

## Über die Methananreicherung aus Grubenwettern.

Von E. BERL und O. SCHMIDT.

(Mitteilung aus dem chemisch-technischen und elektrochemischen Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.)

(Eingeg. 18./9. 1922.)

Von wichtigem wirtschaftlichen Interesse ist die Gewinnung von Methan aus Grubenwettern, die mit einem Gehalte von 1–2% Methan bis jetzt unausgenutzt aus den Kohlenbergwerken in die freie Atmosphäre gelassen werden. Das aus den Flözen entweichende schlagende Wetter wird durch Luft auf diesen geringen Methangehalt verdünnt, um mit Sicherheit unter der unteren Explosionsgrenze von etwa 6% Methangehalt zu bleiben, die ja durch Vorhandensein von Kohlenstaub, ferner durch den im Bergwerke vorhandenen höheren Druck noch weiter nach unten verschoben wird. Wenn man überlegt, welche ungeheure Mengen des heizkräftigen Methans mit 8560 Kal. auf je 1 Kubikmeter (unterer Heizwert) auf diese Weise verlorengehen, da aus den Bergwerken täglich hunderttausende Kubikmeter Reineinmethan als 1–2%ige Wetterluft unangeneutzt ausgestoßen werden, dann ist die wirtschaftliche Bedeutung der Lösung des Problems: das Methan soweit anzureichern, daß es unter Gewinnung von kalorischer, mechanischer und elektrischer Energie verbrannt werden kann, zu verstehen. Auf Grund der angestellten Versuche kann gesagt werden, daß mittels fraktionierter Adsorption durch großoberflächige Körper und weiterem fraktionierten Erhitzen des beladenen Adsorbens eine Anreicherung soweit getrieben werden kann, daß man in den oder über den Explosionsbereich (6,2–12,7%  $\text{CH}_4$ -haltige Luft) der Methanluftgemische gelangt. Im Explosionsmotor ist der Energiegehalt des explosiblen Methanluftgemisches auszunutzen, und die heißen Auspuffgase sind zur Erhitzung des mit Methan beladenen Adsorbens wirtschaftlich zu verwerten. Wenn z. B., wie dies bei schlagwetterreichen Gruben der Fall ist, werktäglich bis zu 250 000 cbm Reineinmethan als 1–2%ige Wetterluft gefördert werden, und diese eine Anreicherung auf in Gaskraftmaschinen verbrennbares Methanluftgemisch erfährt, dann sind bei verlustloser Anreicherung aus den 250 000 cbm Reineinmethan dauernd 20–25 000 kW erzielbar, demnach eine ganz beträchtliche Energiemenge, deren Erzeugung das größte Interesse beanspruchen sollte.

100 000 cbm Reineinmethan in je 1 Tag entsprechen einer stündlichen Kalorienmenge von  $\frac{100\,000 \times 8560}{24} = 35670$  Kal. Bei einem

wirtschaftlichen Wirkungsgrad von 0,2–0,25, wie er in Explosionsmotoren erzielt wird, ergibt sich eine Energieleistung von

$(0,2-0,25) \frac{35\,670\,000 \times 427}{60 \times 60 \times 75} = 10800-13400$  PS oder 7850–9800 kW.

Bei Verbrennung des Methans unter Dampfkesseln und Erzeugung von mechanischer und elektrischer Energie mittels Dampfmaschinen oder Dampfturbinen ergeben sich im Hinblick auf den schlechteren Ausnützungsgrad ungefähr nur die Hälfte der oben angeführten Werte.

## Versuchsergebnisse:

Versuch Nr.	Temp.	Strömungs- geschwindigkeit Liter/Stunde	Durchge- gangenes Gas ccm	Zusammensetzung des angereicherten Gases			Rohr Nr.	Bemer- kungen
				$\text{CO}_2$	$\text{CH}_4$	Luft		
1	20°	0,45 = 0,25 cm/Sek.	4500	5,11	5,86	89,03	I	
				4,38	5,95	89,67	II	
				3,87	6,11	90,02	III	
2*)	20°	0,35 = 0,19 cm/Sek.	2250	2,70	6,03	91,27	I	
				1,93	5,59	92,48	II	
				1,22	—	—	III	n. expl.
3	20°	0,90 = 0,5 cm/Sek.	4500	3,79	8,03	88,18	I	
				3,16	—	—	II	nichtex- plodiert
				3,32	—	—	III	
4	– 15°	0,50 = 0,28 cm/Sek.	1500	4,07	7,62	88,31	I	

\*) Bei Versuch Nr. 2 wurde um die Hälfte der Gasmenge von Versuch Nr. 1 und 3 angewandt.

Es wurden drei Kohlerohre mit je 10 g aktiver, mit trockener Luft gesättigter Kohle hintereinander geschaltet, und die 2% Methan enthaltende, mit Wasserdampf gesättigte Luft bis zur vollkommenen Sättigung der Kohle durchgeleitet. Dieser Zustand wurde als erreicht betrachtet, wenn die Ablesung des Haber-Löweschens Gasinterferometers, durch dessen eine Gaskammer I das Ausgangsgas, durch dessen andere Kammer II das durch die Kohle gegangene Gas geschickt wurde, keinen Brechungsunterschied mehr aufwies, demnach die Trommel-

ablesung Null zeigte. Neben der Methananreicherung wurde die Bildung von Kohlendioxyd infolge der Verbrennung des leicht verbrennlichen Kohlenstoffes der aktiven Kohle durch den hohen Sauerstoffpartialdruck der Wetterluft festgestellt, worüber noch später ausführlicher berichtet werden wird. Das entstandene Kohlendioxyd kann aus dem adsorbierten, ausgetriebenen Gase, wenn nötig, leicht gebunden werden.

Die adsorbierten Gase wurden aus jedem Rohr mit Wasserdampf ausgetrieben und getrennt analysiert.

Aus Versuch 4 ergibt sich, daß der Temperatureinfluß nicht so groß ist, als daß Tiefkühlung im technischen Betriebe wirtschaftlichen Vorteil aufweisen würde.

Es hat sich gezeigt, daß eine weitere Anreicherung an Methan dadurch leicht zu erreichen ist, daß man nach der Adsorption die Kohle fraktioniert erhitzt und dadurch zunächst ein niedrigprozentiges Methanluftgemisch austreibt, das man wieder zu der anzureichernden Wetterluft gibt. Durch höheres Erhitzen oder Verdrängen durch Wasserdampf erreicht man dann ein bedeutend höherprozentiges Methanluftgemisch als beim „einstufigen“ Arbeiten.

Zu dem Versuch der Methananreicherung durch fraktioniertes Erhitzen der beladenen Kohle wurden 32 g trockene, mit Luft beladene Kohle verwandt. Nach Durchsatz von 950 ccm 1,4%iger Wetterluft (enthaltend 13,3 ccm Reineinmethan) mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,4 Liter Stunde war der Gleichgewichtszustand erreicht, das heißt weiteres Durchleiten des Methanluftgemisches hatte eine weitere Methanaufnahme durch die Kohle nicht mehr zur Folge. Die beladene Kohle wurde zuerst auf 100°, dann auf 175° C erhitzt und schließlich mit Wasserdampf abgelassen. Die erzielten Gas Mengen und ihre Zusammensetzung sind in nachstehender Tabelle wiedergegeben:

	ccm	$\text{CH}_4$ %	$\text{CO}_2$ %	Luft %	enthalten ccm Reinein- methan	erhalten durch
I	100	1,85	—	98,15	1,85	Erhitzen auf 100°
II	50	5,06	1,03	93,91	2,50	„ „ 175°
III	75	11,48	26,85	61,67	8,60	Abblasen m. Wasserdampf
					12,95	

Man erhält demnach von 13,3 ccm angewandten Methans 12,95 ccm, das sind 97,4% in teilweise angereicherter Form wieder.

Aus den Ergebnissen geht hervor, daß es vorteilhaft ist, die Adsorberkohle zunächst auf 100° zu erhitzen und das dadurch ausgetriebene Gas der anzureichernden Wetterluft zuzugeben. Die Anteile II und III vereinigt ergeben ein explosibles Methanluftgemisch mit 10,4%igem Methan, auf kohlendioxydfreies Gas berechnet. Würde man Anteil III gesondert auffangen, so würde man ein Gas erhalten mit 15,7%igem Methan, auf kohlendioxydfreies Gas berechnet. In beiden Fällen resultiert ein Gasgemisch, das nach eventuellem Zusatz von weiteren Luftmengen sich in Gaskraftmaschinen oder unter Dampfkesseln vorteilhaft verbrennen läßt, da es völlig staubfrei erhalten werden kann. Die heißen wasserdampfhaltigen Auspuffgase werden zweckmäßigerweise zum Austreiben des Methans aus der Kohle Anwendung finden.

## Zusammenfassung:

Die Anreicherung von Methan aus dem 1–2% hiervon enthaltenden Grubenwettern kann mit Hilfe großoberflächiger Stoffe, z. B. Adsorptionskohle, soweit erfolgen, daß die erhaltenen methanreichen Gasgemische zur Erzeugung von kalorischer, mechanischer und elektrischer Energie verwendet werden können. [A. 232.]

## Neue Arzneimitteln.

Von Dr. J. MESSNER, Darmstadt.

(Fortsetzung u. Schluß v. S. 631.)

Besonderem Interesse begegnen in der Praxis neue Arsenpräparate und neben diesen auch Antimon- und Wismutpräparate. Darunter finden sich aber solche, welche weiter nichts sind als Nachahmungen bereits eingeführter Arzneistoffe oder Kombinationen, denen nur ein anderer Name gegeben wurde. Als etwas Neues kann es auch nicht betrachtet werden, wenn längst bekannte und eingeführte Arsenpräparate nur mit unwesentlicher Abänderung oder Substitution im Molekül unter neuen Namen in den Verkehr gebracht werden, wie das z. B. beim „Monarson“ der Fall ist. Dieses Präparat ist Dinatriumäthylarseniat, unterscheidet sich von dem bekannten Dinatriummethylarseniat oder Arrhenal also nur durch Ersatz der Methylgruppe durch eine Äthylgruppe. Daß damit nicht viel erreicht werden kann, liegt auf der Hand<sup>26)</sup>. Von der Besprechung solcher Neu-

<sup>26)</sup> Vgl. Wright, Journal de Pharm. Chim. 23, 284 [1921].