 the Paris branch of "Combustion Engineering Corporation", developed at the Oelen (Belgium) Radium plant of the Société Minière du Congo a so-called "cyclone dryer" for the drying in suspension of small lump coal of 8-10% water content, prior to its pulverization in a Raymond Mill. Unfortunately the high capacity required and an unexpected increase in water content of the coal called for an apparatus much too large for practical purposes.

In the "Mahltrocknung" which is here translated into: "Pulvo-Drying Process", the water content of the coal treated is so high that it is possible, in addition to a "drying" of the coal, to obtain an actual "explosion" or rather a "disintegration" of the coal under the effect of sudden application of heat while in suspension, so that pulverized and fairly dry coal is collected at the bottom of the installation, ready for "briquetting."

The purpose of the Lurgi people in developing this method was to obtain, as a final product, a coke or rather a semi-coke, harder and denser than the semi-coke which is friable and does not stand much handling as obtained from the carbonization of the usual German Lignite briquettes.

The Lurgi engineers have developed their process on the hypothesis that during mechanical coal pulverization the surfaces of the minute particles are abraded to the extent that they will not readily adhere to one another in the briquetting presses, unless some binder is added. In "pulvo-drying" the particles remain rough and do readily stick together in the subsequent briquetting process.

To further attain the objective of a dense hard, semi-coke, the pulverized, dried lignite resulting from "Pulvo-drying" is agglomerated in a special "Ring Walzen Press" (Ring Roller Press) made by Krupp, an integral part of all the "Pulvo-drying" plants installed by Lurgi.

There were, at the end of the war, five plants in operation and a sixth one at Profen (near Zeitz) just completed, for a total of 24 Pulvo-drying units having each a capacity of from 12 to 15 tons of dry

80104

~~80102~~

## UNITED STATES NAVAL TECHNICAL MISSION IN EUROPE

File: JCS(10/Ma)

AIRMAIL POST OFFICE  
NEW YORK, N.Y.

Serial: 560

Subject: Lurgi Mahltrocknung Process (Pulvo-Drying) -  
Letter Report No. 137-45 (B) (Cont'd).

-----

coal per hour. These were at Deuben; Machterstedt (near Aschenleben);  
Boehlen; Hirschfelde (Enclosure (B), (C) and (D)) (near Boehlen); and  
Regis-Breitingen.

For the following description of the process, refer to drawings, Enclosures (B) and (C). The water content in the lignite treated runs ordinarily as high as 50-55%, and is reduced in the process to about 8%. It arrives from the unloading bins into a raw coal bunker (A) and is fed at a controllable rate into the oven (C) by a plate feeder (B). The rate of feed is approximately 25 tons per hour. It then rains down through the central chamber of oven (C), which is shown in detail in Enclosure (D). This oven is actually the heart of the entire Pulvo-drying process. Gases (D) from a nearby carbonization plant and air from fan (E) are admitted in the outside annular combustion chamber of the oven and burner. Inert gases, coming from the "inert gas circuit" which will be described further on, are mixed with the products of combustion, in a proportion sufficient to produce a volume of gas at a temperature determined by the moisture content of the raw lignite. The mixture then enters the central chamber of the oven and comes in intimate contact with the lignite.

The gas used as fuel has a heat value of about 1800 K cal/m<sup>3</sup> (202 BTU/cu.ft.) and, as 800 K cal are needed per kilogram of water, 400,000 K cal are required to dry one ton of lignite at 50% H<sub>2</sub>O, which means 222 m<sup>3</sup> of gas (7836 cu. ft.) per metric ton of lignite.

When drying lignite containing approximately 50% moisture the temperature of the mixture of hot gases and cool inert gases varies from 1900° F to 2000° F at its entrance into the top of the central chamber. The velocity of the gases passing through the dryer is from 90 to 100 feet per second.

The disintegration of the lignite starts almost immediately and progresses about in the same proportion as the drying process; about 40% of pulverization and drying takes place in the oven; 55% in the exhaust fan (Mahl-ventilator) (F) on Enclosure (B); and 5% thereafter.



80105

UNITED STATES NAVAL TECHNICAL MISSION IN EUROPE

~~80100~~

FILE: J08(10/M)

% FLEET POST OFFICE  
NEW YORK, N.Y.

Serial: 560

Subject: Lurgi Mahltrocknung Process (Pulvo-Drying) -  
Letter report No. 137-45(S) (Cont'd)

-----  
The construction of the oven underwent several changes since the process was first applied in 1934. The central chamber is a heavy steel shell and the metal reaches temperatures around 1800°F. Difficulties developed; finally a silicon-chrome-steel 10 m/m thick, called Sicomal, made by the Deutsche Rohrenwerke in Dusseldorf, was adopted. Around this shell there is a 20 m/m open space, then 80 m/m of insulating brick and finally refractory material constituting the lining of the annular combustion chamber.

As the partly-disintegrated, partly-dried lignite reaches exhaust fan (F), its temperature is 700°F, to 750 F. As it reaches the cyclone separators (G), (G2), the temperature is already reduced to 220°F to 230°F, according to the degree of drying aimed at. In these cyclones, about 90% of the pulverized lignite is separated from the gas stream and falls out on a Redler conveyor, at a temperature just below the steam point; its fineness can be given as follows:

.5 to 1 m/m .....	10.2%
.2 to .5 m/m .....	11.5%
.088 to .2 m/m .....	24.8%
.06 to .088 m/m .....	14.5%
Under .06 m/m .....	39.5%

Its apparent density is .490 gram/cm<sup>3</sup>. From the Redler conveyors, the length and arrangement of which varies with each particular installation, the lignite is discharged through a plate distributor to two coal coolers (H<sub>1</sub>), (H<sub>2</sub>), in which it comes in contact while in suspension with inert gas entering at about 80°F. At the cooler discharge, the lignite which is now at a temperature not above 122°F is conveyed by another Redler and an elevator to the pulverized coal bunker (I) which must not be made too large so as to allow the product to remain in it only a very short time avoid bridging, condensation and other difficulties inherent to pulverized coal of all types. It is now ready for the Krupp Ring Roller presses.

4. Thrust Gas Circulation

In order to avoid explosions and also to be used as tempering and as temperature-controlling device in the oven, the products of combustion

80106

UNITED STATES NAVAL TECHNICAL MISSION IN EUROPE

80104

FILE:JCS(10/Ma)

1/2 FLEET POST OFFICE  
NEW YORK, N.Y.

Serial: 560

Subject: Lurgi Mahltrocknung Process (Pulvo-Drying)-  
Letter Report No. 137-45(S) (cont'd)

from the oven are being cooled, separated from their load of dust and re-circulated throughout the entire system, Redler conveyors, elevators, bunkers, fans and in the press. As they leave the oven combustion chambers, where combustion can be very carefully controlled, their CO<sup>2</sup> content is 16%. Leaving the cyclone separators (Q1, Q2) and with 10% of the dust still in suspension, the gases go to an electrostatic separator (J) open at the top to the atmosphere but with a flow regulator so as not to permit any air to penetrate into the circuit. Once freed from most of the dust, the gases go to the "tempering gas fan" (K); from there, at a pressure of 120 m/m of water, a temperature of about 190° F, the gases are delivered either to the oven, or through piping (L) to the cooling and condensing installation (on the lower left corner of Enclosure (B) consisting of:

- (a) One or two water-spray coolers, which also remove the SO<sub>2</sub> from the gases, (M).
- (b) A small booster fan (N).
- (c) Two Raschig coolers, (O) connected to a,
- (d) Small tubular steam heat exchanger which by a rise in temperature of from 5° to 8°C, thoroughly dries the gases.

The inert gases which have thus been prepared and contain a maximum of .02% of oxygen, are used to cool the pulverized lignite in the two coolers (H1, H2).

As the gases emerge from these coolers, they are led to the "cooling gas fan" (P) and to the separating installation consisting of:

- (a) Two Multiklon dust separators (Q1), (Q2).
- (b) An electrostatic dust precipitator (air tight) (R).
- (c) A return blower for the cooling gases (S),

sending these gases back to the condensing installation described above, where they merge with the other stream of inert gases at point (T). (It is claimed that they do not have to pass through the cooler (M) because they have not picked up any SO<sup>2</sup>).



80107

UNITED STATES NAVAL TECHNICAL MISSION IN EUROPE

FILE: JCS(104a)

~~SECRET~~  
% FLEET POST OFFICE  
NEW YORK, N.Y.

Serial: 560

Subject: Lurgi Mahltrocknung Process (Pulvo-Drying) -  
Letter Report No. 137-45 (S) (Cont'd)

-----  
The dust separating device (see upper right corner of Enclosure (B)) is connected to the Ring Roller Press outlet. This dust separator does not handle inert gas, but air used at (U1) and (U2) to cool and prevent dust at the press outlet. The dust-free air is released to the atmosphere at point (V).

5. Safety Measures.

In addition to the circulation of inert gases, precautions are taken to protect the installation against any overheating which might result from a temporary stoppage of the process, for instance due to a clogging of the oven. Cold water sprays are provided at (W1, W2) and a quick-operating valve is provided at (X) to permit the quick cut-off of fuel-gas.

Enclosure (B) shows a large number of instruments: Thermometers; manometers; gas-flow indicators, and gas testers. In reality, very few were needed after the initial operating period.

6. Ring Roller Press

Enclosure (E) describes and illustrates the Krupp briquetting press, which under a very high spring tension, produces two parallel streams of small, hard, heavy, lignite briquettes. This press, for safety reasons, must be absolutely air-tight and filled with inert gases at a very slight pressure. Built to operate at a maximum of 8 RPM for a capacity of 450 tons per day, it usually operates at 4-5 RPM and produces 250 tons per day of briquettes ready for low temperature carbonization.

The only modification to the presses since their development is said to have been the adoption of removable wearing parts on the rings and rollers. Hours of life of these parts appear very good, although they are not made of any special steel. There appears to have been no lubrication difficulties, Kalypso greases being specified for these presses.

80108

UNITED STATES NAVAL TECHNICAL MISSION IN EUROPE

FILE: JCS(10/M)

% FLEET POST OFFICE  
NEW YORK, N.Y.

Serial: 560

Subject: Lurgi Mahitrocknung Process (Pulvo-Drying)-  
Letter Report No. 137-45(B) (cont'd)

7. Evaluation of the Pulvo-Drying Process.

The process has some real merit, but is somewhat complicated. The inert gas circuits, the dust separation, cleaning, drying, etc. require much material and careful supervision.

Furthermore, it cannot be claimed from a power stand point that the work of pulverization is done entirely free, when it is considered that a sizeable amount of energy must be supplied to the exhaust blower which acts not only as a source of conveying power, but also as an attrition pulverizer, inasmuch as it accomplishes 55% of the disintegration.

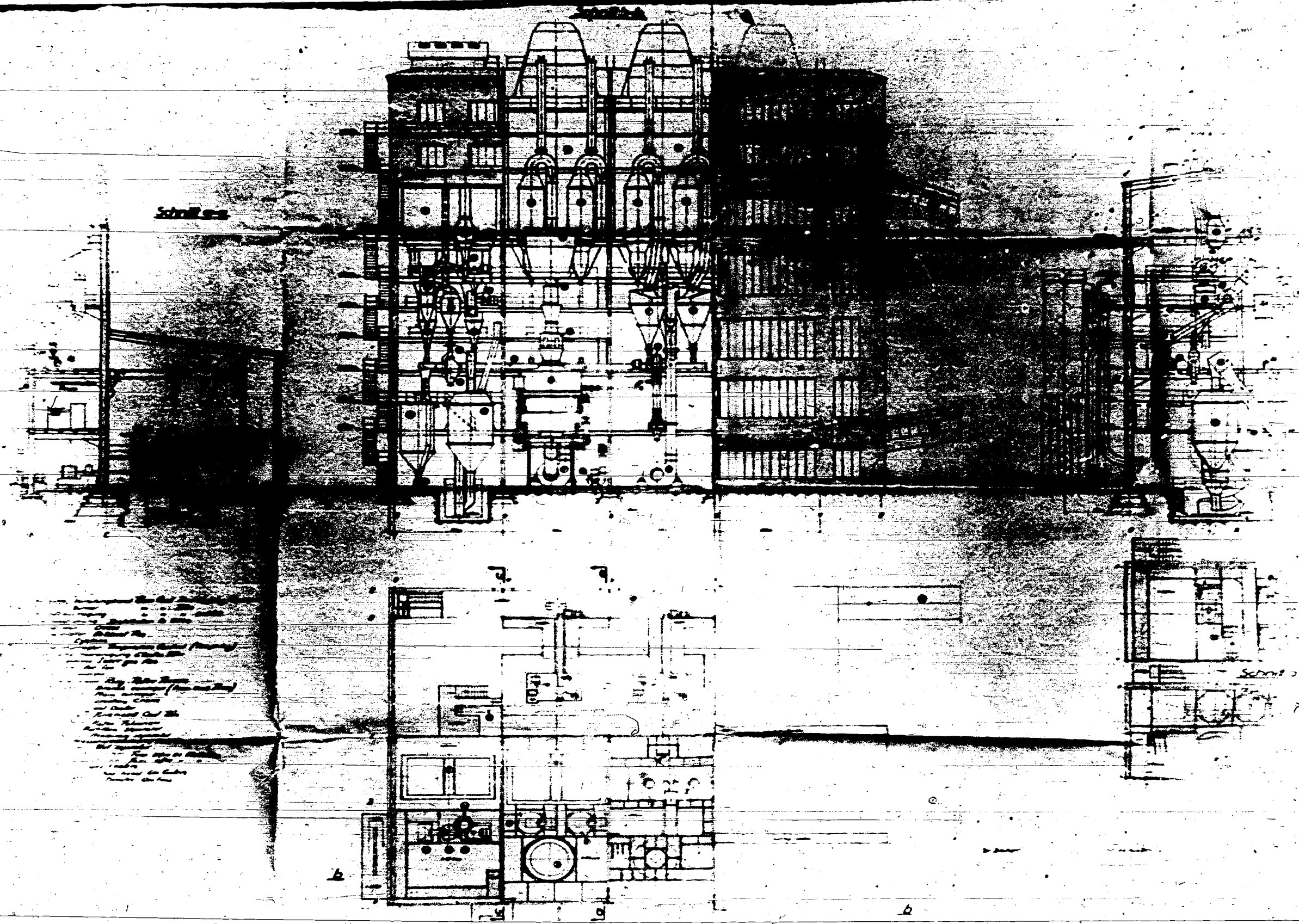
Considerable figuring and a comparison with present American practice would be required before it would be possible to recommend this process for the United States.

HARRY D. HOFFMAN  
Captain, U.S. Navy  
By direction.

cc: less encl. (A) and (E).  
Buships

80109

~~80107~~



*[Faint, illegible handwritten notes or a list of specifications.]*

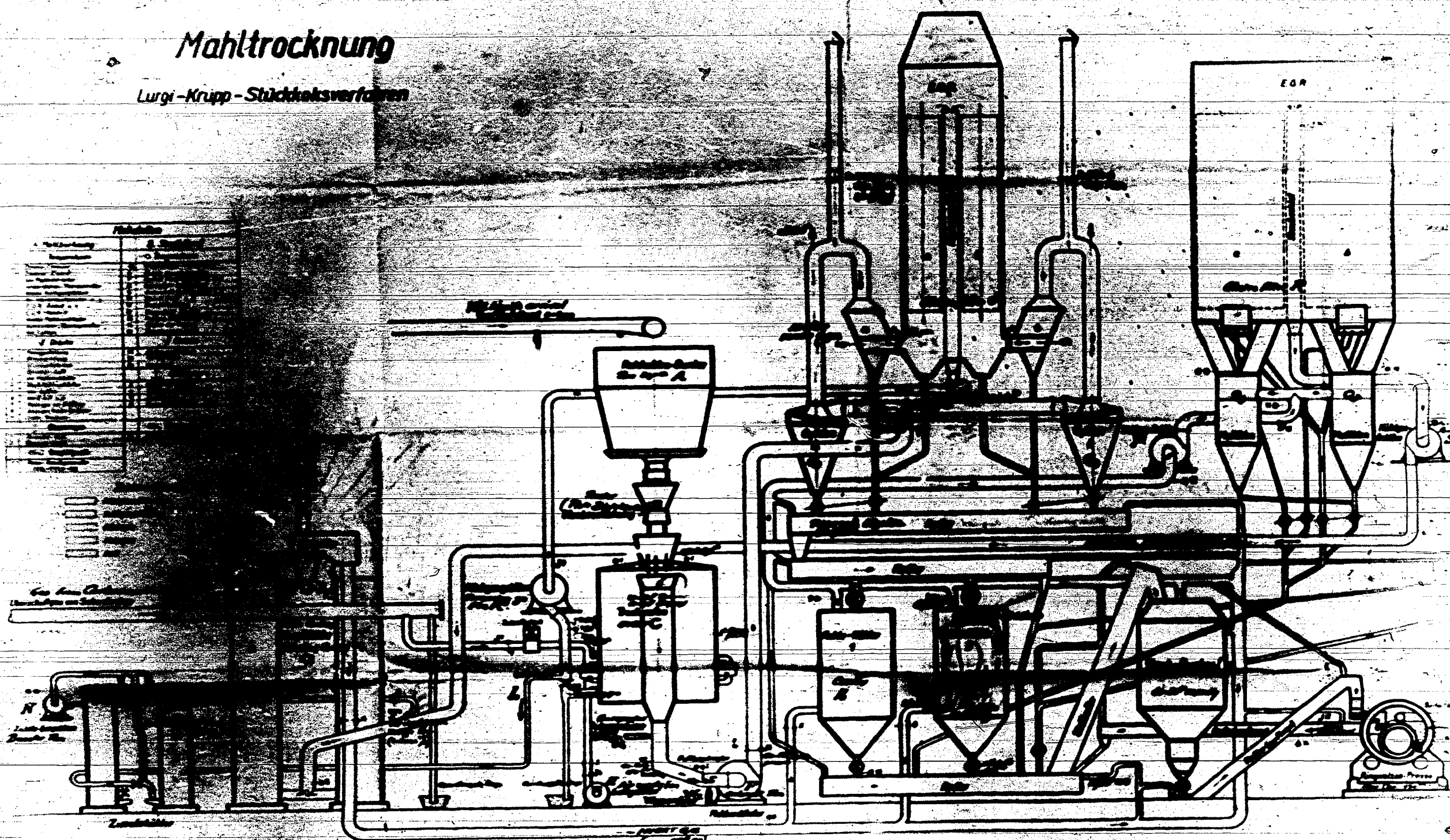


80110

~~80110~~

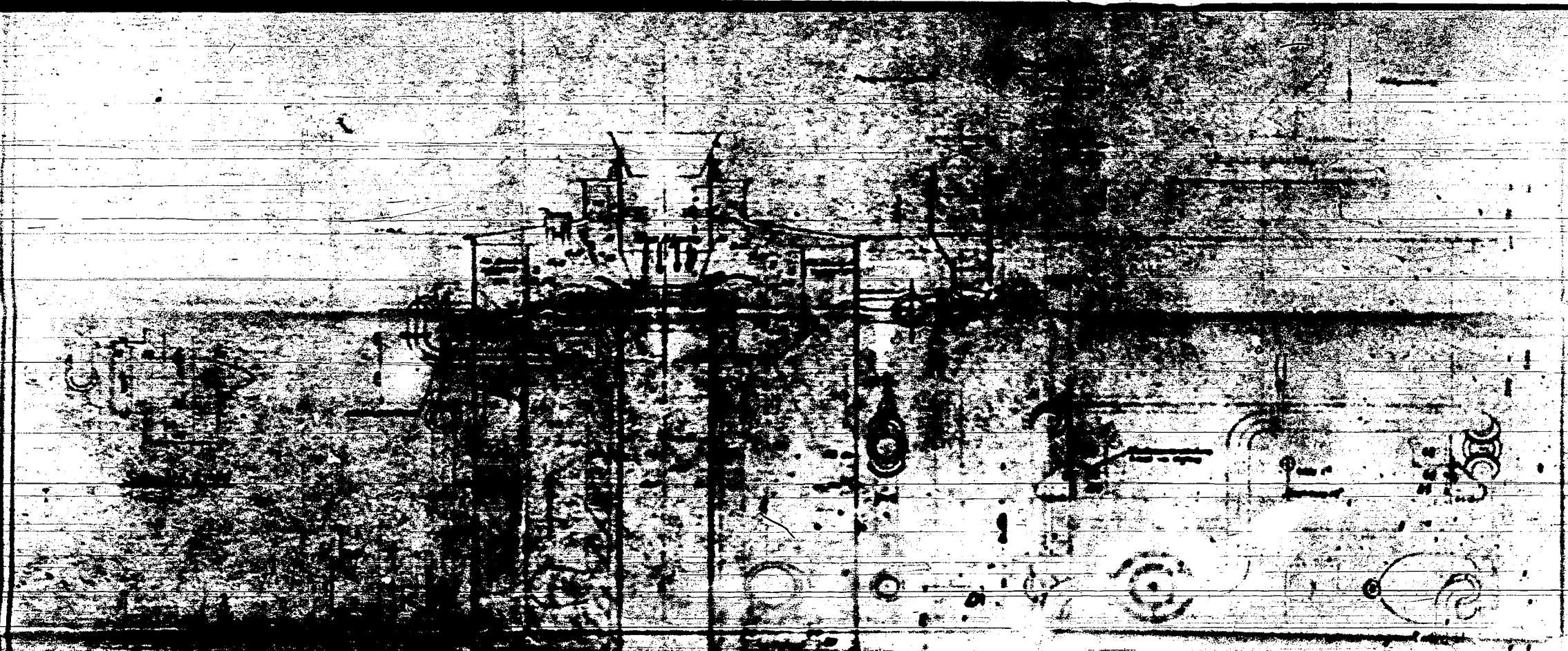
# Mahltröcknung

Lurgi-Krupp-Stückkoksverfahren



80111

~~80100~~



**Zusammenfassung**

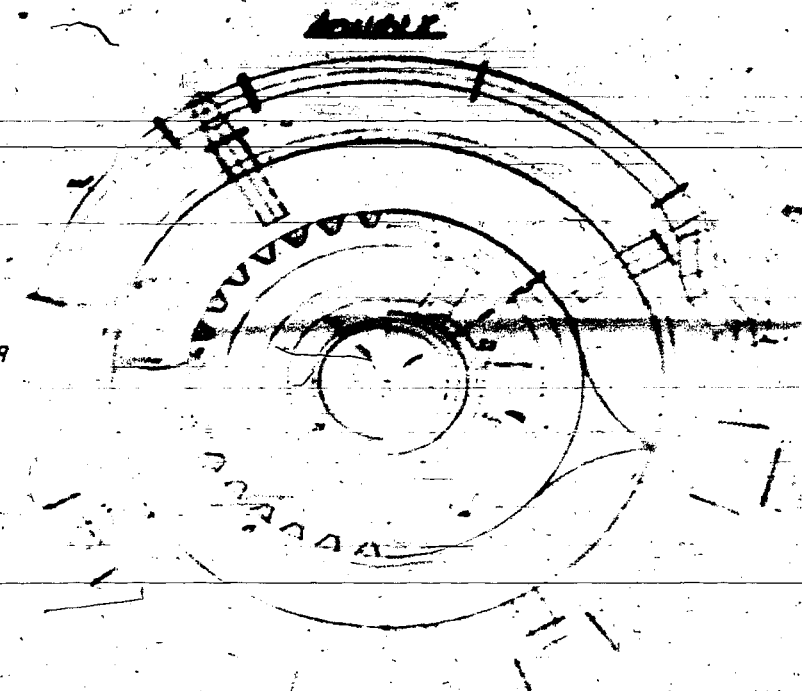
1.	...
2.	...
3.	...
4.	...
5.	...
6.	...
7.	...
8.	...
9.	...
10.	...

**Farben-Verzeichnis**

80629



Schnitt C-D



Schnitt E-F



CODE 341 - FILE COPY

120

120



~~SECRET~~ *Buships*

---

**UNITED STATES NAVAL TECHNICAL MISSION  
IN EUROPE**

---

FILE: J37(10/Na)

c/o FLEET POST OFFICE  
NEW YORK, N.Y.

Serial: 525

*Unclassified by*

*CNO Ltr.*

*Op-23-PT, Serial 327 P23*

*Dated 22 October 1947*

28 JUN 1945

80112

From: Chief, U.S. Naval Technical Mission in Europe.  
To: The Chief of Naval Operations, Op-16-PT.

Subject: Letter Report No. 150-45(S) - Graphite Oxide as a Fuel  
or Fuel Additive, Use of.

1. Some rumors having been heard about the use of very finely pulverized graphite, or graphite oxide, prepared by Schering Kalbaum in Berlin, as a fuel or as an additive to fuel, the matter was investigated.

2. In Hamburg, Prof. Zerbe of Rhenania Ossag (Shell) is familiar with the question and reports that this is a process similar to the "Colloidal Fuel" about which much is known in U.K. and U.S.A. In other words, finely divided coal carried in suspension in fuel oil for burning in combustion chambers under boilers, etc. Economically it appears no sounder in Germany than in the U.S.A.

3. Not satisfied with this rather meager information, the writer kept on questioning other parties during his two latest missions in Germany about the use of solid pulverized coal, carbon, graphite, etc. either in suspension in fuel oil or for internal combustion engines.

4. It was found that Schering Kalbaum in Berlin had acquired from a Professor Hoffmann a license to make "graphite oxide" of formula:



by treating graphite with  $KClO_3$  in presence of concentrated sulfuric and nitric acid, also with  $K_2CrO_7$  or  $KMnO_4$  with concentrated  $H_2SO_4$ . Such products have C:O value of 2.5 to 3.5, and heat breaks them up, liberating oxygen.

- 1 -

---

**LETTER REPORT**

---

1113 2011

**UNITED STATES NAVAL TECHNICAL MISSION  
IN EUROPE**

1945 JUN 5 11 15 AM '45  
RECEIVED ON 4 ROOM

FILE : JJ7(10/ma)

c/o FLEET POST OFFICE  
NEW YORK, N.Y.

28 JUN 1945

Serial: 525

[REDACTED]

[REDACTED]

Subject: Letter Report No. 150-45(8) - Graphite Oxide as a Fuel  
or Fuel Additive, Use of. (Cont'd).

5. The conclusion is that while certain specialists are still toying with the original idea of Dr. R. Diesel of making a pulverized coal internal combustion engine, the matter was dropped (in 1944 only) as unsound and uneconomical. Studies were made, among others, by Dr. Fenzig, of I.G. Farben, at Ungstein near Bad-Durkheim; he expected his company to give him an engine to work on, and apparently one was ordered from the Erste Brunner Maschinen Fabrik at Brunnen (Czechoslovakia) where a Prof. Jelicaka was working along the same line, but it was never delivered.

6. It can safely be stated that the matter was dropped well before the end of the war.

HARRY D. HOFFMAN,  
Captain, USN  
Acting.

ccs  
BuShips, Code 331  
BuShips, Code 441

**LETTER REPORT**

CODE 341 - FILE COPY

Copy No. 15.

86114

# U · S · NAVAL · TECHNICAL · MISSION · IN · EUROPE

UNCLASSIFIED BY *CNI Mr Sp-38 PT*  
*Serial No. 329 P23*  
*dated 22 Oct. 1945*

TECHNICAL REPORT No. 87-45

THE VESSELING SYNTHETIC FUEL PLANT

May 1945

OTC-13

RECEIVED RUSHIPS SECRET FILE  
 DATE \_\_\_\_\_  
 ROOM FIG. \_\_\_\_\_  
 SHEET NO. \_\_\_\_\_  
 ROOM NO. \_\_\_\_\_  
 SERIAL NO. \_\_\_\_\_  
 COPY NO. \_\_\_\_\_ OF \_\_\_\_\_  
 REGISTERED MAIL NO. \_\_\_\_\_

# U · S · NAVAL · TECHNICAL · MISSION · IN · EUROPE

80115

U. S. NAVAL TECHNICAL MISSION IN EUROPE  
o/o Fleet Post Office,  
New York, N. Y.

File: A9-16(3)(10/Ms)

Serial: 0346

20 June 1945

~~UNCLASSIFIED~~  
by CNO 76 87 23PT  
Serial 327P23  
dated 22 Oct 1945

From: Chief, U. S. Naval Technical Mission in Europe.  
To : Chief of Naval Operations (OP-16-PT).  
Subject: U. S. Naval Technical Mission in Europe Technical  
Report No. 87-45, The Wesseling Synthetic Fuel  
Plant - Forwarding of.  
Enclosure: (A) (HW) Copies of subject report.  
1. Enclosure (A) is forwarded herewith.

H. A. SCHADE.

DISTRIBUTION To:

CNO (OP-16-PT) . . . . .	Copies 1 - 9 inclusive
CIOS G-2 SHAEF (Rear) APO 413 . . . . .	Copies 10 - 13 inclusive
BuShips . . . . .	Copies 14 - 16 inclusive
ComNavBu. . . . .	Copies 17 - 19 inclusive
Army ALSOS. . . . .	Copy 20

0703243

80116

~~CONFIDENTIAL~~

TECHNICAL REPORT No. 87-45

THE WESSELING SYNTHETIC FUEL PLANT

SUMMARY

This report describes the inspection trip of the U. S. Naval Technical Mission in Europe to the Wesseling Synthetic Oil Plant, 17 March to 19 March 1945.

It describes the present condition of the plant and includes a detailed account of the processes used. There is also an operating summary, giving the yields produced during the period in which the plant operated and other facts of interest concerning its construction. There is also a product analysis.

May 1945

U. S. NAVAL TECHNICAL MISSION IN EUROPE



80117

~~CONFIDENTIAL~~

TABLE OF CONTENTS

	<u>Page</u>
1. Introduction.	4
2. Sources of Information.	5
3. Brief History of Plant.	5
4. Present Condition of Plant.	7
5. Description of Process.	7
(a) <u>Hydrogen Production.</u>	8
I. Pintsch-Hillebrand - Water Gas Unit.	11
II. Producer Gas Unit.	15
III. Methane Cracking Unit.	20
IV. Water Gas Conversion Unit.	25
V. CO <sub>2</sub> Purification Unit.	29
VI. CO Purification Unit.	32
VII. Hydrogen Compressors and Recirculators.	36
(b) <u>Hydrogenation Processes.</u>	39
I. Coal Mill Unit.	39
II. High Pressure Hydrogenation.	46
III. Gas Phase Hydrogenation.	78
IV. Centrifuging Units.	84

80118

**TABLE OF CONTENTS (Cont'd.)**

	<u>Page</u>
<b>(b) <u>Hydrogenation Processes. (Cont'd.)</u></b>	
V. Coking Unit.	88
VI. Distillation Unit A.	98
VII. Distillation Unit B.	101
VIII. Alkaline Wash and Stabilization.	104
IX. Hygas Processing.	106
X. Sulfur Problem.	115
XI. Raw and Finished Products.	118
XII. Steels in the Hydrogenation Unit.	122
<b>(c) <u>Utility Processes.</u></b>	129
I. Power Plant.	129
II. Treatment of Discharge Water	136
<b>(d) <u>Miscellaneous.</u></b>	141
I. Met and Not Met Guarantees.	141
II. Air Attacks and Counter Measures Taken.	143
III. Air Attack of 18 July 1944.	146
IV. List of Important Manufacturers of Machines and Equipment.	148
V. Fuel Administration in the German Government.	154

89119

[REDACTED]

THE WESSELING SYNTHETIC FUEL PLANT

ERRATA SHEET

<u>Page</u>	<u>Paragraph</u>	<u>Line</u>	
11	1	2	"meters-hour" should read "meters/hr".
12	4	14	"has" should read "gas"
17	j	3	"CH <sub>y</sub> " should read "CH <sub>4</sub> ".
32	3	2	"5,400 cu. meters/hr." should read "5.4 cu. meters/hr." "6,000 cu. meters/hr." should read "6.0 cu. meters/hr."
42	1	1	"110°" should read "110°C"
42	9	8	Should read "products, which could be supplied by the chemical company at Wesseling."
44	5	3	"Doreaker" should read "Breaker"
49	1	10	"317°C" should read "417°C".
50	8	3	Delete "red earth (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )".
51	i	1 - 4	"22.5 - 25.0 MV" equals 434° - 476°C. "25 MV" equals 476°C.
55	7	8	"19 MV" equals 374°C. "21.5 MV" equals 417°C.
56	1	8	"21.0 MV" equals 408°C.
58	1	3	"21.5 MV" equals 417°C.
58	1	9	"22.5 MV" equals 434°C.
60	8	3	"25.0 MV" equals 476°C.

80120

ERRATA SHEET (Cont'd)

Page	Paragraph	Line	
60	9	5	"25.3 MV" equals 481°C.
61	1	6	"Valve" should read "value".
61	5	4	"from" should read "by".
64	q	1	"MV <sup>3</sup> " should read "MV <sup>2</sup> ".
64	q	3	Column "Coal Paste" should read "35.0" not "35,000" m <sup>3</sup> /hr., etc.
65	1	2	"outlet" should read "inlet".
72	v	7	Sentence should read, "Since initial operating difficulties were anticipated, the 700 atmosphere auxiliary press pumps could be used in place of the middle oil pumps."
73	3	5	"at is" should read "as it".
80	e	3	Sentence should read, "These should be from 0.10 to 0.11 in the prehydrogenator, and 0.075 in the 6434 stage."
80	f	2	"18.5 MV" equals 366°C.
80	f	4	"19 MV" equals 374°C. "21 MV" equals 408°C.
87	j	6	"0.75" should read "75 %".
92	i	6	"for" should read "of".
94	1	3 - 4	"1.34 tons/hr" and 0.42 tons/hr."
95	3	3	"Heating" should read "Heating Value".

80121

~~CONFIDENTIAL~~

ERRATA SHEET (Cont'd)

<u>Page</u>	<u>Paragraph</u>	<u>Line</u>	
95	3	3	"Heating" should read "Heating value".
106	1	1	"1-8" should read "1:8".
106	1	2	"5-7" should read "5 to 7 atm."
108	2	5	"D, K" should read "Dik"
111	1	6	"proprionic" should read "propionic"
117	3	2	"TK <sub>1</sub> " should read "dry coal".
121	1	23	API max. is 52°, not 52°C.

130



80122

~~CONFIDENTIAL~~

THE WESSELING SYNTHETIC FUEL PLANT

1. Introduction.

(a) The Wesseling Synthetic Oil Plant is one of the most important plants in Germany for producing synthetic fuel by the hydrogenation of lignite. As such it was a target of prime importance to those investigators who are charged with fuel problems.

(b) The plant was visited on 17, 18, and 19 March 1945. The team representing the U. S. Naval Technical Mission in Europe were: Lieutenant Commander Lloyd H. Muilt, USNR, and Lieutenant Richard C. Aldrich, USNR. A CIOS team visited the plant the same time consisting of: Colonel J. A. Oriol and Major Tilley of the British Army and Messrs. Weir and Jones, U. S. civilians.

(c) The plant was so badly damaged in the air raid of 18 July 1944, that it was never put back into operation. Nearly all the workers were removed and only three men of the administrative staff remained behind and were available for questioning at the time of the visit. These men were:

Dr. Muller von Blumencron - Director.  
Dr. Ernst Peuckert - Chief Operating Engineer.  
Dr. Sustmann - Chief Chemist in the Analytical Laboratory.

The other important former members of the plant staff who had left were:

Dr. Meissner - Chief Chemist.  
Herr Moll - Chief Engineer.  
Dr. Miedelmann - Engineer charged with installing machinery.  
Herr Neubaner - Assistant to Moll.  
Herr Heinrich - Chief Civil Engineer - belonging to the Todt Organization.  
Herr Dietsch - Responsible for moving machinery to new sites after the air raid of 18 July.

There were also thirty-five (35) Russian workmen left in the barracks, and a few plant guards.

80123

2. Sources of Information.

(a) As previously mentioned, three of the principal men of the plant's administrative staff remained behind. They were able to give fairly complete information on the plant. However, they were not able to discuss the use of the products after they left Wesseling, as all such matters were kept highly secret by the German Army.

(b) The best source of information was a synopsis written by Dr. Peuckert, containing very complete information on the design, operation and yields of the plant. This most complete and detailed volume is now in the hands of CIOS. The U. S. Navy members were able to get a microfilm copy of this book which has been used as the basis of this report. Other facts were taken down from conversations with the above mentioned Germans.

3. Brief History of the Plant.

(a) The plant is owned by the Union Rheinischen Braunkohle Kraftstoff A. G. It is situated on the west bank of the Rhine, about one mile south of Wesseling, a village roughly half-way between Cologne and Bonn. This company consists of the principal lignite mine owners of the Rhine area (Knapsack). The plant was pushed by the German Government as an important part of the Four-year Plan.

(b) The company was founded on 27 January 1937. Plant construction started on 4 April 1938. The outbreak of war interrupted construction from 8 November 1939 to 1 February 1940. A few pieces of equipment remained to be installed but were all operating by the middle of 1943. These consisted of the last high-pressure stall, the water gas conversion system, the mud coking units and the second butane unit.

(c) The equipment was put on stream in the following order:

- (1) Power House.
- (2) Hydrogen Production.
- (3) Hydrogenation.

80124

3. Brief History of the Plant. (c) (Cont'd.)

The boiler house was ready 10 January 1941 and its electric power units were soon running and able to supply energy to the outside net-work.

(d) While waiting for the hydrogen stalls to be completed, a large quantity of middle oil for pasting was made by the distillation of Esthonian oil shale.

(e) The originally proposed gasoline de-hydrogenation unit and the alkylation unit were never completed due to the 19 July air raid. The methane cracking plant was added to the original design due to the demands of the high pressure hydrogenation unit.

(f) Fuel production began on 31 August 1941 and continued to increase steadily until 18 July 1944, when an air raid occurred that completely stopped production.

(g) Serious thought was given toward reconstructing the plant, but Dr. Geilenbarg, the man personally responsible to Hitler for the construction and rebuilding of hydrogenation plants, decided against it. Accordingly, the workmen were moved away to other jobs, as was some of the equipment. Just what the Germans intended to do to the remaining part of the plant is not clear, but Dr. von Blumencron states that he was ordered to stay behind when the German Army retreated at the specific order of Major General Erdmann.

(h) Some of the hydrogen compressors were to have been shipped to a secret place, known only as JACOB II, supposedly an underground installation in Pinch, Kosswig near Dresden. These were never moved.

(i) Documents were removed from the plant and sent to Fabrikant Projahn in Waldbrohl, fifty (50) kilometers from Wesseling. Essential parts of the compressors were hidden at Alster, west of Bonn, in a tube working plant.

80125

CONFIDENTIAL

4. Present Condition of the Plant.

(a) The plant is very badly wrecked. The great bombing attack of 18 July 1944 reduced its capacity to twenty (20) percent of the total production which was rebuilt to forty (40) percent when a small attack on 6 October completely shut it down. At that time, the German Government decided to abandon it.

(b) Nearly every building has been damaged to some extent, while some are completely destroyed. The gas holders are all smashed. The boiler house was not too badly damaged, but much of its equipment had been removed. The hydrogenation stalls are standing, but the pre-heaters are badly injured. The pipe lines for steam, water and product are wrecked. The laboratories are standing, though damaged, and their equipment had been removed. The compressor house was also hit, but many compressors can be used.

(c) It would be impossible to operate this plant without a very complete reconstruction and replacement of equipment.

5. Description of the Process.

(a) The Wesseling Plant works on the I. G. high pressure hydrogenation process, as shown in the accompanying flowsheet (Fig. 1). In this, heavy hydrocarbon molecules and hydrogen are combined to produce light hydrocarbons. The process uses very high pressures, seven hundred (700) atmospheres, and various catalysts to obtain these results. The transformation occurs in two or three steps depending on the final products; two for Diesel oil alone and three if motor gasoline and aviation gasoline are to be made.

(b) The first stage is known as the "sump" phase. Here coal is pulverized and mixed into a paste with heavy oil and catalyst. The heavy oil is either obtained from the outside, i.e. tar distillation, or is a recycle product from the process itself. The product from this sump phase is distilled into two cuts, middle oil and heavy oil. The average coal through-put in this stage is approximately twelve hundred (1200) tons per day. This coal upon hydrogenation yields about six hundred fifty (650) tons of

80126

5. Description of the Process. (b) (Cont'd.)

middle oil, which is further processed in the gas phase. The heavy oil is recycled for pasting of coal in the sump phase.

(c) The gas phase operates at three hundred twenty-five (325) atmospheres pressure. The catalyst is in pellet form and is kept on screens in the reactor, as opposed to the sump phase catalyst which is injected in the paste. Three types of gas phase catalysts are used:

- (1) Hydrogenating Catalyst.
- (2) Cracking Catalyst.
- (3) Catalyst combining both the above operations.

This phase of the process had a total capacity of about six hundred eighty (680) tons of oil in the first gas phase stage per day. The gasoline production of one hundred eighty (180) degrees centigrade E. P. averaged about three hundred ninety (390) tons/day. The final product from this process is high in aromatics, naphthenes and iso-paraffins, thus making it an extremely valuable fuel for aviation engines.

A. HYDROGEN PRODUCTION.

(a) Hydrogen is produced by two methods:

(1) The Pintsch Hillebrand system - yielding water gas by directly gasifying lignite briquettes.

(2) A methane cracking unit which cracks the residual methane and ethane from the hydrogenation into raw hydrogen.

(b) The products of the two above processes are converted to raw hydrogen over a conversion catalyst and are then purified by CO and CO<sub>2</sub> removal. To supply the endothermic heat of reaction required in the conversion process, fuel gas is manufactured in a producer gas generator. The CO from the final gas purification is also used in this gas stream.

Dried Lignite  
15% H<sub>2</sub>O

Lignite  
Briquettes

Lignite

Power Station

Generator

Cool Drying

Sub-Station

Water Gas Generator

Methane Cracking Unit

Grinding Mill

Water Well

Conversion

Coking

Effluent Water Purification

CO Purifier

Distillation

Hydrocracking

Distillation

Gasoline Wash

Stabiliser

Gasoline

Diesel Oil

CO<sub>2</sub> recycle

Oil from Output

H<sub>2</sub> - 700 Atm

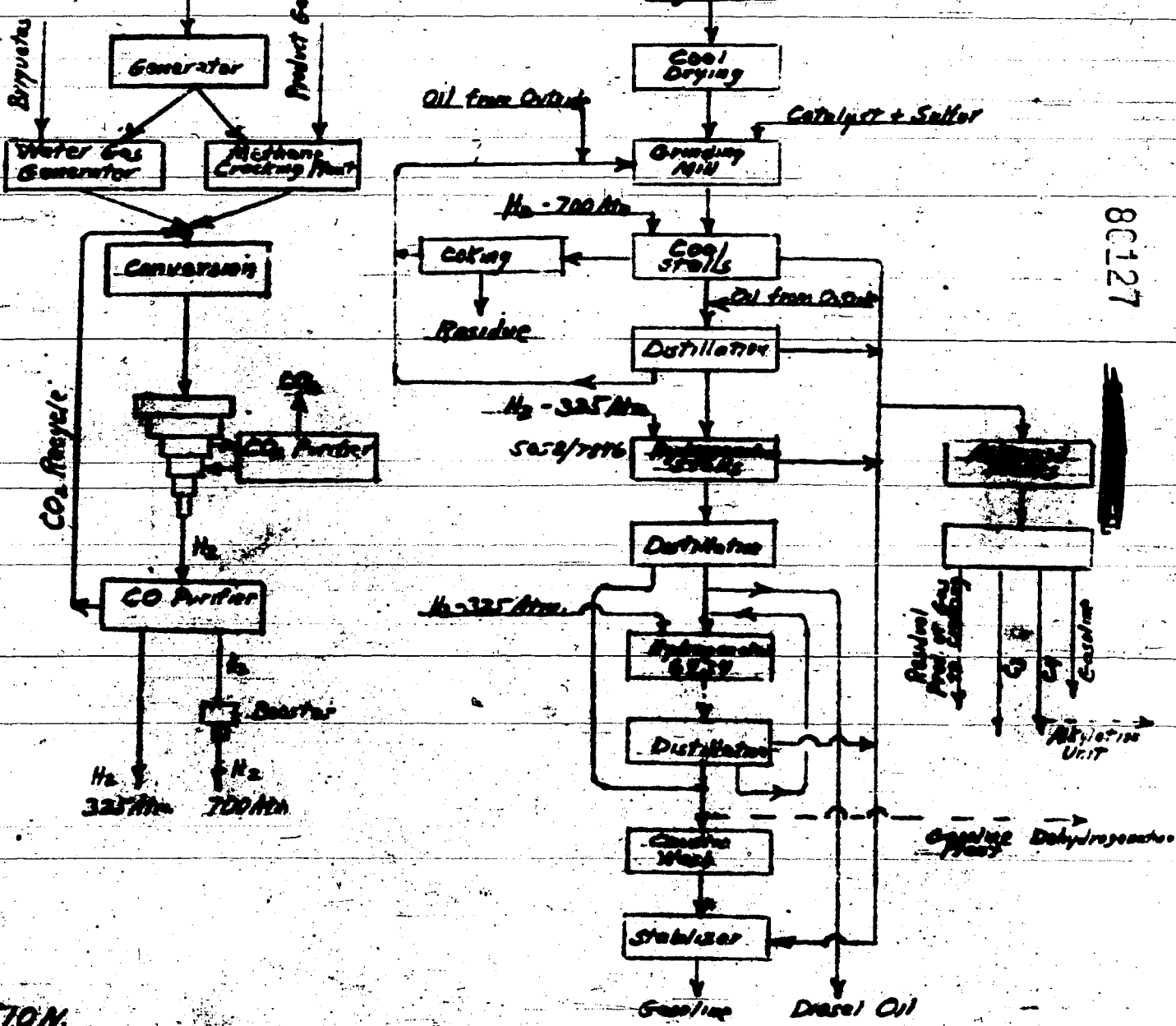
H<sub>2</sub> - 325 Atm

500/700

H<sub>2</sub> - 325 Atm

8C127

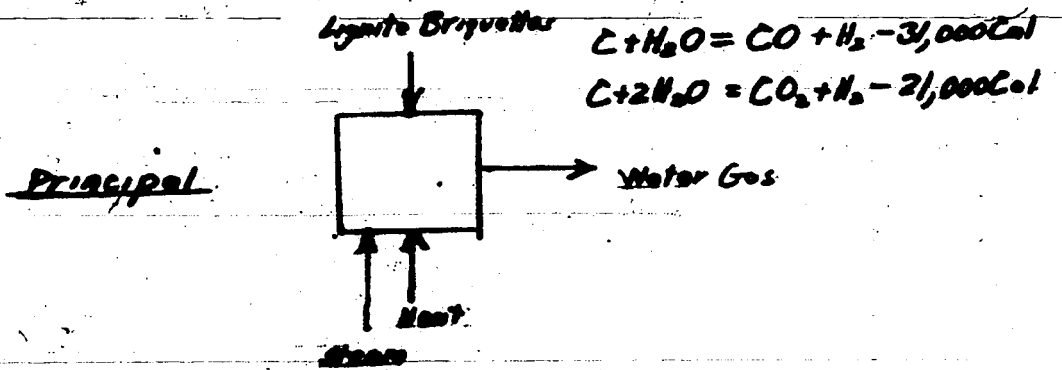
FIG. 1  
PROCESS FLOW DIAGRAM  
WESSELO  
LIGNITE HYDROGENATION



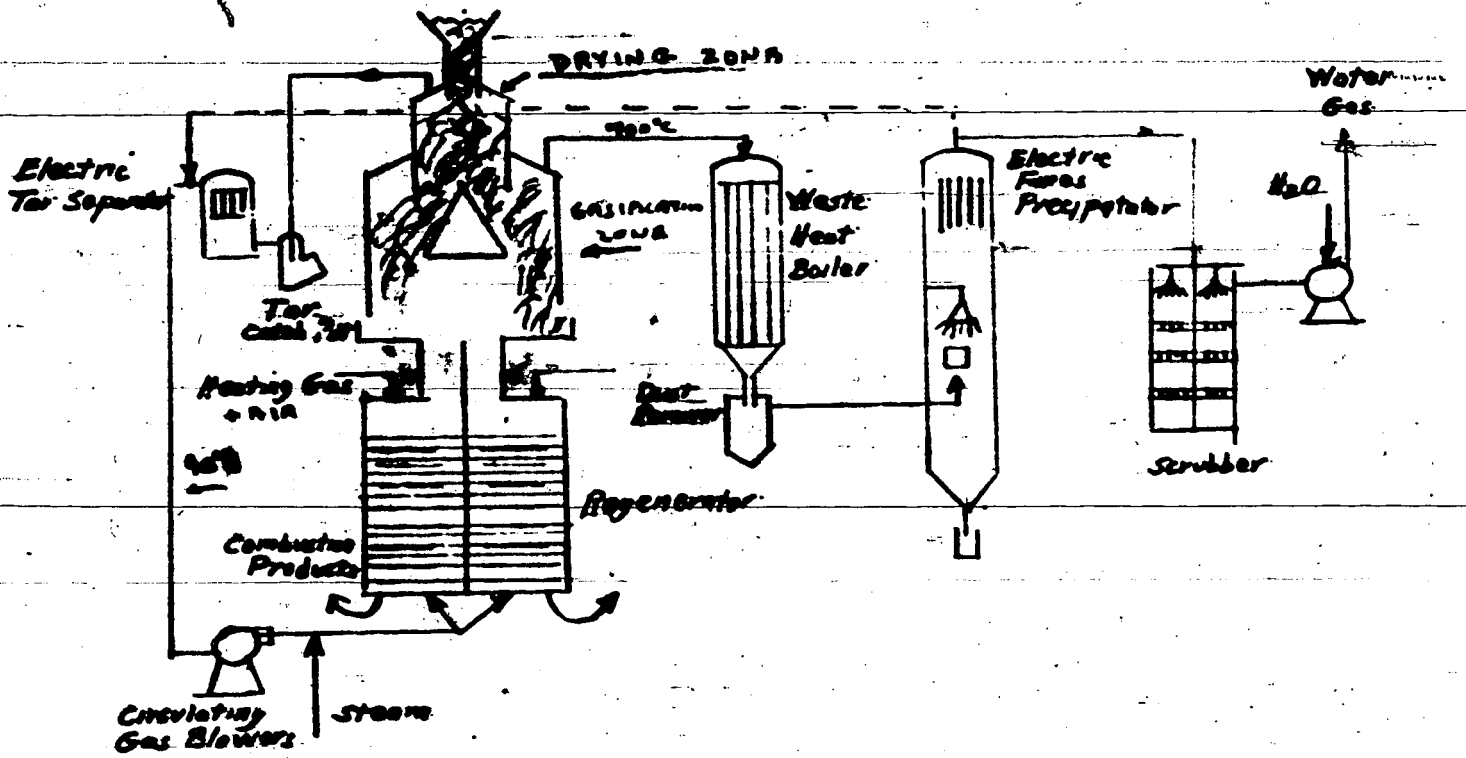


80123

FIG. 2  
PINTSCH-HILLÉBRAND UNIT



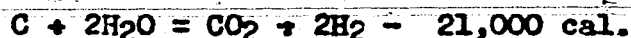
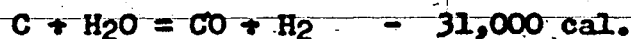
Flow Sheet



80129

I. PINTSCH-HILLEBRAND UNIT.

(a) The Wesseling Plant has eleven generators producing a total five thousand five hundred (5,500) cubic meters/hour of process gas. This is a fairly recently developed German process and is shown on the attached diagram (Fig. 2). It consists in destructively distilling the lignite briquettes by circulation of a superheated steam-water gas mixture. The gas used is part of the already distilled product, which after mixing with steam is passed over a regenerative type, fire brick lined heater, acting batchwise at fifteen (15) minute intervals. The general reaction is as follows:



The endothermic heat of reaction is supplied by burning fuel gas in the section of the regenerator not in use. The distillation of the briquettes is in two stages: a preheating or drying stage, and a gasification stage. Part of the recirculated gas and steam from the gasification zone passes upward through the freshly charged briquettes, driving off the moisture in the drying zone. All of the gas from the drying stage is used in recirculation as is also part of the gasification product. The former goes first through a tar catch pot, and then to an electric tar remover. This gas is always kept above the dew-point of its water content, i.e. ninety (90) degrees centigrade. On leaving this, it is joined by the second gas stream and enters the circulation blower. Steam is then injected, and the combined streams enter the regenerative heat exchanger where they are heated to one thousand three hundred (1,300) degrees centigrade.

(b) All valves controlling the circulating gas, heating gas, and air for combustion are located outside of the unit. The valves are hydraulically operated from a central control. In order to avoid burning-cycle exhaust gas from contaminating the product, a small quantity of circulating gas is allowed to leak continuously into the exhaust gas stream.

(c) The circulating gas and steam gives up all its sensible heat to the briquettes. The gasification product stream leaves

80130

8108

~~CONFIDENTIAL~~

I. PINTSCH-HILLEBRAND UNIT (c) (Cont'd.)

the unit at seven hundred (700) degrees centigrade. It passes through a waste heat boiler, and a dust remover, before entering a water saturator which cools it down to seventy (70) degrees centigrade. It then enters an electric dust remover and is split, part going to the circulating stream as mentioned, and part to a subsequent water scrubber where it is further cooled to twenty (20) degrees centigrade. A final wash to remove very fine dust completes the process.

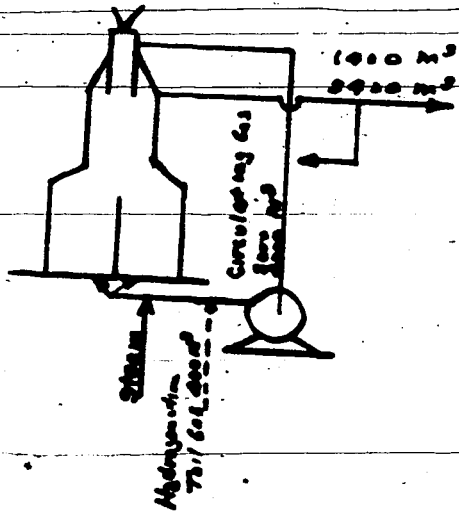
(d) The unit has worked very well during its three years of operation. The only point of interest is the need for briquettes of constant quality, as variation in the same cause trouble. They should all have the same compression in manufacture, which should give them a specific gravity of 1.23. The water content should remain between 13.5 and 14 percent.

(e) Since the main cause for the Wessling Plant not meeting its guaranteed capacity was in its gas production, means were constantly being taken to remedy the lack of briquette consistency.

(f) The capacity of a generator is fixed by the porosity of the briquette bed. By good standardization of the briquettes, four thousand (4,000) cubic meters/hour of circulating gas and three thousand five hundred (3,500) kilogram/hour of steam can be handled. From this is produced nine thousand four hundred (9,400) cubic meters/hour of water gas which is split into five thousand four hundred cubic meters/hour of production and four thousand (4,000) cubic meters/hour of circulating gas. If the circulating gas stream is substituted by hydrogenation tail gas, the regenerator section of the furnace can be used as a cracking furnace, as shown in the diagram (Fig. 3). Hence, four hundred (400) cubic meters of tail gas gives one thousand (1,000) cubic meters of cracked gas. Furthermore, the tail gas acts just as well as the circulating gas-stream mixture for preheating briquettes, provided the quantity of gas circulated or injected is reduced from four thousand (4,000) to three thousand (3,000) cubic meters/hour. This results in an increase of total gas produced from five thousand four hundred (5,400) to six thousand four hundred (6,400) cubic meters/hour.

FIG. 3  
 Cracking of Hydrogenation Tail Gas  
 in the Preheater of the Generator

Production and Circulating Gas  
 Solid lines - Normal operation  
 Broken lines - Addition of Hydro. Tail Gas



-13-

80131

140

I. PINTSCH-HILLEBRAND UNIT. (Cont'd.)

(g) The regenerator is well fitted for cracking, as its temperature is one thousand three hundred (1,300) degrees centigrade and sufficient steam is on hand in the gas itself so that other steam injection is not necessary. Naturally, more heat has to be added to the regenerator than before in order to account for the required heat of cracking. It is theoretically possible to substitute hydrogenation tail gas for all of the circulating gas, but this was actually only approximated. The increase in gas yield is one thousand (1,000) cubic meters/hour which raises the total output of the Pintsch-Hillebrand units up to ten thousand (10,000) cubic meters/hour.

(h) As previously stated the main operating difficulties of the unit were in not getting briquettes of constant quality. When normal briquettes were obtained, the unit ran well.

(i) Another source of trouble was in the tar recovery. Calcium carbonate deposits were also troublesome, but by proper operation of the water treating plant this difficulty was removed.

(j) In conclusion, air raid damage which shut down the heating gas plant, caused the water gas unit to be used as heating gas unit. Due to its higher heating value, two thousand two hundred (2,200) as opposed to one thousand four hundred fifty (1,450) W. E., the generators were only run at sixty (60) percent full load capacity. The operation under these conditions was satisfactory.

OPERATING DATA ON GENERATOR - FULL CAPACITY

Lignite required	3,000 Kg/h
Total steam required	4,200 Kg/h
of which 60% was steam added	
40% from saturation of circulation	
gas	
Fuel gas required 4,4 Mil. W.E./h	3,000 nm <sup>3</sup> /h (H <sub>2</sub> 1460 W.E.)
Gas produced	5,400 nm <sup>3</sup> /h
Circulating gas	4,000 nm <sup>3</sup> /h
of which 70 - 90% preheat gas	
30 - 10% product	

80133

CONFIDENTIAL

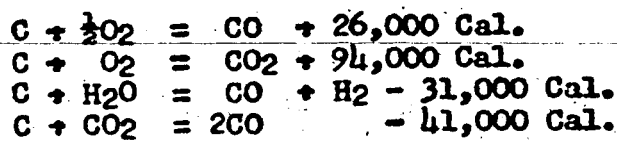
I. PINTSCH-HILLEBRAND UNIT. (j) (Cont'd.)

TEMPERATURES

Circulating gas before heat accumulator	70°C
Circulating gas after heat accumulator	1300°
Distilled gas leaving chamber	700°
Distilled gas leaving waste heat boiler	230°

II. PRODUCER GAS UNIT.

(a) The plant is equipped with eighteen generators producing three thousand (3,000) cubic meters/hour each. In these units lignite briquettes are first incompletely oxidized to a mixture of CO<sub>2</sub> and CO by an air blowing (Fig. 4). The completion of the reaction to produce water gas or CO is then accomplished by injecting either steam or CO<sub>2</sub> and carbon. The reactions are as follows:



(b) The resulting gas is a mixture of CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> with a lower heating value of one thousand four hundred fifty (1,450) heat units.

(c) The gas generator has both a preheating and distillation section. Its diameter is three (3) meters.

(d) The gas quantities from preheating and distillation are equal. They are cleaned and cooled in separate units, and then as heating gas are either stored in a gas holder or used directly.

(e) The blast air is saturated with water vapor or blended with CO<sub>2</sub> to maintain a proper outlet temperature as follows:

with steam - 750° C  
with CO - 650° C

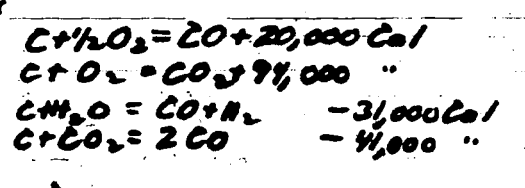
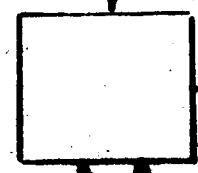


80134

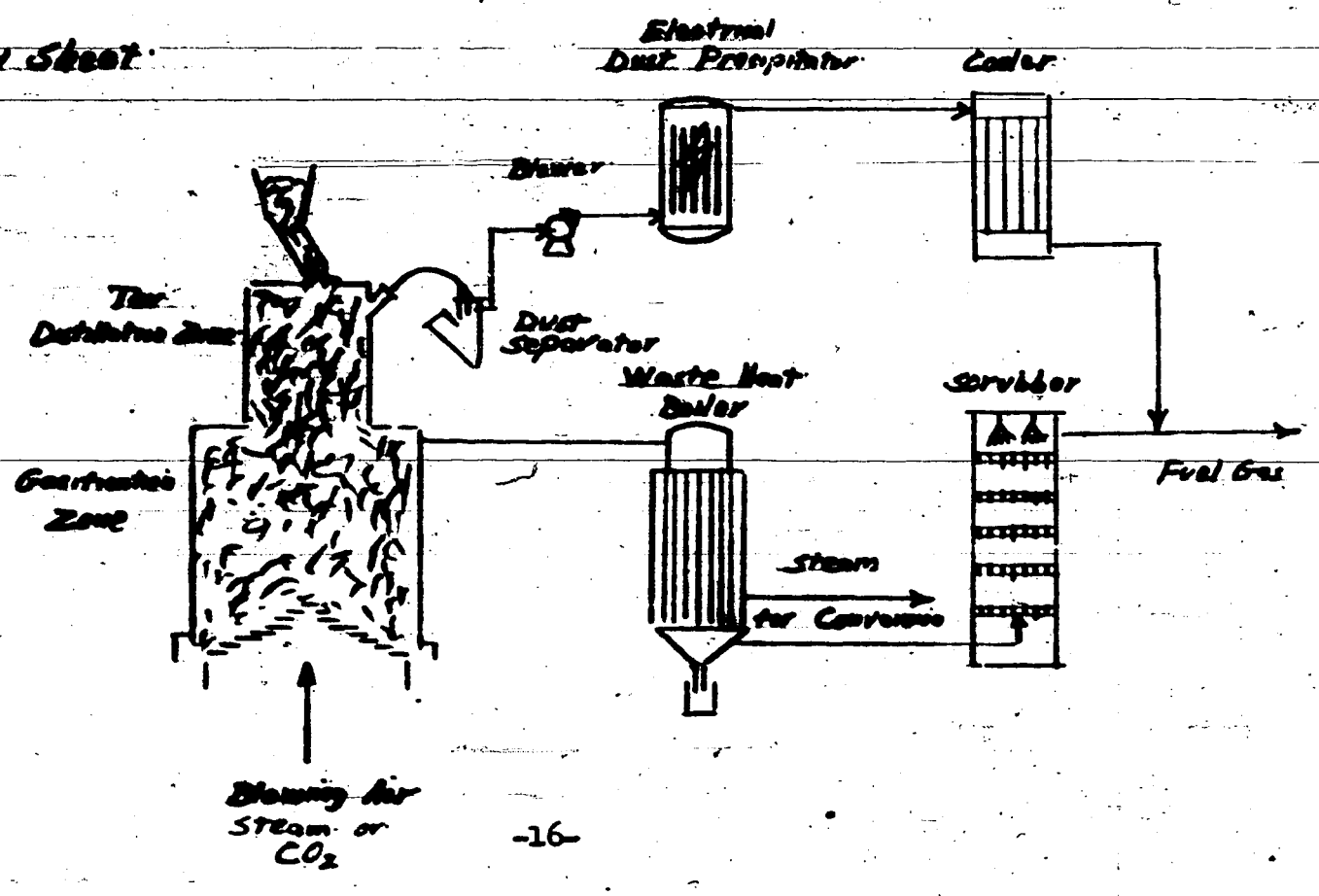
### FIG. 4 Fuel Gas Unit

Principal

Lignite Briquettes



### Flow Sheet



~~SECRET~~

II. PRODUCER GAS UNIT. (Cont'd.)

(f) The gas quantity from the preheating stage is the result of properly drying the briquettes. The outlet temperature of the preheat gas is around one hundred (100) degrees centigrade. This gas stream passes over a dust remover, an electric oil filter and a tubular cooler. The second cooler, planned for in the original design, was omitted to save material, and results in an oil loss in the outlet gas of over one (1) gram/cubic meter. The gas leaving the distillation zone is passed through a waste heat boiler and a scrubber before joining the preheater gas stream.

(g) As originally planned, this unit was to have been small. Due both to an increase in the total hydrogen plant, size, and also to the diversion of propane and butane from a heating gas to crack gas feed stock, the fuel gas unit had to be enlarged. This was also due to the fact that the gas resistance through the generator was higher than anticipated, because of the clogging up of the ashes in the lower part of the generator, through which the blowing air had to pass.

(h) This clogging of the ashes was greatly improved by substituting CO<sub>2</sub> for H<sub>2</sub>O in the blowing air mixture. The former was available in large quantities from the final gas washing step.

(i) In this way, the CO<sub>2</sub> was converted to CO and H<sub>2</sub> while the steam formerly used was available for other uses. The ash clogging was greatly reduced with its resulting pressure drop and the capacity of the whole unit greatly increased.

(j) The analysis of the heating gas was altered by the CO<sub>2</sub> substitution but its heating value did not change.

Gas Analysis	CO <sub>2</sub>	Heavy Hydrocarbons	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
With H <sub>2</sub> O addition	4.4	0.3	31.5	15.9	1.9	45.4	1440
With CO <sub>2</sub> addition	6.3	0.3	38.6	8.3	1.6	45.1	1430

(k) From an operational view point, the substitution of CO<sub>2</sub> was as follows: The capacity of the unit was raised thirty-five (35) percent, that is up to eighteen thousand (18,000) cubic meters/hour. As mentioned, the hydrogenation tail gas become avail-

80136

II. PRODUCER GAS UNIT. (k) (Cont'd.)

able for cracking, hence producing both more hydrogen,  $C_3$  and  $C_4$ . This was equivalent to twenty thousand (20,000) tons/year of aviation gasoline on a lignite basis and thirty-five thousand (35,000) tons/year on an oil basis.

(l) The steam from the waste heat boiler was made available to the conversion unit at 2.5 atmospheres pressure, and was equivalent to sixty thousand (60,000) cubic meters/hour of heating gas or six (6) tons/hour of steam.

(m) Furthermore, the finished heating gas outlet temperature can be dropped from seven hundred seventy (770) degrees to six hundred seventy (670) degrees centigrade, resulting in a considerable saving of heat and fuel briquettes. A further saving occurs in the use of  $CO_2$  to make  $CO$  and  $H_2$ . Each kilogram of briquettes produces:

With  $H_2O$  injection - 2.4 cu. meters heating gas  
With  $CO_2$  injection - 2.55 cu. meters heating gas

(n) This saving of briquettes is equivalent to sixty thousand (60,000) cubic meters of gas production, or twenty-five (25) tons per hour of briquettes.

(o) The dust and oil content of the heating gas is ten (10) milligrams of dust/cubic meters and one hundred fifty (150) milligrams of oil/cubic meters. Such quantities can cause trouble in the gas holders.

(p) After storage, the quantities drop to three (3) milligrams of dust and twenty (20) milligrams of oil/cubic meter gas, which indicates the extent of material deposits that can occur. This could be avoided by including the second oil filter as originally planned, and a fine dust separator.

(q) Another operating difficulty was the stepping up of the bottom baffles in the generator. After two years, these all had to be replaced.

(r) This was caused by both the corroding and the eroding influence of the ashes. The composition of the metals used also

80137

~~CONFIDENTIAL~~II. PRODUCER GAS UNIT. (r) (Cont'd.)

played an important part in the trouble. The main point to be watched is keeping the temperature of the ashes low. It is also helped by hardening the steel, through heating to nine hundred (900) degrees centigrade, quenching followed by reheating to five hundred fifty (550) degrees centigrade and then slowly cooling in air.

OPERATING SUMMARY

<u>Quantities</u>	<u>1943</u>	<u>1944</u>
Heating gas production	48,000 m <sup>3</sup> /hr	60,000 m <sup>3</sup> /hr
- Average per generator	2,815 m <sup>3</sup> /hr	3,600 m <sup>3</sup> /hr

UNIT QUANTITIES

Heating gas/briquettes	2,480 m <sup>3</sup> /ton	2,580 m <sup>3</sup> /ton
Tar/Briquette	4.8 %	4.8 %
Heating value of gas	1,444 WE/m <sup>3</sup>	1,430 WE/m <sup>3</sup>

TEMPERATURES

Distilled gas leaving saturator	70°
Pre-heater gas leaving preheater	90°

ANALYSES OF DISTILLED AND PREHEATER GAS

	<u>CO<sub>2</sub></u>	<u>Heavy H. C.</u>	<u>CO</u>	<u>H<sub>2</sub></u>	<u>CH<sub>4</sub></u>	<u>N<sub>2</sub></u>
Distilled gas	14 %		28%	56%	1 %	1 %
Preheater gas	17.5%	0.8%	26%	48%	6.5%	1.2%

Dust content in water gas: 1 - 2 mg/mm<sup>3</sup>  
 Carbon content in ash : 40 - 50%

80138

II. PRODUCER GAS UNIT. (r) (Cont'd.)

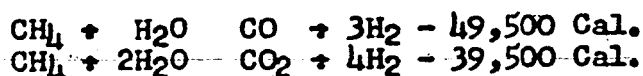
OTHER RESULTS

WATER GAS PRODUCTION BY MEANS OF INCREASE GENERATOR CAPACITY

	<u>1943</u>	<u>1944</u>
	48,600 nm <sup>3</sup> /h 4,950 nm <sup>3</sup> /h	52,000 nm <sup>3</sup> /h 5,100 nm <sup>3</sup> /h
<u>UNIT QUANTITIES</u>		
	<u>1943</u>	<u>1944</u>
Water gas production/briquette	1,938 nm <sup>3</sup> /kg	1,900 nm <sup>3</sup> /kg
Heating gas required/water gas	828 WE/nm <sup>3</sup>	825 WE/nm <sup>3</sup>
Tar recovery	4.8%	4.9%
Outside steam/water gas	0,126 kg/nm <sup>3</sup>	0,125 kg/nm <sup>3</sup>
CO + H <sub>2</sub> in water gas	83.5%	84.7%

III. METHANE CRACKING UNIT.

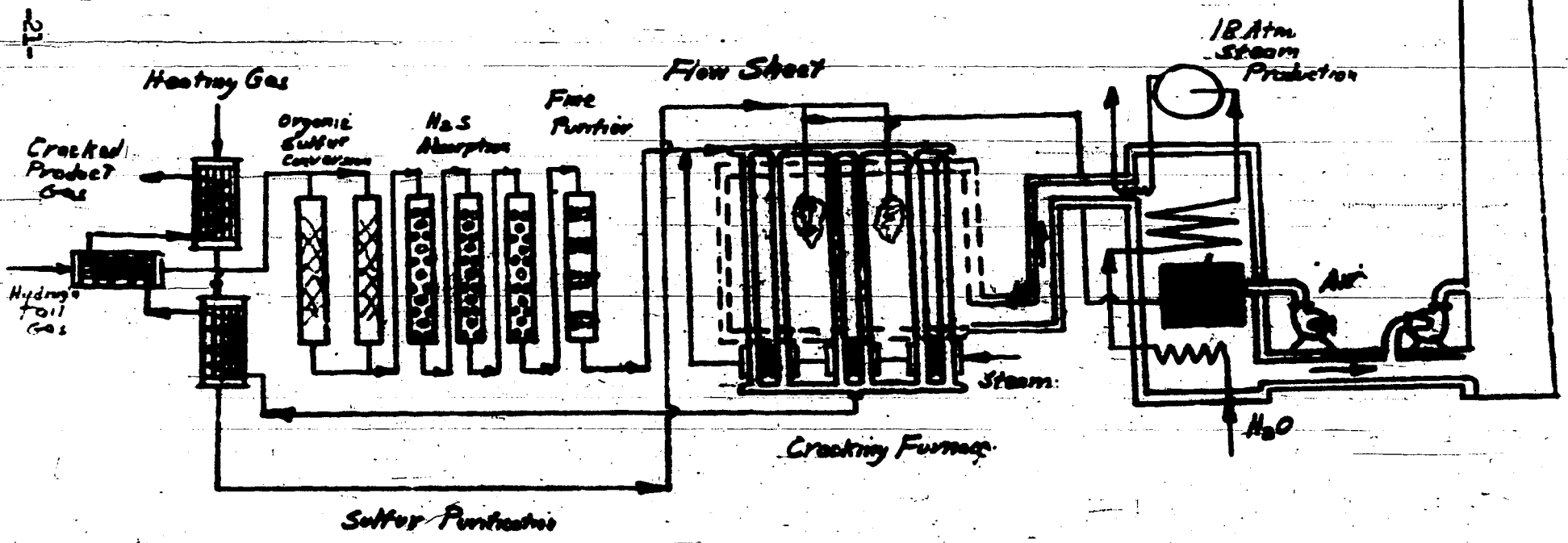
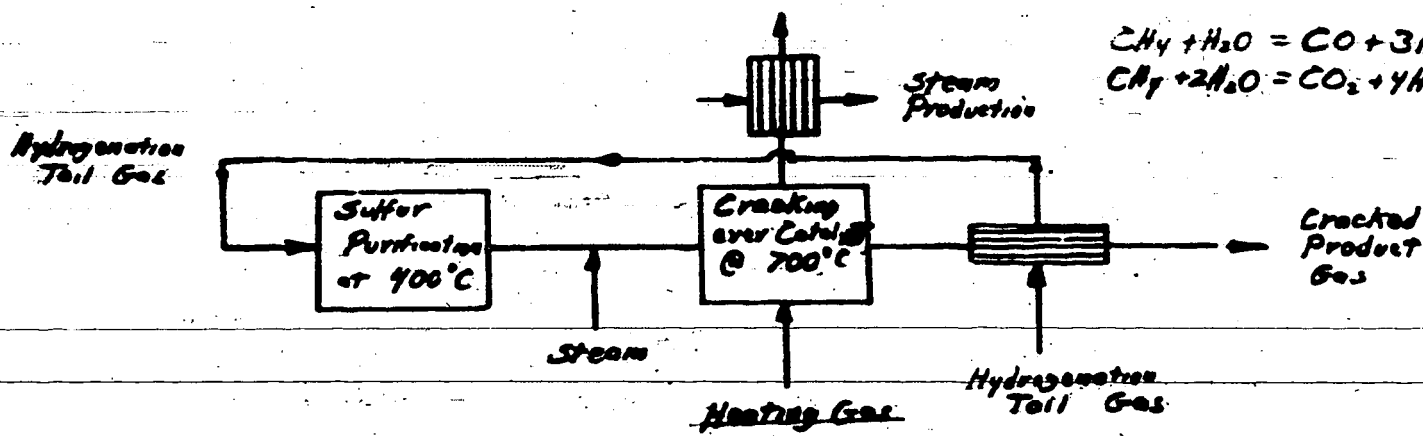
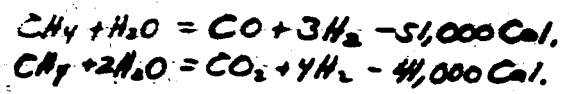
(a) This unit has four furnaces, each with sixty-six (66) catalyst tubes. In this unit the tail gas from the hydrogenation process is cracked in the presence of steam to CO<sub>2</sub>, CO, and H<sub>2</sub> as follows:



(b) The process at Wesseling is one using catalysts at six hundred (600) to seven hundred (700) degrees centigrade, as opposed to the other well known thermal cracking process operating at one thousand (1,000) degrees centigrade. The former was developed by I. G. at Ludwigshaven. The Wesseling process is shown on the attached flow diagram (Fig. 5).

(c) The catalyst used is of a nickel base and therefore sensitive to sulfur poisoning. Hence the feed gas must be very free from sulfur.

FIG. 5  
Hydrogenation Tail Gas Cracking



80133



80140

III. METHANE CRACKING UNIT. (Cont'd.)

(d) The reaction is endothermic and therefore requires heat other than that obtained by heat exchange. Hence the process requires a fairly complete sulfur removal unit and large heat exchangers as well as the furnace. The gas is passed first through three exchangers heated against the finished product at about four hundred twenty (420) degrees centigrade. It then enters a catalyst chamber where the organic sulfur is converted to  $H_2S$  over an  $Fe_2O_3$  catalyst. Next, it enters a chamber containing  $ZnO$  which removes the  $H_2S$ , still at the same temperature of four hundred twenty (420) degrees centigrade. Finally it enters a "fine sulfur" removal chamber having alternate beds of  $Fe_2O_3$  and  $ZnO$ .

*Spent nickel?*

(e) Steam amounting to 1.2 kilograms/cubic meter of feed is injected into the gas stream, of which 0.5 kilograms is for conversion and 0.7 kilograms maintains equilibrium. The gas now enters the cracking catalyst chamber where a temperature of six hundred fifty (650) to seven hundred (700) degrees centigrade is maintained by external heating of the catalyst tubes. The exhaust heat from the burners is used to produce steam and to preheat the combustion air.

(f) The final cracked product has a  $CH_4$  content of 1 - 2 percent. It leaves the unit in giving up its sensible heat to the incoming gases through the exchangers.

(g) In order to insure the complete conversion of the methane, and to maintain the proper cracking catalyst life, the sulfur content must be below five (5) milligrams/cubic meter. The tail gas normally contains fifty (50) to one hundred (100) milligrams/cubic meter of  $H_2S$  and fifty (50) milligrams/cubic meter of organic sulfur. The Bamag unit, using first  $Fe_2O_3$  for the organic sulfur, and then  $ZnO$  for the  $H_2S$  is insufficient in scope, as it only reduces the sulfur content to ten (10) to twenty (20) milligrams/cubic meter.

(h) After many experiments, the present "fine sulfur" removal system was devised using spent Nickel catalyst from the cracking chamber at four hundred (400) degrees centigrade. This reduces the final sulfur content to the operating requirements.

80141

III. METHANE CRACKING UNIT. (Cont'd.)

(i) The waste heat boiler was originally fed with water from the Permutit water purifier. Due to scale formation on the tubes, the water source was changed to condensate from the distilling unit. This water had to be filtered, as well as given a further treatment by injecting NaOH to neutralize the free oxygen and CO<sub>2</sub> therein.

(j) Through the above improvements, as well as adding an economizer to the unit, it was possible to equal the quantity of 3.5 atmosphere steam with an equal quantity of eighteen (18) atmosphere steam.

(k) Another cause of operating trouble on the cracking unit was the dust and oil content in the heating gas. As already mentioned in describing that product, its dust content was ten (10) grams/cubic meter and its oil content one hundred fifty (150) grams/cubic meter. This led to fouling of the feed gas preheater tubes, requiring quarterly cleaning, lasting one week with a corresponding loss in production.

(l) The cost of producing water gas and cracked gas are almost the same. The water gas costs 2.82 Pfg/cubic meter and the cracked gas 2.60 Pfg/cubic meter when the hydrogenation tail gas has a heating value of 0.45 Pfg/1000 W.E.

	<u>Water Gas</u>	<u>Cracked Gas</u>
Raw material and energy	16.15 R.M./1000cu.m.	21.74 R.M./1000cu.m.
Credit as by-product	- (2.27)	- (2.23)
Operating cost	3.33	1.66
Fixed charges	7.64	3.75
Other charges	3.11	1.07
	<u>28.16 R.M./1000cu.m.</u>	<u>25.99 R.M./1000cu.m.</u>

OPERATING RESULTS

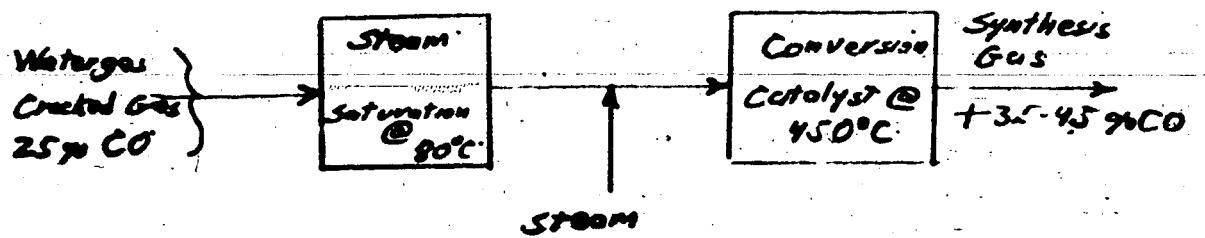
	<u>1943</u>	<u>1944</u>
Cracked gas produced	33,600 cu. meter/hr	40,000 cu. meter/hr

150

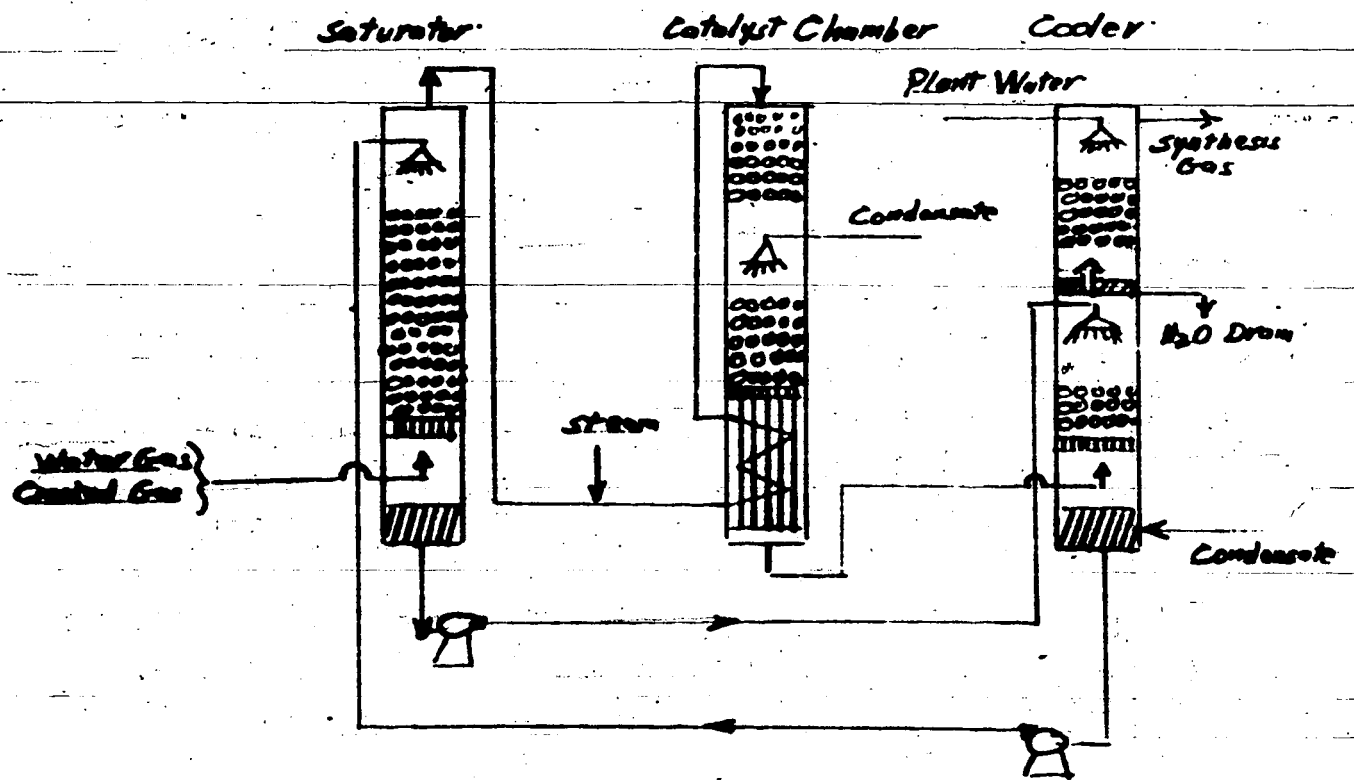
80142

FIG. 6  
Water-Gas Conversion

Principal



Flow Sheet



80143

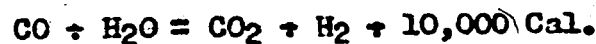
III. METHANE CRACKING UNIT. (1) (Cont'd.)UNIT FIGURES

	1943	1944
Cracked gas/tail gas	2,717	2,400
Heating gas/cracked gas	902 W.E./cu.m.	850 W.E./cu.m.
3.5 Atm. steam req'd/cracked gas	0.554 Kg/cu.m.	0.550 Kg/cu.m.
18 Atm. steam req'd/cracked gas	0.320 Kg/cu.m.	0.450 Kg/cu.m.
CH <sub>4</sub> in cracked gas	2.7 %	1.5 %

IV. WATER GAS CONVERSION UNIT.

(a) This unit consists of fourteen (14) catalyst chambers, one for each seven thousand (7,000) cubic meters of gas processed and three (3) towers for saturating the incoming and cooling the outgoing gas, as shown in the diagram (Fig. 6).

(b) The CO from the water gas and cracked methane is converted to hydrogen in the presence of steam as follows:



(c) The reaction occurs at four hundred fifty (450) degrees centigrade over an iron catalyst in the presence of steam. It is strongly exothermic and hence requires no heat.

(d) The steam is either used to saturate the incoming gas or enters the reactor directly. At the same time, a small quantity of condensate is injected over the catalyst to regulate its temperature.

(e) The saturation step takes place in the saturator tower where hot water enters and is sprinkled through the gas stream. The water is heated by the outgoing gas and is circulated between the saturator and the cooler. The highest temperature possible is obtained in this water and usually reaches eighty (80) degrees centigrade.

80144

IV. WATER GAS CONVERSION UNIT. (Cont'd.)

(f) The gas is saturated as much as possible with water, but a limit is reached due to resistance through the catalyst chamber. In order to save steam, a lower catalyst temperature is used since the



equilibrium calls for a definite water quantity. The temperature used at Wesseling is four hundred twenty (420) degrees centigrade.

(g) The capacity of the unit was thirty (30) percent over the guarantee. Further increase was impossible due to the limitation of the water gas blower outlet pressure and also the size of the saturator.

(h) In order to overcome this bottleneck, the cracked gas which formerly joined the water gas stream before the saturator, was fed directly into one of the conversion furnaces. This led to an increase in capacity because the cracking gas has a naturally higher outlet pressure, than the water gas blower, thereby reducing the load on the saturator and increasing the throughput by fifteen (15) percent. This also lowers the CO content of the feed to the CO purifier from 4.5 percent to 3.5 percent and reduces the load on the latter. It should be emphasized that as long as the cracked gas has a CO content of twelve (12) percent, the process will run on its own heat energy.

(i) Because the sulfur content of the Rhine lignite was so low, no sulfur purification was attempted on the feed to the conversion step. The sulfur content of the water gas was four hundred (400) milligrams/cubic meter (three hundred (300) milligrams  $\text{H}_2\text{S}$  and one hundred (100) milligrams organic sulfur) only slightly above the amount of purified gas in other plants. The conversion catalyst was not affected by this sulfur and ran well for three (3) years. However, the product or synthesis gas would often contain high quantities of sulfur due to the releasing of the absorbed material in the conversion catalyst bed.

(j) The reaction is



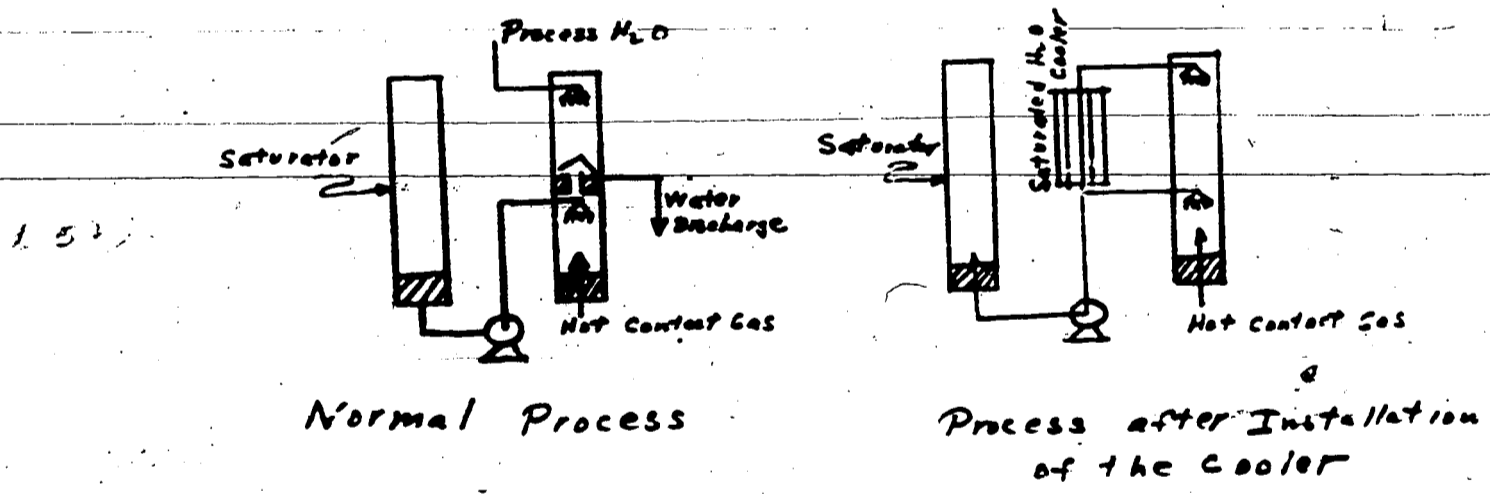


FIG. 7

00245



IV. WATER GAS CONVERSION UNIT. (j) (Cont'd.)

and varies with equilibrium conditions, especially the ratio of cracked gas to water gas in the feed. Hence a condition, dangerous to the hydrogenation catalyst, would occur often. Another important feature in the conversion catalytic process is the need for clean injection water, in order not to contaminate the catalyst. The minimum quantities are five (5) milligrams/liter of condensate residue and three (3) milligrams/liter of chlorine. A definite contamination was found on the top of the catalyst after three (3) years operation, even after meeting the above requirements. The deposition of solids comes only from entrainment in the saturation water and continues to build up with the addition of condensate. This addition is necessary as the saturation requires more water than is condensed in the cooler tower.

(k) By introducing a tubular cooler for the circulating saturation water, the required quantity of water injection can be reduced and an improvement in the saturator efficiency obtained. This is shown on the attached diagram (Fig. 7). In the previous arrangement, the hot exit gas was first cooled by sixty (60) degrees centigrade water and then given an after cooling of plant water. Hence the gas carried a large part of the cooling water with it which was lost.

(l) This loss was greatly reduced when the saturation water was indirectly cooled. This re-cycled water also contained less solids. It was found after a test of several weeks that the addition of fresh condensate was unnecessary and that the solid entrainment in the circulating saturation water fell below that of the plant condensate.

(m) If part of the circulating water is diverted to the lower section of the column, a two (2) degree higher saturation temperature is possible (eighty-one (81) instead of seventy-nine (79) degrees centigrade) which results in greater saturation of the gas and a considerable saving in steam requirements.

80147

IV. WATER GAS CONVERSION UNIT. (m) (Cont'd.)

OPERATING RESULTS

	1943	1944
Total Catalyst Gas Feed	103,300 cu. met/hr	120,000 cu.met/hr
Avg. chamber load	7,000 cu. met/hr	7,200 cu.met/hr
CO in entering gas	24.9	26.4
CO in finished exit gas	4.1	4.4
Finished exit gas/entering gas	1.202 m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>	1.205 m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>
Steam added/exit gas	0.187 Kg/cu.meter	0.220 Kg/cu.meter
Steam in Methane cracked gas	0.118 Kg/cu.meter	0.100 Kg/cu.meter
Vaporized saturation water	0.274 Kg/cu.meter	0.250 Kg/cu.meter
Condensate added	0.015 Kg/cu.meter	0.020 Kg/cu.meter
	0.594 Kg/cu.meter	0.590 Kg/cu.meter

V. CO<sub>2</sub> PURIFICATION.

(a) The unit consists of eight scrubber columns, each two (2) meters in diameter and twenty (20) meters high. In this purification step, the CO<sub>2</sub> content of the synthesis gas is stripped down to a trace. The operation is carried out at twenty-eight (28) atmospheres pressure.

(b) Simultaneously with the CO<sub>2</sub> purification, the remaining H<sub>2</sub>S is also removed. The absorbed gases are released from the water by expansion. The quantity of wash water is fixed by the required purity from CO<sub>2</sub> in the synthesis gas and by the allowable combustible gas quantity in the CO<sub>2</sub>. The process is carried out in such a way that the CO<sub>2</sub> content of the washed hydrogen is from 1.5 to two (2) percent, while the CO + H<sub>2</sub> content in this CO<sub>2</sub> is never above 7.5 percent. The water containing the absorbed gases is expanded in Pelton turbines which drive the fresh water pumps. The process is shown on the attached flow sheet (Fig. 8).

(c) The expansion releases eighty (80) percent of the absorbed CO<sub>2</sub>, the inert gases and the largest part of the H<sub>2</sub>S. The expanded CO<sub>2</sub> normally contains six (6) to six and one-half (6.5)

Principal

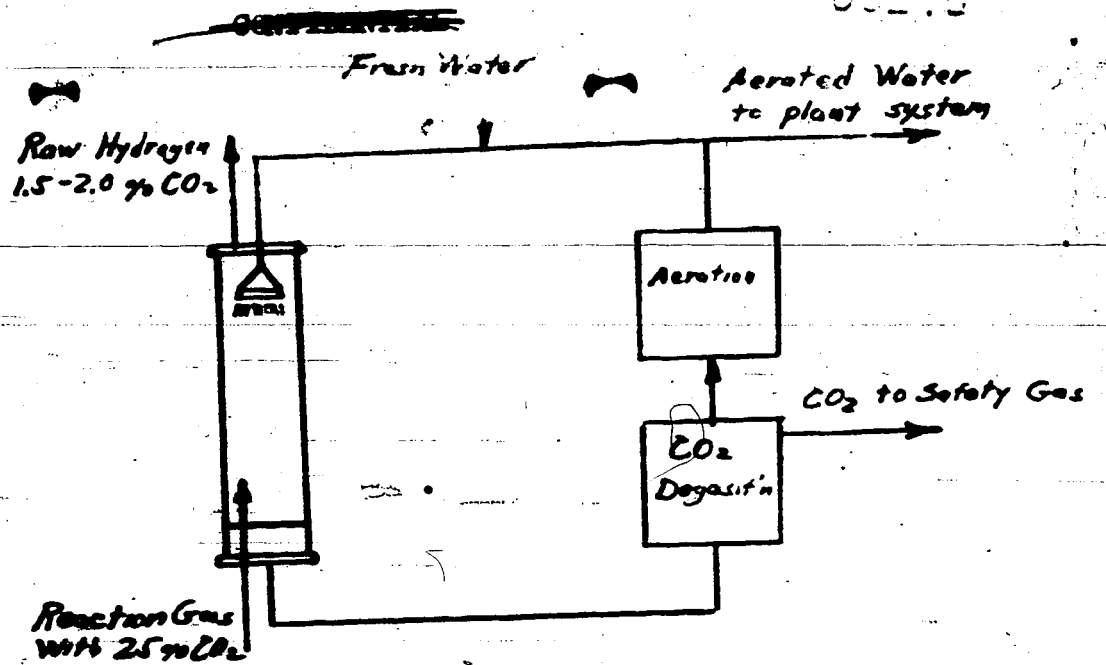
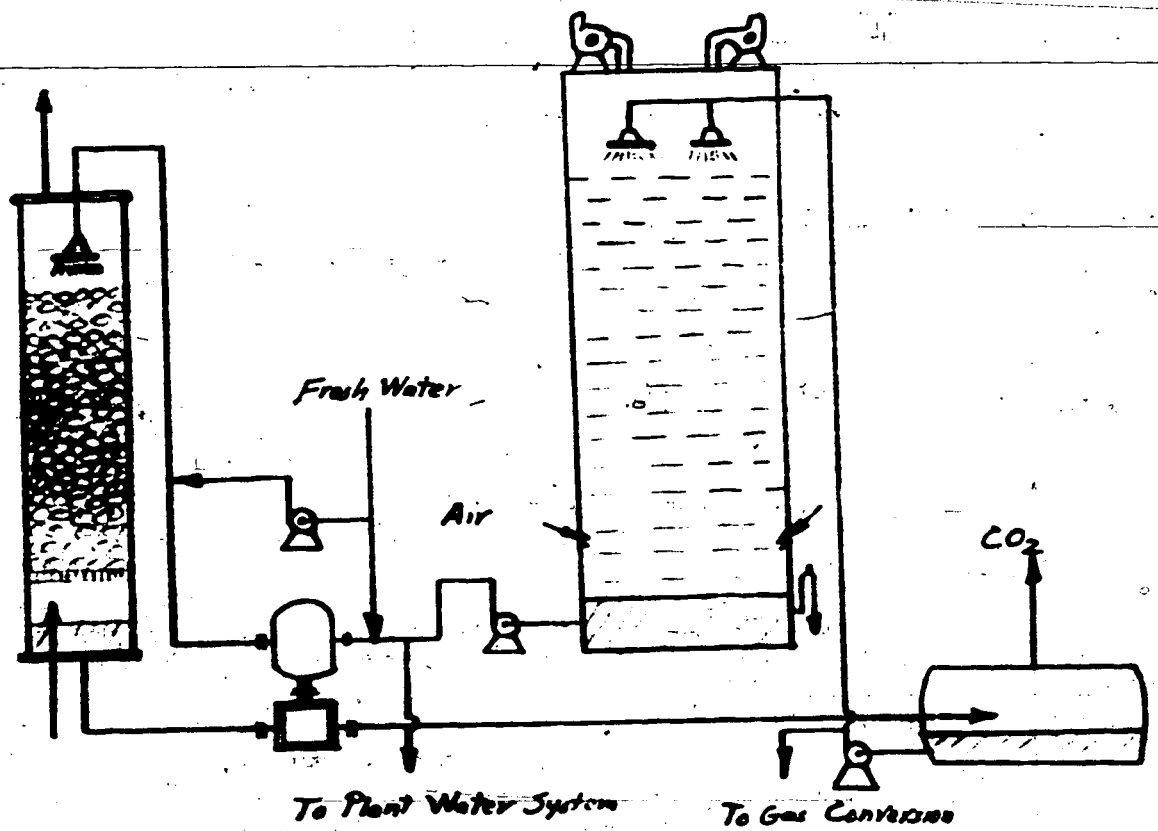


FIG. 8  
CO<sub>2</sub> Removal

Flow Sheet



CONFIDENTIALV. CO<sub>2</sub> PURIFICATION. (c) (Cont'd.)

percent of H<sub>2</sub> and CO, and approximately five hundred (500) milligrams/cubic meter of H<sub>2</sub>S.

(d) The expanded wash water is aerated to remove the remaining CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S, and used again, partly for CO<sub>2</sub> washing and part returning to the plant water system.

(e) The re-using of aerated water in the CO<sub>2</sub> removal, serves to introduce the proper amount of O<sub>2</sub> in the raw hydrogen, as it tends to maintain the proper copper salt balance in the cupric caustic wash to follow in CO removal.

(f) Since the plant water, coming from wells, has only two (2) to three (3) milligrams/cubic meter of O<sub>2</sub>, which is insufficient, the introduction of the ten (10) milligrams/cubic meter of O<sub>2</sub> is important. The plant well water and the re-used aerated water are mixed 1 : 1.

(g) The CO<sub>2</sub> wash towers and the H<sub>2</sub>O regeneration gave adequate capacity for both the gas producing units and the methane cracking plant. This pre-supposes that no operating difficulties exist in the wash towers. These can be clogged up by algae growth on the packing rings. Due to this, the capacity of the CO<sub>2</sub> wash towers have sometimes been reduced to half.

(h) In order to maintain production, definite steps had to be taken. Since the central water pumping station could not assist, the algae had to be removed from each wash tower individually. This was done by circulating chlorine water in each tower.

(i) The towers were filled with water at twenty-five (25) to thirty (30) degrees centigrade. The chlorine was injected in batches every two (2) hours and circulated. After each injection, the chlorine content ran from one hundred (100) to two hundred (200) milligrams/liter. Each washing required fifty (50) to eighty (80) kilograms of chlorine and took two (2) days to complete. The algae were completely removed and the towers were able to run as if new.

(j) Another possibility for improving operation is in using larger tower packing. By increasing the size of the ceramic

80150

CONFIDENTIAL

V. CO<sub>2</sub> PURIFICATION. (c) (Cont'd.)

rings from sixty (60) millimeters to eighty (80) millimeters size, the capacity of the unit was increased fifteen (15) percent..

OPERATING RESULTS

HOURLY QUANTITIES

	<u>1943</u>	<u>1944</u>
Synthesis gas flow	103,300 cu. meters/hr	120,000 cu. meters/hr
Avg. wash tower load	15,700 cu. meters /hr	17,000 cu. meters/hr

CO<sub>2</sub> REMOVAL

CO <sub>2</sub> - gas absorbed in H <sub>2</sub> O solution	23,600 cu. meters/hr 5,400	26,000 cu. meters/hr 6,000
CO <sub>2</sub> in synthesis gas	27.4 %	26.8 %
CO <sub>2</sub> in washed H <sub>2</sub>	1.8 %	1.8 %
CO + H <sub>2</sub> in CO <sub>2</sub>	7.1 %	7.1 %

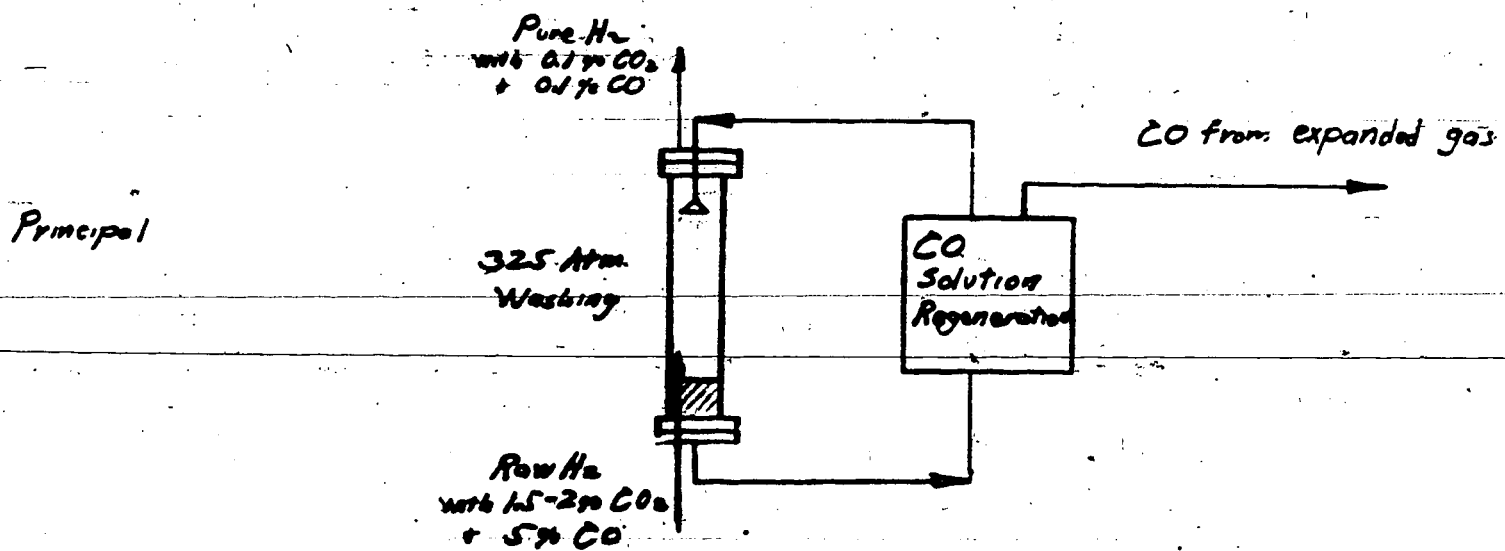
WASH WATER

Water used	4,520 cu. meters/hr	4,800 cu. meters/hr
Fresh Plant Water	55 %	55 %
Re-circulated Water	45 %	45 %
Water needed/100 cu. meters of gas	44 m <sup>3</sup>	42 m <sup>3</sup>
Synthesis gas water temperature	9-18°C.	8.5-15°C.

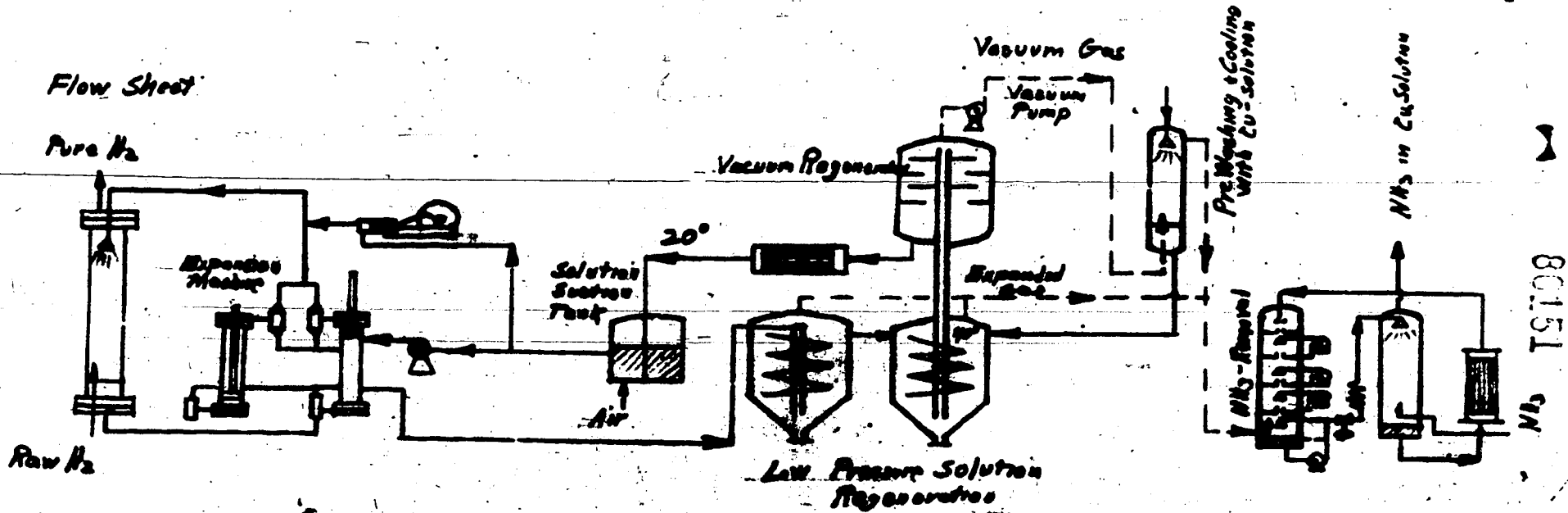
VI. CO PURIFICATION.

(a) The CO purification unit consists of seven wash towers and equipment. In this step, the raw synthesis gas is stripped of the remaining CO and CO<sub>2</sub> by absorption at three hundred twenty-five (325) atmospheres (Fig. 9). The absorption medium is an ammoniacal copper solution. After use, it is regenerated by a mild heating both at atmosphere and sub-atmosphere pressures. The gases removed are next washed to remove NH<sub>3</sub> entrainment and used in the gas conversion process. The expanded gas energy in

FIG. 9  
Schematic Flow of CO Removal



Flow Sheet



53-

80151  
5/1

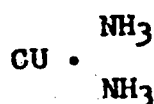
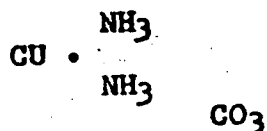
1600



~~CONFIDENTIAL~~VI. CO PURIFICATION. (a) (cont'd.)

the stripped gases is recovered one hundred (100) percent by driving the pumps which handle the fresh copper solution.

(b) The copper solution contains CU, NH<sub>3</sub> and CO<sub>2</sub>. In its operating state it is as follows:



It is cuprous tetramine carbonate. Hence one (1) molecule of copper can absorb one (1) molecule of CO. This absorption is increased as the ammonia concentration is increased. However, a limit of the allowable NH<sub>3</sub> is reached because of the base with which ammonium bicarbonate drops out of solution.

(c) On heating, the CO acts as a reducer, leaving a solution of metallic copper. In order to arrest this tendency a definite quantity of cupric copper must be on hand. However, since cupric copper can not absorb CO, its content must be minimized, and the rest made cuprous copper. The optimum solution has the following specifications:

Sp.gr. @ 20°C.	1.15	
Cuprous salt content	12	mols/10 liters = 6.6 %
Cupric salt content	2	mols/10 liters = 1.1
NH <sub>3</sub>	0.480	mols/10 liters = 7.1
CO <sub>2</sub>	0.240	mols/10 liters = 9.2

(d) Two-thirds (2/3) of the ammonia is in the complex, the rest is tied up with the carbon dioxide. The cuprous containing complex is colorless as the blue color of copper solution is due to cupric rather than cuprous salts. Theoretically, this solution can absorb twenty-seven (27) times its volume of CO but in practice only two-thirds (2/3) of this figure is obtained.

80153

~~CONFIDENTIAL~~

VI. CO PURIFICATION. (Cont'd.)

(e) The old method of making the solution entailed considerable loss of  $\text{NH}_3$ . It consisted in simultaneously pumping  $\text{CO}_2$ , air and ammonia water over copper. This generated much heat which had to be removed.

(f) The new method consists in pumping standard copper solution over new copper and results in no ammonia loss. Although the process is slow, it is still sufficiently fast as not to cause delay, and requires no supervision.

(g) The unit started up without difficulty and has since run well. The only operating difficulty was in packing the expansion machine and the pumps, as it was difficult to obtain chrome tanned leather. Buna rubber has proved to be a good substitute.

(h) The capacity of the unit is fixed by the head available on the high pressure pump of the wash system, as high capacity operation produces high resistance due to its complicated piping system. By simplifying the piping, the copper solution quantities was raised from two hundred forty (240) to two hundred eighty (280) cubic meters/hour. With this amount of solution, eighty-five thousand (85,000) cubic meters/hour of raw hydrogen, having a CO content of 5.5 percent, can be treated. By lowering the CO content to 4.5 percent, as should occur by properly balancing the water gas - methane cracking gas quantity, one hundred thousand (100,000) cubic meters/hour can be treated.

OPERATING RESULTS

HOURLY QUANTITIES

	<u>1943</u>	<u>1944</u>
Avg. raw $\text{H}_2$ quantity treated	74,100 cu.m/hr	86,000 cu.m/hr
Avg. $\text{H}_2$ finished product	67,500 cu.m/hr	78,000 cu.m/hr
of which @ 325 Atm. $\text{H}_2$	23.5 %	28.5 %
700 Atm. $\text{H}_2$	76.5 %	71.5 %
Avg. Wash Tower load	16,800 cu.m/hr	17,500 cu.m/hr

80154

VI. CO PURIFICATION. (h) (Cont'd.)CO REMOVAL

	<u>1943</u>	<u>1944</u>
CO removed	5,900 cu.m/hr	7,000 cu.m/hr
CO content in raw H <sub>2</sub>	5.4 %	6.0 %
CO content in finished H <sub>2</sub>	0.2 %	0.2 %

ANALYSES OF CO REMOVED

CO <sub>2</sub>	21.0 %	21.0 %
CO	63.1 %	63.0 %
H <sub>2</sub>	13.8 %	14.0 %
NH <sub>3</sub>	3 mg/m <sup>3</sup>	2 mg/m <sup>3</sup>

COPPER SOLUTION

Solution used	251 cu.m/hr	255 cu.m/hr
Solution required for 100 cu. meter of pure H <sub>2</sub>	3.7 cu.meter	3.2 cu.meter
Temp. of fresh solution	20.5°C	20.7°C
Temp. of regeneration	40.6°C	39.5°C

SOLUTION ANALYSES

Cu <sub>2</sub> O mol/10 liters solution	11.0	12.0
CuO mol/10 liters solution	2.1	2.2
NH mol/10 c. c. solution	0.488	0.490
CO mol/10 c. c. solution	0.248	0.250
Copper loss (% of makeup)	1.83 %	1.3 %

VII. HYDROGEN COMPRESSORS AND RECIRCULATORS.

(a) The hydrogen compressors, eleven in number, operate with six (6) stages and are driven by synchronous motors. In stages one (1) to three (3), the synthesis is compressed to twenty-eight (28) atmospheres whence it goes to the CO<sub>2</sub> purification step. The purified gas is then compressed in stages four (4) to six (6), up to three hundred twenty-five (325) atmospheres. At

80155

VII. HYDROGEN COMPRESSORS AND RECIRCULATORS. (a) (Cont'd.)

this pressure, part of the total gas is used for the gas phase hydrogenation. The remainder is compressed to seven hundred (700) atmospheres in seven single stage boosters for the sump phase step. The boosters are hydraulically operated.

(b) The compressors required numerous alteration. The original piston bearings were held in place by springs, these were later shrunk in. The piston rings had to be so fitted, as not to rotate during operation thereby allowing the gas to by-pass the joints. The "Presko" piston ring spring was substituted in the fourth stage for "Thermit" springs. By the above changes, the compressors were able to operate without repairs for an average operating period of five thousand (5,000) hours.

(c) The boosters experienced no particular difficulties. The most reliable discharge temperature was found to be ninety (90) degrees centigrade, which temperature is controlled by the difference in pressure between suction and discharge. To hold ninety (90) degrees centigrade temperature, the discharge pressure was made twice the suction pressure.

(d) The lubrication of the compressors called for special oils. An explosion occurred in one unit while being tested on air, due to lubricating oil. The best oil was one having an Engler viscosity from fifteen (15) to twenty (20) at fifty (50) degrees centigrade. The running parts used the same oil as the cylinders. The oil used amounted to 0.7 grams/H.P. hour or 3.8 kilograms/hour for each compressor and 6.5 grams/H.P. hour or 5.4 kilograms/hour for each booster. The largest oil loss was in the discharge of each cylinder. This oil was regenerated by centrifuging and the loss made up with fresh oil.

(e) The loss in the machine and the centrifuging amounted to twenty (20) percent, which for eight (8) machines amounted to six (6) tons/month. This loss was later cut in half by improving the oil separation through settling in two (2) decanting tanks at sixty-five (65) degrees centigrade every twenty-four hours.

(f) The capacity of the compressors was to have been increased by reborring the cylinders. Only stages four (4) to six (6) would have needed this as stages one (1) to three (3) were already over-

80156

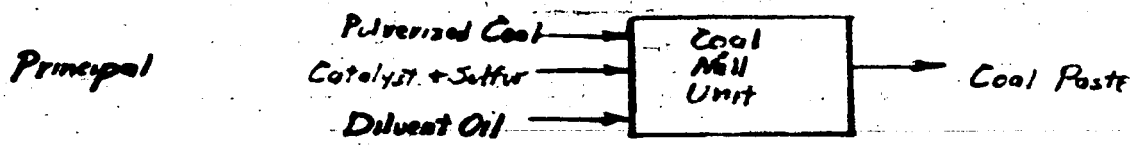
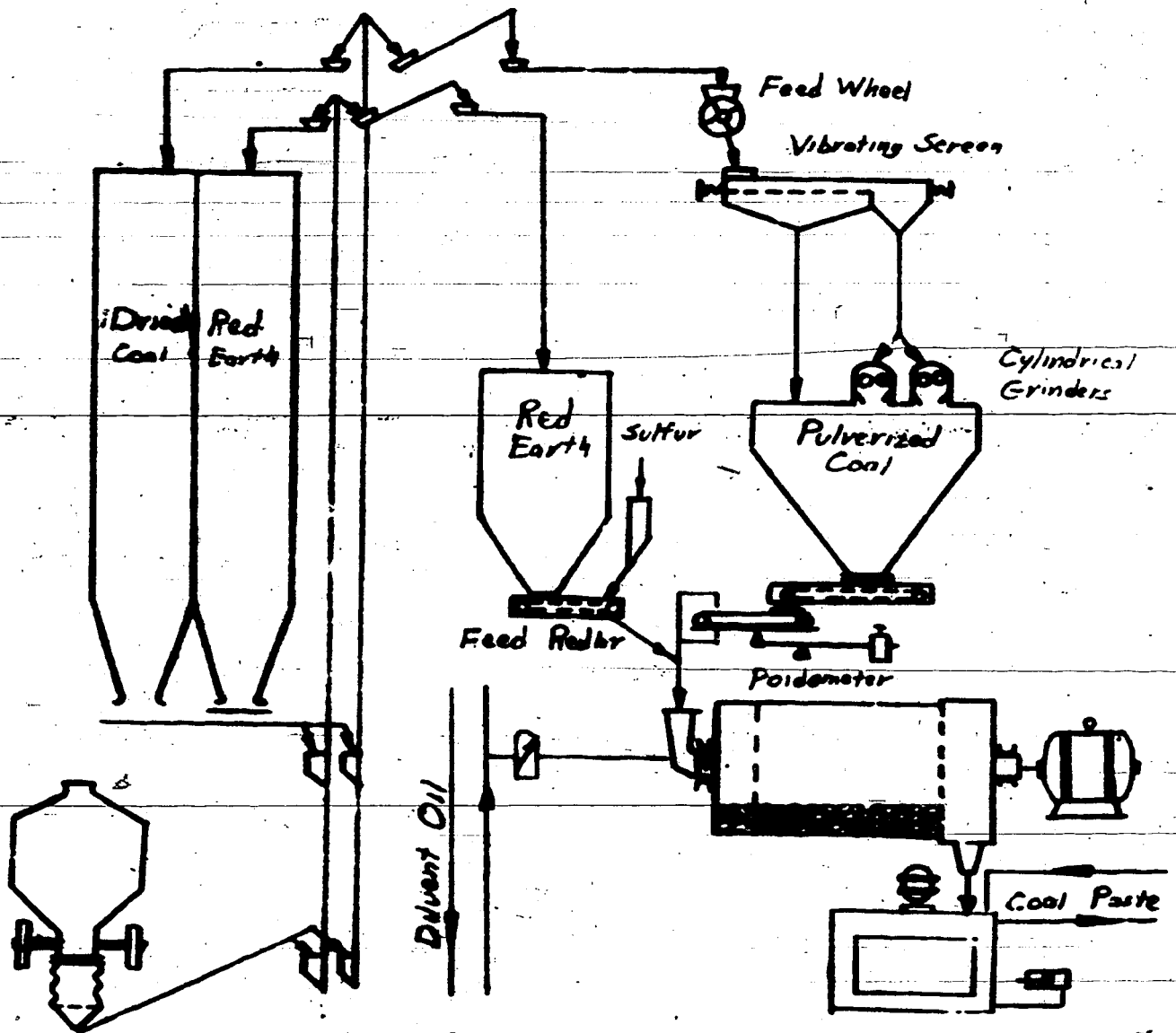


FIG. 10  
Coal Preparation Unit

*Flow Sheet*



~~CONFIDENTIAL~~

**VII. HYDROGEN COMPRESSORS AND RECIRCULATORS. (f) (Cont'd.)**

sized. By such changes the compressor output would have increased twenty (20) percent and the booster ten (10) percent. The electric drives were sufficient for the increase.

OPERATING RESULTS

COMPRESSORS

	1943	1944
Total gas throughput	103,100 cu.m/hr	120,000 cu.m/hr
CO <sub>2</sub> purified gas	74,100 cu.m/hr	85,000 cu.m/hr

INDIVIDUAL MACHINES

Stages 1 - 3	13,300 cu.m/hr	14,400 cu.m/hr
Stages 4 - 6	9,400 cu.m/hr	10,400 cu.m/hr
Avg. working period	4,000 hours	5,000 hours

BOOSTERS

Avg. 700 Atm. H <sub>2</sub> quantity	51,000 cu.m/hr	55,000 cu.m/hr
Individual machines	10,800 cu.m/hr	10,900 cu.m/hr

B HYDROGENATION PROCESSES.

I. COAL MILL UNIT.

(a) Descriptions and Operation. (Fig. 10)

(1) The dry coal and the catalyst are hauled in, in closed cars. These cars are then connected to the conveying system, which brings the coal and catalyst to the bunkers, by means of section completely dust-proof and equipped with valves operated by compressed air. To eliminate large foreign matter, the coal and catalyst, upon entering, must pass through a grate with bars fifty (50) millimeters apart. The conveying system consists of horizontal and vertical



80158

~~CONFIDENTIAL~~

I. COAL MILL UNIT. (a)(Cont'd.)

Redler conveyors, two for the end and one for the catalyst. For vertical lifting of the catalyst it was necessary to replace the Redler by a bucket conveyor, to avoid caking and jamming. The long way that the coal and catalyst must travel required a great multiplicity of conveyors. Altogether there are six (6) Redlers operating in succession, to avoid jamming and breakage caused by faulty sequence to loading and unloading, each conveyor is equipped with an automatic slip clutch connection to its motor.

(2) All the equipment of the grinding plant is protected by an atmosphere of carbon dioxide checked carefully by analysis. The coal is thereafter passed over a vibrating screen where it is divided into two (2) almost even portions. The coal that passes through the screen goes directly to the bunkers which feed the coal paste mill, while the coal that is retained above the screen is first broken up in two (2) roller breakers. To avoid spilling of the coal, there is installed at the bunker outlet a Redler conveyor which can circulate up to eighty (80) percent of its capacity. The only important part of the installation that follows is the rotary grinding mill, with feeding apparatus for coal, catalyst and diluent oil. The mill parts are: a screen conveyor inlet for coal and catalyst, a preliminary chamber and main chambers are separated by a perforated wall. The preliminary chamber contains as grinding elements steel balls of fifty (50) to eighty (80) millimeters diameter; the main chamber steel bars about twenty (20) millimeters diameter and twenty-five (25) millimeters long. The speed of the mill is twenty-one (21) RPM.

(3) The feeding mechanism consists of an automatic scale conveyor for the coal, and for the catalyst, Redler driven by a variable speed drive.

(4) The feeding and measuring of the diluent oil is done through a slide gate with a volumetric feeding control.

(5) The sulfur is weighed and added manually. In the mill coal, catalyst, sulfur, and diluent oil are mixed in

I. COAL UNIT. (a)(Cont'd.)

a coal paste. This paste goes to a tank, from which it is taken and brought to high pressure by reciprocating pumps, so as to pass under pressure over the vibrating screen and into the seven hundred (700) atmosphere pumps of the finished coal reservoirs.

(b) Development Difficulties and Remedies.

(1) Coal Paste. For smooth operations of the sump phase it is imperative that the coal paste be perfect, and for that purpose any sudden change in its production process must be avoided.

(2) The paste prepared with Rhine lignite, has an abnormally high viscosity. This characteristic is due to a high swelling property of the coal; it is tied with the high water content of the coal and also with the viscosity of the heavy effluent oil from the coal stall having an initial boiling point of three hundred fifty (350) degrees centigrade. It is not advisable to exceed a concentration of solids in the paste, of forty-two (42) percent. Above that figure the paste loses its pumpability and leaks at the screens under high pressure. In order to obtain a well-prepared coal paste, it is desirable to watch:

- ((a)) The proper feeding of its component parts, especially the catalyst.
- ((b)) A low water content of coal and catalyst.
- ((c)) A constant composition of the diluent oil.
- ((d)) A low proportion of solids.

The temperature of the diluent oil must be kept as high as possible (one hundred twenty-five (125) to one hundred fifty (150) degrees centigrade) in order to assure the vaporizing of the water brought in by the coal and the catalyst, and to check the viscosity of the paste.

(3) The analysis of the coal paste in 1943 averaged:

80160

~~CONFIDENTIAL~~

I. COAL MILL UNIT. (b)(Cont'd.)

Sp. gravity at 110°	1.175
H <sub>2</sub> O	1.9 %
Solids	41.0 %
Coal	35.6 %
Ash in solids	13.3 %
Fe in solids	3.0 %
Sulfur (figured on solids)	1.6 %
Retained on a .3 mm. screen	10.6 %

(4) The coal was generally stripped from the mine in good, constant condition. Mechanical difficulties set in when the screens in the drying plant were operated. The water content was around 7.5 percent and ran up to twelve (12) percent. The average is 3.5 percent over the estimate. Although water is not desired in the coal, because it tends to disturb the viscosity of the paste and requires additional heat in the high pressure phase, a high water content was accepted to reduce fire and explosion hazards. The dry coal has a tendency to "run" with the result that a greater quantity of fines is suddenly discharged out of the bin. Effective counter measures consist in avoiding all possible friction of the coal in the Redler, which would tend to increase the proportion of fines, and to empty the bunkers once or twice every week to eliminate the accumulation of fine coal.

(5) The cellular Redler installed under the intermediate bunker is of value here. It restricts the "running" of coal to the chutes between Redler and Hilburg scales. Eventually these chutes were to be reduced in size.

(6) Dry coal dust is unpleasant and dangerous. A serious explosion took place in the drying plant of the mine, and in one grinding plant a number of fires and "puff-backs". The use of CO<sub>2</sub> scavenging of the inside of the apparatus proved satisfactory. After a few preliminary difficulties, there were no more accidents. The dust escaping to the outside caused further difficulties . . . . . (words missing in microfilm . . . . . led to the installation of a funnel shaped restriction in the chute from the scale to the mill, which was a great improvement. Attempts to wet the coal with diluent oil, as they had done at Leuna,

I. COAL MILL UNIT. (b)(Cont'd.)

to reduce the dust production, produced good results. The difficulty against building a spraying plant, however, was one of available space.

(7) The catalyst used was an extraction residue from Bauxite decomposition, called "Bayer Schlamm" dried and in large pieces up to thirty (30) millimeters supplied by Gerdemann in Quadrat, Ichendorf and by Chemical Fabrik Hösch, Düren. The  $Fe_2O_3$  content of the Gerdemann product was always above fifty (50) percent, in the Hösch product it was about five (5) percent lower. Besides, this Red Earth contains  $CaCO_3$  alkalies, aluminum oxide and silicate. The  $H_2O$  content of the catalyst was averaging six (6) to eight (8) percent and occasionally went up to twelve (12) percent. The high water content, found especially in the Gerdemann product, were reduced by installation of a steam line for drying of the "Red Earth".

(8) This Earth tends to form crusts in the high bunker, which should consequently be emptied and cleaned every three (3) months.

(9) Sulfur. Heretofore, weighing and addition of sulfur was done manually. The installation of an automatic measuring apparatus was stopped on account of war restrictions. To reduce the cost and also to make the measuring easier through handling of larger volumes (inasmuch as only one hundred (100) kilograms of pure sulfur per ton is needed) thoughts are given to the use of sulfur-containing residue of gas cleaning products. All particular inconvience to do this comes from the fact that the Chemical Company at Wesseling could supply such products. In order to study the mechanical possibility of the use of these gas cleaning products, especially in the Redler conveyors, the one of the mill's units was operated for two (2) days with such products and no difficulties of operation were encountered.

(10) The diluent oil. This oil is a mixture of coal-stall effluent heavy oil, centrifuged oil, low temperature oil, and outside oil. The mixing is done in the heavy oil tanks by means of Eckard measuring recorders.

170

80162

~~CONFIDENTIAL~~

I. COAL MILL UNIT. (b)(Cont'd.)

An average composition for 1943 would be:

Coal stall effluent heavy oil	34.2 %
Centrifuged oil and low temperature oil	56.7 %
Outside oil	9.1 %

An analysis of the important data in 1943 is as follows:

Sp. gravity @ 110°C	1.062
Solids	4.0 %
Ash in solids	50.7 %
Asphalt in oil	8.8 %
Fraction boiling below 350°C	10.6 %

(11) In these data, the content of solids is of particular importance, because it controls the content of solids of the coal paste when the preparation of coal remains unchanged. The centrifuged oil is the carrier of the solids; it is therefore important that the making of this centrifuged oil and its addition be kept strictly uniform.

FINENESS OF THE COAL

									m/m
Remaining over screen of	3.	2.	1.	.5	.3	.1	.06		
On dry coal as received	10.	24.	46.	60.	71.				

HIGH SPEED SCREEN

52 % through	-	.3	9.	25.	43.5		
48 % above	21.	49.5	86.1	98.	100.		
Doreaker outlet	.8	1.8	25.2	45.7	64.8		
Mill inlet	.4	1.	16.8	34.9	53.7		
Mill outlet (paste)	-	-	-	3.5	13.	16.7	36.

(12) Loading of the mill. The maximum capacity of the mill corresponds to a production of twenty-five (25) tons/hours of paste at forty-one (41) percent dry coal. The bottleneck comes from the passage through the perforated plate between the preliminary and the main chamber. But the conveyor belt does not . . . . (words missing here on micro-film) . . . . either permit a capacity of twenty (20) ton/hours. To get a better fineness the weight of milling bodies

~~CONFIDENTIAL~~

I. COAL MILL UNIT. (b)(Cont'd.)

was enlarged; in the preliminary chamber, the balls were increased from nine (9) to twelve (12) tons, and in the main chamber from fifty-five (55) to sixty (60) tons. The wear of the balls was .65 kilograms per hour of operation and the wear of the bars .75 kilograms per hour, meaning about four (4) percent loss of balls and one (1) percent loss of bars per month. The wear of the other parts of the mills, such as the liners, made of harder material than the balls, is low and after three (3) years of operation does not come into the picture.

IMPORTANT FIGURES

Use factor of the mills	60.1 %
Number of mills operating	2,445.
Average load of all mills	54. tons/hour dry coal
Hours of operation	21,416. tons/hours/month

COAL PASTE

Fineness through the .3 $\mu$ /m screen	10.6 %
Solids	41. %
Viscosity (500 $\text{cm}^3/100^\circ\text{C}/6\text{m}/\text{m}$ orifice)	48 - 60 sec.
Ash in solids	13.4 %
Fine coal in the paste	32.4 %

DILUENT OIL .

Coal stall effluent heavy oil	34.2 %
Centrifuged oil and low temp. distillation oil	56.7 %
Outside oil	9.1 %
Portions boiling below $340^\circ\text{C}$	10.5 %
Solid	4.05%
Asphalt	8.9 %
H <sub>2</sub> O in the dry coal	7.86%
Ash in the dry coal	5.83%
Red Earth ( % of pulverized coal)	5.88%
Fe in Red Earth	35.5 %
H <sub>2</sub> O in Red Earth	9.3 %
Sulfur ( % of pulverized coal)	1.19%



80164

2138

I. COAL MILL UNIT. (b)(Cont'd.)

QUANTITIES

Dry coal	48.98 tons/hour
Red Earth	2.88 tons/hour
Sulfur	.58 tons/hour
Diluent Oil	79.67 tons/hour
Coal paste produced	130.57 tons/hour

II. HIGH PRESSURE HYDROGENATION.

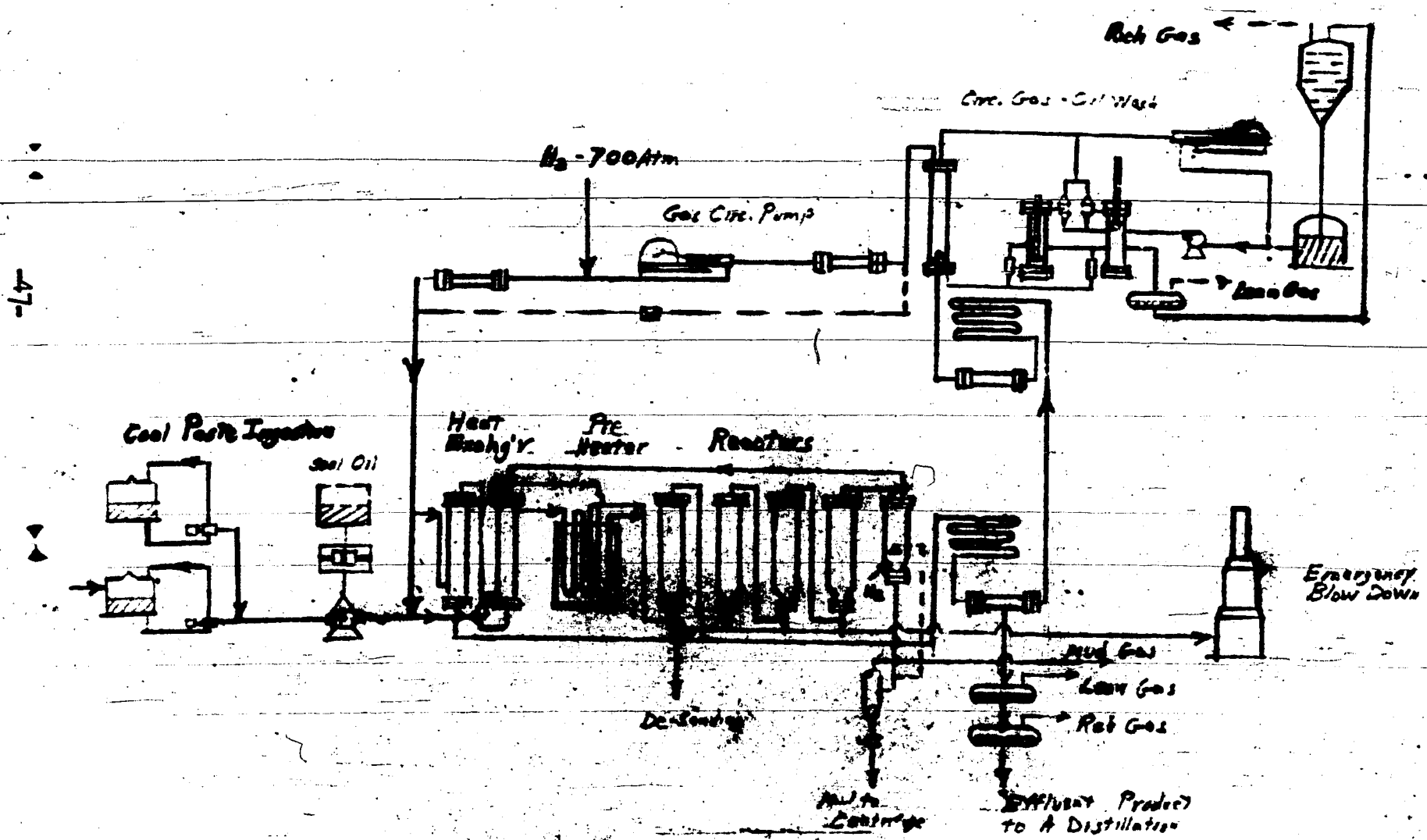
(a) The unit consists of four (4) stalls, five (5) gas circulating pumps, sixteen (16) paste presses, and pumps for seal oil and water, as shown on the attached diagram (Fig. 11). Also an oil, recycle gas washing unit with preliminary circulating gas cooler, intermediate expansion tanks for both the effluent and wash oil.

(b) Each stall has four (4) chambers and includes two (2) heat exchangers six hundred millimeters diameter, a single burner preheater having eighteen (18) to twenty (20) hairpin tubes ninety (90) to one hundred (100) millimeters diameter, and two (2) circulating gas blowers. Two of the reactors are eighteen (18) meters long and two are fifteen (15) meters long, all one thousand (1,000) millimeters in diameter. There is also in each stall an air and water cooler for the muds, and after-coolers for the effluent product. The first reactor chamber has a desanding device.

(c) Due to packing trouble, the gas circulating pumps were changed from plunger to piston type, piston diameter equal to two hundred (200) millimeters. The circulating pumps handle seventy-two thousand (72,000) cubic meters/hour at a differential pressure of eighty (80) atmospheres.

(d) The coal paste is injected by sixteen hydraulically operated presses, each handling ten (10) cubic meters/hour. Lately, two more twenty (20) cubic meters/hour presses were added. The circulating gas is washed in three towers each twelve (12) meters long, one thousand (1,000) millimeters in diameter, and attached are three (3) expansion machines handling sixty-five

FIG. 11  
High Pressure Hydrogenation  
Sump Phase



47-

601651

~~CONFIDENTIAL~~

II. HIGH PRESSURE HYDROGENATION. (d)(Cont'd.)

(65) cubic meters/hour, four (4) feed pumps of ten (10) cubic meters/hour capacity each and one wash oil degasifier pump operating at atmospheric pressure.

(e) The intermediate expansion units for effluent and wash oil are designed for fifty (50) atmospheres operating pressure.

(f) In the sump phase lignite outside oil and H<sub>2</sub> are converted to middle oil as follows:

CRACKING AND HYDROGEN ADDITION IN THE PROCESSING OF COAL  
IN THE SUMP PHASE

	<u>LIGNITE</u>	<u>MIDDLE OIL</u>
Avg. mol.wt.	over 1000	220
Carbon atoms	over 100	14
H <sub>2</sub> content	2 %	10 %

(f) Description of the Process.

(1) The coal paste from the mill unit is first screened in a vibrating screen. The oversized reject normally runs 0.3 kilograms per ton of paste. Most of the rejects can be mixed with screenings of dry coal along with heavy grinding substances in proportion of 2.0 kilograms/ton paste. As it contains forty (40) percent oil it is easily marketed as fuel. The paste is then taken to the high pressure paste injection pumps by piston type pumps. The former delivers the paste to the reactors. The suction lines of the paste presses are connected to the diluent oil circulating system. A quick change over from paste to diluent oil is possible by merely manipulating two (2) valves. This is done at every starting and shutting down of the unit because the evaporation of the diluent oil can quickly reduce the chamber temperature. For protection, the glands of the paste presses are sealed with this oil.

(2) The paste and gas, rich in H<sub>2</sub>, pass through heat exchangers to a preheater and then into the catalyst chambers. The circulating gas flows through a cooler, and then

80167

II. HIGH PRESSURE HYDROGENATION. (f)(Cont'd.)

is split into equal streams. One-half joins the paste entering the hot heat exchanger and there through the preheater to the first chamber, while the second half goes through the other preheater section directly to the first chamber. The preheater uses gas fuel whose smoke is removed by blowers. The temperature of the circulating gas must remain below the maximum allowable creep temperature of the heater tubes. The temperature of the paste gas mixture is held as low as possible, not only to save heating gas, but because temperatures over three hundred seventeen (317) degrees centigrade (21.5 M.V.) cause salt deposits.

(3) The cool paste is decomposed in the catalyst chamber at four hundred seventy-eight (478) degrees centigrade (25 M.V.). This temperature is controlled by injecting cold circulating gas.

(4) On the underside of the first chamber is a de-sanding device, through which one thousand (1,000) to one thousand five hundred (1,500) liters/hour of material is removed. This greatly reduces "caviar" formation in the form of spherical lumps of  $\text{CaCO}_3$ . The conversion products are carried off in vapor phase in the circulating gas stream. The ash content tends to mix with the heavy boiling oil and accounts for the discharge mud leaving the last chamber. The solid content of the mud runs around twenty (20) to twenty-two (22) percent and sets the temperature of the chamber. The solid content of the mud tends to coke up in the heat exchangers due to lack of hydrogen. The coking can hence be eliminated by injecting fresh  $\text{H}_2$ . This also helps to strip the dissolved gaseous hydrocarbons from the mud.

(5) The mud is cooled to one hundred fifty (150) degrees centigrade and expanded to atmospheric pressure by special valves, having seats and globes of tungsten carbide. It is then pumped over to the mud disposal plant. The gas released from the mud contains over ninety (90) percent  $\text{H}_2$  which can be used over again as fresh hydrogen.

~~CONFIDENTIAL~~

**II. HIGH PRESSURE HYDROGENATION. (f)(Cont'd.)**

(6) The product stream from the catalyst chambers passes through heat exchangers and coolers. The liquid cut is condensed and enters the coal liquid stripper. The temperature in the latter must be kept above one hundred twenty (120) degrees centigrade in order to prevent foaming. The bottoms product from this is next expanded and distilled. The expansion occurs in two stages and the released gas separated into a rich and a poor hydrocarbon fraction.

(7) The non-condensable gases are given an oil wash under high pressure and the subsequent hydrogen remaining in the gas is used over again in the re-cycle stream along with fresh hydrogen make-up.

(8) The oil wash unit consists of a high pressure wash tower, a wash oil stripper, and an injection pump for the tower. The wash oil used is the product from the gas phase gasoline reactor. The washing is regulated to give a gas of gravity of 0.35 which corresponds to a hydrogen content of seventy (70) to seventy-five (75) percent. The wash oil regeneration is done by expansion in two stages.

(9) The circulating gas temperature is always kept above thirty (30) degrees centigrade to prevent the deposition of hydrates and ammonium bicarbonate.

**(g) Operating Data and Product Analyses.**

Paste feed	40 cu. meters/hr. (in chamber 31 cu. meters)
Catalyst added	5 % red earth (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) based on dry coal.
Sulfur added	1.25 % red earth (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) based on dry coal.

**(h) Paste Analyses.**

Solids	41.0 %
Pure Carbon	35.6 %
Ash	13.3 %
Iron	3.0 %

80169

~~CONFIDENTIAL~~

II. HIGH PRESSURE HYDROGENATION. (h)(Cont'd.)

Sulfur	1.6 %
Sp.gr. @ 110°C	1.175
H <sub>2</sub> O	1.90
Screen oversize (above 3 mm. mesh)	10.6 %
Gas Feed	28,000 cu.meters/hr.
(Paste gas)	13,000 cu.meters/hr.
(Direct to chamber)	15,000 cu.meters/hr.
Cold gas (Quench)	12,000 cu.meters/hr.
H <sub>2</sub> content (Stall entrance)	73.0 %
Pressure	650 atm.

(i) Temperatures.

(1) Chamber 1	22.5 - 25.0 MV
Chamber 2	25.0
Chamber 3	25.0
Chamber 4	25.0
Coal converted	99.6 %
Middle oil produced	0.275 tons/cu.m. reaction space.
Effluent product based on coal paste	50.0 %
Mud product based on coal paste	33.3 %
Middle oil - 350°C end point - in effluent product	39.0 %
Middle oil - 350°C end point - in mud	11.0 %
Solids in mud	20.0 %
Asphalts in mud oil	16.0 %

(2) Important difficulties in the sump phase prevented continuous perfect operation. These were:

- (a) Difficulties with water separation, causing foaming in the product streams.
- (b) CaCO<sub>3</sub> deposits causing caviar and salt crust formation.
- (c) Injurious asphalt formation and coking in the product cooler.



80170

~~CONFIDENTIAL~~

II. HIGH PRESSURE HYDROGENATION. (i)(Cont'd.)

(d) Preheater tube erosion from sudden product stripping.

(j) The Effluent.

(1) The coal stall effluent when processing pure Rhine lignite has a high specific gravity. It runs from 1.00 to 1.03 at twenty (20) degrees centigrade. This makes ordinary separation of the water of reaction (which must occur before distillation) impossible. Instead, ten (10) to fifteen (15) percent of a special light oil must be added which is the product from the gasoline chamber of the subsequent gas phase operation. The resulting specific gravity of 0.97 at fifty (50) degrees centigrade allows for complete and easy separation.

(2) The effluent also tends to foam, causing trouble in the circulating gas pump and wash system. The foaming can be eliminated by maintaining an effluent temperature of one hundred twenty (120) degrees centigrade.

(k) Caviar and Salt Deposits.

(1) In hydrogenation, the term "caviar" refers to the formation of inorganic products of coal decomposition in the form of small spheres. At Wesseling, this caviar formation took on a size not seen before in other plants. Frequently all four (4) catalyst chambers in a stall would be filled up after ten (10) days operation. At the same time the caviar was forming, salt encrustation of baffles and chamber interiors was taking place. Caviar and salt deposits are chemically alike and contain almost the same amount of  $\text{CaCO}_3$ .

	Residue after roasting	Ash Analyses							
		CaO	CO <sub>2</sub>	MgO	S	Fe	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	C
Caviar	58.4%	46.3	31.8	2.9	1.4	1.8	3.1	0.1	7.1
Salt Crust	59.4%	47.0	26.0	4.5	1.5	4.0	1.7	0.5	5.6

801703

II. HIGH PRESSURE HYDROGENATION. (k)(Cont'd.)

(2) Caviar formation results in poor operation as it quickly reduces the available catalyst chamber volume and leads to all kinds of mechanical difficulties. The loose caviar also gets baked into the material being processed, and finally results in a solid mass, requiring a complete overhaul and cleaning of the unit. Such cleaning is difficult and requires time and materials.

(3) The exact cause of caviar formation has often been discussed. Means used at Wesseling for preventing its formation indicate its origin, namely that it is definitely related to the disintegration phase of coal, which occurs in a zone at the lower part of the first chamber. Hence its growth can be prevented if the crystallization nuclei and the small particles themselves are removed. This is done in a de-sanding apparatus through which part of the product stream from the first chamber is passed, under a long soaking time which breaks down the crystal structure of the caviar. The process can be seen on the attached diagram (Fig. 12).

(4) The method has been used at Leuna for some years. The exact Leuna arrangement could not be used here and had to be changed. In Leuna, one hundred (100) to two hundred (200) liters/hour of product were removed, while at Wesseling one thousand (1,000) to two thousand (2,000) liters/hour had to be withdrawn. Such quantities could not be withdrawn in the Leuna system without causing very large gas losses.

(5) The reason for this is as follows:

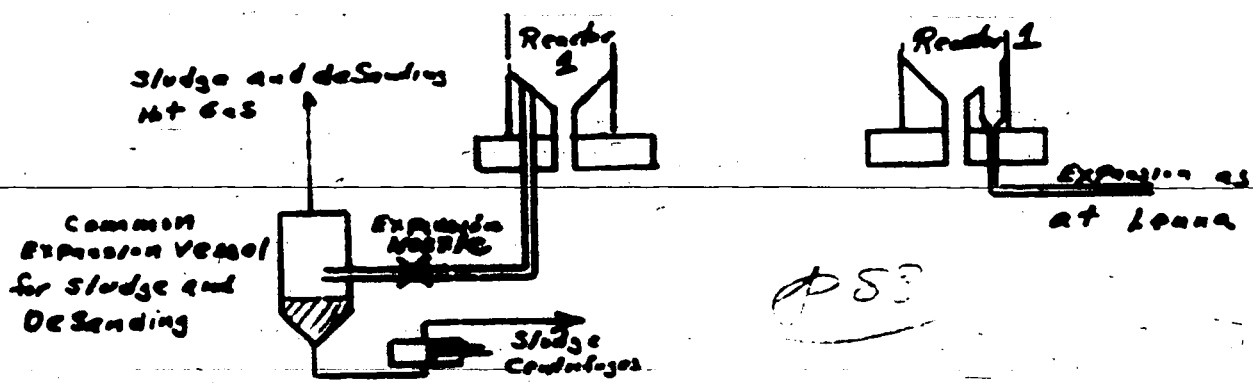
The expansion of the de-sanding product takes place batchwise in the horizontal part of the piping through orifices. To do this, the orifice is fully opened for one (1) to two (2) seconds allowing the pipe to become completely empty, while at the same time material is coming into the pipe from the catalyst chamber. The material contains a large quantity of gas, because its high discharge velocity does not allow for a separation of gas and liquids. In the time interval until the next blow-down, liquid fills the gas space resulting in the wrong proportions of gas to liquid.

1800

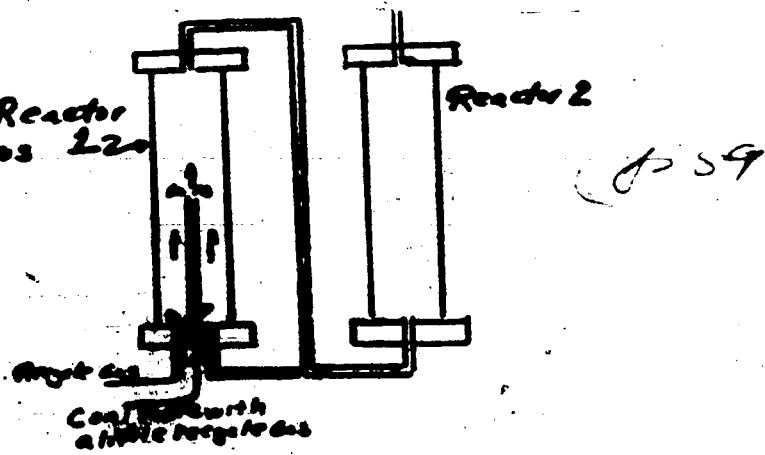
FIG. 12.

DeSanding Process at I.G. Leuna

Wesseling



Principle of the Blast DeSanding Apparatus



86172

~~CONFIDENTIAL~~

## II. HIGH PRESSURE HYDROGENATION. (k)(Cont'd.)

Hence gas and liquid expand through the orifice into the next catalyst chamber. In Leuna, this difficulty did not occur because the chambers are raised on supports and also because the vertical pipe is proportionately long. To solve the problem at Wesseling, a six (6) liter bottle was attached to the forty (40) millimeter diameter blow down line under the funnel of the first catalyst chamber.

(6) Because of the excessive erosion of the expansion orifices, and also the difficulty in replacing the parts due to material shortage, a de-sander without orifices was developed. A further reason for this new design was the large product and gas loss formerly entailed. In the new design, the de-sanding product was no longer expanded but put into the second catalyst chamber. The diameter and length of the connecting pipe was fixed to maintain a constant pressure drop of one (1) atmosphere between the two (2) chambers. The flow velocity was not allowed to drop below 1.5 meters/second hence preventing the settling out of heavy products. Means were taken to remove the causes of caviar formation in the second chamber, by putting a vertical internal coal paste feed pipe in the first chamber. After a fifty (50) day operating period, no caviar was found in the second chamber.

(7) Salt deposits like caviar also cause trouble despite the results of Leuna and Ludwigshaven for avoiding the same. In the experimental pilot plants, heavy deposits were found on all hot parts of the unit, especially in the catalyst chambers. Attempts were made to eliminate this by chemical means adding  $H_2SO_4$  or S, with no success. It was definitely proven however, that the formation is a function of temperature. This starts at nineteen (19) M.V. and increases with higher temperatures. At Wesseling the limit was somewhat higher, 21.5 M.V. The heaviest deposits occur in the caviar forming zone which is the lower section of the first chamber. Deposits as thick as fifty (50) millimeters were found on the chamber sides and on both the hot and cold hydrogen tubes. The deposit on the piping between chambers one and two was ten (10) millimeters thick, and in subsequent piping only slightly less so. The effect on the

80174

II. HIGH PRESSURE HYDROGENATION. (k)(Cont'd.)

preheater tubes is serious as it cuts down the heat transfer and results in overheating the tubes. At Wesseling, the relatively high formation temperature of 21.5 M.V. makes the elimination of the deposits easy. The relatively high partial pressure of hydrogen at seven hundred (700) atmospheres in the first chamber results in a high heat of reaction so that the preheater outlet can be held below twenty-one (21) M.V.

(8) The salt deposits in the first chamber were really serious from a war viewpoint because of the time delays needed to remove them and the freeing of the clogged de-sander nozzles.

(1) Influence of Diluent Oil on CaCO<sub>3</sub> Deposits.

(1) Since salt deposits tend to increase in cold, non-insulated pipes rather than in hotter insulated ones, it is fairly safe to assume that this again is a crystallization of CaCO<sub>3</sub>, and led to attempts to remove it by injecting cold diluent oil rather than cold gas. This produced a delay of the initial formation from three (3) or four (4) days to three (3) or four (4) weeks and resulted in doubling the operating period. The nature of the material removed at the end of this time was not different from the previous operation.

(2) The oil injection was finally given up as its results were not good in that it overloaded the chamber and did not remove the caviar from the first chamber.

(m) The Use of Oil Feed in Cold Regenerators.

(1) Recently, a catalyst chamber using oil feed was built. In this way extra quantities of outside oil could be converted, increasing total production, as oil feed only requires half the hydrogen required for coal.

(2) At the same time, the salt deposits on the first chamber in the stalls could be removed by dilution.

-57-

Apparatus  
Layout

A-92

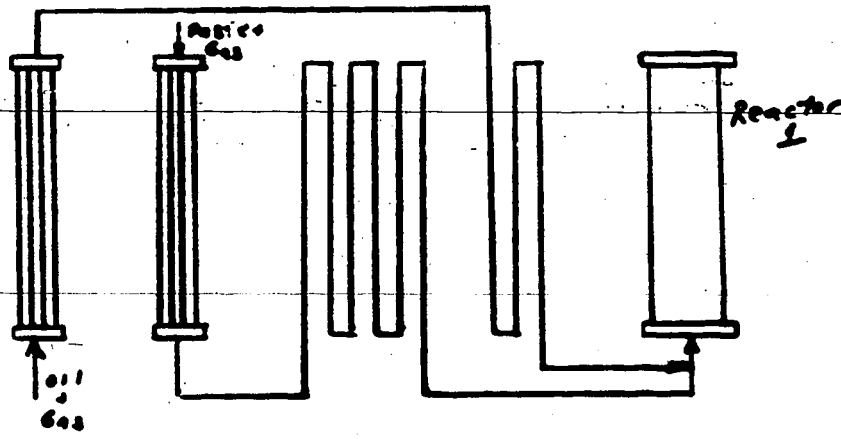


FIG. 13

80175

II. HIGH PRESSURE HYDROGENATION. (III)(Cont'd.)

(3) The oil conversion takes place with smaller heat of reaction than with coal and requires higher conversion temperatures. Since the maximum allowable temperature (21.5 M.V.) in the coal paste preheater tubes must not be exceeded (on account of salt deposition), the heating of the oil must take place in special separate tubes. Hence part of the circulating gas stream is used with coal paste as before, and part with the oil. The latter is highly superheated so that the mixture of the two final streams is 22.5 M.V.

(4) The arrangement led also to a saving of heat in the cold heat exchanger. Also the preheater tubes could be overheated without danger because no deposits occur with oil circulation. Further the deposits on the coal tubes were less, due to the lower temperatures of the exhaust gas circulated around the same. The arrangement is shown in the accompanying sketch (Fig. 13).

(5) The catalyst chamber operated fifty (50) days with a feed rate of from forty (40) to forty-five (45) cubic meters/hour and resulted in an increase in total production of one thousand (1,000) tons/month.

(6) The heat released in the cold heat exchanger amounted to five hundred thousand (500,000) kilogram-cal./hour. The resulting scale on the oil tubes in the first chamber was only two (2) to five (5) millimeters thick as opposed to forty (40) to sixty (60) millimeters in the coal paste tubes, which is harder and sticks to the walls. By increasing this oil quantity, it is definitely possible to decrease the salt deposits or even eliminate them entirely. It is also important from the number of preheater tubes required, especially since the hairpin tubes are very costly.

(7) In conclusion it can be said that caviar formation can be eliminated by withdrawing part of the product stream from the first chamber and that salt deposits can be reduced by simple means, but that these steps are not of practical importance.



80177

II. HIGH PRESSURE HYDROGENATION. (Cont'd.)

(n) Asphalt Decomposition.

(1) Asphalt is precipitated in the sump phase production of gasoline. The analysis of asphalt is very difficult since the formation of asphalt is not easily understood. It was impossible to obtain reliable results with the I. G. Ludwigshafen and Leuna methods. Therefore the following analysis was developed at our laboratory.

(2) Two (2) grams of the solid free oil is placed in a three hundred (300) cc. Erlenmeyer flask, and dissolved in ten (10) cc. pure benzol at room temperature; one hundred ninety (190) cc. of n-hexane are added and the flask shaken vigorously for about a minute. After standing one (1) hour in the cold, the contents of the flask are filtered through an extraction thimble and rinsed with n-hexane. Occasionally a thin layer of asphalt adheres to the wall of the flask and this is dissolved in benzol and added to the rest of the contents.

(3) The extraction is continued for one (1) hour in a cold extraction apparatus so that the asphalt is completely freed of the adhering oil. To prepare the asphalt for weighing the air dried thimble is extracted hot in a Soxhlet apparatus with pure benzol for one and one-half (1½) hours. After the above mentioned extraction the asphalt residue is placed in a tared flask. After evaporation of the benzol, and standing one-half (½) hour in a dessicator, it is weighed.

(4) The asphalt prepared from lignite oils are very resistant to hydrogenation. The principles of the hydrogenation process are applicable to asphalt decomposition. This decomposition is a function of the outside oil feed, the catalyst and sulfur contents, the contact time, and the operating difficulties.

(5) The outside oil was formerly used as road oil. No more than five (5) percent of the latter could be used in the diluent oil, since it would raise the asphalt content and cause difficulties in the centrifuging of the mud residue.

80178

II. HIGH PRESSURE HYDROGENATION. (n)(Cont'd.)

Catalyst and sulfur to the extent of five (5) percent and 1.25 percent, based on dry coal, were sufficient.

(6) The principal operating difficulties were: *various?*

- ((a)) The chamber temperature;
- ((b)) The H<sub>2</sub> partial pressure in the gas through-put *was estimated*;
- ((c)) The contact time in the reactor *(determined the thickening of the mud discharge since the latter carried the asphalt.)*

(7) These operating difficulties were interdependent, as for example an increase of the temperature at a constant mud residue concentration allowed the recycle gas to be decreased, while the thickening of the mud residue was influenced by the temperature and the flow of the gases in the paste.

(8) In operation the inlet temperature was highest, *possibly* principally to permit a high reaction temperature. It was held between twenty-five (25) and twenty-five and three-tenths (25.3) M.V. maximum. The mud residue concentration was also held constant, between twenty (20) and twenty-two (22) percent. It was necessary to have a positive inlet gas flow which was about twenty-eight thousand cubic meters/hour, disproportionately low, and gave an H<sub>2</sub> partial pressure of about four hundred fifty (450) atmospheres at the reactor inlet and three hundred (300) atmospheres at the exit. The asphalt content of the mud residue contained fourteen (14) to sixteen (16) percent and met the operating specifications.

(9) In an emergency on account of a quick shut down of the heat exchangers the recycle gas to a reactor was about fourteen thousand (14,000) cubic meters/hour. The reactor temperature was raised to the highest permissible degree of twenty-five and three-tenths (25.3) M.V. The asphalt content of the mud was sixteen (16) percent only slightly over normal. A slight H<sub>2</sub> pressure change can be controlled *in practice* by a high conversion temperature.

80179

II. HIGH PRESSURE HYDROGENATION. (n)(Cont'd.)

(10) It was felt on this basis that the effect of the H<sub>2</sub> partial pressure was not appreciated. In short tests with our coal at Leuna at various H<sub>2</sub> partial pressures it was proved that the influence was very pronounced. For an increase of partial pressure of the H<sub>2</sub> of one hundred (100) atmospheres, the asphalt content was lowered about one-third (1/3) of the previous value.

(11) This observation resulted in the introduction of fresh H<sub>2</sub> in the hot heat exchanger and an improvement of several percent in the asphalt plant.

(o) The Introduction of Fresh H<sub>2</sub> in the Hot Separator.

(1) In connection with the difficulty of decomposing the asphalt, the sludge tended to coke in the separator. The tendency was influenced by increased solids concentration. In operation the upper limit was twenty (20) to twenty-two (22) percent.

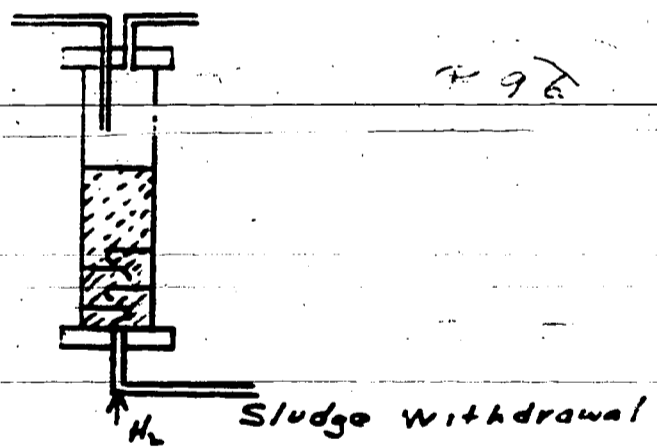
(2) A precaution against coking was used. Asphalt-free oil was fed to the sludge and recycle gas added to the outlet cone in the separator. The oil injection was reduced while the extremely effective gas introduction was maintained. Later through the substitution of fresh gas for recycle, the operation was improved.

(3) The fresh gas addition, apart from the more effective prevention of coking of the sludge, lead to the following improvements: The hydrocarbons dissolved in the sludge would be removed from the recycle gas stream and in the normal operation added to the sump chamber products.

(4) Propane and butane were produced mostly as power gas and the higher hydrocarbons as middle oil fraction. The residue gas had a H<sub>2</sub> content of over ninety (90) percent as against sixty (60) percent previously and it was as suitable as new H<sub>2</sub> for hydrogenation.

(5) A part of the heat removed with the sludge was carried in the circulating gas, and this was used in the heat exchanger.

FIG. 14  
Countercurrent  
Hot Separator



80180

~~CONFIDENTIAL~~

II. HIGH PRESSURE HYDROGENATION. (c)(Cont'd.)

(6) The addition of the sludge gases to the fresh gas disturbed the hydrocarbon content of the resulting sludge-desanding gases. This liability was one of the reasons for the rebuilding of the de-sanding apparatus in the so called reactor 1 — reactor 2 — de-sanding. With its use, desanding product did not accumulate and therefore no de-sanding gas was lost any longer.

(7) The high H<sub>2</sub> partial pressure of the fresh gases caused a hydrogenation of the sludge oils and likewise they were cooled by the inlet gas. The hydrogenation caused an increased oil yield in the chambers. The hydrogenation had to be greatly intensified to maintain the temperature in the hot separator. An apparatus was constructed for this to contact the liquid and gas counter-currently in a small space. The installation of the small hot separator increased the reaction space (Fig. 14)

(8) It is used for heat exchange purposes and contains several indented baffle plates which have a gas space on the lower side. This produces a good gas distribution. Gas and liquid are thoroughly contacted in their counter-current flow between the plates. By keeping the velocity of the liquid phase lower than the gas phase a back flow of the cooled liquid is prevented. Accordingly a good heat exchange is obtained between the sludge and fresh gas. The temperature is controlled in the upper part of the separator by cold gas inlet.

(9) The total requirements of a chamber can be met by a fresh gas flow of about fifteen thousand (15,000) cubic meters/hour. The discharged sludge is cooled about one hundred fifty (150) to two hundred (200) degrees centigrade. The heat exchanger and cooler may be omitted in the sludge discharge.

(10) A separator of this type was used several days before operation of the plant ceased. In this short time, only the heat exchange operation could be investigated and was found to be exceptionally good.

1900

80182

II. HIGH PRESSURE HYDROGENATION. (o)(Cont'd.)

(ll) The hydrogenation was tested in a similar but packed separator, but the heat-exchange was not complete as only four thousand (4,000) cubic meters/hour fresh gas could be used. The asphalt content of the sludge oil was reduced from sixteen (16) to twelve (12) percent. It is possible that the asphalt decomposition may still be improved by the use of higher H<sub>2</sub> flows past the baffle plates.

(p) Erosion in the Preheater Tubes.

At the beginning of 1943 the inside surface of the preheater tubes was noticed to have cuts six (6) millimeters deep. In previous operations no erosion had been observed. Meanwhile the charges to the chambers had been increased, and the erosion was related to the increased throughputs. It followed that it conformed approximately to the  $MV^2$  value of the mass and velocity.

(q)  $MV^3$  in the Preheater at Different Feed and Gas Rates.

(at 420°C. preheater temperature, 650 atm. pressure, 0.380 gas density and 1.000/420°C. sp. grav. coal paste)

Gas m <sup>3</sup> /hr	Coal Paste m <sup>3</sup> /hr	Velocity = m/sec	Mass Coal Paste + Inlet Gas	$MV^2$
27,000	35,000*	6.4	12.6 (units?)	516
27,000	40,000	6.6	14.0	610
27,000	45,000	6.8	15.4	712
13,000	40,000	4.1	12.5	210
13,000	45,000	4.3	13.9	257
13,000	50,000	4.5	15.3	310
10,000	40,000	3.6	12.1	157
10,000	45,000	3.8	13.5	195
10,000	50,000	4.0	14.9	239

\* These values obviously should be 35,000, etc.

(1) The table shows that the inlet gas flows must be reduced when the coal paste throughput is raised. Therefore

80183

## II. HIGH PRESSURE HYDROGENATION. (g)(Cont'd.)

the paste throughput was held constant, and of the twenty-seven thousand (27,000) cubic meters/hour outlet gas, twelve thousand (12,000) cubic meters were added directly to the hair pin bends and to reactor. This method of operation stopped the erosion.

### (r) The Heat Exchangers.

(1) The operation of the heat exchangers in the sump phase was unsatisfactory when operated with only coal paste. The chief reason was the deposition of heavy solid matter out of the coal paste onto the walls of the tube bundle. It resulted in plugging of the inner passages of the tubes. Analyses showed that the deposits were chiefly catalyst, while the inside of the tubes were corroded by H<sub>2</sub>S. Part of it was traced to the sludge discharge.

(2) Analyses of the deposits of a heat exchanger compared with the analyses of the catalyst and ash analyses of coal paste and sludge.

	Non-combustible Analysis of non-combustibles				
	%	CaO	Fe	S	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Deposit outside of tubes	78.5	12.7	31.5	15.4	8.8
Deposit inside of tubes	91.5	7.3	43.9	20.6	6.3
Coal paste + Solids	11.	23.9	23.5	9.5	10.7
Sludge + Solids	84.5	23.9	23.5	9.5	10.7
Catalyst	100.	2.2	38.2	21.8*	18.6

\* Calculated

(3) The original remedy of operating both exchangers with paste-gas mixtures was stopped. Only the hot exchanger is run with paste-gas mixture, and the cold one is operated with gas.

(4) Additional studies were made with smaller tube bundles in an attempt to decrease the solid deposit through increase in the fluid velocity. Instead of the usual one



80184

~~XXXXXXXXXX~~

II. HIGH PRESSURE HYDROGENATION. (r)(Cont'd.)

hundred ninety-nine (199) tube bundle, ones with one hundred fifty (150) and one hundred eight (108) tubes were made and so the velocity of the paste-gas mixtures were raised from 0.4 meters/second to 0.6 meters/second. A further study was made of a modification of the upward flow of paste, and gas in a down-flow, process.

(5) The following table shows the operation times of the bundles with paste-gas mixtures with various arrangements.

Average Operating Periods of Heat Exchanger Bundles

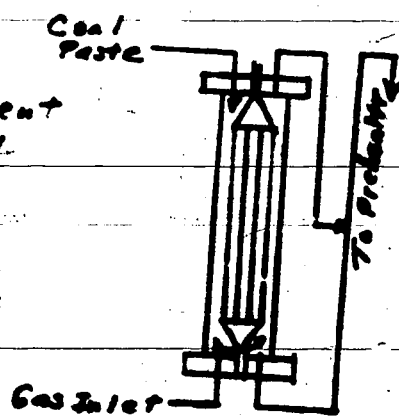
	Total days	Days when K value was over 100
1. Charging both exchangers with paste-gas mixtures in down flow	55	41
2. Charging only the hot exchanger with paste-gas mixture		
199 tube bundles up flow	95	70
150 " " " "	95	67
108 " " " "		61
199 " " down flow	104	81

(6) The distribution in the gas-paste exchanger caused an increase in efficiency, while the shortening of the bundles caused a decrease. Nevertheless even by this method of operation special results may be expected. This reverse of fluid flow led eventually to a greater improvement, and since the results were not satisfactory, the answer was sought through change of the exchanger construction.

(7) An Exchanger with Paste Down-Flow and Gas Up-Flow.

((a)) This method of operation differed from the previous paste-gas down-flow, since in gas up-flow the exchanger is filled with liquid while in gas

FIG. 15  
Heat Exchanger  
With Counter-Current  
Flow of Paste and  
Gas



P 100

-67-

8C185

II. HIGH PRESSURE HYDROGENATION. (r)(Cont'd.)

down-flow it is empty. In the gas down-flow method heavy solids in the liquid settled out.

((b)) In the exchanger full of liquid a drying and agitation of the paste by the gases occurred. The pressure of H<sub>2</sub> is indispensable from a chemical standpoint to prevent flow stoppages (due to deposits). During the operation it was noticed that the exchanger must be kept full of paste and that the paste must not be allowed to overflow the top or the gas to discharge from the bottom. The arrangement is shown in Fig. 15.

((c)) The joining of the gas and paste outlets, half way up the column prevented the paste from being carried out in the gas streams, and the liquid-gas interface was kept constant.

((d)) A direct injection of the gas into the paste outlet is only done with large gas flows.

((e)) A heat exchanger of this construction was in operation twelve (12) days before the closing of the plant. As opposed to this, the previous exchanger had to be cleaned after twelve (12) days operation to restore the K value. The new construction did not require cleaning. It operated well and used two million eight hundred thousand (2,800,000) kilograms cal./hour less. For this the nine (9) meters long hot separator should find application, since by remodeling the last reactor for fresh gas injection, the counter-current separator would be freed. Heavy oil is added to the regular gas stream at the entrance to the exchanger.

(8) The Cleaning of Plugged Exchangers.

((a)) This is costly and time consuming. Previously it was necessary to build the exchangers separately so that by taking off the heads the tube bundle could be withdrawn.

80187-

ii. HIGH PRESSURE HYDROGENATION. (r)(Cont'd.)

((b)) The repair methods of other plants were not suitable for Wesseling. It is obvious that the cleaning of plugged exchangers with a suitable flushing oil would simplify matters. This method could be used to good advantage by all hydrogenation plants. It was desired to inject CO<sub>2</sub> at high velocity through the exchanger. At the same time high pressure steam would be passed through the tubes (Fig. 16).

((c)) For a dissolving medium, diluent oil is desirable since it has been shown by laboratory tests to be a good cleaning agent for the deposits on the tube bundles. The flushing would be continued for several days with repeated oil changes.

((d)) The cleaned exchanger could not be tested on account of the plant shut down. The solid matter lost was not great as in the previous method. The cleaning left the exchanger with a pressure drop no greater than in a new one, and the K value was increased to a serviceable figure.

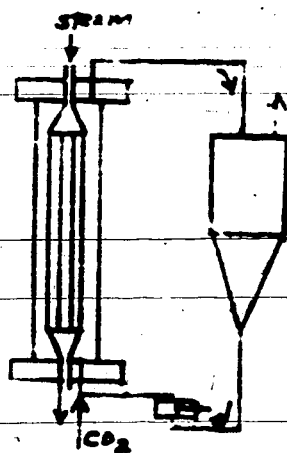
((e)) If the tubes on the inside are plugged too tight, and a high pressure steam or the previously mentioned flushing does not produce the desired results then a mechanical cleaning is necessary. The tube bundles are removed, new ones installed, and the old ones cleaned. This saves production time.

((f)) The flushing with oil and CO<sub>2</sub> played a large part in reducing costs of exchanger maintenance.

(s) Machines.

In spite of the war and the supply difficulties of all of the stuffing box materials, all machines operated trouble free so that no production loss resulted on this account.

FIG. 3  
Heat Exchanger  
Flushing with Oil  
and CO<sub>2</sub> Injection



Bearing  
Arrangement of the  
700 Atm  
Circulating  
Pumps

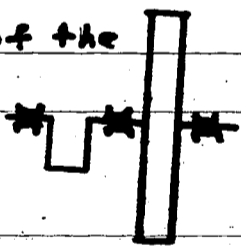
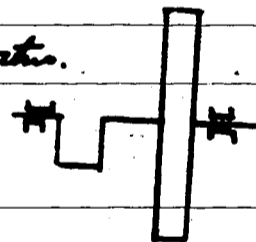


Fig. 7

do  
925 atm.



(103)

## II. HIGH PRESSURE HYDROGENATION. (Cont'd.)

### (t) Circulating Pumps - Seven Hundred Atmospheres.

The circulating pumps were plunger type machines of one hundred seventy (170) millimeters diameter. They were converted piston type machines. The diameter of the piston was two hundred (200) millimeters, and the piston rod was one hundred (100) millimeters in diameter. The capacity varied from fifty-two thousand (52,000) to sixty-two thousand (62,000) cubic meters/hour. The working life of a set of packing was from sixty (60) to two hundred (200) days. The oil consumption per machine was from eighty (80) to about thirty (30) liters per hour. In starting, entrainment of frothy effluent caused difficulties, but these stopped after raising the effluent temperature to one hundred twenty (120) degrees centigrade and starting the recycle gas washer (Fig. 17).

### (u) Circulating Pumps - Three Hundred Twenty-five Atmospheres.

These are in contrast to the seven hundred (700) atmosphere pumps arranged two (2) ways and are also of lighter construction. They required frequent maintenance of the heads and crank shafts. The average working period of the packing was one hundred sixty (160) days.

### (v) Oil Feed Pumps.

The middle oil feed pumps (325 atmospheres) are packed with Götze metal. The packing metal contained ten (10) to twelve (12) percent tin. Numerous difficulties of the packing glands could be reduced by careful installation and regular maintenance. Lubrication of the center of the plunger with coal effluent residue mixed with middle oil prevented rust formation by water sprayed for cooling. Diesel oil was fed to the packing. The seven hundred (700) atmosphere auxiliary press pumps of the recycle gas oil washer worked opposite, because of the fear of initial operating difficulties.

### (w) Expansion Machines.

They are adversely affected by the solid matter carried with frothy effluent into the wash oil. The removal of the froth delayed getting the plant into normal operation and made frequent



80191

II. HIGH PRESSURE HYDROGENATION. (w)(Cont'd.)

changes and filtrations of the wash oils necessary. Safety precautions in operation proved wise. The reversing valve for reversing the piston from working stroke to discharge stroke caused considerable difficulty. The valve was replaced by a bored hole to the operating cylinder. The engine then operated without difficulty.

(x) Installation, Maintenance, and methods of Operation to Avoid Difficulties.

(1) The starting of the seven hundred (700) atmosphere sump phase was without incident. Later difficulties arose sporadically.

(2) The technical maintenance was placed in the most competent hands; however, the actual installation was done by unskilled people, and yet the apparatus was fully tight when starting up. Those charged with maintenance of the high pressure apparatus used utmost care. Repairs were made quickly and competently carried out. The operational supervision was good in spite of the cosmopolitan set of workmen. Noteworthy is the fact that no tube ruptures occurred through overheating in the coal stalls. Only once did a lens joint between the first and second reactor fail. It caused a fire, but was not serious. In the construction of other hydrogenation works, where chamber fires occurred with powerful fine pointed flames, brick work of the chamber walls were built higher than the reactors, and the windows opposite the paste press houses were walled up. Likewise, for fire protection the windows on the chamber operating walkways and those over the recycle pumps were walled up. Here one mistake was made, an intermediate expansion was not sealed off. The escaping gases ignited and damaged the buildings. For further operating protection the expansion piping, which was especially dangerous, was carried outside overhead.

(3) In the installation of the plant the emergency blow down lines of all of the chambers were led out of the operating chambers into a common line for economy sake. This line meant a serious hazard to the operating crew and apparatus as it was exposed to fluctuations of blow down.

200

801924

II. HIGH PRESSURE HYDROGENATION. (x)(Cont'd.)

A serious fire developed once at a remote place on the line during a chamber blow down. On this account a second alarm system was installed by the first.

(4) Special attention was paid to the quick opening valves of the high pressure, and the control switches of all driving pumps were connected to one master switch. By this means the high pressure apparatus can be stopped within a few seconds. The arrangement is for airraid protection, but it is useful in normal operation.

(5) The production rate may be estimated by the H<sub>2</sub> generation except in sporadic cases. After elimination of the caviar difficulties (October 1942) the only things that could stop operations were gas production and very heavy demands on the technical section. The average chamber operating time was usually forty-two (42) days. It rose in 1943 to sixty-six (66) and in 1944 to eighty-four (84) days.

(6) The relatively short operation time is largely dependent on the war. A total stoppage of flow caused coking in the chambers. When air raid warning sounded, diluent oil was pumped into the chambers and caused the temperature to drop and often the de-sanding failed to work. The apparatus would then become plugged up from salt crusts.

(7) In normal operation the average chamber operation time was over one hundred (100) days. The simultaneous use of more chambers reduced the hydrogen capacity, especially the high chamber charges, to fifty (50) m<sup>3</sup>/hour. These peak loads was later abandoned on account of erosion in the preheater tubes and the asphalt decomposition became too difficult. Later they succeeded in avoiding erosion through by-passing part of the chamber inlet gas that used to be added to the coal paste and passed through the preheater tubes. It was shown by experience with both de-sanding reactors to be possible to use charges about fifty (50) m<sup>3</sup>/hour. By use of both chambers the asphalt decomposition was practically complete after the first two reactors. The cold gas charging to the reactors as previously described was used. It is worth noting that in the lower part of the first reactor

80193

~~XXXXXXXXXX~~

II. HIGH PRESSURE HYDROGENATION. (x)(Cont'd.)

the gas and paste were in counter-current flow. The result is that it should be used in conjunction with the counter-current hot separator to obtain similar throughputs at a wide change of reactor volumes.

(8) In Example I (Fig. 18) is shown a chamber with three (3) pieces. In the first reactor the main flow of the paste is down. A small paste flow is allowed to be carried out to the top to keep the reactor full. In the second reactor both gas and paste flow upwards. The third apparatus is a counter-current hot separator which must work well, because fresh gas is injected into it. Example II (Fig. 18) shows a straight counter-current apparatus.

IMPORTANT OPERATING RESULTS - 1943.

Stream efficiency	sump chambers	84.4 %
(Actual operating hours)	paste presses	75.5 %
(Possible operating hours)	circulating pumps	81.9 %
Avg. No. of chambers used		3.00
Avg. Reaction volume (sum of all chambers)		98.1 cu.meters
Avg. Paste injected/chamber		37.5 cu.met/hr
Coal Paste fed		1.43 t m <sup>3</sup> react-ion volume/hr
Middle Oil made		0.265 t m <sup>3</sup> react-ion volume/hr
Coal converted		99.2 %

FRESH GAS USED

Fed to middle oil reforming	2038.5 cu.meter/ton
Fed to paste	373.6 cu.meter/ton
Circulating gas (Chamber entrance)	575. cu.meter/ton
H <sub>2</sub> in Circulating gas(Chamber entrance)	71.9 %
Pressure	625 atm.
Solids in coal paste	41.0 %
Ash content of solid	13.3 %
Pure carbon in coal paste	35.6 %