

**Berichtsammlung des Versuchs-Laboratoriums**

Bericht Nr.

**416**

Dr. Gemassmer, Dr. Berg

Erfahrungen über Korrosion, Versetzungen  
und Erosion im Hochdruckteil der  
halbtechnischen Oxo-Anlage Leuna

Me 458a

VII. 14

HAUPTLABORATORIUM  
Abt. Versuchslabor.  
Ber.416/43 *P*

Leuna Werke, den 25.9.1943

Dr. Gemasmer. Dr. Berg

Erfahrungen über Korrosion, Versetzungen und Erosion  
im Hochdruckteil der halbtechnischen  
Oxo-Anlage Leuna Me 458a

Ra

## Inhaltsübersicht

<u>1.) Einleitung</u>	Seite 3
<u>2.) Kurze Beschreibung der Arbeitsweise</u>	Seite 3
<u>3.) Korrosionserscheinungen</u>	
Allgemeines über Korrosion	Seite 3 und 4
Bild vom Ofendeckel	Seite 4
Bilder von Rohrleitungsteilen und Linsen	Seite 4 und 5
Umfang der Korrosion und Deutung der Ursachen	Seite 5 und 6
Übersichtszeichnung der durch Korrosion in der Anlage gefährdeten Teile	Seite 12
<u>4.) Erosionserscheinungen</u>	
Allgemeines über Erosion	Seite 6
Bild gebrauchtes Widia-Ventil	Seite 6
Versuche zum Ersatz der Widia-Ventile durch normale HD-Ventile	Seite 6 und 7
Bilder über Erosionen etc.	Seite 7
<u>5.) Versetzungen und Ansätze</u>	
a) Versetzungen mechanischer Art	Seite 7
b) Versetzungen und Ansätze chemischer Art	Seite 7 - 11
Ansätze in der Oxo-Stufe	Seite 8 und 9
Ansätze in der Hy-Stufe	Seite 9 - 11
Analyse der Ansätze	Seite 11
Vorschlag zur Verhinderung und Beseitigung von Ansätzen im Hy-Ofen	Seite 11
Übersichtszeichnung der Ansätze an den Ofeneinbauten	Seite 10a
Übersichtszeichnung der Anlage mit Kennzeichnung aller durch Ansätze gefährdeten Teile	Seite 12
<u>Zusammenfassung</u>	Seite 11

### 1.) Einleitung

In diesem Bericht sollen die im Laufe von zwei Jahren in der halbttechnischen Oxo-Anlage gesammelten Erfahrungen über Korrosion, Erosion und Versetzungen kurz zusammengefaßt werden. Nachdem die Oxo-Versuchsanlage seit etwa 1½ Jahren kontinuierlich betrieben wird und seit etwa einem Jahr in der diesem Bericht zugrunde gelegten Verfahrensweise geschaltet war, wurde am 19.VII.1943 die Anlage abgestellt und alle Rohrleitungen und Apparate ausgebaut, um einer vergrößerten Behelfs-Produktionsanlage Platz zu machen. Diese Gelegenheit ermöglichte es, ein genaues Bild über Umfang und Art der aufgetretenen Korrosions- und Erosionserscheinungen und Versetzungen zu gewinnen und dabei festzustellen, welche Stellen der Anlage in dieser Beziehung besonders gefährdet sind. Die gefundenen Ergebnisse und Beobachtungen sowie auch Winke für die Beseitigung von Störungen sind nachstehend zusammengestellt.

### 2.) Kurze Beschreibung der Arbeitsweise in der Oxo-Anlage

Durch Aufschlämmung von ca. 3 % gemahlten Kobaltkatalysator im umzusetzenden Öl wird eine Kontaktaufschlämmung hergestellt. Diese wird mit Hilfe von Breipumpen über Vorheizer gegen etwa 200 Atm. in die Hochdrucköfen gedrückt. In der ersten Stufe erfolgt bei 140 - 180° die Behandlung mit Wassergas unter 200 Atm. Das Wassergas wird im Kreislauf geführt. Nach dem Ofen wird es abgekühlt und durch Ölwäsche weitgehend vom mitgeführten Kobaltcarbonyl befreit und vor Eintritt in den Ofen wieder aufgeheizt. Die Maische tritt aus dem ersten Ofen (Oxo-Stufe) über einen Kühler aus und wird zur vollständigen Entgasung entspannt und sodann mit einer zweiten Breipumpe in den Hydrierofen gepumpt. Die Anordnung des Hydrierofens ist genau gleich der des Oxo-Ofens. Eine Wäsche des aus dem Ofen austretenden Gases kann jedoch beim Hy-Ofen unterbleiben, da das Gas kein Carbonyl enthält. Die Hydrierung erfolgt bei 180 - 190° mit reinem Wasserstoff unter 200 Atm. Als Hochdrucköfen dienen 8 m lange Hochdruckrohre mit 200 mm lichte Weite. In jeden Ofen ist ein Innenrohr eingebaut (Schale). Maische und Gas gehen im Ringraum zwischen Innenrohr und Hochdruckrohr nach oben. Die Maische läuft oben über den Rohrwand in das Innenrohr und wird dort im Gegenstrom mit Gas behandelt, um schließlich unten abgezogen zu werden. Im Innenrohr wird ein bestimmter Stand gehalten.

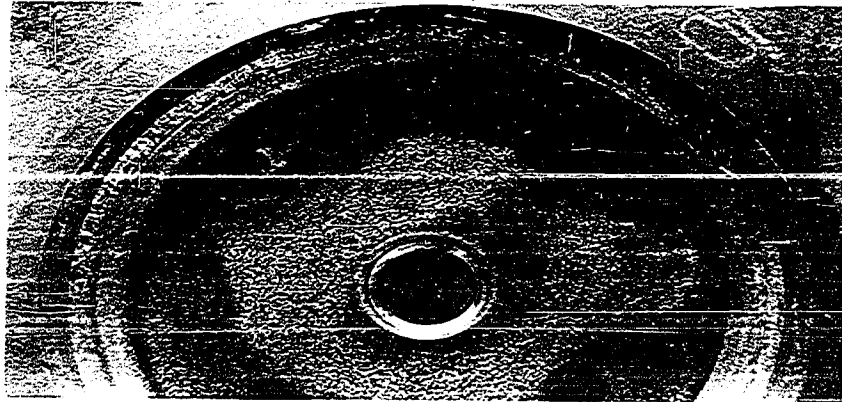
Ein Übersichtsschema der Apparatur mit Eintragung der gefährdeten Stellen findet sich am Schluß des Berichtes.

### 3.) Korrosionserscheinungen

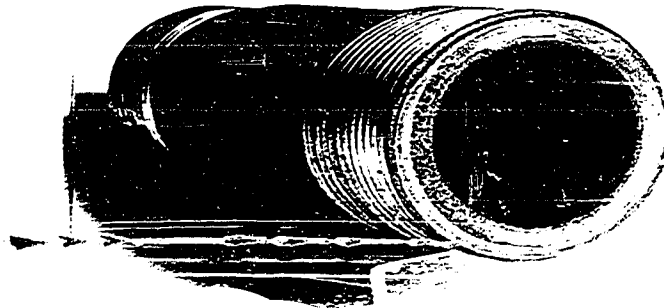
Alle Teile des Hochdrucks (Öfen und Leitungen) bestehen aus unlegiertem S2-Material, so daß von vornherein mit einer gewissen Korrosion durch Kohlenoxydangriff zu rechnen war. Die mit Kohlenoxyd-Wasserstoff betriebenen Ofen (Oxo-Stufe) sind einer Temperatur zwischen 140 und 180°C ausgesetzt. Der Druck beträgt 200 - 220 Atm. Wassergas. Das Gas hat eine Zusammensetzung von 41 % CO, 51 % H<sub>2</sub>, Rest Inerte CO<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub>. Die Öfen sind bis 500 mm unter dem oberen Flansch mit Kontaktmiasche (Aufschlämmung von Kobaltkontakt in Öl) gefüllt.

In der Oxo-Stufe zeigte sich, daß lediglich jene Leitungs- und Apparateile angegriffen werden, die mit solchen Gasen in Berührung kommen, die Kobaltcarbonyl enthalten. Im Hochdruckofen konnte man deutlich sehen, daß die ständig unter Öl stehenden Teile kaum verändert sind, während die im Gasraum befindlichen Teile einen deutlichen Kohlenoxydangriff zeigen. Der Kohlenoxydangriff führt dabei stets zu tiefen Riefen, die in der Richtung der Blockseigerungen liegen. Als typische Beispiele sei nachstehend ein Bild vom Ofendeckel des Oxo-Ofens und von Rohrleitungsteilen am Gasausgang des Ofens gezeigt.

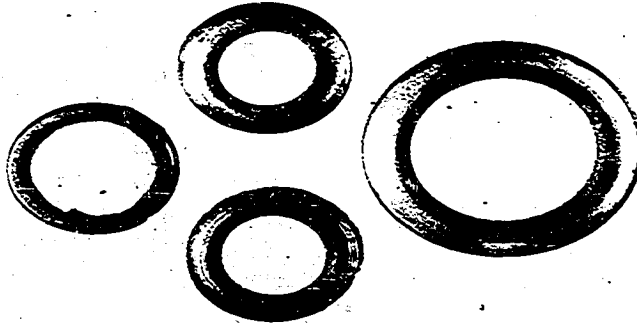
Oberer Deckel des Oxo-Ofens  
Bild 57564/10



Rohrleitungsteil Gasausgang des Oxo-Ofens



HD-Linsen aus der Gasausgangsleitung des Oxo-Ofens



Rohrbogen Gasausgang Oxo-Ofen



Die Korrosion in den Gasleitungen war deutlich bis zum Gaskühler zu verfolgen. Die Linsen wurden besonders stark angegriffen und mußten auch während des Betriebes immer wieder nachgezogen werden, um die eingetretenen Undichtigkeiten zu beseitigen. Es gelang dabei, eine Linse so lange nachzuziehen, bis nur mehr ein dünner Reif als Rest vorhanden war. In den Gasleitungen am Gaseintritt des Ofens war keinerlei Korrosion wahrzunehmen. Auch in den Vorheizern war keine Korrosion eingetreten. Die Temperaturbedingungen, die in den Vorheizern und Gaseingangsleitungen herrschen, entsprechen dabei durchaus den Temperaturen am Gasausgang des Ofens (80-160°). Der einzige Unterschied liegt darin, daß das aus dem Ofen austretende Gas wesentliche Mengen Kobaltcarbonyl in Dampfform mitführt, während das eintretende Gas bei richtiger Arbeitsweise praktisch frei von Kobalt-

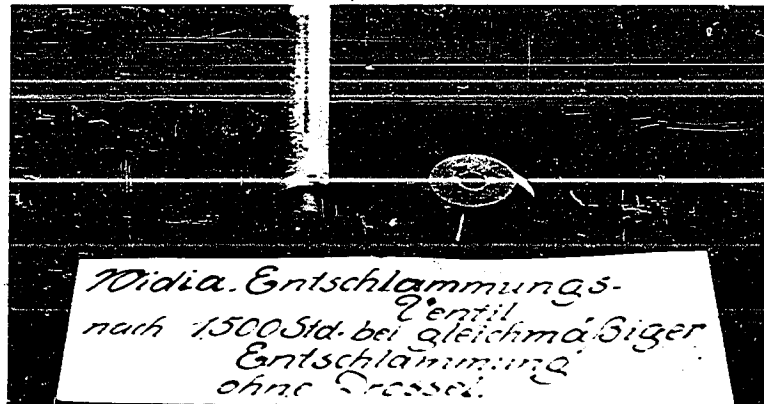
carbonyl ist. Es liegt daher die Auffassung nahe, daß der verhältnismäßig starke Kohlenoxydangriff in den Gasaustrittsleitungen auf eine Wechselwirkung von Kobaltcarbonyl und Eisen zurückzuführen ist. Man könnte annehmen, daß das unbeständigere Kobaltcarbonyl mit Eisen unter Bildung von Eisencarbonyl und Kobalt reagiert. Die auftretende Korrosion bewegt sich jedoch in solchen Grenzen, daß nicht unbedingt Sondermaterial benötigt wird.

#### 4.) Erosionserscheinungen

Zu den gefürchteten Begleitumständen eines Maische-Verfahrens zählen stets die durch Erosion an Ventilen und Leitungen auftretenden Betriebsstörungen. Das Pumpen der Maische macht dabei geringe Schwierigkeiten, wenn in den Pumpen Kugelventile eingebaut sind und streng darauf geachtet wird, daß die Ventile nur entweder ganz geschlossen oder ganz offen sind.

Bei der Entschlammung von 200 Atm. auf drucklos oder geringen Druck treten sehr hohe Geschwindigkeiten an den Drosselstellen auf, die zu erheblichen Erosionen führen können. Daher wurden bei Beginn der kontinuierlichen Betriebsweise für die Entschlammung Hochdruckventile mit "Widia"-Sitz und -Kegel verwendet. Die Ventile waren so eingebaut, daß der Kegel gegen den Druck schließt. Es zeigte sich dabei, daß das Widia-Material gut hält, wenn nicht durch unsachgemäße Ventilbetätigung Sitz und Kegel zertrümmert werden. Nachstehendes Bild zeigt Sitz und Kegel eines Widia-Ventils nach 1500 Betriebsstunden.

"Widia"-Sitz und Kegel nach 1500 Betriebsstunden  
Bild 57597/2

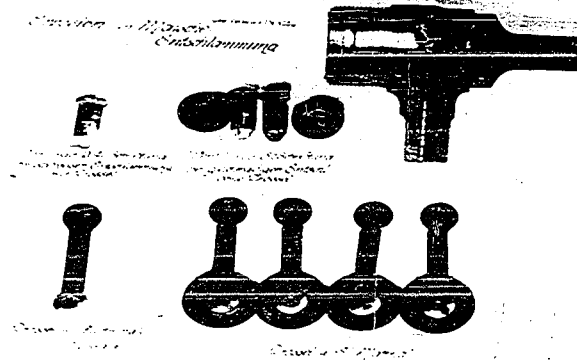


Das Ventil zeigt deutlich eine Abnutzung. Der Kegel ist einseitig ausgeschliffen. Die Zeit von 1500 Betriebsstunden kann als ein Höchstwert angesehen werden, da nach dieser Zeit die Ventile meist im Durchgang so stark undicht sind, daß die Regulierfähigkeit beeinträchtigt wird. Das Gehäuse des Ventiles wird stark ausgeschliffen, so daß dadurch mitunter ein vorzeitiger Ausbau verursacht wird (siehe Bild 57588/13 rechts oben).

Versuche, das schwer zu beschaffende Widia-Material durch gehärtetes

SG- oder CV-Material zu ersetzen, schlugen fehl. Nach wenigen Stunden sind die Ventile schon vollständig ausgeschliffen (siehe Bild 57588/13 Mitte). Es wurde dann dazu übergegangen, die Drosselstelle aus dem Ventil in die Leitung zu versetzen. Drosseln mit 1 mm Bohrung aus S<sub>2</sub>-Material und aus Widia- und Borcarbid wurden versucht. Die Entschlammung selbst erfolgte dabei durch ein gewöhnliches Hochdruckventil, das rasch geöffnet und nach wenigen Minuten wieder rasch geschlossen wurde. Durch diese "stoßweise Entschlammung" zeigte der Kegel eines normalen Ventiles nach 264 Betriebsstunden (Bild 5788/13 links) kaum einen Angriff, und das Ventil war noch vollständig dicht. Die Drosseln wurden so eingebaut, daß eine vor und zwei Stück hinter dem Ventil in ein gerades Stück Leitung eingebaut wurden. Die Drosseln aus S<sub>2</sub>-Material werden nach wenigen Tagen soweit ausgeschliffen, daß sie erneuert werden müssen. Besonders stark tritt das Ausschleifen bei der letzten Drossel auf. Drosseln aus Hartmetall (Widia- oder Borcarbid) zeigten nach 300 Betriebsstunden noch keinerlei Erosion oder Vergrößerung der Bohrung.

Bild 57588/13



5.) Versetzungen und Ansätze:

- a) Versetzungen rein mechanischer Art durch Absetzen des aufgeschlammten Kontaktes traten kaum auf und sind durch sachgemäße Bedienung und richtige Anordnung der Ventile ganz zu vermeiden. Die Ventile im Maischeteil sind dabei so anzuordnen, daß sie nicht in absteigenden Leitungen liegen. In solchen kann es vorkommen, daß der Kontakt auf dem Ventil absitzt und auch schon bei vorübergehendem Stillstand einen Pfropfen bildet, der selbst mit 200 Atm. nicht durchgedrückt werden kann. Im Hochdruckofen selbst schichten sich grobe Kontaktteilchen (Quarzsand aus der Kieselgur) zu unterst, da der Ofen wie ein Sieb wirkt. Schwierigkeiten traten dadurch aber nicht auf. Der Ofen müßte nach längerer Laufzeit vollständig entschlammt werden.
- b) Versetzungen oder Ansätze chemischer Art treten überall dort auf, wo es zu einer Zersetzung von Kobaltcarbonyl kommen kann. Das Kobaltcarbonyl, das sich in reichlichem Maße aus dem Zehalt des Kontaktes

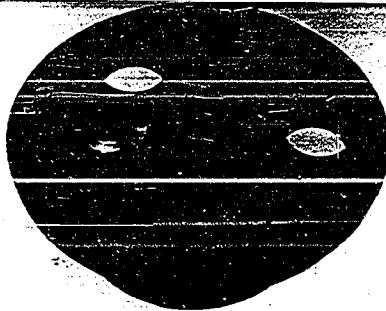


bildet, bleibt zum größten Teil im Öl gelöst, wird jedoch auch seinem Dampfdruck entsprechend von den mit der carbonylhaltigen Maische in Berührung kommenden Gasen mitgenommen. Kobaltcarbonyl bildet orange-gelbe Kristalle, die bei  $49^{\circ}$  schmelzen und bis zu dieser Temperatur beständig sind. Oberhalb  $50^{\circ}$  zersetzt sich Kobaltcarbonyl, wenn nicht ein der jeweiligen Temperatur entsprechender Kohlenoxydpartialdruck vorhanden ist. Unter unseren Betriebsverhältnissen in der Oxo-Stufe (80-90 Atm. Kohlenoxydpartialdruck) liegt die Zersetzungstemperatur bei über  $150^{\circ}\text{C}$ . Die Zersetzung erfolgt dabei nicht spontan und auch nicht vollständig.

#### Oxo-Stufe

Das die Oxo-Stufe verlassende Kobaltcarbonyl enthaltende Gas wird in einem Kühler abgekühlt. In dem Kühler können Versetzungen durch kristallisiertes Kobaltcarbonyl auftreten, wenn das im Kühler mitkondensierende Öl nicht zur Lösung ausreicht. In solchen Fällen muß man etwas Öl oder Roh-Alkohole in den Kühler einspritzen. Damit das Gas in den Vorheizern wieder aufgeheizt werden kann, ohne daß Versetzungen der Vorheizern auftreten, muß es vorher durch eine Öl-wäsche vollständig von Carbonyl befreit werden. Ist dies nicht der Fall, so treten Ansätze in den heißen Rohrleitungen des Vorheizers auf, falls die Rohrtemperatur über  $150^{\circ}$  liegt. Diese Ansätze haben wiederholt zur vollständigen Versetzung von Gasvorheizern geführt. Sie sind äußerst fest, sehen wie ein Futterrohr aus und bestehen zu über 95 % aus Kobaltmetall neben wenig Eisen. Ein typischer Ansatz ist in nachstehendem Bild festgehalten.

Bild 57588/15



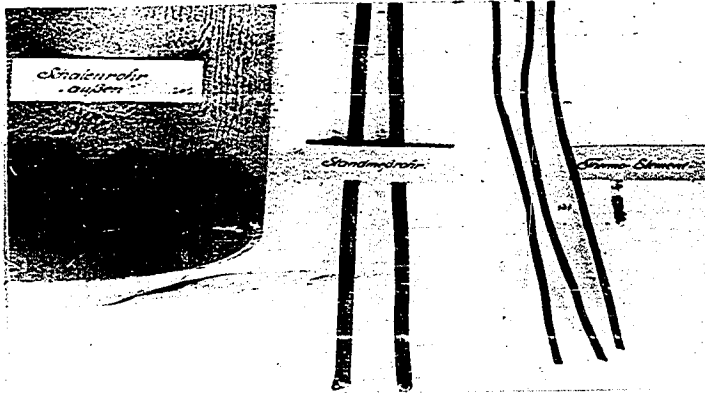
Gas-Verschiebung 45g

*Kobalt-Abscheidungen in heißen Wassergasleitungen.*

Im Oxo-Ofen selbst zeigten sich auch Kobaltabscheidungen. Der untere Teil des Ofens war vollständig blank, doch in der Mitte des Ofens war sowohl auf dem Schalenrohr, als auch auf der Innenseite des HD-Rohres und an der Thermohülse und am Standmeßrohr ein silberweißer Belag von 0,5 - 1 mm Stärke, der nach der Analyse zu 98 % aus metallischem Kobalt bestand. Der Niederschlag haftete

sehr fest und scheint auf die hohe Betriebstemperatur von  $180^{\circ}$ , wie sie in den letzten zwei Monaten vor dem Ausbau eingehalten wurde, zurückzuführen zu sein.

Kobaltmetallansätze im Oxo-Ofen  
Bild 57588/17



Die carbonylhaltige Maische muß, ehe sie druckentlastet wird, gekühlt werden, da sich sonst durch Zersetzung des Carbonyls die Leitungen verstopfen, so wie es aus Bild 57588/16 zu ersehen ist. Einmal setzte sich eine Entschlammungsleitung durch Carbonylzersetzung vollständig zu.

Hydrierstufe

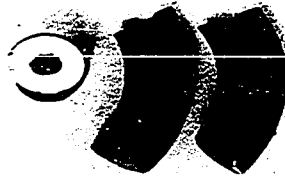
In der Hydrierstufe wird das gesamte im Öl gelöste Carbonyl zerstört, so daß hier die Gefahr zu Bildung von Ansätzen und Versetzungen besonders groß erscheint. Die von der Oxo-Stufe kommende Maische darf nach Druckentspannung und Entgasung nicht höher als etwa  $50 - 60^{\circ}$  vorgeheizt werden, da sich sonst das Kobaltcarbonyl spaltet und die Vorheizerschlange vollständig zusetzt, wie es tatsächlich der Fall war. Siehe Bild 57588/16.

Der Niederschlag in der Vorheizerschlange bestand neben Kobalt aus etwas Eisen und eingeschlossenen Kontaktresten und wies eine deutliche schalige Struktur auf.

Bild 57588/16

*Cobalt-Versetzungen in  
Maischeleitungen*

Gas-Versuche Nr. 452



*Maische-Erhitzer  
Gz. Ein-Gang*

*Maische-Leitung  
Gz. Ein-Gang*

An der Innenwand des Hochdruckrohres und der Außenwand der Schale war im unteren Teil des Ofens ein etwa 5 mm starker Ansatz entstanden. Dieser bestand aus harten metallischen Schichten neben weichen Kontaktschichten. Die Ansätze an der Schale sind aus Bild 57564/16 und 57564/14 zu ersehen und die Verteilung der Ansätze an Oxid- und Hydrierofenschale aus beiliegender Zeichnung.

Ansätze am Schalenrohr des Hydrierofens  
Bild 57564/16

Bild 57564/14



Vom Hochdruckrohr konnten 12 kg und von der Schale 4 kg Niederschlag abgekratzt werden. Die Analyse der Durchschnittsprobe ergab 12,5 % SiO<sub>2</sub>, 17 % Fe, 51 % Kobalt, 1,2 % MgO. Von der Schale wurden in der Höhe von 1 1/2 m und 6 1/2 m von unten Proben genommen, wobei sich aus den Analysenwerten zeigt, daß der Metallgehalt nach oben hin abnimmt, wenn man von org.Beimengungen absieht.

	SiO <sub>2</sub>	Fe	Co	MgO	Org.Substanz
Hy-Ofen Schale 1 1/2 m von unten	6,5%	21,7%	41%	1,4%	29,4%
Hy-Ofen Schale 6 1/2 m von unten	20,5%	21%	39%	3,1%	16,4%

Der Ansatz im Hydrierofen haftete lange nicht so fest, wie der Kobaltansatz im Oxo-Ofen. Um Ansätze im Hydrierofen zu vermeiden, müßte man die Erhitzung der carbonylhaltigen Maische so vornehmen, daß sie nicht mit den heißen Wandungen in Berührung kommt, d.h., das Carbonyl müßte sich ausschließlich innerhalb des Öles und nicht zum Teil an der Wand spalten. Ob sich dieser Gedanke verwirklichen läßt, wird praktisch durch entsprechende Produkteinführung erprobt werden. Durch wechselweise Schaltung des Hydrierofens als Oxierofen wird sich der Ansatz größtenteils wieder lösen lassen.

Eine zusammenfassende übersichtliche Kennzeichnung der durch Korrosion oder Versetzung gefährdeten Stellen findet sich in nachstehender Schema-Zeichnung des Hochdruckteils der Oxo-Anlage eingetragen.

#### Zusammenfassung:

Kohlenoxydkorrosion tritt besonders in den mit kobaltcarbonylhaltigem Wassergas erfüllten heißen Apparaturteilen auf, bewegt sich jedoch auch dabei in solchen Grenzen, daß unlegiertes S-Material verwendet werden kann.


Die auftretende Erosion läßt sich durch Einbau von Düsen aus Sondermaterial in die Entschlammungsleitungen weitgehend verhindern.

Kobaltansätze treten besonders im Hydrierofen auf. Diese Ansätze bewegen sich jedoch auch in solchen Grenzen, daß erst nach mehrmonatigem Betrieb eine Reinigung der Öfen erforderlich ist.

*W. W. Gammeter*

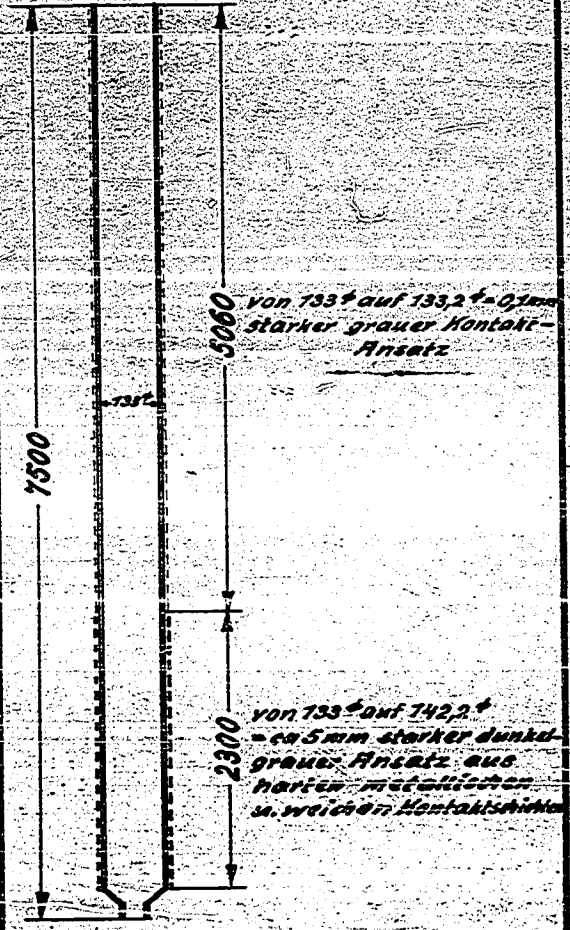
#### Verteiler:

Oxo-Gesellschaft Oberhausen-Holten 2 x  
Herrn Dir. Dr. Herold 1 x  
Materialprüfung 2 x  
H.B.S. 2 x  
Herren Dr. Elbel/Dr. Mauthner 1 x  
Hauptlabor (Versuche) 3 x

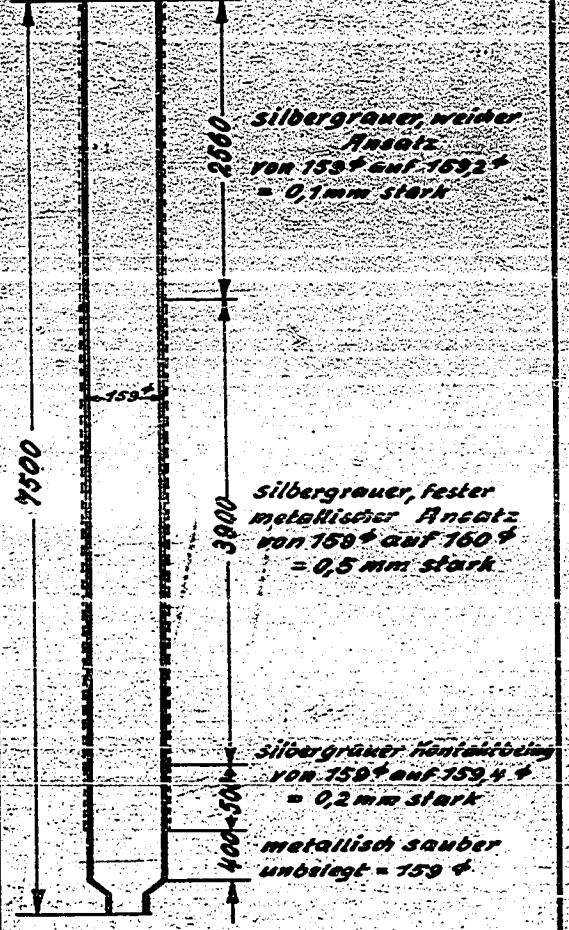


# Beschaffenheit der Schalen von Oro-Hy-Schalenofen

**Schale vom Hy-Ofen**  
 Laufzeit 12.10.42 - 19.7.43



**Schale vom Oro-Ofen**  
 Laufzeit 18.6.42 - 19.7.43



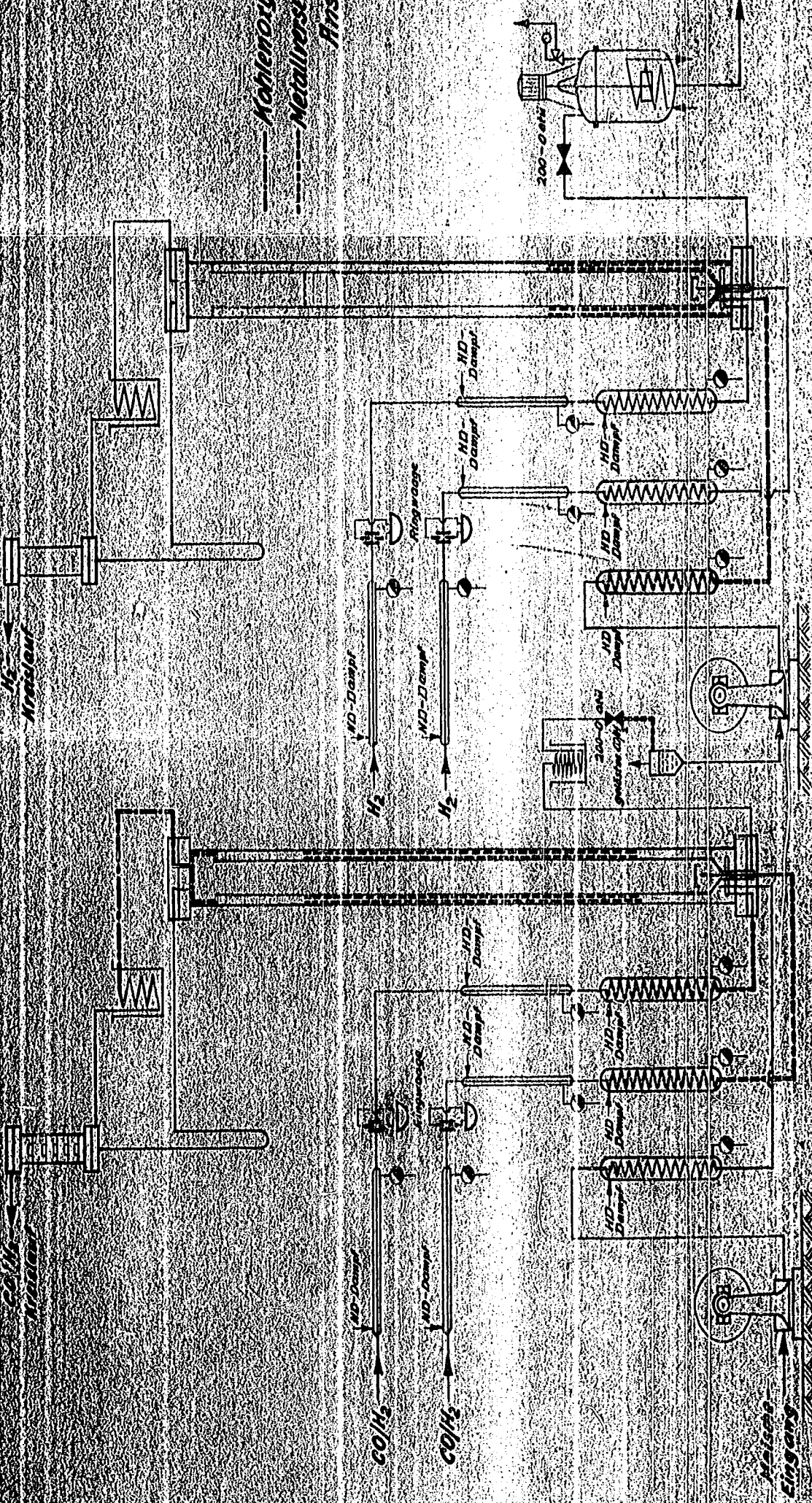
Ammoniakwerk Merseburg G.m.b.H.

Techn. Büro  
 Me 22 Ruf 8561

0/1402/1  
 6.70.43. 016. 9.6.43

DN-Formel A 4

*Übersicht der durch Ansätze u. Korrosionen gefährdeten Stellen im HD-Teil der Oro-Anlage*



EVIM-Sturo  
Me 22-Ruf 8561

Hydrier-Stufe  
Laufzeit 12.10.42-19.7.43

Oro-Stufe  
Laufzeit 18.6.42-19.7.43

0/1402/12

Ullrich, H. & Co. G.m.b.H.