

## I. G. Ludwigshafen

Stickstoff-Abteilung

An

Herrn

Dir. Dr. Müller-Gunradi,

Op 190.

2168-30/4.03-44

Ihre Zeichen	Ihre Nachricht vom	Unsere Zeichen	Tag
		Dr. Sa/Op 648	20.11.42. Dm.

Betreff Methanverarbeitung in Hüls.

Bei meinem Aufenthalt in Hüls am 16.11.42 machten die Herren Dir. Dr. Hoffmann und Dir. Dr. Baumann folgende Mitteilungen. Hüls hat sich vertraglich zur Abnahme von 40 000 jato Endgas (93% CH<sub>4</sub>) aus Bentheim verpflichtet. In Bentheim sind keine Ölvorkommen, sondern nur Gasvorkommen, die Bohrungen sind 1800 m tief. Der Preis für das Endgas frei Hüls beträgt etwa 0,6 Pfg./1000 WE. Die Herren sagten, dass die Ausweitung des übrigen Werkes nicht im gleichen Tempo vorschreite, sodass zur Zeit dieses Methan in Hüls überschüssig sei und sie eine Verwendung dafür suchten. Man denkt in Hüls daran aus Methan nach Röhren- oder Sauerstoffverfahren Synthesegas zu machen und dieses Synthesegas zu verkaufen. Die zweite Möglichkeit war die Verarbeitung des Methans aus Acetylen (nach dem Sauerstoffverfahren) und Aceton. Schließlich denkt man an die Verarbeitung im Lichtbogen auf Acetaldehyd, das seinerseits weiter auf Crotonaldehyd verarbeitet werden soll.

Als späterer Acetonbedarf wurden mir 8000 - 10000 jato angegeben, entsprechend einem Anfall von 3000 jato Diacetylen. Bei der Aldehydherstellung fallen in Hüls etwa 1% des Aldehyds als Aceton an und können voraussichtlich als Reinalceton gewonnen werden, wenn die Tiefkühlungsreinigungsanlage zur Entfernung der höheren Acetylene in Betrieb ist. Das sind bei später 100 000 bis 130 000 jato Aldehyd 1 000 - 1 500 jato Aceton.

Ich erfuhr weiterhin, dass der Preis für das Hydrierabgas aus Scholven etwa 0,6 Pfg./1000 WE beträgt. Der zurück gelieferte Wasserstoff 98%ig, 2% N<sub>2</sub>, 17 atü wird mit 3 Pfg./m<sup>3</sup> von Scholven gutgeschrieben.



I.G. FÄRBEINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.  
Stickstoff-Abteilung

2168-30/4.03-45

Reichsamt für Wirtschaftsausbau  
z.Hd.v.Herrn Prof.Dr.Krauch  
B e r l i n W 9  
Saarlandstrasse 128

20. November 1942

*Müllhan*  
Betr: Gaslieferung für Heydebreck.

Bei unseren Verhandlungen über Gaslieferung für Heydebreck erfuhren wir, daß im Karwiner Gebiet 50 - 60 000 cbm Methan pro Tag in einer Verdünnung von 1 bis 1,5% austreten. Im Hinblick auf unser Interesse an Methan haben wir uns die Frage vorgelegt, ob dieses Methan verwertbar ist und sind zu folgendem Schluß gekommen. Es dürfte kaum aussichtsreich sein, das Methan in reiner hochkonzentrierter Form zu gewinnen, dagegen ist es nicht ausgeschlossen, wie früher schon durch fremde Arbeiten festgestellt, das Methan soweit anzureichern, daß es als Treibstoff für Gasmaschinen dienen kann, man also damit Energiekohle einsparen kann.

Wir wären nicht abgeneigt, diese Frage in unserem Werk ~~Oppau~~ weiter zu verfolgen, da wir uns auch sonst mit Anreicherung von Gasen beschäftigen und zahlreiche Gasmaschinen im Betrieb haben.

Wir möchten jedoch diese Arbeiten nicht aufnehmen, wenn sie etwa schon von anderer Stelle in Angriff genommen sind und bitten deshalb um Mitteilung, ob das Reichsamt derartige Arbeiten bei uns für wünschenswert hält.

Heil Hitler!

I.G.FÄRBEINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gem: Müller-Cunradi

gem: Winkler

*Wegung aus Akt Heydebreck II Folio  
Stempel 28.10.42*

Durchschlag an:  
Herrn Dr. Jannek, auf Original nicht vermerkt.  
Herrn Dr. Soenksen,  
Herrn Obering. Schönjahn,

Opplau, 19. November 1942.

2168-30/4.03-46

M

Herrn Dr. Dr. Müller-Czuradi.

Betrifft: Nützbarmachung des Methans aus Grubenwetteren.

Bericht des Herrn Dr. Lötksen über eine Besprechung bei der  
Bergwerks-Ges. Opplau-Lary am 17.10.42. (letzer Absatz.)

Die wirtschaftliche Gewinnung von reinem oder auch nur hochkon-  
zentriertem Methan aus Grubenwetteren mit 1-1½% Methangehalt  
durch ein Aktivkohle-Adsorptionsverfahren erscheint ziemlich aussichtslos,  
da sich die Adsorptionswerte für Methan und Luft nur wie 15:5 (ccm  
pro 1kg Kohle) verhalten (Äthylen zeigt z. B. den Wert 60) und der  
Methangehalt der Wetterluft überdies recht klein ist.

Dagegen läßt sich, wie Berl (Angew. chem. 35 (1922) 633, siehe anliegende  
Photokopie) festgestellt hat, durch Adsorption der Wetterluft an Aktivkohle  
und fraktioniertes Anffangen des Gases beim Abtreiben leicht ein innerhalb  
des Explosionsbereiches (6,2-12,7) liegendes Methan-Luftgemisch gewinnen,  
das in Explosionsmotoren oder in der Dampfmaschinen verbrannt werden kann.

Aus 32g Aktivkohle (= ca 100 ccm) gewinnt Berl nach Beladung mit  
Wetterluft (ca 1,4% Methan) neben 100 ccm Luft (ca 10% Methan) ca 125 ccm  
konzentriertes Wetterluft (mit 1,85% CH<sub>4</sub>) 125 ccm Gas mit 14,7% O<sub>2</sub> und  
8,9% CH<sub>4</sub> oder nach Auswaschung des O<sub>2</sub> ca 107 ccm Gas mit 10,4% CH<sub>4</sub>.  
(Das theoretische Methan-Luftgemisch liegt bei 9,1% CH<sub>4</sub>.)

Aus 100.000 ccm Reinemethan pro Tag liefern sich nach Berl über die  
Gasmaschine 78-10.000 kW oder 10-13.000 PS gewinnen.

Zurück.

## Über die Methananreicherung aus Grubenwettern.

Von E. BERL und O. SCHMIDT.

(Mittteilung 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 unanvgenutzt 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 ungeheuren Mengen des heizkräftigen Methans mit 8560 Kal. auf je 1 Kubikmeter (unterer Heizwert) auf diese Weise verlorengehen, da aus den Bergwerken täglich hunderttausende Kubikmeter Reinformethan als 1-2%ige Wetterluft unanvgenutzt 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 oberen Explosionsbereich (6,2-12,7% CH<sub>4</sub>-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, werktätlich bis zu 250000 cbm Reinformethan als 1-2%ige Wetterluft gefördert werden, und diese eine Anreicherung auf in Gaskraftmaschinen verbrennbares Methanluftgemisch erfährt, dann sind bei verlustloser Anreicherung aus den 250000 cbm Reinformethan dauernd 20-25000 kW erzielbar, demnach eine ganz beträchtliche Energiemenge, deren Erzeugung das größte Interesse beanspruchen sollte.

100000 cbm Reinformethan in je 1 Tag entsprechen einer stündlichen Kalorienmenge von  $\frac{100000 \times 8560}{24} = 35670$  Kal. Bei einem wirtschaftlichen Wirkungsgrad von 0,2-0,25, wie er in Explosionsmotoren erzielt wird, ergibt sich eine Energieleistung von  $\frac{35670000 \times 0,2}{0,25} = 10800-13400$  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.	Strömungsgeschwindigkeit Liter/Stunde	Durchgegangenes Gas ccm	Zusammensetzung des angereicherten Gases			Rohr Nr.	Bemerkungen
				CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	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	
3	20°	0,90 = 0,5 cm/Sek.	4500	3,79	8,03	88,18	I	nicht explodiert
				3,16	—	—	II	
				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 Kohleröhre 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, wofür 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 Reinformethan) 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 abgeblasen. Die erzielten Gasmengen und ihre Zusammensetzung sind in nachstehender Tabelle wiedergegeben:

	ccm	CH <sub>4</sub> %	CO <sub>2</sub> %	Luft %	enthalten ccm Reinformethan	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 Adsorbierkohle 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 Arzneimittel.

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 Nachalmungen 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>25)</sup>. Von der Besprechung solcher Neu-

<sup>25)</sup> Vgl. Wright, Journal de Pharm. Chim. 23, 284 [1921].

2168-30/4.03-49

Wir haben eine uberschlaegige Rechnung angestellt, wie sich die Gewinnung von Stickstoff-Synthesegas aus den beiden von Ihnen genannten Gasen gestaltet und teilen Ihnen als Anhaltswerte folgende Zahlen mit:

Fall 1): 16000 m<sup>3</sup>/h. Das Gas ist frei von Schwefel und hoeheren Kohlenwasserstoffen.

	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>
Eingang	3,5	28,6	39,3	24,3	4,3
Ausgang	20,9	3,0	56,6	0,2	19,2

Gasmenge hinter der CO-Konvertierung 37400 m<sup>3</sup>,

Luftbedarf 8 300 m<sup>3</sup>,

Sauerstoffbedarf 192 m<sup>3</sup>,

Dampfbedarf 10 t.

Das Eingangsgas wird im Austauschler auf 680° vorgewärmt und verlässt den Methan-Konverter mit 780°.

Voraussetzung fuer die Vorwärmung auf 680° ist,

dass das Eingangsgas keine hoeheren Kohlenwasserstoffe enthaelt.

Fall 2):

	Menge	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>
Eingang	28 000 m <sup>3</sup>	6,6	19,3	31,8	19,3	23,1
Ausgang	47 300 m <sup>3</sup>	25,2	3,0	54,9	0,2	18,8.

Bedarf: Luft 3300 m<sup>3</sup>

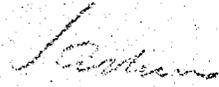
Sauerstoff 3250 m<sup>3</sup>

Dampf 2,8 t

Das Eingangsgas enthaelt 200 mg organischen Schwefel, der zu 98 % waehrend der Konvertierung in anorganische umgewandelt wird. Infolge des Gehaltes von etwa 1 % hoeheren Kohlenwasserstoffen kann das Gas nur auf etwa 10

vorgewärmt werden, es verlässt mit 1000° den Methan-Lehvertter.

Fuer den Fall 1) werden 2 Aggregate, so wie sie in Lina erstellt werden, benoetigt. Fuer den Fall 2) koennen 2 Aggregate nur mit Ueberlastung gefahren werden, so dass es zweckmaessig ist, 3 Stueck zu erstellen.



- Herrn Dir. Dr. Hueller-Gunrad
- " Ob. Ing. Lampe
- " Dipl.-Ing. Altstaedt
- " Dr. Barthelome
- " Dr. Sachse (3 mal)