

公 告 本

申請日期	87 年 5 月 20 日
案 號	87107849
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

457128

發 明 專 利 說 明 書

一、 發明 名稱	中 文	固定床中經成形之金屬觸媒，製備彼之方法及彼之用途
	英 文	A shaped metal fixed-bed catalyst, a process for its preparation and its use
二、 發明 創作人	姓 名	(1) 喬治·索爾 Sauer, Jorg (2) 湯瑪斯·赫斯 Haas, Thomas (3) 布諾·凱勒 Keller, Bruno
	國 籍	(1) 德國 (2) 德國 (3) 德國
	住、居所	(1) 德國羅登比奇桑德林64號 Sudring 64, DE-63517 Rodenbach, Germany (2) 德國法蘭克福特賀德林路二十號 Holderlinstrasse 20, D-60316 Frankfurt, Germany (3) 德國威克漢凱尼赫爾5號 Kleine Hohl 5, DE-55263 Wackernheim, Germany
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 提古沙公司 Degussa Aktiengesellschaft
	國 籍	(1) 德國
	住、居所 (事務所)	(1) 德國法蘭克福 (緬因區) 魏斯佛羅恩路九號 Weissfrauenstrasse 9, D-60311 Frankfurt am Main Germany
	代 表 人 姓 名	(1) 武夫岡·摩克 Merk, Wolfgang 武夫剛·偉伯 Weber, Wolfgang

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

申請日期	87 年 5 月 20 日
案 號	87107849
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

~~新 型~~

一、 <u>發明 新型</u> 名稱	中 文	
	英 文	
二、 <u>發明 創作人</u>	姓 名	(4) 安德魯斯·佛洛恩德 Freund, Andreas (5) 溫納·伯克哈德特 Burkhardt, Werner (6) 戴特利奇·麥契爾琴 Michelchen, Dietrich
	國 籍	(4) 德國 (5) 德國 (6) 德國
住、居所		(4) 德國克林歐斯漢羅伯特寇奇路三號 Robert-Koch-Strasse 3, DE-63801 Kleinostheim, Germany
		(5) 德國巴奇塔李奇巴克街九號 Reichenbachstrasse 9, DE-63636 Brachtal, Germany
		(6) 德國爾蘭希吉斯威斯特史考爾路27A號 Geschwister-Scholl-Strasse 27a, DE-63526 Erlensee, Germany
三、申請人	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

裝 訂 線

申請日期	87年5月20日
案號	87107849
類別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

~~新 型~~

一、發明 名稱	中 文	
	英 文	
二、發明 人	姓 名	(7) 蒙尼卡·柏威勒 Berweiler, Monika
	國 籍	(7) 德國
	住、居所	(7) 德國緬恩朵·帝瑟勒街十號 Tilsiterstrasse 10, D-63477 Maintal, Germany
三、申請人	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

裝 訂 線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利, 申請日期: 案號: , 有 無主張優先權
 德國 1997年 5月 26日 197 21 897.0 有主張優先權

有關微生物已寄存於: , 寄存日期: , 寄存號碼:

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

本發明有關一種經成形雷氏金屬固定床觸媒，其包含至少一種製自觸媒金屬與一種可提取合金組份之觸媒合金，其中藉由完全或部分提取可提取合金組份，自表面開始活化該觸媒外層 0.1 至 2.0 mm 厚，其可選擇性包含促進劑。本發明亦有關藉由混合該觸媒合金粉末與高分子量聚合物，將該混合物製成成形物件，並藉由熱處理去除該聚合物，以低於 850 °C 溫度煅燒該經成形物件製備該觸媒之方法。本發明亦有關該觸媒對於氫化、脫氫及氫解反應之用途。

化學工程中經活化金屬觸媒已知為雷氏觸媒。其通常以粉末形式大量用於有機化合物之氫化反應。

此等粉末狀觸媒係由一種觸媒活性金屬合金製備，下文亦稱為觸媒金屬與另一種可溶於鹼之合金組份主要使用鎳、鈷、銅或鐵作為觸媒金屬。主要使用鋁作為可溶於鹼之合金組份，但是亦可使用其他組份，尤其是鋅與矽亦適用。

所謂雷氏合金係先根據雷氏方法細磨。然後，完全去除該鋁，或以鹼（諸如例如苛性鈉鹼溶液）部分提取。

此方法活化該金屬粉末。因鋁提取作用之故，該合金粉末之比表面積大，而且富含被吸收的氫。該經活化觸媒粉末係磷，而且貯存在水或有機溶劑中，或包在高沸點有機化合物中。粉末狀觸媒的缺點係其僅可用於分批方法，而且必須在催化反應之後藉由過濾該反應介質分離之，此係一種高成本方法。因此，已揭示許多製備經成形物件之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明()

方法，其於提取鋁之後活化金屬固定床觸媒。

U S 4, 826, 799 描述經活化雷氏金屬固定床觸媒之製備，其係混合觸媒金屬和鋁合金之粉末與一種有機聚合物，以及選擇性混合一種成形助劑，藉由擠壓或壓縮將該混合物成形為所需之成形物件，並於空氣中以高於 850 °C 溫度煅燒該成形物件。此舉使該成形物件因所添加之有機材料燒掉之故而具有孔狀結構，並形成 α -氧化鋁，其作為一種合金顆粒間之陶瓷粘合劑，並提供該成形物件所需之機械安定性。然後，提取煅燒期間未經氧化之殘留鋁，活化該成形物件。

此方法明確特徵之一係在合金顆粒間形成 α -氧化鋁作為一種陶瓷粘合劑。與 γ -氧化鋁及鋁大不相同的是， α -氧化鋁不溶於鹼，因此以苛性鈉鹼溶液活化該經成形物件期間其不會溶解。

根據 U S 4, 826, 799 製備之觸媒具有多種缺點。為形成 α -氧化鋁，該經成形物件必須以高於 950 °C 溫度煅燒。事實上，低於 850 °C 時不會形成 α -氧化鋁，而是形成可溶於鹼之 γ -氧化鋁。作為粘合劑之 α -氧化鋁係經催化鈍化，因此降低觸媒活性。煅燒期間，在該合金顆粒表面形成一種不溶於鹼之鈍化材料良好密封層或密封較差之密封層。因此，極難進行該合金之活化作用。在最終觸媒中，此層代表一種反應物分子之擴散障壁，其使活性損失更多。

此外，預期現在之觸媒易於再製並且再使用以保護環

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明(3)

境。然而，因不可溶陶瓷粘合劑之故，難以處理經陶瓷粘合之金屬固定床觸媒。

E P 0 6 4 8 5 3 4 A 1 描述一種經活化金屬固定床觸媒之製備，其不會產生 α -氧化鋁作為粘合劑。該觸媒係添加成形助劑與製孔劑，將至少一種觸媒合金之粉末與該純觸媒之粉末成形，然後在低於 850°C 溫度下煅燒。煅燒期間，該成形助劑與製孔劑會被燒掉。一起煅燒該合金粉末與金屬粉末，製得機械性安定且多孔之經成形物件。此等成形物件由觸媒合金顆粒組成，此等顆粒係由純觸媒金屬粉末粘合。其不包含任何催化鈍化陶瓷粘合劑。以苛性鈉鹼溶液提取出包含在觸媒合金內之鋁，活化該經成形物件之表層。

雖然此觸媒中作為粘合劑之純觸媒金屬對於觸媒催化活性亦具有特定功效，但是因此材料比表面積低之故，其功效可忽略。因此，以觸媒總重來看，該觸媒的催化活性低於不使用該觸媒金屬作為粘合劑之情況。

E P 0 6 4 8 5 3 4 A 1 建議使用純觸媒金屬粉末作為粘合劑，其顆粒大小小於合金粉末顆粒，以提高觸媒成形物件之強度。如此製得孔容積小且相當緻密之觸媒。E P 0 6 4 8 5 3 4 A 1 並未提及該觸媒之整體密度。然而，以此程序製備之固定床觸媒具有極高整體密度，約為 2 kg/l 。

用以製備金屬成形物件之熱塑性材料揭示於 D E 4 0 0 7 3 4 5 A 1。該材料包含 A) 一種可燒結

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

修正

年 月 日

補頁

五、發明說明(4)

之粉狀金屬或一種粉狀金屬合金，B) 一種 B 1) 聚氧化甲烯均聚物或其共聚物與 B 2) 均溶解於 B 1) 或分散於 B 1) 且平均顆粒大小小於 $1 \mu m$ 之混合物作為粘合劑與分散助劑。將此等材料成形製得成形物件。為去除該粘合，在一種含氣態酸氣氛下處理成形；後剛製得之成形物件。持續進行處理，直到至少 80% 聚氧化甲烯級份去除為止。然後將該製得之產物加熱至 250 至 500 $^{\circ}C$ ，完全去除仍存在之殘餘粘合劑。藉由燒結可以將無粘合劑產物轉化成金屬成形物件，即使其壁很厚，最終產物仍無裂化與孔。本發明目的係提出一種成形金屬固定床包，其整體密度低於先前技藝習知具有相同或較佳氫化活性之相當產物。

此目的可藉由一種經成形金屬固定床觸媒達成，該觸媒包含至少一種由觸媒金屬與一種可提取合金組份組成之觸媒合金，選擇性包含促進劑。該觸媒之特徵係其僅由觸媒合金組成，總孔容積為 0.1 至 0.6 ml/g ，而且可藉由完全或部分提取可提取合金組份，自 0.1 至 2.0 mm 厚外層之表面開始活化。

因此，與 EP 0 648 534 A1 之觸媒相較，該觸媒不包含任何活性較差之觸媒金屬作為粘合劑。此外，使用相同合金粉末時，其孔容積高於習知觸媒，此意指使用相同活化條件時經活化外層較厚。針對重量以及整體密度而言，此等差異係本發明觸媒之特定活性較高之故。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

第

訂



五、發明說明(5)

使用鎳、鈷、銅或鐵作為觸媒金屬為佳，使用鋁、鋅或矽作為可提取合金組份。習知雷氏合金中，該觸媒合金內觸媒金屬對於可提取合金組份之重量比率係介於30：70與70：30範圍內。

可以其他金屬添補本發明之觸媒以改良其催化活性。此等添補作用之目的係，例如改善特定反應中之選擇性。該添補金屬經常稱為促進劑。雷氏觸媒之添補與促進作用係描述於，例如USP 4,153,578、DE-AS 2101856、DE-OS 2100373及DE-AS 2053799。適用之促進劑係鉻、鐵、鈷、鉬、鈦及／或鉍以及來自鉑類之金屬。其便於添加作為觸媒合金中之合金組份。通常其於觸媒合金中之存在量高達15wt%。當添補鉍時，僅於活化該觸媒後進行該添補作用為宜。就此目的而言，於升溫下將該最終觸媒導入鉍酸鹽溶液，該觸媒會吸收特定量之鉍化合物。

根據本發明，藉由混合一種由催化活性觸媒金屬、選擇性之促進劑及一種可提取合金組份組成之合金粉末與一種高分子量聚合物，將該混合物成形製得剛製備之經成形物件，並以熱處理去除該聚合物，於低於850℃溫度煅燒該剛製備之經成形物件，並使用苛性鈉鹼溶液提取該可提取合金組份活化該製得之成形物件。一種聚氧化甲烯均聚物或共聚物模製化合物適於作為高分子量聚合物，其於介於100與300℃間之溫度熱處理會分解。下文中，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

架
訂

五、發明說明(6)

使用聚氧化甲烯(POM)一辭代替聚氧化甲烯均聚物或共聚物模製化合物。聚氧化甲烯及其製法為熟知本技藝者習知，而且描述於專業文獻中。

該聚氧化甲烯作為該剛製備之經成形物件之粘合劑與製孔劑。其與該觸媒合金直接混合。已顯示使用熔體容積指數MVI(根據DIN ISO 1133，於190℃負重2.16kg下測量)介於1與50範圍內，自5至13範圍為佳，自6至9範圍尤佳之聚氧化甲烯時，混合期間通常不需要另外的添加劑。該MVI流動指數表示用於本發明目的之聚氧化甲烯適當特徵。

因為其於與觸媒合金混合期間該熔融材料之粘度降低之故，已證實使用MVI低於一之POM沒有益處。因為在混合物中粘合性質差之故，無法使用MVI大於50之POM。

於180至250℃捏和粉末形式之觸媒合金與聚合物，製得可成形材料。所使用之合金粉末主要顆粒大小分佈於此期間實質上並無改變。因此，不必進行輾磨作用。此預處理之目的係製備隨後成形程序用之混合物。擠壓、錠化及壓縮作用可作為實例。擠壓該混合物為佳，製得直徑約1至8mm之擠壓物，並將其碎裂成約2至5mm長之小片。在擠壓實例中，該合金粉末與聚合物分別進料至該擠壓器中。在擠壓器中混合此二組份。

所使用之觸媒合金平均顆粒大小在30與120 μ m之間。顆粒直徑小於30 μ m會使經成形物件孔率過低，無法

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(7)

作為觸媒。若顆粒直徑大於 $120\ \mu\text{m}$ ，孔率太高，該經成形物件之強度降低。將用量相當於觸媒合金用量 5 至 100 wt % 之聚氧化甲烯添加於混合物中為佳。

對經成形程序製得之剛製備之經成形物件進行熱處理，使聚氧化甲烯實質上分解成甲醛，並將其排出該剛製備之經成形物件。當溫度高於大約 $100\ ^\circ\text{C}$ 時聚氧化甲烯開始分解。為避免氣態分解產物劇烈釋放導致該剛製備之經成形物件裂化，該經成形物件必須適當緩慢加溫。已證實每公斤聚氧化甲烯約為 6 至 10 克分解產物之分解速率是為適當。藉由適當方式調整溫度可設定此等分解速率。若該溫度保持在一固定值，分解速率會隨著分解作用進行而下降。為促使完全分解，建議在分解程序期間連續提高溫度，使整個分解過程期間之分解速率保持在一固定水準。然後，視所選定之分解速率而定，於 170 至 200 分鐘後終止分解過程。實驗顯示剛製得之經成形物件溫度必須自 $100\ ^\circ\text{C}$ 提高至約 $300\ ^\circ\text{C}$ 。

因此，剛製得之經成形物件最初相當迅速地加熱至約 $100\ ^\circ\text{C}$ 。然後以一種經控制方式將溫度提高至 $300\ ^\circ\text{C}$ ，其確使該聚氧化甲烯緩慢分解。若該剛製得之經成形物件過於迅速地加熱至 $300\ ^\circ\text{C}$ ，該聚氧化甲烯會突然分解，使得經成形物件毀壞。該分解過程既成後，在大約 100 至 140 分鐘期間將該剛製得之經成形物件溫度提高到 $800\ ^\circ\text{C}$ 為宜之煅燒溫度。然後於此溫度煅燒該剛製得之經成形物件 60 至 180 分鐘。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明(8)

該聚氧化甲烯的最佳分解溫度梯度可由熟知本技藝者做預先試驗而決定。進行此等作用時，必須考量最終觸媒之孔率亦可能受到特定程度之溫度梯度影響。事實上，因為該聚氧化甲烯分解之故，該剛製得之經成形物件變得有點膨脹。然而，如前文所述，不可使此程序完全毀壞該剛製得之經成形物件。不過，可以以預定方式使用，以調整最終觸媒經成形物件之孔率。

該聚氧化甲烯之分解作用可在空氣下進行。不過，如 D E 4 0 0 7 3 4 5 A 1 所述，為了支持該分解過程，其亦可於含酸之氣氛下進行。此處理期間適用之酸類係於所使用溫度下會揮發之無機或有機酸類。適用之酸類例如硝酸、甲酸或醋酸。

該剛製得之經成形物件之煨燒作用亦可於空氣下進行。該煨燒溫度限制在低於 8 5 0 °C 以下之值，確使所形成之氧化鋁僅以 γ -氧化鋁形式存在，其可於該經成形物件隨後之活化作用中溶解掉。

為進行活化作用，該經成形物件於冷卻後，有 8 0 °C 溫度下以濃度 2 0 w t % 溶液（以苛性鈉鹼溶液為佳）處理 1 2 0 分鐘。此舉會溶解出包含於該觸媒合金之可提取合金組份（通常為鋁）。該提取過程自該經成形物件表面向內進行。當該經成形物件之孔容積為 0 . 3 m l / g 時，使用上述苛性鈉鹼溶液之濃度值、溫度及處理期間活化之外層厚約 0 . 8 m m 。藉由在特定限制內變化上述參數，可改變該外層厚度。因此，上述提取參數並非固定值，

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (9)

其可由熟知本技藝者根據所欲之需求調整。該提取程序之後，以水清洗該經成形物件至其不含鹼，並於使用前貯存在水中。

上述方法可以製備完全由觸媒合金組成之經活化金屬固定床觸媒。與 E P 0 6 4 8 5 3 4 A 1 所述之觸媒相較，令人驚訝的是其不包含任何純觸媒金屬作為粘合劑，因此比容積活性較高。使用本發明方法亦可製造整體密度較 E P 0 6 4 8 5 3 4 A 1 觸媒低之觸媒。此現象於使用昂貴觸媒金屬（諸如鈷）之情況下特別有利。

本發明之觸媒可用於有機與無機基質之氫化、脫氫與氫解作用。使用本發明觸媒時，例如硝基化合物、亞胺類、腈類、C C 雙鍵與 C C 三鍵、芳環與雜芳環羰基化合物及環氧化物，以及 C O 與 C O₂ 可在此等氫化反應之習用條件下使用氫氫化之。此外，例如醇類可脫氫製得羧酸類。而胺基醇類可脫氫製得胺基羧酸類。

特佳之用途係直接用於自異佛爾酮腈製備異佛爾酮二胺 (I P D A)，第一階段中，以習知方式於存在酸亞胺化觸媒下使用鉍將異佛爾酮轉換成亞胺腈，此舉係氫化與胺化作用，第二階段中，於存在本發明觸媒下製得異佛爾酮二胺。第一階段係於 0 至 1 0 0 °C，存在或不存在溶劑下進行，存在一種低級醇為佳，例如根據 D E 專利申請案 1 9 6 2 7 2 6 5 . 3，於存在一種包含磺酸鹽類作為亞胺化觸媒之有機聚矽氧烷下進行。第二階段中，將得

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(10)

自亞胺化階段之反應混合物通過本發明觸媒，於3至10 Mpa之壓力使用沖淋床程序為佳，其中該反應溫度係80至150℃或是最初為10至90℃，然後高於90至150℃。由申請案DE 43 43 890 A1與DE 43 43 891可獲得此方法進一步細節。

實施例1

使用上述方法，以佔合金總重50wt%之鋁的鈷／鋁合金製備一種經活化鈷觸媒。該鈷之平均顆粒大小為60μm。

於室溫下製備一種由15wt%聚氧化甲烯共聚物與85wt%鈷／鋁合金組成之混合物，並於190℃溫度下之雙軸擠壓器(Werner and Pfleiderer; Extruder ZSK 30)中以10kg/h之質量流動率擠壓。該聚氧化甲烯共聚物包含2.7wt%之丁二醇甲醛作為共聚物(Ultraform® N2320)，其MVI(190℃，2.16kg)為6.7至8.5。

為分解該聚氧化甲烯，先於10分鐘內將爐中之剛製得經成形物件加熱至高達120℃。然後，於90分鐘內溫度自120℃連續提高至280℃進行分解作用。此時點之後，分解作用大部分完成。然後於125分鐘內將溫度提高至800℃。再於此溫度下煅燒該剛製得經成形物件140分鐘。

冷卻該經成形物件之後，於80℃溫度下以苛性鈉鹼

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(11)

溶液(20 wt%)活化該物件120分鐘。

該最終觸媒經成形物件之直徑為5 mm，長5 mm，經活化外層為0.8 mm厚。其斷裂強度為120 N(根據ASTM D 4179-82之徑向測量)。本發明製備之觸媒特徵係其整體密度比先前技藝低相當多，僅為1.2 kg/l，但是其用於催化應用時仍具有充分強度。

對照實例1

根據EP 0 648 534 A1製備一對照觸媒。此處使用實施例1之合金粉末，一種平均顆粒大小為20 μm之鈷粉末及平均顆粒大小為15 μm之蠟粉末(伸乙基雙硬脂醯醯胺)作為潤滑劑與製孔劑。

在一混合器中，藉由添加水小心均勻混合該合金粉末與佔該合金粉末15 wt%之鈷粉末，中間乾燥後，與佔該合金粉末2.5 wt%之蠟粉末混合。將以此方式製得之材料壓成直徑5 mm厚度5 mm之錠狀。然後，如實施例1所述煅燒並活化該錠。最終觸媒之活性外層為0.3 mm厚，整體密度為2.2 kg/l。

應用實例

試驗根據實施例1製備之觸媒(C1)、根據對照實例1製備之對照觸媒(CC1)及一種市售載有鈷觸媒(位於矽載體上之鈷)(CC2)於以兩階段方法自3-氰

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(12)

基-3,5,5-三甲基環己酮(異佛爾酮腈 I P N)製備3-胺基甲基-3,5,5-三甲基環己胺(異佛爾酮二胺 I P D A)期間之催化活性。該方法詳述於 D E

195 40 191 C1。所使用之觸媒性質詳列於表1。第一步驟中,於存在亞胺化觸媒下使用氨並添加甲醇將至少部分異佛爾酮腈轉換成3-氨基-3,5,5-三甲基環己酮(異佛爾酮腈 I P N)製備3-胺基甲基-3,5,5-三甲基環己基亞胺,第二步驟中,將製得物在表1所列之鈷固定床觸媒上,於100℃溫度6 M p a 壓力下使用氫氫化與胺化。

於與 D E 195 40 191 C1所述不同之分離反應器中進行 I P D A 每個製備步驟。然而,此二反應器係依序連接。藉由分離油加熱系統保持固定溫度。

第一反應管之內徑為20 mm,長250 mm,其中裝有30 ml含磺酸鹽之有機聚矽氧烷(顆粒大小為0.4至1.4 mm;整體密度為525 g/l)作為亞胺化觸媒(見 D E 專利申請案196 27 265.3)。

該氫化反應器之內徑為17 mm,長350 mm,每次試驗期間裝有150 ml試驗用之特定觸媒。

將第一反應器內之溫度調整至35℃,第二反應器之溫度調整為100℃。兩個反應器之壓力均為6 M p a。

以80 ml/h之質量流動率,經由下方之第一反應管泵唧 I P N (15 wt%)、氨(30 wt%)與甲醇

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(13)

(55 wt%) 之原料溶液；以此方式由第一反應自送至第二反應自時製得經亞胺化之反應混合物。氫以 36 l/h 之容積流動率自上方進入第二反應管，因此該反應器可以沖淋床反應器方式操作。將產物液體收集在第二反應器下方之沉降器內。

使用氣體層析術對製得之產物混合物進行 IPDA 與相對副產物試驗。試驗結果示於表 2。

表 1：觸媒性質

	C1	CC1	CC2
大小	5Ø x 5	5Ø x 5	4.5Ø x 5
鈷 [wt%]	72	81	45
鋁 [wt%]	28	19	n.d.
整體密度 [kg/l]	1.2	2.2	0.74
孔容積 [cm ³ /g]	0.3	0.05	0.3
外層厚度 [mm]	0.8	0.3	n.d.
斷裂強度 [N]	120	300	80

n.d.：未測量

表 2：IPDA 之製備結果

	C1	CC1	CC2
IPDA 產率	89.7	89.1	84.3
產物純度 (% IPDA)	99.9	99.75	99.85

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(14)

由表 2 所得結果可歸納出使用之觸媒體積相等時，使用本發明觸媒可獲得較高標的產物產率。同時，所形成之不必要副產物較少，於乳化蒸餾作用後可大幅改善純度。因整體密度較低之故，與 E P 0 6 4 8 5 3 4 A 1 製得之觸媒 C C 1 相較，該觸媒原材料之成本大幅下降。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱： 固定床中經成形之金屬觸媒，製備)
彼之方法及彼之用途

本發明有關一種經成形金屬觸媒，其包含至少一種由觸媒金屬與可提取合金組份組成之觸媒合金，其中藉由完全或部分提取可提取合金組份，自表面開始活化該觸媒外層0.1至2.0 mm厚。該觸媒亦可包含促進劑。與習知觸媒相較之下，該觸媒特徵係其僅由觸媒合金組成，而且總孔容積為0.1至0.6 ml/g。該觸媒係用於氫化、脫氫及氫解反應。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要(發明之名稱：)

A shaped metal fixed-bed catalyst, a process for its preparation and its use

The invention relates to a shaped metal fixed-bed catalyst which contains at least one catalyst alloy consisting of a catalyst metal and an extractable alloying component, wherein the catalyst is activated in an outer layer with a thickness of 0.1 to 2.0 mm starting from the surface by complete or partial extraction of the extractable alloying component. The catalyst may also contain promoters. The catalyst is characterised as compared with known catalysts in that it consists exclusively of the catalyst alloy(s) and has a total pore volume of 0.1 to 0.6 ml/g. The catalyst is used for hydrogenation, dehydrogenation and hydrogenolysis reactions.

訂

線

六、申請專利範圍

附件 10 第 8 7 1 0 7 8 4 9 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 9 0 年 2 月修正

1. 一種經成形金屬固定床觸媒，其包含至少一種由觸媒金屬與可提取合金組份組成之觸媒合金及選擇性之促進劑，其特徵係該觸媒僅由觸媒合金組成，總孔容積為 0.1 至 0.6 ml / g，藉由完全或部分提取可提取合金組份，自表面開始活化該觸媒外層 0.1 至 2.0 mm 厚，其中該觸媒金屬係選自鎳、鈷、銅及鐵，而該可提取之合金組份係選自鋁、鋅及矽，該觸媒金屬對於可提取合金組份之重量比率係 30 : 70 至 70 : 30。

2. 如申請專利範圍第 1 項之經成形金屬固定床觸媒，其中其另外摻雜佔觸媒合金重量 15 wt % 之元素銻、鐵、鈷、鉍、鉬及 / 或鈦作為促進劑。

3. 一種製備如申請專利範圍第 1 或 2 項經成形金屬固定床觸媒之方法，其係混合至少一種由觸媒金屬，選擇性促進劑與一種可提取合金組份組成之合金粉末與一種高分子量聚合物，將該混合物成形製得剛製備之經成形物件，並以熱處理去除該聚合物，於低於 850 °C 溫度煅燒該剛製備之經成形物件，並使用一種鹼性溶液提取該可提取合金組份活化該製得之成形物件，其特徵係使用熔體容積指數 M V I (根據 D I N I S O 1 1 3 3，於 190 °C 負重 2.16 kg 下測量) 介於 1 與 50 範圍內之聚氧化甲烯均聚物或共聚物作為該高分子量聚合物，其係於介

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

於 100 與 300 °C 溫度之熱處理下分解。

4. 如申請專利範圍第 3 項之方法，其中該聚氧化甲烯均聚物或共聚物之熔體容積指數 M V I 介於 5 至 13 之範圍。

5. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中該聚氧化甲烯均聚物或共聚物之熔體容積指數 M V I 介於 6 至 9 之範圍。

6. 如申請專利範圍第 3 項之方法，其中該觸媒合金之平均顆粒大小為 30 至 120 μm ，且係加入用量佔混合物中觸媒合金用量 5 至 100 wt % 之聚氧化甲烯中。

7. 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中該高分子量聚合物在介於 100 與 300 °C 間之溫度下於酸性介質之作用下分解，其中藉由控制加熱速率及 / 或該酸性介質之添加速率而將分解速率設定在每分鐘每公斤聚氧化甲烯為 6 至 10 克甲醛之固定速率。

8. 如申請專利範圍第 1 項之經成形金屬固定床觸媒，其適於進行氫化、胺化氫化、脫氫與氫解反應。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線