

Hochdruckversuche  
Lt. 558.

9. Januar 1942. E1/Lc.

*Umschreibung* *12*  
Über Entparaffinierungs-Versuche von Nienhagener  
Rückstandsölen in der Versuchsanlage Lu. 538.

1) Frühere Versuche (Juni 1939).

Die Entparaffinierungs-Versuchsanlage in Ludwigshafen besitzt 3 stehende Kühlgefässe, die mit einem Rührer ausgerüstet sind. Der Inhalt dieser Gefässe ist etwa 500 Ltr., sodass bei einem Verdünnungs-Verhältnis 3 : 1 etwa 120 Ltr. Öl pro Kühler angesetzt werden können. Die Kühlung erfolgte in der Weise, dass die Gefässe, deren Füllungsgrad durch ein Lichtsignal kontrolliert werden kann, über einen Gasometer entspannt wurden. Das dort sich sammelnde Propangas wurde komprimiert und verflüssigt wieder in die Vorratsgefässe zurückgegeben. Da der Gasometer Wasserabschluss hatte, war es zweckmässig, das verflüssigte Propan zu trocknen, was in Ca Cl<sub>2</sub> Türmen geschah. Die Entspannung erfolgte möglichst gleichmässig so, dass die Kühlzeit etwa 1 - 2 Stunden betrug. Während der Kühlung wurde gerührt und das entspannte Propangas durch Propan aus den Vorratsbehältern, also mit warmem Propan, geregelt ergänzt, sodass der Stand in den Kühlern immer gleich blieb. Nach der Kühlung einer Kühlerfüllung wurde der nächste in gleicher Weise gekühlt, während der erste filtriert wurde. Die Befüllung der Filterwanne geschah durch Abdrücken einer kalten Kühlercharge mit Stickstoff durch mantelgekühlte Rohre. Auch das Kühlgefäss selbst wurde zum Schluss der Kühlung und während der Filtration, bei der es gleichzeitig Filterspeisegeräss war, durch Kaltpropan, das einen äusseren Mantel durchfloss, auf gleichbleibender Temperatur (-40°C) gehalten. Auf diese Weise wurden pro Tag 2 - 3 Kühlchargen zur Filtration gebracht. Eine noch grössere Zahl täglich durchzusetzen oder voll kontinuierlich zu fahren, war wegen der fehlenden destillativen Rückgewinnung von Propan nicht möglich. War das Filtrieren dieser Chargen zu Ende, wurde das Filter mit Propan abgespritzt und über Nacht kalt gehalten.

-2-

In manchen Fällen wurden auch jeweils 3 Filter gleichzeitig gekühlt und die 3 Chargen hintereinander wegfiltriert.

Im Folgenden soll nun ein Versuch beschrieben werden, der mit einem Vakuumrückstand aus Nienhagener Öl (32 % auf Rohöl bezogen) durchgeführt worden war. Von diesem Vakuum-Rückstand wurden 6 140 kg mit 800 % Propan entasphaltiert und entharzt, wobei bei der Asphaltfällung 35°, der Harzfällung 60° und der Harzwäsche 51° angewandt worden waren.

Die Ausbeuten waren folgende:

|                                             |             |                           |
|---------------------------------------------|-------------|---------------------------|
| Asphalt                                     | : 2952 kg = | 31,7 % = 10,3 % d. Rohöls |
| Harz                                        | : 572 kg =  | 9,3 % = 2,9 % " "         |
| Vak. Rückstand ent-<br>asphalt. + entharzt: | 3604 kg =   | 58,7 % = 18,1 % " "       |

Die Eigenschaften des entasphaltierten und entharzten Vakuumrückstandes waren

|             |           |
|-------------|-----------|
| d 50        | : 0,914   |
| Viskos. 99° | : 5,14° E |
| Flammpunkt  | : 310°    |
| Kokstest    | : 1,89    |
| Stockpunkt  | : +35     |
| Visk. Index | : 71      |
| V.C.C.      | : 0,856°  |

Der Asphalt hatte ein spez. Gewicht von 1,050 bei 20° und einen durchschnittlichen Erw. Punkt von 73°C nach Ring und Ball, das Harz hatte ein spez. Gewicht von 0,990 bis 1,000 bei 20°.

Zur Propanentparaffinierung gelangten dann in einem fortlaufenden Versuch ca. 2 600 kg Rückstandsöl, während die restlichen angefallenen ca. 1 000 kg zurückgestellt worden waren für die Herstellung von Flugmotorenöl, bei der die Entparaffinierung nach der Phenolextraktionsstufe stattfindet.

Die Kühlansätze wurden hierbei stets unter dauerndem Rührer während des Kühlens durchgeführt.

Die Entparaffinierungsbilanz dieses Versuches sah wie folgt aus:

Zur Entparaffinierung gelangten: 2 600 kg  
 Anfall an entparaff. Öl: 2 075 kg = 80,1 % = 14,6 % d. Rohöl  
 Paraffin : 475 kg = 18,0 % = 3,25 % " "  
 Slop + Verlust: 50 kg = 1,9 %.

Das entparaffinierte Öl hatte folgende Eigenschaften:

d 50 : 0,920 - 0,921  
 Visc. -99 : 6,3°E  
 Flammpunkt : 300°  
 Stockpunkt : -16°.

Das Paraffin hatte einen Schmelzpunkt von 56,4°C.

In folgender Tabelle sind die Kühlbedingungen und die Filtrierleistungen, die an den einzelnen Tagen bei Anwendung der eingangs geschilderten Bedingungen erzielt wurden zusammengestellt:

| Datum   | Zahl der<br>verarbeiteten<br>Kühlfässer | Kühldauer |      |      | Kühlgeschwindigkeit in °C/h |      |      | Filtrierzeit in Minuten |    |     | Leistung pro m <sup>2</sup> /h/kg Charg |     |     |
|---------|-----------------------------------------|-----------|------|------|-----------------------------|------|------|-------------------------|----|-----|-----------------------------------------|-----|-----|
|         |                                         | I         | II   | III  | I                           | II   | III  | I                       | II | III | I                                       | II  | III |
| 22.6.39 | 3                                       | 135'      | 120' | 120' | 31,5                        | 30,5 | 35   | 35                      | 25 | 45  | 215                                     | 300 | 167 |
| 23. " " | 3                                       | 135       | 135  | 135  | 28,5                        | 28,5 | 31   | 45                      | 50 | 65  | 167                                     | 150 | 115 |
| 24. " " | 3                                       | 120       | 120  | 120  | 29                          | 30   | 31,5 | 50                      | 90 | 65  | 150                                     | 83  | 115 |
| 25. " " | 2                                       | -         | 135  | 135  | -                           | 29   | 29   | -                       | 90 | 70  | -                                       | 83  | 107 |
| 26. " " | 3                                       | 120       | 120  | 120  | 32                          | 32   | 31   | 45                      | 75 | 60  | 167                                     | 100 | 125 |
| 27. " " | 3                                       | 135       | 135  | 135  | 28                          | 28   | 29   | 40                      | 60 | 65  | 188                                     | 125 | 115 |
| 28. " " | 3                                       | 120       | 120  | 120  | 33                          | 32   | 32   | 40                      | 55 | 60  | 188                                     | 136 | 125 |
| 29. " " | 3                                       | 135       | 135  | 135  | 29                          | 29   | 29   | 55                      | 60 | 65  | 136                                     | 125 | 115 |

Von 23 nacheinander und ohne Filterwaschung mit Leuchtöl durchgeführten Filtrationen lagen praktisch alle zum Teil weit oberhalb der für Lützkendorf angenommenen Filterleistung von 100 kg/m<sup>2</sup>/h, mit Ausnahme von 2 Chargen, die 83 % der Sollleistung erreichten. Aufgrund dieser Versuche, die wegen ihres günstigen Ergebnisses mikroskopisch nicht verfolgt wurden, lag kein Grund vor, irgendwelche Befürchtungen für etwaige Schwierigkeiten bei der techn-Anlage in Lützkendorf zu hegen.

2) Neuere Entparaffinierungsversuche mit gross technisch hergestellten Ölen aus Lützkendorf.

Im Zusammenhang mit den in Lützkendorf aufgetretenen Filtrations-Schwierigkeiten, insbesondere bei der Entparaffinierung von Rückstandsölen wurden in Ludwigshafen neuerdings eine Reihe von Versuchen teils im Drehfilter teils mit Hilfe des Kippfilters durchgeführt. Zur Untersuchung gelangten bis jetzt am Drehfilter:

- 1) Rückstandsöl nicht phenol-raffiniert
- 2) " phenol-raffiniert
- 3) Neutralöl nicht phenol-raffiniert,

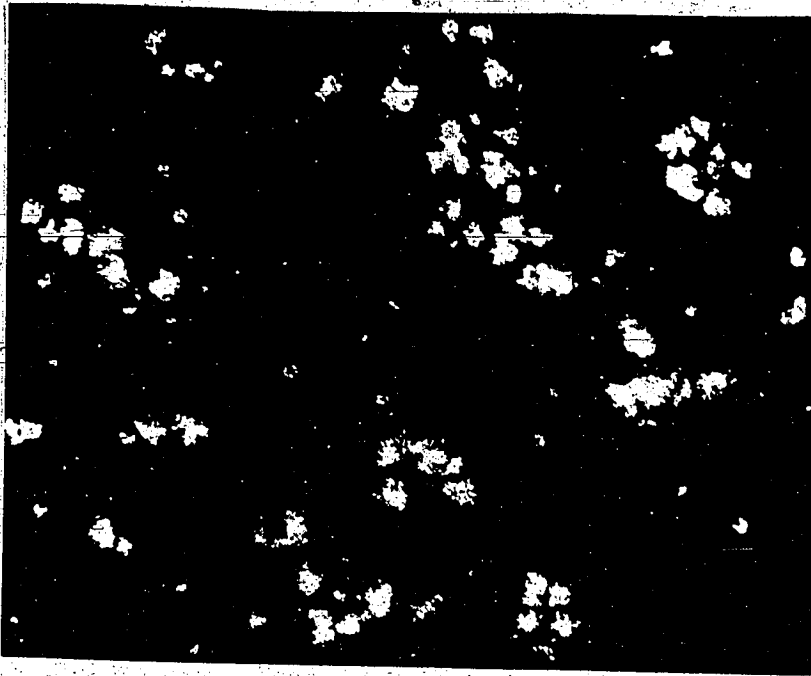
(während mit dem Kippfilter obige drei Öle und als viertes noch phenolraffiniertes Neutralöl zur Untersuchung kamen.)

Den Untersuchungen lag der Gedanke zugrunde, dass die Filtrierbarkeit einer paraffinhaltigen Öllösung <sup>von</sup> den Eigenschaften und der Form der durch den Kühlprozess erhaltenen Kristalle abhängt. Es waren also folgende Fragen zu klären:

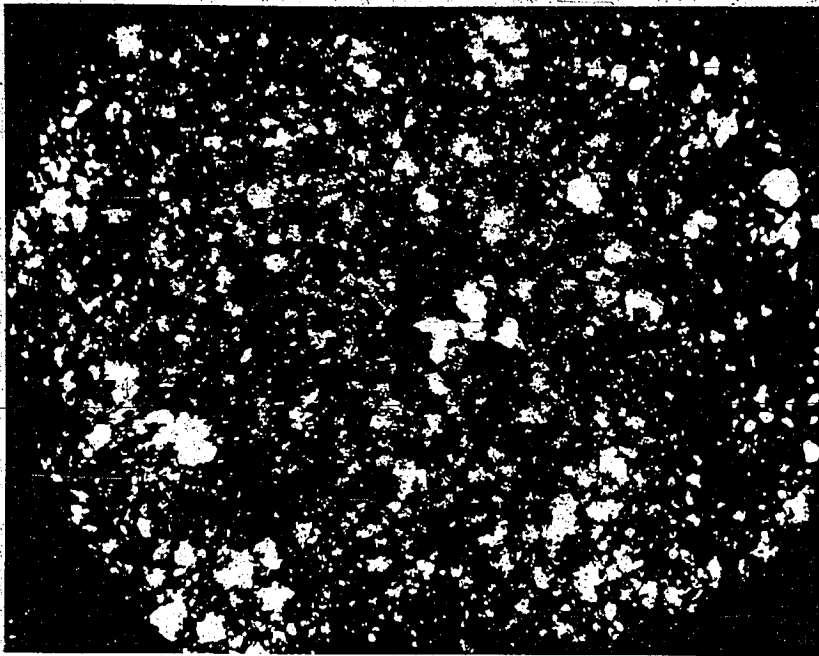
- 1) Welche Kristallform lässt sich gut filtrieren und
- 2) Wie erzeugt man solche gut filtrierbaren Kristalle im technischen Betrieb.

Die Versuche auf dem Drehfilter in Ludwigshafen führten zu folgendem Ergebnis:

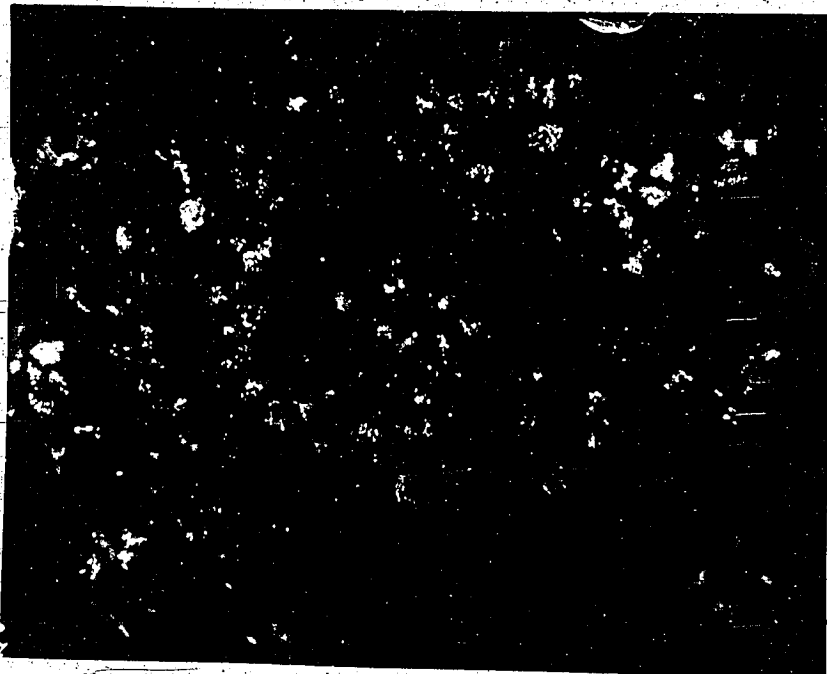
Für die Filtrierbarkeit von Rückstandsölen ist massgebend die Bildung möglichst gleichmässiger Kristalle von Mais Kornstruktur, wobei die absolute Grösse dieser Kristalle nicht von ausschlaggebender Bedeutung ist, sondern hauptsächlich ihre Einheitlichkeit. Wir verweisen hierbei auf folgende mikroskopischen Aufnahmen von verschiedenen Kühlchargen von nichtphenolraffiniertem Rückstandsöl bzw. auf die folgende Tabelle I.



Versuch 170



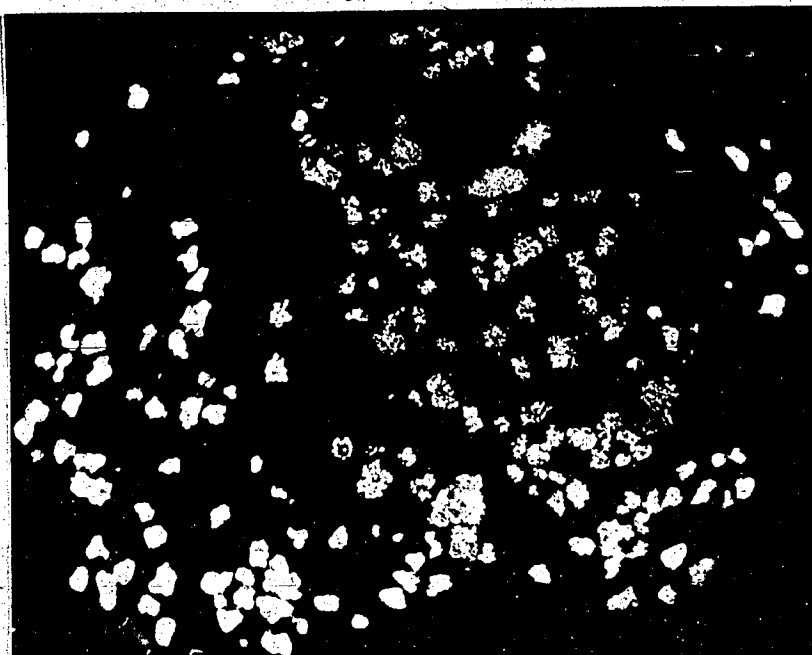
Versuch 189



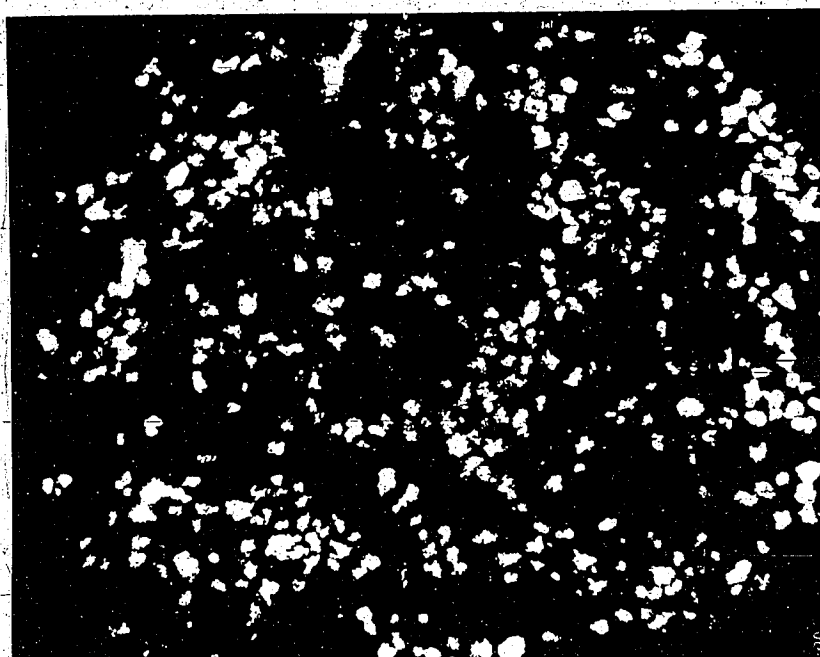
Versuch 192

408

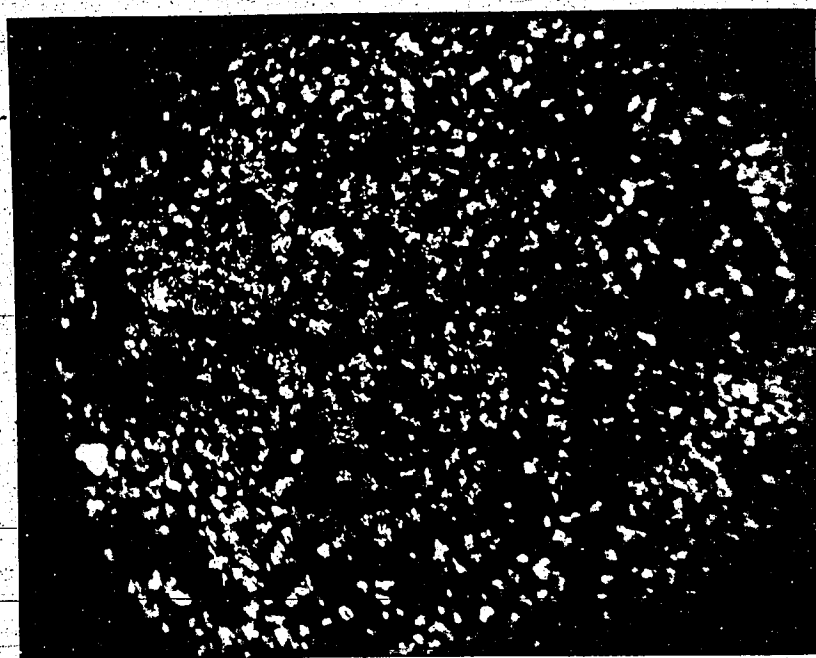
Vergrößerung 100 fach



Versuch 180



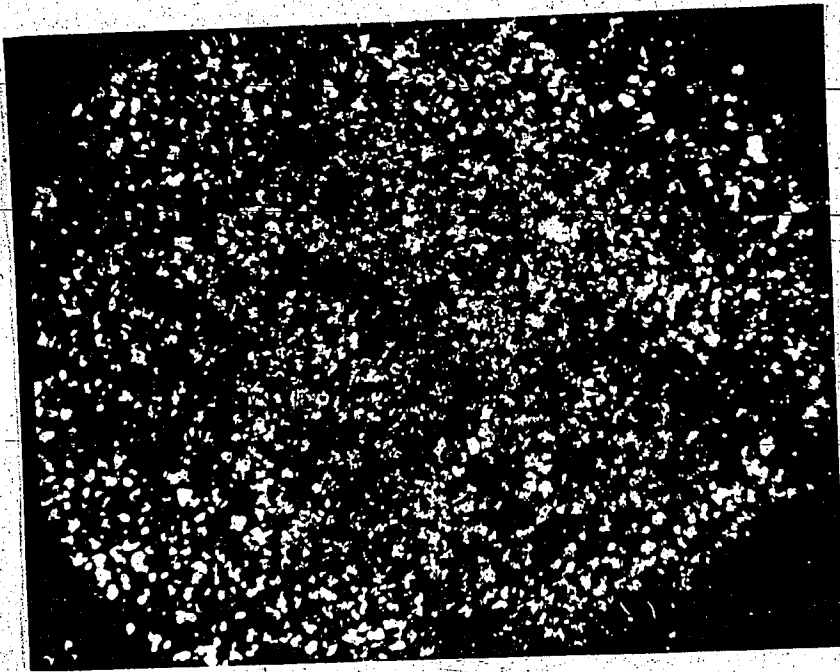
Versuch 183



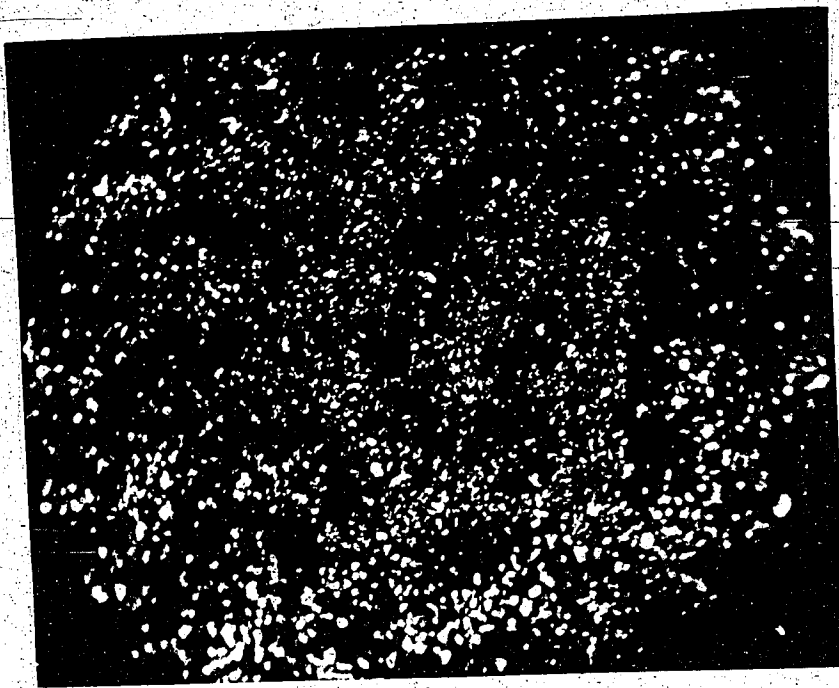
Versuch 188

403

Vergrößerung 100 f



Versuch 178



Versuch 181

Vergrößerung 100  
fach

Tabelle 1.

| Versuch<br>Nr. | Kühlge-<br>schwin-<br>digkeit<br>°C/h | Rüh-<br>rung | Zusatz-<br>propan. | Leistung<br>kg/h | Kuchen-<br>stärke | Absitzen | Kristalle                                                   |
|----------------|---------------------------------------|--------------|--------------------|------------------|-------------------|----------|-------------------------------------------------------------|
| 180            | 10,4                                  | ja           | Warmpropan         | 220 kg           | 3-4 mm            | nein     | mittel-<br>gross<br>einheitlich                             |
| 183            | 10,6                                  | ja           | " "                | 188 kg           | 2-3 mm            | nein     |                                                             |
| 188            | 44                                    | ja           | Temp. Prop.        | 146 kg           | 3-4 mm            | nein     |                                                             |
| 178            | 10,2                                  | ja           | Warmpropan         | 165 kg           | 3 mm              | nein     | klein<br>einheitlich                                        |
| 181            | 9,4                                   | ja           | " "                | 146 kg           | 3-4 mm            | nein     |                                                             |
| 170            | 47,5                                  | ja           | " "                | 0 kg             | 0                 | ja       | viel große<br>Krist. neben<br>ganz kleinen<br>uneinheitlich |
| 189            | 18,9                                  | ja           | " "                | 66 kg            | 1 mm              | ja       |                                                             |
| 192            | 65                                    | ja           | " "                | 66 kg            | 1 mm              | nein     | uneinheitlich                                               |

Man erkennt, dass alle Chargen mit einheitlichen (kleinen oder grösseren) Kristallen nicht zum Absitzen neigten und gute Leistungen bei guter Kuchenbildung ergaben, dass aber alle Chargen mit uneinheitlichen Kristallen meist absetzten und keine oder nur geringe Leistung zeigten.

Die Versuchsergebnisse lassen noch weiter erkennen, dass es bei der Ludwigshafener Versuchsanordnung hauptsächlich auf die Kühlbedingungen ankommt, um gute oder schlechte Ansätze zu erzeugen. Gute Ansätze wurden erzielt durch langsame Kühlung und Anwendung von Warmpropan als Zusatzpropan (Versuche 180, 183, 178 und 181). Schlechte Ansätze wurden erhalten bei rascher Kühlzeit und Anwendung von Warmpropan als Zusatzpropan (Versuche 189, 192). Es lag die Vermutung nahe, dass bei dem jetzt vorliegenden offenbar mehr temperaturempfindlichen Material die Zugabe des warmen Propanes zu Temperaturunregelmässigkeiten an der Eintrittsstelle führt und damit zur Bildung neuer Keime und unregelmässiger Kristalle. Durch einen Gegenversuch durch Einführung von vortemperiertem Propan als Zusatzpropan während der Kühlung wurde diese Vermutung bestätigt (Versuch 188). Trotz rascher Kühlzeit (44°/h) wurde ein gut filterbarer Ansatz mit gleichmässigen Kristallen erhalten. Es darf daher erwartet werden, dass bei der in Lützkendorf vorgesehenen Kühlzeit unter Verwendung von Kaltpropan als Zusatzpropan, das durch das Durchlaufen eines Austanschers auf die richtige, d.h. die jeweils im Kühlgefäss herrschende Temperatur gebracht ist, auch

bei der vorgesehenen Kühldauer von einer Stunde das Paraffin in richtiger Form, d.h. in gleichmässigen Kristallen anfallen wird.

Durch andere Versuche in Ludwigshafen wurde ferner in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. Färris, Wintershall, festgestellt, dass für die Erzeugung gut filtrierbarer Chargen, d.h. Ausbildung gleichmässiger Kristalle eine mechanische Rührung des Kühlanlasses während des Kühlverlaufs unerlässlich ist. Auch in Versuchen an dem Kippfilter war festgestellt worden, dass jeder Temperatursprung während des Abkühlens verderblich ist, da sich dann ungleichmässige Kristalle ausbilden. Offenbar besteht bei einer ungleichmässigen Abkühlung die Gefahr einer neuen Keimbildung für Kristalle mit dem Ergebnis der Ausbildung verschiedener, d.h. grösserer und andererseits sehr kleiner Kristalle. Solche Chargen neigen dann zum Absitzen der grossen Kristalle, während die ganz kleinen, die in Schwebel bleiben, bei der Filtration die Filtertücher verstopfen. Wenn nun auch eine ungleichmässige Abkühlung im technischen Betrieb wegen der Grösse des Ansatzes und der Gleichmässigkeit des Abpumpens von Propan nicht zu erwarten ist, kann man sich immerhin vorstellen, dass im Kühler in verschiedener Höhe der Flüssigkeit verschiedene Temperaturen herrschen, die dann ebenso leicht Anlass zur Bildung neuer Keime geben und damit zur Ausbildung ungleichgrosser Kristalle. So wird in der Nähe der Oberfläche, wo das Verdampfen von Propan stattfindet, stets eine tiefere Temperatur herrschen als in den unteren Schichten, wo schon durch den hydrostatischen Druck der Flüssigkeitssäule ein Verdampfen, d.h. die Ausbildung von Gasblasen erschwert, wenn nicht ganz unterbleiben wird. Eine gleichmässige Temperaturverteilung wird also in grossen Kühlgefässen nicht vorhanden sein.

Zur Prüfung dieser Annahme wurden eine Reihe von Versuchen am Ludwigshafener Drehfilter durchgeführt, die Klarheit darüber geben sollten, ob mechanische Rührung beim Kühlprozess, d.h. also Herstellung gleichmässiger Temperaturverteilung, benötigt wird. Diese Versuche, die mit einem weniger temperaturempfindlichen phenolraffinierten Rückstandsöl ausgeführt wurden, ergaben das eindeutige Bild, dass bei allen Chargen mit mechanischer Rührung <sup>dieser</sup> leicht und mit guter Leistung filtrierten im Gegensatz zu den Chargen, wo Rührung unterblieb. Es soll in diesem Zusammenhang auf den Gemeinschaftsbericht Dr. Färris/Dr. Fehrenbach verwiesen werden. Auch die mikroskopischen Bilder in diesem Be-

richt können dahin gedeutet werden, dass nur einheitliche Kristalle gute Filtrierleistung und vor allem kein Absitzen ergeben.

So können die eingangs gestellten Fragen in der Weise beantwortet werden, dass bei Rückstandsfreien Kristalle von kleinerer bis mittlerer Grösse (1-3 mm bei 100 facher Vergrößerung) gute Filterleistung ergeben. Wenn die Kristalle ausserdem möglichst gleichförmig sind, besteht keinerlei Gefahr zum Absitzen, sodass auch in dieser Hinsicht keine Schwierigkeiten beim Filtrieren sich ergeben werden.

Für die Erzeugung dieser wünschenswerten Form von Kristallen ist, wie gezeigt wurde, mechanische Rührung während des Kühlprozesses unerlässlich, da damit etwa auftretende ungleichmässige Temperaturen im Kühlgefäss ausgeschaltet werden, die eventuell zur Bildung neuer Keime führen und damit die Ausbildung feinsten Kristalle neben groben ermöglichen könnten.

## Entparaffinierungsversuche mit Neutralöl.

### a) Frühere Versuche.

An grundsätzlichen Versuchen mit diesem Öl lagen aus früherer Zeit vor:

- 1.) Versuche zur Bestimmung des schädigenden Einflusses etwa auftretender Erwärmung des Filterguts auf die Filtriergeschwindigkeit bzw. die Filtrierleistung,
- 2.) Versuche zur Verbesserung der Filterleistung durch Zugabe von Filterhilfe.

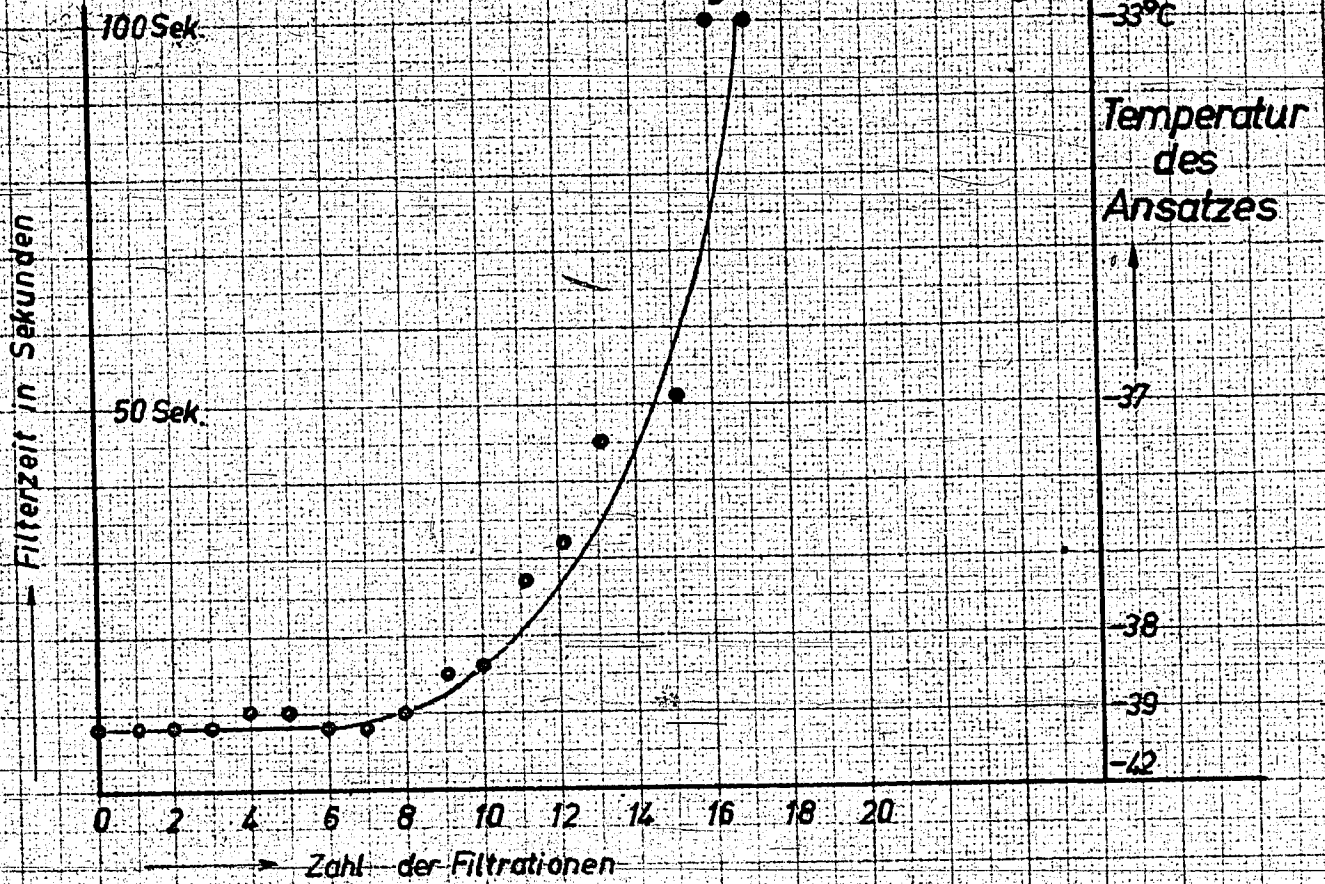
Die Versuche wurden ausser im normalen Kippfilter in einem eigens gebauten Apparat durchgeführt, der gestattete, eine ganze Anzahl von Filtrationen über ein und dasselbe Filter in kontinuierlicher Weise durchzuführen. Dieser Apparat bestand aus einem grossen Ansatzgefäss, in dem grössere Mengen (ca. 4 kg Öl) in der 3-fachen Vol.Menge Propan gelöst unter Rühren in normaler Weise abgekühlt wurden. Die chargenweise Filtration geschah in der Weise, dass gleichmässige Mengen von ca. 500 ccm Lösung aus dem grossen Ansatzgefäss über ein damit in Verbindung stehendes Kippfilter filtriert wurden. Der jeweils anfallende Kuchen wurde mit Propan gewaschen, dann durch eine Ausschleuvorrichtung aus dem Kippfilter ausgetragen. Mit diesem Apparat, der bei 4 Ltr. Öl Einfüllung = ca. 15 Ltr. Lösung etwa 25-30 Einzelchargen zur Filtration brachte, konnten alle die gewünschten Einflüsse kurvenmässig festgelegt werden. So sieht man z.B. aus Kurve 1 den Einfluss der Erwärmung des Kühlansatzes auf die Filtrierzeit bzw. die Filtrierleistung im Gegensatz zu einem Ansatz, der während der Filtration gleichmässig kalt gehalten wurde (Kurve 2). Ferner lässt sich der Einfluss der Zugabe von Filterhilfe zu einem phenolraffinierten Neutralöl deutlich erkennen (Kurve 3 und 4).

Man erkennt, dass bei langsamer Erwärmung des Filterguts der Filtrierprozess langsam sich totläuft und zwar liegt der kritische Punkt für das rapide Absinken der Leistung bei etwa  $-36^{\circ}\text{C}$ . Besonders eklatant ist ferner der Einfluss von Parafflow sowohl auf die Filterleistung als auch besonders auf die Reinheit des Paraffins. Während, wie der Versuch A 46 ohne Parafflowzusatz zeigt, die durchschnittliche Filtrationszeit bei etwa 70 Sekunden pro 500 ccm Charge liegt, ist die durchschnittliche Fil-

Kurve 1

Versuch A-22

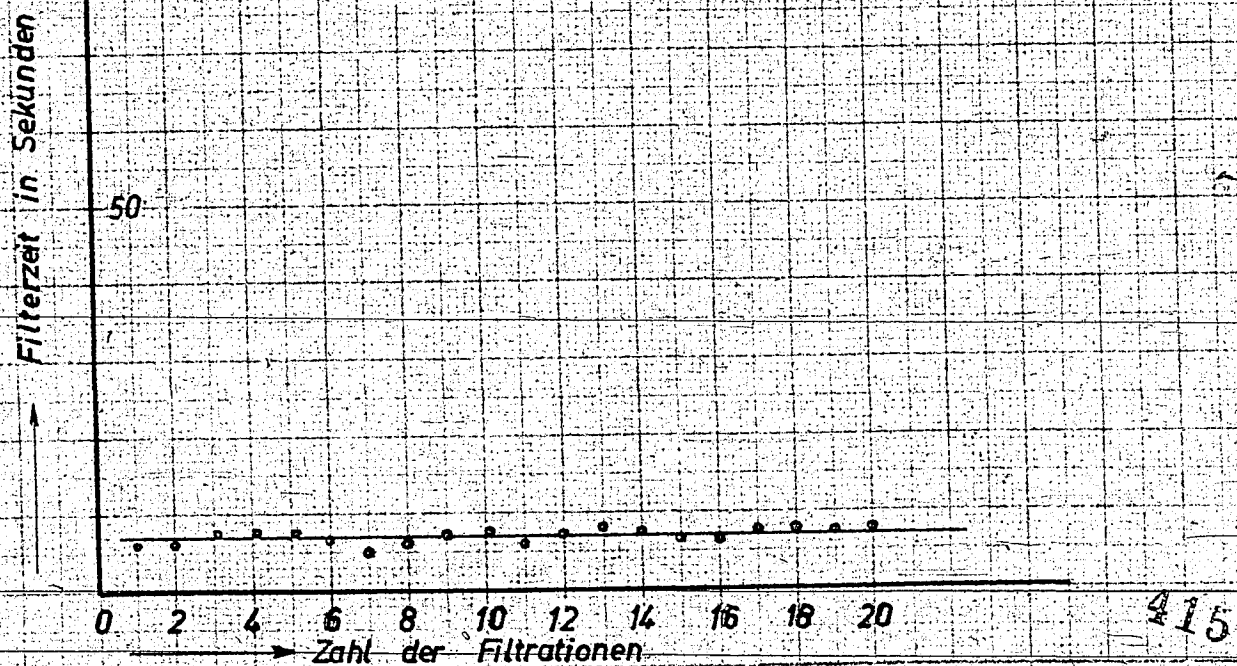
Entparaffinierung bei langsamer  
Erwärmung der Filtercharge



Kurve 2

Versuch A-23

Entparaffinierung bei Kalthalten  
der Filtercharge



trationszeit bei 0,2 % Paraflowzusatz (Vers. A 47) bei etwa 15 Sekunden. Dies bedeutet also eine Vervier- bis -fünfachung der Filterleistung auf dem Kippfilter bei Zugabe geringer Mengen an Filterhilfe.

Auch die Bilanz und die Eigenschaften der Anfallprodukte des Versuchspaares A 46/A 47 zeigt deutlich die Wirkung des Paraflows. So wurden erhalten

|                         |                                            |                                                     |
|-------------------------|--------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| aus A 46 Gesamtfiltrat: | 51 % v. Stockpunkt $-20^{\circ}$           | Paraffin 49 % vom Schmelzpunkt $46^{\circ}\text{C}$ |
| " A 47                  | 75,5 % v. Stockpunkt $-20^{\circ}\text{C}$ | Paraffin 24,5 % vom Schmelzpunkt $54,4^{\circ}$     |

d.h. das Paraffin, das mit Hilfe von geringen Mengen Paraflow erzeugt wurde, ist praktisch ölfrei im Gegensatz zu dem Paraffin ohne Paraflowzusatz hergestellt.

Auf dem Drehfilter wurde früher Neutralöl ohne Paraflowzusatz durchgesetzt. Die Leistung betrug bei den damaligen Versuchen ca.  $90 \text{ kg/m}^2/\text{h}$ . Die Ausbeute an Paraffin war 22,1 %, der Schmelzpunkt des Paraffins  $49,6^{\circ}$ . Der Stockpunkt des Öls lag bei  $-22$  bis  $-20^{\circ}\text{C}$ . Die Versuche waren also befriedigend verlaufen.

#### b) Neuere Versuche.

Aus neueren Versuchen bei der Entparaffinierung von nicht phenolraffinierten Destillatölen liegen bis jetzt folgende Ergebnisse vor:

Bei der für Ludwigshafen üblichen Fahrweise mit Rührung konnte dieses Öl in reproduzierbarer Weise ohne Filterhilfe mit Leistungen von  $100 - 146 \text{ kg pro m}^2/\text{h}$  durchgesetzt werden. Hierbei war die Ausbeute an Paraffin  $20 - 24 \%$ , der Schmelzpunkt des Paraffins war  $50,0 - 50,6^{\circ}\text{C}$ , der Stockpunkt des Öls lag bei  $-20^{\circ}\text{C}$ . Ausbeute und Qualität der anfallenden Produkte entsprachen also den früheren Zahlen.

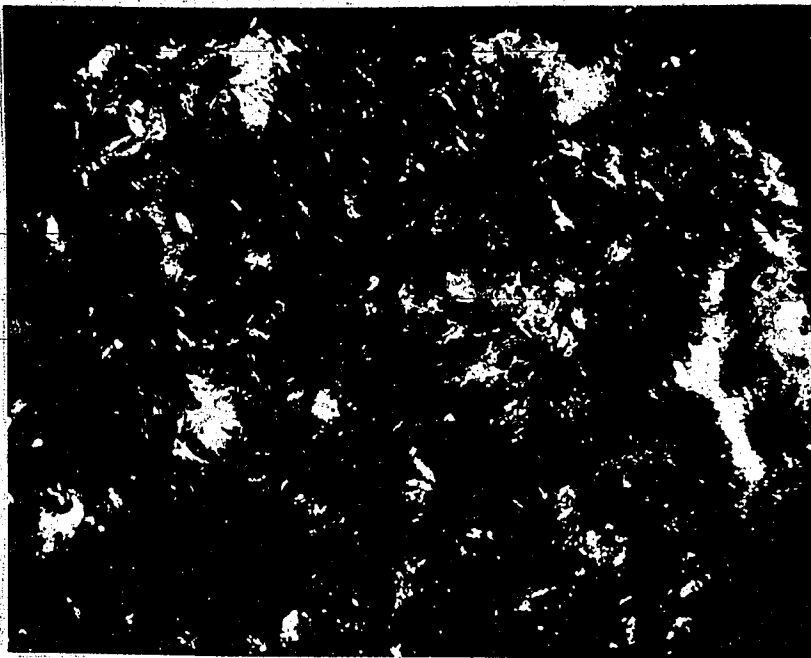
Die neueren Versuche wurden auch mikroskopisch verfolgt. Wie aus den mikroskopischen Bildern zu Vers. 166, 167, 168 zu sehen ist, neigen diese Öle dazu, relativ grosse Paraffinteilchen zu bilden, die aber in der vorliegenden Form nicht absetzten.

Versuche mit phenolraffinierten Destillatöl auf dem Drehfilter liegen bis jetzt noch nicht vor. Es ist aus Kippfilterversuchen zu entnehmen, dass

dieses Öl infolge seiner grösseren Reinheit noch grössere Kristalle bilden wird, sodass dann eine gewisse Gefahr des Absitzens besteht. Ausserdem wird das Paraffin ölhaltiger anfallen. Diese Kristalle können aber, wie durch Versuche im Kleinen (Kippfilter) gezeigt wurde, durch bestimmte Zusätze z.B. Asphalt in solche von Mais Kornstruktur übergehen und zwar in einem solchen Ausmass, dass man nicht mehr erkennen kann, dass es sich um ein Destillatöl handelt. In gleicher Weise wirkt auch Zusatz von 5 % Rückstandsparaffin. Die Filtrationszeiten waren gut, das Absitzen des Paraffins nur langsam. Über Absitzgefahr solcher Mischungen bei grosstechnischer Erzeugung liegen bis jetzt noch keine Erfahrungen vor.

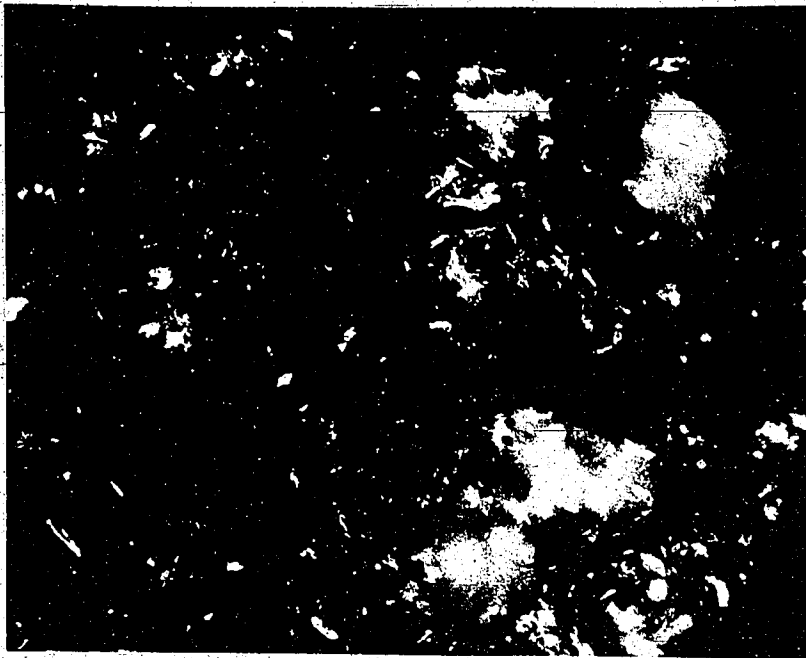
Im allgemeinen ist zu den Destillatölen noch zu sagen, dass sie weniger temperaturempfindlich als Rückstandsöle sind, d.h. sie reagieren auf Änderungen und Unregelmässigkeiten in der Kühlkurve nicht so stark als letztere. Trotzdem empfiehlt es sich bei Festlegen der günstigsten Bedingungen zur Herstellung gut filtrierbarer und nicht absitzender Chargen, alle Unregelmässigkeiten in der Kühlkurve, wie Abkühlungsschocks und Knicke in der Kühlkurve, Temperatursprünge an Grenzflächen, hervorgerufen z.B. durch Einführungen nicht temperierten Zusatzpropans oder durch Verdampfer von Propan an der Oberfläche und dadurch bedingte Schichtenbildung und unregelmässige Strömungen, zu vermeiden.

gez. Eisenhut.

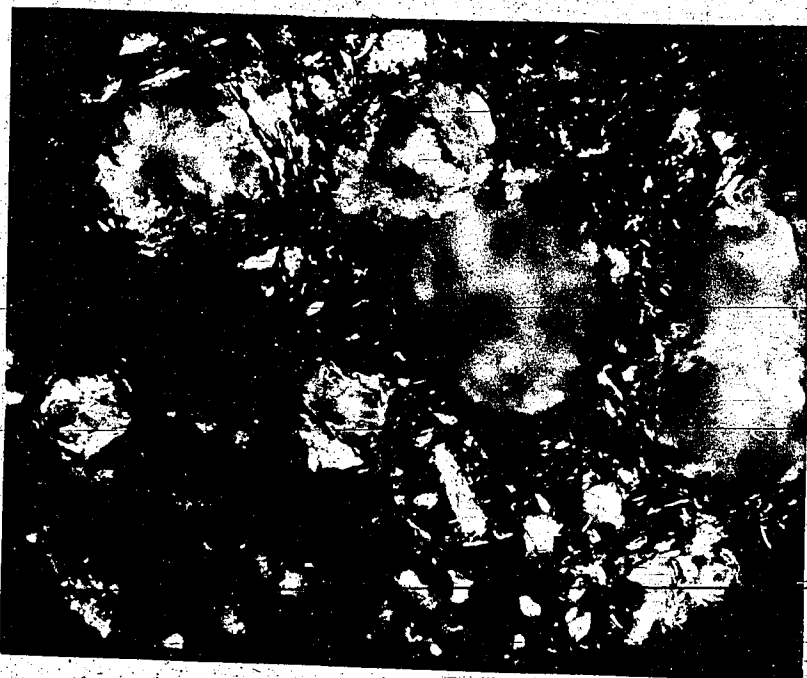


- 10a -

Versuch 166



Versuch 167



Versuch 168

418