

3446-30/5.01-83

000981

Oberhausen-Höfsten, den 25. August 1944

Vl. 28/86.  
L. 11. 44/10/2

Herrn Professor Dr. Martin  
Direktor Dr. Hagemann  
Direktor von Asboth  
Dipl.-Ing. Bibus  
Dipl.-Ing. Stuhlpfarrer  
Dr. Kelling

Zusammenfassender Bericht über die im Rahmen  
des GLT- und RS-Programms bisher bei uns  
durchgeführten Materialprüfversuche.

Für die Großanlage zur Herstellung von Toluol (GLT-Anlage) sowie die RS-Anlage sind Reaktoren vorgesehen, deren Innenauskleidung vorwiegend aus legierten Stählen bestehen soll. Es ergab sich somit die Notwendigkeit, festzustellen, inwieweit das jeweils zur Diskussion stehende Material den Beanspruchungen eines dauernden Wechsels von Luft, Benzol und Wasserstoff gewachsen war. Hiermit trat an uns die Frage heran, ob sich eine Methode finden ließe, die in nicht allzu komplizierter Weise möglichst rasch ein verhältnismäßig sicheres Bild über die Verwendbarkeit des vorgesehenen Materials ergeben würde. Nach einigen Überlegen fanden wir als beste Lösung, das Material in Streifen- oder Plättchenform in einen unserer Laboratoriumsreaktionsöfen, wie wir sie für die Aromatisierung seit längerer Zeit benutzen, einzusetzen und dem normalen Reaktions-Regenerierablauf: Benzol, Luft, Wasserstoff, einschließlich der Stickstoffzwischenblasungen, auszusetzen. Da die Temperaturen in den Reaktoren der Großanlage bis 550° hinaufgehen, wurde vorwiegend in diesem Temperaturbereich gearbeitet. Es stellte sich heraus, daß nur ein kleiner Teil der untersuchten legierten Stähle als Reaktorenmaterial verwendbar war. Da jedoch nicht sofort mit der Höchsttemperatur einzusetzen, wurde im allgemeinen mit Prüftemperaturen um 480° begonnen, die dann jeweils nach 50 bis 100 Stunden um 20° gesteigert wurden. Ein sicheres Zeichen für den Zusammenbruch eines Materials waren die Temperaturanstiege auf den Meßgeräten, die infolge überhöhter Kohlenstoffbildung während der Luftbehandlung starke Ausschläge zeigten. Das Material war in solchen Fällen nach dem Ausbau meistens stark versundert, abgefallenes hochaktives Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> befand sich an vielen Stellen des Rohres und war zum Teil noch erheblich mit Kohlenstoff bedeckt, da die vorgesehene Regenerierzeit zum Ausbrennen des Kohlenstoffs nicht ausreichte. In einem solchen Stadium wurde dann der Versuch abgebrochen.

Der zur Verfügung stehende Ofen bestand aus einem Eisenrohr, auf das bei entsprechender Isolation die Heizwicklung in vier Abschnitte unterteilt aufgebracht war. Die gesamte Ofenlänge betrug 1,30 m. Der Ofen war senkrecht aufgestellt. Das Benzol wurde mittels einer automatischen Fördereinrichtung auf den Kopf des Reaktionsrohres gegeben. Im Rohr selbst war die oberste Reaktionszone mit Quarzsplittern gefüllt und diente als Vorwärmzone. Abschnitt II und III enthielten das zu untersuchende Material, das locker geschichtet und in Quarz eingebettet je nach der vorhandenen Menge die beiden Abschnitte ganz oder

teilweise ausfüllte. Abschnitt IV enthielt wieder Quarzsplitters. An das Rohr angeschlossen war ein Schlangenkühler mit Abscheider, in dem sich die Hauptmenge des Benzins kondensierte. Das entstehende Gas passierte anschließend zwei Tiefkondensatfallen, die auf  $-30^{\circ}$  gehalten wurden und in denen der Rest des Benzins aufgefangen wurde, es folgte eine Gasuhr, parallel dazu befand sich eine Sauerstoffsprobenahmevorrichtung. Danach wurde das Reaktionsgas ins Freie geleitet.

Nach Beendigung der Reaktion schlossen sich fünf Minuten Stillstand an, um die letzten Tropfen Flüssigprodukt abtropfen zu lassen. Dann wurde kurzzeitig mit Stickstoff ausgeblasen. Die Luftbehandlung dauerte im allgemeinen, d.h. solange die Kohlenstoffabscheidung nur geringfügig war, 25 Minuten bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 90 l/h. Hierauf wurde wieder mit Stickstoff kurzzeitig geblasen und anschließend mit Wasserstoff reduziert, und zwar 5 Minuten lang bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 60 l/h. Das Material war nunmehr für eine neue Reaktion bereit. Als Reaktionsrohr standen Quarzrohre von 19 - 20 mm i.w. und entsprechender Länge zur Verfügung. Als Einsatzbasis wurde die C<sub>7</sub>-Fraktion unseres A.R.-Benzins verwendet. Es besaß bei einer Dichte von 0,690 einen Siedepunkt von 20 bis 30 °C. Das Gesamtnutzvolumen lag zwischen 220 und 280 cm<sup>3</sup>. Beaufschlagt wurde jeweils mit 25 cm<sup>3</sup>/h.

Bezüglich der untersuchten Stahlproben wäre zu sagen, daß wir leider des öfteren keinerlei Angaben über das Material erhalten konnten. Wie aus der abhängenden Tabelle ersichtlich ist, fehlt sogar häufig die Lieferfirma. Doch ist anzunehmen, daß fast alle Proben von den Deutschen Rohrenwerken stammen. Analysen der geprüften Stähle waren nur sehr selten vorhanden. Eigene Analysen wurden nicht durchgeführt. - Die Versuchsergebnisse lassen sich zusammenfassend dahin auswerten, daß der weitaus größte Teil der untersuchten Proben für den vorgesehenen Zweck, also als Reaktorenmaterial für die Aromatisierung, völlig ungeeignet war. Häufig zerfiel der Stahl schon zwischen 500 und 520 °C wurde nur noch von sehr wenigen Proben ausgehalten. Lediglich vier Materialien überstanden auch die sehr hohe Temperatur von 560 °C, ohne nennenswerte Kohlenstoffabscheidung und Korrosionsbildung zu zeigen. Sie müssen als außerordentlich gut bezeichnet werden, allerdings dürften ihrer Verwendbarkeit dadurch Grenzen gezogen sein, daß sie sehr hohe Anteile an Chrom aufweisen.

Es stellte sich übrigens heraus, daß im allgemeinen der Wechsel Luft - Wasserstoff, also letzten Endes Oxydation - Reduktion, das Material nur geringfügig angreift. Erst der Einsatz von Kohlenwasserstoffen bei hohen Temperaturen bedingt die Aktivierung. Es ist zu vermuten, daß durch die Zerstörung von Kohlenwasserstoffen eine Karbidbildung erfolgt. Bei der nachfolgenden Oxydation mit Luft wird dieses Karbid, selbst wenn es evtl. an der Oberfläche noch mit elementarem Kohlenstoff bedeckt ist, bei der erhöhten Temperatur der Regenerierung nach und nach zu Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verbrennen. Einige Materialien, die bei 540 °C nur dem Wechsel Luft - Wasserstoff ausgesetzt waren, zeigten praktisch keinerlei Veränderung, wurde hingegen Benzin mit in den Kreislauf eingeschaltet, trat schon nach kurzer Zeit erhebliche Aktivierung, Kohlenstoffbildung und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Abscheidung auf.

Bemerkenswert war, daß selbst gute Materialien, wie Sidermal 8 oder der Spezialstahl 1730, in gespühter Form ebenfalls verhältnismäßig schnell korrodierten und zu Rost- und Kohlenstoffbildung neigten, während sie hingegen in Form von Plättchen, Streifen und Stäben auch bei 560° längere Zeit ohne jedes Anzeichen von Korrosion dem Angriff von Benzol widerstanden. Es hängt dies wohl mit einer Änderung des Gefüges bei Spänen sowie der im Vergleich zu den Streifen und Plättchen hier außerordentlich vergrößerten Oberfläche zusammen. - Ein Hochglanzpolieren zeigt keinerlei verbessernde Einflüsse auf die Widerstandsfähigkeit der Stähle.

In der nachfolgenden Tabelle sind die Versuche chronologisch zusammengestellt, d.h. in der Reihenfolge, in der uns die Materialien seit Anfang 1942 angeliefert wurden, da infolge fehlender Unterlagen keinerlei andere Gesichtspunkte, wie z.B. die analytische Zusammensetzung oder mechanische Eigenschaften, bekannt waren. Von den Versuchsbilanzen ist hier nur der Kohlenstoff aufgeführt, der ja am meisten interessiert, Flüssigausbeute, Crackgas sowie Wasserstoff sind fortgelassen.



00985

Tab. 11  
Classe 2

1. Aufl. Bemerkung des Patentinhabers	Art der gewerblichen Erfindung, z.B. Stoffe, Verfahren, Maschinen usw.	Inhaberfirma	Anspruch	Inhaltsgemäße Angabe	Inhaltsangabe in Zeilen	Ausgangspunkt der Erfindung in dem Land	Bemerkungen
8	Verfahren zur Herstellung von ...	Deutsche Maschinenfabrik	-	51, 52, 53	je 5 Zeilen	18, 19	Patent 1894 in deutscher Form ausgestellt auf ...
9	Verfahren zur Herstellung von ...	Deutsche Maschinenfabrik	-	51, 52, 53	je 5 Zeilen	18, 19	Das Patent 1894 ergreift sich bei einem ...
11	Verfahren zur Herstellung von ...	Deutsche Maschinenfabrik	-	51, 52, 53	je 5 Zeilen	18, 19	Pat. 1927 gilt die für 1904 Gesetze. ...
12	Verfahren zur Herstellung von ...	Deutsche Maschinenfabrik	-	51, 52, 53	je 5 Zeilen	18, 19	S. B. wird erfindet oder ...
13	Verfahren zur Herstellung von ...	Deutsche Maschinenfabrik	-	51, 52, 53	je 5 Zeilen	18, 19	Das Patent 1927 ergreift sich bei dem ...

Tab. 119.  
Page 2

11.7. Beschreibung des Verfahrens  
 Art der Gallienen 1/1 der elangierten  
 (vier, z.B. Flach, runde, u.B. runden,  
 runde, u.B. runde, u.B. runde, u.B. runde)

Nr.	Verfahren	Material	Verfahren	Verfahren	Verfahren	Verfahren	Verfahren	Verfahren	Verfahren
14	Verfahren 1/1 Schichten 2 Schichten 2			50°	30 Mal	Verfahren 1/1 Schichten 2 Schichten 2	10,0	Verfahren 1/1 Schichten 2 Schichten 2	Verfahren 1/1 Schichten 2 Schichten 2
15	Verfahren 1/1 Schichten 17 x 4 mm			50° 50° 50° 50°	30 Mal	Verfahren 1/1 Schichten 17 x 4 mm	10,0 10,0 10,0 10,0	Verfahren 1/1 Schichten 17 x 4 mm	Verfahren 1/1 Schichten 17 x 4 mm
16	Verfahren 1/1 Schichten 17 x 4 mm			50° 50° 50°	30 Mal	Verfahren 1/1 Schichten 17 x 4 mm	10,0 10,0 10,0	Verfahren 1/1 Schichten 17 x 4 mm	Verfahren 1/1 Schichten 17 x 4 mm
17	Verfahren 1/1 Schichten 17 x 4 mm			50° 50° 50°	30 Mal	Verfahren 1/1 Schichten 17 x 4 mm	10,0 10,0 10,0	Verfahren 1/1 Schichten 17 x 4 mm	Verfahren 1/1 Schichten 17 x 4 mm
18	Verfahren 1/1 Schichten 17 x 4 mm			50°	30 Mal	Verfahren 1/1 Schichten 17 x 4 mm	10,0	Verfahren 1/1 Schichten 17 x 4 mm	Verfahren 1/1 Schichten 17 x 4 mm
19	Verfahren 1/1 Schichten 17 x 4 mm			50° 50°	30 Mal 30 Mal	Verfahren 1/1 Schichten 17 x 4 mm	10,0 10,0	Verfahren 1/1 Schichten 17 x 4 mm	Verfahren 1/1 Schichten 17 x 4 mm
20	Verfahren 1/1 Schichten 16 mm			50° 50° 50°	30 Mal 30 Mal 30 Mal	Verfahren 1/1 Schichten 16 mm	10,0 10,0 10,0	Verfahren 1/1 Schichten 16 mm	Verfahren 1/1 Schichten 16 mm

*(Notes in German regarding the procedures and results are provided to the right of the table.)*

0987

Tab. 110  
St. 4

184. Nr. Beschreibung des Fabrikats  
 Art der Verpackung  
 Größe, z. B. Stück, Maß, z. B. Gewicht  
 farblich usw.

Bezeichnung

Gewichtlicher Gehalt  
 Stoff aus der Bilanz  
 in Gew. %

reife  
 in Zehntel.

reife  
 in Zehntel.

21 Stk. für Kopf  
 von Metall

10 cm

Metall

50%  
 50%  
 50%

Je 7. Stk.

0,8  
 1,4  
 3,5

Ein Material sollte nach dem hohen Wert eines  
 Fabrikats. Der Gehalt sollte für die  
 ist nur schwach. Für die verschiedenen  
 Zweck und Temperatur im St. Größe die Ver-  
 bindung unterschiedlich sein.

22 Spindel (1) +  
 1 1750

Stück

Metall

42%  
 42%  
 50%  
 50%  
 50%  
 50%

Je 70 Stk.

0,2  
 0,1  
 0,2  
 0,3  
 0,5  
 2,5

Dieses Material sollte das beste gewesen sein,  
 was wir je in Berlin gehabt haben. (Nicht)  
 Ich war eine Inventioner bis zu 10% ver-  
 werten war, auch bis einschließlich 20% ab-  
 auch, es hat sich, ob dieses Material sich  
 überhaupt erklären kann. Es ist die nicht der  
 der Fall, die Angaben waren nach dem Aus-  
 Blick und einem nach nicht einem irgendwelche  
 Informationen auf die Qualität kann die sehr gut  
 bestätigt werden.

23 - 27 5 verschiedenen  
 (mit 100) 100 x 20 x 5 cm

Streifen

Metall

50%  
 50%  
 50%

50% u. 50%  
 je 4. Stk.  
 50% u. 50%

0,2  
 0,1  
 0,2

Dieses Material wurde genau wie in einem  
 sucht, wobei die Anforderungen der einzelnen  
 haben nicht gegeben werden kann. Es ist nach  
 Kern der Zeit bei St. Abweichung ist,  
 der gleiche Verhältnis zu einem Zeitpunkt mehr  
 10%. Sollten von einem starken hoch und  
 Zurechtlegen auf und wenn zu 10% die mit  
 Material ist. Für unsere Zwecke sollte  
 dieses Material nicht geeignet sein.

28 - 32 5 verschiedenen  
 (eine Art) 100 x 20 x 5 cm

Streifen

Metall

50%  
 50%  
 50%

50% u. 50%  
 je 40 Stk.  
 50% u. 50%

0,2  
 0,1  
 0,2

Für diese beiden gilt die wesentlichen des gleiche  
 wie für die beiden mit Kern. Auch dieses Material  
 war nach dem hohen Wert erachtet und sollte  
 für unsere Zwecke nicht in Frage kommen.

000988

Tabella  
Seite 5

Nr.	Bezeichnung des Materials	Art der Belastung	Art der Beanspruchung	Lagerform	Temperatur	Zeitdauer	Verformung	Zustand	Anmerkungen
30	Eisenblech	Zug	Zug	Rechteck	20°C	17 x 4 m	0,45 x 0,90	0,4	Nach dem Versuch bei 20°C wurde das Material nur 24 Std geprüft worden. (In Folgebildung) - dass es zu diesem Zeitpunkt noch nicht mehr belastet war als die Belastungszug, wurde er zwischen den einzelnen Zügen bereits erhaltene bei Zugversuch, die auf eine bestimmte Zeit bei dem Material beobachtet, 3. Größe der Versuchsziele über nicht in Betracht kommen.
31	Eisenblech	Zug	Zug	Rechteck	20°C	17 x 4 m	0,45 x 0,90	0,4	Das Material zeigte bei 50°C keine Verformung. In dem Versuch bei 50°C wurde jedoch ein unregelmäßiges Verhalten beobachtet werden, nach der Belastung durch Zugversuch (beispielsweise, die unregelmäßig mit einem als gut zu bezeichnen, eine Verformung zwischen 50 und 55°C Größe unregelmäßig war.
32	Eisenblech	Zug	Zug	Rechteck	20°C	17 x 4 m	0,45 x 0,90	0,4	Der Versuchswert dieses Materials ist nicht mehr festzustellen, da bei 50°C schon ein erhebliche Verformung eintrat, Größe der Stahl für unsere Zwecke nicht verwendbar war.

(Die mit \*) bezeichneten Proben hatten auch bei 50°C längere Zeit der Prüfung von Zeitkonstanten durch Verformung statt und wurden allein als Testmaterialien in Frage kommen.