



專利申請案第 87119528 號

ROC Patent Appln. No. 87119528

中文說明書修正頁-附件(三)

Amended Pages of the Chinese Specification - Encl.(III)

(民國 91 年 1 月 10 日修正並送呈)

(Amended & Submitted on January 10, 2002)

申請日期	87. 11. 25
案 號	87119528
類 別	B01J 25/02, C07C 209/36

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書 480189

一、發明 名稱	中 文	製備阮來鎳觸媒之方法
	英 文	Process for the preparation of Raney nickel catalysts
二、發明 人	姓 名	1. 魏歌德 Gerhard Wegener 2. 韋依克 Eckart Waldau 3. 潘比瑞 Bernd Pennemann
	國 籍	1.-3. 均德國籍
三、申請人	住、居所	1. 德國麥特曼城哈迪街14號 Händelstr. 14, 40822 Mettmann, Germany 2. 德國杜塞夫城貝史街7號 Benrather SchloBufer 7, 40597 Düsseldorf, Germany 3. 德國科藍城渥夫街10號 Wolfskaul 10, 51061 Köln, Germany
	代 表 人 姓 名	德商拜耳廠股份有限公司 Bayer Aktiengesellschaft 德國 德國利佛可生城拜耳工業區 D 51368 D 51368 Leverkusen, Bayerwerk, Federal Republic of Germany 白羅夫 (Dr. Rolf Braun) 羅勞斯 (Dr. Klaus Reuter)

申請日期	
案號	
類別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書		
一、發明 名稱	中 文	
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	4. 邵普都 Bodo Temme 5. 韋漢斯 Hans Warlimont 6. 柯優塔 Uta Kühn
	國 籍	4-6. 均德國籍
	住、居所	4. 德國杜曼根城安溫街7號 Ahornweg 7, 41540 Dormagen, Germany 5. 德國迪瑞丹城史維街37號 Schevenstr. 37, 01326 Dresden, Germany 6. 德國波森伯城杜夫街60號 Dorfstr. 60, 01728 Possendorf-Börnchen, Germany
	姓 名 (名稱)	
三、申請人	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

裝
訂
線

IPC分類：

B6

，寄存號碼：

線

五、發明說明 (1)

本發明係有關一種具有改良使用壽命之阮來鎳觸媒，其製法及其於氫化有機化合物，特別是氫化芳族硝基化合物上之用途。

RaNi 作為芳族硝基化合物（如硝基苯、硝基甲苯、二硝基甲苯、氯化硝基芳族化合物等）之氫化觸媒之用途及其製備方法為屬已知，且經常被揭示（例如 R. Schröter, Angew. Chem. 1941, 54, 229, EP-A 0223035）。一種鋁和鎳及選擇之一種或多種其他亞族金屬之合金經常被用作製備 RaNi 觸媒之原料。合金係藉由例如原料金屬之熔化或活性研磨而獲得。RaNi 觸媒之活性、選擇性及安定性（特別是在高溫下），可藉將原料合金與其他金屬合金化予以改良。藉添加最多種之金屬至觸媒先質之 Al-Ni 熔體中以摻混觸媒為屬已知（DE-A 40 01 484, DE-A 35 37 247）。觸媒先質係藉 Al-Ni 熔體之微粒化或藉機械予以粉碎，而觸媒則藉由利用一種鹼將鋁由合金中部分或完全地瀝出而產生（DE-A 27 13 374）。由合金而來之觸媒的催化作用尤其與合金之定性及定量組成物、結構及合金基質有關，且因此與形成之結構及形成之觸媒基質有關。

芳族硝基化合物之氫化是一種經常以大工業規模進行之反應。RaNi 觸媒常被應用於此。觸媒之使用壽命、原料合金之結構與基質及固化速率為幾乎無關聯的。尤其是在 Al-Ni 加成金屬之三元系統中，大量的相可存在於原料合金中，其在形成之觸媒中顯示沒有或僅有低度的活性及高度觸媒消耗。所以不同觸媒批次之活性及使用壽命是難以

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明 (2)

再生的。

因此，本發明之目的在於提供具有改良使用壽命之 RaNi 觸媒，因而在芳族硝基化合物之氫化方面提供較低的觸媒消耗量。

現已發現，在氫化芳族硝基化合物之硝基方面，如果根據本發明使用非晶形合金、部分非晶形合金或藉快速固化所製備之細晶合金作為觸媒先質的話，令人驚訝地，RaNi 觸媒的使用壽命，與傳統使用之觸媒相比，將會增加。

因此，本發明乃提供一種可藉由下述方法獲得之 RaNi 觸媒，其中為將一種由 50 至 95 重量%之鋁、10 至 50 重量%之鎳及選擇地，0 至 20 重量%之鐵、0 至 15 重量%之鈷、鈷摻合金屬、鈮、鈮、鉭、鉬、鉬或鎂，及選擇地，其他形成玻璃之元素所組成之合金的熔體，以 $>10^4$ K/s 的冷卻速率快速固化，然後將快速固化之合金接受有機或無機鹼之處理。

藉由在所述冷卻速率下使金屬熔體驟冷，可獲得及凍結準安定相及在平衡狀態外之結構。基質的精細化，即較小的結晶大小，在 1-10 微米及以下（較佳 <2 微米）之範圍，可在根據本發明之觸媒中以此方式被建立。此處之快速固化應瞭解意表以 $>10^4$ K/s 的冷卻速率驟冷，然而非根據本發明之一般微粒化之冷卻速率為介於 10^2 和 10^3 K/s 之間。如果合金熔體之快速固化在 $>10^4$ K/s 下發生，可獲得非晶形合金或具有結晶及非晶形區域之合金（以下稱作部分非晶形）或完全細晶狀態。術語“非晶形”與金屬相（亦被歸

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明 (3)

類於金屬玻璃或超冷固態熔體)有關,乃描述缺乏結晶性。令人驚訝地,現已發現根據本發明所製備之 RaNi 觸媒,與由尚未被快速固化之合金所製備之觸媒相較,具有實質上更安定之使用壽命。

快速固化所需要之 10^4 至 10^7 K/s 之高度冷卻速率,可藉由例如驅使合金熔體至一旋轉冷卻輪上予以達成 (R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer, 材料科學與技術, 第 8 冊, 1996, 第 237 頁)。若相對為小之顆粒尺寸在微粒化中被建構,則類似高度之冷卻速率可藉由熔體合金之水中水 (water-in-water) 微粒化來獲得。此時,被建構之顆粒尺寸與所使用之裝置有相當大的關連,且可在專家所熟悉之系列試驗中容易地被測量。快速固化之合金亦可藉熔態萃取法來製備。

非晶形結構的形成另外可受到其他合金金屬之正面影響。稀土金屬 (較佳為鈾或鈾摻合金屬) 及 / 或選擇之亞族元素 (較佳為釩、鈮、鉭、鉻、鉬或鎂) 於根據本發明之觸媒中可被用作此種合金金屬。視情況,合金亦可包含其他形成玻璃之主族元素,較佳為硼、矽、碳及 / 或磷。

受快速固化影響之催化特性的改良可因合金之退火而破壞,因為平衡狀態在退火期間再度被形成。合金中非晶形相的含量可藉 X-射線繞射測定法及藉合金之研磨表面在光學顯微鏡下之金相檢查來偵測。(A. Molnar 等人, Adv. Catal., 1989, 36, 329)。

根據本發明以非晶形 / 部分非晶形或藉快速固化製備之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (4)

細晶合金為基礎之觸媒，其特徵在於有增進之使用壽命及低量副產物的形成，而且與習知觸媒相較，有更好之觸媒特性的再生性，因而降低了供大產業規模使用之觸媒需求。這對於藉由氫化二硝基甲苯或其他芳族硝基化合物之工業化製備 2,4- / 2,6 伸甲苯二胺方面是有利的，特別是對缺少外來溶劑之氫化方面。

本發明亦提供一種製備 RaNi 觸媒的方法，其中係將一種由 50 至 95 重量%之鋁、10 至 50 重量%之鎳及選擇地，0 至 20 重量%之鐵、0 至 15 重量%鈾、鈾摻合金屬、釩、鈮、鉭、鉻、鉬或鎂，及選擇地，其他形成玻璃之元素所組成之合金的熔體，以 $>10^4$ K/s 的冷卻速率快速固化，然後將快速固化之合金接受有機或無機鹼之處理而成。

根據本發明，包含 50 至 95 重量%之鋁、10 至 50 重量%之鎳、0 至 20 重量%之鐵及 0 至 15 重量%鈾、鈾摻合金屬、釩、鈮、鉭、鉻、鉬或鎂之合金，被用於製備由快速固化合金而來之觸媒或供製備作為觸媒先質之非晶形、部分非晶形或細晶合金。包含 60 至 90 重量%之鋁、15 至 40 重量%之鎳、0 至 10 重量%之鐵及 / 或其他過渡金屬和 0 至 10 重量%之鈾、鈾摻合金屬、釩、鈮、鉭、鉻、鉬或鎂之合金為較佳者。包含 70 至 85 重量%之鋁、15 至 30 重量%之鎳、0 至 6 重量%之鐵及 / 或其他過渡金屬和 0 至 10 重量%之鈾、鈾摻合金屬、釩、鈮、鉻、鉬或鎂之合金為特佳者。

此等合金可藉由例如感應熔煉對應重量比例之金屬來製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (5)

備。

上述之合金快速固化所需要之高度冷卻速率可藉由例如驅使合金熔體至一旋轉冷卻輪上或進入以相反方向旋轉之冷卻輪之間的間隙、藉熔體萃取法或藉水中水微粒化予以達成，顆粒大小與冷卻裝置為經選擇的。此種合金的微粒化可由 DE-A 40 01 484 中獲知，堅持所需要的冷卻速率為必要的。在冷卻輪上所獲得之帶(band)的厚度為介於 10 和 100 微米之間，較佳為介於 10 和 50 微米之間。冷卻輪較佳為由 Cu、Ag 或 Cu-和 Ag-為底合金所製成，但亦可由其他所需要之金屬材料予以製造。冷卻輥可藉周圍空氣、冷卻和凝結之氣體、或藉水和任何其他所需之冷卻媒質來冷卻。

RaNi 觸媒之釋除可藉由將快速固化合金（其視需要業經研磨），以有機或無機鹼（例如氫氧化鈉或氫氧化鉀、碳酸鈉或碳酸鉀，較佳為氫氧化鈉或氫氧化鉀）之水溶液，較佳在 50 至 100°C 之溫度下進行鹼處理而成。鹼之用量視合金中存在之鋁量而定。鹼係以化學量或以高於或低於相對於鋁之化學量來使用。鋁對鹼之用量比較佳為 1:1 至 1:10，特佳為 1:1.1 至 1:5。觸媒可藉由水溶液之部分或完全傾析或過濾予以分離，及藉添加洗滌液之反覆傾析或過濾予以水洗。水（去離子水、蒸餾水或飲用水）或氫氧化鈉或氫氧化鉀於水中之溶液被用作洗液。

可藉由從所述快速固化之非晶形、部分非晶形或細晶合金中濾出而製備之觸媒，包含殘量之 0 至 15 重量%之鋁、

五、發明說明 (6)

50 至 100 重量%之鎳、0 至 50 重量%之鐵及／或其他過渡金屬、及 0 至 30 重量%之鈾、鈾摻合金屬、鈳、鈮、鈹、鉻、鈾或鎂。由 0 至 10 重量%之鋁、60 至 100 重量%之鎳、0 至 30 重量%之鐵及／或其他過渡金屬、0 至 30 重量%之鈾、鈾摻合金屬、鈳、鈮、鈹、鉻、鈾或鎂所組成之觸媒較佳。由 0 至 10 重量%之鋁、70 至 100 重量%之鎳、0 至 20 重量%之鐵及／或其他過渡金屬、0 至 25 重量%之鈾、鈾摻合金屬、鈳、鈮、鈹、鉻、鈾或鎂所組成之合金特佳。

本發明亦提供所述觸媒供氫化有機化合物之用途，較佳為用於氫化芳族硝基化合物。

供此用途之適合的原料為任何所期望之芳族硝基化合物，如硝基苯、硝基甲苯之異構體及彼等之混合物、氯化硝基芳族化合物、二硝基苯及特別地，二硝基甲苯之異構體及彼等之混合物。硝基化合物較佳以本體（也就是不使用外來溶劑），在 120 至 250°C 之溫度（較佳為 140 至 200°C）、5 至 50 巴（較佳為 10 至 30 巴）之壓力下，於懸浮於反應基質中之觸媒的存在下進行氫化。反應基質係由產物、對應形成之水及氣相所組成。

視情況，溶劑，如醇（較佳為甲醇或 2-丙醇），亦可被添加至此反應之反應基質中。其他硝基化合物之氫化通常於溶劑中，例如於醇中（較佳為甲醇或 2-丙醇），在 5 至 200 巴之壓力下進行。

氫化可在傳統反應器中連續或不連續地進行。饋入反應

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明(7)

器中之硝基化合物的量相當於同時流出反應器之反應產物的量。

相較於由傳統製得之先質合金而來之觸媒，根據本發明之觸媒在使用壽命上之增進令人感到驚訝，且為不可預見的。所觀察到根據本發明之觸媒之使用壽命的增進，可由在缺少外來溶劑之情況下，減少技術級 2,4-/2,6-二硝基甲苯混合物的實例明顯地獲得證實。

實施例

合金之製備

實施例 1 Al80Ni20 之微粒化

將 160 公斤鋁及 40 公斤鎳於感應電爐中熔化，加熱至 1,300 °C，然後倒入加熱之陶瓷鑄造澆口。由中央底部排出之 15 毫米之金屬液流，藉經由集中排列之環狀噴嘴吹入之 6.2 巴壓縮空氣予以微粒化。將經微粒化之粉末收集於水桶中。分離粉末並於熱空氣流中乾燥。

實施例 2 Al80Ni20 之快速固化

將由 800 克鋁和 200 克鎳而來之預製合金在真空感應電爐內之氧化鋁坩堝中熔解，並倒入一銅製模型中。將大約 15 克之這些以棒狀形式被預熔之鑄塊倒入具有熔噴單元之熔合模頭的坩堝中。在約 2 分鐘的過程，大約 150°C 之過熱，預製合金會發生感應熔合。藉氬氣驅使熔體通過模頭至旋轉中之銅製冷卻輪，平均帶之厚度為 20 微米。

五、發明說明 (8)

實施例 3 Al80Ni17Fe3 之快速固化

由 800 克鋁、170 克鎳及 30 克鐵而來之快速固化合金之製備類似於實施例 2。

實施例 4 由實施例 3 而來之 Al80Ni17Fe3 之退火

將 200 克根據實施例 3 所製備之快速固化的 Al80Ni17Fe3 合金在氫氣及 600°C 下退火 1 小時。

實施例 5 及 6 部分非晶形及細晶之 Al79Ni17Fe3Ce1
之快速固化

由 790 克鋁、170 克鎳、30 克鐵及 10 克鈰而來之快速固化合金之製備類似於實施例 2。將由形成材料而來之每個鑄件（於各例中約 15 克）以 X 射線觀察。被偵測到有非晶形內容物之帶被放入（約 50%）部分非晶形批料中（實施例 5），而藉 X 射線未偵測到有非晶形內容物之帶則放入細晶批料中（實施例 6）。

觸媒的製備

將 782 克氫氧化鈉溶解於 3,129 克水中，將形成之氫氧化鈉溶液調整至 80°C 的溫度。在氫氣的保護下，將經研磨之粉狀原料合金添加至氫氧化鈉溶液中，使溫度維持在 $80 \pm 2^\circ\text{C}$ ，使起泡不致太劇烈。接著將反應混合物在 80°C 下攪拌 30 分鐘。之後，倒掉鹼性上清液，將殘餘物以 78 克氫氧化鈉溶於 313 克水中之溶液進行後處理 5 分鐘，並

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明 (9)

加以攪拌。此鹼亦被倒出，用水清洗觸媒至 pH 8 至 9。

觸媒係以水淤漿形式被定量地獲得。

DNT 之氫化

使用體積 160 毫升且配備有吹氣攪拌器、氫氣進料線、硝基化合物入口管及過量氫氣出口閥之壓熱器。反應混合物經由燒結玻璃離開反應器，其中含有觸媒。藉一外部加熱及冷卻循環來調節反應器中之溫度。在反應器內之冷卻螺管可確保反應混合物之額外冷卻。將包含 80% 2,4-二胺基甲苯和 20% 2,6-二胺基甲苯(TDA)之混合物與水以 TDA 對水之重量比 63:37 所成之混合物 180 克及 4 克觸媒先導入反應器中。然後將反應器之內容物置於氫氣之壓力下並加熱。在 180°C 之溫度及 26 巴之壓力下，以每小時將 109 克包含 80% 2,4-二胺基甲苯和 20% 2,6-二胺基甲苯(TDA)之混合物通入反應器中予以氫化直到觸媒用盡為止。將形成之氫化產物連續由反應器中移除並收集，以獲得純質的二胺基甲苯之異構混合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (10)

結果摘述

實施 例	合 金	結 構／ 製 備	TDA 產 率 之 理 論 %	使 用 壽 命 小 時
1	Al80Ni20	結 晶／ 水 中 通 氣 微 粒 化	97.1	18
2	Al80Ni20	細 晶／ 於 冷 卻 輥 上 之 快 速 固 化	98.0	115
3	Al80Ni17Fe3	細 晶／ 於 冷 卻 輥 上 之 快 速 固 化	97.6	128
4	Al80Ni17Fe3	粗 糙 結 晶／ 實 施 例 3 之 退 火	98.0	54
5	Al79Ni17Fe3Ce1	部 分 非 晶 形／ 於 冷 卻 輥 上 之 快 速 固 化	98.0	215
6	Al79Ni17Fe3Ce1	細 晶／ 由 實 施 例 5 而 來 之 分 級	97.8	94

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

四、中文發明摘要 (發明之名稱：製備阮來鎳觸媒之方法)

本發明描述一種阮來鎳觸媒，可藉由下述方法獲得，其中為使一種由 50 至 95 重量%之鋁、10 至 50 重量%之鎳、0 至 20 重量%之鐵、0 至 15 重量%之鈾、鈾摻合金屬、鈮、鈮、鉭、鉬、鉬或鎂，及選擇地，其他形成玻璃之元素所組成之合金的熔體，以 $>10^4$ K/s 的冷卻速率快速固化，然後將快速固化之合金接受有機或無機鹼之處理。

本發明進一步描述所述阮來鎳觸媒之製備方法及其於氫化有機化合物，特別是芳族硝基化合物之用途。

英文發明摘要 (發明之名稱：Process for the preparation of Raney nickel catalysts)

Raney nickel catalysts obtainable by a process in which the melt of an alloy comprising 50 to 95 wt.% aluminium, 10 to 50 wt.% nickel, 0 to 20 wt.% iron, 0 to 15 wt.% cerium, cerium mixed metal, vanadium, niobium, tantalum, chromium, molybdenum or manganese and, optionally, further glass-forming elements is allowed to solidify rapidly with a cooling rate of $>10^4$ K/s and the rapidly solidified alloy is then subjected to a treatment with organic or inorganic bases are described.

A process for the preparation of the Raney nickel catalysts mentioned and their use in the hydrogenation of organic compounds, in particular aromatic nitro compounds are furthermore described.

六、申請專利範圍

第 87119528 號專利申請案
ROC Patent Appln. No. 87119528
修正之申請專利範圍中文本 - 附件(一)
Amended Claims in Chinese - (Encl. I)
(91 年 1 月 (0) 日 送呈)
(Submitted on January (0), 2002)

1. 一種製備阮來鎳觸媒之方法，其特徵係在於驅使由 50 至 95 重量%之鋁、10 至 50 重量%之鎳、0 至 20 重量%之鐵、0 至 15 重量%之鈾、鈾摻合金屬、鈮、鈮、鈮、鉍、鉍或鎂所組成之合金的熔體至一旋轉冷卻輪或進入一以相反方向旋轉之冷卻輪間的間隙中，而以 $>10^4$ K/s 的冷卻速率冷卻之，復以有機或無機鹼處理該快速固化之合金。
2. 一種製備阮來鎳觸媒之方法，其特徵係在於以熔體萃取之方式，以 $>10^4$ K/s 的冷卻速率冷卻由 50 至 95 重量%之鋁、10 至 50 重量%之鎳、0 至 20 重量%之鐵、0 至 15 重量%之鈾、鈾摻合金屬、鈮、鈮、鈮、鉍、鉍或鎂所組成之合金的熔體，復以有機或無機鹼處理該快速固化之合金。
3. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中合金係更進一步含有形成玻璃之元素。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線