

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 2 区分

【発行日】平成25年12月12日 (2013.12.12)

【公表番号】特表2013-508423(P2013-508423A)

【公表日】平成25年3月7日 (2013.3.7)

【年通号数】公開・登録公報2013-012

【出願番号】特願2012-535457(P2012-535457)

【国際特許分類】

C 0 7 C 29/149 (2006.01)

B 0 1 J 23/62 (2006.01)

B 0 1 J 29/44 (2006.01)

B 0 1 J 23/89 (2006.01)

B 0 1 J 23/652 (2006.01)

B 0 1 J 23/656 (2006.01)

B 0 1 J 23/889 (2006.01)

B 0 1 J 23/60 (2006.01)

B 0 1 J 23/80 (2006.01)

C 0 7 C 31/08 (2006.01)

C 0 7 B 61/00 (2006.01)

【 F I 】

C 0 7 C 29/149

B 0 1 J 23/62 Z

B 0 1 J 29/44 Z

B 0 1 J 23/89 Z

B 0 1 J 23/64 1 0 3 Z

B 0 1 J 23/64 1 0 4 Z

B 0 1 J 23/84 3 1 1 Z

B 0 1 J 23/60 Z

B 0 1 J 23/80 Z

C 0 7 C 31/08

C 0 7 B 61/00 3 0 0

【手続補正書】

【提出日】平成25年10月22日 (2013.10.22)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも 4 : 1 の水素と酢酸とのモル比の蒸気相の水素及び酢酸を含む気体流を 2 2 5 ~ 3 0 0 の間の温度で、変性担体上に分散されている白金及びスズを含む水素化触媒上に通すことを含む、酢酸の還元によってエタノールを製造する方法であって、変性担体が、担体材料、及び (i) アルカリ土類金属酸化物、 (i i) アルカリ金属酸化物、 (i i i) アルカリ土類金属メタシリケート、 (i v) アルカリ金属メタシリケート、 (v) 酸化亜鉛、 (v i) 亜鉛メタシリケート、及び (v i i) (i) ~ (v i) に関する前駆体、並びに (i) ~ (v i i) の混合物からなる群から選択される有効量の担体変性剤を含む上記方法。

【請求項 2】

白金とスズとのモル比が $1 : 2 \sim 2 : 1$ 、好ましくは $2 : 3 \sim 3 : 2$ である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

担体材料がシリカ質担体である、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

担体材料が、シリカ、酸化鉄、アルミナ、チタニア、ジルコニア、酸化マグネシウム、炭素、グラファイト、及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 5】

担体変性剤が、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、及び亜鉛の酸化物及びメタシリケート、並びにこれらに関する前駆体、並びに上記の混合物からなる群から選択される、請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】

- a . 白金が触媒の重量の $0.5\% \sim 5\%$ の量で存在し；そして
- b . スズが $0.5 \sim 10\%$ の量で存在する；

請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の方法。

【請求項 7】

変性担体の表面積が、少なくとも $100 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、好ましくは少なくとも $200 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、より好ましくは少なくとも $250 \text{ m}^2 / \text{g}$ である、請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の方法。

【請求項 8】

変性担体が $1 \text{ 重量}\% \sim 10 \text{ 重量}\%$ の担体変性剤を含む、請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の方法。

【請求項 9】

白金の量が少なくとも $0.75 \text{ 重量}\%$ 、好ましくは少なくとも $1 \text{ 重量}\%$ である、請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の方法。

【請求項 10】

方法を $250 \sim 300$ の間の温度において行い、変性担体が $2.5 \text{ 重量}\% \sim 10 \text{ 重量}\%$ のカルシウムメタシリケートを含む、請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の方法。

【請求項 11】

触媒が反応器容積を満たし、蒸気相の水素及び酢酸を含む気体流を、少なくとも 1000 hr^{-1} 、好ましくは少なくとも 2500 hr^{-1} 、最も好ましくは少なくとも 5000 hr^{-1} の空間速度で反応器容積に通す、請求項 1 ～ 10 のいずれかに記載の方法。

【請求項 12】

(i) 転化した酢酸の少なくとも 80% 、好ましくは少なくとも 90% がエタノールに転化し；(i i) 酢酸の 4% 未満、好ましくは 2% 未満が、エタノール、アセトアルデヒド、酢酸エチル、及びエチレン、並びにこれらの混合物からなる群から選択される化合物以外の化合物に転化し；そして(i i i) 触媒の活性が、 $10 : 1$ のモル比の酢酸と水素の蒸気混合物に、 2 気圧 の圧力及び 275 の温度において 336 時間又は 500 時間曝露した際に 10% 未満減少する、請求項 1 ～ 11 のいずれかに記載の方法。

【請求項 13】

蒸気相の水素及びアルカン酸を含む気体流を、担体上の白金、パラジウム、レニウム、及びこれらの混合物からなる群から選択される白金族金属；並びにスズ、レニウム、及びこれらの混合物からなる群から選択される金属促進剤；を含む水素化触媒上に通すことを含み；シリカ質担体が、 WO_3 、 MoO_3 、 Fe_2O_3 、及び CrO_3 からなる群から選択される酸化還元促進剤によって促進されている、アルカン酸を水素化する方法。

【請求項 14】

酸化還元促進剤が触媒の $1 \text{ 重量}\% \sim 50 \text{ 重量}\%$ の量である、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

白金族金属が触媒の 0.25 重量% ~ 5 重量% の量である、請求項 13 ~ 14 のいずれかに記載の方法。

【請求項 16】

金属促進剤が触媒の 0.5 重量% ~ 10 重量% の量である、請求項 13 ~ 15 のいずれかに記載の方法。

【請求項 17】

白金族金属と金属促進剤とのモル比が 1 : 10 ~ 2 : 1 である、請求項 13 ~ 16 のいずれかに記載の方法。

【請求項 18】

アルカン酸の少なくとも 80% が、エタノール、酢酸エチル、又はこれらの混合物に転化し、アルカン酸の 4% 未満が、エタノール、アセトアルデヒド、酢酸エチル、エチレン、及びこれらの混合物からなる群から選択される化合物以外の化合物に転化する、請求項 13 ~ 17 のいずれかに記載の方法。

【請求項 19】

水素とアルカン酸とのモル比が少なくとも 2 : 1、好ましくは少なくとも 5 : 1 である、請求項 13 ~ 18 のいずれかに記載の方法。

【請求項 20】

気体流を、125 ~ 350 の間、好ましくは 225 ~ 300 の間の温度で水素化触媒上に通す、請求項 13 ~ 19 のいずれかに記載の方法。

【請求項 21】

担体が、シリカ、カルシウムメタシリケート、及びカルシウムメタシリケート促進シリカからなる群から選択される、請求項 13 ~ 20 のいずれかに記載の方法。

【請求項 22】

カルシウムメタシリケート促進シリカが触媒の重量基準で 1% ~ 10% のカルシウムメタシリケートを含む、請求項 21 に記載の方法。

【請求項 23】

担体が、酸化鉄、アルミナ、チタニア、ジルコニア、酸化マグネシウム、炭素、グラファイト、及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 13 ~ 20 のいずれかに記載の方法。

【請求項 24】

触媒が反応器容積を満たし、気体流を少なくとも 1000 hr^{-1} の空間速度で反応器容積に通す、請求項 13 ~ 22 のいずれかに記載の方法。

【請求項 25】

アルカン酸がメタノール及び一酸化炭素から形成され、水素化工程のためのメタノール、二酸化炭素、及び水素のそれぞれが合成ガスから誘導される、請求項 13 ~ 24 のいずれかに記載の方法。

【請求項 26】

合成ガスが、天然ガス、オイル、石油、石炭、バイオマス、及びこれらの組合せからなる群から選択される炭素源から誘導される、請求項 25 に記載の方法。

【請求項 27】

担体の表面積が少なくとも $150 \text{ m}^2 / \text{g}$ である、請求項 13 ~ 26 のいずれかに記載の方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0052

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0052】

これに限定されるものではないが、本発明は以下の態様の発明を包含する。

[1] 少なくとも約 4 : 1 の水素と酢酸とのモル比の蒸気相の水素及び酢酸を含む気体流

を約 225 ~ 300 の間の温度で、シリカ質担体上に分散されている白金及びスズを含む水素化触媒上に通すことを含む、酢酸の還元によってエタノールを製造する方法であって、白金及びスズの量及び酸化状態、並びに白金とスズとの比、並びにシリカ質担体を、(i) 転化した酢酸の少なくとも 80 % がエタノールに転化し；(ii) 酢酸の 4 % 未満が、エタノール、アセトアルデヒド、酢酸エチル、エチレン、及びこれらの混合物からなる群から選択される化合物以外の化合物に転化し；そして、触媒の活性が、10 : 1 のモル比の酢酸と水素の蒸気混合物に、2 気圧の圧力及び 275 の温度並びに 2500 h r^{-1} の GHSV において 168 時間曝露した際に 10 % 未満減少する；ように選択、構成、及び制御する上記方法。

[2] 水素化触媒がシリカ質担体上に分散されている白金及びスズから実質的に構成され、シリカ質担体が変性シリカ質担体であり、変性シリカ質担体が、(i) アルカリ土類酸化物、(ii) アルカリ金属酸化物、(iii) アルカリ土類メタシリケート、(iv) アルカリ金属メタシリケート、(v) 酸化亜鉛、(vi) 亜鉛メタシリケート、及び(vii) (i) ~ (vi) に関する前駆体、並びに(i) ~ (vii) の混合物からなる群から選択される有効量の担体変性剤を含む、[1]に記載の方法。

[3] 担体変性剤が、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、及び亜鉛の酸化物及びメタシリケート、並びにこれらに関する前駆体、並びに上記の混合物からなる群から選択される、[2]に記載の方法。

[4] a. 白金が触媒の重量の 0.5 % ~ 5 % の量で存在し；そして
b. スズが少なくとも 0.5 ~ 10 % の量で存在する；
[2]に記載の方法。

[5] 白金とスズとのモル比が 4 : 5 ~ 5 : 4 の間である、[3]に記載の方法。

[6] 担体変性剤が、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、及び亜鉛のメタシリケート、並びにこれらに関する前駆体、並びに上記の混合物からなる群から選択される、[2]に記載の方法。

[7] a. 白金が触媒の重量の 0.5 % ~ 5 % の量で存在し；そして
b. スズが少なくとも 0.5 ~ 10 % の量で存在する；
[5]に記載の方法。

[8] 白金とスズとのモル比が 4 : 5 ~ 5 : 4 の間である、[6]に記載の方法。

[9] 担体変性剤が、マグネシウム、カルシウム、及び亜鉛の酸化物及びメタシリケート、並びにこれらに関する前駆体、並びに上記の混合物からなる群から選択される、[2]に記載の方法。

[10] a. 白金が触媒の重量の 0.5 % ~ 5 % の量で存在し；そして
b. スズが少なくとも 0.5 ~ 10 % の量で存在する；
[9]に記載の方法。

[11] 白金とスズとのモル比が 4 : 5 ~ 5 : 4 の間である、[10]に記載の方法。

[12] 担体変性剤が、マグネシウム、カルシウム、及び亜鉛のメタシリケート、並びにこれらに関する前駆体、並びに上記の混合物からなる群から選択される、[2]に記載の方法。

[13] a. 白金が触媒の重量の 0.5 % ~ 5 % の量で存在し；そして
b. スズが少なくとも 0.5 ~ 10 % の量で存在する；
[12]に記載の方法。

[14] 白金とスズとのモル比が 4 : 5 ~ 5 : 4 の間である、[12]に記載の方法。

[15] 担体変性剤が、カルシウムメタシリケート、カルシウムメタシリケートに関する前駆体、及びカルシウムメタシリケートとそれに関する前駆体の混合物からなる群から選択される、[2]に記載の方法。

[16] a. 白金が触媒の重量の 0.5 % ~ 5 % の量で存在し；そして
b. スズが少なくとも 0.5 ~ 10 % の量で存在する；
[15]に記載の方法。

[17] 白金とスズとのモル比が 4 : 5 ~ 5 : 4 の間である、[16]に記載の方法。

[1 8] a . 白金が触媒の重量の 0 . 5 % ~ 5 % の量で存在し ; そして

b . スズが少なくとも 0 . 5 ~ 1 0 % の量で存在する ;

[2] に記載の方法。

[1 9] 白金とスズとのモル比が 4 : 5 ~ 5 : 4 の間である、[1 6] に記載の方法。

[2 0] 担体の表面積が少なくとも約 $100 \text{ m}^2 / \text{g}$ である、[1 8] に記載の方法。

[2 1] スズと白金族金属とのモル比が約 1 : 2 ~ 約 2 : 1 である、[2 0] に記載の方法。

[2 2] スズと白金とのモル比が約 2 : 3 ~ 約 3 : 2 である、[2 0] に記載の方法。

[2 3] スズと白金との重量比が約 5 : 4 ~ 約 4 : 5 である、[2 0] に記載の方法。

[2 4] 担体の表面積が少なくとも約 $150 \text{ m}^2 / \text{g}$ である、[2] に記載の方法。

[2 5] a . 白金が触媒の重量の 0 . 5 % ~ 5 % の量で存在し ; そして

b . スズが少なくとも 0 . 5 ~ 5 % の量で存在する ;

[2 4] に記載の方法。

[2 6] 担体が少なくとも約 1 重量 % ~ 約 1 0 重量 % のケイ酸カルシウムを含む、[2 4] に記載の方法。

[2 7] スズと白金とのモル比が約 1 : 2 ~ 約 2 : 1 である、[2 4] に記載の方法。

[2 8] スズと白金とのモル比が約 2 : 3 ~ 約 3 : 2 である、[2 4] に記載の方法。

[2 9] スズと白金との重量比が約 5 : 4 ~ 約 4 : 5 である、[2 4] に記載の方法。

[3 0] 担体の表面積が少なくとも約 $200 \text{ m}^2 / \text{g}$ である、[2] に記載の方法。

[3 1] スズと白金とのモル比が約 2 : 3 ~ 約 3 : 2 である、[3 0] に記載の方法。

[3 2] スズと白金とのモル比が約 5 : 4 ~ 約 4 : 5 である、[3 0] に記載の方法。

[3 3] スズと白金とのモル比が約 9 : 1 0 ~ 約 1 0 : 9 である、[3 0] に記載の方法。

[3 4] 変性シリカ質担体の表面積が少なくとも約 $250 \text{ m}^2 / \text{g}$ である、[3 3] に記載の方法。

[3 5] 約 2 5 0 ~ 3 0 0 の間の温度において行い、

a . 変性シリカ質担体の表面積が少なくとも約 $250 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり ;

b . 白金が少なくとも約 0 . 7 5 重量 % の量で水素化触媒中に存在し ;

c . スズと白金とのモル比が約 5 : 4 ~ 約 4 : 5 であり ; そして

d . 変性シリカ質担体が、少なくとも約 2 . 5 重量 % ~ 約 1 0 重量 % のカルシウムメタシリケートによって変性されている少なくとも約 9 5 % の純度を有するシリカを含む ;

[2] に記載の方法。

[3 6] 存在する白金の量が少なくとも 1 重量 % である、[3 5] に記載の方法。

[3 7] 約 2 5 0 ~ 3 0 0 の間の温度において行い、

a . 変性シリカ質担体の表面積が少なくとも約 $100 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり ;

b . スズと白金とのモル比が約 2 : 3 ~ 約 3 : 2 であり ;

c . 変性シリカ質担体が、少なくとも約 2 . 5 重量 % ~ 約 1 0 重量 % のカルシウムメタシリケートによって変性されている少なくとも約 9 5 % の純度を有するシリカを含む ;

[2] に記載の方法。

[3 8] 存在する白金の量が少なくとも 0 . 7 5 重量 % である、[3 7] に記載の方法。

[3 9] 触媒が反応器容積を満たし、蒸気相の水素及び酢酸を含む気体流を少なくとも約 1000 hr^{-1} の空間速度で反応器容積に通す、[3 8] に記載の方法。

[4 0] 触媒が反応器容積を満たし、蒸気相の水素及び酢酸を含む気体流を少なくとも約 2500 hr^{-1} の空間速度で反応器容積に通す、[3 8] に記載の方法。

[4 1] 白金及びスズの量及び酸化状態、並びに白金とスズとの比、並びに変性シリカ質担体を、(i) 転化した酢酸の少なくとも 9 0 % がエタノールに転化し ; (i i) 酢酸の 2 % 未満が、エタノール、アセトアルデヒド、酢酸エチル、及びエチレン、並びにこれらの混合物からなる群から選択される化合物以外の化合物に転化し ; そして (i i i) 触媒の活性が、1 0 : 1 のモル比の酢酸と水素の蒸気混合物に、2 気圧の圧力及び 2 7 5 の温度並びに 2500 hr^{-1} の G H S V において 3 3 6 時間曝露した際に 1 0 % 未満減少

する；ように制御する、[4 0] に記載の方法。

[4 2] 触媒が反応器容積を満たし、蒸気相の水素及び酢酸を含む気体流を少なくとも約 5000 hr^{-1} の空間速度で反応器容積に通す、[3 8] に記載の方法。

[4 3] 白金及びスズの量及び酸化状態、並びに白金とスズとの比、並びに変性シリカ質担体を、(i) 転化した酢酸の少なくとも 9 0 % がエタノールに転化し；(i i) 酢酸の 2 % 未満がアルカンに転化し；(i i i) 触媒の活性が、1 0 : 1 のモル比の酢酸と水素の蒸気混合物に、2 気圧の圧力及び 2 7 5 の温度で、 2500 hr^{-1} の G H S V において 1 6 8 時間曝露した際に 1 0 % 未満減少する；ように制御する、[4 2] に記載の方法。

[4 4] 約 2 5 0 ~ 3 0 0 の間の温度において行い、

a . 変性シリカ質担体の表面積が少なくとも約 $200 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり；

b . スズと白金とのモル比が約 5 : 4 ~ 約 4 : 5 であり；

c . 変性シリカ質担体が少なくとも約 9 5 % の純度を有するシリカを含み、変性剤が少なくとも約 2 . 5 重量% ~ 約 1 0 重量% のケイ酸カルシウムを含む；

[4 3] に記載の方法。

[4 5] 少なくとも約 4 : 1 の水素と酢酸とのモル比の蒸気相の水素及び酢酸を含む気体流を約 2 2 5 ~ 3 0 0 の間の温度で、酸化物担体上に分散されている白金及びスズを含む水素化触媒上に通すことを含む、酢酸の還元によってエタノールを製造する方法であって、白金及びスズの量及び酸化状態、並びに白金とスズとの比、並びに酸化物担体を、(i) 転化した酢酸の少なくとも 8 0 % がエタノールに転化し；(i i) 酢酸の 4 % 未満が、エタノール、アセトアルデヒド、酢酸エチル、エチレン、及びこれらの混合物からなる群から選択される化合物以外の化合物に転化し；そして、触媒の活性が、1 0 : 1 のモル比の酢酸と水素の蒸気混合物に、2 気圧の圧力及び 2 7 5 の温度並びに 2500 hr^{-1} の G H S V において 5 0 0 時間曝露した際に 1 0 % 未満減少する；ように選択、構成、及び制御する上記方法。

[4 6] 水素化触媒が酸化物担体上に分散されている白金及びスズから実質的に構成され、酸化物担体に変性酸化物担体であり、変性酸化物担体が、(i) アルカリ土類酸化物、(i i) アルカリ金属酸化物、(i i i) アルカリ土類メタシリケート、(i v) アルカリ金属メタシリケート、(v) 酸化亜鉛、(v i) 亜鉛メタシリケート、及び(v i i) (i) ~ (v i) に関する前駆体、並びに(i) ~ (v i i) の混合物からなる群から選択される有効量の担体変性剤を含む、[4 5] に記載の方法。

[4 7] 担体変性剤が、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、及び亜鉛の酸化物及びメタシリケート、並びにこれらに関する前駆体、並びに上記の混合物からなる群から選択される、[4 6] に記載の方法。

[4 8] a . 白金が触媒の重量の 0 . 5 % ~ 5 % の量で存在し；そして

b . スズが少なくとも 0 . 5 ~ 1 0 % の量で存在する；

[4 7] に記載の方法。

[4 9] 白金とスズとのモル比が 4 : 5 ~ 5 : 4 の間である、[4 7] に記載の方法。

[5 0] 担体変性剤が、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、及び亜鉛のメタシリケート、並びにこれらに関する前駆体、並びに上記の混合物からなる群から選択される、[4 6] に記載の方法。

[5 1] c . 白金が触媒の重量の 0 . 5 % ~ 5 % の量で存在し；そして

d . スズが少なくとも 0 . 5 ~ 1 0 % の量で存在する；

[5 0] に記載の方法。

[5 2] 白金とスズとのモル比が 4 : 5 ~ 5 : 4 の間である、[5 1] に記載の方法。

[5 3] 担体変性剤が、マグネシウム、カルシウム、及び亜鉛の酸化物及びメタシリケート、並びにこれらに関する前駆体、並びに上記の混合物からなる群から選択される、[4 6] に記載の方法。

[5 4] a . 白金が触媒の重量の 0 . 5 % ~ 5 % の量で存在し；そして

b . スズが少なくとも 0 . 5 ~ 1 0 % の量で存在する；

[5 3] に記載の方法。

[5 5] 白金とスズとのモル比が 4 : 5 ~ 5 : 4 の間である、[5 4] に記載の方法。

[5 6] 担体変性剤が、マグネシウム、カルシウム、及び亜鉛のメタシリケート、並びにこれらに関する前駆体、並びに上記の混合物からなる群から選択される、[4 6] に記載の方法。

[5 7] a . 白金が触媒の重量の 0 . 5 % ~ 5 % の量で存在し ; そして

b . スズが少なくとも 0 . 5 ~ 1 0 % の量で存在する ;

[5 6] に記載の方法。

[5 8] 白金とスズとのモル比が 4 : 5 ~ 5 : 4 の間である、[5 7] に記載の方法。

[5 9] 担体変性剤が、カルシウムメタシリケート、カルシウムメタシリケートに関する前駆体、及びカルシウムメタシリケートとそれに関する前駆体の混合物からなる群から選択される、[4 6] に記載の方法。

[6 0] a . 白金が触媒の重量の 0 . 5 % ~ 5 % の量で存在し ; そして

b . スズが少なくとも 0 . 5 ~ 1 0 % の量で存在する ;

[5 9] に記載の方法。

[6 1] 白金とスズとのモル比が 4 : 5 ~ 5 : 4 の間である、[6 0] に記載の方法。

[6 2] e . 白金が触媒の重量の 0 . 5 % ~ 5 % の量で存在し ; そして

f . スズが少なくとも 0 . 5 ~ 1 0 % の量で存在する ;

[4 6] に記載の方法。

[6 3] 白金とスズとのモル比が 4 : 5 ~ 5 : 4 の間である、[6 2] に記載の方法。

[6 4] 担体の表面積が少なくとも約 $100 \text{ m}^2 / \text{g}$ である、[6 2] に記載の方法。

[6 5] スズと白金族金属とのモル比が約 1 : 2 ~ 約 2 : 1 である、[6 4] に記載の方法。

[6 6] スズと白金とのモル比が約 2 : 3 ~ 約 3 : 2 である、[6 4] に記載の方法。

[6 7] スズと白金との重量比が約 5 : 4 ~ 約 4 : 5 である、[6 4] に記載の方法。

[6 8] 担体の表面積が少なくとも約 $150 \text{ m}^2 / \text{g}$ である、[4 6] に記載の方法。

[6 9] a . 白金が触媒の重量の 0 . 5 % ~ 5 % の量で存在し ; そして

b . スズが少なくとも 0 . 5 ~ 5 % の量で存在する ;

[6 8] に記載の方法。

[7 0] 担体が少なくとも約 1 重量 % ~ 約 1 0 重量 % のケイ酸カルシウムを含む、[6 8] に記載の方法。

[7 1] スズと白金とのモル比が約 1 : 2 ~ 約 2 : 1 である、[6 8] に記載の方法。

[7 2] スズと白金とのモル比が約 2 : 3 ~ 約 3 : 2 である、[6 8] に記載の方法。

[7 3] スズと白金との重量比が約 5 : 4 ~ 約 4 : 5 である、[6 8] に記載の方法。

[7 4] 担体の表面積が少なくとも約 $200 \text{ m}^2 / \text{g}$ である、[4 6] に記載の方法。

[7 5] スズと白金とのモル比が約 2 : 3 ~ 約 3 : 2 である、[7 4] に記載の方法。

[7 6] スズと白金とのモル比が約 5 : 4 ~ 約 4 : 5 である、[7 4] に記載の方法。

[7 7] スズと白金とのモル比が約 9 : 1 0 ~ 約 1 0 : 9 である、[7 4] に記載の方法。

[7 8] 少なくとも約 4 : 1 の水素と酢酸とのモル比の蒸気相の水素及び酢酸を含む気体流を約 2 2 5 ~ 3 0 0 の間の温度で、変性安定化シリカ質担体上に分散されている白金及びスズから実質的に構成される水素化触媒上に通すことを含む、酢酸の還元によってエタノールを製造する方法であって、変性安定化シリカ質担体は、(i) アルカリ土類酸化物、(i i) アルカリ金属酸化物、(i i i) アルカリ土類メタシリケート、(i v) アルカリ金属メタシリケート、(v) 酸化亜鉛、(v i) 亜鉛メタシリケート、及び(v i i) (i) ~ (v i) に関する前駆体、並びに(i) ~ (v i i) の混合物からなる群から選択される安定剤 - 変性剤によって変性されている少なくとも約 9 5 重量 % の純度を有するシリカを含み ; 白金及びスズの量及び酸化状態、白金とスズとの比、並びに変性安定化シリカ質担体中の安定剤 - 変性剤とシリカとの相対割合、並びに変性安定化シリカ質担体中のシリカの純度を、転化した酢酸の少なくとも 8 0 % がエタノールに転化し、酢酸

の4%未満が、エタノール、アセトアルデヒド、酢酸エチル、エチレン、及びこれらの混合物からなる群から選択される化合物以外の化合物に転化するように制御する上記方法。

[79] a. 白金が触媒の重量の0.5%~5%の量で存在し；そして

b. スズが少なくとも0.5~10%の量で存在する；

[78]に記載の方法。

[80] 変性安定化シリカ質担体の表面積が少なくとも約100 m²/gである、[79]に記載の方法。

[81] スズと白金族金属とのモル比が約1:2~約2:1である、[80]に記載の方法。

[82] スズと白金とのモル比が約2:3~約3:2である、[80]に記載の方法。

[83] スズと白金との重量比が約5:4~約4:5である、[79]に記載の方法。

[84] 変性安定化シリカ質担体の表面積が少なくとも約150 m²/gである、[78]に記載の方法。

[85] a. 白金が触媒の重量の0.5%~5%の量で存在し；そして

b. スズが少なくとも0.5~5%の量で存在する；

[84]に記載の方法。

[86] 変性安定化シリカ質担体が少なくとも約1重量%~約10重量%のケイ酸カルシウムを含む、[84]に記載の方法。

[87] スズと白金とのモル比が約1:2~約2:1である、[84]に記載の方法。

[88] スズと白金とのモル比が約2:3~約3:2である、[84]に記載の方法。

[89] スズと白金との重量比が約5:4~約4:5である、[84]に記載の方法。

[90] 変性安定化シリカ質担体の表面積が少なくとも約200 m²/gである、[87]に記載の方法。

[91] スズと白金とのモル比が約9:10~約10:9である、[90]に記載の方法。

[92] スズと白金とのモル比が約2:3~約3:2である、[90]に記載の方法。

[93] スズと白金とのモル比が約5:4~約4:5である、[90]に記載の方法。

[94] 変性安定化シリカ質担体の表面積が少なくとも約250 m²/gである、[90]に記載の方法。

[95] 約250 ~ 300 の間の温度において行い、

a. 変性安定化シリカ質担体の表面積が少なくとも約250 m²/gであり；

b. 白金が少なくとも約0.75重量%の量で水素化触媒中に存在し；

c. スズと白金とのモル比が約5:4~約4:5であり；そして

d. 変性安定化シリカ質担体が、少なくとも約2.5重量%~約10重量%のケイ酸カルシウムを含む；

[78]に記載の方法。

[96] 存在する白金の量が少なくとも1重量%である、[95]に記載の方法。

[97] 約250 ~ 300 の間の温度において行い、

a. 変性安定化シリカ質担体の表面積が少なくとも約100 m²/gであり；

b. スズと白金とのモル比が約2:3~約3:2であり；

c. 変性安定化シリカ質担体が、少なくとも約2.5重量%~約10重量%のケイ酸カルシウムを含む；

[78]に記載の方法。

[98] 存在する白金の量が少なくとも0.75重量%である、[97]に記載の方法。

[99] 触媒が反応器容積を満たし、蒸気相の水素及び酢酸を含む気体流を少なくとも約1000 h r⁻¹の空間速度で反応器容積に通す、[98]に記載の方法。

[100] 触媒が反応器容積を満たし、蒸気相の水素及び酢酸を含む気体流を少なくとも約2500 h r⁻¹の空間速度で反応器容積に通す、[98]に記載の方法。

[101] 白金及びスズの量及び酸化状態、並びに白金とスズとの比、並びに変性安定化シリカ質担体の組成を、転化した酢酸の少なくとも90%がエタノールに転化し、酢酸の

2 %未満が、エタノール、アセトアルデヒド、酢酸エチル、及びエチレン、並びにこれらの混合物からなる群から選択される化合物以外の化合物に転化するように制御する、[100]に記載の方法。

[102] 触媒が反応器容積を満たし、蒸気相の水素及び酢酸を含む気体流を少なくとも約 5000 hr^{-1} の空間速度で反応器容積に通す、[98]に記載の方法。

[103] 白金及びスズの量及び酸化状態、並びに白金とスズとの比、並びに変性安定化シリカ質担体の組成を、転化した酢酸の少なくとも90%がエタノールに転化し、酢酸の2%未満がアルカンに転化するように制御する、[79]に記載の方法。

[104] 約250 ~ 300 の間の温度において行い、

a . 白金及びスズの量及び酸化状態、並びに白金とスズとの比、並びに変性安定化シリカ質担体の酸性度を、転化した酢酸の少なくとも90%がエタノールに転化し、酢酸の1%未満がアルカンに転化するように制御し；

b . 変性安定化シリカ質担体の表面積が少なくとも約 $200 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり；

c . スズと白金とのモル比が約5 : 4 ~ 約4 : 5 であり；

d . 変性安定化シリカ質担体が少なくとも約2 . 5重量% ~ 約10重量%のケイ酸カルシウムを含む；

[79]に記載の方法。

[105] 少なくとも約4 : 1の水素と酢酸とのモル比の蒸気相の水素及び酢酸を含む気体流を約225 ~ 300 の間の温度で、好適な担体上に分散されている、約0 . 1重量% ~ 約10重量%の量の、Fe、Co、Cu、Ni、Ru、Rh、Pd、Ir、Pt、Sn、Re、Os、Ti、Zn、Cr、Mo、及びW、並びにこれらの混合物からなる群から選択される触媒金属；並びに場合によっては促進剤；から実質的に構成される水素化触媒上を通すことを含む、酢酸の還元によってエタノールを製造する方法であって、1種類又は複数の触媒金属の量及び酸化状態、並びに担体及び場合によって用いる促進剤の組成、並びに反応条件を、(i) 転化した酢酸の少なくとも80%がエタノールに転化し；(i i) 酢酸の4%未満が、エタノール、アセトアルデヒド、酢酸エチル、エチレン、ジエチルエーテル、及びこれらの混合物からなる群から選択される化合物以外の化合物に転化し；そして、触媒の活性が、10 : 1のモル比の酢酸と水素の蒸気混合物に、2気圧の圧力及び275 の温度並びに 2500 hr^{-1} のGHSVにおいて500時間曝露した際に10%未満減少する；ように制御する上記方法。

[106] 担体が、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、スカンジウム、イットリウム、及び亜鉛の酸化物及びメタシリケート、並びにこれらに関する前駆体、並びに上記のいずれかの混合物からなる群から選択される変性剤によって変性されている酸化物担体である、[105]に記載の方法。

[107] 担体が炭素担体であり、触媒金属が白金及びスズを含む、[105]に記載の方法。

[108] 炭素担体が還元性金属酸化物によって変性されている、[107]に記載の方法。

以下において添付の図面を参照して本発明を詳細に記載する。同様の数値は同様の部品を示す。