

**135. Franz Fischer und Hans Tropsch:
Über die direkte Synthese von Erdöl-Kohlenwasserstoffen bei gewöhnlichem Druck. (Erste Mitteilung¹⁾.)**

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr.]

(Eingegangen am 17. März 1926.)

Die Arbeiten von Sabatier und Senderens über die katalytische Reduktion des Kohlenoxyds bei gewöhnlichem Druck haben vor 24 Jahren gezeigt, daß hierbei ausschließlich Methan entsteht. Höhere Homologe desselben wurden nicht beobachtet. Bei Anwendung eines Eisen-Zinkoxyd enthaltenden Katalysators fanden wir bei gewöhnlichem Druck nicht die Bildung von reinem Methan, sondern eines Gemisches von diesem mit seinen Homologen. Eine systematische Untersuchung der verschiedensten Katalysatoren zeigte, daß die Fähigkeit zur Bildung der Homologen des Methans keineswegs auf den oben angeführten Katalysator beschränkt ist. So wurde eine Reihe von Katalysatoren gefunden, die noch wirksamer waren als der Eisen-Zinkoxyd-Kontakt. Beispielsweise lieferte ein Gemisch von Kobalt und Chromoxyd als Katalysator bei einer Temperatur von 270° nicht nur gasförmige Homologe des Methans, sondern sogar flüssige und feste.

Eine Verfolgung der Reaktion in quantitativer Beziehung brachte Aufklärung über den Reaktionsmechanismus. Wir beobachteten, daß zuerst aus dem Kohlenoxyd Kohlenstoff vom Kontakt aufgenommen wird, offensichtlich unter Carbidbildung. Diese in feinsten Verteilung vorhandenen Carbide werden durch den Wasserstoff des Gasgemisches in der Weise zerlegt, daß das Metall regeneriert, der Kohlenstoff jedoch als Kohlenwasserstoff fortgeführt wird. Allem Anschein nach handelt es sich bei diesen Carbiden nicht um normale, kohlenstoff-arme Carbide, welche auch bei höherer Temperatur beständig sind, sondern um kohlenstoff-reiche, deren Existenzgebiet bei relativ niedriger Temperatur liegt. So ergibt sich dann auch, daß aus den Carbiden der Kohlenstoff nicht in Form von Methan, sondern in Form von mehrgliedrigen Homologen desselben durch Wasserstoff herausgelöst wird. Die Richtigkeit der Vorstellung, daß unter den von uns gefundenen Verhältnissen die Synthese der Kohlenwasserstoffe nicht etwa über den Formaldehyd oder den Methylalkohol vor sich geht, wird noch besonders erhärtet durch unsere Feststellung, daß immer nur Kohlenwasserstoffe und nie sauerstoffhaltige organische Verbindungen auftreten, im Gegensatz zu unseren Beobachtungen bei der Hochdruck-Katalyse²⁾. Wir haben es deshalb bei der direkten Synthese der Erdöl-Kohlenwasserstoffe durch Katalyse bei gewöhnlichem Druck mit einer ganz anderen Reaktion zu tun als bei der Hochdruck-Katalyse, welche nicht nur hohe Drucke, sondern auch höhere Temperaturen benötigt. Arbeiten wir bei gewöhnlichem Druck mit unseren Katalysatoren bei so hohen Temperaturen, wie sie bei der Hochdruck-Katalyse notwendig sind,

¹⁾ Nachfolgende Arbeiten sind im Laufe des Jahres 1925 ausgeführt worden. Entsprechende Patentanmeldungen sind damals erfolgt. Im November 1925 versuchten wir die erste Arbeit durch Vermittlung von Prof. O. Hahn bei der Preußischen Akademie der Wissenschaften als versiegeltes Schreiben zu hinterlegen, was sich aber satzungsgemäß als unmöglich erwies. Wir haben dann beide Arbeiten am 24. Januar 1926 bei der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft in Berlin deponiert, sehen uns aber jetzt zur Veröffentlichung genötigt.

²⁾ Franz Fischer und Hans Tropsch, B. 56, 2428 [1923].

dann erhalten wir statt der Homologen des Methans ausschließlich das Methan selbst. Nach den üblichen physikalisch-chemischen Anschauungen könnte man eigentlich erwarten, daß unsere Reaktion bei höheren Drucken besser ginge, da sie unter Verringerung der Molekülzahl verläuft und solche Reaktionen durch Druck begünstigt werden. Indessen darf hier ein wesentliches Moment nicht außer Acht gelassen werden. Die höheren Siedepunkte der Homologen des Methans und die adsorptive Wirkung des Katalysators begünstigen die Festhaltung der entstandenen Reaktionsprodukte auf dem Katalysator. Durch Anwendung hoher Drucke würde man diese Tendenz verstärken und es verhindern, die entstandenen Verbindungen in ihrer primären Form zu gewinnen. Wollte man dem durch Anwendung hoher Temperaturen begegnen, so würde man die Bildung der kohlenstoff-reichen Carbide verhindern und das erhalten, was wir bei Anwendung von höheren Temperaturen schon bei gewöhnlichem Druck erhalten haben, nämlich nur Methan.

Daß unsere Reaktion sich in recht beträchtlichem Maßstabe vollzieht, zeigt sich aus den Ergebnissen eines Versuches, den wir mit Wassergas angestellt haben — im übrigen ist man keineswegs an ein bestimmtes Mischungsverhältnis von Kohlenoxyd und Wasserstoff gebunden. Wir erhielten nämlich je 1 cbm Wassergas bei mehrmaligem Überleiten über einen Kontakt, der durch Reduktion eines Gemisches von Eisen- und Kobaltoxyd erhalten worden war, etwa 100 g flüssige und leicht verflüssigbare, z. T. aber auch schon feste Kohlenwasserstoffe. Die flüssigen Kohlenwasserstoffe hatten vorwiegend Benzin-Charakter. Einige 100 g davon haben wir bereits hergestellt. Das Auftreten von Methan kann fast völlig verhindert werden. Der Sauerstoff des Kohlenoxyds findet sich in Form von Wasser und Kohlensäure in den Reaktionsprodukten wieder, wobei es auf den Katalysator ankommt, welche von den beiden Verbindungen vorwiegend gefunden wird.

Von einer ähnlichen Bedeutung wie die Kohlensäure-Assimilation in der Natur scheint die Kohlenoxyd-Reduktion für die Technik zu werden. Daß man die technischen katalytischen Reduktionen nicht mit Kohlensäure beginnt, liegt daran, daß man das schon sauerstoff-ärmere Kohlenoxyd direkt leicht herstellen kann. Zu der schon lange bekannten Reduktion des Kohlenoxyds bei gewöhnlichem Druck zu Methan ist nun ebenfalls bei gewöhnlichem Druck die katalytische Herstellung von Erdöl-Kohlenwasserstoffen getreten. Außerdem existiert auf dem Gebiete der Hochdruck-Katalyse die Synthese des Methylalkohols und die Synthese seiner höheren Homologen des sogenannten Synthols. Lediglich der Katalysator bestimmt in den letzteren beiden Fällen, ob das eine oder andere Produkt entsteht, so daß jetzt nach unseren neuen Beobachtungen vier Produkte aus Kohlenoxyd und Wasserstoff herstellbar sind, nämlich 1. der Methylalkohol und 2. seine Homologen, das Synthol, 3. das Methan und 4. seine Homologen, die Erdöl-Kohlenwasserstoffe. Vom Gesichtspunkt der Entstehung der Erdöl-Kohlenwasserstoffe in der Natur ist, wenn eine Entstehung aus Material, das nicht von Organismen abstammt, überhaupt in Frage kommt, eine neue Möglichkeit gefunden worden.

Mülheim-Ruhr, den 25. November 1925.