

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 693 529**

51 Int. Cl.:

**C07C 1/12** (2006.01)

**C07C 9/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.12.2015 E 15200377 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.08.2018 EP 3034485**

54 Título: **Reacción de dióxido de carbono con hidrógeno usando una membrana permselectiva**

30 Prioridad:

**17.12.2014 DE 102014118894**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**12.12.2018**

73 Titular/es:

**MUW SCREENTEC FILTER- UND  
PRÄZISIONSTECHNIK AUS METALL GMBH  
(100.0%)  
Graue Riethe 2  
29378 Wittingen, DE**

72 Inventor/es:

**GRÜTZNER, JÖRG y  
MARTIN, DIRK**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 693 529 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Reacción de dióxido de carbono con hidrógeno usando una membrana permselectiva

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la realización de reacciones de equilibrio químico usando una membrana permselectiva. La invención se refiere en particular a un procedimiento para la reacción de dióxido de carbono e hidrógeno usando una membrana de carbono.

10 La reacción de hidrógeno con dióxido de carbono se sigue esencialmente por dos motivos. Por un lado se prepara cada vez más hidrógeno mediante electrolisis para amortiguar fluctuaciones de la red de la proporción creciente del flujo que fluctúa de fuentes regenerativas ("power to gas"). El almacenamiento y la distribución de hidrógeno pueden realizarse en bajas proporciones directamente en la red de gas natural. Mediante la reacción con dióxido de carbono para dar metano serían posibles el almacenamiento y la distribución a escala mucho más grande. El segundo motivo se refiere al enlace químico y al aprovechamiento de dióxido de carbono y tiene con ello considerables ventajas técnicas medioambientales y climáticas.

15 En la reacción de Sabatier conocida por el experto, que es una reacción de equilibrio químico, se hacen reaccionar dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e hidrógeno (H<sub>2</sub>) (productos de partida) para dar metano (CH<sub>4</sub>) y agua (H<sub>2</sub>O) (productos). La reacción de Sabatier se realiza en la mayoría de los casos con presiones de 1...3 bara (presión absoluta; bares absolutos), de manera aislada también con presiones más altas de hasta 15 bara, y en un intervalo de temperatura de aproximadamente 200 a 450 °C. Como catalizadores adecuados para esta reacción se conocen por ejemplo níquel, rutenio, rodio y cobalto, que en la mayoría de los casos están aplicados sobre un soporte oxidico tal como SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tal como se describe esto por ejemplo en Ohya *et al.* 1997: Methanation of carbon dioxide by using membrane reactor integrated with water vapor permselective membrane and its analysis, Journal of Membrane Science 131 (1-2). De la manera más eficaz se presenta probablemente de manera momentánea la combinación de Ru al 0,5 % sobre TiO<sub>2</sub>. Dependiendo del catalizador pueden conseguirse altas conversiones de CO<sub>2</sub> y rendimientos de CH<sub>4</sub> a temperaturas de 300... 350 °C (John Ralston (<http://www.pennenergy.com/index/power/display/0723256773/articles/pennenergy/ugc/renewable/the-sabatier-reaction.html>)).

20 La reacción de Sabatier es una reacción muy exigente, dado que ésta es muy exotérmica y tras la adición de los productos de partida, dependiendo del grado de dilución con gases inertes, conduce a temperaturas superiores a 600 °C. Este nivel de temperatura destroza no sólo algunos catalizadores, por ejemplo se pierden centros activos, sinterizándose conjuntamente por ejemplo partículas de Ni en el intervalo de nm, sino que desplaza también el equilibrio de reacción hacia los productos de partida. Por el contrario, a bajas temperaturas se obtienen como resultado limitaciones cinéticas de la reacción y de la cantidad de los productos deseados.

25 Distintas publicaciones tratan ya el uso de membranas. Así, el uso de una membrana de vidrio poroso hidrófilo revestido 20 veces sobre un soporte cerámico conduce en el mejor caso a un aumento de la conversión de CO<sub>2</sub> del 18 % (a 300 °C, 0,2 MPa y velocidad espacial = 0,0308 s<sup>-1</sup>) (Ohya *et al.*). El aumento de la conversión es a este respecto notable, sin embargo oscila la velocidad espacial ampliamente por debajo del intervalo necesario industrialmente de al menos 3 s<sup>-1</sup>. Además se usan membranas dispuestas para la verdadera reacción de Sabatier para la concentración del dióxido de carbono (Hwang *et al.* 2008: A membrane-based reactive separation system for CO<sub>2</sub> removal in a life support system, Journal of Membrane Science 315 (1-2): 116 - 124). Los cálculos muestran para este caso efectos sinérgicos positivos para la reacción. Sin embargo también son posibles otros conceptos de procedimiento. A través del modo de conducción de la reacción con dos reactores conectados uno detrás de otro con condensación intermedia del agua de reacción puede aumentarse la conversión de hidrógeno considerada en este caso desde aprox. el 90 % hasta el 99 % (Habazaki *et al.* 1998: Co-methanation of carbon monoxide and carbondioxide on supported nickel and cobalt catalysts prepared from amorphous alloys, Applied Catalysis A: General 172 (1): 131 - 140). Sin embargo, la separación de los productos metano y agua es una condición previa necesaria para una posible alimentación en la red de gas natural.

30 Dado que en el caso de la reacción de Sabatier se trata de una reacción de equilibrio exotérmica, está ésta imitada en rendimiento con temperatura de reacción o bien de procedimiento creciente. La retirada de un producto de reacción directamente de la reacción en el procedimiento provoca un aumento de la fuerza motriz para la formación de productos. Una membrana separadora de agua adecuada provoca precisamente esto, separándose el producto de reacción agua directamente en el procedimiento. Así se consigue un aumento del rendimiento en comparación con el procedimiento sin membrana. Además, mediante la separación del agua de reacción se vuelve innecesario un secado subordinado del metano para la obtención de la calidad de alimentación y puede ahorrarse esta etapa de procedimiento.

35 Puede prepararse metanol por ejemplo a partir de un gas de síntesis de monóxido de carbono e hidrógeno. En particular, en la preparación de metanol a partir de dióxido de carbono e hidrógeno como productos de partida y metanol y agua como productos de una reacción de equilibrio químico puede mejorarse el rendimiento igualmente cuando se logra separar el agua en el lado de los productos (documento JP 2007055970 A).

Para la separación de agua de mezclas de gases a temperatura más alta se usan habitualmente membranas hidrófilas. Estas son en particular membranas de SiO<sub>2</sub> y membranas de zeolita-A (Wang *et al.*, 2011: "Effects of water vapor on gas permeation and separation properties of MFI zeolite membranes at high temperatures, *AIChE Journal* 58(1); Sano *et al.*, 1994: "Separation of ethanol/water mixture by silicalite membrane on pervaporation, *Journal of Membrane Science* 95 (3); Hamzah *et al.*, 2013: Pervaporation through NaA zeolite membranes - A review", *The Third Basic Science International Conference* 2013).

La aplicación preferente es la deshidratación y el secado de vapores de disolvente. El uso de estas membranas en la reacción de Sabatier para la separación de agua de una mezcla con hidrógeno, dióxido de carbono y metano muestra sin embargo una selectividad insuficiente y además una estabilidad demasiado baja de los materiales en las condiciones necesarias de la reacción de Sabatier. Las membranas de SiO<sub>2</sub> sucumben en condiciones reductoras, tal como se encuentran éstas en la reacción de Sabatier, por encima de 100 °C ante la degradación térmica (Damle *et al.*, 1995: "Thermal and chemical degradation of inorganic membrane materials", Technical Report; Gu *et al.*: "Hydrothermally stable silica-alumina composite membranes for hydrogen separation", *Journal of Membrane Science* 310 (1-2): 28 - 37) y las membranas de zeolita-A tienen una estabilidad deficiente frente a medios ácidos y estabilidad térmica parcialmente limitada (Hamzah *et al.*, 2013: Pervaporation through NaA Zeolite Membranes - A Review, *The Third Basic Science International Conference*; CO3; Caro *et al.*, 2009: Why is it so extremely difficult to prepare shapeselective Al-rich zeolite membranes like LTA and FAU for gas separation?, *Separation and Purification Technology* 66(1): 143 - 147), tal como se producen en combinación de H<sub>2</sub>O con CO<sub>2</sub>.

La invención se basa en el objetivo de proponer una posibilidad para la conducción del procedimiento de reacciones de equilibrio, en las que en el lado de los productos de reacción se separe agua y se consiga un rendimiento mejorado de productos de reacción.

El objetivo se logra mediante el objeto de la reivindicación 1. Están indicadas configuraciones ventajosas en las reivindicaciones dependientes.

El objetivo se logra mediante un procedimiento para la realización de reacciones de equilibrio químico, en las que se hacen reaccionar dióxido de carbono e hidrógeno, usando una membrana permselectiva, en el que en el caso de la reacción de equilibrio se trata o bien de una reacción de Sabatier o de una reacción de preparación de metanol y en el que mediante la acción de la membrana permselectiva se separan proporciones cuantitativas al menos de un producto obtenido en la reacción y se extraen de la reacción. Es característico de un procedimiento de acuerdo con la invención que se usa una membrana permselectiva que está constituida por un material que presenta una estructura porosa con tamaños de poro promedio inferiores a 0,45 nm (4,5 Å) y cuyo material es hidrófobo al menos en sus superficies libres. Como hidrófobo se considera un material cuando en una gota de agua colocada se mide un ángulo de humectación de 85 ° y superior a esto. La reacción de equilibrio químico se realiza con presencia de una mezcla de gases que contiene agua. Una mezcla de gases que contiene agua se obtiene por ejemplo mediante los productos de la reacción de Sabatier metano y agua. Mediante las altas temperaturas a las que se realiza esta reacción de equilibrio se encuentra el agua como vapor de agua. Una mezcla de metano y vapor de agua se entiende en el sentido de esta descripción como mezcla de gases, en particular como mezcla de gases que contiene agua.

La parte esencial de la invención es el uso de una membrana orgánica constituida esencialmente por carbono y/o por hidrocarburos. Preferentemente, la membrana permselectiva (en lo sucesivo también de manera abreviada: membrana) es una membrana de carbono.

A este respecto se ha mostrado de manera sorprendente que mediante una membrana de carbono de este tipo en las condiciones de la reacción de equilibrio (en lo sucesivo también de manera abreviada: reacción) se separa selectivamente agua de la mezcla mencionada de los productos.

La membrana puede estar aplicada a este respecto por ejemplo sobre elementos cerámicos de distinta longitud y diámetro, que actúan como soporte. Las membranas pueden estar presentes en un lado interno y/o en un lado externo de los soportes. Los soportes pueden presentar en el lado interno y/o en el lado externo capas intermedias con tamaño de poros decreciente, sobre las cuales puede estar dispuesta la membrana. Los soportes presentan por ejemplo una longitud de 10 a 2000 mm, por ejemplo 105 mm y 250 mm. Los soportes pueden estar revestidos en su lado interno y/o en su lado externo parcialmente o completamente con la membrana. Además pueden estar preparadas las membranas sobre soportes conformados de manera discrecional de por ejemplo 10 a 2000 mm, por ejemplo de 500 mm, de longitud. Como etapa adicional para el revestimiento exterior pueden prepararse soportes de cerámica cerrados en un lado y la membrana puede aplicarse también sobre este lado externo.

Con un uso de soportes revestidos parcialmente puede ocuparse por ejemplo mediante una medida constructiva de que se realice una separación del agua sólo a través de las zonas del soporte que están cubiertas con la membrana.

Por tanto, una realización preferente del procedimiento de acuerdo con la invención es cuando la membrana permselectiva es una membrana de carbono, la estructura del material es similar a grafito y está formada por capas

del material, la estructura está formada por al menos una secuencia de capas, encontrándose las capas dispuestas en planos, encontrándose entre capas adyacentes una distancia promedio de las capas inferior a 0,45 nm (4,5 Å) y estando desordenada la secuencia de capas de manera turboestrática.

5 En una realización muy favorable del procedimiento de acuerdo con la invención se usa una membrana, en la que al menos un catalizador que contiene metal se ha aplicado sobre una superficie de la membrana permselectiva. A este respecto, el término "aplicado" significa que el catalizador está unido con la membrana o se encuentra en contacto directo con ésta. Preferentemente, el catalizador en forma de partículas está unido sobre una superficie de la membrana y/o se dispone o se apoya éste como material de apilamiento. El catalizador puede estar presente  
10 también como un revestimiento sobre la membrana o sobre partes de la membrana.

Los catalizadores pueden ser a este respecto catalizadores que contienen metal de un grupo que incluye metales rutenio, níquel, cobalto, rodio, platino y paladio o sus aleaciones. Mediante el término de catalizadores que contienen metal están comprendidos también catalizadores metálicos.

15 Es muy favorable para la conducción de la reacción y un alto rendimiento de producto cuando la reacción de equilibrio químico se realiza con un exceso de hidrógeno con respecto al uso estequiométrico de hidrógeno molecular ( $H_2$ ). Así, el exceso de hidrógeno con respecto al uso estequiométrico de hidrógeno molecular puede ascender al 2,5 %. Mediante un exceso de hidrógeno se evita en gran parte una formación de coque indeseada.

20 Como fuente del hidrógeno molecular pueden usarse ventajosamente gases, tal como biogás, gas de plantas de depuración, biometano, flujos de dióxido de carbono que contienen hidrógeno molecular, electrolisis que liberan hidrógeno molecular, flujos de hidrógeno o combinaciones de estas fuentes.

25 Es ventajoso a este respecto para una realización del procedimiento eficaz cuando las fuentes de hidrógeno molecular se tratan de manera técnica del procedimiento antes de su uso en el procedimiento de acuerdo con la invención. Por ejemplo, éstas pueden reducirse y desulfurarse, de modo que éstas contengan  $\leq 1$  ppm de oxígeno ( $O_2$ ) y azufre (S) y se garantiza una calidad de alimentación.

30 La reacción de equilibrio químico es preferentemente o bien una reacción de Sabatier o una reacción de preparación de metanol.

El procedimiento de acuerdo con la invención, en particular la reacción de Sabatier, se realiza preferentemente a una presión seleccionada de un intervalo de 1 a 100 bares inclusive, por ejemplo 5, 75, 100 bares, y a una temperatura seleccionada de un intervalo de 150 a 600 °C inclusive, por ejemplo 400, 500 °C.

35 Ha resultado favorable que la reacción de Sabatier se realice a una presión seleccionada de un intervalo de 10 a 20 bares y a una temperatura seleccionada de un intervalo de 250 a 450 °C. En particular puede realizarse la reacción de Sabatier de manera eficaz a una presión de 20 bares y a una temperatura de 300 °C.

40 Si la reacción de equilibrio químico es una reacción de preparación de metanol, se selecciona ésta preferentemente a una presión de un intervalo de 80 a 250 bares inclusive y a una temperatura seleccionada de un intervalo de 150 a 400 °C inclusive.

45 El metanol ( $CH_3OH$ ) es como representante más sencillo del grupo de sustancia de los alcoholes uno de los compuestos químicos orgánicos más frecuentemente preparado y sirve como materia de partida de muchos otros productos químicos (por ejemplo formaldehído, ácido fórmico etc.). La preparación técnica se realiza principalmente mediante una reacción soportada catalíticamente de CO y  $H_2$ . Los procedimientos para la preparación de metanol se subdividen según las presiones de reacción que imperan previamente en procedimientos de alta presión (250-350  
50 bares,  $\square 370$  °C), procedimientos de presión media (100-250 bares,  $\square 220$ -300 °C) y procedimientos de baja presión (50-100 bares, 200-300 °C). Debido a los inconvenientes económicos ya no se aplica actualmente el procedimiento de alta presión. Se usan en el estado de la técnica lo más ampliamente catalizadores de cobre-cinc sobre óxido de aluminio.

55 Una variante alternativa para la preparación de  $CH_3OH$  es la reacción de  $CO_2$  con  $H_2$ , para poder recurrir también en la síntesis de estos productos químicos básicos al producto de desecho anterior  $CO_2$ . En esta reacción se produce además de  $CH_3OH$  también  $H_2O$ . En comparación con la generación de metanol a partir de gas de síntesis se encuentra la productividad en la generación de  $CO_2$  y  $H_2$  más baja en el factor 3-10, dado que el agua impide la reacción. Sin embargo, con una descarga continua del producto de reacción agua puede elevarse el rendimiento.  
60 Esto se consigue mediante el uso de las membranas.

Las membranas pueden usarse en geometrías flexibles. Las membranas permiten una separación selectiva de agua en condiciones de procesamiento. Dotadas de un catalizador activo para la reacción de equilibrio químico que va a realizarse puede elevarse significativamente el rendimiento y puede facilitarse la obtención de la calidad de alimentación.  
65

Mediante un procedimiento de acuerdo con la invención usando membranas orgánicas con superficies hidrófobas se separa ventajosamente incluso a altas temperaturas de manera selectiva agua de la reacción. Un catalizador usado puede estar dispuesto a este respecto como material de apilamiento sobre la membrana o se usa una membrana catalíticamente activa. El uso preferente de la membrana es la reacción de dióxido de carbono e hidrógeno para dar metano (reacción de Sabatier) o metanol.

El uso de acuerdo con la invención de las membranas descritas se usa por ejemplo para la separación de agua de la reacción de Sabatier. Para ello es práctico un contacto directo entre la membrana separadora de agua y el catalizador. La membrana de separación activa puede servir como soporte de catalizador. El catalizador o un precursor de catalizador se aplica sobre la capa de separación activa y se activa eventualmente en forma adecuada, por ejemplo mediante alimentación de calor. La activación del catalizador se realiza por ejemplo en condiciones de reacción de la reacción de Sabatier.

El uso de acuerdo con la invención de las membranas descritas permite además realizar de manera eficaz una reacción de equilibrio químico, en la que a partir de dióxido de carbono e hidrógeno en el lado de productos de partida se obtienen metanol y agua en el lado de productos. Mediante la separación selectiva de agua se desplaza el equilibrio hacia los productos y se favorece la formación de metanol.

Para el procedimiento de acuerdo con la invención se indican a continuación ejemplos de realización.

#### 1. Reacción sin membrana:

Como catalizador sirve un óxido de níquel soportado en aluminio, por ejemplo el producto comercialmente disponible METH 134. El catalizador se aplicó como apilamiento y se activó en un flujo de hidrógeno/nitrógeno (1:9) de manera correspondiente. El caudal de productos de partida asciende en total a aprox. 250 NI/h (litro estándar por hora). La relación de H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> asciende a 4,1:1 (19,6 % en volumen de CO<sub>2</sub>, 80,4 % en volumen de H<sub>2</sub>) a una presión de procedimiento de 20 barÜ (20 bares de sobrepresión) y temperaturas de reacción de 275 - 450 °C. Se consiguen conversiones entre el 85 % y el 89 % con una selectividad de CH<sub>4</sub> de > 99 %. El rendimiento de CH<sub>4</sub> asciende igualmente a entre el 85 % y el 89 %.

#### 2. Reacción con membrana

Como catalizador sirve un óxido de níquel soportado en aluminio, por ejemplo el producto comercialmente disponible METH 134 (fabricante Clariant). El catalizador se aplicó como apilamiento y se activó en un flujo de hidrógeno/nitrógeno (1:9) de manera correspondiente. El caudal de productos de partida asciende en total a aprox. 250 NI/h. La relación de H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> asciende a 4,1:1 (19,6 % en volumen de CO<sub>2</sub>, 80,4 % en volumen de H<sub>2</sub>) a una presión de procedimiento de 20 barÜ y temperaturas de reacción de 240 - 450 °C. La velocidad espacial de la membrana asciende a  $\square 21,5 \text{ s}^{-1}$  o bien corresponde a una velocidad lineal de  $\square 0,04 \text{ m/s}$ . Se consiguen conversiones > 90 % con una selectividad de CH<sub>4</sub> de > 99 %. El rendimiento de CH<sub>4</sub> asciende igualmente a > 90 %.

#### 3. Reacción con membrana (revestida con catalizador)

Como precursor del catalizador se usa un revestimiento de la membrana con óxido de níquel. Este precursor se reduce en un flujo de hidrógeno/nitrógeno (1:9) para obtener el níquel metálico activo y se activa de manera correspondiente. El caudal de productos de partida asciende en total aprox. a 1000 NI/h. La relación de H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> asciende a 4,1:1 (19,6 % en volumen de CO<sub>2</sub>, 80,4 % en volumen de H<sub>2</sub>) a una presión de procedimiento de 20 barÜ y temperaturas de reacción de 240 - 450 °C. La velocidad espacial de la membrana asciende a  $\square 58 \text{ s}^{-1}$  o bien corresponde a una velocidad lineal de  $\square 0,02 \text{ m/s}$ . Se consiguen conversiones > 95 % con una selectividad de CH<sub>4</sub> de > 99 %. El rendimiento de CH<sub>4</sub> asciende igualmente a > 95 %.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la realización de reacciones de equilibrio químico, en las que se hacen reaccionar dióxido de carbono e hidrógeno, usando una membrana permselectiva, en donde mediante la acción de la membrana permselectiva se separan proporciones cuantitativas al menos de agua como uno de los productos obtenidos en la reacción y se extraen de la reacción, **caracterizado por que** la reacción de equilibrio es o bien una reacción de Sabatier o una reacción de preparación de metanol y se usa una membrana permselectiva que está constituida por un material que contiene al menos carbono y/o hidrocarburos, que presenta una estructura porosa con tamaños de poro promedio inferiores a 0,45 nm (4,5 Å) y cuyo material es hidrófobo al menos en sus superficies libres.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que**
- la membrana permselectiva es una membrana de carbono,
  - la estructura del material es similar a grafito y está formada por capas del material,
  - 15 - la estructura está formada por al menos una secuencia de capas, encontrándose las capas dispuestas en planos,
  - entre capas adyacentes hay una distancia promedio de las capas inferior a 0,45 nm (4,5 Å) y
  - la secuencia de capas está desordenada de manera turboestrática.
- 20 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** al menos un catalizador que contiene metal está aplicado sobre una superficie de la membrana permselectiva.
- 25 4. Procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado por que** los catalizadores que contienen metal se seleccionan de un grupo que incluye los metales rutenio, níquel, cobalto, rodio, platino y paladio o sus aleaciones.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la reacción de equilibrio químico se realiza con un exceso de hidrógeno con respecto al uso estequiométrico de hidrógeno molecular.
- 30 6. Procedimiento según la reivindicación 5, **caracterizado por que** el exceso de hidrógeno con respecto al uso estequiométrico de hidrógeno molecular asciende al 2,5 %.
- 35 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** como fuente de hidrógeno molecular se usan biogás, gas de plantas de depuración, biometano, flujos de dióxido de carbono que contienen hidrógeno molecular, electrolisis que liberan hidrógeno molecular, flujos de hidrógeno o combinaciones de estas fuentes.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado por que** se reducen y desulfuran las fuentes de hidrógeno molecular y contienen  $\leq 1$  ppm de oxígeno (O<sub>2</sub>) y azufre (S).
- 40 9. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** la reacción de equilibrio químico es la reacción de Sabatier y se realiza ésta a una presión seleccionada de un intervalo de 1 a 100 bares y a una temperatura seleccionada de un intervalo de 150 a 600 °C.
- 45 10. Procedimiento según la reivindicación 9, **caracterizado por que** la reacción de Sabatier se realiza a una presión seleccionada de un intervalo de 10 a 20 bares y a una temperatura seleccionada de un intervalo de 250 a 450 °C.
11. Procedimiento según la reivindicación 10, **caracterizado por que** la reacción de Sabatier se realiza a una presión de 20 bares y a una temperatura de 300 °C.
- 50 12. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** la reacción de equilibrio químico es una reacción de preparación de metanol y se realiza a una presión seleccionada de un intervalo de 80 a 250 bares inclusive y a una temperatura seleccionada de un intervalo de 150 a 400 °C inclusive.