

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY 89925

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 30.07.74 (P. 173184)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 02.05.75

Opis patentowy opublikowano: 30.10.1978

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.²
C07C 31/06

MKP
C07c 31/06

Twórcy wynalazku: Werner Kuszka, Jan Cichowski, Józef Hensel,
Roman Pawłowski, Stefan Włoczyk

Uprawniony z patentu: Zakłady Azotowe im. Pawła Findera,
Chorzów (Polska)

Sposób wytwarzania metanolu

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania metanolu przez katalityczne uwodornienie mieszaniny tlenków węgla.

Znane są rozwiązania, według których uwodornianie przeprowadza się w układzie obiegowym, przy czym mieszaninę gazową, zawierającą wodór, tlenek węgla i dwutlenek węgla, przepuszcza się w podwyższonej temperaturze, korzystnie 200-300°C, pod zwiększonym ciśnieniem, korzystnie 30-150 at, przez złożo katalizatora, zwłaszcza miedziowo-cynkowo-glinowego, a otrzymane gazy poreakcyjne chłodzi się, usuwając z nich przez wykroplenie większość powstałego produktu surowego, po czym gazy te dzieli się na dwa strumienie, z których mniejszy odprowadza się z obiegu jako odpadowy gaz wydmuchowy, zaś większy miesza się z wprowadzanym do obiegu strumieniem świeżej mieszaniny substratów, po czym otrzymaną mieszaninę gazową, przed doprowadzeniem na złożo katalizatora, ogrzewa się przeponowo za pomocą gorących gazów poreakcyjnych.

Wytwarzanie metanolu przez katalityczne uwodornianie mieszaniny tlenków węgla przeprowadza się w obecności nadmiaru wodoru, w układzie obiegowym zawierającym reaktor katalityczny, wymienniki ciepła, separator produktu, doprowadzenie świeżej mieszaniny substratów do obiegu oraz odprowadzenie części mieszaniny obiegowej na wydmuch. Ponieważ przy jednorazowym przejściu substratów przez katalizator reakcja uwodornienia nie zachodzi całkowicie, po odseparowaniu metanolu, nieprzereagowany gaz uzupełnia się świeżą porcją substratów, ponownie ogrzewa do temperatury reakcji i zawraca na katalizator. Jak wykazała praktyka, w czasie wytwarzania metanolu wymagana jest ścisła regulacja temperatury reakcji, gdyż ma ona zasadniczy wpływ na wydajność procesu oraz ilość powstających produktów ubocznych. Reakcja ma charakter silnie egzotermiczny i w czasie przechodzenia mieszaniny reakcyjnej przez katalizator następuje stopniowy wzrost temperatury oraz stopniowe zmniejszenie się ciśnień cząstkowych składników nie biorących udziału w reakcji.

Znany sposób regulacji temperatury reakcji polega na dodatkowym wprowadzaniu niewielkich ilości świeżej mieszaniny obiegowej w stanie zimnym do pośrednich obszarów złoża katalizatora. Sposób ten wprawdzie pozwala na zmniejszenie temperatury w poszczególnych warstwach katalizatora, jednakże prowadzi do dalszego obniżenia wydajności czasoprzestrzennej procesu w dalszych obszarach złoża.

Niewielki dodatek świeżej mieszaniny reakcyjnej nie kompensuje bowiem znacznego zmniejszenia szybkości reakcji wywołanego obniżeniem temperatury i ponadto, w pewnym stopniu, zmniejsza ciśnienie cząstkowe produktu w gazie poreakcyjnym, utrudniając jego separację. Ponieważ dodatek świeżej zimnej mieszaniny obiegowej równocześnie powoduje rozcieńczenie składników inertnych; utrzymanie stałego ciśnienia w układzie wymaga odprowadzenia większej ilości mieszaniny poreakcyjnej na wydmuch, co związane jest ze wzrostem zużycia surowców oraz strat produktu. Szczególnie silne zakłócenia wymiany ciepła występują w okresie letnim, kiedy temperatura otoczenia jest wysoka oraz, gdy wahania dobowe przekraczają, w przypadku powietrza atmosferycznego 10°C , zaś wody chłodzącej 3°C . Objawem nadmiernego odprowadzania ciepła z układu jest ostygnięcie katalizatora; zbyt małe odprowadzanie ciepła powoduje przegrzanie katalizatora i utrudnia separację produktu, co w obu wypadkach prowadzi do zmniejszenia wydajności i pogorszenia czystości produktu.

Znane sposoby regulacji wymiany ciepła polegają w pierwszym przypadku na doprowadzeniu dodatkowego ciepła do złoża katalizatora, zwykle za pomocą okresowo włączanych grzejników elektrycznych lub parowych, zaś w drugim przypadku – na chłodzeniu złoża przez wprowadzenie do niego mniej gorących substratów, z ewentualnym wykorzystaniem nadmiaru wydzielonego ciepła do ubocznej produkcji pary wodnej oraz na utrzymaniu odpowiedniego stopnia separacji produktu przez uruchomienie dodatkowych urządzeń chłodniczych.

Powyższe sposoby regulacji wymiany ciepła wiążą się ze zwiększeniem jednostkowego zużycia energii oraz wymagają stosowania bardziej złożonej aparatury, co utrudnia eksploatację układu oraz zwiększa jego zawodność.

Celem wynalazku jest zmniejszenie wad sposobów dotychczasowych przez opracowanie sposobu wytwarzania metanolu odznaczającego się zwiększoną wydajnością czasoprzestrzenną i umożliwiającą skuteczną regulację temperatury złoża katalizatora przy równoczesnej lepszej separacji z obiegu produktu oraz gazów, nie biorących udziału w procesie.

Istota wynalazku polega na tym, że w czasie uwodorniania w układzie obiegowym utrzymuje się wymuszone zmiany współczynnika K , równego stosunkowi stężeń objętościowych wodoru do sumy tlenków węgla, przy czym zmiany te wywołuje się przez naprzemienne wprowadzanie do obiegu świeżej mieszaniny substratów o $K > 2,2$, korzystnie równym około 2,3 i świeżej mieszaniny substratów o $K < 2,1$, korzystnie równym około 2,0, lub poprzez stałe wprowadzanie do obiegu świeżej mieszaniny substratów o $K < 2,1$ i cykliczną zmianę ilości odprowadzanego gazu wydmuchowego z układu, korzystnie w granicach około $\pm 25\%$, przy czym wydmuch zmniejszony utrzymuje się przez 0,05 – 0,50 okresu każdego cyklu, zaś wydmuch zwiększony przez pozostałą część cyklu; względnie też poprzez stałe wprowadzanie do obiegu świeżej mieszaniny substratów o $K > 2,2$, przy równoczesnym dodatku co najmniej jednej strugi substratów o $K < 2,0$ do pośrednich lub końcowych obszarów złoża katalizatora.

Sposobem według wynalazku tworzy się gazowe mieszaniny substratów o różnej wartości współczynnika K , równego stosunkowi stężeń objętościowych wodoru do sumy tlenków węgla, zwłaszcza przez oczyszczanie i mieszanie bogatego w wodór gazu, otrzymanego z metanu w wyniku reformingu parowego, uzupełnionego dopalaniem z bogatym w tlenki węgla gazem odpadowym, zwłaszcza z gazem powstającym w czasie elektrotermicznego wytwarzania karbidu z tlenku wapnia i węgla, a następnie tak utworzone mieszaniny gazowe wprowadza się w stałej lub zmiennej w czasie ilości, razem lub oddzielnie do układu obiegowego jako substraty reakcji, przy czym co najmniej w jednej strudze substratów utrzymuje się zmienną w czasie wartość współczynnika K .

Według wariantu sposobu według wynalazku co najmniej jedną strugę substratów o niższym współczynniku K od średniej jego wartości dla sumy pozostałych substratów, dodaje się do pośrednich lub końcowych obszarów złoża katalizatora.

Zgodnie z tą odmianą wynalazku korzystnie jest przepuszczać główną masę substratów, w postaci ogrzanych do temperatury reakcji gazów o ponadstechiometrycznym stosunku K , przez całe złożo katalizatora, natomiast resztę substratów, w postaci zimnych gazów, bogatych w tlenki węgla wprowadzać do pośrednich i końcowych warstw katalizatora, gdyż umożliwia to nie tylko regulację temperatury poszczególnych warstw wsadu, lecz zapobiega zanikowi reakcji w głębszych warstwach katalizatora, który w procesach dotychczasowych wynikał ze stopniowego wyczerpania się tlenków węgla w mieszaninie reakcyjnej w miarę jej przechodzenia przez złożo katalizatora.

Wprowadzenie gazów bogatych w tlenki węgla do dalszych warstw wsadu powoduje ożywienie reakcji w tych warstwach przez ponowne zbliżenie wartości K mieszaniny reagującej do stosunku stechiometrycznego. Powstawanie w tym obszarze dodatkowych drobin metanolu likwiduje, charakterystyczne dla dotychczasowych procesów, rozcieńczanie produktu świeżym gazem obiegowym, przez co poprawie ulega wydajność i sprawność separacji. Nie występuje również, zachodzące przed wydmuchem w dotychczasowych procesach, rozcieńczanie składników nie biorących udziału w reakcji, związane z regulacją temperatury, dzięki czemu nie zachodzi potrze-

ba odprowadzania na wydmuch większej ilości mieszaniny poreakcyjnej, lecz następuje korzystne zmniejszenie się zawartości wodoru w gazie wydmuchowym.

Sposobem według wynalazku wymianę ciepła w układzie lub w jego części, przynajmniej w pewnym zakresie, korzystnie jest regulować zmianami zawartości wodoru, przy czym zmniejszeniu wymiany ciepła przeciwdziała się zwiększeniem stężenia wodoru w mieszaninie obiegowej, zaś zwiększeniu wymiany ciepła — zmniejszeniem jego stężenia w tej mieszaninie.

Wielkość zakłóceń wymiany ciepła w układzie najlepiej ustala się przez pomiar różnic temperatur, występujących w kluczowych strefach termicznych układu, jakimi są: reaktor katalityczny i wymienniki ciepła, względnie pośrednio np. przez pomiar ilości ciepła odprowadzanego za pomocą wody chłodzącej, względnie też przez pomiar ilości zawartego metanolu w gazie wydmuchowym itp.

Regulacja temperatury zmianami zawartości wodoru w układzie skutecznie zapobiega, charakterystycznemu dla sposobów dotychczasowych, pogarszaniu się jakości produktu przy wzroście temperatury reakcji oraz spadkowi wydajności procesu w czasie pracy przy niższych temperaturach na katalizatorze.

Stosowane dotychczas regulowanie temperatury jedynie ilością substratów zimnych lub gorących w przypadku dużych zakłóceń często odnosiło odwrotny skutek, co wymagało okresowego przerywania procesu względnie skierowania na pewien czas większości gazów poreakcyjnych na wydmuch.

Regulowanie temperatury procesu zarówno ilością jak i składem poszczególnych strumieni substratów, przewyższa dotychczasowy sposób regulacji temperatury nie tylko skutecznością lecz i szerszymi możliwościami zakresowymi, co może być wykorzystywane przy optymalizacji sterowania procesu za pomocą maszyny matematycznej.

Zgodnie z inną odmianą wynalazku, zwłaszcza, w przypadku dysponowania tylko jedną mieszaniną substratów, nieznaczna poprawę wydajności uzyska się utrzymując w czasie uwodorniania zmienne stężenie wodoru w gazie obiegowym w granicach jednego do kilkunastu, korzystnie kilku procent objętościowych, co osiągnąć można w drodze cyklicznego, naprzemiennego zwiększania i zmniejszania ilości odprowadzanego gazu wydmuchowego, przy czym wyższe stężenie wodoru utrzymuje się przez 0,05 — 0,50 każdego cyklu, korzystnie przez część cyklu równą pierwiastkowi kwadratowemu z ilorazu masy drobinowej wodoru do średnicy masy drobinowej uwodornianej mieszaniny tlenków węgla, zaś niższe jego stężenie — przez pozostającą część cyklu.

W pewnych przypadkach korzystnie jest stosować dwa warianty wynalazku równocześnie lub kolejno np. na zasadzie regulacji kilkuzakresowej lub programowej. Optymalny stosunek ilości poszczególnych mieszanin substratów zależy od wartości wielkości K oraz od własności dynamicznych układu obiegowego i dobiera się na drodze eksperymentalnej.

Poszczególne warianty sposobu według wynalazku umożliwiają racjonalniejsze wykorzystanie surowców wodoronośnych np. gazu ziemnego oraz aktywną pracę całej objętości wsadu katalizatora, a także ułatwiają separację z gazu poreakcyjnego produktu oraz składników, nie biorących udziału w reakcji.

Wynalazek umożliwia przystosowanie występujących w procesie typowych, cyklicznie występujących wielkości zakłócających do celów regulacyjnych.

Korzyści wynikające z zastosowania wynalazku to: zwiększenie wydajności układu w porównaniu z procesem dotychczasowym, zmniejszenie jednostkowego zużycia surowca wodoronośnego np. gazu ziemnego oraz energii i materiałów pomocniczych przy równoczesnym wykorzystaniu szkodliwych dla otoczenia toksycznych i wybuchowych gazów odpadowych. W pewnych wypadkach sposobem według wynalazku otrzymuje się czystszy produkt kosztem nieco większego zużycia surowców.

Sposób według wynalazku wyjaśniają bliżej przykłady.

Przykład I. Syntezę metanolu przez uwodornianie tlenków węgla w temperaturze 220-250°C, przy ciśnieniu 48-52 at, przeprowadza się na katalizatorze miedziowo-cynkowym w postaci pastylek o wymiarach ϕ 8 x 4 mm, złożonym w stanie niezredukowanym z mieszaniny $\text{CuO} + \text{ZnO}$ z niewielkim dodatkiem Al_2O_3 .

Uwodorniania tlenków węgla dokonuje się w typowym reaktorze pionowym, zaopatrzonym w zewnętrzny wymiennik wysokotemperaturowy do przekazywania części ciepła z gorącej mieszaniny przedreakcyjnej. Układ obiegowy zawiera także, chłodzony wodą, kondensator z przynależnym separatorem ciekłego produktu, doprowadzenie świeżej mieszaniny substratów, usytuowaną za nim sprężarkę obiegową oraz odprowadzenie części mieszaniny obiegowej za separatorem na wydmuch. Mieszaninę substratów wytwarza się przez zmieszanie gazu bogatego w wodór, a uboższego w tlenek węgla z gazem bogatym w tlenek węgla. Gaz bogaty w wodór o $K_1 = 2,95$ i składzie objętościowym:

$\text{H}_2 - 72,5\%$, $\text{CO} - 18,7\%$ $\text{CO}_2 - 7,7\%$, $\text{CH}_4 - 1,0\%$ $\text{N}_2 - 0,1\%$

— otrzymuje się z gazu ziemnego w wyniku reformingu parowego, uzupełnionego dopalaniem resztek węglowodorów tlenem na katalizatorze niklowym. Mieszaninę substratów o $K_2 = 2,31$ i składzie objętościowym:

$\text{H}_2 - 69,0\%$, $\text{CO} - 22,4\%$, $\text{CO}_2 - 7,5\%$, $\text{CH}_4 - 1,0\%$, $\text{N}_2 - 0,1\%$

uzyskuje się przez dodatek do gazu K1 odpowiedniej ilości gazu odpadowego z syntezy amoniaku, pochodzącego z regeneracji łuku miedziowego i zawierającego po oczyszczeniu około 90% objętościowych CO.

Zgodnie z wynalazkiem, w czasie prowadzenia reakcji zmienia się stosunek wodoru do pozostałych składników mieszaniny obiegowej w drodze wymuszonych, cyklicznych zmian stopnia cyrkulacji.

W tym celu układ zaopatruje się w regulator o działaniu proporcjonalno-całkująco-różniczkującym, utrzymującym stałe ciśnienie przed reaktorem w wyniku współdziałania z zaworem na doprowadzeniu świeżej mieszaniny substratów, zaś zawór na odprowadzeniu części mieszaniny obiegowej na wydmuch, łączy się z urządzeniem zmieniającym programowo, z częstotliwością 12 cykli na dobę, ilość wydmuchiwanego gazu z układu w granicach $\pm 25\%$. Zmniejszony o 25% wydmuch utrzymuje się przez 0,25 każdego cyklu, zaś wydmuch zwiększony – przez pozostałą jego część. Równocześnie zwiększa się ilość doprowadzanych substratów o 6% objętościowych przez większy dodatek gazu odpadowego, w wyniku czego powstaje mieszanina substratów o $K3 = 1,94$ i składzie objętościowym:

H₂-65,2%, CO-26,5%, CO₂-7,2%, CH₄-1,0%, N₂-0,1%.

W wyniku powyższych zabiegów uzyskuje się zwiększenie wydajności surowego metanolu o 3,5% wagowych, przy zasadniczo nie zmienionym zużyciu gazu ziemnego.

Przykład II. Syntezę metanolu prowadzi się w układzie podobnym do opisanego w przykładzie I, przy czym układ zamiast regulatora ciśnienia, działającego na zasadzie zmian ilości wprowadzanej świeżej mieszaniny substratów i urządzenia zmieniającego programowo ilość wydmuchiwanego mieszaniny obiegowej, zawiera stałowartościowy regulator ciśnienia, działający, na zasadzie zmian ilości wydmuchiwanego mieszaniny obiegowej.

Bogatą w wodór mieszaninę gazów o K1 = 2,95 o składzie podanym w przykładzie I, miesza się z bogatym w tlenki węgla, a ubogim w wodór, gazem odpadowym z procesu wytwarzania karbidu w piecu łukowo-oporowym z mieszaniny wapna palonego i koksu. W związku z występowaniem dobowych szczytów energetycznych, instalacja wytwarzająca karbid pracuje nierównomiernie, przy czym maksymalne ilości gazu bogatego w tlenki węgla wytwarza się w godzinach nocnych, w ciągu dnia natomiast, otrzymuje się niewielkie jego ilości. Wytwarzanie gazu bogatego w tlenki węgla jest praktycznie całkowicie przerywane w okresie kilkugodzinnych szczytów energetycznych porannych i popołudniowych, w związku z czym instalacja do przygotowywania gazu syntezowego zawiera zbiornik gromadzący zapas gazu odpadowego, dodawanego do gazu bogatego w wodór w ilości około 5% objętościowych.

Otrzymana w ten sposób mieszanina substratów o K4 = 2,35 ma przybliżony skład objętościowy:

H₂-68%, CO-21%, CO₂-8%, CH₄-1%, N₂-2%.

Zgodnie z wynalazkiem, w ciągu każdej doby przez 16 godzin, obejmujących okres nocny oraz godziny poranne, utrzymuje się niższe stężenie wodoru w mieszaninie substratów, co osiąga się przez zwiększenie dodatku odpadowego gazu bogatego w tlenki węgla do gazu bogatego w wodór z 5-ciu% na 11% objętościowych.

Otrzymana tą drogą zwiększona ilość mieszaniny substratów osiąga K5 = 2,01 przy składzie objętościowym:

H₂-64,5%, CO-24,3%, CO₂-7,8%, CH₄-1,2%, N₂-2,5%.

Przez 4 godziny, obejmujące okres popołudniowego postoju szczytowego, w związku z całkowitym wyczerpaniem nocnych zapasów gazu odpadowego w ciągu dnia, jako mieszaninę substratów stosuje się gaz bogaty w wodór o składzie podanym w przykładzie I. W ciągu pozostałych 4 godzin, obejmujących popołudniowy okres przedszczytowy i poszczytowy, stosuje się dodatek gazu bogatego w tlenki węgla do gazu bogatego w wodór w ilości 5% objętościowych. Prowadząc proces według przykładu, zapobiega się występującym zwykle w godzinach popołudniowych, przegrzewaniu się katalizatora i pogarszaniu się separacji produktu, wskutek wzrostu temperatury otoczenia, substratów i wody chłodzącej w ciągu dnia. W wyniku powyższego następuje wzrost wydajności dobowej produktu reakcji i zmniejszenie jednostkowego zużycia gazu ziemnego o około 4%, bez zwiększenia się zawartości powstających karbonylków.

Przykład III. Syntezę metanolu przeprowadza się w układzie i urządzeniu opisanym w przykładzie II z mieszaniny substratów o K4 = 2,35, otrzymywanej przez dodatek do gazu bogatego w wodór o K1 = 2,95 około 5% objętościowych odpadowego gazu bogatego w tlenki węgla.

Zgodnie z wynalazkiem, w okresie godzin dziennych, w których temperatura powietrza atmosferycznego przekracza dobową wartość średnią o 2°C, zwiększa się wytwarzanie gazu bogatego w wodór o 3% objętościowych, natomiast w godzinach nocnych, gdy temperatura otoczenia jest niższa od średniej wartości dobowej o ponad 2°C, zmniejsza się wytwarzanie gazu bogatego w wodór o 3% objętościowych.

Regulację ilości wytwarzanego gazu bogatego w wodór, przeprowadza się na wejściu urządzenia, w którym prowadzi się reforming gazu ziemnego, opisany w przykładzie I, za pomocą regulatora trójpołożonego za strefami nieczułości $\pm 0,5^\circ\text{C}$. Sposobem według przykładu, w związku z obniżeniem średnich strat ciepła, w endotermicznym procesie reformingu gazu ziemnego w okresie nocnym oraz polepszeniem chłodzenia katalizatora

i lepszą separację produktu, w egzotermicznym procesie syntezy metanolu w okresie dziennym, zmniejsza się jednostkowe zużycie opałowego oraz reformowanego gazu ziemnego o około 3%, przy wzroście wydajności produktu o około 1% i zachowaniu jego niezmiennionej jakości.

Przykład IV. Syntezę metanolu przeprowadza się w układzie i urządzeniu, podobnym do opisanego w przykładzie II z mieszaniny gazowej o $K_6 = 2,31$ i składzie objętościowym:

H_2 -67%, CO -22%, CO_2 -7%, CH_4 -1,5%, N_2 -2,5%.

wprowadzanej w ilości około $38.000 \text{ Nm}^3/\text{godz.}$ do gazu obiegowego. Wzbogacony w ten sposób gaz obiegowy dzieli się na dwa strumienie, z których większy, po ogrzaniu do temperatury 205°C , wprowadza się z góry do pionowego reaktora o nieruchomym złożu katalizatora. Mniejszy strumień gazu dzieli się na pięć strug i w stanie zimnym rozprawdza na pięciu różnych poziomach złoża katalizatora za pomocą dzirkowanych rusztów, celem regulacji temperatury reakcji w poszczególnych jego strefach. Zgodnie z wynalazkiem zmniejsza się ilość wprowadzanej do układu mieszaniny K_6 o $1640 \text{ Nm}^3/\text{h}$.

Powyższy ubytek zastępuje się taką samą ilością zimnej mieszaniny gazowej o $K_7 = 0,127$ i składzie objętościowym:

H_2 -10%, CO -75%, CO_2 -4%, N_2 -10%, CH_4 -1%,

otrzymaną w wyniku ochłodzenia oraz mechanicznego i chemicznego oczyszczenia gazu odpadowego, powstającego w czasie elektrotermicznego wytwarzania karbidu z tlenku wapnia i węgla.

Mieszaninę K_7 po sprężeniu rozprawdza się na trzecim, czwartym i piątym od góry, poziomie złoża katalizatora.

W wyniku powyższego osiąga się zwiększenie wydajności instalacji o 2770 kg/godz. produktu w przeliczeniu na 100% CH_3OH oraz zmniejszenie jednostkowego zużycia gazu ziemnego na Mg produktu o 4,2% wynikające ze zmniejszenia zużycia mieszaniny gazowej K_1 , a także obniżenie jednostkowego zużycia energii na Mg produktu o 3%, wynikające ze wzrostu wydajności produktu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania metanolu na drodze uwodorniania tlenków węgla w układzie obiegowym, polegający na tym, że mieszaninę gazową, zawierającą wodór, tlenek węgla i dwutlenek węgla przepuszcza się w podwyższonej temperaturze, korzystnie $200 - 300^\circ\text{C}$, pod zwiększonym ciśnieniem, korzystnie $30 - 150 \text{ at}$, przez złożo katalizatora, zwłaszcza miedziowo-cynkowo-glinowego, a otrzymane gazy poreakcyjne chłodzi się, usuwając z nich przez wykroplenie większość powstałego produktu surowego, po czym gazy te dzieli się na dwa strumienie, z których mniejszy odprowadza się z obiegu jako odpadowy gaz wydmuchowy, zaś większy miesza się z wprowadzanym do obiegu strumieniem świeżej mieszaniny substratów, po czym otrzymaną mieszaninę gazową, przed doprowadzeniem na złożo katalizatora, ogrzewa się przeponowo za pomocą gorących gazów poreakcyjnych, z n a m i e n n y t y m, że w układzie obiegowym utrzymuje się wymuszone zmiany współczynnika K , równego stosunkowi stężeń objętościowych wodoru do sumy tlenków węgla, przy czym zmiany te wywołuje się przez naprężeniowe wprowadzanie do obiegu świeżej mieszaniny substratów o $K > 2,2$, korzystnie równym około 2,3 i świeżej mieszaniny substratów o $K < 2,1$, korzystnie równym około 2,0.

2. Sposób wytwarzania metanolu na drodze uwodorniania tlenków węgla w układzie obiegowym, polegający na tym, że mieszaninę gazową, zawierającą wodór, tlenek węgla i dwutlenek węgla przepuszcza się w podwyższonej temperaturze, korzystnie $200 - 300^\circ\text{C}$, pod zwiększonym ciśnieniem, korzystnie $30 - 150 \text{ at}$, przez złożo katalizatora, zwłaszcza miedziowo-cynkowo-glinowego, a otrzymane gazy poreakcyjne chłodzi się, usuwając z nich przez wykroplenie większość powstałego produktu surowego, po czym gazy te dzieli się na dwa strumienie, z których mniejszy odprowadza się z obiegu jako odpadowy gaz wydmuchowy, zaś większy miesza się z wprowadzanym do obiegu strumieniem świeżej mieszaniny substratów, po czym otrzymaną mieszaninę gazową, przed doprowadzeniem na złożo katalizatora, ogrzewa się przeponowo za pomocą gorących gazów poreakcyjnych, z n a m i e n n y t y m, że w układzie obiegowym utrzymuje się wymuszone zmiany współczynnika K , równego stosunkowi stężeń objętościowych wodoru do sumy tlenków węgla, przy czym zmiany te wywołuje się poprzez stałe wprowadzanie do obiegu świeżej mieszaniny substratów o $K < 2,1$ i cykliczną zmianę ilości odprowadzanego gazu wydmuchowego z układu, korzystnie w granicach $\pm 25\%$, przy czym wydmuch zmniejszony utrzymuje się przez $0,05 - 0,50$ okresu każdego cyklu, zaś wydmuch zwiększony przez pozostałą część cyklu.

3. Sposób wytwarzania metanolu na drodze uwodorniania tlenków węgla w układzie obiegowym, polegający na tym, że mieszaninę gazową, zawierającą wodór, tlenek węgla i dwutlenek węgla przepuszcza się w podwyższonej temperaturze, korzystnie $200 - 300^\circ\text{C}$, pod zwiększonym ciśnieniem, korzystnie $30 - 150 \text{ at}$, przez złożo katalizatora, zwłaszcza miedziowo-cynkowo-glinowego, a otrzymane gazy poreakcyjne chłodzi się, usuwając

z nich przez wykroplenie większość powstałego produktu surowego, po czym gazy te dzieli się na dwa strumienie, z których mniejszy odprowadza się z obiegu jako odpadowy gaz wydmuchowy, zaś większy miesza się z wprowadzanym do obiegu strumieniem świeżej mieszaniny substratów, po czym otrzymaną mieszaninę gazową, przed doprowadzeniem na złożo katalizatora, ogrzewa się przeponowo za pomocą gorących gazów poreakcyjnych, z n a m i e n n y t y m, że w układzie obiegowym utrzymuje się wymuszone zmiany współczynnika K , równego stosunkowi stężeń objętościowych wodoru do sumy tlenków węgla, przy czym zmiany te wywołuje się poprzez wprowadzanie do obiegu świeżej mieszaniny substratów o $K > 2,2$, przy równoczesnym dodatku co najmniej jednej strugi substratów o $K < 2,0$ do pośrednich lub końcowych obszarów złoża katalizatora.

