

186. Franz Fischer und Hans Tropsch:
Über die direkte Synthese von Erdöl-Kohlenwasserstoffen bei gewöhnlichem Druck. (Zweite Mitteilung.)

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

(Eingegangen am 17. März 1926.)

Wir haben in unserer voranstehenden ersten Mitteilung darauf hingewiesen, daß unsere Reaktion sich in beträchtlichem Maßstabe vollzieht und haben in Kürze einen Versuch beschrieben, bei dem aus Wassergas mit Hilfe eines aus Eisen- und Kobaltoxyd hergestellten Kontaktes Benzin-Kohlenwasserstoffe erzeugt worden waren. Wir möchten in der vorliegenden zweiten Mitteilung nun einiges Nähere über die Ausführbarkeit des Prozesses und über seine Theorie bekanntgeben.

1. Katalysatoren.

Wie aus der ersten Mitteilung hervorgeht, waren wir uns darüber im klaren, daß kohlenstoff-reiche Carbide in ursächlichem Zusammenhang mit dem Prozeß stehen müssen, und daß höchstwahrscheinlich durch die Einwirkung des Wasserstoffs auf diese die Kohlenwasserstoffe entstehen. Wir haben dennoch nicht versucht, in der Weise vorzugehen, daß wir erst die Carbide herstellten und diese dann nachträglich mit Wasserstoff behandelten. Wir haben uns überzeugt, daß bei solcher Arbeitsweise zwar anfangs etwas Öl von Petroleum-Charakter entsteht, in der Gasphase sich aber von Kohlenwasserstoffen nur Methan findet und nicht die besonders erwünschten Benzine. Andererseits haben uns die Versuche gezeigt, daß, wenn man den Prozeß als katalytischen ausbildet, d. h. Kohlenoxyd und Wasserstoff gleichzeitig über den Kontaktkörper leitet, man dann im Reaktionsgas reichlich Benzin-Dämpfe und wenig Methan findet, und daß dann auch verhältnismäßig wenig Öl von Petroleum-Charakter ausgeschieden wird.

Als Katalysatoren für unser Verfahren haben wir die Metalle der 8. Gruppe in fein verteilter Form wirksam gefunden. Von den drei aus praktischen Gründen hauptsächlich in Frage kommenden Metallen der Eisengruppe wäre wohl an und für sich das Eisen, wie man es aus fein verteiltem Oxyd durch Reduktion mit Wasserstoff bei Temperaturen von 350—500° mit mehr oder weniger Oxyd vermischt erhält, am wirksamsten. Ein solcher Katalysator ist jedoch sehr träge, die damit erzielten Umsätze sind sehr klein. Besser verhält sich das fein verteilte Kobalt, das die Eigenschaften des Eisens mit großer Reaktionsfähigkeit bei besonders niedriger Temperatur vereinigt. Beim Nickel ist die Fähigkeit, außer Methan höhere Homologe katalytisch zu bilden, schon sehr abgeschwächt. Nur durch besondere Maßnahmen kann man hier die Methan-Homologen erhalten.

Wenn auch die Metalle allein in fein verteilter Form zur Katalyse geeignet sind, so hat es sich doch als zweckmäßig erwiesen, sie mit Zusätzen zu versehen, welche auch während des metallischen Zustandes des Katalysators die Aufrechterhaltung hoher Dispersion gewährleisten und damit eine Verkleinerung der wirksamen Oberfläche durch Zusammenfröhen verhindern. Teilweise haben diese Zusätze wohl auch eine spezifische Wirkung, indem sie einerseits die Carbidbildung beschleunigen, andererseits die Gaszusammensetzung, beispielsweise nach der Gleichung: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$, ändern. Wenigstens hat man es in gewissen Grenzen in der Hand, im Reaktionsgas

den aus dem Kohlenoxyd stammenden Sauerstoff entweder als Kohlensäure oder als Wasser wieder zu finden.

In Kombination mit den genannten Metallen haben wir beispielsweise verwendet: Chromoxyd, Zinkoxyd, Berylliumoxyd, seltene Erden, Uranoxyd, Kieselsäure, Aluminiumoxyd, Magnesiumoxyd, Manganoxyd, ferner aktive Kohle und amorphen Kohlenstoff in anderer Form. Die am Anfang dieser Reihe stehenden Oxyde haben sich besonders wirksam erwiesen, aber auch Kombinationen mit Palladium, Kupfer und Eisenoxyd (letzteres bei Nickel und Kobalt) haben Vorteile gezeigt. Ebenso läßt sich auch durch schwaches Alkalisieren der Eisenmetalle eine Verstärkung der katalytischen Wirksamkeit erzielen. Was die Menge der oxydischen Zusätze anbelangt, so haben wir gefunden, daß Mischungsverhältnisse vom Metall zum oxydischen Zusatz, wie 1:1 bis 3:1 günstig sind. Bei einem Überschuß von oxydischem Zusatz sinkt im allgemeinen die Wirksamkeit des Katalysators.

Die Katalysatoren wurden auf verschiedene Weise hergestellt, so durch Mischen der entsprechenden Oxyde oder durch Mischen der gelösten oder geschmolzenen Salze — Nitrate oder organische Salze — und Überführen dieser Salzgemische in Oxyde, sei es durch Glühen oder durch Fällern mit Alkalicarbonaten; ferner durch Zusammenschmelzen von Salzen mit den Oxyden. Zwecks Formgebung haben wir die Oxyde oder Oxydgemische gepreßt und dann gekörnt, oder wir haben sie mit Hilfe einer Strangpresse unter Zusatz von Stärke geformt, oder sie wurden auf Träger, wie keramische Masse, Asbest, Tonscherben, Bimsstein oder aktive Kohle aufgebracht. In allen Fällen kommt es sehr auf die Abwesenheit von vergiftend wirkenden Schwefelverbindungen an.

Die Reduktion der Katalysatoren wurde mit reinem Wasserstoff, meist bei Temperaturen von 350°, durchgeführt. Um eine Verkleinerung der Oberfläche zu vermeiden, mußte darauf geachtet werden, daß die Reaktion nicht zu heftig vor sich ging.

2. Zusammensetzung des Ausgangsgases.

Die ersten Versuche wurden mit reinem Wasserstoff und mit aus Ameisensäure hergestelltem Kohlenoxyd gemacht. Bald sind wir jedoch, nachdem wir eine geeignete Gasreinigung ausgearbeitet hatten, zur Verwendung technischer Gase, insbesondere von Wassergas übergegangen. An die Gasreinigung stellten wir die Anforderung, daß alle im Gas vorhandenen Schwefelverbindungen katalytisch in Schwefelwasserstoff umgewandelt werden sollten, der dann auf bekannte Weise entfernt werden konnte. Jedoch durfte die katalytische Gasreinigung die übrige Zusammensetzung des Ausgangsgases nicht verändern. Eine solche Gasreinigung haben wir gefunden und werden ev. später darüber berichten.

Für die meisten Versuche wurde Wassergas benutzt, also annähernd gleiche Teile von Kohlenoxyd und Wasserstoff. Wir haben aber auch kohlenoxyd-reichere und kohlenoxyd-ärmere Gase geprüft, ferner angefeuchtetes Kohlenoxyd und Gasgemische, die dem technischen Generatorgas und dem Hochofen-Gichtgas entsprachen. Wir können sagen, daß bei allen diesen Gasen Benzin erhalten wird, sobald sie ausreichend gereinigt sind.

3. Reaktionstemperaturen.

Besonders wichtig hat sich generell eine weitgehende Senkung der Reaktionstemperatur erwiesen. Beim Eisen-Kontakt kann man bis auf etwa 300° heruntergehen. Unterhalb dieser Temperatur ist der stündliche Umsatz zu gering. Beim Kobalt kann man dagegen die Temperatur bis auf 250° senken, für einen günstigen Umsatz hat sich 270° als vorteilhaft erwiesen. Noch niedriger muß man die Temperatur beim Nickel halten. Dieses ist in Verbindung mit geeigneten, auflockernd wirkenden Zusätzen noch bei 160° aktiv; es liefert aber als ausgezeichnete Methan-Katalysator auch bei dieser Temperatur noch beträchtliche Mengen Methan und verbraucht so das Gas in einer bei der Benzin-Gewinnung sehr unerwünschten Richtung.

Versucht man bei den drei genannten Metallen, sowohl in reiner Form als auch im Gemisch mit den oben erwähnten oxydischen Zusätzen, die Reaktionsgeschwindigkeit durch Temperaturerhöhung zu steigern, so verschwinden im Reaktionsgas die Homologen des Methans, und an ihrer Stelle tritt nur noch Methan auf. Dies ist durchaus verständlich, wie folgender Versuch zeigt.

Wir ließen in Wasserstoff etwas Pentan verdampfen und leiteten dieses Gemisch bei der für die Benzin-Gewinnung günstigsten Temperatur von 270° über einen Kobalt-Kontakt. Ein Teil des Pentans verschwand dabei, und an seiner Stelle erschien Methan. Es ist deshalb durchaus verständlich, daß bei noch höherer Temperatur die Homologen des Methans entweder nicht auftreten oder in Methan umgewandelt werden.

4. Strömungsgeschwindigkeit.

Was die Strömungsgeschwindigkeit angeht, so haben wir die verschiedensten Geschwindigkeiten versucht. Als Ergebnis können wir sagen, je höher die Strömungsgeschwindigkeit ist, um so mehr läßt sich die Methan-Bildung unterdrücken. Da aber die Ausnutzung des Gases ungünstig wird, so ergibt sich auf dem Wege eines Kompromisses je nach den Absichten eine optimale Strömungsgeschwindigkeit. Sie wird niedriger liegen, wenn es darauf ankommt, aus einem gegebenen Gasquantum in einer einmaligen Operation möglichst viel Benzin-Kohlenwasserstoffe zu erzeugen, oder unter Verzicht auf die maximale Gasausnutzung stündlich möglichst viel zu produzieren.

5. Gewinnungsart der Kohlenwasserstoffe.

Ein Teil der gebildeten Kohlenwasserstoffe scheidet sich von selbst in flüssiger Form ab, sobald das Reaktionsgas sich genügend abgekühlt hat. Die Hauptmenge bleibt in Form von Benzin-Dämpfen im Gas und läßt sich aus ihm durch die bekannten Mittel, wie Adsorption, Absorption, Kompression und Kühlung entfernen. Wir haben sowohl Abkühlung als Adsorption durch aktive Kohle angewendet.

6. Zusammensetzung der gebildeten Kohlenwasserstoffe.

Die sich von selbst abscheidenden, höher siedenden Kohlenwasserstoffe sind je nach den Umständen Leichtöle vom Charakter des Leucht-Petroleums, gelegentlich aber auch höher siedende Öle, aus denen festes Paraffin auskristallisiert. Die aus dem Gas gewonnenen Benzine sind wasserklare Produkte von angenehmem Geruch, die dem pennsylvanischen Benzin gleichen.

Sie enthalten nur wenige Procente von Substanzen, die mit konz. Schwefelsäure reagieren, und sind demgemäß beim Aufbewahren völlig unveränderlich. Das aus aktiver Kohle abgeblasene Rohprodukt hatte bei 13° ein spez. Gew. von 0.68. Daß es frei von Schwefelverbindungen ist, zeigt schon sein milder, angenehmer Geruch. Verständlich ist dies ohne weiteres, da ja das zur Herstellung benutzte Gas vollkommen von allen Schwefelverbindungen gereinigt worden war. Die Bildung von hochsiedenden, vasetin-artigen Produkten konnten wir ferner auch dadurch nachweisen, daß beim Extrahieren eines durch längere Zeit benutzten Kontaktes mit Äther nach dem Verdampfen des Lösungsmittels eine salbenartige Masse erhalten wurde.

Bei unserem Kontaktprozeß traten außer den Kohlenwasserstoffen als einzige Reaktionsprodukte Kohlensäure und Wasser auf. Das Reaktionswasser haben wir untersucht, es enthielt keinerlei Säuren, auch haben wir bis jetzt keine anderen sauerstoff-haltigen organischen Verbindungen gefunden.

7. Analyse des Reaktionsgases.

Um bei den verschiedenen Versuchen die schließlich erhaltene Menge des Benzins berechnen zu können, wurden während des Versuchs Gasproben entnommen und nach den üblichen gasanalytischen Methoden analysiert, wobei besonders auf die Bestimmung der durchschnittlichen Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe Wert gelegt wurde. Dabei zeigte sich, daß in unserem Falle auch die durch rauchende Schwefelsäure absorbierten Bestandteile aus höheren Paraffin-Kohlenwasserstoffen bestanden. Daß sich solche in rauchender Schwefelsäure lösen, ist bereits bekannt. Aus dem Unterschied in der Menge des Ausgangs- und Endgases, der Kontraktion, kombiniert mit den Ergebnissen der Gasanalyse, konnte dann auf verhältnismäßig einfache Weise indirekt die Menge der Homologen des Methans ermittelt werden. Um nun festzustellen, wie sich diese auf die einzelnen Siedintervalle verteilen, namentlich, was davon Benzin ist und was noch niedriger siedet (Gasol), haben wir die Kondensationsanalyse benutzt, wobei in der früher beschriebenen Weise verfahren wurde¹⁾.

8. Theorie des Prozesses.

Was die Theorie des Prozesses angeht, so sind wir in der Zwischenzeit in der Ansicht bestärkt worden, die wir in der ersten Mitteilung geäußert haben. Wir müssen annehmen, daß der primäre Vorgang die Bildung kohlenstoff-reicher Carbide ist, die vermutlich auf ein Atom zweiwertiges Metall mindestens ein Atom Kohlenstoff enthalten. Durch die Einwirkung des Wasserstoffs wird der Kohlenstoff in die Methylengruppe übergeführt, die sich dann je nach den Bedingungen polymerisiert und zu einem gesättigten Kohlenwasserstoff fertig hydriert wird. Aber auch ohne diese Hydrierung könnten lediglich durch Polymerisation der Methylengruppe gesättigte Kohlenwasserstoffe entstehen, die dann cyclischen Charakter haben werden. Geringe Mengen ungesättigter Kohlenwasserstoffe können sich auch der Hydrierung entziehen. Eines scheint uns für den Prozeß wesentlich, nämlich, daß die Polymerisation der Methylengruppe sich schneller vollzieht als die hydrierende Wirkung des Wasserstoffs auf dieselbe. Ist das letztere der Fall, dann wird die Methylengruppe in Methan übergeführt werden. Daraus

¹⁾ Hans Tropsch und E. Dittrich: Brennstoff-Chemie 6, 169 [1925].

ergibt sich ohne weiteres, daß die hydrierende Wirkung bei dem Prozeß nicht zu stark sein darf, und daß andererseits das katalytisch wirksame Metall die Fähigkeit haben muß, ein kohlenstoff-reiches Carbid zu bilden, Eigenschaften, die nach unseren bisherigen Beobachtungen sich besonders im Kobalt vereinigt finden.

Für die Unterstützung bei den Versuchen sind wir den HHrn. W. Ter-Nedden, K. Meyer, Th. Bahr und O. Roelen zu Dank verpflichtet. Verdienste hat sich auch Frl. Manns durch die Ausführung der zahllosen Gasanalysen erworben.

Mühlheim-Ruhr, den 24. Januar 1926.

**137. Karl Freudenberg und Anton Wolf:
Zur Kenntnis der Aceton-Zucker, IX.¹⁾: Die Konstitution der Aceton-
Verbindungen der Rhamnose und der Mannose.**

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Karlsruhe.]
(Eingegangen am 8. März 1926.)

Die Wechselwirkung von Rhamnose mit Aceton führt nach E. Fischer zu einer Monoaceton-Verbindung des Zuckers²⁾, in der 2 Hydroxyle unbesetzt sind. Es gelingt nicht, einen weiteren Aceton-Rest einzuführen.

E. Fischers Präparat schmilzt bei 87–89° und zeigt in Wasser eine schwache Mutarotation (Anfangswert etwa + 13°, Endwert + 17.8°). Daneben läßt sich ein Präparat gewinnen, das zunächst eine spez. Drehung von etwa + 10° zeigt, die nach 30–60 Min. gleichfalls den Endwert + 17.6° erreicht. In beiden Fällen stellt sich mit einer Spur Ammoniak der Endwert sogleich ein. Offenbar handelt es sich in beiden Fällen um wechselnde Gemische einer α - und β -Form.

Die naheliegende Annahme, daß die 1-Stellung unbesetzt sei, läßt sich wie bei der Diaceton-mannose³⁾ bestätigen: Alkoholisches Dimethylamin ersetzt bei 100° ein Hydroxyl, das nur das in 1-Stellung befindliche sein kann, durch die Gruppe $-N(CH_3)_2$. Mit ganz schwacher Essigsäure zerfällt das Amin II bei gewöhnlicher Temperatur unter Rückbildung von Monoaceton-rhamnose, der die im Folgenden zu beweisende Formel I zukommt.

E. Fischers Aceton-rhamnose ist von Th. Purdie und Ch. R. Young⁴⁾ mit Silberoxyd und Jodmethyl methyliert worden. Wir können ihre Angaben über die entstehende Monoaceton-dimethyl-rhamnose (III) bestätigen. Bei der Hydrolyse mit Säure liefert sie jedoch nicht, wie die britischen Autoren angeben, eine Dimethyl-rhamnose, sondern einen Monomethyläther (IV) des Zuckers. Die leichte Abspaltbarkeit der einen Methylgruppe beweist, daß sie glykosidisch⁵⁾ gebunden ist, und daß, wie

¹⁾ VIII. Mitteilung: B. 59, 714 [1926]. ²⁾ B. 28, 1145 [1895].

³⁾ B. 58, 300 [1925]. ⁴⁾ Soc. 89, 1194 [1906].

⁵⁾ Unterschied in der Bezeichnung Glykosid und Glucosid: C. Oppenheimer, Z. Ang. 37, 831 [1924]. Glykoside sind Halbacetale der Zucker im allgemeinen, Glucoside sind Halbacetale der Glucose. Diese Unterscheidung hat B. Tollens eingeführt (Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate, Leipzig 1914, S. 16, 70 und 71).