



**Procédé pour l'obtention de produits à haute teneur en composés oxygénés, par hydrogénation de l'oxyde de carbone.**

Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT et Société dite : LURGI GESELLSCHAFT FÜR WÄRMETECHNIK M. B. H. résidant en Allemagne.

**Demandé le 20 mars 1951, à 13<sup>h</sup> 15<sup>m</sup>, à Paris.**

Délivré le 24 juin 1953. — Publié le 19 novembre 1953.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 24 mars 1950, au nom de Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT. — Déclaration du déposant.)

Avec des catalyseurs spéciaux, on peut obtenir, dans l'hydrogénation de l'oxyde de carbone en utilisant des pressions de synthèse élevées et des conditions de synthèse appropriées, en quantité plus ou moins grande, à côté d'hydrocarbures, des composés oxygénés de préférence des alcools. Pour cela, on connaît, par exemple, des catalyseurs au fer préparés d'après le procédé de fusion et qui contiennent, comme composants activateurs, par exemple de l'oxyde d'aluminium et de petites quantités d'alcali. Des catalyseurs précipités qui se composent principalement de fer et contiennent, comme éléments activateurs, de petites quantités de cuivre, manganèse, ou des terres rares donnent des quantités plus grandes de produits de synthèse oxygénés. Ces catalyseurs au fer contiennent, en général, en outre, encore des quantités relativement grandes de kieselguhr ou des supports inertes analogues, en quantité s'élevant à environ 50-100 % du fer présent. Ainsi, on obtient des rendements en alcools et autres composés oxygénés de l'ordre d'environ 50-60 % des produits de synthèse liquides dans des conditions normales. Dans tous les cas, de tels catalyseurs ne contiennent que des quantités relativement faibles d'alcali par exemple sous forme d'hydroxyde ou de carbonate de potassium.

On a découvert que l'on peut obtenir, dans l'hydrogénation de l'oxyde de carbone conduite avec des catalyseurs au fer, des rendements de plus de 60 % en composés oxygénés dans les produits de synthèse, en faisant passer des gaz de synthèse, qui contiennent, pour un volume d'oxyde de carbone au moins 1,2 volume d'hydrogène, de préférence, 1,5-2 volumes d'hydrogène, sur des catalyseurs au fer précipités ne contenant pas de supports ou n'en contenant qu'en quantités allant jusqu'à 20 %, le cas échéant, activés avec du cuivre, de l'argent, ou des métaux des groupes V à VII de la classification périodique et présentant une

teneur en oxyde alcalin libre qui, calculée par rapport à la teneur en fer et exprimés en  $K_2O$ , est supérieure à 5 %, avantageusement comprise entre 8-12 %. La synthèse peut dans ces conditions, être conduite aussi bien en phase gazeuse qu'en phase liquide. On peut aussi travailler avec des catalyseurs pulvérulents en suspension sous forme de tourbillon, suivant le procédé bien connu sous le nom de « système fluidifié ».

Les catalyseurs utilisés suivant l'invention présentent, déjà à basse température, une activité que l'on ne pouvait obtenir jusqu'ici dans le cas de catalyseurs au fer. Étant donné que la réaction catalytique de mélanges contenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène ne donne qu'aux basses températures de synthèse des rendements très élevés en composés oxygénés, en particulier en alcools, on peut obtenir, avec les catalyseurs au fer suivant l'invention, des rendements en composés oxygénés, qu'il n'était pas possible d'obtenir jusqu'ici, en particulier, dans une marche en plusieurs étages ou dans une réalisation avec recyclage des gaz de synthèse. À cet égard, il est tout à fait surprenant que les rendements les plus élevés en composés oxygénés puissent être obtenus avec des gaz de synthèse riches en hydrogène qui contiennent pour un volume d'oxyde de carbone 1,2 volume, avantageusement 2 volumes et davantage d'hydrogène. Les catalyseurs au fer usuels jusqu'ici montrent, dans ces conditions, par suite de l'hydrogénation à l'état d'hydrocarbures saturés, la plupart du temps une diminution des rendements en alcools et une formation de méthane élevée indésirable.

Si les mêmes catalyseurs sont activés une fois avec des alcalis sous forme de composés du sodium, comme par exemple l'hydroxyde ou le carbonate et une autre fois avec des composés analogues du potassium, on constate que dans le cas d'addition de composés de potassium, il se forme notablement

plus d'esters que lors de l'emploi des composés du sodium. Inversement l'emploi de composés du sodium provoque la formation préférentielle de grandes quantités d'alcools, et seulement de faibles quantités d'esters. Cette découverte a une importance notable pour la mise en valeur technique du procédé de l'invention, étant donné qu'ainsi on a la possibilité de préparer, au choix, des produits primaires avec des quantités plus grandes et plus faibles d'esters ou plus grandes et plus faibles d'alcools. Uniquement par changement de catalyseurs, toutes les autres conditions de synthèse étant les mêmes, on peut obtenir aussi des produits avec une teneur en esters élevée ou faible, la teneur en alcool étant abaissée ou augmentée de façon correspondante. Cette spécificité de l'action des différents alcalis dans les catalyseurs de l'hydrogénation de l'oxyde de carbone est reconnue en particulier pour les catalyseurs de précipitation, et a cependant aussi son importance dans le cas de catalyseurs de fusion ou agglomération.

La préparation des catalyseurs au fer utilisés suivant la présente invention, qui permettent des températures de synthèses de 150-200°, a lieu de telle sorte qu'une solution aqueuse chaude de nitrate de fer, ou autres sels de fer et de sels solubles des activateurs est précipitée par une solution chaude de carbonate de sodium ou de potassium. A côté des carbonates de sodium et de potassium conviennent aussi, pour la précipitation d'autres composés alcalins, par exemple des lessives de soude ou de potasse. La précipitation a lieu avantageusement dans le domaine alcalin, c'est-à-dire à des pH compris entre 9 et 11.

La teneur en alcali élevée, nécessaire suivant l'invention, peut être obtenue par exemple par lavage partiel de la bouillie de catalyseur précipitée. Dans de nombreux cas, il est cependant avantageux de ne pas arrêter le lavage de la bouillie de précipitation à une teneur en alcali, le cas échéant, de 5-12 %  $K_2O$ , mais de le conduire, de la manière habituelle jusqu'ici dans la préparation des catalyseurs, aussi loin que possible, par exemple jusqu'à une teneur restante de 0,5-1 % de  $K_2O$  et de faire une imprégnation subséquente avec des composés alcalins appropriés. Étant donné que, dans le catalyseur, il est nécessaire d'avoir une teneur déterminée en alcali libre, on ne peut bien entendu utiliser pour cette imprégnation des sels alcalins, d'acides non volatils, surtout des silicates alcalins. Cette manière de travailler est alors particulièrement avantageuse, lorsque le catalyseur doit être imprégné avec des composés alcalins, qui sont si coûteux que leur emploi en excès dans la précipitation ne peut être envisagé économiquement. Ceci est par exemple le cas, lorsque l'on doit faire une imprégnation avec du lithium ou d'autres homologues du potassium. Aussi lorsque plusieurs alcalis doivent être présents

en même temps dans le catalyseur, il est recommandé d'opérer ainsi.

La réalisation technique de l'imprégnation de la masse humide de catalyseur peut être entreprise comme on le veut et d'une manière bien connue, par exemple par agitation dans un récipient de mise en suspension, par mélange dans un récipient agité ou par travail à l'aide d'un malaxeur. Les composés alcalins peuvent alors être utilisés à l'état solide, dissous ou en suspension.

Lorsque la masse humide de catalyseur a été amenée par lavage partiel ou par lavage total suivi d'imprégnation, à la teneur désirée en alcali, elle peut être séchée de manière bien connue, et mise en forme. La mise en forme du catalyseur a lieu avantageusement dans une presse à filer ou une boudineuse. On peut aussi utiliser d'autres installations de mise en forme.

Dans la mise en forme de la masse de catalyseur, on cherche à obtenir une solidité aussi grande que possible des grains de catalyseur. La durée de vie des catalyseurs dépend, dans une large mesure, de leur solidité. Dans le cas de grain trop faible, le catalyseur a tendance, par désagrégation plus ou moins poussée du grain, à se mettre en bouillie. Cette décomposition du grain peut être fortement empêchée, si la mise en forme a lieu sous une pression aussi élevée que possible. Dans certains cas, il est avantageux de faire une faible addition de supports inertes, par exemple de Kieselguhr, masse résistante au feu, tonsil ou terre à blanchir, pour augmenter la solidité du grain. Ces additions ne doivent pas cependant dépasser 20 % de la teneur en fer du catalyseur, étant donné qu'une addition de substance inerte a toujours pour conséquence une élévation indésirable de la température de synthèse. Les composants inertes utilisés dans le but d'obtenir une solidité augmentée des grains peuvent être ajoutés déjà lors de la précipitation ou seulement juste avant la mise en forme du catalyseur.

Si l'on répartit le catalyseur sous forme de fil, le grain non réduit doit avoir une grosseur d'environ 3-8 mm, de préférence 4-5 mm. Des grains plus petits ont une tendance relativement forte à former des éclats ou des grains très petits, parce que, dans la réduction du catalyseur, il se produit une diminution notable de la grosseur des grains. Cette diminution de la grosseur du grain peut atteindre jusqu'à 50 % et davantage du volume initial du grain. A partir d'un grain ayant une grosseur initiale par exemple de 2 mm, il se forme, par réduction dans ces conditions, un grain ayant une grosseur d'environ 0,5-1,0 mm. De tels grains de catalyseurs ont tendance dans une large mesure, par suite de leur petitesse, à se désagréger. Lors de l'emploi d'un grain de catalyseur, mis en forme, d'un diamètre de 4 mm, la grosseur du grain du catalyseur réduit est d'environ 2 mm et ainsi une désagrégation préju-

diciable du grain, n'est plus à craindre. Les grains de catalyseurs mis en forme sont déshydratés, en continu ou en discontinu, sur un support en forme de bande dans une étuve. Le séchage est réalisé entre 80-150° principalement à 110°. Au début du séchage, la température doit, avantageusement, ne pas dépasser 110°, car, par un départ trop rapide de la vapeur d'eau, la structure du grain de catalyseur peut être endommagée au point que le catalyseur, a tendance à se désagréger déjà lors de la réduction, mais surtout lors de la synthèse. Le séchage du catalyseur est avantageusement arrêté lorsque la teneur restante en eau est d'environ 4-6 %.

Le catalyseur mis en forme et séché doit être réduit d'une manière appropriée. Pour cela pratiquement tous les procédés de réduction connus conviennent. On obtient des propriétés du catalyseur particulièrement favorables, lorsque la réduction est réalisée avec de l'hydrogène pur ou avec des mélanges d'hydrogène et d'azote comme ceux que l'on utilise pour la synthèse de l'ammoniac. Avec le catalyseur au fer utilisé suivant l'invention, on peut opérer à des températures de synthèse très basses et par suite obtenir des rendements particulièrement élevés en composés oxygénés, si l'on conduit la réduction jusqu'à une teneur en fer libre d'environ 60 % de Fe surtout au-dessus de 80 % de Fe, calculés par rapport à la teneur totale du fer présent, la température nécessaire est comprise entre 250-350°, de préférence égale à 300°. Pendant la réduction la vitesse linéaire des gaz de réduction doit être de 30-150 cm/sec., de préférence 100 cm/sec, calculée sous 760 mm de Hg et à 0°.

Avec des catalyseurs au fer utilisés suivant l'invention, on peut obtenir, à partir de tous les gaz contenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, de bons rendements en produits oxygénés. Il est particulièrement favorable, comme on l'a déjà mentionné ci-dessus d'utiliser des gaz riches en hydrogène. Cette possibilité est en contradiction avec le mode de travail usuel jusqu'ici, dans lequel la préparation de produits de synthèse oxygénés repose sur l'emploi de gaz riches en oxyde de carbone.

Les catalyseurs décrits peuvent être utilisés essentiellement au-dessus de la charge normale de 100 volumes de gaz, par heure, par volume de catalyseur. On peut, par exemple, travailler avec 400 volumes de gaz, par heure, par volume de catalyseur. Dans ce cas, on peut opérer à des températures plus élevées correspondantes sans que le rendement en composés oxygénés ne soit essentiellement abaissé. Cette possibilité est en opposition avec ce qui se passe avec des catalyseurs au fer connus jusqu'ici.

On peut, avec le catalyseur au fer employé suivant l'invention, atteindre, dans le cas d'une marche avec un seul étage, des taux de transformation (CO + H<sub>2</sub>) élevés. Il est notablement plus avantageux

cependant de travailler avec une marche en 2 ou 3 étages. Dans ce cas, on peut obtenir, sans difficultés, des taux de transformation de 90 % (CO + H<sub>2</sub>). Dans le cas d'une pression de synthèse comprise entre 10-100 kg/cm<sup>2</sup> de préférence entre 20-50 kg par cm<sup>2</sup>, on peut obtenir dans ces conditions des rendements d'environ 190-210 gr par m<sup>2</sup>, mesuré dans des conditions normales, ce qui n'était pas possible techniquement jusqu'ici. Les pressions de synthèse par exemple notablement supérieures à 10 kg par cm<sup>2</sup> présentent l'avantage qu'on obtient un taux de transformation notablement élevé. Lorsqu'on se règle sur un taux de transformation constant, on peut réaliser un abaissement essentiel de la température de synthèse. Souvent le rapport d'utilisation est influencé favorablement dans le sens d'un traitement théorique des gaz.

Dans le cas d'un mode de travail en plusieurs étages, il est avantageux d'éliminer le gaz carbonique par un lavage au moins après le 2<sup>e</sup>, et même déjà après le 1<sup>er</sup> étage. De cette manière, on dispose pour chaque étage d'un gaz de synthèse avec une teneur aussi élevée que possible en oxyde de carbone et hydrogène. Lorsque le gaz possède avant le dernier étage une teneur en hydrogène suffisamment élevée, on peut opérer dans cet étage sans recyclage, en un passage direct.

En opposition avec l'état actuel de la technique, il est avantageux dans le procédé suivant l'invention, pour la préparation de produits avec une teneur élevée en composés oxygénés, de réaliser un recyclage des gaz de synthèse. Dans ce cas, on emploie avantageusement des rapports de recyclage de 1 volume de gaz frais pour 1-10 volumes de gaz recyclé, de préférence 1 volume de gaz frais pour 3-5 volumes de gaz recyclé. Dans le cas où l'on fait rentrer le gaz dans le cycle, il n'est pas nécessaire d'élever la température. En maintenant des températures constantes, le taux de transformation, dans le cadre du procédé de la présente invention, croît encore peu par recyclage. Surtout, il se produit une amélioration notable des rapports d'utilisation. Dans le cas de catalyseurs employés suivant l'invention, ce fait est particulièrement avantageux parce que, grâce à lui, des gaz riches en hydrogène peuvent être transformés d'une manière particulièrement bonne et donnent des rendements élevés en composés oxygénés. De cette manière, on peut atteindre un taux de transformation (CO + H<sub>2</sub>) s'élevant jusqu'à 90 %. Des catalyseurs au fer connus jusqu'ici, qui travaillent avec des gaz riches en oxyde de carbone ne peuvent être utilisés pour des rendements élevés de cette sorte, parce que, par recyclage, il se produit un déplacement du rapport de traitement dans le sens d'une consommation élevée en hydrogène.

Pour le procédé de la présente invention, une élimination bonne et rapide de la chaleur de réaction

est de la plus haute importance. Pour la conduite de la synthèse, on peut utiliser des fours pour l'hydrogénation de l'oxyde de carbone bien connue au point de vue technique avec des doubles tubes ou des tubes simples de 10-20 mm de diamètre.

*Exemple 1.* — A partir d'une solution des nitrates métalliques correspondants, on précipite, par une solution bouillante de carbonate de soude, un catalyseur qui contient 100 parties de fer (Fe), 5 parties de cuivre (Cu), 10 parties de chaux (CaO) ainsi que 10 parties de kieselguhr. Une fois la précipitation terminée, la valeur du pH s'élève à 9,2. La masse précipitée est ensuite pressée directement dans un filtre presse et, là, est séparée de la liqueur-mère. Le gâteau de filtration est lavé partiellement par de l'eau distillée (eau de condensation) jusqu'à une teneur restante d'alcali, qui, exprimée en  $K_2O$  et rapportée à la teneur en fer, s'élève à 8,4 % de  $K_2O$ . La masse partiellement lavée est d'abord séchée jusqu'à une teneur restante de 60 % de  $H_2O$  et mise en forme dans une presse à filer pour donner des fils de 3,5 mm d'épaisseur. Le catalyseur mis en forme de cette manière est ensuite séché définitivement à 110°, broyé et tamisé.

Dans un appareil de réduction approprié, ce catalyseur est réduit à l'aide d'un mélange de gaz se composant de 75 % d'hydrogène et 25 % d'azote, à 310° C, avec une vitesse linéaire des gaz qui, calculée à froid, s'élève à 1,20 m/sec. La réaction dure 90 minutes. Le catalyseur réduit contient 70 % de fer libre, calculé par rapport à la teneur totale en fer.

Lorsque l'on fait passer, sur ce catalyseur, par heure, 100 l, mesurés dans les conditions normales, de gaz à l'eau ( $CO : H_2 = 1 : 1,2$ ) par litre de catalyseur, avec un rapport de recyclage de 1 volume de gaz frais et 3 volumes de gaz recyclés, sous une pression de 30 kg par  $cm^2$ , on obtient des produits de synthèse avec une teneur totale en composés oxygénés de 64 %. Si, dans les mêmes conditions, on travaille, au lieu du gaz à l'eau, un gaz de synthèse qui présente un rapport  $CO : H_2$  de 1 : 2, le rendement en composés oxygénés s'élève alors à 73 %. Dans le traitement d'un mélange de gaz dont le rapport oxyde de carbone-hydrogène s'élève à 1 : 0,85, le rendement en composés oxygénés tombe à 58 %. Le taux de transformation ( $CO + H_2$ ) est dans tous les cas d'environ 57 %.

*Exemple 2.* — Avec une solution chaude de carbonate de sodium, on précipite, à partir d'une solution de nitrates métalliques correspondants, à une valeur du pH de 9,2, un catalyseur qui se compose de 100 parties de Fe, 10 parties de Cu, et 10 parties de kieselguhr. La masse précipitée est ensuite séparée directement dans un filtre presse de la liqueur-mère et lavée jusqu'à une teneur restante en alcali de 1 % de  $K_2O$  (rapporté au fer présent).

La masse est ensuite imprégnée avec une solution de carbonate de potassium de telle sorte que le catalyseur terminé, présente une teneur en alcali calculée en  $K_2O$  et rapportée à la teneur en fer de 7 % de  $K_2O$ . La masse est alors amenée à une grosseur de grain de 3-4 mm à l'aide d'un tamis hachoir et séchée à 110° C jusqu'à une teneur restante en eau d'environ 6 % de  $H_2O$ .

A 310°C, le catalyseur est réduit, pendant 3 heures, avec un mélange de gaz qui contient 75 % d'hydrogène et 25 % d'azote. Les gaz de réduction possèdent une vitesse linéaire de 1,4 m/sec. La valeur de réduction, calculée en fer libre et rapportée au fer total, s'élève à 78 %.

Lorsqu'on fait passer sur ce catalyseur, par heure, 100 litres de gaz à l'eau ( $CO : H_2 = 1 : 1,2$ ), par litre de catalyseur, sous une pression de 20 kg par  $cm^2$ , en un seul passage, les produits de synthèse liquide contiennent alors environ 62 % de composés oxygénés. Dans le cas d'un gaz de synthèse dont le rapport  $CO : H_2$  s'élève à 1 : 2,0, la teneur en composés oxygénés s'élève à environ 75 %. Avec un gaz riche en oxyde de carbone ( $CO : H_2 = 1 : 0,85$ ) on ne peut obtenir que 55 % de produits oxygénés. Le taux de transformation ( $CO + H_2$ ) est dans tous les cas compris entre 58 et 60 %.

*Exemple 3.* — On a préparé 4 catalyseurs dont la composition fondamentale est de 100 Fe, 5 Cu, ainsi que 10 CaO. La préparation des catalyseurs a lieu à partir d'une solution des nitrates ci-dessus, en utilisant une solution bouillante de carbonate de soude, à un pH d'environ 9. Par lavage poussé subséquent, on élimine presque complètement le reste d'alcali puis on réalise une imprégnation de telle sorte qu'on dépose, sur 100 parties de fer, 10 parties calculées en  $K_2O$  sous forme :

1. KOH;
2.  $CO_2K_2$ ;
3. NaOH;
4.  $CO_2Na_2$ .

La masse de catalyseur est ensuite séchée à des températures comprises entre 100 et 110° C, pendant 24 heures, et soumise à la réduction à des températures aux environs de 310° C avec de l'hydrogène, en opérant avec une vitesse de courant linéaire de 1,3 m/sec, pendant 4 heures. La teneur en fer libre s'élève, pour tous les catalyseurs, à environ 45-50 %. Les catalyseurs sont placés, dans un four d'essai de 5 litres de volume de catalyseur, pour la synthèse. La pression de synthèse s'élève à 20 atm. Le débit de gaz par volume de catalyseur par heure, est de 100. En outre on utilise un rapport de recyclage de 1 : 1.

1. Le catalyseur imprégné avec KOH donne, à une température de réaction de 204° C, un taux de transformation ( $CO + H_2$ ) de 58 %. Le produit de réaction contient, à côté d'autres composés oxygénés, qui, en majeure partie, sont dissous dans

la phase aqueuse, environ 17 % d'esters et 30 % d'alcools;

2. En comparaison, avec le catalyseur imprégné avec NaOH, on obtient à une température de 213° C, un taux de transformation (CO + H<sub>2</sub>) de 59 %. Le produit de réaction contient, à côté d'autres composés oxygénés, qui, en majeure partie, sont dissous dans la phase aqueuse, environ 38 % d'alcools. La teneur en esters est de 10 %.

3. Le catalyseur imprégné avec CO<sub>3</sub>K<sub>2</sub> donne à 221° C, un taux de transformation (CO + H<sub>2</sub>) de 58 %. Dans le produit de réaction se trouve, à côté d'autres composés oxygénés, qui la plupart du temps, sont dissous dans la phase aqueuse, environ 20 % d'esters, tandis que la teneur en alcools s'élève à 27 %;

4. Par comparaison, la température de réaction du catalyseur imprégné avec CO<sub>3</sub>Na<sub>2</sub>, s'élève à 224° C, avec un taux de transformation (CO + H<sub>2</sub>) de 57 %. Dans le produit de réaction, se trouvent à côté d'autres composés oxygénés, qui, en majeure partie, sont dissous dans la phase aqueuse, environ 42 % d'alcools, pendant que la portion d'esters s'élève à 7 %.

#### RÉSUMÉ

L'invention a pour objet un procédé pour l'obtention de produits d'hydrogénation de l'oxyde de carbone avec une teneur de plus de 60 % en composés oxygénés, par hydrogénation de l'oxyde de carbone en présence de catalyseurs au fer, procédé présentant les caractéristiques suivantes :

1° Les gaz de synthèse, qui contiennent, pour un volume d'oxyde de carbone, au moins 1,2 volume, de préférence 1,5-2 volumes d'hydrogène, sont envoyés sur des catalyseurs au fer précipités, ne contenant pas de substances supports ou n'en contenant qu'en quantités allant jusqu'à 20 %, activés, le cas échéant, par du cuivre, de l'argent ou des mé-

taux des groupes V à VII de la classification périodique et présentant une teneur en oxyde alcalin libre, qui, rapportée à la teneur en fer présente et exprimée en K<sub>2</sub>O, est supérieure à 5 %, avantageusement comprise entre 8-12 % de K<sub>2</sub>O;

2° Les catalyseurs au fer employés sont séchés à 80-150°, de préférence à 110°C et on laisse dans le catalyseur une teneur restante en eau de 4-7 % de H<sub>2</sub>O;

3° Lors de la mise en forme des catalyseurs au fer employés, on incorpore de petites quantités de substances supports, par exemple kieselguhr, masses de céramique, terres à blanchir, dans la masse du catalyseur;

4° Les catalyseurs au fer employés sont réduits, avec des mélanges d'hydrogène ou d'hydrogène et d'azote, à 250-350 °C, de préférence à 300° C;

5° Dans la réduction, on utilise des vitesses de gaz de 30-150 cm/sec, de préférence 100 cm/sec;

6° Les catalyseurs au fer employés sont réduits jusqu'à une teneur en fer libre supérieure à 60 %, de préférence supérieure à 80 %;

7° On travaille à une pression de synthèse de 10-100 kg par cm<sup>2</sup>, de préférence 20-100 kg par cm<sup>2</sup>;

8° Les rapports de recyclage sont de 1 volume de gaz frais pour 1-10 volumes de gaz recyclé, de préférence 1 volume de gaz frais pour 3-5 volumes de gaz recyclé;

9° On fait passer, sur le catalyseur, au moins 200 volumes de gaz frais par volume de catalyseur;

10° La synthèse est conduite en phase liquide;

11° La synthèse est conduite avec un catalyseur pulvérisé en suspension sous forme de tourbillon.

Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT  
et Société dite : LURGI GESELLSCHAFT  
FÜR WÄRMETECHNIK M. B. H.

Par procuration :

G. BEAU DE LOMÉNIE, André ARMENGAUD et G. HOUSSARD.