



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES AMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

PATENTSCHRIFT

Veröffentlicht am 1. Februar 1954

Klasse **360**



Ersuchen eingereicht: 25. November 1950, 20 Uhr. — Patent eingetragen: 30. November 1953.
(Prioritäten: Deutschland, 28. November 1949 und 27. Januar 1950.)

HAUPTPATENT

Ruhrchemie Aktiengesellschaft, Oberhausen-Holten (Deutschland).

Verfahren zur katalytischen Wassergasanlagerung an ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

In der französischen Patentschrift Nr. 860289 wurde von der Anmelderin ein Verfahren zur katalytischen Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff an ungesättigte Kohlenwasserstoffe beschrieben, das kurz als Kohlenwasserstoff-Formylierung bezeichnet zu werden pflegt. Zur Ausführung dieses Verfahrens benutzt man bisher reduzierte Kobalt- oder Eisenkatalysatoren, wie sie vorzugsweise bei der katalytischen Kohlenoxydhydrierung üblich sind. Bei der Anlagerung haben derartige Katalysatoren jedoch den Nachteil, daß die entstehenden Reaktionsprodukte in den meisten Fällen schwarz, weniger häufig dunkelbraun oder rotbraun gefärbt sind. Diese unerwünschte Färbung wird durch Metalle, insbesondere durch Kobalt und Eisen, hervorgerufen, die in den Reaktionsprodukten gelöst sind. Bei Verwendung magnesiahaltiger Katalysatoren läßt sich meistens auch Magnesium in den Reaktionsprodukten nachweisen. Die genannten Metalle können mit anorganischen oder organischen Säuren oder sauren Salzen aus den Formylierungsprodukten entfernt werden. Eine derartige Reinigung erfordert jedoch zusätzliche Arbeitsgänge und vermindert die Ausbeute.

Der Metallgehalt der Anlagerungsprodukte hängt weitgehend von den Arbeitsbedingungen ab. Aldehydgemische, die neben nichtumgesetzten Kohlenwasserstoffen 30—60% Aldehyde enthalten, zeigen im allgemeinen einen Metallgehalt von 0,4—1,5 g Kobalt je

Liter, zuweilen werden jedoch auch bis zu 6 g Kobalt je Liter beobachtet. Außerdem sind wechselnde Mengen von Eisen vorhanden, im allgemeinen 200—400 mg Fe je Liter. Bei Verwendung eines normalen Kobalt, Thoriumoxyd, Magnesiumoxyd und Kieselgur enthaltenden Kohlenoxyd-Hydrierkatalysators läuft sich der Magnesiumgehalt der rohen Aldehyde auf 1—3 mg Mg je Liter.

Es wurde gefunden, daß man bei der Formylierung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen durch katalytische Wassergasanlagerung Produkte erhält, die nur in sehr geringem Umfang durch gelöste Metalle verunreinigt sind, wenn Katalysatoren benutzt werden, die Verbindungen von Metallen der 8. Gruppe des periodischen Systems zusammen mit kleinen Säuremengen enthalten, die dem Katalysator eine saure Reaktion verleihen.

Ein besonders gut geeigneter Katalysator besteht beispielsweise aus einer Mischung von Kobaltsulfat und Gips oder Magnesiumsulfat, wobei dieser Mischung so viel Schwefelsäure zugesetzt wird, daß ihr p_H -Wert bei 1—3 liegt. Mit diesem Katalysator liefert die Olefinanlagerung gelb gefärbte Aldehyde, die je Liter nur noch 15 mg Kobalt enthalten. Der gleichzeitig vorhandene Eisengehalt, der zum größten Teil den verwendeten Reaktionsgefäßen entstammt, beläuft sich auf annähernd 50 mg je Liter. Wenn die freie Schwefelsäure auf einen p_H -Wert von 3 abgestumpft wird,

sinkt der Eisengehalt zwar auf 15 mg Fe je Liter, der Kobaltgehalt vermehrt sich jedoch auf 50 mg Kobalt je Liter. Mit Katalysatoren, deren p_{H} -Wert über 7 liegt, kann Wassergas ⁵ nur noch schwer an Olefine angelagert werden.

Die Verwendung dieser Katalysatoren bringt zahlreiche Vorteile. Nichtreduzierte Katalysatoren, die in Verbindung mit Trägerstoffen aus Erdalkaliverbindungen hergestellt ¹⁰ sind, können ohne jede Zwischenbehandlung oftmals wieder verwendet werden, während die heute üblichen reduzierten Katalysatoren nach Beendigung jeder Anlagerungsreaktion ¹⁵ erst durch eine zwischengeschaltete Wasserstoffbehandlung wieder belebt werden müssen, wenn nicht ein großer Teil oder sogar die Gesamtmenge des Kobaltmetalls aus dem Katalysator herausgelöst wird. Mit einem auf ²⁰ Magnesiumchlorid niedergeschlagenen, nichtreduzierten Kobaltkatalysator kann man beispielsweise mehr als 20 Chargen durchführen.

Infolge ihrer großen Härte können derartige Katalysatoren innerhalb der Reaktionsgefäße ²⁵ fest angeordnet sein und zur kontinuierlichen Arbeitsweise benutzt werden.

Man kann die Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff an ungesättigte Kohlenwasserstoffe noch erheblich vorteilhafter ³⁰ gestalten, wenn die als Katalysator dienenden Metallverbindungen in Form einer sauren wässrigen Metallsalzlösung verwendet werden. Besonders vorteilhaft ist die Benutzung von Kobaltsalzen, insbesondere von Kobalt- ³⁵ sulfat allein oder in Mischung mit andern Sulfaten. Die Konzentration der wässrigen Kobaltsulfatlösung soll sich auf 100—400 g, vorzugsweise auf 350 g, Kobalt-Heptahydrat ($\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) belaufen.

⁴⁰ Die Ansäuerung der Metallsalzlösungen erfolgt zweckmäßig bis zu einem wesentlich unterhalb von $p_{\text{H}} = 7$ liegenden Wert, vorzugsweise bis zu $p_{\text{H}} = 1-3$. Mit Rücksicht auf die Reaktionsgefäße wird zur Ansäuerung am ⁴⁵ besten Salpetersäure verwendet, da in diesem Fall mit den üblichen säurefesten Chromnickelstählen gearbeitet werden kann. Wenn saure Produkte der katalytischen Kohlenoxyd-

hydrierung zu verarbeiten sind, kann eine besondere Ansäuerung der Metallsalzlösung ⁵⁰ unterbleiben.

Die als Katalysator benutzte saure Metallsalzlösung, vorzugsweise eine Kobaltsulfatlösung, wird am besten mit dem zu behandelnden Olefingemisch in einem Reaktionsgefäß ⁵⁵ zusammengebracht und durch Rührvorrichtungen oder hydrostatische Mischung innig darin verteilt. Es genügt im allgemeinen, wenn man je Liter des zu behandelnden Kohlenwasserstoffgemisches 50—2000 cm^3 , vorzugsweise ⁶⁰ 100 cm^3 , wässrige Salzlösung zur Anwendung bringt.

Bei Verwendung von sauren Metallsalzlösungen läßt sich die Anlagerung des Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisches zwischen 100 ⁶⁵ bis 220°C, am besten bei 140—160°C, durchführen. Dieses Temperaturintervall ist wesentlich größer als bei der Verwendung von reduzierten Metallkatalysatoren, die im allgemeinen auf Temperaturen von 130—160°C ⁷⁰ beschränkt sind. Das erheblich größere Temperaturintervall erlaubt eine Abführung der Reaktionswärme außerhalb des Reaktionsgefäßes. Auch die Reaktionszeit ist bei gelösten sauren Metallsalz-Katalysatoren erheblich ⁷⁵ geringer und kann auf annähernd 30—60 Minuten herabgesetzt werden, während man bei Verwendung von festen Metallsalz-Katalysatoren Umsetzungszeiten von 90—180 Minuten ⁸⁰ benötigt. Neben einer wesentlich verkürzten Umsetzungszeit hat man noch den großen Vorteil, daß die Abtrennung des in Wasser gelösten Katalysators von den wasserunlöslichen Produkten durch einfache Dekantierung, gegebenenfalls im Reaktionsgefäß selbst, ⁸⁵ oder bei wasserlöslichen Reaktionsprodukten durch Destillation erfolgen kann. Die Verwendung von Filtriereinrichtungen und die damit verbundenen Umständlichkeiten lassen sich völlig vermeiden. Die saure Metallsalz- ⁹⁰ lösung kann ohne Verminderung ihrer Wirksamkeit beliebig oft wieder verwendet werden. Die auftretenden Metallverluste belaufen sich beispielsweise auf nur 0,015—0,030 g Kobaltmetall je Liter Reaktionsprodukt, gegenüber ⁹⁵ von 1,5—6 g Kobaltmetall je Liter Reaktions-

produkt, die bei Anwendung von reduzierten Kobaltkatalysatoren im Endprodukt zurückbleiben. Infolge der geringen Metallverluste sind die Reaktionsprodukte kaum gefärbt.

5 Schließlich kann man mit in Wasser gelösten Katalysatoren die Reaktionstemperatur außerordentlich gut beherrschen. Örtliche Überhitzungen, wie bei fest angeordneten Katalysatoren, treten nicht auf, so daß die
10 Reaktionstemperatur auf optimale Höhe hinaufgesetzt und dadurch hohe Ausbeuten erreicht werden können. Auch die Bildung von Nebenprodukten wird durch Anwendung von sauren wässrigen Katalysatorlösungen weit-
15 gehend unterbunden, da diese Lösungen nicht befähigt sind, Wasserstoff über ein Verhältnis von $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$ zu aktivieren. Auch eine Polymerisation der Reaktionsprodukte tritt trotz Erhöhung der Behandlungstempe-
20 ratur nicht ein, so daß keine Bildung von unerwünschten Dickkolen zu befürchten ist, wie sie bei der bisherigen Ausführung der Oxo-Synthese als unvermeidlich angesehen wurde.

Besonders vorteilhaft ist die Verwendung
25 von sauren Metallsalzlösungen an Stelle von andern Katalysatoren bei der Kohlenoxyd- und Wasserstoff-Anlagerung an Kohlenwasserstoffgemische, die neben ungesättigten Kohlenwasserstoffen organische Säuren ent-
30 halten. Derartige Ausgangsstoffe liegen beispielsweise vor, wenn Fraktionen der katalytischen Kohlenoxydhydrierung zu verarbeiten sind.

Bei der Verwendung von reduzierten Metallkatalysatoren, wie sie bei der Formylierung (Oxo-Synthese) bisher üblich waren, wird der Katalysator durch im Ausgangsprodukt vorhandene organische Säuren schnell zerstört, wodurch die Reaktion nach kurzer
40 Zeit zum Stillstand kommt oder die Bildung von Nebenprodukten stark begünstigt wird. Mit Hilfe der erfindungsgemäß vorgesehenen Katalysatoren kann man die Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff an ungesättigte
45 Kohlenwasserstoffgemische auch mit Hilfe von in Druckgefäßen angeordneten Füllkörperschichten ausführen, die von oben her mit dem zu bearbeitenden Olefingemisch berieselt

werden, während von unten ein Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch eingeleitet wird. 50

Beispiel 1:

Durch Vermischung von 161 g Magnesiumoxyd (MgO), 200 g Salzsäure (35 % HCl), 53 g Wasser und 161 g neutralem Kobaltcarbonat (CoCO_3) wurde ein Katalysator her-
55 gestellt und bei 105°C getrocknet. Von einem olefinischen Kohlenwasserstoffgemisch der Molekülgröße C_8-C_9 , das als Primärprodukt der katalytischen Kohlenoxydhydrierung ge-
wonnen war, wurden 1000 cm^3 mit 47 g des
60 Katalysators vermischt. In diese Aufschlammung leitete man bei 140°C mit einem Druck von 150 kg/cm^2 Wassergas ein. Innerhalb von 187 Minuten wurden von dem Reaktionsgemisch bei einem freien Gasraum von 1200 cm^3
65 insgesamt 180 kg/cm^2 Wassergas aufgenommen.

Von den vorhandenen Olefinen wurden hierbei 94,5 % in Aldehyde übergeführt. Das entstandene Reaktionsprodukt war gelbbraun
70 gefärbt und enthielt pro Liter 81 mg Kobalt, 53 mg Eisen und 1,8 mg Magnesium. Im übrigen besaß es folgende Kennzahlen:

Dichte	$D_{20} = 0,781$	
Brechungsindex	$n_D^{20} = 1,4193$	75
Neutralisationszahl	$\text{NZ} = 1,1$	
Esterzahl	$\text{EZ} = 5,9$	
Hydroxylzahl	$\text{OHZ} = 3$	
Carbonylzahl	$\text{COZ} = 179$	
Jodzahl	$\text{JZ} = 5$	80

Beispiel 2:

Aus 290 g Gips, 120 g Kobaltcarbonat und 54 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure (1,84) wurde unter Zusatz einer ausreichenden Wassermenge ein plastischer Brei mit einem
85 p_{H} -Wert von 1,6 hergestellt. Nach ausreichender Erhärtung wurden von der Masse 75 g mit einem Gehalt von 7,7 g Kobalt mit 1000 cm^3 eines bei der katalytischen Kohlenoxydhydrierung primär gewonnenen Olefines bei 138 bis
90 140°C unter einem Druck von $150-170\text{ kg/cm}^2$ mit Wassergas behandelt. Nach einer Behandlungszeit von 200 Minuten war die Gasauf-

nahme beendet, worauf die Beheizung des Reaktionsgefäßes unterbrochen wurde. Das entstandene Reaktionsprodukt enthielt pro Liter 20 mg Kobalt, 30 mg Eisen und Spuren von Calciumverbindungen. Die Umsatzhöhe, d. h. der Formylierungseffekt, betrug 98 %. Das Reaktionsprodukt besaß folgende Kennzahlen:

Jodzahl	JZ = 8
Esterzahl	EZ = 4,6
Carbonylzahl	COZ = 172

Beispiel 3:

Aus einem annähernd gleiche Raumteile Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasgemisch (Wassergas) wurde unter Verwendung von Eisenkatalysatoren ein synthetisches Kohlenwasserstoffgemisch gewonnen, das nach Extraktion der darin vorhandenen Alkohole und Ester paraffinische und olefinische Kohlenwasserstoffe enthielt. Durch Destillation wurde hieraus eine zwischen 160 bis 175° C siedende Fraktion abgetrennt, die im wesentlichen aus C₁₀-Kohlenwasserstoffen bestand. Dieses Gemisch enthielt 47 Vol. % C₁₀-Olefine und wies folgende Kennzahlen auf:

Jodzahl	86
Neutralisationszahl	0,4
Esterzahl	0
Hydroxylzahl	1
Carbonylzahl	7

Von dem derart gewonnenen Olefingemisch wurden 1000 cm³ in ein säurefestes, mit Rührwerk versehenes Hochdruckgefäß eingefüllt, das einen Nutzinhalt von 2300 cm³ besaß.

Außerdem wurden 100 cm³ einer wässrigen Lösung zugegeben, die im Liter 350 g Kobaltsulfat-Heptahydrat enthielt und mit Salpetersäure auf einen p_H-Wert von 2,5 eingestellt war. Der Ansatz umfaßte insgesamt 1100 cm³ und enthielt 7 g Kobalt in Form von Kobaltsulfat. Oberhalb der Flüssigkeit verblieb im Druckgefäß ein Gasraum von 1200 cm³.

Die Mischung wurde unter dauerndem Rühren auf 130° C gebracht und darauf Wassergas bis zu einem Druck von 188 kg/cm² ein-

geleitet. Nach 55 Minuten hatte der ungesättigte Kohlenwasserstoff so viel Wassergas aufgenommen, daß der Gasdruck um 108 kg/cm² gesunken war. Die Reaktion war damit beendet. Das Gemisch wurde aus dem Druckgefäß entfernt und die flüssige Katalysatorlösung als untere Schicht abgetrennt. Man erhielt 1000 cm³ nichtwässrige Reaktionsprodukte mit folgenden Kennzahlen:

Jodzahl	2
Esterzahl	8
Carbonylzahl	136

Diese Kennzahlen zeigten, daß das Endprodukt 41 % C₁₁-Aldehyde und 5 % Ester enthielt. Aus der verbliebenen Jodzahl konnte man darauf schließen, daß die eingesetzten ungesättigten Kohlenwasserstoffe bei der Kohlenoxyd- und Wasserstoff-Anlagerung zu annähernd 97 % umgesetzt worden waren.

Beispiel 1:

Aus Erdöl-Paraffin wurde durch Spaltung und Destillation des Spaltproduktes ein Kohlenwasserstoff abgetrennt, der eine Siedelage von 60—130° C besaß. Seine mittlere C-Zahl lag bei C₇. Die Jodzahl belief sich auf JZ = 151 und zeigte an, daß dieses Kohlenwasserstoffgemisch 58,5 % ungesättigte Anteile enthielt.

Von diesem Kohlenwasserstoff wurden 1000 cm³ in der aus Beispiel 5 ersichtlichen Weise mit Wassergas behandelt, wobei als Katalysator eine Lösung von 20 g Kobaltsulfat-Heptahydrat und 10 g Magnesiumsulfat-Heptahydrat in 100 cm³ Wasser verwendet wurde. Die Katalysatorlösung war durch Zusatz von Salpetersäure vorher auf einen p_H-Wert von 2,5 gebracht worden.

Unter Einhaltung eines Druckes von annähernd 170 kg/cm² wurden bei 150° C und bei einem im Reaktionsgefäß vorhandenen freien Gasraum von 1,13 Liter unter periodischem Nachdrücken insgesamt 293 kg/cm² Wassergas angelagert.

Das erhaltene Reaktionsprodukt bestand zu 52 % aus Aldehyden mit einer mittleren Kohlenstoffzahl von C₈ und wies folgende Kennzahlen auf:

Jodzahl	3
Neutralisationszahl	1
Esterzahl	5
Hydroxylzahl	1
Carbonylzahl	228

Beispiel 5:

Aus einem portugiesischen Balsamterpentinöl, das nach entsprechender Vorbehandlung im wesentlichen nur bicyclische Kohlenwasserstoffe enthielt, wurde eine zwischen 158 bis 163° C siedende Hauptfraktion herausgeschnitten, die eine Jodzahl von 189 und ein durchschnittliches Molekulargewicht von 136 besaß. Es handelte sich hierbei um ein monoolefinisches, bicyclisches Terpen der Bruttoformel $C_{10}H_{16}$.

Von diesem Produkt wurden 1000 cm³ in einem Druckgefäß mit 100 cm³ einer wässrigen Lösung vermischt, die 35 g Kobaltsulfat-Heptahydrat enthielt. Durch Zusatz von geringen Mengen Schwefelsäure wurde bis zum p_H -Wert 2,8 angesäuert. Danach wurde bei 138° C und einem Wasserdampfdruck von 150 kg/cm² die Mischung drei Stunden gerührt. Während dieser Zeit wurden unter periodischem Nachdrücken 389 kg/cm² Wasserdampf aufgenommen.

Das Endprodukt der Wasserdampfanlagerung besaß folgende Kennzahlen:

Jodzahl	10
Neutralisationszahl	2
Esterzahl	14
Hydroxylzahl	6
Carbonylzahl	240

Durch die Wasserdampfanlagerung waren neben geringen Mengen von Säuren, Alkoholen und Estern hauptsächlich Terpenaldehyde entstanden, und zwar in einer Ausbeute von annähernd 74 %, bezogen auf die Jodzahl. Der Rest der Terpene war in höher polymerisierte Produkte übergegangen.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Formylierung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen durch katalytische Wasserdampfanlagerung, dadurch gekennzeichnet, daß Verbindungen von Metallen der

8. Gruppe des periodischen Systems zusammen mit kleinen Säuremengen, die dem Katalysator eine saure Reaktion verleihen, als Katalysatoren benutzt werden.

UNTERANSPRÜCHE:

1. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß eine Kobaltverbindung als Katalysator benutzt wird.

2. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallverbindungen auf Trägerstoffe aus Erdalkaliverbindungen aufgebracht sind.

3. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallverbindungen mit Erdalkaliverbindungen vermischt werden.

4. Verfahren nach Unteranspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator-Trägerstoffe erhärtende Verbindungen der Erdalkalien benutzt werden.

5. Verfahren nach Unteranspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator-Trägerstoff Gips benutzt wird.

6. Verfahren nach Unteranspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator-Trägerstoff Magnesiumsulfat benutzt wird.

7. Verfahren nach Unteranspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator-Trägerstoffe Gips und Magnesiumsulfat benutzt werden.

8. Verfahren nach Unteranspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator-Trägerstoff Magnesiumoxychlorid benutzt wird.

9. Verfahren nach Unteranspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator-Trägerstoffe Gips und Magnesiumoxychlorid benutzt werden.

10. Verfahren nach Unteranspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß den als Trägerstoff dienenden Verbindungen der Erdalkalien bis zu einem p_H -Wert von 1—3 freie Mineralsäure zugesetzt wird.

11. Verfahren nach Unteranspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß Schwefelsäure zugesetzt wird.

12. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß ein aus einer Mi-

schung von Kobaltsulfat, Gips und Schwetel-
säure bestehender Katalysator, der einen
 p_H -Wert von 1—2 aufweist, verwendet wird.

13. Verfahren nach Patentanspruch, da-
5 durch gekennzeichnet, daß Lösungen von Ver-
bindungen der genannten Metalle mit einem
 p_H -Wert unter 7 verwendet werden.

14. Verfahren nach Unteranspruch 13, da-
durch gekennzeichnet, daß Metallsalzlösungen
10 mit einem p_H von 2—3 verwendet werden.

15. Verfahren nach Unteranspruch 13, da-
durch gekennzeichnet, daß eine saure Kobalt-
sulfatlösung verwendet wird.

16. Verfahren nach Unteranspruch 15, da-
15 durch gekennzeichnet, daß eine Kobaltsulfat-
lösung verwendet wird, die im Liter 100—400 g
Kobaltsulfat-Heptahydrat ($\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$)
enthält.

17. Verfahren nach Unteranspruch 16, da-
20 durch gekennzeichnet, daß eine Kobaltsulfat-
lösung verwendet wird, die im Liter 350 g
Kobaltsulfat-Heptahydrat ($\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$)
enthält.

18. Verfahren nach Unteranspruch 13, da-
25 durch gekennzeichnet, daß je Liter des zu
behandelnden ungesättigten Kohlenwasser-
stoffgemisches 50—2000 cm^3 wässrige Salz-
lösung verwendet werden,

19. Verfahren nach Unteranspruch 18, da-
durch gekennzeichnet, daß je Liter des zu 30
behandelnden ungesättigten Kohlenwasser-
stoffgemisches 100 cm^3 wässrige Salzlösung
verwendet werden.

20. Verfahren nach Patentanspruch, da-
durch gekennzeichnet, daß die Anlagerung 35
von Kohlenoxyd und Wasserstoff bei 120 bis
220° durchgeführt wird.

21. Verfahren nach Unteranspruch 20, da-
durch gekennzeichnet, daß die Anlagerung
von Kohlenoxyd und Wasserstoff bei 140 bis 40
160° durchgeführt wird.

22. Verfahren nach Unteranspruch 13, da-
durch gekennzeichnet, daß die als Katalysator
dienende wässrige Salzlösung und das umzu-
setzende ungesättigte Kohlenwasserstoffge- 45
misch in einer Füllkörperschicht unter gleich-
zeitiger Einleitung eines Kohlenoxyd und
Wasserstoff enthaltenden Gasgemisches einan-
der entgegengeführt werden.

23. Verfahren nach Unteranspruch 13, da- 50
durch gekennzeichnet, daß die als Katalysator
dienende wässrige Metallsalzlösung und das
umzuwandelnde ungesättigte Kohlenwasser-
stoffgemisch unter Einleitung von Wassergas
in einer Mischvorrichtung innig miteinander 55
verrührt werden.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft.

Vertreter: Dr. Schoenberg, Basel.