

DEUTSCHES REICH

AUSGEGEBEN AM
9. MÄRZ 1931REICHPATENTAMT
PATENTSCHRIFTNr 520 222
KLASSE 120 GRUPPE 1B 118297 IVa/rzst

Tag der Bekanntmachung über die Erteilung des Patents: 19. Februar 1931



Marcus Brutzkus in Paris

269

Verfahren zur synthetischen Herstellung leichter Öle und Alkohole,
die als Brennstoff für Verbrennungsmotoren Verwendung finden können,
aus Wassergas oder ähnlichen Gasen

Patentiert im Deutschen Reiche vom 21. Februar 1925 ab

Die Erfindung betrifft ein Verfahren der Synthese organischer Stoffe, wie leichter Alkohole und Öle, die z. B. als Brennstoff für Kraftwagen und Flugzeuge angewendet werden können. Die Synthese erfolgt aus Wassergas und ähnlichen Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasen und Dämpfen bei gleichzeitiger und kontinuierlicher Veränderung der drei Faktoren des chemischen Gleichgewichts: der Temperatur, des Druckes und der Konzentration der entsprechenden Stoffe, mit Hilfe eines Kompressors, der die Form eines Dieselmotors haben kann, wobei nötigenfalls Katalyten zur Anwendung kommen können.

Die bis jetzt bekannten Verfahren berücksichtigen die Veränderungen der Faktoren des chemischen Gleichgewichts nicht genügend.

Die Ausführung chemischer Reaktionen bei gleichzeitiger und kontinuierlicher Veränderung der Faktoren des chemischen Gleichgewichts ist in der Patentschrift 389 294 beschrieben worden.

In der Patentschrift 389 294 wird nur die Änderung der Temperatur und des Druckes berücksichtigt, demgegenüber unterscheidet sich das Verfahren gemäß der Erfindung durch die gleichzeitige und kontinuierliche Änderung des dritten Faktors des chemischen Gleichgewichts, nämlich der Konzentration

der Stoffe. Die Ausführung einer so komplizierten Reaktion, wie die Synthese organischer Stoffe aus einfachen Gasen, erfordert auch Anpassung des dort beschriebenen Verfahrens für diesen besonderen Zweck. Die wässrigen und öligen Flüssigkeiten, welche man durch diese Synthese erhält, enthalten viel Methylalkohol und höhere Alkohole, Aldehyde, Ketone und Säuren. Man nimmt an, daß diese Synthese der organischen Körper nach den folgenden Formeln vor sich geht:

1. $\text{CO} + \text{H}_2 = \text{COH} \cdot \text{H}$,
2. $2 \text{COH} \cdot \text{H} = \text{CH}_3 \cdot \text{HO} + \text{CO}$,
3. $\text{CH}_3 \cdot \text{HO} + \text{CO} = \text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$,
4. $\text{CH}_3 \cdot \text{COOH} + 2 \text{H}_2 = \text{C}_3\text{H}_8 \cdot \text{HO} + \text{H}_2\text{O}$.

Die Verbindung von Äthylalkohol mit Kohlenoxyd gibt eine Säure von höherer Kohlenstoffatomzahl, und zwar die Propionsäure usw.

Wie das obengenannte Schema der Herstellung organischer Körper aus Wassergas zeigt, haben alle Reaktionen, die dabei stattfinden, die folgenden charakteristischen Merkmale:

1. Alle diese Reaktionen, ausgenommen Reaktion 2, sind mit einer großen Verminderung der Molekülzahl verbunden. Nach den Bedingungen des chemischen Gleichgewichts müssen diese Reaktionen unter dem Einfluß eines stetig wachsenden Druckes ausgeführt werden.

2. Wie die Rechnung der Bildungswärme zeigt, sind alle vorgenannten Reaktionen (mit Ausnahme der ersten) exotherm. Sie sollen also unter Einfluß einer energischen Abkühlung durchgeführt werden.

3. Die synthetischen Reaktionen sind mit der Absorbierung der Gase CO und H verbunden, und deshalb vermindert sich ihr Partialdruck fortlaufend. Nach den Bedingungen des chemischen Gleichgewichts müssen diese Reaktionen unter dem Einfluß einer stetig wachsenden Konzentration des Gases ausgeführt werden.

Es folgt daraus, daß die Synthese der leichten Öle und Alkohole aus Wassergas unter einem stetig wachsenden Drucke unter ständiger Kühlung und bei stetiger Erhöhung der Konzentration der Gase H und CO ausgeführt werden muß.

4. Diese Synthese bei den oben erwähnten Veränderungen des Druckes, der Temperatur und der Konzentration der Anfangsstoffe kann mit einem Apparat durchgeführt werden, von dem in der Zeichnung eine beispielweise Ausführungsform dargestellt ist.

Der Kompressor 1 dieses Apparates ist ganz nach Art eines Dieselmotors ausgebildet. Er unterscheidet sich nur dadurch vom Dieselmotor, daß eine Riemenscheibe 5 auf der Kurbelwelle des Kompressors aufgebracht ist. Mittels dieser Riemenscheibe kann der Kompressor in Gang gesetzt werden. Der Kompressor ist wie ein Dieselmotor mit einer Hilfspumpe versehen. Diese Hilfspumpe komprimiert das Wassergas auf einen Druck, der viel höher ist als der Gasdruck im Zylinder.

Die Hilfspumpe des Dieselmotors zum Einführen des Brennstoffes kann in diesem Falle weggelassen werden; aber wenn man bei sehr hoher Temperatur arbeitet, kann sie zum Einspritzen von Wasser in den Zylinder zur Steigerung der Gasabkühlung verwendet werden.

Diese beiden Pumpen sind vollständig wie die entsprechenden Pumpen des Dieselmotors gebaut, sie sind in der Zeichnung (Abb. 1) nicht dargestellt.

Der Kompressor 1 ist wie der Dieselmotor mit drei (das Anlaßventil kann weggelassen werden) folgenden Ventilen versehen:

1. das Einlaßventil 2, durch welches das Gas aus dem Behälter 6 in den Zylinder eintritt;
2. das Einspritzventil 4, durch welches ein Gasstrahl unter einem Druck, der höher ist als der Druck im Zylinder, fein zerstäubt in letzterem eingeführt wird, um die Konzentration der Gase im Kompressor zu erhöhen und um die Gase gut abzukühlen; dieses Gas wird durch die Hilfspumpe vorkomprimiert;
3. das Auslaßventil, durch welches die er-

haltenen Produkte nach dem Behälter 8 entweichen.

Alle diese Ventile sind so wie die Ventile eines Dieselmotors gebaut und können durch Steuerwellen im Zweif- oder Viertakt betätigt werden.

Die erhaltenen Produkte gelangen in den Behälter 8, der durch eine Zwischenwand unterteilt ist, wo sie abgekühlt und verflüssigt werden. Die verflüssigten Produkte verlassen den Apparat durch das Rohr 9, und die nicht absorbierten Gase und die permanenten durch den Prozeß gebildeten Gase gelangen durch das Rohr 11 von neuem in den Behälter 6, damit sie dort nochmals bearbeitet werden.

Während der Arbeit des Kompressors kann man mit Hilfe der Klappen 13 und 14 die Temperatur in dem Behälter 6 regeln, indem man einen Teil des Gases direkt in den Behälter ohne vorherige Abkühlung eintreten läßt. Durch die Klappe 17 kann man die Verbindung zwischen dem Reservoir 6 und dem Reservoir 8 unterbrechen. Selbstverständlich muß der Behälter 6 fortlaufend von neuem mit Gas, entsprechend dem Verbrauch an Gas während des Prozesses, gefüllt werden. Außerdem ist Sorge zu tragen, daß das Gas im Behälter von gleichförmiger Zusammensetzung sei. In vielen Fällen ist es oft vorteilhafter, die direkte Verbindung vom Behälter 3 mit dem Behälter 6 zu unterbrechen. In diesem Falle können die nicht absorbierten Gase aus dem Behälter 8 mittels eines besonderen Kompressors in den Behälter 6 übergeführt werden, der die Gase aus dem Behälter 8 ansaugt und sie in den Behälter 6 entweichen läßt.

In Abb. 2 ist eine andere Ausführungsform des Kompressors 1 dargestellt. Diese Ausführung unterscheidet sich vom Kompressor nach Abb. 1 durch eine besondere Reaktionskammer 15, deren Wände von außen direkt abgekühlt werden können. Wird mit einem Katalysator gearbeitet, so kann dieser in dieser besonderen Kammer untergebracht werden.

Die Abb. 3 zeigt eine weitere Ausführungsform des Kompressors 1, die sich für die Arbeit mit einem Katalysator besonders eignet. Bei dieser Ausführungsform endet die Reaktionskammer in einem Rohr 16, in welchem die Katalysatoren zwischen Metallgewebe untergebracht werden können. Das Auslaßventil 3 ist im Kompressor hinter dem Rohr 16 angeordnet. Die Gase sind daher gezwungen, durch die Katalysatorenschicht durchzufließen.

In Abb. 2 und 3 sind die Ventile durch dieselben Zahlen gekennzeichnet wie die entsprechenden Ventile des Kompressors in Abb. 1.

In dem oben beschriebenen Apparat kann die Synthese organischer Körper im Zweitakt in folgender Weise durchgeführt werden.

5

Erster Takt

Der Kolben 7 geht nach außen, und das Wassergas aus dem Behälter 6 füllt den Zylinder 1 des Kompressors. Das Gas besitzt z. B. eine Temperatur von 62°C und einen Druck von 4 Atm.

Zweiter Takt

Der Kolben geht nach innen und komprimiert das eingeschlossene Gas, z. B. während $\frac{3}{4}$ seines Rückweges. In diesem Moment öffnet sich das Ventil 4, und es tritt ein gekühlter Gasstrahl ein unter einem Druck von 160 Atm. Dieser Gasstrahl hat infolge seiner tiefen Temperatur und insbesondere infolge seiner Entspannung in dem Zylinder eine starke kührende Wirkung auf die eingeschlossenen Gase. Gleichzeitig wird durch diesen Gasstrahl, der aus Wassergas besteht, die Konzentration des in dem Zylinder befindlichen Wassergases erhöht. Dieses unter hohem Drucke stehende Gas wird durch eine Hilfspumpe dem Kompressor zugeführt.

Ohne Kühlung und ohne das Einführen des Gasstrahles würden die Temperatur und der endgültige Druck 700°C und 140 Atm., berechnet nach den Gleichungen über adiabatischen Druck, betragen, für den Fall, daß die Kompressionskammer 8 % des Zylinder-volumens beträgt.

Wenn der Kolben sich dem Totpunkt nähert, so öffnet sich Ventil 3, und die Mischung des Gases und der Dämpfe entweicht in den Behälter 8, wobei das Gemisch durch einen Wasserstrahl oder durch eine andere Flüssigkeit einer Abkühlung unterworfen wird. Die verflüssigten Dämpfe verlassen den Apparat durch das Rohr 9; das Gas, das nicht absorbiert worden ist, geht in den Behälter 6, um aufs Neue behandelt zu werden, zurück.

Auf diese Art wird das Verfahren zur Synthese leichter Öle aus Wassergas gleichförmig und gleichzeitig unter dem Einfluß eines wachsenden Druckes und einer Abkühlung und der Erhöhung der Konzentration des Wasserstoffes und des Kohlenoxydes nach den oben erläuterten Bedingungen des chemischen Gleichgewichts ausgeführt.

Als Resultat des oben beschriebenen Verfahrens erhält man die in der Einleitung bezeichneten organischen Stoffe, verschiedene Alkohole, Aldehyde und organische Säuren. Da die Temperatur im beschriebenen Beispiel ziemlich hoch gewählt worden ist, so werden

die erhaltenen Produkte mehr hydriert werden, und man wird weniger oxydierte Verbindungen erhalten.

Bei einem Versuch ergab sich folgendes: 65

Der Kompressor hatte ein Zylindervolumen von 14,5 l. Der Anfangsdruck der Gase betrug 4 Atm., die Anfangstemperatur 62°C . In einem Hub des Kompressors wurden etwa 46 l Wassergas angesaugt (zurückgeführt auf 0°C und 1 Atm.). Durch Einblasen wurden etwa 30 l Wassergas beigegeben. Bei diesem Versuch waren etwa 6 % von dem Wassergas in organische Stoffe der obenerwähnten Art verwandelt worden. 75

Der Kompressor machte 120 Umdrehungen per Minute. Die insgesamte Reaktionsdauer betrug daher $\frac{1}{4}$ Sekunde.

Da alle diese Reaktionen der Synthese exotherme Reaktionen sind, so enthalten die Gase und Dämpfe, die im Zylinder eingeschlossen sind, eine große Menge kinetischer Energie, welche in mechanische Energie umgewandelt werden kann. Zu diesem Zwecke kann das oben beschriebene Verfahren nicht im Zwei-, aber im Viertakt durchgeführt werden. Das Gas und die Dämpfe, welche im Kompressor am Ende des zweiten Taktes erhalten werden, verbleiben in dem Zylinder, und das Verfahren wird in folgender Weise 90 weitergeführt.

Dritter Takt

Der Kolben geht nach außen, und die Gase und Dämpfe entspannen sich, wobei sie ihre kinetische Energie in mechanische Arbeit umformen. Infolge der Entspannung und unter dem Einfluß der kalten Wände kühlen sich die Gase und Dämpfe stark ab, und eine Umkehr der Reaktion wird vermieden. Wenn diese Abkühlung nicht genügend ist, kann die Abkühlung erhöht werden, indem man in den Zylinder einen Strahl von abgekühltem Gas evtl. einen Wasserstrahl einführt. 105

Vierter Takt

Der Kolben geht nach innen, und die Gase und Dämpfe, welche bereits abgekühlt und entspannt sind, entweichen aus dem Zylinder durch das Auslaßventil 3 und treten in den Behälter 8. Statt mechanische Arbeit im Kompressor selbst zu erhalten, kann man das Gas in einem besonderen Zylinder entspannen lassen, welcher zwischen dem Kompressor und dem Behälter 8 eingeschaltet werden muß.

In einer bestimmten Temperaturzone (500 bis 700°C) kann der Einfluß der Variierung 120 der drei Faktoren des chemischen Gleichgewichts genügen, damit sich die Reaktion in

der gewünschten Richtung ohne den Gebrauch von Katalysatoren vollzieht.

Die Durchführung der Reaktion ohne Katalysator gemäß vorliegender Erfindung ist der gleichfalls möglichen Ausführungsform des Verfahrens, bei der Katalysatoren angewendet werden, weitaus vorzuziehen. Beim Arbeiten ohne Katalysatoren ist eine Reinigung der Gase nicht nötig, und es fallen auch die Unstetigkeiten des Verfahrens weg, die stets mit der Anwendung von Katalysatoren verbunden sind.

Wenn aber aus irgendeinem Grunde die Anwendung eines Katalysators gegeben erscheint, so kann sie in derselben Weise, wie oben beschrieben, in einem Kompressor nach Abb. 2 und 3 erfolgen.

Das oben beschriebene Verfahren kann für die Synthese leichter Öle und Alkohole verwendet werden, und zwar nicht nur, wenn von Wassergas ausgegangen wird, sondern auch, wenn von Kokereigasen, Kohlengasen, Anthrazitgasen, Leuchtgas oder Hochofengasen aus-

gegangen und ihnen die nötige Menge Wasserstoff beigefügt wird.

25

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Synthese leichter Öle und Alkohole, die als Brennstoff für Verbrennungsmotoren Verwendung finden können, aus Wassergas oder ähnlichen Kohlenoxyd- und Wasserstoff enthaltenden Gasen oder Dämpfen mit oder ohne Anwendung von Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion in einem Kompressor ausgeführt wird und während der Reaktion die Gase gleichzeitig und kontinuierlich den Druck und die Konzentration der Anfangsstoffe erhöhenden, die Temperatur aber erniedrigenden Einwirkungen ausgesetzt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren mit Hilfe eines Kompressors nach Art eines Dieselmotors durchgeführt wird.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

Zu der Patentsschrift 520 222
Kl. 120 Gr. 1

Zu der Patentsschrift 520 222
Kl. 120 Gr. 1

Abb. 1.

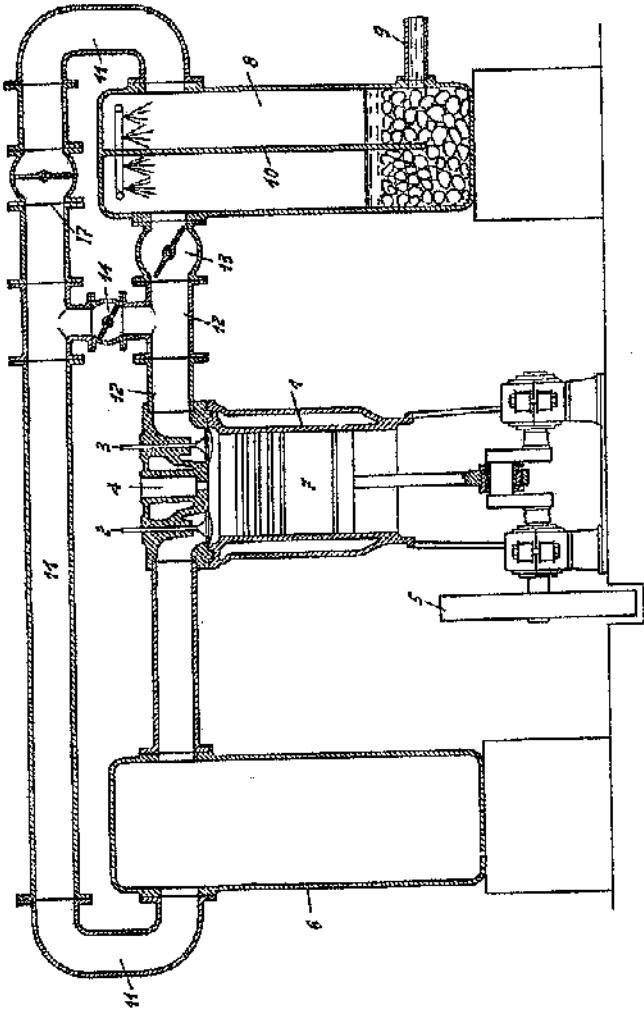


Abb. 2.

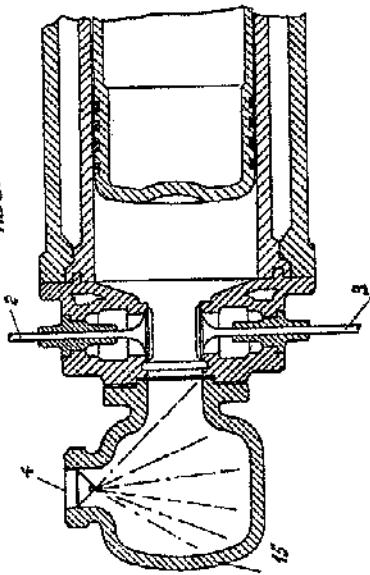
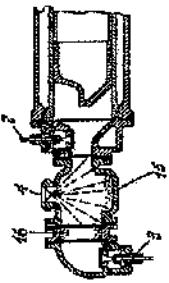


Abb. 3.



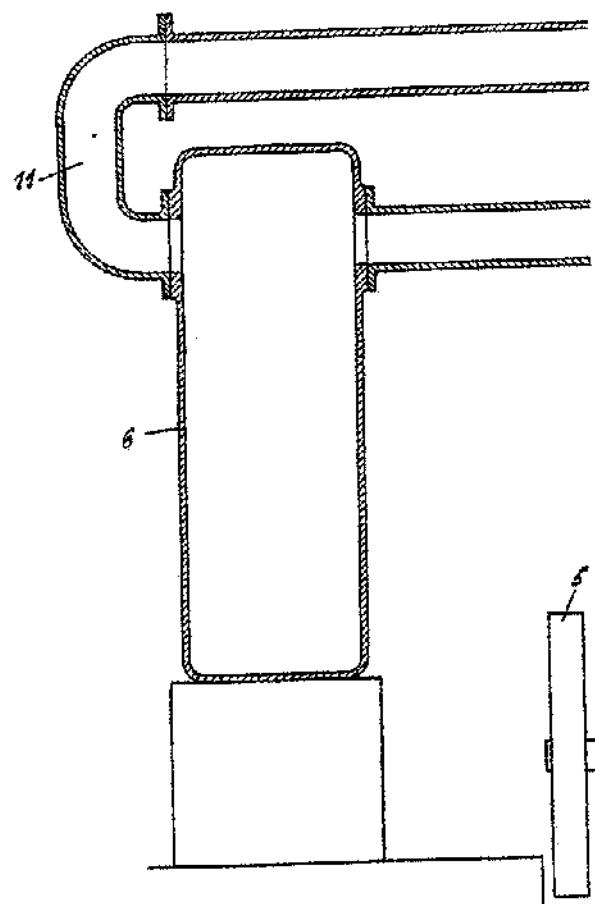
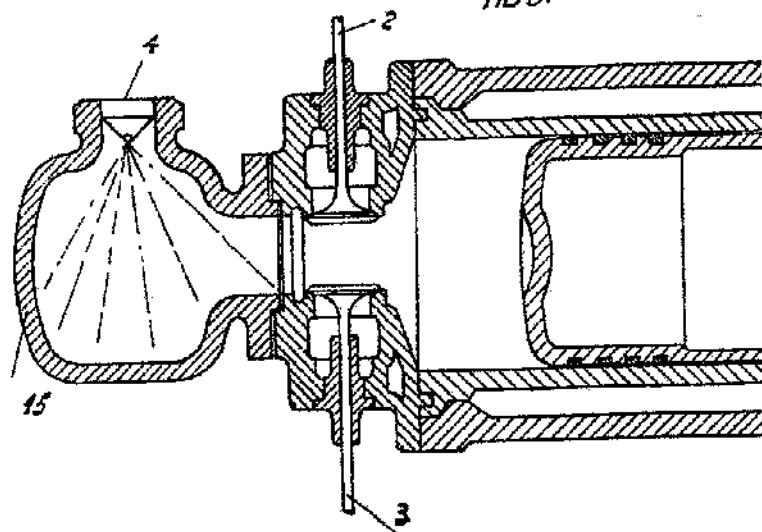


Abb. 2.



Zu der Patentschrift 520 222
KL 120 Gr. 1

Abb. 1.

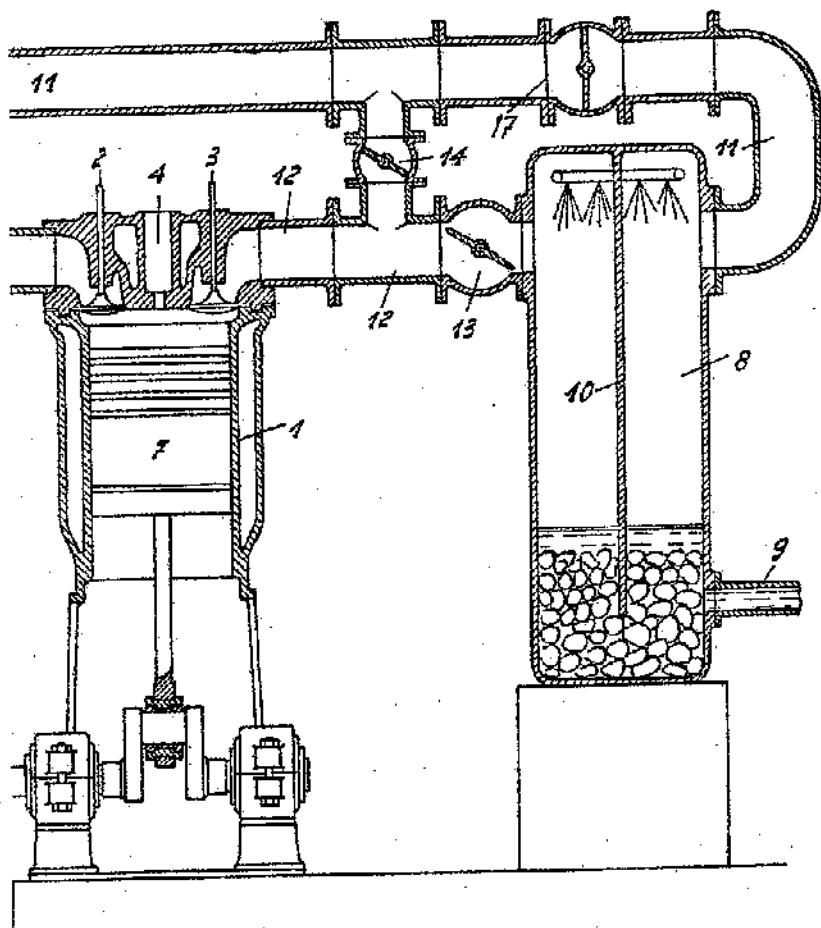


Abb. 3.

