

Beauchs-Bericht.
=====

1928 A - 44

Ort: Leuna
Tag: 25.11.43

440000256

Anwesend:	Herr Ob. Ing. Dr. Wyszomirski	
"	D. Ing. van Kossun	
"	D. Ing. Kichi	<u>Leuna</u>
"	Dr. Sille	
"	Dr. Steinheil	<u>Oppau</u>

Betreff: Werkstoffe für die Butyl- und Methanolsynthese.

Die Ergebnisse der Leunaer und Ludwigshafener Untersuchungen unterscheiden sich vor allem in folgendem: Leuna findet bei allen untersuchten Stählen ein ausgeprägtes Maximum des Angriffs bei etwa 260°, ähnlich dem Maximum beim Angriff durch reines CO bei 200° ("Baustoffchemie" 12 (133-144), 15.6.1940). Bei 400° waren alle diese Stähle beständig. Ludwigshafen dagegen erhielt bei 400-450° stärkeren Angriff als bei tieferen Temperaturen. Dabei wertet Leuna in erster Linie die Gewichtsverluste aus, während Ludwigshafen vor allem Änderungen im Schlibbild und Unterschiede zwischen Kern- und Oberflächenshärte als maßgebend ansieht. Um die weiteren Untersuchungen in Leuna und Ludwigshafen nach einheitlichen Gesichtspunkten durchzuführen wurden folgende Richtlinien vorgeschlagen, die inzwischen auch mit Dr. Funk besprochen wurden.

- 1) Leuna wiederholt die Versuchsreihe über Werkstoffangriff durch 50% H₂ - 50% CO (Bericht van Kossun vom 30.7.43 und 24.11.43) mit etwa 72% H₂ und 28% CO, entsprechend dem Verhältnis im Betrieb, ferner mit Butylkreislaufgas. Die Versuche sind bei 325 atü durchzuführen. Der Anschluss an die 1. Versuchsreihe bei 250 atü ist durch Stichproben zu sichern. Durch Einzelversuche ist zu prüfen, ob bei Butyl- und Methanolkreislaufgas unterschiedlicher Angriff stattfindet.
- 2) Leuna prüft die oberflächliche Veränderung durch Schlibbilder und durch Vergleich der Oberflächenshärte mit der Kernhärte. Dazu ist es nötig, die Versuche erheblich länger als 3 Tage laufen zu lassen, da sonst die Oberflächenschicht viel dünner sein würde als bei den Versuchen von Dr. Funk und möglicherweise im Schlibb noch nicht zu erkennen wäre. Besonders wichtig sind Versuche mit V2AE, V13F und GMF5.
- 3) Ludwigshafen ergänzt seine Berichte durch Angaben der Gewichtsänderungen der Proben. Dabei sind 3 Fälle zu unterscheiden:
 - a) Gewichtsabnahme durch Abbau des Werkstoffes. Bei einem 2. Einbau sinkt das Gewicht weiterhin.
 - b) Anfängliche Gewichtsabnahme durch Werkstoffabbau in der obersten Schicht. Nach Bildung einer Schutzschicht, z.B. durch Chromanreicherung bei Chromstählen, ändert sich das Gewicht nicht mehr, was sich bei einem 2. Einbau der Proben zeigen muß.
 - c) Gewichtszunahme, bedingt durch Chromanlagerung aus dem Kontakt, also Aufbau einer Schutzschicht von außen her durch

- Anlagerung.
- Nach den vom Betriebslaboratorium in Oppau durchgeführten Wägungen nehmen die Gewichte bei den in Frage kommenden Austauschwerkstoffen häufig zu. Die Ergebnisse sind jedoch nicht immer zuverlässig, da oft schwer zu entscheiden ist, wie gründlich die Proben von der im Betrieb auftretenden Verschmutzung zu reinigen sind.
- 4) Leuna soll nach Möglichkeit Kleinproben in die Betriebsöfen und Wärmeaustauscher einhängen und untersuchen. Eine Gefährdung des Betriebs ist nach zahlreichen in Oppau durchgeführten Versuchen dabei nichts zu befürchten.
 - 5) Leuna stellte bei V17F eine starke Versprödung nach den Korrosionsversuchen fest. Nach Mitteilung von Pölitz und Schelven soll auch V13F verspröden. Eine Untersuchung der alten Proben in Ludwigshafen auf Versprödung im Inneren kann hier Klarheit schaffen.
 - 6) Leuna hat an manchen Stellen Entkohlung, an anderen Aufkohlung gefunden. Ludwigshafen stellte verschiedene Grade von Aufkohlung fest. Wie bekannt wird die Aufkohlung durch Kohlenwasserstoffe gefördert. Damit könnte eine unterschiedliche Wirkung bei Synthesegas und CO-H₂-Gemischen zusammen hängen. Der Änderung des Kohlegehaltes ist deshalb besondere Beachtung zu schenken.
 - 7) Pulververzinkung hält auch Leuna für aussichtsreich, besonders für Roste, Tragringe und dergleichen. Bei Temperaturen unter 350° C hat Leuna die Bildung von Zinkmethylat beobachtet, das sofort in Zinkoxyd übergeht, jedoch nur bei Feuerverzinkung, nicht bei Pulververzinkung. Versuche bei höherer Temperatur sind im Gange. Leuna hält es für wichtig, das die Unterlage nicht zu viel Kohlenstoff enthält. N8 oder N9 könnte sich deshalb schlechter verzinken lassen als N5. Zur Klärung soll Dr. Funk Schläffe von den alten verzinkten N8-Proben anfertigen.
 - 8) Leuna hat ein inkromiertes Rohr aus Deutro IX 1 (10/14 Ø) bei 290°C und 700 atü mit 50% H₂-50% CO geprüft. Nach wenigen Tagen war die Unterlage stark zerfressen, die Chromschicht größtenteils abgeblättert. Ein Versuch bei 250 atü ergab daselbe in schwächerer Ausprägung. Dr. Funk hat bei Proben Deutro IX 1, die bei 430° C 6 Wochen lang eingebaut waren, keine Schädigung feststellen können. Ein solcher Erfolg ist jedoch nur bei ganz einwandfreier Inkromierung möglich (S. Nachtragsbericht). Praktisch erwartet man an beiden Stellen nicht viel von der Inkromierung. Daselbe gilt von der Plattierung und Metallspritzung.
 - 9) Auch Leuna findet das Mangankupfer bei sehr langer Einbauzeit versprödet. Die von Dr. Funk nachgewiesenen Cu₂O-Einschlüsse sind dort noch nicht beobachtet worden. Ein besonders lange eingebautes und sehr stark versprödotes Auskleidungsblech eines LeunauerButylofens soll deshalb sowohl in Leuna als auch in Ludwigshafen untersucht werden. Bei der Aufklärung dieser Oxydation ist der Wassergehalt in und hinter den Ofen zu beachten, der im Butylkreislauf größer ist als im Methanolkreislauf.
 - 10) Großversuche in Launa: Leuna baut in Kürze in der Butylfabrik einen Wärmeaustauscher aus Messing und einen solchen aus V2A ein. Beim Ausbau ist auch darauf zu achten, ob die Verschmutzung geringer ist als bei Austauschern aus Mangankupfer. Eine Rücksprache mit dem Betrieb ergab, daß Leuna früher auch mit unverkleideten S2-Einsätzen gefahren ist, ohne dass der Ofen durchging. Der Einsatz war jedoch beim Ausbau völlig versprödet und in viele Teile zerbrochen.

Mit Wärmeaustauschern aus N5 soll bei 2 Öfen ein Anfahren unmöglich gewesen sein wegen starker Neigung zum Hochgehen. Daraufhin wurde schon während des Hochfahrens Methanol eingespritzt, womit man die Gefahr des Durchgehens vermindern könne. Bei dem nächsten in dieser Weise angefahrenen Ofen sei der Wärmeaustauscher bei einer Kontakttemperatur von 14-16 mV so heiß geworden, daß das Ausgangsrohr oben am Austauschergelüht habe und danebenliegendes Holz in Brand geraten sei. Die Temperatursteigerung sei eindeutig im Austauscher, nicht im Ofen erfolgt. (Eine ähnliche Beobachtung wurde in Oppau an einem Schlangenvorheizter aus N8 für einen Versuchsofen gemacht. Am 6.11.43 stieg die Vorheizertemperatur trotz gleichbleibender Leistung des Transformators beim Erreichen von 27 mV am Vorheizter-Ausgang plötzlich auf über 50 mV an. Dasselbe wiederholte sich kurz darauf, wobei das Rohr platzte.

J. H. H. H.

Oppau, den 18. Sept. 1943. C.

Großversuche mit legierten Stählen bei der Butylsynthese.

=====

Eine eingehende Durchsicht der Betriebs- und Werkstattakten zeigte, daß - in größerem Umfang als bisher bekannt - legierte Stähle im Austausch gegen Mangankupfer verwendet wurden. Bei dem Vorbehalt, mit dem alle Klein-Korrosionsversuche ausgewertet werden müssen, und im Hinblick auf das mit den Großversuchen verbundene Risiko ist es geboten, die bisherigen Großversuche so weitgehend wie möglich auszuwerten. Die Anlage enthält eine Zusammenstellung dieser Versuche.

1) N 5

Ein Wärmeaustauscher aus N 5 war im letzten Drittel der Laufzeit des Ofens F 7 und anschließend eine kurze Laufzeit in G 8 eingebaut. Nachteile zeigten sich in den beiden kurzen Betriebszeiten nicht. Dagegen ging der mit einem unverkleideten N 5 - Kontaktröhre ausgerüstete Ofen D 12 nach 15 Betriebstagen aus unersichtlichen Gründen sehr heftig durch, sodaß er abgestellt werden mußte. Der Eisengehalt des Kontaktes war trotz der kurzen Betriebszeit erstaunlich hoch, 0,35 %. Beide Beobachtungen gebieten erhebliche Vorsicht gegenüber dem N 5 - Werkstoff, besonders da auch Leuna schlechte Erfahrungen gemacht hat.

2) N 5 pulververzinkt

Aus den Akten ergibt sich eindeutig, daß die 3 ersten Etagenöfen mit einem Satz pulververzinkter Roste gefahren wurden. Irgend eine Unregelmäßigkeit war nicht zu beobachten. Der Eisen- und Kohlenstoffgehalt des Kontaktes war nach dem Ausbau normal, bei dem 1. Ofen (J 1) ungewöhnlich gering im Hinblick auf die erstaunlich gute Leistung und lange Lebensdauer.

Die Roste sehen jetzt, nach 3 Fahrzeiten, noch recht gut aus. Schlägt man stark mit dem Hammer darauf, so springen kleine Splitter ab, wie bei neu verzinktem Werkstoff. Eine eingehende spektroskopische Untersuchung an zahlreichen Stellen aller 6 Roste durch Dr. Bartelt hatte das überraschende Ergebnis, daß überall noch Zink vorhanden war. Bei der Schliffuntersuchung im Querschnitt eines herausgeschnittenen Roststabes stellte Dr. Funk eine sehr schöne und gleichmäßige Verzinkungsgeschicht von etwa 0,4 mm Dicke fest, die sich bei mikroskopischer Betrachtung in keiner Weise von frischer Verzinkung unterscheidet. Die Verzinkung hat also 3 Ofenlaufzeiten mit insgesamt 310 Betriebstagen ohne erkennbare Schädigung überstanden.

Über die Temperaturbeständigkeit der Verzinkung ist folgendes bekannt: Die äußerste Schicht wird aus dem Zink-reichsten Mischkristall mit 92,75 % Zn gebildet. Der Schmelzpunkt liegt bei etwa 730°C, also weit über dem des Zinks (429°C). Der Schmelzpunkt der nächstfolgenden eisen-reicheren Schicht liegt noch höher, bei etwa 765°C. Diese enthält noch etwa 83 % Zn. Da die Verzinkung bei 730°C erfolgt, ist auch aus diesem Grunde mit einer Temperaturbeständigkeit bis zu dieser Höhe

zu rechnen. Interessant in diesem Zusammenhang ist eine frühere Untersuchung von Dr. Funk an dampfverzinkten Kleinproben von N 5 und sogar St 00 (Bericht Dr. Funk vom 29.5.40). Diese waren 143 Tage in Kammer F am Regeneratorein- und ausgang und im Ofen eingebaut. Die Temperatur war einmal stark hochgegangen, aus anderen Werkstoffuntersuchungen zu schließen auf mindestens 1000°C. Trotzdem lautet der Befund für die N 5 - und die St 00 - Proben sehr günstig. Die beiden im Ofen eingebauten Proben zeigen im Schliffbild gewisse Veränderungen der Oberfläche der Zinkdiffusionsschicht, die aber vermutlich mit der Temperatursteigerung beim Durchgehen des Ofens zusammenhängen. Sowohl das Schliffbild als auch die Biegeprobe erwiesen, daß keine tiefgehende Schädigung der Diffusionsschicht vorhanden, vielmehr die Schutzwirkung auf den darunterliegenden Werkstoff noch eine vollkommene war." - Darnach ist mit großer Wahrscheinlichkeit nachgewiesen, daß auch eine vorübergehende starke Temperatursteigerung die Schutzwirkung der Verzinkung nicht aufhebt.

Nach einer Mitteilung von Meister Klein vom Materialprüfungsbetrieb soll die Zinkschicht bei längerer Erhitzung in Wasserstoff bei 550°C ziemlich rasch verschwinden. Der Dampfdruck von Zink liegt hier schon recht hoch (3,7 mm Hg bei 545°C, 81 mm bei 720°C, dagegen nur 0,15 mm bei 420°C). Daß der Dampfdruck des Zink bei den Ofentemperaturen die Zinkschicht auch über lange Zeiten nicht merklich zu schwächen vermag, zeigen die Großversuche, sowie der angeführte und weitere Kleinversuche.

Daß die Schutzwirkung des Zink gegen Eisenkarbonylbildung fast vollkommen ist, zeigt der Befund von Dr. Funk und der geringe Eisengehalt des ausgebauten Kontakts. Bedenkt man, daß man bei Chromstählen ein Verhältnis der Eisen- und Chromatome wie 6:1 als ausreichende Schutzwirkung ansieht, daß bei der äußeren Verzinkungsschicht das Verhältnis von Eisen und Zinkatomen wie 1:10, also 60 mal günstiger ist, so ist die große Schutzwirkung durchaus einleuchtend.

Da die Verzinkung der Roste besonders schön ausgefallen zu sein scheint, sei der Vorgang nach den Betriebsniederschriften festgehalten. Verzinkung vom 3.-13.4.1940, 16 % Zinkstaub und 84 % Tonerde. Binnen 48 Std. auf 200°C hochgefahren, 10 Std. bei 200°C gehalten, binnen weiteren 102 Std. auf 730°C hochgefahren, 20 Std. bei 730°C gehalten. Dann in 2 - 3 Tagen abgekühlt.

Nach allem scheint die N 5 - Verzinkung sehr günstig zu sein. In nächster Zeit wird deshalb ein N 5 - verzinkter Wärmeaustauscher (500 mm) fertiggestellt, ferner verzinkte Roste aus N 5 u. N 8 A für die 1200er Ofen. Über die Verzinkung von N 8 liegen Untersuchungen an Kleinproben von Dr. Funk vor (Berichte vom 20.2.41 und 15.4.42). Leider fehlen Schliffbilder, sodaß hier noch Vorsicht geboten ist.

Feuerverzinkung ist wegen der geringeren Temperaturbeständigkeit in unserem Falle erheblich schlechter als Dampfverzinkung.

3) V2AE

2 Etagenöfen wurden mit einem Satz von Rosten aus V2AE gefahren. Auch hier zeigte sich nichts Außergewöhnliches. Daß die Etagenöfen, abgesehen von dem ausgezeichneten 1. Ofen, mittelmäßig oder schlecht arbeiten, liegt an in der Bauweise begründeten erheblichen Undichtheiten. Die Roste sehen noch sehr gut aus. Ein Roststab wurde ausgeschnitten

und im Querschliff von Dr. Funk untersucht. Er zeigte Anreicherung von Chrom in der Oberfläche und schwache Korrosion. Die Roste sind augenblicklich in Ofen H 14 wieder eingebaut, um weitere Erfahrungen zu sammeln und um festzustellen, ob die Chromanreicherung in der Oberfläche einem Sättigungswert zustrebt und der weiteren Korrosion Einhalt gebietet. - Der Ofen H 14 hatte ein mit V2A ausgekleidetes Kontaktrohr. Auch hier zeigte sich nichts besonderes. (Die Ofentemperatur ging zwar am 89. Tag bis 40 mV hoch, doch war dies eindeutig auf eine Drosselung des Einspritzmethanols zurückzuführen, die der Bedienungsmann infolge Versagens des Kompensationsinstrumentes für die Temperaturmessung vornahm. Anschließend ließ sich der Ofen wieder normal fahren.)

Zusammenfassung:

Bei Verwendung von N 5 scheint erhöhte Gefahr des Durchgehens der Ofen zu bestehen. Pulververzinktes N 5 dagegen hat sich bisher sehr gut bewährt. Bei V2A wurde zwar geringe Korrosion festgestellt, doch zeigte sich sonst nichts Nachteiliges.

gez. Steinheil
 " Dürr
 " Göggele

Anlage: Tabelle.

Verteiler:

- Herrn Dr. Göggele
- Herrn Dr. Dürr / Dr. Bossert / Dr. Graßhof
- Herrn Dr. Ingeest
- Herrn Ob. Ing. Mann / Dr. Beckmann
- Herrn Ob. Ing. Annerberg / Dipl. Ing. Becker
- Herrn Dr. Funk
- Herrn Dr. Bartelt
- Herrn Dr. Steinheil
- Reserve

440000262

- Grobversuche mit legierten Stählen.

Nr.	Werkstoff	Bauteil	Ofen	Zeit	Betr. tage	mittl. Takt C4	Gesamt t C4	Kontakt-Analyse		Ausbefund	Besondere Ereignisse
								% Fe	% C		
1	N 5	Wärmeaus-tauscher-Einsatz 17	F 7	11.7.-29.7.41	18	3,62	192	0,11	6,40	wenig verstopft	Austauscher wird erst nach 36-tägigem Betrieb des Ofens eingebaut.
2	"	(2. Fahrt)	G 8	29.9.-10.11.41	42	3,63	152	0,09	4,68	außen u. innen wenig verschmutzt, oben 50, unten 8 Rohre undicht.	Beim Abstellen und Kaltfahren wird unterer Deckel undicht, Brand.
3	"	Kontaktronr unverkleidet	D 12	10. - 25. 8.42	15			0,35	1,64		Nach 15 Tagen geht die Temperatur an allen Elementen hoch, am Element 4-12 bis über 50 mV. Abgestellt.
4	N 5 pulverver-zinkt.	6 Roste	J 1	14.6.-24.11.40	164	4,36	716	0,06	12,63	sehr gut erhalten	
5	"	(2. Fahrt)	C 7	10.1.- 8. 4.41	89	4,00	357	0,11	12,17		
6	"	(3. Fahrt)	E 6	21.5.-21. 7.41	57	4,43	253	<0,04	9,70		
7	V2A E	6 Roste	G 8	29.9.-10.11.41	42	3,63	152	0,09	4,68		vergl.Nr. 2
8	"	(2. Fahrt)	J 7	10.1.- 8. 4.42	88						Versuche mit CO2-Auswaschung.
9	"	Kontaktronr Auskleidung	E 14	17.6.-13. 9.43	89						Am 89. Tag geht Temperatur durch Bedienungsfehler infolge falscher Temperaturmessung bis 40 mV hoch. Ofen wird wieder normal gefahren, dann wegen Gasemission abgestellt.

Oppau, den 15. Juni 1944. C.

Über die Korrosion des Kupfer-Mangans und anderer
Materialien durch die Verunreinigungen des Einspritz-
methanols.

I. Teil.

Schon immer zeigen die Regeneratoren der Butylfabrik starke Anfresungen ihrer Kupfer-Mangan-Einsätze unter gleichzeitiger Ablagerung von festen Substanzen. Da dies im besonderen Maße an der Eintrittsstelle des Einspritzmethanols der Fall ist, lag schon lange die Vermutung nahe, daß hieran das in der Butyldestillation anfallende Isomethanol schuld ist, das, wie nachgewiesen wurde 1) 4 bis 6 % sauerstoffhaltige, nichtalkoholische Verunreinigungen enthält. Vor längerer Zeit waren schon von Herrn Dr. Rosinsky Versuche unternommen worden, durch die gezeigt wurde, daß Einspritzmethanol oder der daraus mittels Pentan gewonnene Extrakt 1) auf Kupfer-Mangan stärker korrodierend wirken als Reinmethanol oder durch Extraktion gereinigtes Isomethanol.

Es war auch schon vermutet worden, daß der im Butylfrischgas vorhandene Sauerstoff eine Rolle bei der Korrosion spielt. Um diese Frage zu klären, wurden einige Reihen von Versuchen angestellt und zwar wurde geprüft, welche Einwirkungen Isomethanol, Extrakt aus Isomethanol und Reinmethanol in An- und in Abwesenheit von Luft auf Kupfer-Mangan zeigen. Es wurden Streifen aus Kupfer-Mangan von 123 x 20 x 3,5 mm verwendet, die in einen 1000 ccm fassenden Rundkolben gehängt wurden. In jedem Kolben befanden sich 2 Streifen, die durch ein dazwischen gelegtes Glasscheibchen einen gewissen Abstand erhielten. Die Kolben wurden mit soviel der zu prüfenden Flüssigkeit gefüllt, daß die Streifen 45 mm tief eintauchten. In den Fällen, in denen in Anwesenheit von Luft gearbeitet wurde, war an dem Kolben seitlich mittels eines Schliffes ein Luftzuführungsrohr angebracht, das in einer Spitze zwischen den beiden Streifen 20 mm vom unteren Ende entfernt mündete. Die Luft perlte mit einer Geschwindigkeit von 2 bis 3 Blasen pro Sekunde durch die Flüssigkeit. Die Kolben waren mit einem Rückflusssäher und mit einer Tiefkühlung versehen, da die Flüssigkeit dauernd im Sieden gehalten wurde. Die in dem Tiefkühlgefäß abgeschiedene Flüssigkeit wurde täglich in den Kolben zurückgegeben und von Zeit zu Zeit die verlorene Flüssigkeit wieder ersetzt. Das Ausmaß der Korrosion wurde einmal durch die Gewichtsänderung der Streifen, zum anderen durch eine Bestimmung des Kupfers in der Gesamtflüssigkeit (Flüssigkeit und etwa abgeschiedene feste Substanz) festgestellt, die vom Analytlabor ausgeführt wurde. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in Tabelle I enthalten.

1) Berichte Dr. Graßhof vom 10.10.40 und 3.7.41.

Tabelle I

	Gewicht der beiden Strei- fen in mg	Gewichtsänderung der beiden Strei- fen in mg	mg Cu in der Gesamt- flüssigkeit
Extrakt mit Luft	141380	- 1866,2	1085,5
	162200	-10263,8	7984,0
Extrakt ohne Luft 1)	140580	- 26,5	22,00
	159310	+ 3,6	16,77
Isomethanol mit Luft	132340	- 17,9	5,37
	142590	- 9,2	(11,78)
Isomethanol ohne Luft	148140	+ 17,6	0,63
	130970	- 6,8	(6,00)
Reinmethanol mit Luft	143320	- 16,4	1,25
2) 131570	- 11,8	0,15	
2) 131880	+ 2,2	(0,27)	
Reinmethanol ohne Luft	2) 154340	+ 13,0	2,23
2) 136970	+ 4,4	(0,00)	

Die Versuchsdauer betrug 594 Stunden, bei den eingeklammerten Werten infolge der Auswirkungen eines Fliegerangriffs jedoch nur 317 Stunden; die Streifen blieben dann noch 54 Tage in der kalten Flüssigkeit hängen. Diese Werte sind also mit den anderen nicht ohne weiteres vergleichbar. Bei dem mit 1) bezeichneten Versuch ging statt Luft sauerstoffreicher Stickstoff durch die siedende Flüssigkeit. Bei den mit 2) bezeichneten Versuchen wurde als Reinmethanol Methanol aus der Versuchsanlage Op 156 genommen, das durch Extraktion mittels Pentan und anschließende Destillation aus Rohmethanol von Op 37 gewonnen wurde und nach Untersuchungen des Ultraviolett-Spektrums durch Herrn Dr. Bartelt völlig frei von Isobutyron war im Gegensatz zu gewöhnlichem Rheinmethanol. Daß nach dem Versuch einige Streifen eine geringe Gewichtszunahme zeigen, rührt von einem Belag (vermutlich organische Polymerisation) her, der leicht abwischbar ist. Wie man der Tabelle entnehmen kann, ist der Angriff des Extraktes auf Kupfer-Mangan in Gegenwart von Luft ein äußerst starker, und zwar sind die Streifen oberhalb der Eintrittsstelle der Luft stark angegriffen, unterhalb sind sie vollständig glatt wie in Gegenwart von Reinmethanol geblieben, ein eindrucksvoller Beweis für die Wirkung der Luft. In der Flüssigkeit hatte sich feste kupferhaltige Substanz abgeschieden. Die Wirkung des Isomethanols ist natürlich entsprechend seiner 4 bis 6 % Extrakt geringer, ist aber, wie das Aussehen der Regeneratoren zeigt, unter den Bedingungen der Butylsynthese ziemlich stark. Die Werte für Isomethanol ohne Luft und Reinmethanol dürften innerhalb der Fehlergrenzen der Bestimmungen liegen.

Der Extrakt aus Isomethanol besteht nach der Ultrarot-Analyse von Herrn Dr. Luft zum großen Teil aus Isobutyron, das auch in der Butyldestillation beim Abtreiben des Isomethanols als Seitenströmer anfällt. Eine mit Kupfer-Mangan umgesetzte Versuchsreihe mit Isobutyron als korrodierendem Agens zeigt Tabelle II.

440000265

Tabelle II

	Gewicht der beiden Streifen in mg	Gewichtsänderung der beiden Streifen in mg	mg Cu in der Gesamtflüssigkeit
Isobutyron (93%ig) mit Luft	147760	- 499,0	(1057,0)
Isobutyron (") ohne Luft	153920	- 1166,9	(1312,0)

Isobutyron zeigt auch ohne Luft einen starken Angriff auf Kupfer-Mangan; schon zu Beginn der Versuche färbten sich beide Flüssigkeiten blau, die Farbe ging dann in grün über. Es bleibt jedoch dahingestellt, ob nicht außer Isobutyron weitere Verunreinigungen des Methanols an der korrodierenden Wirkung wesentlichen Anteil haben. Die Versuchsdauer entsprach den eingeklammerten Werten der Tabelle I, deshalb sind auch die Werte der Tabelle II eingeklammert.

Entsprechend der Versuchsreihe mit Kupfer-Mangan gemäß Tabelle I wurde auch eine solche mit V2A extra und N 5 ausgeführt, deren Ergebnisse in Tabelle III enthalten sind. Die Dauer der Versuche betrug hierbei wieder 594 Stunden, bei den eingeklammerten Werten auch wieder 317 Stunden und 54 -tägiges Stehen in der Kälte. Die Größe der Streifen betrug im Falle des V2A extra 126 x 15 x 2 mm, im Falle des N 5 124 x 20 x 1,5 mm. Es wurde das Eisen in der Gesamtflüssigkeit bestimmt.

Tabelle III

	V2A extra			N 5		
	Gewicht d. beiden Streifen in mg	Gewichtsänderung d. beiden Streifen in mg	mg Fe in Gesamtflüssigkeit	Gewicht d. beiden Streifen in mg	Gewichtsänderung d. beiden Streifen in mg	mg Fe in Gesamtflüssigkeit
Extrakt mit Luft	50720	- 1,0	1,43	53010	+ 28,2	(8,59)
Extrakt ohne Luft	53760	- 7,7	0,23	52650	- 7,2	(4,00)
Isomethanol m. Luft	52870	- 9,9	0,71	-	-	-
Isomethanol ohne "	54500	- 9,6	0,56	-	-	-
Reinmethanol m. "	53630	- 7,5	0,30	-	-	-
Reinmethanol o. "	-	-	-	53290	+ 2,7	(0,29)

Die Tabelle zeigt, daß N 5 und besonders V2A extra nur schwer angegriffen werden.

Als praktische Folgerungen dieser Versuche ergibt sich, daß man, um die Anfressungen der Regeneratoreneinsätze zu vermeiden, entweder den Sauerstoff aus dem Frischgas entfernt oder, was noch günstiger ist, reines Methanol zum Einspritzen verwendet. Im letzteren Falle wird auch der Verschmutzung entgegengearbeitet. Ein mit Kammer A in Op 37 angestellter Großversuch scheiterte aus Mangel an reinem Methanol. Da der Ofen nämlich längere Zeit auch mit gewöhnlichem Einspritzmethanol gefahren werden mußte, wurden keine eindeutigen Ergebnisse erhalten. Ein weiterer Weg zur Vermeidung von Korrosionen im Regenerator ist der, daß man ein Material wie V2A verwendet. Es ist beabsichtigt, auch noch andere Stoffe wie N 8, V 13 F und dgl. zu untersuchen, deren Untersuchungsergebnisse dann im 2. Teil dieses Berichts beschrieben werden.

Die geschilderten Korrosionsversuche haben außer für die Wahl des Regeneratoreinsatzmaterials auch allgemeine Bedeutung insofern, als die Beständigkeit gegen den Extrakt aus Isomethanol, der auch im Isobutylrohöl vorhanden ist, zunächst die Voraussetzung dafür ist, daß ein Material bei der Butylsynthese an irgendeiner Stelle der Anlage, die mit Einspritzmethanol oder Rohöl in Berührung kommt, Verwendung finden kann. Dann erst ist zu prüfen, ob das Material gegen Kohlenoxyd, Temperatur usw. beständig ist.

Dürr *Göggel*

gez. Göggel

Verteiler :

Herrn Dir. Dr. Göggel
Herrn Dir. Dr. Schierenbeck / Dr. Bartelt
Herrn Dr. Luft
Herrn Ob. Ing. Ruhrberg
Herrn Ob. Ing. Hahn / Dr. Beckmann
IG., Heydebreck (2 Exempl.)
Materialprüfung Lu
Herrn Dr. Bossert
Herrn Dr. Dürr
Herrn Dr. Graßhof
Stickstoffbüro Op
2 Reserve