

3452 - 30/501 - 6

Methods of working

the Synthesis

D 4

*Rudolf Benzin-Stillstandsellschaft
Glockenhof, Holten*

Obh.-Holten, den 23. Februar 1943
RF.Abt. IVA.Ea/4g.-

Druckversuchsanlage.

Herrn Direktor Dr. H a g e m a n n .

Anfahren unter Besprühen des Kontaktes mit Öl.

Betr.: Notiz über Mon III. Anfahrversuch in Ofen 10.

Dem III. Anfahrversuch in Ofen 10 lag folgender Versuchsgedanke zugrunde: es sollte durch Aufsprühen von Öl auf den Kontakt während des Anfahrens dafür gesorgt werden, daß die entstehenden Säuren (vor allem die höhermolekularen, öl löslichen) fortlaufend aus dem Kontakt ausgespült wurden, sodaß es nicht zu einer Bildung von Metallseifen und damit zum Austragen von Kontaktbestandteilen kommen sollte.

1. Versuchsanordnung.

Der verwendete Kontakt war ein normaler Kobalt-Mischkontakt, 2 - 3 aus der Katorfabrik.

Als Sprühöl diente ein RCH-Dieselöl (200 - 320°). Es wurde von einer Bosch-Dieseleinspritzpumpe über ein Bronnstofffilter durch eine Boschdüse versprüht. Die Boschdüse hatte einen Streuwinkel von 120° und war neben dem Gaseintrittsstutzen am oberen Ofendeckel angebracht.

Für die Probenahme war der untere Ofendeckel mit 2 Ventilen versehen. Durch Ventil H konnte eine Längsschnittprobe des im Ofen kondensierenden Produktes entnommen werden. Ventil M stand mit einem Trichter in Verbindung, der die Produkte eines abgegrenzten, zentral gelegenen (7 Rohre umfassenden) Ofenfeldes aufnahm.

2. Versuchsdurchführung.

Der Ofen wurde auf 133° erhitzt und hierauf mit Vollast (100 m³ Gas/Std.) nach der Anfahrkurve des Ofenhauses innerhalb

17 Std.	auf	166°
41 "	"	176°
65 "	"	179,8°
89 "	"	184,4°
113 "	"	185,6°

gebracht.

Nach der 1. Betriebsstunde wurde mit dem Einspritzen des

Dieselöls

Dieses Blei begonnen. Die stündliche Dieseldiemenge betrug anfänglich 14 - 15 Liter (11 - 12 kg) Dieseldi. Diese Menge entspricht etwa der normalen Produktion des Ofens an flüssigen Produkten.

1. Versuchsverlauf.

Die Aufarbeitungs- und Umsetzungsverhältnisse des Ofens wurden durch das Einspritzen des Dieseldiesels nicht erkennbar beeinflusst. Es schien etwa derselbe Umsatz und Verflüssigungsgrad erzielt zu werden, wie bei dem normalen Versuch.

Zum Beispiel betrug in der

161 Std. der Kohlen^{oxyd}-Umsatz bei 185,6° 78,3 % ,
die Methanbildung 14,2 %, die Kohlensäurebildung 6,8 %
bezogen auf das ungesetzte Kohlenoxyd.

Die Ausbeute an flüssigen Produkten lag bei 133,6 g/Rm³ Nutzgas.

Hinsichtlich der Wirkung des Dieseldiesels ergab sich folgendes interessante Bild:

Innerhalb der ersten 16 Stunden wurde aus dem Ofen 49 kg Produkt weniger ausgetragen, als eingepumpt worden waren, d. h. der Ofen sättigte sich zunächst mit Dieseldiesel auf.

Von der 23. Betriebsstunde an fing das aus dem Ofen ausgetragene, bis dahin klare Öl an, matschartig zu werden und zwar war das Produkt weiß bzw. farblos.

In der 65. Betriebsstunde (179,8°) erfolgte der Durchbruch von schwarzem Paraffin. Das Schwarzlaufen des Ofens hielt bis zur 137. Betriebsstunde (185,6°) an, insgesamt 75 Betriebsstunden. Zum Vergleich sei bemerkt, daß das Paraffin bei dem normalen Versuch im gleichen Ofen s. Zt. 66 Stunden bis zum Weißwerden benötigte.

Bemerkenswerterweise war jedoch nicht das ^{gesamte} Gesamtprodukt des Ofens schwarz gefärbt, sondern man konnte aus Ventil M (7 Rohr-Ventil) von Anfang bis zur Beendigung des Versuches ein farbloses bzw. weißes Matschprodukt ablassen. Auffällig war bei diesen, aus Ventil M entnommenen Proben auch noch das, daß sie im Gegensatz zu dem festen Gesamtprodukt aus Ventil H halbflüssig waren.

Aus allem scheint hervorzugehen, daß die mit einem an sich ausreichenden Streukegel versahene Besohdüse unter Gasdruck nur einen Teil der ~~Kohre~~ Kontaktrohre mit Öl besprüht hat, u. a. auch das zentral gelegene 7-Rohrbündel. Diese Vermutung wird auch

noch

noch bestätigt durch die nach dem Öffnen des Ofens gemachte Beobachtung, daß nur ein etwa 40 % der Gesamtrohre umfassender Sektor des oberen Kopfbleches die Sprühbehandlung erkennen ließ.

Bei dem nächstgeplanten gleichartigen Versuch besteht, deshalb die Aufgabe, durch geeignete Maßnahmen dafür zu sorgen, daß das gesamte Kontaktfeld mit Öl besprüht wird.

4. Sonstige Beobachtungen.

Ob durch das Aufpumpen von Dieselöl eine Verschiebung in der Zusammensetzung der Ofenprodukte, etwa eine Erhöhung des Paraffinanteils eingetreten ist, konnten wir bei diesem, dafür nicht lange genug ausgedehnten Versuch nicht feststellen.

Die Entleerung der oberen Kontaktschichten des Ofens ging langsamer vonstatten als die der unteren, da sie anscheinend etwas zusammengeschlammt waren. Auffällig war auch noch, daß die aller-oberste Kontaktschicht in den Rohren nach Beendigung des Versuches eine graue Farbe aufwies. Vielleicht war durch die Dieselölpumpe im Laufe der Zeit ein Teil Luft mit eingepumpt worden.

Ddr.: A.,

Ma.

Obh.-Holten, den 29. Juli 1940

RCH.Abt.DVA. Nr./Vg.-

Druckversuchsanlage.

Herrn Professor M a r t i n .

Betr.: Anfahrversuch unter Einspritzen von stab. A.K.-Benzin.

Ofen 10 - 4 m Mannesmann-Doppelrohrföfen - mit Normal-Mischkontakt 2 - 3 mm gefüllt, wurde mit Sygas I von 7 atü bei normaler Belastung (1 Nm³/10 Liter Kontakt) in den ersten 24 Betriebsstunden unter Einspritzen von rd. 32 Liter stab. A.K.-Benzin/std. angefahren.

Das Benzin lag im Siedebereich von 40 - 145° C; es wurde mit einer Bosch-Pumpe über eine Düse unter vorhergehender Aufheizung auf rd. 140° C beim Sygas-Eintritt in den Ofen gespritzt. Bei einem mittleren Mol.-Gew. von 79 des Benzins errechnet man gasförmig

6,1 m³/h.,

die im Benzin - Sygasgemisch

etwa 6 Vol.-%

ausmachen.

Der Ofen wurde ~~mit~~ bei 120° C mit Sygas I belastet und dann in 8 Betriebsstunden durch entsprechende Steigerung der Temperatur bis 177,5° C auf 55 - 65 % Kontraktion gefahren. (Siehe Kurvenblatt D.V.A. Nr. 72). Hierbei konnte man feststellen, daß der Ofen mit der hohen Belastung in den ersten Betriebsstunden gut steuerbar war; d.h., eine Herabsetzung der Temperatur um 3 - 4° C ließ den Ofen in der Kontraktion sofort abfallen, wodurch ein sogenanntes "Durchgehen" bis zur vollen Vergasung ausgeschlossen erschien.

Nach 24 Betriebsstunden wurde das Benzin-Einspritzen abgestellt. Der Ofen lief dann bei gleichbleibender Temperatur von 189° C 39 Betriebstage und zeigte hierbei folgende Aufarbeitung (siehe beilieg. Prod.-Bericht):

Kontraktion:	58,1 %
CO-Umsatz	72,6 - 74,2 % (nutzbar)
CO-Verfl.-Grad	= 78,5 %
CO ₂ bez. auf CO-Umsatz	= 2,4 %
CH ₄ + C _m H _n bez. auf CO-Ums.	= 19,1 %
CO + H ₂ - Umsatz	= 77,6 %
CO + H ₂ - Verfl.-Grad	= 51,7 %
CO + H ₂ verbraucht	= 1 : 2,16
Praktische Ausbeute an flüssigen Produkten	= 107 g/Km ³ Idealgas.

Das nach 92 Betr.-Std. durchbrochende Paraffin war schwarz, wurde aber schon nach weiteren 48 Std. weiß.

Um nun die Wirkung des Einspritzens von stab. A.K.-Benzin auf einem seit längerer Zeit im Betrieb befindlichen Ofen zu prüfen, wurde ein Versuch über 3 Tage mit dem 39 Tage alten Kontakt gemacht: rd. 70 Std. wurden 31,9 Liter stab. A.K.-Benzin je Std. = 21,4 kg/Std. in den Ofen gedüst, die 6,3 Vol.% im Sygas ansuchten.

Vergleicht man die Daten der Aufarbeitung mit und ohne Einspritzen von Benzin:

1. Mittelwerte über 3 Tage vor dem Einspritzen von Benzin:

Kontraktion	= 55,7 %	CO-Umsatz	= 69 %
CO-Verflüssigungsgrad (analyt.)	= 79 %		
CH ₄ bez. auf CO-Umsatz	= 18,5 %		
CO ₂ " " "	= 2,5 %		

2. Mittelwerte über 3 Tage bei dem Einspritzen von Benzin

(21,4 kg/Std.):

Kontraktion	= 46,4 %	CO-Umsatz	= 58,3 %
CO-Verflüssigungsgrad (analyt.)	= 73 %		
CH ₄ bez. auf CO-Umsatz	= 23,5 %		
CH ₂ " " "	= 3,5 %		

3. Mittelwerte über 3 Tage nach dem Einspritzen von Benzin:

Kontraktion	= 50 %	CO-Umsatz	= 63 %
CO-Verflüssigungsgrad (analyt.)	= 80 %		
CH ₄ bez. auf CO-Umsatz	= 18 %		
CO ₂ " " "	= 2 %		

so kann man feststellen, daß durch das Anspritzen des Ofens
mit Benzin,

- 1.) die Aufarbeitung zurückgeht,
- 2.) die Vergasung ansteigt,
- 3.) die Alte Aufarbeitung aus der Zeit vor dem Einspritzen
nach dem Einspritzen nicht wieder erreicht wird.

Es muß aber besonders erwähnt werden, daß die eingedüste
Benzinmenge das 2 1/2-fache der eigentlichen Gesamtproduktion
an flüssigen Kohlenwasserstoffen ausmacht und so eine andere
Wirkung als das Umföhren des Benzins bei Kreislaufbetrieb haben
mußte; denn hier wurde beispielsweise bei dem in Ofen 2 durch-
geführten Versuch "mit und ohne Herausnahme des Benzins" bei
einem Kreislauf 1 : 2 nur etwa 26 % der Gesamtproduktion (nur
0,25 Vol.-% im Mischgas - 1 Vol.-% Sygas + 2 Vol.-% Restgas -) als
gasförmiges Benzin zum Unterschied des mit der Mische zerstäubten
Benzins (6 Vol.-% im Gas) wieder auf den Kontakt geföhren.

Ddr.: A.,

F.,

Hg.,

He.

Druckversuchsanlage		Produktionsbericht vom 8.5. - 10.6.1940									
Ofen-Nr. 10	Betriebsstunden 930 = 39 Tage										
Füllung: 8.	Gasdruck: 7 atü										
Co-Fe-Inhalt: 82 kg	Temperatur: 11,5 atü 189 °C 1m Ø										
Sy-Gas: 2270 Nm ³ / Tag	Restgas: - Nm ³										
" " " " "	" " " " " Nm ³ /h										
" " " " "	Kreislaufgas: - Nm ³										
" " " " " 94,5 Nm ³ /h	Kreislauf: -										
Belastung: 1,15 Nm ³ / kg.h	0,99 Nm ³ / Norm.-Vol., h										
Analysen:	CO ₂	CmHn	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	C-Z	N ₂ -F	Litergewicht	
Sygas:	14,2	-	0,1	27,0	52,8	0,4	5,5	-	5,45	-	
Restgas:	35,0	0,2	0,1	17,7	25,0	8,9	13,1	1,04	13,00	-	
Gesamt-Inerte (Idealgas): 20,8 %	Kontraktion nach Menge: - %										
H ₂ -CO im Sygas: 1,95	" " N ₂ : 58,0 %										
H ₂ -CO im Restgas: 1,41	" " CO ₂ : 59,4 %										
Verbrauch von H ₂ -CO: 2,16	Durchschnittliche Kontraktion: 58,0 %										
	%CO	%H ₂	%CO+H ₂								
umgesetzt	72,6 - 74,2	80,0	77,6								
verflüssigt	57,0 - 58,3	31,4	40,2								
Verfl.-Grad A	78,5	39,2	51,7								
" " P	68,1										
CH ₄ + CmHn: 19,1	CO ₂ : 2,4	bezogen auf CO-Umsatz									
Produkte						Gesamtprodukt					
Paraffingatsch	kg	%	SB			43 °C					
Ol-Kondensat		%	- 100°			20 %					
A.-K. Benzin		%	- 200°			50 %					
Flüssige Prod.	192	/24 Stdn.	- 320°			78 %					
Sywasser	kg =	X flüss. Produkte	Olefin			Vol. %					
			- 200°			12 , 200-320° 8					
Ausbeute											
Flüssige Prod.	84,5	g / Nm ³ Sygas	106	g Nm ³ Nutzgas	107	g / Nm ³ Idealgas					
Gasol											
Gesamt-Produkt											
Sywasser											
Bemerkungen:											
8. Anfahrversuch.											

DHA Nr. 72

Opbau 10
100.7.54

Profil der per sech. st. und
sekund. in d. Normal-
Pflanz

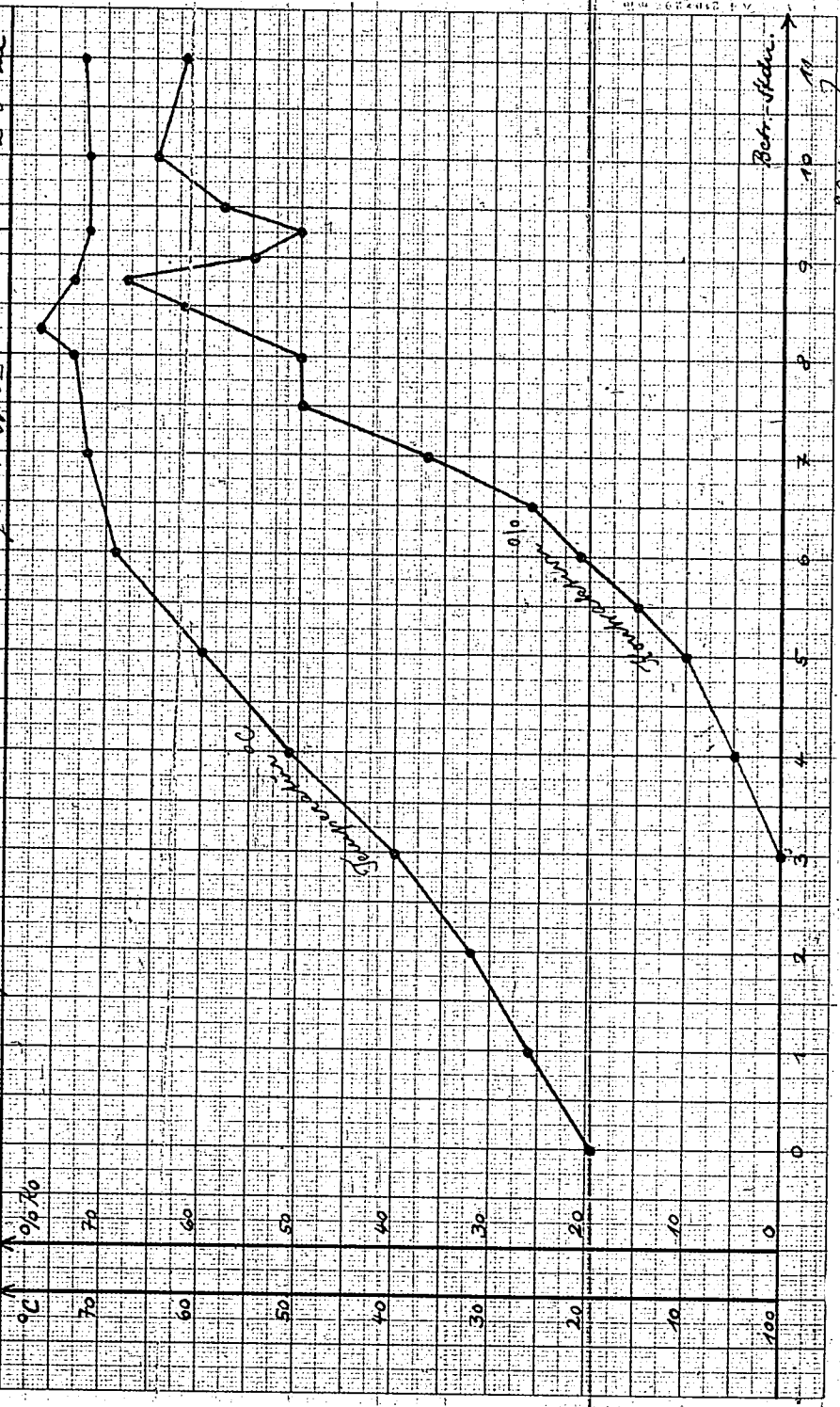
Summe der
Pflanz

100.7.54

100.7.54

100.7.54

Normal-
Pflanz



29.7.54. d.

Herrn Professor M a r t i n .

Betr.: VII. Anfahrversuch mit rd. 25 % der Normalbelastung und Erhöhung der Belastung auf die Normallast nach Absättigung des Kontaktes.

Ofen 10 - 4 m - Mannesmann-Doppelrohrföfen - enthält Normal - Mischkontakt 2 - 3 mm. Er wurde mit Sygas I. Stufe mit einer Belastung von rund 25 % der Normallast unter einem Gasdruck von 7 atü bei 120 °C angefahren und dann in der Temperatur, wie aus beiliegendem Kurvenblatt D.V.A. Nr. 71 ersichtlich, weiter vorsichtig erhöht, bis nach 15 Betriebsstunden 464 °C - eine Kontraktion von etwa 60 % erreicht war. Bis zur 45. Betriebsstunde mußte dann die Temperatur noch um 2 °C auf 166,5 °C erhöht werden, um eine Kontraktion von 60 % im Ofen zu erhalten. Mit dieser Temperatur lief dann der Ofen 235 Betriebsstunden gleichmäßig, wobei er folgende Aufarbeitung zeigte:

<u>Betriebsstunden 0 - 235</u>	
Kontraktion nach N ₂	= 6,1 %
CO - Umsatz	= 75,5 %
CH ₄ + C _m H _n bez. auf CO-Umsatz	= 6,1 %
CO ₂ " " " "	= 1,9 %
CO - Verflüssigungsgrad	= 92 %

Der erzielte hohe Verfl.-Grad von 92 % ist einmal aus der geringen Belastung des Ofens und aus der Frische des Kontaktes zu erklären; denn selbst unter Normalbelastung zeigt jeder Ofen in seinen ersten Betriebstagen zunächst eine geringe Vergasung, die aber dann mit stärkerer Absättigung des Kontaktes immer größer wird, um dann einen hinreichenden konstanten Wert zu behalten.

Die Untersuchung des in den ersten Tagen anfallenden Produktes zeigte einen ungewöhnlich hohen Anteil an Olefinen, der aber auch dann bald abfiel.

Betr.-Stdn.	- 200 °C	200 - 320 °C
117	51	46
141	45	44
165	37	31
189	29	-
212	27	-
235	32	-

Auch diese Daten liegen wieder ganz in der ^{großen} Ordnung der früheren Werte, die beim Anfahren eines Ofens mit normaler Belastung gefunden wurden.

Interessant erscheint auch hier wieder die Tatsache, daß bei steigender Absättigung des Kontaktes der Olefingehalt abnimmt.

Nach 235 Betriebsstunden, d.h. nach Absättigung des Kontaktes wurde dann die Belastung stufenweise auf die Normalbelastung erhöht. Diese Belastungssteigerung machte eine Temperaturerhöhung von 166,5 °C auf 188 °C notwendig, um etwa den gleichen CO-Umsatz wie beim ersten Versuchsabschnitt zu erreichen. Sofort stieg dann aber auch die Methan-Bildung stark an, um dann aber bald einen, der Belastung und Temperatur entsprechenden Wert anzunehmen.

In der Zeit der Normalbelastung zeigte dann der Ofen im Mittel folgende Aufarbeitung:

Betriebsstunden 235 - 476

Temperatur 188 - 189 °C

Kontraktion nach N ₂	=	57,5 %
CO - Umsatz	=	73,5 %
CH ₄ + C _m H _n bez.auf CO-Umsatz	=	18,5 %
CO ₂ " " " "	=	5,5 %
CO - Verflüssigungsgrad	=	76 %

Aus den beiden Versuchsperioden (Anlage D.V.A. Nr. 72 und D.V.A. Nr. 73) erkennt man wieder eindeutig den Unterschied im Verflüssigungsgrad bei verschiedener Belastung bei hinreichend gleichem CO-Umsatz, wenn auch, wie oben erwähnt, die Vergasung in den ersten Tagen des Anfahrens ohnehin geringer ist :

	<u>1.</u>	<u>2.</u>
Belastung in Nm ³ /Norm.-Vol	0,27	1,03
CO - Umsatz	75,5 %	73,5 %
CO-Verflüssigungsgrad	92 %	76 %

Ergebnis des Versuches:

1. Das nach 190 Betriebsstunden durchbrechende Paraffin war weiß, womit eine Bedingung des Anfahrens erfüllt war.
2. Das Anfahren mit 1/4 der Normalbelastung war eine Sicherung des Ofens in seiner Wärmeleistung auf das Vierfache, wodurch eine Überhitzung und somit starke Vergasung ausgeschlossen wurde.
3. Der ausgebrauchte Kontakt zeigte somit auch keine Kohlenstoffabscheidung.

Ddr.: A.,
Hg.,
F.,
No.

Druckversuchsanlage		Produktionsbericht vom 3. - 12. 8. 1940.										
Ofen-Nr. 10	Betriebsstunden 0 - 235											
Füllung: 7	Gasdruck: 7 atü											
Co-F. Inhalt: 82 kg	Temperatur: 6,5 atü 166,5 °C											
Sy-W-Gas: - Nm ³	Restgas: - Nm ³											
" " " " " "	" " " " " "											
" " " " " "	Kreislaufgas: - Nm ³											
" " " " " "	Kreislauf: -											
Belastung: 0,32 Nm ³ /kg,h	0,27 Nm ³ /Norm.-Vol., h											
Analysen:	CO ₂	C _m H _n	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	C-Z	N ₂ -F	Litergewicht		
Sygas	14,0	-	0,1	27,2	53,2	0,4	5,1	-	5,00			
Restgas	36,9	0,4	0,1	18,2	29,7	2,8	12,9	1,00	12,8			
Gesamt-Inerte (Idealgas)	20,2	%										
H ₂ : CO im Sygas	1,96	%										
H ₂ : CO im Restgas	1,63	%										
Verbrauch von H ₂ : CO	2,07	%										
Kontraktion nach Menge	-	%										
" " " N ₂	61	%										
" " " CO ₂	62	%										
Durchschnittliche Kontraktion	61	%										
umgesetzt	75,5	%CO	78,2	%H ₂	76,7	%CO+H ₂						
verflüssigt	69,5											
Verfl.-Grad A	92,0											
" " P	-											
CH ₄ + C _m H _n	6,1	CO	1,9	bezogen auf CO-Umsatz								
Produkte						Gesamtprodukt						
Paraffingatsch	kg					SB	°C					
Cl-Kondensat	"					- 100°	%					
A.-K. Benzin	"					- 200°	%					
Flüssige Prod.	"	100%				- 320°	%					
Sywasser	kg =	X flüss. Produkte				Olefine	Vol. %					
						- 200°	; 200 - 320°					
Ausbeute												
Flüssige Prod.	g/Nm ³ Sygas	g/Nm ³ Nutzgas	g/Nm ³ Idealgas									
Gasol	"	"	"									
Gesamt-Produkt	"	"	"									
Sywasser	"	"	"									
Bemerkungen:												
DVA 72												
I. Versuchsperiode zum 7. Anfahrversuch mit Ofen 10.												

Druckversuchsanlage		Produktionsbericht vom 13.- 22. 4. 194									
Ofen-Nr. 10	Betriebsstunden 236 - 475										
Füllung: 7	Gasdruck 7 atü										
Co-FE Inhalt 82 kg	Temperatur 11,3 atü 188,5 °C										
Sy-W-Gas - Nm ³	Restgas - Nm ³										
" - " " "	" - Nm ³ /h										
" 98 Nm ³ /h	Kreislaufgas - Nm ³										
" - " " "	Kreislauf -										
Belastung 1,2 Nm ³ /kg,h		" 1,02 Nm ³ /Norm.-Vol., h									
Analysen:	CO ₂	C _m H _n	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	C-Z	N ₂ -F	Litergewicht	
Sygas	14,0	-	0,1	27,2	53,3	0,4	5,0	-	4,85	-	
Restgas	35,5	0,2	0,1	17,9	26,0	8,8	11,5	1,00	11,4	-	
Gesamt-Inerte (Idealgas) 19,4 (20,0)		Kontraktion nach Menge - %									
H ₂ , CO im Sygas 1,96		" " N ₂ 57,5 %									
H ₂ , CO im Restgas 1,45		" " CO ₂ 60,6 %									
Verbrauch von H ₂ , CO 2,16		Durchschnittliche Kontraktion 57,5 %									
umgesetzt	^{o/o} CO 72,1/73,5		^{o/o} H ₂ 79,3				^{o/o} CO+H ₂ 77				
verflüssigt	54,8/55,8										
Verfl.-Grad A	76										
" " P	-										
CH ₄ + C _m H _n 18,5	CO ₂ 5,5		bezogen auf CO-Umsatz								
Produkte						Gesamtprodukt					
Paraffingatsch	- kg					SB - °C					
Ol-Kondensat	- " "					- 100° %					
A.-K. Benzin	- " "					- 200° %					
Flüssige Prod.	- " "					- 320° %					
Sywasser	kg = " " X flüss. Produkte					Olefine Vol. %					
						- 200° ; 200-320°					
Ausbeute											
Flüssige Prod.	- g/Nm ³ Sygas				- g Nm ³ Nutzgas			- g/Nm ³ Idealgas			
Gasol	- " " "				- " " "			- " " "			
Gesamt-Produkt	- " " "				- " " "			- " " "			
Sywasser	- " " "				- " " "			- " " "			
Bemerkungen:											
DVA Nr. 73											
II. Versuchsbericht zum 7. Anfahrversuch mit Ofen 10.											

DVA
71

Offen 10, 7. Aufschmelzzeit mit ~ 25% der Normalbelastung

% Kraft

60

50

40

30

20

10

170

165

150

145

130

120

110

100

90

80

70

60

20

15

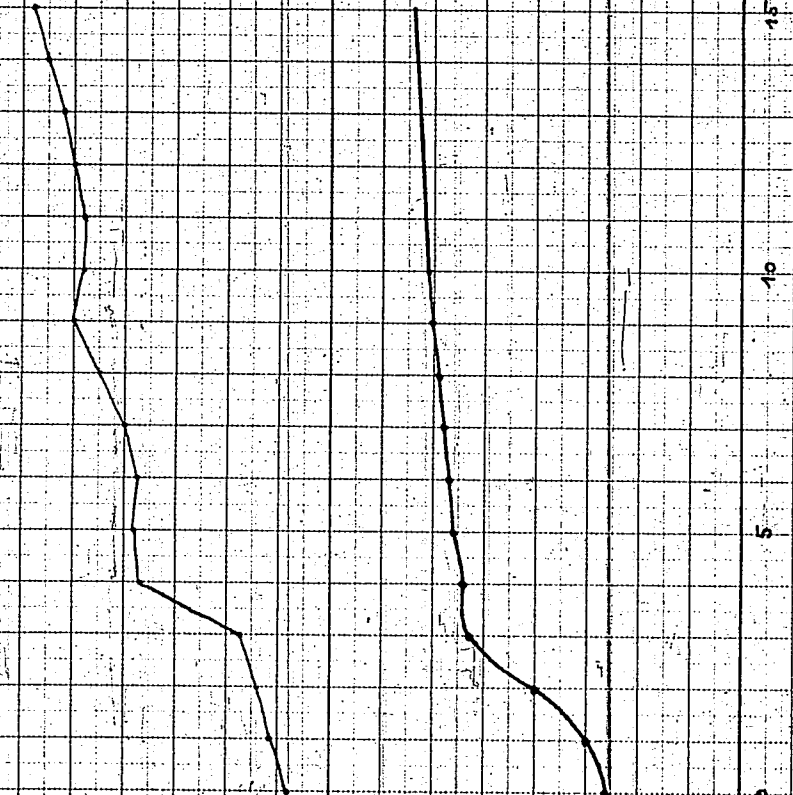
10

5

0

Behr.-skunde

24.6.40 Jg.



Notoz zum Versuchsbericht vom 21. Juni 1940:VII. Anfahrversuch in Ofen 10.

Der hohe Verflüssigungsgrad in dem ersten Versuchsabschnitt erklärt sich, abgesehen von den bekannten Anfahr-anomalitäten, in erster Linie aus der innegehaltenen niedrigen Versuchstemperatur (166,5°), vergl. die entsprechenden Versuche in Ofen 5 mit reduzierter Belastung (Aufarbeitung) bei gleichbleibender Temperatur.

gez. B a h r .

903

Herrn Professor Hartin.

Betr.: V. Anfahrversuch bei 178° mit rd. 25 % der Normalbelastung und Erhöhung der Belastung auf die Normallast nach 37 Betriebsstunden.

In der Reihe der Anfahrversuche wurde in Ofen 10 (4 m Mannesmann-Doppelrohrföfen) mit einem normalen Kobalt-Mischkontakt 2 - 3 mm die Einwirkung der Belastungserhöhung auf CO-Verflüssigungsgrad und CO-Umsatz und Charakter der flüssigen Produkte untersucht.

Der Ofen wurde in 6 Stunden von 120° auf 178° gefahren, wobei die Belastung rd. 25 % der Normallast war. Hierbei zeigte sich, wie aus beiliegendem Kurvenblatt D.V.A.Nr. 68 ersichtlich, daß nach 19 Betriebsstunden bei einer Kontraktion von 61 % der CO-Umsatz 99 % und der CO-Verflüssigungsgrad, im Gegensatz zum IV. Anfahrversuch nach 15 Betriebsstunden 0 %, schon 39 % betrug. Dieser verhältnismäßig hohe Verflüssigungsgrad im Anfang für die Art dieses Anfahrens ist ohne Zweifel aus der um 6° C niedriger liegenden Betriebstemperatur als beim letzten Anfahrversuch - 184° - zu erklären.

Im weiteren Verlauf des Versuches stieg dann der CO-Verflüssigungsgrad bis zur 37. Betriebsstunde auf 46 %. Dann erfolgte die Erhöhung der Belastung auf die Normallast, wobei die Kontraktion und der CO-Umsatz abfielen, immerhin aber für die niedrige Versuchstemperatur von 178° nach 43 Betriebsstunden noch hoch waren:

Kontraktion	56 %
CO-Umsatz	86 %

Während nun bei weiterem Betrieb die Kontraktion und der CO-Umsatz immer weiter abfielen, stieg der CO-Verflüssigungsgrad bis auf 84 % langsam an, sodaß

nach

nach rd. 100 Betriebsstunden eine der niedrigen Betriebs-
temperatur entsprechende Aufarbeitung erzielt wurde:

Kontraktion	37 %
CO-Umsatz	47 %
CO-Verfl.-Grad	83 %

Mit dieser Aufarbeitung lief dann der Ofen hinreichend
gleichmäßig bis zur 258. Betriebsstunde, ohne im CO-Umsatz
weiter abzufallen.

Dann wurde zur Steigerung des CO-Umsatzes die Tempe-
ratur von 178° auf 184° C erhöht, wobei aber Kontraktion
und CO-Umsatz nur schwach anstiegen:

Kontraktion	40 %
CO-Umsatz	50 %

Hier blieb der CO-Verflüssigungsgrad zunächst noch
unverändert bei 83 %. Bei weiterer Temperaturerhöhung von
184 auf 194° C stieg die Kontraktion nur um 4 % auf 44, der
CO-Umsatz bis 63 %, der CO-Verfl.-Grad fiel jedoch hierbei
bis auf 62 % ab, eine Folge der starken Temperaturerhöhung
in den letzten 48 Stunden um 16°.

Das nach rd. 170 Betriebsstunden zunächst schwach
durchbrechende Paraffin war weiß und frei von Kontakt.

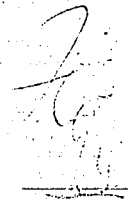
Nach 306 Betriebsstunden wurde der Versuch abgebrochen
und der Kontakt zur Entparaffinierung über 92 Stunden bei
191° C mit rd. 37 m³ H₂/Std. behandelt, wobei der Ofen
einen ungewöhnlich hohen Widerstand (0,95 - 0,60 atü) aufwies.

Nach der Entleerung des Ofens durch Klopfen mit Blei-
hämmern, wodurch der Ofen bis auf einen Rest von 4,5 % ent-
leert wurde, zeigte sich bei Abheben des oberen Ofendeckels,
daß sämtliche Rohre noch Kontaktreste enthielten, die Kohlen-
stoffabscheidung aufwiesen und eine Tiefe von etwa 15 - 20 cm
hatten.

Diese Kohlenstoffabscheidung wird wahrscheinlich in
dem Augenblick aufgetreten sein, als nach 37 Stdn. bei 178°

die

die Belastung von 25 % auf 100 % erhöht wurde. Denn hier wurde der Kontakt durch die so plötzlich starke Belastung des Ofens zunächst in der oberen Schicht zur höheren Leistung gezwungen, wodurch wahrscheinlich Überhitzung auftrat und somit Kohlenstoffabscheidung herbeiführte.



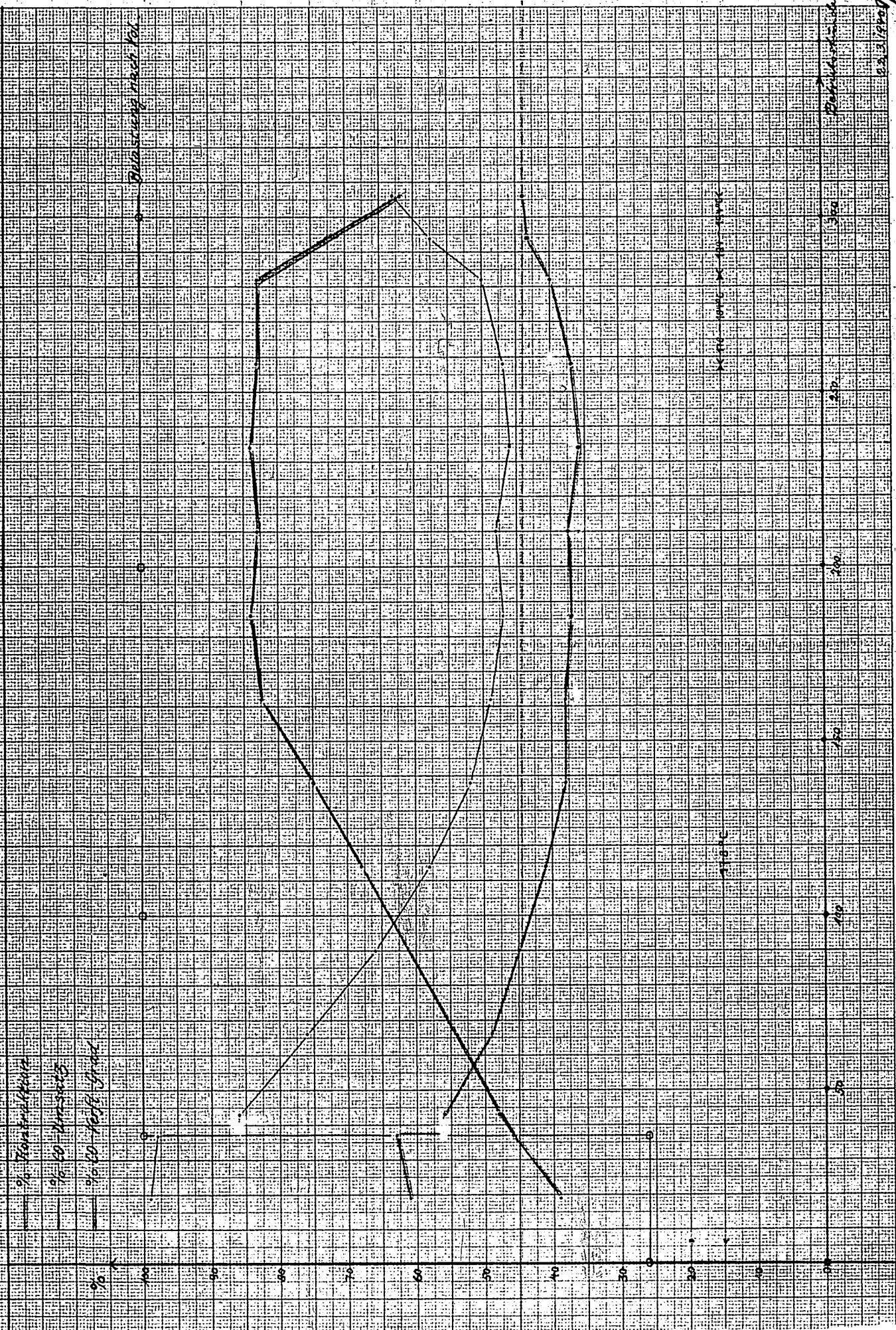
Ddr.: A.,
F.,
Hg.,
Ne.

DNA Nr. 65 Ofen 10

5. Probenpreis bei 1000 Grad und 500 Grad auf die Normalzeit nach 100 Grad

5. Probenpreis bei 1000 Grad und 500 Grad auf die Normalzeit nach 100 Grad

— % Kontraktion
 — % 50 Minuten
 — % 100 Minuten



23.3.1969

Druckversuchsanlage.

907

Herrn Professor Martin.

Betr.: IV. Anfahrversuch mit Sygas in 1. Stufe bei geringer Belastung und schneller Steigerung der Temperatur.

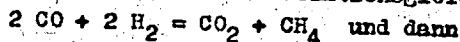
In Ofen 10 (4 m - Mannesmann- Doppelrohröfen) wurde mit einem Kobalt-Mischkontakt 2 - 3 mm der Versuch unternommen, bei geringer Beaufschlagung in kurzer Zeit auf die mittlere Reaktionstemperatur von 184° C zu fahren, bei der in früheren Versuchen mit normaler Belastung über längere Zeit eine Kontraktion von rd. 60 % und damit ein CO-Umsatz von rd. 75 % erzielt wurde. Die Ofenbelastung betrug bei diesem Versuch nur 25 % der Normallast. Hierbei wurden dann Reaktionsverlauf, Sättigung des Kontaktes und Charakter der flüssigen Produkte laufend untersucht.

Die beiliegende Kurve DVA Nr. 63 zeigt die Steigerung der Temperatur in den ersten 8 Stunden des Versuches bis zu 184° C, wobei sodann der Ofen im weiteren Verlauf konstant gehalten wurde.

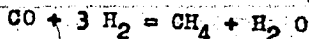
Aus den vorliegenden Gasanalysen kann man sagen, daß bis zu 176° C (nach 5-stündigem Betrieb) der Reaktionsverlauf planmäßig, d.h. entsprechend früheren Anfahrversuchen, verlief:

Kontraktion: 72 % ,
CO - Umsatz: 93 % , CO - Verfl.-Grad = 89 % ,
CH₄ + C_mH_n bez. auf CO - Umsatz = 11 % .

Bei weiterer Steigerung der Temperatur bis 184° C ging dann die Kontraktion auf 51 % zurück, der CO-Umsatz stieg jedoch weiter bis auf 100 %, der Verflüssigungsgrad war dabei analytisch 0 %, d.h. sämtliches CO wurde zu CH₄ = 72 % und CO₂ = 28 % umgesetzt. Aus den Analysen läßt sich feststellen, daß während dieser Zeit einmal rd. 60 % des CO über die Reaktionsgleichung



der Rest von 40 % nach der Reaktionsgleichung



aufgearbeitet wurden.

Einige C - Abscheidung läßt sich auch hier analytisch nicht nachweisen.

Der weitere Reaktionsverlauf ist aus dem beiliegenden Kurvenblatt DVA Nr. 62 ersichtlich:

Nach rd. 130 Betr.-Stunden erreichte der Ofen wieder 70 % Kontraktion, der CO-Verflüssigungsgrad stieg bis auf 75 %, und die Vergasung war damit bis auf 25 % (15 % CH_4 und 10 % CO_2) vom umgesetzten CO zurückgegangen. Bei dieser Aufarbeitung lief sodann der Ofen bis zur 177. Betr.-Stunde, d.h. weitere 47 Stunden hinreichend gleichmäßig bezüglich Kontraktion und CO - Verfl.-Grad. Der CO - Umsatz war bis zu dieser Zeit bis auf 95 % zurückgegangen.

Dann wurde die Belastung auf die Normallast heraufgesetzt, wobei die Kontraktion bis auf 55 % und der CO - Umsatz bis auf 72 % abfiel, der CO-Verflüssigungsgrad blieb hierbei jedoch der gleiche mit etwa 75 % im Durchschnitt. In dieser Richtung arbeitete der Ofen dann noch weitere 130 Betriebsstunden hinreichend gleichmäßig bis zum planmäßigen Versuchsende (307 Betr.-Stdn.)

Nach etwa 250 Betr.-Stunden - 11 7/2 Tagen - erfolgte der Paraffindurchbruch, d.h. die Sättigung des Kontaktes war somit abgeschlossen.

Dieses Paraffin war weiß und frei von Kontakt.

Bis zur Aufsättigung wurde der Kontakt mit rd. 12500 Nm³ Syngas beschickt. Bei der normalen Fahrweise war früher die gleiche Gasmenge erforderlich, um bei entsprechender Aufarbeitung den Sättigungspunkt zu erreichen.

Bei Versuchsende wurde der Ofen zur Entparaffinierung über 67 Stunden mit rd. 40 m³ H_2 N_2 /h bei rd. 170 ° C behandelt, wobei 177 kg flüssige Produkte + 140 kg CH_4 = 317 kg ausgetragen wurden. Die Untersuchung der Paraffinrestbelastung ergab im ausgebrauchten Kontakt 24 % bezogen auf den eingefüllten reduzierten Frischkontakt, sodaß die Gesamt - Paraffinbelastung

rd. 140 %

bez. auf den reduzierten Frischkontakt betrug.

Die Entleerung des Ofens wurde in etwa 1 Stunde durchgeführt. Der ausgebrauchte Kontakt ließ keinerlei C - Abscheidung erkennen.

Zusammenfassung:

Bei Anfahren eines Ofens mit Sygas 1. Stufe unter Belastung mit etwa 25 % der Normallast bei 7 atü Gasdruck in 8 Stunden bis auf 184° C wurde ein 100 %iger CO-Umsatz erzielt, wobei die Kontraktion zunächst nur 51 % betrug und alles CO vergast wurde (CH₄ = 72 % + CO₂ = 28 %). Im Verlauf des Versuches stieg die Kontraktion bei gleichbleibender Belastung (rd. 25 % der Normallast) und Temperatur (184° C) bis auf 70 %, der CO-Umsatz fiel auf 95 % und der CO-Verflüssigungsgrad stieg bis auf 75 %, sodaß die Vergasung hierbei 25 % vom ungesetzten CO betrug. (15 % CH₄ + 10 % CO₂).

Nach Erhöhung der Belastung auf die Normallast fiel die Kontraktion auf 55 % und der CO-Umsatz auf 72 %, der Verflüssigungsgrad jedoch blieb mit rd. 75 % konstant, wobei der Ofen dann noch einige Tage gleichmäßig arbeitete.

Das ausgetragene Paraffin war weiß und frei von Kontakt.

Der Versuch hat also ergeben, daß ein anfänglich nur vergasender Ofen ohne Änderung der Versuchsbedingungen sich allmählich auf eine normale Verflüssigung einstellt.

Ba.

Ddr.: A.,
F.,
Hg.,
Ne.

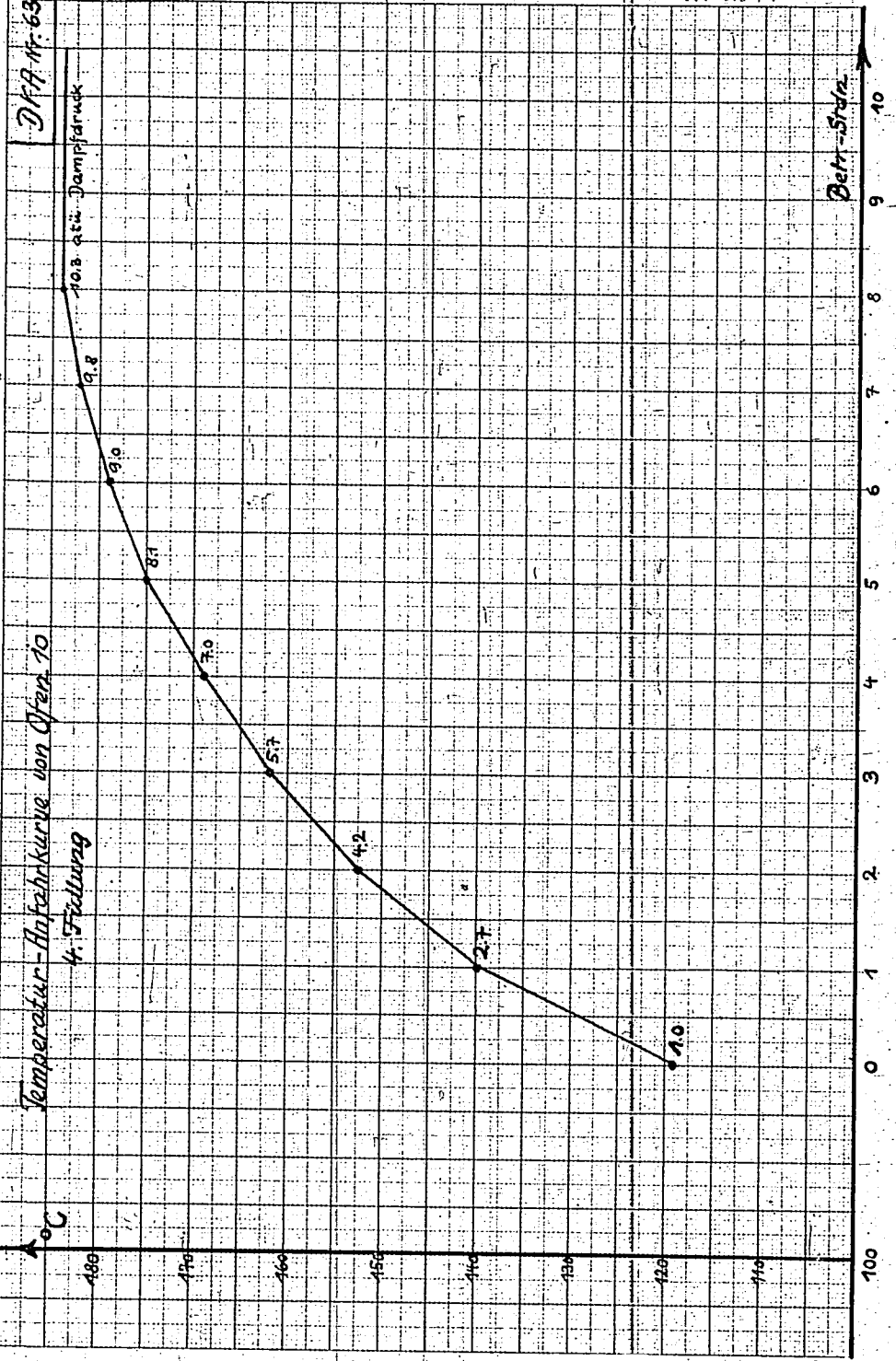
D.H.H.	CO-Aufarbeitung bei Aufnahme eines Ovens mit			Reakt-Kinetikstapel 2-3 km							
	Zeit	Reakt. Anzahl	Reaktionsgrad %/Mod	Temp. °C	% Reaktionsgrad m. 15 in Menge	% CO-Menge	Reaktionsgrad % auf 200-temperatur	Reaktionsgrad % auf 200-temperatur	Reaktionsgrad % auf 200-temperatur	Reaktionsgrad % auf 200-temperatur	Reaktionsgrad % auf 200-temperatur
Nr. 64											
Datum 1940											
29.I.	16	2	0.26	162	30.3	39.7	54.7	15.3	0.0	15.5	Temp. steigend
"	18	4	0.34	155	72.2	93.1	89.0	11.0	0.0	11.0	D.P. Nr. 63
"	24	10	0.25	164	51	100	60	7.3	2.7	100.0	
30.I.	3	15	0.26	164	51	100	0.0	7.2	2.8	100.0	
30.I.	8-8	33	0.26	184	55	100	13.0	6.0	2.7	87.0	
31.I.	8-8	58	0.26	184	63.5	100	36.0	46.5	17.5	64.0	
12. II.	8-8	82	0.26	184	62.4	100	40	40	20	60.0	Reaktion
23. II.	8-8	106	0.25	184	67.0	96.3	63	25	12	37.0	Temp. sinken
34. II.	8-8	129	0.26	184	69.7	96.9	75	15	10	25.0	Konstant
45. II.	8-8	153	0.26	184	70.6	95.2	74	15	7	22.0	
56. II.	8-8	177	0.23	184	66.7	95	76	13	11	24.0	
67. II.	16-8	198	1.05	184	54.0	72	73	19	8	27.0	
78. II.	8-5	219	1.04	184	58.0	74	81.5	15.2	3.2	18.5	Nominal
12/14. II.	16-8	235	1.01	184	50.2	63.6	78.7	17.7	5.6	21.3	Reaktion
13/14. II.	8-8	259	1.09	184	52.5	71.1	72.8	18.1	9.1	27.2	

21. II. 1940

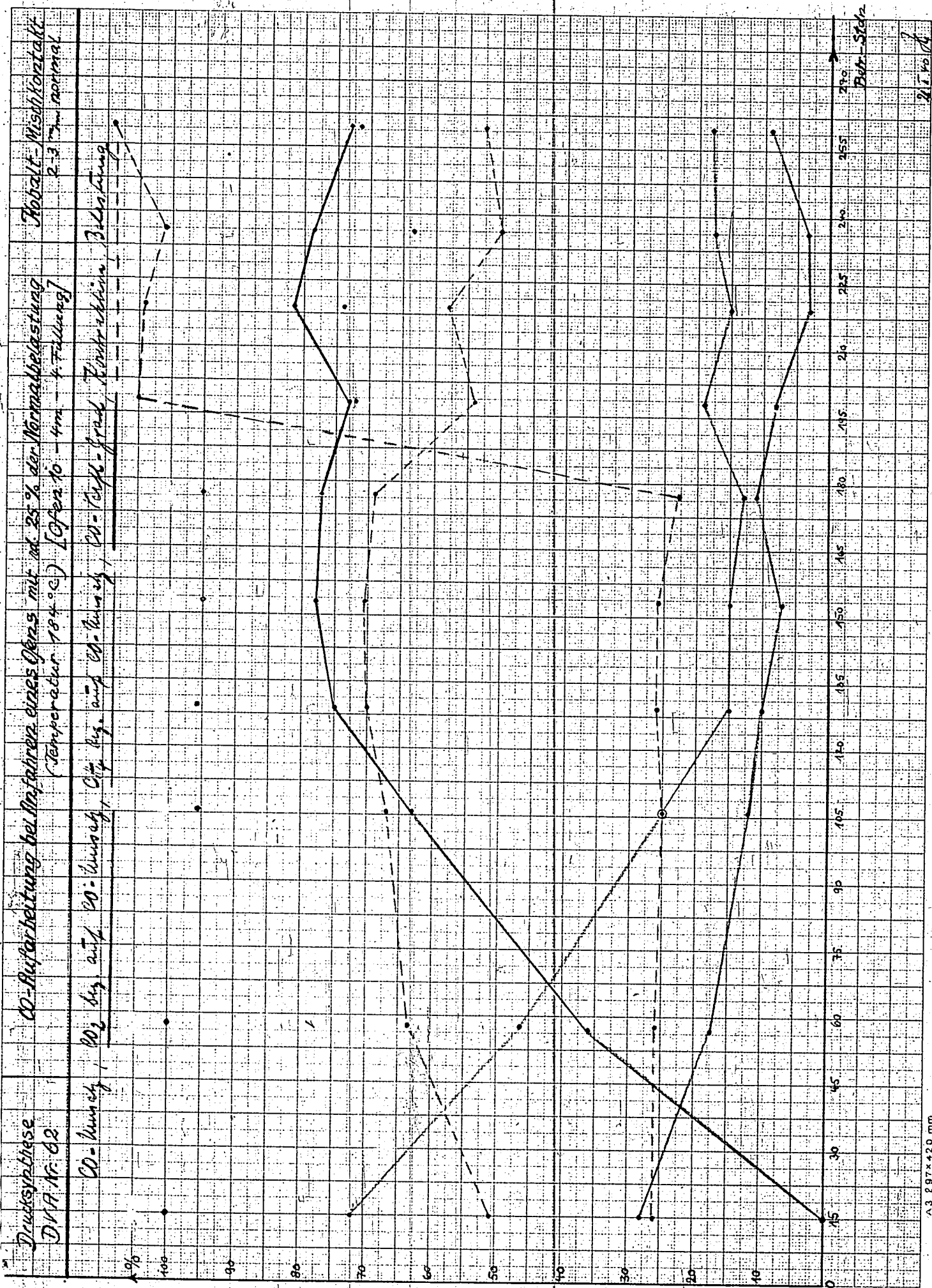
DFA Nr. 63

10.8 at. Dampfdruck

Temperatur-Aufheizkurve von Ofen 10
4. Füllung



Betriebszeit



*Druckerei in Mühlengasse
Oberhausen-Höfen*

Obh.-Höfen, den 22. Februar 1940

RE. Abt. DVA. Ba/HG. -

Druckversuchsanlage.

900

Herrn Professor Martini.

Betr.: Anfahrversuch in Ofen 10.

In der Anlage überreiche ich den noch ausstehenden Bericht über den im November 1939 durchgeführten ersten Anfahrversuch im Langrohrfen 10.

Ddr.: A.,
F.,
HG.,
Ne.

Bohr

Druckversuchsanlage.

I. Anfahrversuch in Ofen 10 der Druckversuchsanlage.

Ofen 10 ist ein Mannesmann-Doppelrohrföfen von 4 m Länge mit einer Normalgasbeaufschlagung von 100 m³/Std.

Bei dem im Folgenden beschriebenen Anfahrversuch war die Aufgabe gestellt,

- 1.) den Ofen in dem Tempo anzufahren, in dem die Großöfen der Ruhrbenzin in Betrieb genommen werden,
- 2.) es sollten hierbei ins Einzelne gehende Beobachtungen gemacht werden über die während der Anfahrperiode entstehenden Produkte und über die Erscheinung des Kobaltaustragens aus dem Kontaktofen.

Zu diesem Zweck befand sich im unteren Ofendeckel ein Probenahmeventil, durch das die bereits im Ofen kondensierenden Produkte unmittelbar entnommen werden konnten. Der verwendete Kontakt war ein Kobalt-Mischkontakt der Katorfabrik, 2 - 3 mm Korn.

1. Beobachtungen während der Anfahrperiode.

Nach 13 Stunden hatte der Ofen 164° erreicht, die Stickstoffkontraktion betrug 11 %. Flüssige Produkte wurden aus dem Ofen noch nicht ausgetragen. Das Reaktionsgas hatte anfänglich einen starken Ammoniakgeruch.

Nach der 14. Stunde (Temperatur 165°, Kontraktion 11 %) wurde aus dem Ofen in geringer Menge ein klares gelbes, zunächst wasserfreies Öl abgezogen. Im weiteren Verlauf zeigte der Ofen folgendes Verhalten:

Stdn.	Temp.	N ₂ Kontraktion	Produkt
18	167,0	25,1	Öl
24	170,0	27,0	Öl u. Wasser
30	173,0	32,8	" " "
37	175,5	35,3	" " "
52	175,5	44,3	" " "
61	175,5	44,0	" " " mit einer Staubhaut
73	176,0	43,8	Öl u. Wasser mit einer Staubhaut
82	178,0	(39,0)	Öl mit leichter Paraffinausflockung
88	179,5	49,5	Öl mit leichter Paraffinausflockung
91	179,8	47,5	schwarzes Paraff. u. schwach rosa gefärbtes Wasser

Std.	Temp.	H ₂ Kontr.	Produkt
102	183,0	58,2	schwarzes Paraff. u. schwach rosa gefärbtes Wasser
117	184,4	55,9	" " "
137	184,4	55,9	" " "
142	184,4	60,6	grau-schwarzes, wasserhaltiges Paraffin
152	184,4	"	grau-weißes, wasserhalt. Paraff
157	184,4	"	schwach rosa-weißes, wasserhaltiges Paraffin
175	184,4	"	weißes Paraffin

und so weiter fort. Das Paraffin blieb von nun an in der Hauptmasse rein weiß, doch fanden sich anfänglich von Zeit zu Zeit noch schwarze Streifen darin (vielleicht dadurch bedingt, daß irgend ein Rohr des Ofens der Gasreaktion noch nachfolgte).

Der Paraffindurchbruch erfolgte also nach der 91. Betriebsstunde. Das anfänglich tief schwarze Paraffin hellte sich innerhalb 51 Stunden zu einem grauen und innerhalb insgesamt 66 Stunden zu einem weißen Produkt auf. Diese farbliche Veränderung des Paraffins kommt in seinem Aschegehalt zum Ausdruck.

Std.	Farbe	Glührückst. Gew. %
94	schwarz	1,15
102	"	3,34
117	"	3,3
132	"	1,5
142	grau	0,85
175	weiß	0,07
360	"	0,0

Bemerkenswert ist, daß das durchbrechende Paraffin unmittelbar den hohen Stockpunkt von 82/83° aufwies, der sich im Laufe des Versuches unbedeutlich noch auf 85/86° erhöhte. Darnach der 394. Stunde unmittelbar aus dem Ofen entnommene Paraffinprobe zeigte folgendes Siedeverhalten:

Siedebeginn	165°	
bis	320°	19,4 Gew. %
320 - 460°		44,3 " "
460 - 600°		27,4 " "

Die im Ofen während der Anfahrperiode kondensierenden Produkte wurden gesammelt und analytisch untersucht. Es ergab sich folgendes Bild:

Öle der 18. - 28. Stunde.

d ₂₀	Schwefelsäurelösliches Vol. %	N.Z.	V.Z.	Acetyl-Z.
0,780	32,4	Spuren	0,38	39,4
% C	H	Rest		
83,53	14,46	2,01		

Öle der 49. - 61. Stunde.

d ₂₀	Schwefelsäurelösliches Vol. %	N.Z.	V.Z.	Acetyl-Z.
0,791	52,5	0,01	0,6	96,0
% C	H	Rest		
81,60	15,20	3,20		

Öle der 73. - 85. Stunde.

d ₂₀	Schwefelsäurelösliches Vol. %	N.Z.	V.Z.	Acetyl-Z.
0,779	31,2	2,84	3,40	45,8
% C	H	Rest		
83,58	14,58	1,84		

Es ergibt sich also die interessante Tatsache, daß primär aus dem Ofen (trotz ihres Sauerstoffgehaltes) praktisch Neutralöle erhalten werden, und daß der Durchbruch der im Öl gelösten Säuren und Ester erst einige Stunden vor dem Paraffindurchbruch erfolgt. Zu den erhaltenen Ölen ist weiterhin zu bemerken, daß vor allem die bei niedrigerer Temperatur entstandenen einen deutlichen Geruch nach Sauerstoffverbindungen (Aldehyden und Ketonen?) aufwiesen.

Im Gegensatz zum Öl zeigte das sich im Ofen kondensierende Wasser von Anfang an saure Reaktion. Die niedermolekularen, wasserlöslichen Säuren bildeten sich also bereits von vornherein bzw. wurden sie nicht im Ofen zurückgehalten.

Das Reaktionswasser enthielt übrigens neben Eisen über lange Zeit hinweg noch Kobalt, auch dann noch, als schon ein weißes Paraffin ausgetragen wurde.

Betr.-Std.	d ₂₀	N.Z.	V.Z.	mg/Liter	
				Co.	Fe.
49. - 61.	0,999	1,23	1,33	24	12
73. - 75.	1,000	2,87	---	52	29
252. - 288.	---	---	---	32	53
514. - 537.	---	---	---	0	1,020 g

2. Ausbeute und Ergebnisse des Versuchs-Langrohröfens.

Nachdem der Ofen auf die vorgeschriebene Weise angefahren worden war, wurde er zwecks Feststellung der Ausbeute bis zur 562. Stunde betrieben und dann planmäßig abgesetzt. Die hierbei erzielten Durchschnittsergebnisse sind in dem anliegenden Produktionsblatt und der Zeichnung Nr. 62 zusammengestellt. Der Ofen fuhr hierbei 425 Stunden durch, ohne daß die Temperatur erhöht zu werden brauchte, wobei die Aufarbeitung sich anfangs noch von selbst erhöhte. Die erzielte Ausbeute betrug bei 80 %iger Aufarbeitung des Kohlenoxyds 127 g/m³ Nutzgas. Der Langrohröfen erzielte also keine geringeren Ausbeuten, als die früher untersuchten Kurzrohröfen.

3. Der vorliegende Versuch gab verschiedene Hinweise auf die Ursachen des Kobaltaustragens aus dem Ofen. Es wird hierüber gesondert berichtet werden.

Rock

Ddr.: A.,

F.,

Hg.,

Ne.

Produktionsbericht

vom **11.11. - 29.11. 1938**

Druck-Versuchsanlage.

Ofen-Nr. **10** Stufe **1** Betriebsstunden **115 - 562** Gasdruck **7,18** atü
 Durchgesetztes Sygas **---** Nm³ Dampfdruck **10,3** atü, Ofentemp. **184,4** °C
 Restgas **---** Nm³
102,2 Nm³/h **36,1** Nm³/h
 Co-Inhalt **82,2** kg
 Belastung **1,24** Nm³/kg Co, h **1,07** Nm³/Norm.-Vol., h

Analysen	CO ₂	C _m H _n	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	C-Zahl	N ₂ Feinbest.	Litergew.
Sygas	14,7	-	0,0	27,0	53,6	0,3	4,3	---	4,3	---
Restgas	42,8	0,2	0,0	15,1	19,7	10,2	12,0	1,06	11,6	---

H₂: CO im Sygas **1,985** Gesamt-Inerte (Idealgas) **19,7 (19,9)** %
 H₂: CO „ Restgas **1,305**
 Verbrauch von H₂: CO **2,16** Durchschn. Kontraktion **63,8** %
 Kontraktion nach Menge **64,7** %
 „ „ CO₂ **65,7** %
 „ „ Feinbest. N₂ **62,9** %

	v. einges.	v. nutz.		v. einges.	v. nutz.	
CO umgesetzt	79,6 %	80,3	CO verflüssigt	Analyse 62,9 %	63,4	Verflüssigungsgrad Analyse 79,0 %
				Produkt 61,0 %	61,5	Produkt 76,6 %
CO + H ₂ umgesetzt	84,4		CH ₄ + C _m H _n bez. auf CO-Umsatz	17,3		
			CO ₂	3,7		

Produkte

Paraffin **---** kg/l **---** kg
 Öl-Kondensat **---** „ „
 A.-K. Benzin **---** „ „
 Fl. Produkte **---** „ **254,5** „ **100,0** %
 Gasol **---** m³ **---** kg/Nm³
 Ges. Produkt **---** „
 Sywasser **411** kg = **1,615** X flüss. Produkte = **165** g Nm³ Sygas
 „ Säurezahl **---** mg/l **berechn. 173**

Ges. Produkt S.B. „C, bis 100° C Vol. % bis 200° C Vol. % bis 320° C Vol. %
 Olefine Vol. %: „ bis 200° C „ 200-320° C „

Ausbeute

Fl. Produkte **102,2** g/Nm³ Sygas **127,5** g/Nm³ Idealgas **127,2** g/Nm³ Nutzgas
~~ges. berechn.~~ **107,2** **134,0** **133,2**
 Verlust **5,0** „ „ „ „

Bemerkungen: **Durchschnittsergebnis des 1. Anfahrversuches in Ofen 10 (Langrohröfen).**

Druckversuchsanlage
D.V.A. Nr. 62

Ofen 10 (A-Füllung) Anfahrversuch mit Kobalt-Mischkatalysator 2-3^{er} /m

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25

Betriebsstunde 75

Gasdruck (mit Sygas) 70

65

Belastung l/min / Norm. Vol. h 11

10

Temperatur °C 180

170

160

Kontraktion in % 60

50

φ aus N₂ und Menge 40

Verbrauchs-Verh. 2,1

H₂ : CO 2,0

1,9

CO-Umsatz % 80

70

60

20

10

CO₂ bez auf 5

CO-Umsatz 0

CO = Verflüssigungsgrad % 90

80

70

praktisch

Praktische Ausbeute anfl. 130

Produkten 120

g/Nm³ Idealgas 110

100

Datum

017 1/11 019 014 012 015 016 017 018 019 020 021 022 023 024 025 026 027 028 029 030 031 032 033 034 035 036 037 038 039 040 041 042 043 044 045 046 047 048 049 050 051 052 053 054 055 056 057 058 059 060 061 062 063 064 065 066 067 068 069 070 071 072 073 074 075 076 077 078 079 080 081 082 083 084 085 086 087 088 089 090 091 092 093 094 095 096 097 098 099 100 101 102 103 104 105 106 107 108 109 110 111 112 113 114 115 116 117 118 119 120 121 122 123 124 125 126 127 128 129 130 131 132 133 134 135 136 137 138 139 140 141 142 143 144 145 146 147 148 149 150 151 152 153 154 155 156 157 158 159 160 161 162 163 164 165 166 167 168 169 170 171 172 173 174 175 176 177 178 179 180 181 182 183 184 185 186 187 188 189 190 191 192 193 194 195 196 197 198 199 200 201 202 203 204 205 206 207 208 209 210 211 212 213 214 215 216 217 218 219 220 221 222 223 224 225 226 227 228 229 230 231 232 233 234 235 236 237 238 239 240 241 242 243 244 245 246 247 248 249 250 251 252 253 254 255 256 257 258 259 260 261 262 263 264 265 266 267 268 269 270 271 272 273 274 275 276 277 278 279 280 281 282 283 284 285 286 287 288 289 290 291 292 293 294 295 296 297 298 299 300 301 302 303 304 305 306 307 308 309 310 311 312 313 314 315 316 317 318 319 320 321 322 323 324 325 326 327 328 329 330 331 332 333 334 335 336 337 338 339 340 341 342 343 344 345 346 347 348 349 350 351 352 353 354 355 356 357 358 359 360 361 362 363 364 365 366 367 368 369 370 371 372 373 374 375 376 377 378 379 380 381 382 383 384 385 386 387 388 389 390 391 392 393 394 395 396 397 398 399 400 401 402 403 404 405 406 407 408 409 410 411 412 413 414 415 416 417 418 419 420 421 422 423 424 425 426 427 428 429 430 431 432 433 434 435 436 437 438 439 440 441 442 443 444 445 446 447 448 449 450 451 452 453 454 455 456 457 458 459 460 461 462 463 464 465 466 467 468 469 470 471 472 473 474 475 476 477 478 479 480 481 482 483 484 485 486 487 488 489 490 491 492 493 494 495 496 497 498 499 500 501 502 503 504 505 506 507 508 509 510 511 512 513 514 515 516 517 518 519 520 521 522 523 524 525 526 527 528 529 530 531 532 533 534 535 536 537 538 539 540 541 542 543 544 545 546 547 548 549 550 551 552 553 554 555 556 557 558 559 560 561 562 563 564 565 566 567 568 569 570 571 572 573 574 575 576 577 578 579 580 581 582 583 584 585 586 587 588 589 590 591 592 593 594 595 596 597 598 599 600 601 602 603 604 605 606 607 608 609 610 611 612 613 614 615 616 617 618 619 620 621 622 623 624 625 626 627 628 629 630 631 632 633 634 635 636 637 638 639 640 641 642 643 644 645 646 647 648 649 650 651 652 653 654 655 656 657 658 659 660 661 662 663 664 665 666 667 668 669 670 671 672 673 674 675 676 677 678 679 680 681 682 683 684 685 686 687 688 689 690 691 692 693 694 695 696 697 698 699 700 701 702 703 704 705 706 707 708 709 710 711 712 713 714 715 716 717 718 719 720 721 722 723 724 725 726 727 728 729 730 731 732 733 734 735 736 737 738 739 740 741 742 743 744 745 746 747 748 749 750 751 752 753 754 755 756 757 758 759 760 761 762 763 764 765 766 767 768 769 770 771 772 773 774 775 776 777 778 779 780 781 782 783 784 785 786 787 788 789 790 791 792 793 794 795 796 797 798 799 800 801 802 803 804 805 806 807 808 809 810 811 812 813 814 815 816 817 818 819 820 821 822 823 824 825 826 827 828 829 830 831 832 833 834 835 836 837 838 839 840 841 842 843 844 845 846 847 848 849 850 851 852 853 854 855 856 857 858 859 860 861 862 863 864 865 866 867 868 869 870 871 872 873 874 875 876 877 878 879 880 881 882 883 884 885 886 887 888 889 890 891 892 893 894 895 896 897 898 899 900 901 902 903 904 905 906 907 908 909 910 911 912 913 914 915 916 917 918 919 920 921 922 923 924 925 926 927 928 929 930 931 932 933 934 935 936 937 938 939 940 941 942 943 944 945 946 947 948 949 950 951 952 953 954 955 956 957 958 959 960 961 962 963 964 965 966 967 968 969 970 971 972 973 974 975 976 977 978 979 980 981 982 983 984 985 986 987 988 989 990 991 992 993 994 995 996 997 998 999 1000

Beendigung des Versuchs.

Stillstand wegen Stromausfall bei der RB