

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97119394

※申請日期：97年05月26日

※IPC分類：B01J 25/02 (2006.01)

C07C 209/136 (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 活化之基底金屬觸媒

(英) Activated base metal catalysts

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 贏創德固賽有限責任公司

(英) EVONIK DEGUSSA GMBH

代表人：(中) 1. 武夫剛 偉伯 2. 尤瑞奇 賀茲

(英) 1. WEBER, WOLFGANG 2. HERTZ, ULRICH

地 址：(中) 德國艾森瑞林豪瑟街1-11號

(英) Rellinghauser Strasse 1-11, 45128 Essen, Germany

國籍：(中英) 德國 GERMANY

三、發明人：(共 5 人)

1. 姓 名：(中) 丹尼爾 歐特佳

(英) OSTGARD, DANIEL

國 籍：(中) 美國

(英) U.S.A.

2. 姓 名：(中) 蒙尼卡 柏威勒

(英) BERWEILER, MONIKA

國 籍：(中) 德國

(英) GERMANY

3. 姓 名：(中) 馬可士 蓋特林格

(英) GOETTLINGER, MARKUS

國 籍：(中) 德國

(英) GERMANY

4. 姓 名：(中) 史帝芬 拉波堤

(英) LAPORTE, STEFFEN

國 籍：(中) 德國

(英) GERMANY

5.姓 名：(中) 馬提亞 史瓦茲
(英) SCHWARZ, MATTHIAS
國 籍：(中) 德國
(英) GERMANY

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. P C T ; 2007/05/29 ; PCT/EP2007/055186 ☒ 有主張優先權

(英) GERMANY

5.姓 名：(中) 馬提亞 史瓦茲
(英) SCHWARZ, MATTHIAS
國 籍：(中) 德國
(英) GERMANY

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. P C T ; 2007/05/29 ; PCT/EP2007/055186 ☒ 有主張優先權

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明有關一種活化之基底金屬觸媒及其用於硝基化合物之氫化的用途。

【先前技術】

活化之金屬觸媒在化學及化工界亦稱為阮來型、海棉及/或骨架觸媒。其大多於粉末形式下使用於有機化合物之許多氫化、脫氫、異構化、還原性胺化、還原性烷基化及水合反應。此等粉狀觸媒係自一或多種觸媒活性金屬（本發明亦稱為觸媒金屬）與其他可溶於鹼之合金組份的合金製備。主要是使用鎳、鈷、銅、鐵或其組合作為觸媒金屬。通常使用鋁作為可溶於鹼之合金組份，但亦可使用其他組份，尤其是鋅及矽或此等含或不含鋁之混合物。

此等所謂阮來合金通常藉鑄錠方法製備。該方法中，觸媒金屬及例如鋁之混合物先熔融且鑄成錠。

生產規模之合金批料量一般每錠約十至數百公斤。根據 DE 21 59 736，此方法得到最長達兩小時之冷卻時間。此對應於約 0.2 K/s 之平均冷卻速率。與此相對地，應用快速冷卻（例如霧化方法）中達到 10^2 至 10^6 K/s 及更高之速率。冷卻速率特別受到粒度及冷卻介質所影響（參見 R. W. Chan, P. Haasen, E. J. Kramer 編之 Materials Science and Technology, Vol. 15, Processing of Metals and Alloys, 1991, VCH-Verlag Weinheim, 第 57 至 110 頁

）。EP 0 437 788 B 1 係使用此類方法以製備阮來合金粉末。該方法中，將處於較其熔點高 5 至 500℃ 之溫度的熔融合金霧化且使用水及 / 或氣體冷卻。

製備粉末觸媒時，可藉已知方法（即根據 EP 0 437 788 B1）製得之阮來合金若尚未在製備期間製成所需之粉末形式，則先將其磨細。之後藉鹼諸如例如苛性鈉溶液（其他鹼諸如 KOH 亦適用）萃取部分移除（若需要則完全移除）鋁，以活合金粉末。此等類型之觸媒可使用大部分鹼及酸活化，來產生不同結果。在萃取鋁之後，其餘觸媒粉末具有介於 5 及 150 m²/g 之間的高比表面積（BET），且富含活性氫。活化之觸媒粉末係自燃性，儲存於水或有機溶劑下，或埋置於在室溫為固體之有機化合物（例如二硬脂基胺）中。

美國專利 6,423,872 描述使用含低於 5.5 重量 % Al 的 Ni 觸媒來氫化硝化芳族物。其描述市售標準活化之 Ni 觸媒及經承載 Ni 觸媒兩者於硝化芳族物之氫化的用途，其中若 Al 含量係為 5.5 重量 % Al 或更高，則於此氫化期間形成麻煩之鎳鋁酸鹽。

此等鎳鋁酸鹽可為水鋁鎳石及 / 或類水鋁鎳石化合物形式，所有此等鎳鋁酸鹽皆需於進一步加工之前自所需之胺移除。此等鎳鋁酸鹽易於反應器及週邊設備（例如管路、沉降槽、過濾設備、泵及其他使用於此方法中之設備）中形成固體，可沉積於其側壁上，降低其熱傳效率且於系統中產生阻塞。

因此，此等鎳鋁酸鹽之形成同時產生安全性危害且降低產能。此等鎳鋁酸鹽之積聚使其難以連續性地反應，此情況下，需使工廠停工，並自反應器及週邊設備清除此等沉積物。

美國專利 6,423,872 亦提及限於特定元素（在使用鹼活化後保留於活化之 Ni 觸媒中）表列之極特定合金摻雜劑的用途及此等形成之觸媒於硝化芳族物之連續氫化的用途。

此專利明確主張元素週期表第 IVA、VA、VIA 及 VIII 族的習用合金摻雜元素。此外，亦申請諸如鈦鐵及鉻之附加合金摻雜元素。

美國專利 6,423,872 描述具有低於 5.5 重量 % Al 之 Ni 觸媒因為在氫化期間較不形成不需要之鎳鋁酸鹽而使用於硝化芳族物之連續氫化。基本上，觸媒中 Al 愈少，會形成之鎳鋁酸鹽的量愈低。然而，此等觸媒仍形成鎳鋁酸鹽，且因為所含之 Al 在硝基化合物諸如硝化芳族物之氫化所使用的條件下仍相當可瀝濾，故此種技術有其限制。

美國專利 6,423,872 藉著改變合金之 Al 含量及/或增加活化方法之強度而使 Al 濃度保持低於 5.5 重量 %。增加合金中 Al 含量會增加富含 Al 且更易瀝濾之相（諸如 NiAl_3 ）及 Al-低共熔相的量。增加此等相之量的另一種方式係於製造後或製造期間對合金進行適當之熱處理。增加此等易瀝濾之相的量亦可降低此觸媒之機械安定性，因而導致觸媒較短之使用壽命。

因此，單純地藉由增加前驅物合金中可瀝濾之相的量來降低觸媒之 Al 含量確實具有其限制。

美國專利 6,423,872 描述之另一種用以降低觸媒中 Al 含量的方法係藉由增加瀝濾溫度、壓力及其他加速此方法之參數而增加活化方法之強度。然而，如此不僅增加觸媒成本，亦產生鋁酸鈉副產物，此副產物不適合銷售且需處理移除。而且，若瀝濾期間不謹慎，則在此等較嚴苛條件下新形成之鋁酸鈉可能沉積回至觸媒上，阻塞其催化活性表面，導致較低活性及較短之觸媒使用壽命。

雖然美國專利 6,423,872 之方法確實將可瀝濾 Al 之濃度降至某一程度，但其未完全解決與硝基化合物之氫有關的問題，因為觸媒製造中所使用之大部分合金活化皆在異於硝基化合物（諸如硝化芳族化合物）之連續氫化的條件下發生。因此，美國專利 6,423,872 之工業上可應方法產生觸媒中仍具有相當量之 Al 的觸媒，而該 Al 會在硝化芳族化合物氫化期間瀝濾出來。

【發明內容】

因此，本發明之目的係製造一種觸媒，其藉由使觸媒中殘留 Al 之瀝濾性減至最低而產生較低程度之鋁酸鹽，而與 Al 濃度無關。

令人驚異的是此問題由本發明活化之 Ni 觸媒獲得解決。

在硝基化合物以活化之基底金屬觸媒氫化期間，水鋁

鎳石之形成可藉由在前驅物合金之活化期間及/或之後藉由吸附於觸媒表面上以一或多種選自以下表列之元素摻雜觸媒而大幅降低或甚至消除：Mg、Ca、Ba、Ti、Zr、Ce、Nb、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Co、Ir、Ni、Cu、Ag、Au、Bi、Rh 及 Ru。一或多種前述元素於活化後之吸附係包括在活化之後洗滌觸媒之前、之期間及/或之後。摻雜元素（等）之吸附可使用現存之摻雜元素（等）之化合物及/或使用於摻雜過程中於原位形成之摻雜元素（等）的化合物進行。摻雜元素（等）之吸附一般係於液相進行，且摻雜元素之化合物可溶於液體介質或僅稍溶於液相，使得可藉由摻雜元素（等）於漿液相之溶解度決定濃度來控制摻雜速率。亦可添加控制摻雜元素（等）吸附於觸媒表面之速率的抑制劑（例如鉗合劑）、加速劑（例如沉澱劑）及其組合物。亦可使用氣相來吸附摻雜元素，其限制條件為小心防止觸媒過度氧化及失活。此等情況下，實際上可經由諸如蒸發、昇華及濺鍍於觸媒表面上之技術而吸附促進元素。此種用以摻雜觸媒之吸附方法的使用明顯異於在活化之前將摻雜元素添加於合金，因為吸附方法將摻雜元素聚集於觸媒表面，若有亦極少量地位於觸媒顆粒之本體中。此點令人驚異地幫助抑制水鋁鎳石之形成。前述表列待吸附於觸媒上之較佳摻雜元素有 Cr、Mo、Fe、Co、Ni、Cu、Ag 及 Au。

本發明另一較佳具體實施態樣係為在活化前將一或多種選自以下表列之摻雜元素添加於前驅物合金：Ti、Ce、

V、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Pd、Pt 及 Bi，之後在合金活化之期間及/或之後吸附一或多種選自以下表列之摻雜元素 Mg、Ca、Ba、Ti、Zr、Ce、V、Nb、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au 及 Bi。此較佳具體實施態樣中，所吸附之摻雜元素可在活化之後洗滌觸媒之前、之期間及/或之後添加。用以摻雜合金之較佳元素係一或多種選自以下表列者：Ti、Ce、Cr、V、Mo、Fe、Ru、Pd、Pt 及 Co，且用於後續經由吸附摻雜之較佳元素有 Mg、Cr、V、Mo、Fe、Co、Ni、Cu、Ru、Pd、Pt、Ag 及 Au。發現藉著將一或多種前述摻雜元素導入合金中，接著吸附一或多種選自前述表列之相異及/或相同摻雜元素而製得之觸媒有利於硝基化合物之氫化，同時大幅降低（在某些情況消除）水鋁鎳石之形成。

較佳觸媒的摻雜濃度對每一種摻雜元素各可介於 0.01 重量%至 10 重量%範圍且 Al 含量係介於 0.05 重量%至 10 重量%。

觸媒最佳可含有介於 0.01 及 1.9 重量%之間的 Fe。

觸媒最佳可含有介於 0.01 及 2.4 重量%之間的 Cr。

觸媒最佳可含有介於 0.01 及 1.9 重量%之間的 Fe 且含有介於 0.01 及 2.4 重量%之間的 Cr。

發現特別可使用於硝基化合物之氫化而不形成水鋁鎳石之觸媒係為在合金活化之期間及/或之後經由其吸附摻雜與一或多種選自以下表列之元素組合的 Cu 之 Ni/Al 觸

媒：Mg、Ti、Ce、V、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Pd、Pt 及 Bi。本發明此部分之較佳觸媒係包括以 Cu 連同一或多種選自以下表列之元素經由吸附摻雜觸媒：Mg、V、Cr、Mo、Fe、Ru、Co、Pd、Pt、Ag 及 Au。另一種本發明觸媒亦包括在活化前以一或多種選自以下表列之元素摻雜 Ni/Al 合金：Ti、Ce、V、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Pd、Pt 及 Bi，接著於活化過程之期間及/或之後將 Cu 吸附於觸媒上。本發明觸媒亦可藉著在活化前以一或多種選自以下表列之元素摻雜 Ni/Al 合金：Ti、Ce、V、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Pd、Pt 及 Bi，接著於活化過程之期間及/或之後將 Cu 連同一或多種選自以下表列之元素吸附於觸媒上：Mg、Ti、Ce、V、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Pd、Pt 及 Bi 而製得。

發現特別可使用於硝基化合物之氫化而不形成水鋁鎳石之觸媒係為在合金活化之期間及/或之後經由其吸附摻雜與一或多種選自以下表列之元素組合的 Mo 之 Ni/Al 觸媒：Mg、Ti、Ce、V、Cr、Cu、W、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Pd、Pt 及 Bi。本發明此部分之較佳觸媒係包括以 Mo 連同一或多種選自以下表列之元素經由吸附摻雜觸媒：Mg、V、Cr、Cu、Fe、Ru、Co、Pd、Pt、Ag 及 Au。另一種本發明觸媒亦包括在活化前以一或多種選自以下表列之元素摻雜 Ni/Al 合金：Ti、Ce、V、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Pd、Pt 及 Bi，接著於

活化過程之期間及/或之後將 Mo 吸附於觸媒上。本發明觸媒亦可藉著在活化前以一或多種選自以下表列之元素摻雜 Ni/Al 合金：Ti、Ce、V、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Pd、Pt 及 Bi，接著於活化過程之期間及/或之後將 Mo 連同一或多種選自以下表列之元素吸附於觸媒上：Mg、Ti、Ce、V、Cr、Cu、W、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Pd、Pt 及 Bi 而製得。

發現特別可使用於硝基化合物之氫化而不形成水鋁鎳石之觸媒係為在合金活化之期間及/或之後經由其吸附摻雜與一或多種選自以下表列之元素組合的 Cr 之 Ni/Al 觸媒：Mg、Ti、Ce、V、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Pd、Pt 及 Bi。本發明此部分之較佳觸媒係包括以 Cr 連同一或多種選自以下表列之元素經由吸附摻雜觸媒：Mg、V、Cu、Mo、Fe、Ru、Co、Pd、Pt、Ag 及 Au。另一種本發明觸媒亦包括在活化前以一或多種選自以下表列之元素摻雜 Ni/Al 合金：Ti、Ce、V、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Pd、Pt 及 Bi，接著於活化過程之期間及/或之後將 Cr 吸附於觸媒上。本發明觸媒亦可藉著在活化前以一或多種選自以下表列之元素摻雜 Ni/Al 合金：Ti、Ce、V、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Pd、Pt 及 Bi，接著於活化過程之期間及/或之後將 Cr 連同一或多種選自以下表列之元素吸附於觸媒上：Mg、Ti、Ce、V、Cu、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Pd、Pt 及 Bi 而製得。

粉狀之活化基底金屬觸媒（阮來型觸媒）一般使用於攪拌槽反應器之分批或連續方法中。分批方法極具變通性，在正確條件下，其對於硝基化合物成為胺之氫化極具經濟性。

另一種方法包括於環流反應器中使用此等粉狀觸媒，其中反應可於蒸汽、噴淋、氣溶膠或液相進行。環流、管式及攪拌槽反應器可連續使用於此方法，其中硝基化合物係於立即完全氫化或某些情況下幾乎完全氫化之速率下送入反應器，此時使用第二氫化反應器（或甚至更多）以將其餘量之硝基化合物及其可能之中間物氫化。在連續氫化方法期間，以如同添加硝基化合物之速率自反應系統移除相同量之所需胺，以保持反應器中反應介質之總體積。若為環流及管式反應器，則此反應可於循環模式下完成，其中硝基化合物係導入循環反應流之一部分內，且自另一部分取出完成之產物混合物。

此反應可於一或多種溶劑（例如但不限於醇類，諸如甲醇及乙醇）存在下進行，或其可於形成之胺及水的產物混合物中進行。使用反應介質之產物混合物的優點是不需購買溶劑，且不需要自反應混合物移除溶劑或可能在再次使用之前加以純化。另一種選擇是僅於所需之胺中進行反應，且使用充分高之反應溫度，使得水立即自反應漿液餾除，且所需胺保留液體形式。此點對於諸如甲苯二胺之胺特別重要，其若欲在不以保持反應漿液之液體性質的溶劑輔助下作為反應介質，則需保持熔融態。

通常，本發明粉末觸媒可使用於適合採用粉末觸媒將硝基化合物氫化為胺的任何反應系統及任何反應方法。

本發明包括以活化之 Ni 觸媒氫化硝基化合物之方法，該觸媒之特徵為在前述前驅物合金之活化期間及/或之後藉由吸附於觸媒表面上而摻雜一或多種選自以下表列之元素：Mg、Ca、Ba、Ti、Zr、Ce、Nb、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Co、Ir、Ni、Cu、Ag、Au、Bi、Rh 及 Ru。前述表列待吸附於觸媒上之較佳摻雜元素有 Cr、Mo、Fe、Co、Ni、Cu、Ag 及 Au。較佳觸媒的摻雜濃度對每一種摻雜元素各可介於 0.01 重量%至 10 重量%範圍且 Al 含量係介於 0.05 重量%至 10 重量%。

本發明另一較佳具體實施態樣係為以活化之 Ni 觸媒將硝基化合物氫化之方法，該觸媒係在活化前將一或多種選自以下表列之元素摻雜於前驅物合金：Ti、Ce、V、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Pd、Pt 及 Bi，之後在合金活化之期間及/或之後吸附一或多種選自以下表列之摻雜元素 Mg、Ca、Ba、Ti、Zr、Ce、V、Nb、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au 及 Bi。此較佳具體實施態樣中，所吸附之摻雜元素可在活化之後洗滌觸媒之前、之期間及/或之後添加。用以摻雜合金之較佳元素係一或多種選自以下表列者：Ti、Ce、Cr、V、Mo、Fe、Ru、Pd、Pt 及 Co，且用於後續經由吸附摻雜之較佳元素有 Mg、Cr、V、Mo、Fe、Co、Ni、Cu、Ru、Pd、Pt、Ag 及 Au。較佳觸媒的摻

雜濃度對每一種摻雜元素各可介於 0.01 重量%至 10 重量%範圍且 Al 含量係介於 0.05 重量%至 10 重量%。

本發明包括以活化之 Ni 觸媒氫化硝化芳族物之方法，該觸媒之特徵為在前述前驅物合金之活化期間及/或之後藉由吸附於觸媒表面上而摻雜一或多種選自以下表列之元素：Mg、Ca、Ba、Ti、Zr、Ce、Nb、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Co、Ir、Ni、Cu、Ag、Au、Bi、Rh 及 Ru。前述表列待吸附於觸媒上之較佳摻雜元素有 Cr、Mo、Fe、Co、Ni、Cu、Ag 及 Au。較佳觸媒的摻雜濃度對每一種摻雜元素各可介於 0.01 重量%至 10 重量%範圍且 Al 含量係介於 0.05 重量%至 10 重量%。

本發明另一較佳具體實施態樣係為以活化之 Ni 觸媒將硝化芳族物氫化之方法，該觸媒係在活化前摻雜一或多種選自以下表列之元素：Ti、Ce、V、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Pd、Pt 及 Bi，之後在合金活化之期間及/或之後吸附一或多種選自以下表列之摻雜元素 Mg、Ca、Ba、Ti、Zr、Ce、V、Nb、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au 及 Bi。此較佳具體實施態樣中，所吸附之摻雜元素可在活化之後洗滌觸媒之前、之期間及/或之後添加。用以摻雜合金之較佳元素係一或多種選自以下表列者：Ti、Ce、Cr、V、Mo、Fe、Ru、Pd、Pt 及 Co，且用於後續經由吸附摻雜之較佳元素有 Mg、Cr、V、Mo、Fe、Co、Ni、Cu、Ru、Pd、Pt、Ag 及 Au。較佳觸媒的摻雜濃度對每一種摻

雜元素各可介於 0.01 重量%至 10 重量%範圍且 Al 含量係介於 0.05 重量%至 10 重量%。

本發明包括以活化之 Ni 觸媒連續氫化硝化芳族物之方法，該觸媒之特徵為在前述前驅物合金之活化期間及/或之後藉由吸附於觸媒表面上而摻雜一或多種選自以下表列之元素：Mg、Ca、Ba、Ti、Zr、Ce、Nb、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Co、Ir、Ni、Cu、Ag、Au、Bi、Rh 及 Ru。前述表列待吸附於觸媒上之較佳摻雜元素有 Cr、Mo、Fe、Co、Ni、Cu、Ag 及 Au。較佳觸媒的摻雜濃度對每一種摻雜元素各可介於 0.01 重量%至 10 重量%範圍且 Al 含量係介於 0.05 重量%至 10 重量%。

本發明另一較佳具體實施態樣係為以活化之 Ni 觸媒將硝化芳族物連續氫化之方法，該觸媒係在活化前將一或多種選自以下表列之元素摻雜於前驅物合金：Ti、Ce、V、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Pd、Pt 及 Bi，之後在合金活化之期間及/或之後吸附一或多種選自以下表列之摻雜元素 Mg、Ca、Ba、Ti、Zr、Ce、V、Nb、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au 及 Bi。此較佳具體實施態樣中，所吸附之摻雜元素可在活化之後洗滌觸媒之前、之期間及/或之後添加。用以摻雜合金之較佳元素係一或多種選自以下表列者：Ti、Ce、Cr、V、Mo、Fe、Ru、Pd、Pt 及 Co，且用於後續經由吸附摻雜之較佳元素有 Mg、Cr、V、Mo、Fe、Co、Ni、Cu、Ru、Pd、Pt、Ag 及 Au。較佳觸

媒的摻雜濃度對每一種摻雜元素各可介於 0.01 重量%至 10 重量%範圍且 Al 含量係介於 0.05 重量%至 10 重量%。

工業界進行許多類型之硝基化合物氫化。其中一種較具工業重要性及技術挑戰性者係將二硝基甲苯（DNT）氫化成甲苯二胺（TDA）。此種氫化係於室溫至 210℃ 範圍內之溫度及大氣壓至 200 巴範圍內之壓力下使用活化之 Ni 觸媒執行。較佳反應條件係 50℃ 至 180℃ 及 3 至 80 巴之範圍內。此反應可於過量氫中或於化學計量氫下執行。

在美國專利 6,423,872 中，DNT 連續氫化之反應條件係於 150℃ 下 20 巴氫使用 0.7 克活化之 Ni 觸媒及在此氫化期間 DNT 濃度保持低於 1000 ppm 之 DNT 進料。在美國專利 3,935,264 中，DNT 之氫化係使用甲醇作為溶劑於 28.5 巴氫壓力及 120℃ 下以活化之 Ni 觸媒執行。

最近於美國專利 6,005,143 中，發現於甲醇存在下使用 16 巴氫及 135 至 155℃ 範圍之溫度，於承載於單石上之 Ni/Pd 觸媒進行之 DNT 成為 TDA 的氫化，可達到令人滿意之結果。

一般，固定床氫化方法需要較其漿液相相對方法高之氫壓，表示 ~16 巴之壓力亦適用於此處執行之反應。美國專利 4224249 亦顯示此點在阮來型 Ni 觸媒成功地於 130℃ 及 160 psig（12 巴）下使用於分批及增量進料兩操作模式之二硝基甲苯（DNT）之氫化時係成立。增量進料操作模式係用以模擬 DNT 於工業規模連續地氫化之條件。

硝基化合物之氫化可於蒸汽、漿液、噴淋、氣溶膠及

/或液相進行。反應可以分批方法執行或其可以連續方法執行。連續方法可包括但不限於一類型之循環方法。本發明亦包括連續方法，其中硝基化合物係以與氫化速率相同或較慢之速率添加，使得硝基化合物之濃度保持於極低之水準。硝基化合物之進料速率可低至使得硝基化合物之濃度係為 1000 ppm 或更低。本發明亦包括先前提及之本發明觸媒於連續方法中之用途，其採用第二氫化反應器（或更多）以將自第一氫化反應器中之氫化殘留的任何硝基化合物及/或中間物氫化。

本發明之硝基化合物氫化可於不摻溶劑之硝基化合物存在下，在高濃度反應物、極低濃度反應物下及/或於作為溶劑之產物混合物存在下進行。若水於反應期間以令人滿意之方法（例如蒸餾）移除，則氫化亦可於實際僅有所需胺存在下進行。本發明之硝基化合物氫化可於溶劑存在下進行。反應器類型可為但不限於攪拌槽式反應器、連續攪拌槽式反應器、環流反應器或管式反應器。此種硝基化合物氫化可發生於大氣壓及 200 巴氫之間且溫度可為 $\sim 10^{\circ}\text{C}$ 至 210°C 範圍。

本發明涵蓋硝化芳族物之氫化，且此氫化可以前述觸媒於分批或連續方法進行。本發明亦包括使用前述觸媒以分批方法或連續方法將 DNT 氫化成 TDA。

本發明亦包括具有以下性質之觸媒：

一種活化之 Ni/Al 觸媒，其係在活化之期間及/或之後經由吸附於觸媒表面上摻雜 Cu，且組合有在合金活化期

間及/或之後經由吸附摻雜之一或多種選自以下表列之元素：Mg、Ti、Ce、V、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Pd、Pt、Bi、Ag 及 Au。本發明此部分之較佳觸媒係包括以 Cu 連同一或多種選自以下表列之元素經由吸附摻雜觸媒：Mg、V、Cr、Mo、Fe、Co、Pd、Pt 及 Au。另一種本發明觸媒亦包括在活化前以一或多種選自以下表列之元素摻雜 Ni/Al 合金：Mg、Ti、Ce、V、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Pd、Pt 及 Bi，接著於活化過程之期間及/或之後將 Cu 吸附於觸媒上。本發明觸媒亦可藉著在活化前以一或多種選自以下表列之元素摻雜 Ni/Al 合金：Mg、Ti、Ce、V、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Pd、Pt 及 Bi，接著於活化過程之期間及/或之後將 Cu 連同一或多種選自以下表列之元素吸附於觸媒上：Mg、Ti、Ce、V、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Pd、Pt、Bi、Ag 及 Au 而製得。

一種活化之 Ni/Al 觸媒，其係為在合金活化之期間及/或之後經由其吸附摻雜與一或多種選自以下表列之元素組合的 Mo：Mg、Ti、Ce、V、Cr、Cu、W、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Pd、Pt、Bi、Ag 及 Au。本發明此部分之較佳觸媒係包括以 Mo 連同一或多種選自以下表列之元素經由吸附摻雜觸媒：Mg、V、Cr、Cu、Fe、Pd、Pt 及 Au。另一種本發明觸媒亦包括在活化前以一或多種選自以下表列之元素摻雜 Ni/Al 合金：Mg、Ti、Ce、V、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Pd、Pt 及 Bi，接

著於活化過程之期間及/或之後將 Mo 吸附於觸媒上。本發明觸媒亦可藉著在活化前以一或多種選自以下表列之元素摻雜 Ni/Al 合金：Mg、Ti、Ce、V、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Pd、Pt 及 Bi，接著於活化過程之期間及/或之後將 Mo 連同一或多種選自以下表列之元素吸附於觸媒上：Mg、Ti、Ce、V、Cr、Cu、W、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Pd、Pt、Bi、Ag 及 Au 而製得。

一種活化之 Ni/Al 觸媒，其係為在合金活化之期間及/或之後經由其吸附摻雜與一或多種選自以下表列之元素組合的 Cr：Mg、Ti、Ce、V、Cu、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Pd、Pt、Bi、Ag 及 Au。本發明此部分之較佳觸媒係包括以 Cr 連同一或多種選自以下表列之元素經由吸附摻雜觸媒：Mg、V、Cu、Mo、Fe、Co、Pd、Pt 及 Au。另一種本發明觸媒亦包括在活化前以一或多種選自以下表列之元素摻雜 Ni/Al 合金：Mg、Ti、Ce、V、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Pd、Pt 及 Bi，接著於活化過程之期間及/或之後將 Cr 吸附於觸媒上。本發明觸媒亦可藉著在活化前以一或多種選自以下表列之元素摻雜 Ni/Al 合金：Mg、Ti、Ce、V、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Pd、Pt 及 Bi，接著於活化過程之期間及/或之後將 Cr 連同一或多種選自以下表列之元素吸附於觸媒上：Mg、Ti、Ce、V、Cu、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Pd、Pt、Bi、Ag 及 Au 而製得。

【實施方式】**應用例 1**

二硝基甲苯（DNT）成為甲苯二胺（TDA）之脈動氫化

DNT 一般係於工業設定中經由連續模式氫化，其中 DNT 進料速率慢至足以保持其低濃度，使其不會毒化觸媒或變成安全性危害。此意指氫化速率係視 DNT 進料速率而定。吾人脈動氫化方法之目標係使 DNT 濃度保持充分低，使其在測量觸媒活性之同時等同於工業設定。可藉著於稍快於氫化速率之速率下脈動 DNT 進料，使得可在 DNT 稍過量之時間保持最短的情況下測量觸媒活性。亦決定使用類似美國專利 4224249、美國專利 6423872 及美國專利 6005143 所述之反應壓力及溫度條件。

脈動氫化方法之開始係藉由將 150 或 300 毫克觸媒、101 克 TDA 及 59 克水（反應化學計量 TDA-對-水比例）置入 500 毫升壓熱器內。隨後關閉壓熱器，以氮換氣 3 次，以氫換氣 3 次，且在反應器於 300 rpm 下攪拌並保持於 5 巴氫下以 20 分鐘之時間加熱至 140℃ 之反應溫度。一旦壓熱器達到 140℃，將氫壓調至 15 巴氫，且攪拌速率增加至 1700 rpm。隨後藉著以 HPLC 泵於 30 秒將 4 毫升熔融 DNT 脈動輸送至反應器內來起始反應。HPLC 泵頭、DNT 容器及所有用於輸送 DNT 之不銹鋼管皆保持 95℃，以保持 DNT 熔融。使用 Büchi 氫壓流控制器（bpc 9901）偵測氫消耗量，一旦反應停止消耗氫，則以相同進料速率導入

另一 DNT 脈動。此程序持續至導入最大 45 次脈動。此等氫化之數據可參見圖 1、圖 2 及數據表 3 至 13。

應用例 2

硝基苯成為苯胺之分批氫化

硝基苯之低壓氫化係於 110 毫升 9.1 重量%硝基苯乙醇溶液中在 25℃ 及大氣壓下以 1.5 克觸媒進行。此等氫化使用裝有在 2000 rpm 旋轉之氣泡式攪拌器的折流玻璃反應器。此等氫化之結果列於表 1。

表 1：分批硝基苯氫化數據

觸媒	硝基苯活性 毫升 H ₂ /分鐘/克觸媒
對照例 1	61
對照例 2	49
實施例 7	80

應用例 3

決定觸媒形成鎳鋁酸鹽（例如水鋁鎳石）之能力

美國專利 6,423,872 描述用以決定觸媒形成鎳鋁酸鹽（例如水鋁鎳石）之能力的方法。此方法包括將觸媒與 TDA 一起放置於 150℃ 溫度歷經 1 個月。隨後打開試管並以 X-射線繞射檢測觸媒。發現積聚於觸媒上之化合物係為水鋁鎳石，X-射線繞射顯示其結構與在工業 DNT 氫化反應器及其週邊設備之側牆上所發現的沉積物相同。

此處對吾人之研究進行類似測試。

為決定觸媒形成水鋁鎳石之能力，0.2 克觸媒與 3.5 克 63 重量 %TDA 及 37 重量 %水混合物一起置入密封試管中在 150°C 歷經 3 週。3 週後，取出觸媒，以 X-射線繞射分析其水鋁鎳石殘留物。隨之於 12、24、35、40 及 47° 2θ 位置測量水鋁鎳石波峰高度。亦測量在 52° 2θ 位置之鎳波峰高度，其係為個別水鋁鎳石波峰高度相對於鎳波峰高度之比例，用以對不同觸媒相互進行比較。此等° 2θ 位置之相對比例與不同觸媒充分相符，故可考慮使用於 12、24、35、40 及 47° 2θ 位置之水鋁鎳石波峰高度的和相對於在 52° 2θ 的鎳波峰高度之比例來決定此值。

此等實驗之數據係顯示於表 2，具有較高水鋁鎳石形成之觸媒具有較高之水鋁鎳石-對-Ni 波峰高度比。藉由具有相同 Al 含量之觸媒彼此進行比較，可發現此專利之具體實施態樣產生較低程度之水鋁鎳石形成。僅有對照例 1（CE1）形成堅硬形式之水鋁鎳石，而此處描述之其他實施例僅形成鬆軟之水鋁鎳石（若有形成水鋁鎳石）。

表 2：活化之鎳觸媒上的水鋁鎳石沉積物之 x-射線繞射數據

實施例 編號	下列 2θ 位置的水鋁鎳石波峰					於 $52^{\circ}2\theta$ 之 Ni	水鋁鎳石波峰高度對 Ni 峰波峰高度					
	高度(mm)						之比例					
	12	24	35	40	47		12	24	35	40	47	和
CE1	47	33	22	26	22.5	3.0	15.7	11	7.3	8.7	7.5	50.2
CE2	19.5	12.0	12.0	8.0	7.0	12.5	1.6	1.0	1.0	0.6	0.6	4.7
CE3	54	31.5	25.5	18.5	17	7.0	7.7	4.5	3.6	2.6	2.4	20.9
E1	12	8.0	8.0	6.0	5.0	15	0.8	0.5	0.5	0.4	0.3	2.6
E2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	16.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
E3	12	8.0	8.0	5.0	4.5	15	0.8	0.5	0.5	0.3	0.3	2.5
E4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	14	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
E5	23	12.5	12.0	8.0	7.0	12.5	1.8	1.0	1.0	0.6	0.6	5.0
E6	18.5	10.5	11.0	7.0	6.0	12.5	1.5	0.8	0.9	0.6	0.5	4.2
E8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	13	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

對照例 1

含有 Ni、Al、Cr 及 Fe 之合金在 100 及 110°C 之間於 20 重量 % NaOH 水性懸浮液中活化，產生含有 8.8 重量 % Al、 2.5 重量 % Cr 及 2 重量 % Fe 而平均粒度值為 35 微米之活化之 Ni 觸媒，如應用例 3 所述般地測試水鋁鎳石之形成。發現水鋁鎳石於 12 、 24 、 35 、 40 及 $47^\circ 2\theta$ 之 x-射線繞射波峰高度之和相對於鎳於 $52^\circ 2\theta$ 的 x-射線繞射波峰高度之比例係為 50.2 。個別水鋁鎳石-對-鎳於 12 、 24 、 35 、 40 及 $47^\circ 2\theta$ 之 x-射線波峰的比例可參見表 2。此觸媒如應用例 2 所述使用於將硝基苯分批氫化成苯胺。發現此觸媒之硝基苯氫化活性係為 61 毫升 H_2 /分鐘/克觸媒且其他資料可參見表 1。如應用例 1 所述，使用 150 毫克此觸媒進行二硝基甲苯成為甲苯二胺之脈動氫化。此反應之選

擇性大於 90% 甲苯二胺且活性數據點係列於以下表 3 及圖 1 中。

表 3：對照例 1 之二硝基甲苯氫化數據

每克觸媒產生之 TDA 克數	氫化活性 毫升 H ₂ /分鐘/克觸媒
15.5	1719
39.4	1258
59.1	1082
81.2	775
99.7	692
116.4	591
137.9	515

對照例 2

含有 Ni、Al 及 Fe 之合金在 100 及 110°C 之間於 20 重量 % NaOH 水性懸浮液中活化，產生含有 4 重量 % Al 及 0.2 重量 % Fe 而平均粒度值為 28 微米之活化之 Ni 觸媒，如應用例 3 所述般地測試水鋁鎳石之形成。發現水鋁鎳石於 12、24、35、40 及 47°2 θ 之 x-射線繞射波峰高度之和相對於鎳於 52°2 θ 的 x-射線繞射波峰高度之比例係為 4.7。個別水鋁鎳石-對-鎳於 12、24、35、40 及 47°2 θ 之 x-射線波峰的比例可參見表 2。此觸媒如應用例 2 所述使用於將硝基苯分批氫化成苯胺。發現此觸媒之硝基苯氫化活性係為 49 毫升 H₂/分鐘/克觸媒且其他資料可參見表 1。如應用例 1 所述，使用 150 毫克此觸媒進行二硝基甲苯成為甲苯二胺之脈動氫化。此反應之選擇性大於 99% 甲苯二胺且活

性數據點係列於以下表 4 及圖 1 中。

表 4：對照例 2 之二硝基甲苯氫化數據

每克觸媒產生之 TDA 克數 氫化活性毫升 H₂/分鐘/克觸媒

20	1575
31	1620
44	1842
59	1848
77	1893
96	1796
116	1644
137	1567
158	1520
179	1541
200	1586
222	1439
243	1488
265	1533
288	1527
309	1456
333	1436
354	1469
375	1480
397	1422
418	1447
440	1424
462	1393
484	1385
506	1370
528	1341
549	1259
571	1283
593	1183

對照例 3

含有 Ni、Al、Cr 及 Fe 之合金在 100 及 110°C 之間於 20 重量 % NaOH 水性懸浮液中活化，產生含有 6.3 重量 %Al、1.9 重量 %Cr 及 0.8 重量 %Fe 而 APS 值為 29 微米之活化之 Ni 觸媒，如應用例 3 所述般地測試水鋁鎳石之形成。發現水鋁鎳石於 12、24、35、40 及 47°2 θ 之 x-射線繞射波峰高度之和相對於鎳於 52°2 θ 的 x-射線繞射波峰高度之比例係為 20.9。個別水鋁鎳石-對-鎳於 12、24、35、40 及 47°2 θ 之 x-射線波峰的比例可參見表 2。如應用例 1 所述，使用 150 毫克此觸媒進行二硝基甲苯成為甲苯二胺之脈動氫化。此反應之選擇性大於 99% 甲苯二胺且活性數據點係列於以下表 5 及圖 1 中。

表 5：對照例 3 之二硝基甲苯氫化數據

每克觸媒產生之 TDA 克數 氫化活性毫升 H₂/分鐘/克觸媒

6	3154
18	3447
34	3587
51	3440
71	3175
89	3210
111	2924
129	3057
151	2808
172	2607
193	2521
214	2350
237	2273
258	2223
280	2142
302	2070
324	2016
346	1764
367	1788
389	1618
411	1677
432	1591
453	1486
473	1424
494	1380
514	1292
532	1216
552	1187

實施例 1

含有 Ni、Al 及 Fe 之合金在 100 及 110℃ 之間於 20 重

量 % NaOH 水性懸浮液中活化，產生含有 3.43 重量 % Al 及 0.2 重量 % Fe 之活化之 Ni 觸媒，其以 CrO_3 水溶液摻雜，使最終 Cr 含量為 0.5 重量 % Cr。此觸媒具有 29 微米之 APS 值，且如應用例 3 所述般地測試水鋁鎳石之形成。發現水鋁鎳石於 12° 、 24° 、 35° 、 40° 及 $47^\circ 2\theta$ 之 x-射線繞射波峰高度之和相對於鎳於 $52^\circ 2\theta$ 的 x-射線繞射波峰高度之比例係為 2.6。個別水鋁鎳石-對-鎳於 12° 、 24° 、 35° 、 40° 及 $47^\circ 2\theta$ 之 x-射線波峰的比例可參見表 2。如應用例 1 所述，使用 150 毫克此觸媒進行二硝基甲苯成為甲苯二胺之脈動氫化。此反應之選擇性大於 99.5% 甲苯二胺且活性數據點係列於以下表 6 及圖 1 中。雖然此觸媒之起始活性低於 CE3，但此觸媒具有遠低於 CE3 之失活速率，且在反應期間變得較 CE3 更具活性且保持更高活性。隨著反應進行，觸媒之失活速率變成極接近於零。因此，此觸媒遠優於 CE3。

表 6：實施例 1 之二硝基甲苯氫化數據

每克觸媒產生之 TDA 克數	氫化活性 毫升 H ₂ /分鐘/克觸媒
16	2678
30	2641
43	2965
61	2999
80	2965
100	3048
120	3049
141	2802
163	2747
184	2785
204	2749
226	2713
247	2570
269	2644
291	2521
312	2476
334	2521
356	2449
378	2369
400	2338
423	2223
445	2154
467	2070
490	2044
511	1989
534	2011
556	1907
578	1910
600	1844
623	1900
645	1799
668	1739
689	1664
712	1672
734	1622
755	1521

實施例 2

含有 Ni、Al 及 Fe 之合金在 100 及 110°C 之間於 20 重量 %NaOH 水性懸浮液中活化，產生含有 3.46 重量 %Al 及 0.2 重量 %Fe 之活化之 Ni 觸媒，其以 CuSO₄ 水溶液摻雜，使最終 Cu 含量為 0.1 重量 % Cu。此觸媒具有 29 微米之 APS 值，且如應用例 3 所述般地測試水鋁鎳石之形成。發現水鋁鎳石於 12、24、35、40 及 47°2 θ 之 x-射線繞射波峰高度之和相對於鎳於 52°2 θ 的 x-射線繞射波峰高度之比例係為 0.0。個別水鋁鎳石-對-鎳於 12、24、35、40 及 47°2 θ 之 x-射線波峰的比例可參見表 2。如應用例 1 所述，使用 150 毫克此觸媒進行二硝基甲苯成為甲苯二胺之脈動氫化。此反應之選擇性大於 99.5%甲苯二胺且活性數據點係列於以下表 7 及圖 1 中。雖然此觸媒之起始活性低於 CE3，但此觸媒具有遠低於 CE3 之失活速率，且在反應期間變得較 CE3 更具活性且保持更高活性。隨著反應進行，觸媒之失活速率變成極接近於零。因此，此觸媒遠優於 CE3。與 CE3 不同地，此觸媒不形成水鋁鎳石，且此點使得此觸媒於硝基化合物氫化中之用途得到進一步之改善。

表 7：實施例 2 之二硝基甲苯氫化數據

每克觸媒產生之 TDA 克數	氫化活性 毫升 H ₂ /分鐘/克觸媒
19	1821
34	1980
53	2021
74	1966
94	1871
117	1928
139	1821
161	1797
184	1754
206	1714
229	1688
252	1671
274	1643
296	1576
320	1558
342	1489
365	1527
388	1507
410	1481
433	1447
456	1419
478	1385
501	1344
523	1316
546	1340
567	1303
591	1202
609	1218

實施例 3

含有 Ni、Al 及 Fe 之合金在 100 及 110℃ 之間於 20 重

量 % NaOH 水性懸浮液中活化，產生含有 3.87 重量 % Al 及 0.22 重量 % Fe 之活化之 Ni 觸媒，其以鉬酸鉍鹽水溶液摻雜，使最終 Mo 含量為 0.11 重量 % Mo。此觸媒具有 17 微米之 APS 值，且如應用例 3 所述般地測試水鋁鎳石之形成。發現水鋁鎳石於 $12^\circ 2\theta$ 、 $24^\circ 2\theta$ 、 $35^\circ 2\theta$ 、 $40^\circ 2\theta$ 及 $47^\circ 2\theta$ 之 x-射線繞射波峰高度之和相對於鎳於 $52^\circ 2\theta$ 的 x-射線繞射波峰高度之比例係為 2.5。個別水鋁鎳石-對-鎳於 $12^\circ 2\theta$ 、 $24^\circ 2\theta$ 、 $35^\circ 2\theta$ 、 $40^\circ 2\theta$ 及 $47^\circ 2\theta$ 之 x-射線波峰的比例可參見表 2。如應用例 1 所述，使用 300 毫克此觸媒進行二硝基甲苯成為甲苯二胺之脈動氫化。此反應之選擇性大於 99.5% 甲苯二胺且活性數據點係列於以下表 8 及圖 2 中。

表 8：實施例 3 之二硝基甲苯氫化數據

每克觸媒產生之 TDA 克數	氫化活性 毫升 H ₂ /分鐘/克觸媒
----------------	-----------------------------------

9	2449
18	2441
28	2572
39	2590
49	2560
60	2617
71	2597
81	2778
93	2633
104	2747
115	2694
126	2725
137	2594
148	2546
159	2510
170	2546
181	2688
193	2535
204	2500
215	2546
226	2483
237	2556
249	2518
260	2449
271	2389
283	2483
294	2372
305	2368
316	2416
328	2372
339	2334
350	2305
362	2228
373	2119
384	2161
396	2117

實施例 4

含有 Ni、Al 及 Fe 之合金在 100 及 110°C 之間於 20 重量 % NaOH 水性懸浮液中活化，產生含有 3.81 重量 % Al 及 0.21 重量 % Fe 之活化之 Ni 觸媒，其以 CuSO₄ 水溶液摻雜，使最終 Cu 含量為 0.09 重量 % Cu。此觸媒具有 20 微米之 APS 值，且如應用例 3 所述般地測試水鋁鎳石之形成。發現水鋁鎳石於 12、24、35、40 及 47°2θ 之 x-射線繞射波峰高度之和相對於鎳於 52°2θ 的 x-射線繞射波峰高度之比例係為 0.0。個別水鋁鎳石-對-鎳於 12、24、35、40 及 47°2θ 之 x-射線波峰的比例可參見表 2。如應用例 1 所述，使用 300 毫克此觸媒進行二硝基甲苯成為甲苯二胺之脈動氫化。此反應之選擇性大於 99.5% 甲苯二胺且活性數據點係列於以下表 9 及圖 2 中。

表 9：實施例 4 之二硝基甲苯氫化數據

每克觸媒產生之 TDA 克數	氫化活性 毫升 H ₂ /分鐘/克觸媒
10	2369
18	2384
25	2521
35	2467
45	2460
55	2348
66	2365
76	2536
87	2419
98	2614
110	2730
121	2676
133	2560
144	2544
155	2432
167	2418
178	2526
190	2483
201	2517
213	2459
224	2475
236	2264
247	2400
259	2271
270	2299
282	2320
293	2306
305	2210
316	2177
327	2223
339	2230
350	2210
362	2115
374	2055
385	2051
396	1975

實施例 5

含有 Ni、Al、Cr 及 Fe 之合金在 100 及 110°C 之間於 20 重量 % NaOH 水性懸浮液中活化，產生含有 4.07 重量 % Al、0.73 % Cr 及 0.28 重量 % Fe 之活化之 Ni 觸媒，其以鉬酸鉍鹽水溶液摻雜，使最終 Mo 含量為 0.1 重量 % Mo。此觸媒具有 23 微米之 APS 值，且如應用例 3 所述般地測試水鋁鎳石之形成。發現水鋁鎳石於 12、24、35、40 及 47°2θ 之 x-射線繞射波峰高度之和相對於鎳於 52°2θ 的 x-射線繞射波峰高度之比例係為 5.0。個別水鋁鎳石-對-鎳於 12、24、35、40 及 47°2θ 之 x-射線波峰的比例可參見表 2。如應用例 1 所述，使用 300 毫克此觸媒進行二硝基甲苯成為甲苯二胺之脈動氫化。此反應之選擇性大於 99.5% 甲苯二胺且活性數據點係列於以下表 10 及圖 2 中。

表 10：實施例 5 之二硝基甲苯氫化數據

每克觸媒產生之 TDA 克數	氫化活性 毫升 H ₂ /分鐘/克觸媒
11	3004
21	3413
29	3020
39	3130
49	3724
60	3407
71	3603
82	3761
93	3983
105	3983
116	3815
128	3652
139	3876
151	3679
162	3564
174	3547
185	3876
197	3356
208	3795
220	3860
231	3417
243	3582
254	3519
266	3553
277	3588
289	3326
301	3433
312	3403
323	3502
335	3311
346	3310
358	3162
369	3170
381	2968
393	3091
404	3028

實施例 6

含有 Ni、Al、Cr 及 Fe 之合金在 100 及 110℃ 之間於 20 重量 % NaOH 水性懸浮液中活化，產生含有 4.1 重量 % Al、0.72 重量 % Cr 及 0.28 重量 % Fe 之活化之 Ni 觸媒，其以 CuSO₄ 水溶液摻雜，使最終 Cu 含量為 0.11 重量 % Cu。此觸媒具有 23 微米之 APS 值，且如應用例 3 所述般地測試水鋁鎳石之形成。發現水鋁鎳石於 12、24、35、40 及 47°2θ 之 x-射線繞射波峰高度之和相對於鎳於 52°2θ 的 x-射線繞射波峰高度之比例係為 4.2。個別水鋁鎳石-對-鎳於 12、24、35、40 及 47°2θ 之 x-射線波峰的比例可參見表 2。如應用例 1 所述，使用 300 毫克此觸媒進行二硝基甲苯成為甲苯二胺之脈動氫化，不同處係使用 300 毫克而非 150 毫克觸媒。此反應之選擇性大於 99.5% 甲苯二胺且活性數據點係列於以下表 11 及圖 2 中。

表 11：實施例 6 之二硝基甲苯氫化數據
每克觸媒產生之 TDA 克數

每克觸媒產生之 TDA 克數	氫化活性 毫升 H ₂ /分鐘/克觸媒
9	2863
16	2891
24	3370
32	3427
40	3399
49	3277
58	3469
67	3619
77	3469
86	3650
95	3347
105	3224
114	3543
124	3257
133	3257
142	3091
152	3075
161	2992
171	3066
180	3045
189	2932
199	2844
208	2792
218	3166
228	2970
237	2985
246	3064
256	2869
265	3097
275	3029
285	2805
294	2983
304	2741
313	2705
322	2792
332	2766
341	2589
351	2927
361	2844
370	2683

實施例 7

含有 Ni、Al、Cr 及 Fe 之合金在 100 及 110℃ 之間於 20 重量 % NaOH 水性懸浮液中活化，產生含有 4.53 重量 % Al、1.51 重量 % Cr 及 0.29 重量 % Fe 之活化之 Ni 觸媒，其以鉬酸鉍鹽水溶液摻雜，使最終 Mo 含量為 0.13 重量 % Mo。此觸媒具有 23 微米之 APS 值。此觸媒如應用例 2 所述使用於將硝基苯分批氫化成苯胺。發現此觸媒之硝基苯氫化活性係為 80 毫升 H₂/分鐘/克觸媒（請參見表 1）。如應用例 1 所述，使用 300 毫克此觸媒進行二硝基甲苯成為甲苯二胺之脈動氫化。此反應之選擇性大於 99.5% 甲苯二胺且活性數據點係列於以下表 12 及圖 2 中。

表 12：實施例 7 之二硝基甲苯氫化數據

每克觸媒產生之 TDA 克數	氫化活性 毫升 H ₂ /分鐘/克觸媒
9	3440
15	3046
20	3130
28	3344
37	3602
46	3627
56	3912
66	3888
76	3725
85	3535
95	3471
105	3398
114	3804
125	3575
134	3649
144	3527
155	3490
164	3592
174	3763
184	3548
194	3583
204	3174
214	3202
223	3291
233	3308
243	3344
253	3381
262	3420
271	3382
281	3079
290	3306
300	3119
309	3104
318	2924
327	3168
337	3219
346	3015
355	3071
365	2853
373	2867

實施例 8

含有 Ni、Al 及 Fe 之合金在 100 及 110°C 之間於 Cr 粉末存在下在 20 重量 % NaOH 水性懸浮液中活化，產生含有 3.92 重量 % Al、0.42 % Cr 及 0.22 % 重量 % Fe 之活化 Ni 觸媒。此觸媒具有 20 微米之 APS 值，且如應用例 3 所述一般地測試水鋁鎳石之形成。發現水鋁鎳石於 12、24、35、40 及 47°2 θ 之 x-射線繞射波峰高度之和相對於鎳於 52°2 θ 的 x-射線繞射波峰高度之比例係為 0.0。個別水鋁鎳石對鎳於 12、24、35、40 及 47°2 θ 之 x-射線波峰的比例可參見表 2。

前述實施例所示之結果清楚證明本發明極適於完成該等目的且達成所述之目標及優點及其固有性質。雖然增加觸媒之 Al 含量增進其活性，但亦增加在硝基化合物（諸如二硝基甲苯）氫化期間所產生之水鋁鎳石的量。因此，以往必須在較高活性且水鋁鎳石存在量增加或較低觸媒活性（較低 Al 含量）且較少水鋁鎳石之間作一抉擇。藉本專利之發明將觸媒中之 Al 安定化使得硝基化合物氫化之從業人員可兼具高活性及較低水鋁鎳石。應用例 3 描述如何決定觸媒形成水鋁鎳石之能力，而水鋁鎳石°2 θ 波峰高度之和相對於 Ni 52°2 θ 波峰高度之比例將此測量值相對於 XRD 測量 Ni 量加以標稱化，此值在此稱為水鋁鎳石傾向。為比較含有不同 Al 含量之觸媒的水鋁鎳石傾向，應將水鋁鎳石傾向除以 Al 之重量 %，以決定觸媒中可以胺基化合物（諸如甲苯二胺）（TDA）瀝瀘以形成水鋁鎳石的

A1 之相對量。另一態樣係觸媒之活性。若觸媒活性極高，則形成相同量之所需胺需要之此觸媒較少。因此，水鋁鎳石傾向最重要之層面係相對於觸媒活性及 A1 重量 % 之水鋁鎳石形成相對量。因為此處測量之二硝基甲苯氫化實驗得到最少製得 ~350 克甲苯二胺 / 克觸媒，故採用最高達 350 克甲苯二胺 / 克觸媒之平均活性作為吾人觸媒之標準對照，而此連同所形成之水鋁鎳石相對於活性及 A1 含量之相對量一起列於表 13。由數據可見適當地選擇摻雜方法及摻雜元素可令人驚異地產生具有高活性且形成相對於活性及 A1 含量係低量的水鋁鎳石之觸媒。

表 13：相對於 Al 含量及脈動二硝基甲苯氫化活性之水鋁鎳石形成的比較

觸媒	摻雜元素	APS 微米	對350克TDA 之平均活性/ 克觸媒	重量% Al	水鋁鎳 石之和 ：Ni	水鋁鎳石： Ni 對重量 %Al 之比例	對 CE2 之相對 活性	水鋁鎳石對重 量%Al 及活 性之相對量
CE1	Cr, Fe	35	379	8.8	50.2	5.70	0.24	24.08
CE2	Fe	28	1599	4	4.7	1.17	1.00	1.17
CE3	Cr, Fe	29	2709	6.3	20.9	3.33	1.69	1.96
E1	Cr, Fe	29	2740	3.43	2.6	0.76	1.71	0.44
E2	Fe, Cu	29	1769	3.46	0.0	0.00	1.11	0.00
E3	Fe, Mo	17	2528	3.87	2.5	0.65	1.58	0.41
E4	Fe, Cu	20	2413	3.81	0.0	0.00	1.51	0.00
E5	Cr, Fe, Cu	23	3548	4.07	5.0	1.23	2.22	0.55
E6	Cr, Fe, Cu	23	3089	4.1	4.2	1.02	1.93	0.53

熟習此技術者可進行修飾，而該等修飾係涵蓋於揭示內容及申請專利範圍所定義之本發明精神內。

【圖式簡單說明】

圖 1 顯示 CE1、CE2、CE3、E1 及 E2 之 DNT 脈動氫化數據。

圖 2 顯示 CE1、CE2、CE3、E3、E4、E5、E6 及 E7 之 DNT 脈動氫化數據。

五、中文發明摘要

發明之名稱：活化之基底金屬觸媒

硝基化合物係使用活化之 Ni 觸媒氫化，該觸媒係於活化期間及/或之後摻雜一或多種選自以下表列之元素：Mg、Ca、Ba、Ti、Zr、Ce、Nb、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Co、Ir、Ni、Cu、Ag、Au、Rh、Ru 及 Bi，而 Ni/Al 合金可不含，但較佳係可在活化之前含有一或多種選自以下表列之摻雜元素：Ti、Ce、V、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Pd、Pt 及 Bi。若 Ni/Al 合金於活化前含有一或多種前述適當之合金摻雜元素，則形成之觸媒可隨以藉由吸附於觸媒表面上而摻雜一或多種選自以下表列之元素：Mg、Ca、Ba、Ti、Zr、Ce、V、Nb、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au 及 Bi。

六、英文發明摘要

發明之名稱： Activated Base Metal Catalysts

Nitro-compounds are hydrogenated with an activated Ni catalyst that is doped during and/or after activation with one or more elements from the list of Mg, Ca, Ba, Ti, Zr, Ce, Nb, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Co, Ir, Ni, Cu, Ag, Au, Rh, Ru and Bi whereas the Ni/Al alloy may not, but preferentially can contain prior to activation one or more doping elements from the list of Ti, Ce, V, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Pd, Pt and Bi. If the Ni/Al alloy contained one or more of the above mentioned suitable alloy doping elements prior to activation, the resulting catalyst can then be doped with one or more of the elements from the list of Mg, Ca, Ba, Ti, Zr, Ce, V, Nb, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au and Bi by their adsorption onto the surface of the catalyst.

十、申請專利範圍

1. 一種使用活化之 Ni 觸媒的硝基化合物氫化法，該觸媒係藉由吸附於觸媒表面上而摻雜一或多種選自以下表列之元素：Mg、Ca、Ba、Ti、Zr、Ce、Nb、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Co、Ir、Ni、Cu、Ag、Au、Bi、Rh 及 Ru，而每一種摻雜元素之量係介於 0.01 重量%至 10 重量%範圍且 Al 含量係介於 0.05 重量%至 10 重量%之間。

2. 一種使用活化之 Ni 觸媒的硝基化合物氫化法，該觸媒係藉由吸附於觸媒表面上而摻雜一或多種選自以下表列之元素：Cr、Mo、Fe、Co、Ni、Cu、Ag 及 Au，而每一種摻雜元素之量係介於 0.01 重量%至 5 重量%範圍且 Al 含量係介於 0.05 重量%至 10 重量%之間。

3. 一種使用活化之 Ni 觸媒的硝基化合物氫化法，該觸媒係在活化前藉由添加將一或多種選自以下表列之元素摻雜於前驅物合金：Ti、Ce、V、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Pd、Pt 及 Bi，之後將一或多種選自以下表列之摻雜元素吸附於觸媒表面：Mg、Ca、Ba、Ti、Zr、Ce、V、Nb、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au 及 Bi，而每一種摻雜元素之量係介於 0.01 重量%至 10 重量%範圍且 Al 含量係介於 0.05 重量%至 10 重量%之間。

4. 一種使用活化之 Ni 觸媒的硝基化合物氫化法，該觸媒係在活化前藉由添加將一或多種選自以下表列之元素摻雜於前驅物合金：Ti、Ce、Cr、V、Mo、Fe、Ru、Pd、

Pt 及 Co，之後將一或多種選自以下表列之摻雜元素吸附於觸媒表面：Mg、Cr、V、Mo、Fe、Co、Ni、Cu、Ru、Pd、Pt、Ag 及 Au，而每一種摻雜元素之量係介於 0.01 重量%至 5 重量%範圍且 Al 含量係介於 0.05 重量%至 10 重量%之間。

5. 一種使用活化之 Ni/Al 觸媒的硝基化合物氫化法，該觸媒經由其吸附於觸媒表面上摻雜 Cu 且藉在活化之前添加於合金、經由吸附或其組合方式而組合使用一或多種選自以下表列之元素：Mg、Ti、Ce、V、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Pd、Pt 及 Bi，而每一種摻雜元素之量係介於 0.01 重量%至 5 重量%範圍且 Al 含量係介於 0.05 重量%至 10 重量%之間。

6. 一種使用活化之 Ni/Al 觸媒的硝基化合物氫化法，該觸媒經由其吸附於觸媒表面上摻雜 Mo 且藉在活化之前添加於合金、經由吸附或其組合方式而組合使用一或多種選自以下表列之元素：Mg、Ti、Ce、V、Cr、W、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Pd、Pt 及 Bi，而每一種摻雜元素之量係介於 0.01 重量%至 5 重量%範圍且 Al 含量係介於 0.05 重量%至 10 重量%之間。

7. 一種使用活化之 Ni/Al 觸媒的硝基化合物氫化法，該觸媒經由其吸附於觸媒表面上摻雜 Cr 且藉在活化之前添加於合金、經由吸附或其組合方式而組合使用一或多種選自以下表列之元素：Mg、Ti、Ce、V、W、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Pd、Pt 及 Bi，而每一種摻雜元素

之量係介於 0.01 重量%至 5 重量%範圍且 Al 含量係介於 0.05 重量%至 10 重量%之間。

8. 一種使用活化之 Ni 觸媒的硝化芳族物氫化法，該觸媒係藉由吸附於觸媒表面上而摻雜一或多種選自以下表列之元素：Mg、Ca、Ba、Ti、Zr、Ce、Nb、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Co、Ir、Ni、Cu、Ag、Au、Bi、Rh 及 Ru，而每一種摻雜元素之量係介於 0.01 重量%至 10 重量%範圍且 Al 含量係介於 0.05 重量%至 10 重量%之間。

9. 一種使用活化之 Ni 觸媒的硝化芳族物氫化法，該觸媒係藉由吸附於觸媒表面上而摻雜一或多種選自以下表列之元素：Cr、Mo、Fe、Co、Ni、Cu、Ag 及 Au，而每一種摻雜元素之量係介於 0.01 重量%至 5 重量%範圍且 Al 含量係介於 0.05 重量%至 10 重量%之間。

10. 一種使用活化之 Ni 觸媒的硝化芳族物氫化法，該觸媒係在活化前藉由添加將一或多種選自以下表列之元素摻雜於前驅物合金：Ti、Ce、V、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Pd、Pt 及 Bi，之後將一或多種選自以下表列之摻雜元素吸附於觸媒表面：Mg、Ca、Ba、Ti、Zr、Ce、V、Nb、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au 及 Bi，而每一種摻雜元素之量係介於 0.01 重量%至 10 重量%範圍且 Al 含量係介於 0.05 重量%至 10 重量%之間。

11. 一種使用活化之 Ni 觸媒的硝化芳族物氫化法，該觸媒係在活化前藉由添加將一或多種選自以下表列之元

素摻雜於前驅物合金：Ti、Ce、Cr、V、Mo、Fe、Ru、Pd、Pt 及 Co，之後將一或多種選自以下表列之摻雜元素吸附於觸媒表面：Mg、Cr、V、Mo、Fe、Co、Ni、Cu、Ru、Pd、Pt、Ag 及 Au，而每一種摻雜元素之量係介於 0.01 重量%至 5 重量%範圍且 Al 含量係介於 0.05 重量%至 10 重量%之間。

12. 一種使用活化之 Ni/Al 觸媒的硝化芳族物氫化法，該觸媒經由其吸附於觸媒表面上摻雜 Cu 且藉在活化之前添加於合金、經由吸附或其組合方式而組合使用一或多種選自以下表列之元素：Mg、Ti、Ce、V、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Pd、Pt 及 Bi，而每一種摻雜元素之量係介於 0.01 重量%至 5 重量%範圍且 Al 含量係介於 0.05 重量%至 10 重量%之間。

13. 一種使用活化之 Ni/Al 觸媒的硝化芳族物氫化法，該觸媒經由其吸附於觸媒表面上摻雜 Mo 且藉在活化之前添加於合金、經由吸附或其組合方式而組合使用一或多種選自以下表列之元素：Mg、Ti、Ce、V、Cr、W、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Pd、Pt 及 Bi，而每一種摻雜元素之量係介於 0.01 重量%至 5 重量%範圍且 Al 含量係介於 0.05 重量%至 10 重量%之間。

14. 一種使用活化之 Ni/Al 觸媒的硝化芳族物氫化法，該觸媒經由其吸附於觸媒表面上摻雜 Cr 且藉在活化之前添加於合金、經由吸附或其組合方式而組合使用一或多種選自以下表列之元素：Mg、Ti、Ce、V、W、Mn、Re、

Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Pd、Pt 及 Bi，而每一種摻雜元素之量係介於 0.01 重量%至 5 重量%範圍且 Al 含量係介於 0.05 重量%至 10 重量%之間。

15. 一種使用活化之 Ni 觸媒的硝化芳族物連續氫化法，該觸媒係藉由吸附於觸媒表面上而摻雜一或多種選自以下表列之元素：Mg、Ca、Ba、Ti、Zr、Ce、Nb、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Co、Ir、Ni、Cu、Ag、Au、Bi、Rh 及 Ru，而每一種摻雜元素之量係介於 0.01 重量%至 10 重量%範圍且 Al 含量係介於 0.05 重量%至 10 重量%之間。

16. 一種使用活化之 Ni 觸媒的硝化芳族物連續氫化法，該觸媒係藉由吸附於觸媒表面上而摻雜一或多種選自以下表列之元素：Cr、Mo、Fe、Co、Ni、Cu、Ag 及 Au，而每一種摻雜元素之量係介於 0.01 重量%至 5 重量%範圍且 Al 含量係介於 0.05 重量%至 10 重量%之間。

17. 一種使用活化之 Ni 觸媒的硝化芳族物連續氫化法，該觸媒係在活化前藉由添加將一或多種選自以下表列之元素摻雜於前驅物合金：Ti、Ce、V、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Pd、Pt 及 Bi，之後將一或多種選自以下表列之摻雜元素吸附於觸媒表面：Mg、Ca、Ba、Ti、Zr、Ce、V、Nb、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au 及 Bi，而每一種摻雜元素之量係介於 0.01 重量%至 10 重量%範圍且 Al 含量係介於 0.05 重量%至 10 重量%之間。

18. 一種使用活化之 Ni 觸媒的硝化芳族物連續氫化法，該觸媒係在活化前藉由添加將一或多種選自以下表列之元素摻雜於前驅物合金：Ti、Ce、Cr、V、Mo、Fe、Ru、Pd、Pt 及 Co，之後將一或多種選自以下表列之摻雜元素吸附於觸媒表面：Mg、Cr、V、Mo、Fe、Co、Ni、Cu、Ru、Pd、Pt、Ag 及 Au，而每一種摻雜元素之量係介於 0.01 重量%至 5 重量%範圍且 Al 含量係介於 0.05 重量%至 10 重量%之間。

19. 一種使用活化之 Ni/Al 觸媒的硝化芳族化合物連續氫化法，該觸媒經由其吸附於觸媒表面上摻雜 Cu 且藉在活化之前添加於合金、經由吸附或其組合方式而組合使用一或多種選自以下表列之元素：Mg、Ti、Ce、V、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Pd、Pt 及 Bi，而每一種摻雜元素之量係介於 0.01 重量%至 5 重量%範圍且 Al 含量係介於 0.05 重量%至 10 重量%之間。

20. 一種使用活化之 Ni/Al 觸媒的硝化芳族物連續氫化法，該觸媒經由其吸附於觸媒表面上摻雜 Mo 且藉在活化之前添加於合金、經由吸附或其組合方式而組合使用一或多種選自以下表列之元素：Mg、Ti、Ce、V、Cr、W、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Pd、Pt 及 Bi，而每一種摻雜元素之量係介於 0.01 重量%至 5 重量%範圍且 Al 含量係介於 0.05 重量%至 10 重量%之間。

21. 一種使用活化之 Ni/Al 觸媒的硝化芳族物連續氫化法，該觸媒經由其吸附於觸媒表面上摻雜 Cr 且藉在活

化之前添加於合金、經由吸附或其組合方式而組合使用一或多種選自以下表列之元素：Mg、Ti、Ce、V、W、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Pd、Pt 及 Bi，而每一種摻雜元素之量係介於 0.01 重量%至 5 重量%範圍且 Al 含量係介於 0.05 重量%至 10 重量%之間。

22. 一種活化之 Ni 觸媒，其係經由吸附於觸媒表面上摻雜組合有一或多種選自以下表列之元素的 Cu：Mg、Ti、Ce、V、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Pd、Pt、Bi、Ag 及 Au，而每一種摻雜元素之量係介於 0.01 重量%至 5 重量%範圍且 Al 含量係介於 0.05 重量%至 10 重量%之間。

23. 一種活化之 Ni 觸媒，其係經由吸附於觸媒表面上摻雜組合有一或多種選自以下表列之元素的 Cu：Mg、V、Cr、Mo、Fe、Co、Pd、Pt 及 Au，而每一種摻雜元素之量係介於 0.01 重量%至 5 重量%範圍且 Al 含量係介於 0.05 重量%至 10 重量%之間。

24. 一種活化之 Ni 觸媒，其係藉著於活化之前將一或多種選自以下表列之元素添加於 Ni/Al 合金而加以摻雜：Mg、Ti、Ce、V、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Pd、Pt 及 Bi，之後將 Cu 吸附於觸媒表面，而每一種摻雜元素之量係介於 0.01 重量%至 5 重量%範圍且 Al 含量係介於 0.05 重量%至 10 重量%之間。

25. 一種活化之 Ni 觸媒，其係藉著於活化之前將一或多種選自以下表列之元素添加於 Ni/Al 合金而加以摻雜

：Mg、V、Cr、Mo、Fe、Co、Pd 及 Pt，之後將 Cu 吸附於觸媒表面，而每一種摻雜元素之量係介於 0.01 重量%至 5 重量%範圍且 Al 含量係介於 0.05 重量%至 10 重量%之間。

26. 一種活化之 Ni 觸媒，其係在活化前藉由添加將一或多種選自以下表列之元素摻雜於 Ni/Al 合金而加以摻雜：Mg、Ti、Ce、V、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Pd、Pt 及 Bi，之後經由吸附於觸媒表面與一或多種選自以下表列之元素組合地摻雜 Cu：Mg、Ti、Ce、V、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Pd、Pt、Bi、Ag 及 Au，而每一種摻雜元素之量係介於 0.01 重量%至 5 重量%範圍且 Al 含量係介於 0.05 重量%至 10 重量%之間。

27. 一種活化之 Ni 觸媒，其係在活化前藉由添加將一或多種選自以下表列之元素摻雜於 Ni/Al 合金而加以摻雜：Mg、V、Cr、Mo、Fe、Co、Pd 及 Pt，之後經由吸附於觸媒表面與一或多種選自以下表列之元素組合地摻雜 Cu：Mg、V、Cr、Mo、Fe、Co、Pd、Pt 及 Au，而每一種摻雜元素之量係介於 0.01 重量%至 5 重量%範圍且 Al 含量係介於 0.05 重量%至 10 重量%之間。

28. 一種活化之 Ni 觸媒，其係經由吸附於觸媒表面上摻雜組合有一或多種選自以下表列之元素的 Mo：Mg、Ti、Ce、V、Cr、Cu、W、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Pd、Pt、Bi、Ag 及 Au，而每一種摻雜元素之量係介於

0.01 重量 %至 5 重量 %範圍且 Al 含量係介於 0.05 重量 %至 10 重量 %之間。

29. 一種活化之 Ni 觸媒，其係經由吸附於觸媒表面上摻雜組合有一或多種選自以下表列之元素的 Mo：Mg、V、Cr、Cu、Fe、Co、Pd、Pt 及 Au，而每一種摻雜元素之量係介於 0.01 重量 %至 5 重量 %範圍且 Al 含量係介於 0.05 重量 %至 10 重量 %之間。

30. 一種活化之 Ni 觸媒，其係藉著於活化之前將一或多種選自以下表列之元素添加於 Ni/Al 合金而加以摻雜：Mg、Mo、Ti、Ce、V、Cr、W、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Pd、Pt 及 Bi，之後將 Mo 吸附於觸媒表面，而每一種摻雜元素之量係介於 0.01 重量 %至 5 重量 %範圍且 Al 含量係介於 0.05 重量 %至 10 重量 %之間。

31. 一種活化之 Ni 觸媒，其係藉著於活化之前將一或多種選自以下表列之元素添加於 Ni/Al 合金而加以摻雜：Mg、Mo、V、Cr、Fe、Co、Pd 及 Pt，之後將 Mo 吸附於觸媒表面，而每一種摻雜元素之量係介於 0.01 重量 %至 5 重量 %範圍且 Al 含量係介於 0.05 重量 %至 10 重量 %之間。

32. 一種活化之 Ni 觸媒，其係在活化前藉由添加將一或多種選自以下表列之元素摻雜於 Ni/Al 合金而加以摻雜：Mg、Ti、Ce、V、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Pd、Pt 及 Bi，之後經由吸附於觸媒表面與一或多種選自以下表列之元素組合地摻雜 Mo：Mg、Ti、

Ce、V、Cr、Cu、W、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Pd、Pt、Bi、Ag 及 Au，而每一種摻雜元素之量係介於 0.01 重量%至 5 重量%範圍且 Al 含量係介於 0.05 重量%至 10 重量%之間。

33. 一種活化之 Ni 觸媒，其係在活化前藉由添加將一或多種選自以下表列之元素摻雜於 Ni/Al 合金而加以摻雜：Mg、V、Cr、Mo、Fe、Co、Pd 及 Pt，之後經由吸附於觸媒表面與一或多種選自以下表列之元素組合地摻雜 Mo：Mg、V、Cr、Cu、Fe、Co、Pd、Pt 及 Au，而每一種摻雜元素之量係介於 0.01 重量%至 5 重量%範圍且 Al 含量係介於 0.05 重量%至 10 重量%之間。

34. 一種活化之 Ni 觸媒，其係經由吸附於觸媒表面上摻雜組合有一或多種選自以下表列之元素的 Cr：Mg、Ti、Ce、V、Mo、Cu、W、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Pd、Pt、Bi、Ag 及 Au，而每一種摻雜元素之量係介於 0.01 重量%至 5 重量%範圍且 Al 含量係介於 0.05 重量%至 10 重量%之間。

35. 一種活化之 Ni 觸媒，其係經由吸附於觸媒表面上摻雜組合有一或多種選自以下表列之元素的 Cr：Mg、V、Mo、Cu、Fe、Co、Pd、Pt 及 Au，而每一種摻雜元素之量係介於 0.01 重量%至 5 重量%範圍且 Al 含量係介於 0.05 重量%至 10 重量%之間。

36. 一種活化之 Ni 觸媒，其係藉著於活化之前將一或多種選自以下表列之元素添加於 Ni/Al 合金而加以摻雜

：Mg、Mo、Ti、Ce、V、Cr、W、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Pd、Pt 及 Bi，之後將 Cr 吸附於觸媒表面，而每一種摻雜元素之量係介於 0.01 重量%至 5 重量%範圍且 Al 含量係介於 0.05 重量%至 10 重量%之間。

37. 一種活化之 Ni 觸媒，其係藉著於活化之前將一或多種選自以下表列之元素添加於 Ni/Al 合金而加以摻雜：Mg、Mo、V、Cr、Fe、Co、Pd 及 Pt，之後將 Cr 吸附於觸媒表面，而每一種摻雜元素之量係介於 0.01 重量%至 5 重量%範圍且 Al 含量係介於 0.05 重量%至 10 重量%之間。

38. 一種活化之 Ni 觸媒，其係在活化前藉由添加將一或多種選自以下表列之元素摻雜於 Ni/Al 合金而加以摻雜：Mg、Ti、Ce、V、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Pd、Pt 及 Bi，之後經由吸附於觸媒表面與一或多種選自以下表列之元素組合地摻雜 Cr：Mg、Ti、Ce、V、Cr、Cu、W、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Pd、Pt、Bi、Ag 及 Au，而每一種摻雜元素之量係介於 0.01 重量%至 5 重量%範圍且 Al 含量係介於 0.05 重量%至 10 重量%之間。

39. 一種活化之 Ni 觸媒，其係在活化前藉由添加將一或多種選自以下表列之元素摻雜於 Ni/Al 合金而加以摻雜：Mg、V、Cr、Mo、Fe、Co、Pd 及 Pt，之後經由吸附於觸媒表面與一或多種選自以下表列之元素組合地摻雜 Cr：Mg、V、Cr、Cu、Fe、Co、Pd、Pt 及 Au，而每一種摻

雜元素之量係介於 0.01 重量%至 5 重量%範圍且 Al 含量係
介於 0.05 重量%至 10 重量%之間。

圖 1

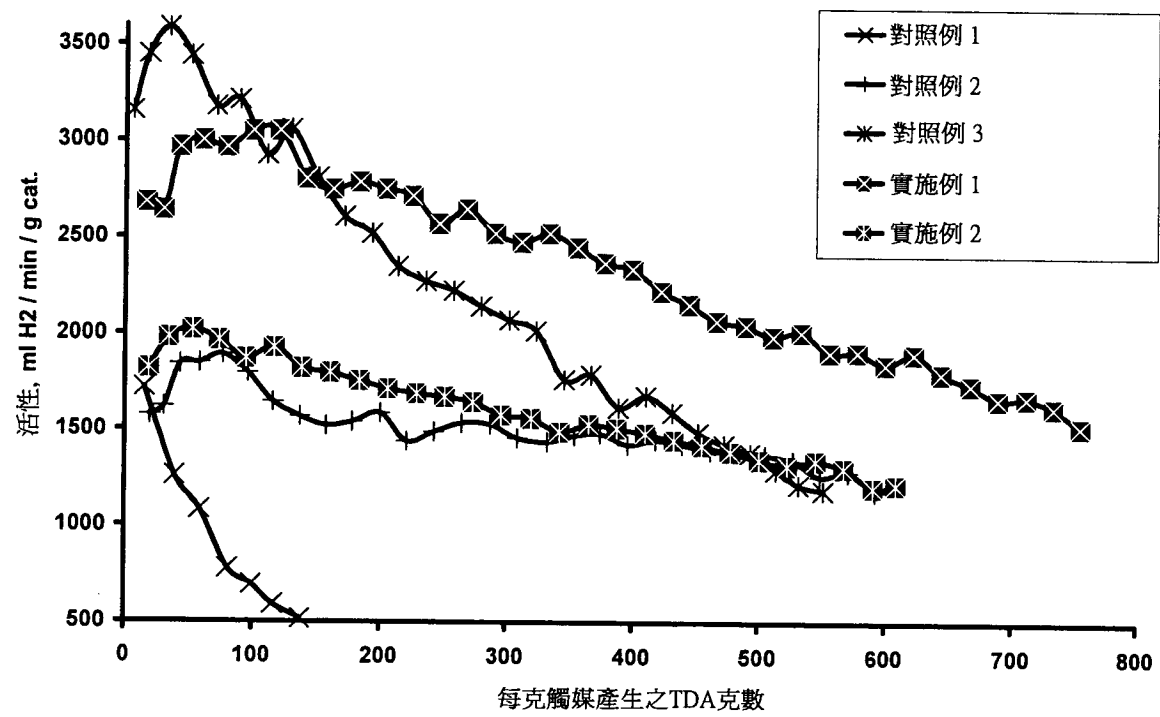
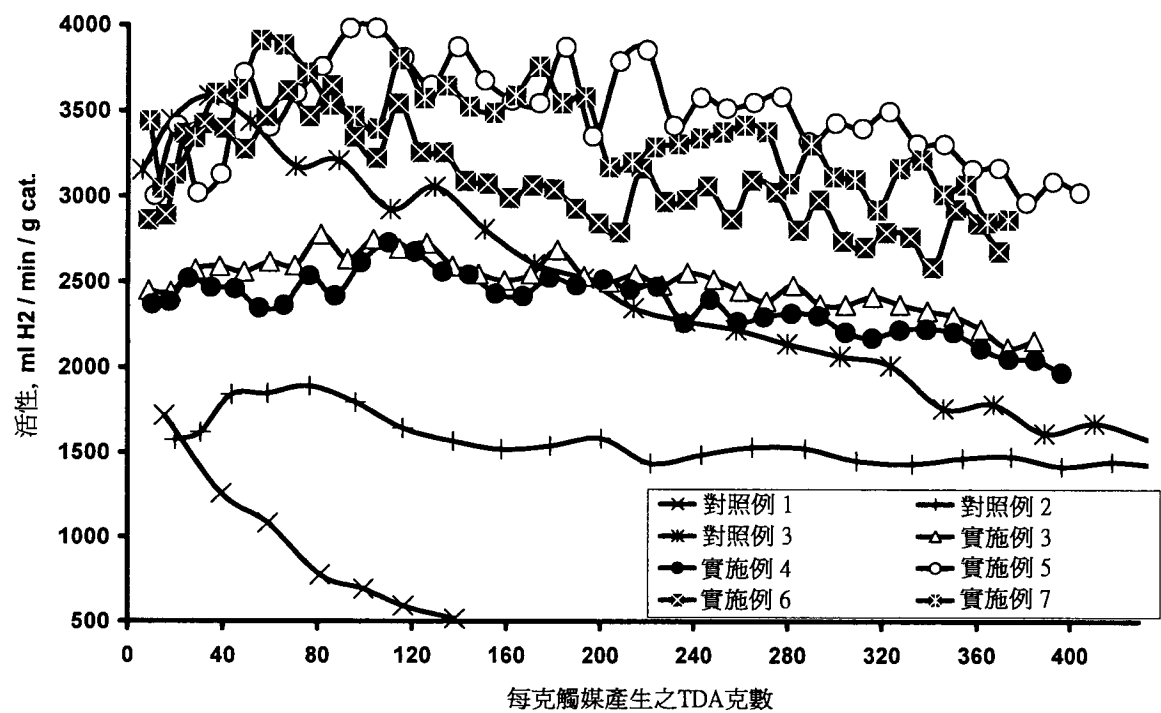


圖2



七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：第(1)圖

(二)、本代表圖之元件符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無