

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 382 984**

51 Int. Cl.:
C07C 29/149 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09788951 .3**
96 Fecha de presentación: **20.07.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2318343**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.05.2011**

54 Título: **Producción directa y selectiva de etanol a partir de ácido acético utilizando un catalizador de platino/estaño**

30 Prioridad:
31.07.2008 US 221141

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
15.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
15.06.2012

73 Titular/es:
**Celanese International Corporation
1601 West LBJ Freeway
Dallas, TX 75234-6034, US**

72 Inventor/es:
**JOHNSTON, Victor, J.;
CHEN, Laiyuan;
KIMMICH, Barbara, F.;
CHAPMAN, Josefina, T. y
ZINK, James, H.**

74 Agente/Representante:
Zea Checa, Bernabé

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).

ES 2 382 984 T3

DESCRIPCIÓN

Producción directa y selectiva de etanol a partir de ácido acético utilizando un catalizador de platino/estaño

5 Campo de la invención

- [0001]** La presente invención se refiere en general a un procedimiento para la producción de etanol a partir de ácido acético. Más específicamente, la presente invención se refiere a un procedimiento que incluye hidrogenar ácido acético utilizando un catalizador constituido por platino y estaño, soportado sobre un soporte de catalizador adecuado, que opcionalmente contiene uno o más metales de hidrogenación adicionales, para formar etanol con alta selectividad.

Antecedentes

- [0002]** Existe una necesidad percibida durante largo tiempo de un procedimiento económicamente viable para convertir ácido acético en etanol. El etanol es una materia prima para productos básicos importante para una variedad de productos industriales y se usa también como aditivo de combustible con gasolina. Por ejemplo, el etanol puede deshidratarse fácilmente para dar etileno, que puede a continuación convertirse en productos de polímero o productos basados en moléculas pequeñas, para su uso en revestimientos, fabricación de polímeros y así sucesivamente. El etanol se produce de forma convencional a partir de materias primas en las que las fluctuaciones de los precios están haciéndose más significativas. Es decir, los precios fluctuantes de gas natural y de petróleo crudo contribuyen a las fluctuaciones en el coste del etanol producido de forma convencional, de fuente petróleo, gas natural o maíz u otro producto agrícola, lo que hace la necesidad de fuentes alternativas de etanol aún mayor cuando suben los precios del petróleo y/o los precios de productos agrícolas.

- [0003]** Se ha notificado que puede producirse etanol a partir de la hidrogenación de ácido acético, pero la mayoría de estos procedimientos presentan varias desventajas para una explotación comercial. Por ejemplo, la patente de los Estados Unidos con n.º 2.607.807 desvela que puede formarse etanol a partir de ácido acético sobre un catalizador de rutenio a unas presiones extremadamente altas de 700-950 bar con el fin de conseguir unos rendimientos de alrededor de un 88 %, mientras que se obtienen unos rendimientos bajos, de sólo alrededor de un 40 %, a unas presiones de aproximadamente 200 bar. No obstante, las dos condiciones son inaceptables y poco económicas para una explotación comercial.

- [0004]** Más recientemente, se ha notificado que puede producirse etanol a partir de la hidrogenación de ácido acético usando un catalizador de cobalto, de nuevo a unas presiones superatmosféricas, tales como de alrededor de 40 a 120 bar. Véase, por ejemplo, la patente de los Estados Unidos con n.º 4.517.391, a nombre de Shuster y col. Sin embargo, el único ejemplo que se da a conocer en la misma emplea una presión de reacción en el intervalo de aproximadamente 300 bar, lo que aún hace el presente procedimiento poco deseable para una explotación comercial. Además, el procedimiento requiere un catalizador que contenga no menos de un 50 por ciento de cobalto en peso, más uno o más miembros seleccionados del grupo que consiste en cobre, manganeso, molibdeno, cromo y ácido fosfórico, volviendo de este modo el procedimiento económicamente no viable. A pesar de que existe una divulgación de uso de vehículos de catalizador inertes simples para soportar los materiales de catalizador, no existe un ejemplo específico de catalizadores de metal soportados.

- [0005]** La patente de los Estados Unidos con n.º 5.149.680, a nombre de Kitson y col., describe un procedimiento para la hidrogenación catalítica de ácidos carboxílicos y sus anhídridos a alcoholes y/o ésteres, utilizando un catalizador de aleación de metal del grupo del platino. El catalizador se compone de una aleación de al menos un metal noble del Grupo VIII de la tabla periódica y al menos un metal capaz de alearse con los metales nobles del Grupo VIII, mezclado con un componente que comprende al menos uno de los metales renio, tungsteno o molibdeno. A pesar de que en la misma se ha reivindicado que se consigue una selectividad mejorada para alcoholes sobre las referencias de la técnica anterior, aún se notificó que de un 3 a un 9 por ciento de alcanos, tal como metano y etano, se forman como productos secundarios durante la hidrogenación de ácido acético a etanol en sus condiciones de catalizador óptimas.

- [0006]** La patente de los Estados Unidos con n.º 4.777.303, a nombre de Kitson y col., describe un procedimiento para la producción de alcoholes mediante la hidrogenación de ácidos carboxílicos. El catalizador que se usa en este caso es un catalizador heterogéneo que comprende un primer componente que es o bien molibdeno o bien tungsteno y un segundo componente que es un metal noble del Grupo VIII de la tabla periódica de los elementos, opcionalmente sobre un soporte, por ejemplo, un carbono grafitado de alta área superficial. Se notifica que la selectividad para una mezcla combinada de alcohol y éster se encuentra sólo en el intervalo de aproximadamente un 73 a un 87 por ciento, con una baja conversión de ácidos carboxílicos a alrededor de un 16 a un 58 por ciento. Además, no se proporciona ejemplo específico alguno de la conversión de ácido acético en etanol.

- [0007]** La patente de los Estados Unidos con n.º 4.804.791, a nombre de Kitson y col., describe otro procedimiento para la producción de alcoholes mediante la hidrogenación de ácidos carboxílicos. En el presente procedimiento, se

produce etanol a partir de ácido acético, o se produce propanol a partir de ácido propiónico, poniendo en contacto o bien ácido acético o bien ácido propiónico en la fase de vapor con hidrógeno a temperatura elevada y a una presión en el intervalo de 1 a 150 bar, en presencia de un catalizador que comprende como componentes esenciales (i) un metal noble del Grupo VIII de la tabla periódica de los elementos, y (ii) renio, opcionalmente sobre un soporte, por ejemplo un carbono grafitado de alta área superficial. La conversión de ácido acético en etanol varió de un 0,6 % a un 69 %, encontrándose la selectividad para etanol en el intervalo de aproximadamente un 6 % a un 97 %.

[0008] El documento JP 2001157841 describe la hidrogenación de ácido acético a etanol en la fase líquida mediante un catalizador que consiste en platino, rutenio y estaño, soportado sobre un carbón activado con cloruro de cinc.

[0009] A partir de lo precedente, es evidente que los procedimientos existentes no tienen la selectividad necesaria para etanol o los catalizadores empleados en la técnica existente, que son caros y/o no selectivos para la formación de etanol y producen unos productos secundarios poco deseables.

Sumario de la Invención

[0010] Sorprendente, se ha descubierto ahora de forma inesperada que puede fabricarse etanol a una escala industrial directamente a partir de ácido acético, con muy alta selectividad y rendimiento. Más particularmente, la presente invención proporciona un procedimiento para la formación selectiva de etanol a partir de ácido acético, que comprende: hidrogenar ácido acético sobre un catalizador de platino/ estaño de hidrogenación en presencia de hidrógeno. Más específicamente, el catalizador adecuado para el procedimiento de la presente invención se compone de una combinación de platino y estaño soportada sobre un soporte de catalizador adecuado, opcionalmente junto con uno o más catalizadores de metal seleccionados del grupo que consiste en paladio, rodio, rutenio, renio, iridio, cromo, cobre, molibdeno, tungsteno, vanadio y cinc. Los soportes de catalizador adecuados incluyen, sin limitación alguna, sílice, alúmina, silicato de calcio, carbono, zirconia y titania.

Descripción detallada de la invención

[0011] La invención se describe con detalle a continuación con referencia a numerosas realizaciones, únicamente con fines de ejemplificación e ilustración. Modificaciones a las realizaciones particulares que se exponen en las reivindicaciones adjuntas, serán fácilmente evidentes para los expertos en la técnica.

[0012] A menos que se defina más específicamente a continuación, a la terminología tal como se usa en el presente documento se le da su significado ordinario. Por ciento en moles (% en moles o %) y términos similares hacen referencia al tanto por ciento en moles, a menos que se indique otra cosa. Por ciento en peso (% en peso o %) y términos similares hacen referencia al tanto por ciento en peso, a menos que se indique otra cosa.

[0013] La "conversión" se expresa como un porcentaje en moles basado en el ácido acético en la alimentación. La conversión de ácido acético (AcOH) se calcula a partir de datos de cromatografía de gases (GC), usando la siguiente ecuación:

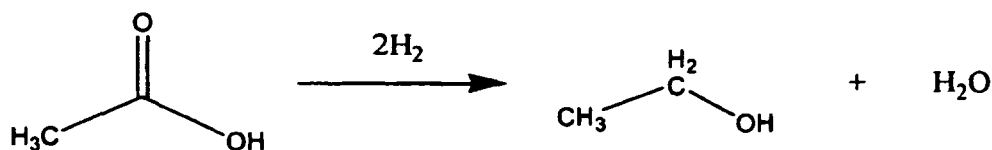
$$\text{conversión de AcOH (\%)} = 100 * \frac{\text{mmoles de AcOH de entrada (corriente de alimentación)} - \text{mmoles de AcOH de salida (GC)}}{\text{mmoles de AcOH de entrada (corriente de alimentación)}}$$

[0014] La "selectividad" se expresa como tanto por ciento en moles basado en el ácido acético convertido. Por ejemplo, si la conversión es de un 50 % en moles y un 50 % en moles del ácido acético convertido se convierte en etanol, los inventores de la presente invención hacen referencia a la selectividad de etanol como de un 50 %. La selectividad se calcula a partir de datos de cromatografía de gases (GC), usando la siguiente ecuación:

$$\text{Selectividad para EtOH (\%)} = 100 * \frac{\text{mmoles de EtOH de salida (GC)}}{\frac{\text{mmoles de C de salida (GC)}}{2} - \text{mmoles de AcOH de salida (GC)}}$$

[0015] El tanto por ciento en peso de un metal de catalizador se basa en el peso del metal y el peso en seco total del metal y el soporte.

[0016] La reacción avanza de acuerdo con la siguiente ecuación química:



[0017] De acuerdo con la invención, la conversión de ácido acético en etanol puede realizarse en una variedad de configuraciones, tal como por ejemplo en una única zona de reacción que, si se desea tal cosa, puede ser un lecho fijo estratificado. Podría usarse un reactor adiabático, o podría usarse un reactor de carcasa y tubos dotado de un medio de transferencia de calor. El lecho fijo puede comprender una mezcla de diferentes partículas de catalizador o partículas de catalizador que incluyen múltiples catalizadores, tal como se describe adicionalmente en el presente documento. El lecho fijo puede incluir también una capa de material particulado que constituye una zona de mezclado para los reactivos. Una mezcla de reacción, que incluye ácido acético, hidrógeno y opcionalmente un gas portador inerte, se alimenta al lecho como una corriente a presión hasta la zona de mezclado. La corriente se suministra posteriormente (por medio de caída de presión) a la capa o zona de reacción. La zona de reacción comprende una composición catalítica que incluye un catalizador de hidrogenación adecuado, en el que se hidrogena ácido acético para producir etanol. Puede usarse cualquier tamaño de partícula adecuado, dependiendo del tipo de reactor, los requisitos de capacidad de procesamiento y así sucesivamente.

[0018] A pesar de que pueden emplearse varios catalizadores de hidrogenación que contienen platino, conocidos por un experto en la técnica, en la hidrogenación de ácido acético para formar etanol en el procedimiento de la presente invención, el catalizador de hidrogenación que se emplea contiene una combinación de platino y estaño sobre un soporte de catalizador adecuado. Tal como se indica anteriormente, se prefiere que los catalizadores que son adecuados en el procedimiento de la presente invención contengan opcionalmente un tercer metal soportado sobre el mismo soporte de catalizador. Pueden mencionarse los siguientes metales como los metales adecuados a modo de tercer metal, sin limitación alguna: paladio, rodio, rutenio, renio, iridio, cromo, cobre, molibdeno, tungsteno, vanadio, cinc y una mezcla de los mismos. Típicamente, se prefiere que pueda usarse como catalizador de hidrogenación una relación en peso adecuada de una combinación de platino y estaño sobre un soporte adecuado. Por lo tanto, se prefiere particularmente una combinación de platino y estaño (Pt/Sn) en la relación en peso de 0,1 - 2. Más preferiblemente, una relación en peso de Pt/Sn es de un 0,5 - 1,5 y, lo más preferiblemente, la relación en peso de Pt/Sn es 1. Ejemplos preferidos de metales que pueden usarse con Pt/Sn como tercer metal incluyen, sin limitación alguna, cualquiera de los otros metales que se enumeran anteriormente, tal como por ejemplo rodio, iridio, cobre, molibdeno y cinc.

[0019] Varios soportes de catalizador conocidos en la técnica pueden usarse para soportar los catalizadores de la presente invención. Los ejemplos de tales soportes incluyen, sin limitación alguna, zeolita, óxido de hierro, sílice, alúmina, titania, zirconia, óxido de magnesio, silicato de calcio, carbono, grafito y una mezcla de los mismos. Los soportes preferidos son sílice, alúmina, silicato de calcio, carbono, zirconia y titania. Más preferiblemente, se usa sílice como soporte de catalizador en el procedimiento de la presente invención. Es también importante observar que, cuanto mayor sea la pureza de la sílice, más se prefiere ésta como soporte en la presente invención. Otro soporte de catalizador preferido es el silicato de calcio.

[0020] En otra realización de la presente invención, el soporte de catalizador preferido es el carbono. Pueden usarse varias formas de carbono conocidas en la técnica, que son adecuadas como soporte de catalizador en el procedimiento de la presente invención. Un soporte de carbono particularmente preferido es un carbono grafitado, particularmente el carbono grafitado de alta área superficial tal como se describe en la patente de Gran Bretaña con n.º 2.136.704. El carbono se encuentra preferiblemente en forma particulada, por ejemplo, como gránulos. El tamaño de las partículas de carbono dependerá de la caída de presión aceptable en cualquier reactor dado (que da un tamaño de gránulo mínimo) y una restricción de difusión reactiva en el interior del gránulo (que da un tamaño de gránulo máximo).

[0021] Los soportes de catalizador de carbono que son adecuados en el procedimiento de la presente invención son preferiblemente soportes de catalizador de carbono porosos. Con los tamaños de partícula preferidos, el carbono habrá de ser poroso para cumplir las características de área superficial preferidas.

[0022] Los soportes de catalizador que incluyen los soportes de catalizador de carbono pueden caracterizarse por sus áreas superficiales de borde, de plano basal y de BET. El área superficial de BET es el área superficial determinada por la adsorción de nitrógeno usando el procedimiento de Brunauer, Emmett y Teller, J. Am. Chem. Soc. 60.309 (1938). El área superficial de plano basal es el área superficial que se determina a partir del calor de adsorción en el carbono de n-dotriacontano a partir de n-heptano por el procedimiento que se describe en el documento Proc. Roy. Soc. A314, páginas 473 a 498, con referencia particular a la página 489. El área superficial de borde es el área superficial que se determina a partir del calor de adsorción en el carbono de n-butanol a partir de n-heptano tal como se da a conocer en el artículo de Proc. Roy. Soc. que se menciona anteriormente, con referencia

particular a la página 495.

[0023] Los soportes de catalizador de carbono preferidos para su uso en la presente invención tienen un área superficial de BET de al menos 100 m²/g, más preferiblemente de al menos 200 m²/g, lo más preferiblemente de al menos 300 m²/g. El área superficial de BET es preferiblemente no mayor que 1.000 m²/g, más preferiblemente no mayor que 750 m²/g.

[0024] Se prefiere el uso de soportes de catalizador de carbono con unas relaciones de área superficial de plano basal con respecto a área superficial de borde de al menos 10:1, preferiblemente de al menos 100:1. No se cree que exista un límite superior a la relación, a pesar de que en la práctica éste no superará habitualmente 200:1.

[0025] El soporte de carbono preferido puede prepararse mediante tratamiento de calor de un material de partida que contiene carbono. El material de partida puede ser un grafito oleófilo, que se prepara, por ejemplo, tal como se da a conocer en la patente de Gran Bretaña con n.º 1.168.785 o puede ser un negro de carbón.

[0026] Sin embargo, los grafitos oleófilos contienen carbono en forma de partículas muy finas en forma de copos y, por lo tanto, no son materiales muy adecuados para su uso como soportes de catalizador. Los inventores de la presente invención prefieren evitar su uso. Consideraciones similares son de aplicación a los negros de carbón, que también tienen un tamaño de partícula muy fino.

[0027] Los materiales preferidos son carbones activados que se obtienen a partir de materiales vegetales, por ejemplo carbón vegetal de coco, o a partir de turba o hulla o a partir de polímeros carbonizables. Los materiales que se someten al tratamiento por calor tienen preferiblemente unos tamaños de partícula no menores que los que se indican anteriormente como preferidos para el soporte de carbono.

[0028] Los materiales de partida preferidos tienen las siguientes características: área superficial de BET de al menos 100, más preferiblemente de al menos 500 m²/g.

[0029] El procedimiento de tratamiento por calor preferido para preparar soportes de carbono que tienen las características definidas, comprende sucesivamente (1) calentar el carbono en una atmósfera inerte a una temperatura de 900 °C a 3.300 °C, (2) oxidar el carbono a una temperatura entre 300 °C y 1.200 °C, (3) calentar en una atmósfera inerte a una temperatura de entre 900 °C y 3000 °C.

[0030] La etapa de oxidación se lleva a cabo, preferiblemente, a unas temperaturas de entre 300 °C y 600 °C cuando se usa oxígeno (por ejemplo, como aire) como agente oxidante.

[0031] La duración del calentamiento en el gas inerte no es crítica. El tiempo necesario para calentar el carbono a la temperatura máxima requerida es suficiente para producir los cambios requeridos en el carbono.

[0032] La etapa de oxidación, claramente, no ha de llevarse a cabo en unas condiciones tales que el carbono se queme completamente. Esto se lleva a cabo, preferiblemente, usando un agente oxidante gaseoso que se alimenta a una velocidad controlada para evitar la sobreoxidación. Ejemplos de agentes oxidantes gaseoso son vapor, dióxido de carbono y gases que contienen oxígeno molecular, por ejemplo aire. La oxidación se lleva a cabo, preferiblemente, para dar una pérdida en peso de carbono de al menos un 10 por ciento en peso, basado en el peso de carbono que se somete a la etapa de oxidación, más preferiblemente de al menos un 15 por ciento en peso.

[0033] La pérdida en peso es preferiblemente no mayor que un 40 por ciento en peso del carbono que se somete a la etapa de oxidación, más preferiblemente no mayor que un 25 por ciento en peso del carbono.

[0034] Preferiblemente, la velocidad de suministro del agente oxidante es tal que la pérdida en peso deseada tiene lugar a lo largo de al menos 2 horas, más preferiblemente al menos 4 horas.

[0035] Cuando se requiere una atmósfera inerte, ésta puede suministrarse mediante nitrógeno o un gas inerte.

[0036] Tal como se indica anteriormente, se hace referencia en general a los niveles de carga de platino y estaño con el contenido de platino y la relación en peso de Pt/Sn y se encuentra en el intervalo de 0,1 a 2. Por lo tanto, cuando la relación en peso de Pt/Sn es de 0,1, la cantidad de platino puede ser de un 0,1 o un 1 por ciento en peso y, por lo tanto, se encuentra presente un 1 o un 10 por ciento en peso de estaño sobre el soporte de catalizador. Más preferiblemente, la relación en peso de Pt/Sn es de 0,5, y, por lo tanto, la cantidad de platino sobre el soporte de catalizador puede ser o bien de un 0,5 o bien un 1 por ciento en peso y la de estaño es o bien de un uno o bien un dos por ciento en peso. Más preferiblemente, la relación en peso de Pt/Sn es uno. Por lo tanto, la cantidad de platino sobre un soporte es de un 0,5, un uno o un dos por ciento en peso y la de estaño es también de un 0,5, un uno o un dos por ciento en peso. Sin embargo, pueden emplearse también unas bajas relaciones en peso de Pt/Sn. Por ejemplo, puede emplearse también una relación en peso de Pt/Sn de 0,2. En tales casos, la cantidad de platino sobre el soporte puede ser de un 0,5 o un uno por ciento en peso, mientras que se emplea un 2,5 o un cinco por

ciento en peso de estaño.

[0037] La cantidad de la carga de tercer metal sobre un soporte, si éste se encuentra presente, no es muy crítica en la presente invención y puede variar en el intervalo de aproximadamente un 0,1 por ciento en peso a aproximadamente un 10 por ciento en peso. Se prefiere particularmente una carga de metal de aproximadamente un 1 por ciento en peso a aproximadamente un 6 por ciento en peso basado en el peso del soporte.

[0038] La impregnación de metal puede realizarse usando cualquiera de los procedimientos conocidos en la técnica. Típicamente, antes de la impregnación, los soportes se secan a 120 °C y se conforman como partículas que tienen una distribución de tamaños en el intervalo de aproximadamente 0,2 a 0,4 mm. Opcionalmente, los soportes pueden prensarse, triturarse y tamizarse para dar una distribución de tamaños deseada. Puede emplearse cualquiera de los procedimientos conocidos, para conformar los materiales de soporte con una distribución de tamaños deseada.

[0039] Para soportes que tienen una baja área superficial, tal como por ejemplo alfa-alúmina, las disoluciones de metal se añaden en exceso hasta humectación completa o impregnación de líquido en exceso, con el fin de obtener unas cargas de metal deseables.

[0040] Tal como se indica anteriormente, los catalizadores de hidrogenación que se usan en el procedimiento de la presente invención son al menos bimetalicos, que contienen platino y estaño. Generalmente, sin pretender estar limitado por teoría alguna, se cree que un metal actúa como metal promotor y el otro metal es el metal principal. En el presente procedimiento de la invención, se considera que una combinación de platino y estaño es el metal principal para preparar los catalizadores de hidrogenación de la presente invención. Sin embargo, puede considerarse también que el metal principal es platino y el metal promotor es estaño dependiendo de varios parámetros de reacción, incluyendo, pero sin limitación, el soporte de catalizador empleado, la presión y la temperatura de la reacción. El metal principal puede combinarse con un metal promotor tal como tungsteno, vanadio, molibdeno, cromo o cinc. Sin embargo, ha de observarse que, a veces, el metal principal puede actuar también como metal promotor, o viceversa. Por ejemplo, puede usarse níquel como metal promotor cuando se usa hierro como metal principal. De forma análoga, puede usarse cromo como metal principal en conjunción con cobre (es decir, Cu-Cr como metales bimetalicos principales), que puede combinarse adicionalmente con metales promotores tales como cerio, magnesio o cinc.

[0041] Los catalizadores bimetalicos se impregnan en general en dos etapas. En primer lugar, se añade el metal "promotor", seguido del metal "principal". Cada etapa de impregnación va seguida por secado y calcinación. Los catalizadores bimetalicos pueden prepararse también mediante co-impregnación. Los catalizadores de platino/estaño de la presente invención se co-impregnan en general sobre un catalizador de soporte. En el caso de catalizadores que contienen Cu/Cr trimetalico tal como se ha descrito anteriormente, puede usarse una impregnación secuencial, partiendo con la adición del metal "promotor". La segunda etapa de impregnación puede implicar la co-impregnación de los dos metales principales, es decir, Cu y Cr. Por ejemplo, puede prepararse Cu-Cr-Co sobre SiO₂ mediante una primera impregnación de cromo nitrato, seguido de la co-impregnación de nitratos de cobre y de cobalto. De nuevo, cada impregnación va seguida por secado y calcinación. En la mayoría de casos, la impregnación puede realizarse usando disoluciones de nitrato de metal. Sin embargo, pueden usarse también varias otras sales solubles que liberan iones de metal tras la calcinación. Ejemplos de otras sales de metal adecuadas para la impregnación incluyen oxalato de metal, hidróxido de metal, óxido de metal, acetato de metal, óxido metálico de amonio, tal como heptamolibdenato de amonio hexahidratado, ácidos de metal, tales como una disolución de ácido perrénico, y similares.

[0042] Por lo tanto, en una realización de la presente invención, se proporciona un catalizador de hidrogenación en el que el soporte de catalizador es grafito con una carga bimetalica de platino y estaño. En el presente aspecto de la invención, la carga de platino es de un 0,5 por ciento en peso a un 1 por ciento en peso y la carga de estaño es de un 0,5 por ciento en peso a un 5 por ciento en peso. Específicamente, pueden usarse unos niveles de carga de platino/estaño de 1/1, 1/5, 0,5/0,5, y 0,5/2,5 por ciento en peso sobre grafito.

[0043] En otra realización de la presente invención, se proporciona adicionalmente un catalizador de hidrogenación en el que el soporte de catalizador es sílice de alta pureza y baja área superficial con una carga bimetalica de platino y estaño. En el presente aspecto de la invención, la carga de platino es de un 0,5 por ciento en peso a un 1 por ciento en peso y la carga de estaño es de un 0,5 por ciento en peso a un 5 por ciento en peso. Específicamente, pueden usarse unos niveles de carga de platino/estaño de 1/1, 1/5, 0,5/0,5, y 0,5/2,5 por ciento en peso sobre sílice de alta pureza y baja área superficial.

[0044] En otra realización de la presente invención, se proporciona adicionalmente un catalizador de hidrogenación en el que el soporte de catalizador es silicato de calcio con una carga bimetalica de platino y estaño. En el presente aspecto de la invención, la carga de platino es de un 0,5 por ciento en peso a un 1 por ciento en peso y la carga de estaño es de un 0,5 por ciento en peso a un 5 por ciento en peso. Específicamente, pueden usarse unos niveles de carga de platino/estaño de 1/1, 1/5, 0,5/0,5, y 0,5/2,5 por ciento en peso sobre silicato de calcio.

[0045] En otra realización de la presente invención, se proporciona adicionalmente un catalizador de hidrogenación en el que el soporte de catalizador es sílice-alúmina con una carga bimetalica de platino y estaño. En el presente aspecto de la invención, la carga de platino es de un 0,5 por ciento en peso a un 1 por ciento en peso y la carga de estaño es de un 0,5 por ciento en peso a un 5 por ciento en peso. Específicamente, pueden usarse unos 5 niveles de carga de platino/ estaño de 1/1, 1/5, 0,5/0,5, y 0,5/2,5 por ciento en peso sobre silicato de calcio.

[0046] En general, mediante la práctica de la presente invención puede convertirse ácido acético selectivamente en etanol a unas velocidades muy altas. La selectividad para etanol en general es muy alta y puede ser de al menos un 60 por ciento. En condiciones de reacción preferidas, el ácido acético se convierte selectivamente en etanol a una 10 selectividad de al menos un 80 por ciento o más preferiblemente a una selectividad de al menos un 90 por ciento. Más preferiblemente, la selectividad de etanol es de al menos un 95 por ciento.

[0047] La conversión de ácido acético usando los catalizadores de la presente invención es de al menos un 60 %, con una selectividad para etanol de al menos un 80 %, preferiblemente de un 90 % y, lo más preferiblemente, de un 15 95 %.

[0048] Generalmente, los catalizadores activos de la invención son los catalizadores no favorecidos que contienen platino y estaño, soportados sobre sílice con cargas de platino y estaño, cada una de un 1 por ciento en peso. De acuerdo con la práctica de la presente invención, puede convertirse ácido acético usando estos catalizadores a 20 conversiones de alrededor de un 90 %, con una selectividad de etanol de al menos 90 %, más preferiblemente con una selectividad para etanol de al menos 95 %.

[0049] Se obtienen unas conversiones y selectividades similares usando silicato de calcio, grafito o sílice-alúmina como soporte, y cada uno con cargas de platino y estaño de un uno por ciento en peso y sin otros metales 25 promotores.

[0050] En otro aspecto de la presente invención, es posible obtener también unos altos niveles de conversiones del orden de al menos un 90 % y una alta selectividad para etanol de al menos alrededor de un 90 %, usando unas cargas de platino y estaño, cada una con un uno por ciento en peso sobre sílice o silicato de calcio como soportes 30 de catalizador con un metal promotor, tal como por ejemplo cobalto, rutenio o paladio. Las cargas de metal promotor se encuentran en el intervalo de aproximadamente un 0,1 por ciento en peso a aproximadamente un 0,5 por ciento en peso, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente un 0,15 por ciento en peso a un 0,3 por ciento en peso y, lo más preferiblemente, la carga de metal promotor es de alrededor de un 0,2 por ciento en peso. En el presente aspecto de la invención, otros soportes preferidos de catalizador incluyen sílice-alúmina, titanía o zirconia. 35

[0051] En otro aspecto del procedimiento de la presente invención, la hidrogenación se realiza a una presión apenas suficiente para vencer la caída de presión a lo largo del lecho catalítico.

[0052] La reacción se realiza en el estado de vapor, en una gran diversidad de condiciones. Las temperaturas de 40 reacción empleadas varían de 200 °C a 300 °C, preferiblemente de 225 °C a 275 °C. La presión es, en general, no crítica para la reacción y pueden emplearse unas presiones subatmosféricas; atmosféricas o superatmosféricas. En la mayoría de casos, no obstante, la presión de la reacción se encontrará en el intervalo de 1 a 30 atmósferas absolutas, lo más preferiblemente la presión de la zona de reacción se encuentra en el intervalo de 10 a 25 atmósferas absolutas. 45

[0053] A pesar de que la reacción consume dos moles de hidrógeno por mol de ácido acético para producir un mol de etanol, puede hacerse que la relación molar real de ácido acético con respecto a hidrógeno en la corriente de alimentación varíe entre amplios límites, por ejemplo de 100: 1 a 1:100. Se prefiere, no obstante, que tal relación se encuentre en el intervalo de 1:20 a 1:2. Más preferiblemente, la relación molar de ácido acético con respecto a 50 hidrógeno es de 1:5.

[0054] Los materiales de partida que se usan en conexión con el procedimiento de la presente invención pueden obtenerse a partir de cualquier fuente adecuada, incluyendo gas natural, petróleo, hulla, biomasa y así sucesivamente. Se conoce bien la producción de ácido acético a través de la carbonilación de metanol, oxidación de 55 acetaldehído, oxidación de etileno, fermentación oxidativa y fermentación anaeróbica y así sucesivamente. A medida que el petróleo y el gas natural se han ido encareciendo, los procedimientos para producir ácido acético y productos intermedios tales como metanol y monóxido de carbono a partir de fuentes de carbono alternativas han atraído más interés. La producción de ácido acético a partir de gas de síntesis (sintegas), que puede obtenerse a partir de cualquier fuente de carbono adecuada, es de un interés particular. La patente de los Estados Unidos con n.º 60 6.232.352, a nombre de Vidalin, por ejemplo, enseña un procedimiento de reconversión de una planta de metanol para la fabricación de ácido acético. Mediante la reconversión de una planta de metanol, los grandes costes de capital asociados con la generación de CO para una nueva planta de ácido acético se reducen de forma significativa o se eliminan en gran medida. La totalidad o parte del sintegas se desvía del lazo de síntesis de metanol y se suministra a una unidad de separador para recuperar CO e hidrógeno, que se usan a continuación para producir 65 ácido acético. Además de ácido acético, el procedimiento puede usarse también para fabricar hidrógeno, que se

utiliza en conexión con la presente invención.

[0055] La patente de los Estados Unidos con n.º RE 35.377, a nombre de Steinberg y col., proporciona un método para la producción de metanol mediante la conversión de materiales carbonáceos tales como materiales de biomasa, aceite, hulla y gas natural. El procedimiento incluye la hidrogasificación de materiales carbonáceos sólidos y/o líquidos, para obtener un gas de procedimiento que es vapor pirolizado con gas natural adicional para formar gas de síntesis. El sintegas se convierte en metanol, que puede carbonilarse para dar ácido acético. El procedimiento produce hidrógeno de forma similar, que puede usarse en conexión con la presente invención tal como se indica anteriormente. Véase también la patente de los Estados Unidos con n.º 5.821.111, a nombre de Grady y col., que desvela un procedimiento para convertir biomasa de residuos a través de la gasificación en gas de síntesis, así como la patente de los Estados Unidos con n.º 6.685.754, a nombre de Kindig y col.

[0056] El ácido acético puede vaporizarse a la temperatura de reacción, y a continuación éste puede alimentarse junto con hidrógeno en estado no diluido o diluido con un gas portador relativamente inerte, tal como nitrógeno, argón, helio, dióxido de carbono y similares.

[0057] Como alternativa, puede tomarse ácido acético en forma de vapor directamente como producto bruto a partir del vaso de evaporación instantánea de una unidad de carbonilación de metanol de la clase que se describe en la patente de los Estados Unidos con n.º 6.657.078, a nombre de Scates y col. El producto de vapor crudo puede alimentarse directamente a la zonas de reacción de la presente invención, sin la necesidad de condensar el ácido acético y los extremos ligeros o de eliminar el agua, ahorrando costes de procesamiento globales.

[0058] El tiempo de residencia o de contacto puede variar también ampliamente, dependiendo de variables tales como la cantidad de ácido acético, catalizador, reactor, temperatura y presión. Cuando se usa un sistema de catalizador diferente de un lecho fijo, los tiempos típicos de contacto varían desde una fracción de segundo hasta más de varias horas, con tiempos de contacto preferidos, al menos para reacciones en fase de vapor, de entre aproximadamente 0,5 y 100 segundos.

[0059] Típicamente, el catalizador se emplea en un reactor de lecho fijo, por ejemplo, en forma de conducto o tubo alargado, en el que se hace que los reactivos, típicamente en forma de vapor, pasen por encima, o a través de, el catalizador. Otros reactores, tal como reactores de lecho efervescente o fluido, pueden emplearse si tal cosa se desea. En algunos casos, es ventajoso el uso de los catalizadores de hidrogenación en conjunción con un material inerte para regular la caída de presión, flujo, equilibrio térmico u otros parámetros de procedimiento en el lecho de catalizador, incluyendo el tiempo de contacto de los compuestos reactivos con las partículas de catalizador.

[0060] En una de las realizaciones preferidas, se proporciona también un procedimiento para la formación selectiva y directa de etanol a partir de ácido acético que comprende: poner en contacto una corriente de alimentación que contiene ácido acético e hidrógeno a una temperatura de 200 °C a 300 °C con un catalizador de hidrogenación adecuado, que contiene de un 0,5 por ciento en peso a un 1 por ciento en peso de platino y de un 0,5 por ciento en peso a un 5 por ciento en peso de estaño sobre un soporte de catalizador adecuado y, opcionalmente, un tercer metal soportado sobre dicho soporte y en el que dicho tercer metal se selecciona entre el grupo que consiste en cobalto, rutenio y paladio.

[0061] En esta realización del procedimiento de la presente invención, el catalizador de hidrogenación preferido contiene un uno (1) por ciento en peso de platino y un uno (1) por ciento en peso de estaño. En esta realización del procedimiento de la presente invención, se prefiere que los catalizadores de hidrogenación se dispongan en capas en un lecho fijo y que la reacción se realice en la fase de vapor usando una corriente de alimentación de ácido acético e hidrógeno en el intervalo molar de 1:20 a 1:5 y a una temperatura en el intervalo de 225 °C a 275 °C y a una presión de las zonas de reacción en el intervalo de 10 a 25 atmósferas absolutas, y que el tiempo de contacto de reactivos se encuentre en el intervalo de 0,5 a 100 segundos.

[0062] Los siguientes ejemplos describen los procedimientos que se usan para la preparación de varios catalizadores empleados en el procedimiento de la presente invención.

55 Ejemplo A

Preparación de un 1 por ciento en peso de platino y de un 1 por ciento en peso de estaño sobre grafito

[0063] Grafito en polvo y tamizado (100 g) de una distribución de tamaños de partícula uniforme de aproximadamente 0,2 mm se secó a 120 °C en un horno en atmósfera de nitrógeno durante una noche y a continuación se enfrió a temperatura ambiente. A esto se añadió una disolución de nitrato de platino (Chempur) (1,64 g) en agua destilada (16 ml) y una disolución de oxalato de estaño (Alfa Aesar) (1,74 g) en ácido nítrico diluido (1 N, 8,5 ml). La suspensión resultante se secó en un horno, se calentó gradualmente a 110 °C (> 2 horas, 10 °C/min.). La mezcla de catalizador impregnado se calcinó a continuación a 400 °C (6 horas, 1 °C/min.).

Ejemplo B

Preparación de un 0,5 por ciento en peso de platino y de un 5 por ciento en peso de estaño sobre sílice de alta pureza y baja área superficial

5

[0064] Sílice de alta pureza y baja área superficial en polvo y tamizado (100 g) de una distribución de tamaños de partícula uniforme de aproximadamente 0,2 mm se secó a 120 °C en un horno en atmósfera de nitrógeno durante una noche y a continuación se enfrió a temperatura ambiente. A esto se añadió una disolución de nitrato de platino (Chempur) (0,82 g) en agua destilada (8 ml) y una disolución de oxalato de estaño (Alfa Aesar) (8,7 g) en ácido nítrico diluido (1 N, 43,5 ml). La suspensión resultante se secó en un horno, se calentó gradualmente a 110 °C (> 2 horas, 10 °C/min.). La mezcla de catalizador impregnado se calcinó a continuación a 500 °C (6 horas, 1 °C/min).

Ejemplo C

15 Preparación de un 1 por ciento en peso de platino y de un 1 por ciento en peso de estaño sobre sílice de alta pureza y baja área superficial

[0065] Los procedimientos del ejemplo B se repitieron sustancialmente excepto por la utilización de una disolución de nitrato de platino (Chempur) (1,64 g) en agua destilada (16 ml) y una disolución de oxalato de estaño (Alfa Aesar) (1,74 g) en ácido nítrico diluido (1 N, 8,5 ml).

Ejemplo D

Preparación de un 1 por ciento en peso de platino y de un 1 por ciento en peso de estaño sobre silicato de calcio

25

[0066] Los procedimientos del ejemplo B se repitieron sustancialmente excepto por la utilización de una disolución de nitrato de platino (Chempur) (1,64 g) en agua destilada (16 ml) y una disolución de oxalato de estaño (Alfa Aesar) (1,74 g) en ácido nítrico diluido (1 N, 8,5 ml) y utilizando silicato de calcio como soporte de catalizador.

30 Ejemplo E

Preparación de un 0,5 por ciento en peso de platino, un 0,5 por ciento en peso de estaño y un 0,2 por ciento en peso cobalto sobre sílice de alta pureza y baja área superficial

35 **[0067]** Sílice de alta pureza y baja área superficial en polvo y tamizado (100 g) de una distribución de tamaños de partícula uniforme de aproximadamente 0,2 mm se secó a 120 °C en un horno en atmósfera de nitrógeno durante una noche y a continuación se enfrió a temperatura ambiente. A esto se añadió una disolución de nitrato de platino (Chempur) (0,82 g) en agua destilada (8 ml) y una disolución de oxalato de estaño (Alfa Aesar) (0,87 g) en ácido nítrico diluido (1 N, 4,5 ml). La suspensión resultante se secó en un horno, se calentó gradualmente a 110 °C (> 2 horas, 10 °C/min.). La mezcla de catalizador impregnado se calcinó a continuación a 500 °C (6 horas, 1 °C/min). A este material calcinado y enfriado se añadió una disolución de nitrato de cobalto hexahidratado (0,99 g) en agua destilada (2 ml). La suspensión resultante se secó en un horno, se calentó gradualmente a 110 °C (> 2 horas, 10 °C/min.). La mezcla de catalizador impregnado se calcinó a continuación a 500 °C (6 horas, 1 °C/min).

45 Ejemplo F

Preparación de un 0,5 por ciento en peso de estaño sobre sílice de alta pureza y baja área superficial

50 **[0068]** Sílice de alta pureza y baja área superficial en polvo y tamizado (100 g) de una distribución de tamaños de partícula uniforme de aproximadamente 0,2 mm se secó a 120 °C en un horno en atmósfera de nitrógeno durante una noche y a continuación se enfrió a temperatura ambiente. A esto se añadió una disolución de oxalato de estaño (Alfa Aesar) (1,74 g) en ácido nítrico diluido (1 N, 8,5 ml). La suspensión resultante se secó en un horno, se calentó gradualmente a 110 °C (> 2 horas, 10 °C/min.). La mezcla de catalizador impregnado se calcinó a continuación a 500 °C (6 horas, 1 °C/min).

55

Análisis de cromatografía de gases (GC) de los productos

[0069] El análisis de los productos se realizó mediante GC en línea. Se usó un GC compacto de tres canales equipado con un detector de ionización de llama (FID) y 2 detectores de conducción térmica (TCD) para analizar los reactivos y productos. El canal frontal se equipó con un FID y una columna CP-Sil 5 (20 m) + WaxFFap (5 m) y se usó para cuantificar:

65 Acetaldehído
Etanol
Acetona

Acetato de metilo
Acetato de vinilo
Acetato de etilo
Ácido acético
Diacetato de etilenglicol
Etilenglicol
Diacetato de etilideno
Paraldehído

10 **[0070]** El canal medio se equipó con un TCD y una columna Porabond Q y se usó para cuantificar:

CO₂
Etileno
Etano

15 **[0071]** El canal posterior se equipó con un TCD y una columna Molsieve 5A y se usó para cuantificar:

20 Helio
Hidrógeno
Nitrógeno
Metano
Monóxido de carbono

25 **[0072]** Antes de las reacciones, se determinó el tiempo de retención de los diferentes componentes por adición de compuestos individuales y los GC se calibraron o bien con un gas de calibración de composición conocida o bien con disoluciones líquidas de composiciones conocidas. Esto permitió la determinación de los factores de respuesta para los varios componentes.

Ejemplo 1

30 **[0073]** El catalizador utilizado era de un 1 por ciento en peso de platino y de un 1 por ciento en peso de estaño sobre sílice, preparado de acuerdo con el procedimiento del ejemplo C.

35 **[0074]** En un reactor tubular hecho de acero inoxidable, que tiene un diámetro interno de 30 mm y capaz de elevarse hasta una temperatura controlada, se disponen 50 ml de un 1 por ciento en peso de platino y de un 1 por ciento en peso de estaño sobre sílice. La longitud del lecho de catalizador después de la carga fue de aproximadamente alrededor de 70 mm.

40 **[0075]** Un líquido de alimentación se componía esencialmente de ácido acético. El líquido de alimentación de reacción se evaporó y se cargó en el reactor junto con hidrógeno y helio como gas portador con una velocidad espacial horaria de gas (GHSV) combinada promedio de aproximadamente 2500 hr⁻¹ a una temperatura de aproximadamente 250 °C y a una presión de 22 bar. La corriente de alimentación resultante contenía un tanto por ciento en moles de ácido acético de aproximadamente un 4,4 % a aproximadamente un 13,8 % y un tanto por ciento en moles de hidrógeno de aproximadamente un 14 % a aproximadamente un 77 %. Una parte del efluente de vapor se pasó a través de un cromatógrafo de gases para el análisis de los contenidos de los efluentes. La selectividad para etanol fue de un 93,4 % a una conversión de ácido acético de un 85 %.

Ejemplo 2

50 **[0076]** El catalizador utilizado era de un 1 por ciento en peso de platino y de un 1 por ciento en peso de estaño sobre silicato de calcio, preparado de acuerdo con el procedimiento del ejemplo D.

55 **[0077]** El procedimiento tal como se expone en el ejemplo 1 se repite sustancialmente con una velocidad espacial horaria de gas (GHSV) combinada promedio de 2.500 hr⁻¹ de la corriente de alimentación del ácido acético vaporizado e hidrógeno a una temperatura de 250 °C y a una presión de 22 bar. Una parte del efluente de vapor se pasa a través de un cromatógrafo de gases para el análisis de los contenidos de los efluentes. La conversión de ácido acético es mayor de un 70 % y la selectividad de etanol es de un 99 %.

Ejemplo comparativo

60 **[0078]** El catalizador utilizado era de un 1 por ciento en peso de estaño sobre sílice de baja área superficial y alta pureza, preparado de acuerdo con el procedimiento del ejemplo F.

[0079] El procedimiento tal como se expone en el ejemplo 1 se repite sustancialmente con una velocidad espacial horaria de gas (GHSV) combinada promedio de 2.500 hr⁻¹ de la corriente de alimentación del ácido acético

vaporizado e hidrógeno a una temperatura de 250 °C y a una presión de 22 bar. Una parte del efluente de vapor se pasa a través de un cromatógrafo de gases para el análisis de los contenidos de los efluentes. La conversión de ácido acético es menor de un 10 % y la selectividad de etanol es menor de un 1 %.

- 5 **[0080]** A pesar de que la invención se ha ilustrado en conexión con ejemplos particulares, modificaciones a estos ejemplos serán fácilmente evidentes para los expertos en la técnica. A la vista del análisis precedente, el conocimiento pertinente en la técnica y las referencias que se analizan anteriormente en conexión con los Antecedentes y la Descripción detallada, se considera innecesaria una descripción adicional.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la formación selectiva y directa de etanol a partir de ácido acético que comprende: poner en contacto una corriente de alimentación que contiene ácido acético e hidrógeno en fase de vapor a una temperatura de 200 °C a 300 °C con un catalizador de hidrogenación que contiene una combinación de platino y estaño sobre un soporte de catalizador.
2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el soporte de catalizador se selecciona entre el grupo que consiste en sílice, alúmina, sílice-alúmina, silicato de calcio, carbono, zirconia y titania.
3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el soporte de catalizador contiene una combinación de platino y estaño con una relación en peso de Pt/Sn en el intervalo de 0,1 a 2.
4. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, en el que la carga de platino es de un 1 por ciento en peso y la carga de estaño es de un 1 por ciento en peso y el soporte de catalizador es sílice, grafito, sílice-alúmina o silicato de calcio.
5. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, en el que la carga de platino es de un 0,5 por ciento en peso y la carga de estaño es de un 2,5 por ciento en peso y el soporte de catalizador es sílice, grafito, sílice-alúmina o silicato de calcio.
6. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la hidrogenación a etanol se realiza a una temperatura en el intervalo de 225 °C a 275 °C.
7. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha corriente de alimentación contiene un gas portador inerte.
8. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que los reactivos consisten en ácido acético e hidrógeno con una relación molar en el intervalo de 100:1 a 1:100, y la presión de las zonas de reacción se encuentra en el intervalo de 1 a 30 atmósferas absolutas.
9. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que los reactivos consisten en ácido acético e hidrógeno con una relación molar en el intervalo de 1:20 a 1:2, la temperatura de las zonas de reacción se encuentra en el intervalo de 225 °C a 275 °C, y la presión de las zonas de reacción se encuentra en el intervalo de 10 a 25 atmósferas absolutas.
10. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el soporte de catalizador se selecciona entre grafito, sílice de alta pureza y baja área superficial, silicato de calcio y sílice-alúmina con una carga bimetalica de platino y estaño.
11. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en el que el catalizador de hidrogenación contiene de un 0,5 por ciento en peso a un 1 por ciento en peso de platino y de un 0,5 por ciento en peso a un 5 por ciento en peso de estaño.

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

Esta lista de referencias citadas por el solicitante es únicamente para la comodidad del lector. No forma parte del documento de la patente europea. A pesar del cuidado tenido en la recopilación de las referencias, no se pueden excluir errores u omisiones y la EPO niega toda responsabilidad en este sentido.

Documentos de patentes citados en la descripción

10

- | | |
|--------------------------------|----------------------------------|
| • US 2607807 A [0003] | • GB 1168785 A [0025] |
| • US 4517391 A, Shuster [0004] | • US 6232352 B, Vidalin [0054] |
| • US 5149680 A, Kitson [0005] | • US RE35377 E, Steinberg [0055] |
| • US 4777303 A, Kitson [0006] | • US 5821111 A, Grady [0055] |
| • US 4804791 A, Kitson [0007] | • US 6685754 B, Kindig [0055] |
| • JP 2001157841 B [0008] | • US 6657078 B, Scates [0057] |
| • GB 2136704 A [0020] | |

Literatura diferente de patentes citadas en la descripción

15

- | | |
|--|--|
| • Brunauer Emmett ; Teller. <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 1938, vol. 60, 309 [0022] | • <i>Proc. Roy. Soc.</i> , vol. A314, 473-498 [0022] |
|--|--|