(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.[7]
B01J 25/02

(45) 공고일자 2005년11월29일
(11) 등록번호 10-0531703
(24) 등록일자 2005년11월22일

(21) 출원번호 10-2000-7006006
(22) 출원일자 2000년06월02일
번역문 제출일자 2000년06월02일
(86) 국제출원번호 PCT/EP1998/007457
국제출원일자 1998년11월20일
(65) 공개번호 10-2001-0032717
(43) 공개일자 2001년04월25일
(87) 국제공개번호 WO 1999/28028
국제공개일자 1999년06월10일

(81) 지정국

국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바르바도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬랜드, 일본, 케냐, 키르키즈스탐, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크맨, 터어키, 트리니아드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투칼, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 가나, 감비아, 짐바브웨, 인도네시아, 세르비아 앤 몬테네그로, 시에라리온, 크로아티아, 그라나다,

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 가나, 감비아, 짐바브웨,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르키즈스탐, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크맨,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디브와르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기니 비사우,

(30) 우선권주장 19753501.1 1997년12월03일 독일(DE)

(73) 특허권자
바이엘 악티엔게젤샤프트
독일 데-51368 레버쿠센

(72) 발명자
베게너,게르하트
독일데-40822메트만핸델스트라쎄14

발다우,엑카르트
독일데-40597뒤쎌도르프벤라터쉴로쑤퍼7

펜네만,베른트
독일데-51061쾰른볼프스카울10

템메,보도

독일데-41540도르마겐아호른베크7

발리몬트,한스
독일데-01326드레스덴쉐벤스트라쎄37

퀸,우타
독일데-01728포쎈도르프-뵈른헨도르프스트라쎄60

(74) 대리인 주성민
김영

심사관 : 이재석

(54) 라니 니켈 촉매, 그의 제조 방법 및 그의 유기 화합물의 수소화 반응에서의 용도

요약

본 발명은 50 내지 90 중량%의 알루미늄, 10 내지 50 중량%의 니켈, 0 내지 20 중량%의 철, 0 내지 15 중량%의 세륨, 세륨 혼합 금속, 바나듐, 니오븀, 탄탈륨, 크롬, 몰리브데늄 또는 망간, 및 임의로 추가 유리 형성 원소를 포함하는 합금 용융물을 $>10^4$ K/s의 냉각 속도로 급속히 고화시킨 후, 급속하게 고화된 합금을 유기 또는 무기 염기로 처리하는 방법에 의해 얻어진 라니 니켈 촉매에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 라니 니켈 촉매의 제조 방법, 및 유기 화합물, 특히 방향족 니트로 화합물의 수소화 반응에 사용하는 그의 용도에 관한 것이다.

색인어

라니 니켈 촉매, 방향족 니트로 화합물, 수-중-수 분무, 용융 추출.

명세서

기술분야

본 발명은 개선된 사용 수명을 갖는 라니 니켈 촉매, 그의 제조 방법, 및 유기 화합물의 수소화 반응, 특히 방향족 니트로 화합물의 수소화 반응에서의 그의 용도에 관한 것이다.

방향족 니트로 화합물, 예를 들어, 니트로벤젠, 니트로톨루엔, 디니트로톨루엔, 염소화 니트로 방향족 화합물 등을 위한 수소화 반응 촉매로서의 RaNi의 제조 및 용도가 공지되어 있고 자주 기재되어 왔다(예를 들어, 문헌(R. Schroeter, Angew. Chem. 1941, 54, 229, EP-A 0223035)). 니켈과 알루미늄, 및 임의로는 1종 이상의 추가 아족 금속의 합금이 RaNi 촉매의 제조를 위한 출발 물질로서 통상 사용된다. 예를 들어, 합금은 출발 금속의 융합 또는 반응성 분쇄에 의해 얻어진다. RaNi 촉매는 특히 승온에서의 활성, 선택성 및 안정성은 기타 금속과 출발 합금을 합금하여 개질될 수 있다. 촉매 전구체의 Al-Ni 용융물에 매우 다양한 금속을 가하여 촉매를 도핑하는 것은 공지되어 있다(DE-A 40 01 484, DE-A 35 37 247). 촉매 전구체는 Al-Ni 금속 용융물을 분무하여 미립화하거나 기계적으로 분쇄하고, 염기를 사용하여 합금으로부터 알루미늄을 부분적으로 또는 완전히 리칭(leaching)하여 촉매를 유리시킨다(DE-A 27 13 374). 합금으로부터 기원하는 촉매의 촉매 작용은, 특히, 합금의 정성적 및 정량적 조성, 합금의 구조 및 매트릭스, 따라서 촉매의 생성된 구조 및 매트릭스에 따라 달라진다.

방향족 니트로 화합물의 수소화 반응은 종종 대량의 산업적 규모로 수행되는 반응이다. RaNi 촉매는 자주 이 용도로 사용된다. 촉매 사용 수명, 출발 합금의 구조 및 매트릭스, 및 고화 속도는 거의 상관 관계가 없다. 특히, Al-Ni-추가 금속의 삼원 시스템에서, 많은 상들이 출발 합금에 존재할 수 있고, 이는 생성된 촉매에 있어 활성이 전혀 없거나 단지 낮으며 촉매 소비율이 높다는 것을 나타낸다. 따라서, 상이한 촉매 배치(batch)의 활성 및 사용 수명은 재생하기가 어렵다.

따라서, 본 발명의 목적은 개선된 사용 수명을 나타내며, 따라서 방향족 니트로 화합물의 수소화 반응에 있어 낮은 촉매 소비율을 나타내는 RaNi 촉매를 제공하는 것이다.

본 발명에 따라, 급속한 고화에 의해 제조된 무정형, 부분 무정형 또는 미세 결정성 합금이 촉매용 전구체로서 사용되는 경우, 방향족 니트로 화합물의 니트로 기의 수소화 반응에 있어 RaNi 촉매의 사용 수명이 통상적으로 사용되는 촉매에 비해 놀랍게 증가한다는 것이 밝혀졌다.

따라서, 본 발명은 50 내지 90 중량%의 알루미늄, 10 내지 50 중량%의 니켈 및 임의로 0 내지 20 중량%의 철, 0 내지 15 중량%의 세륨, 세륨 혼합 금속, 바나듐, 니오븀, 탄탈륨, 크롬, 몰리브데늄 또는 망간, 및 임의로 추가 유리-형성 원소를 포함하는 합금 용융물을 10^4 K/s 초과의 냉각 속도로 급속히 고화시킨 후, 급속하게 고화된 합금을 유기 또는 무기 염기로 처리하는 방법에 의해 얻어진 RaNi 촉매를 제공한다.

금속 용융물을 상기 냉각 속도로 켄칭시킴으로써, 평형 상태를 벗어난 준안정 상 및 구조가 얻어질 수 있고, 동결될 수 있다. 매트릭스의 정련, 즉, 1 내지 10 ㎛ 이하, 바람직하게는 2 ㎛ 미만의 보다 작은 미결정 크기가 본 발명에 따른 촉매에 있어 상기 방식으로 이루어진다. 여기서, 급속 고화는 10^4 K/s 이상의 냉각 속도로 켄칭시키는 것을 의미하는 반면, 본 발명에 따르지 않는 정상적인 분무를 사용한 냉각 속도는 10^2 내지 10^3 K/s이다. 합금 용융물의 급속한 고화가 10^4 K/s 초과에서 일어나는 경우, 무정형 합금, 결정 영역과 무정형 영역을 갖는 합금(이하 부분적 무정형이라 부름) 또는 완전 미세 결정 상태의 합금이 얻어진다. 금속성 유리 또는 과냉각된 고체 용융물로서 분류되기도 하는 금속 상과 관련되는 무정형이라는 용어는 결정성이 없음을 나타낸다. 놀랍게도, 본 발명에 따라 제조된 RaNi 촉매는 급속히 고화되지 않은 합금으로부터의 촉매보다 실질적으로 안정한 사용 수명을 갖는 것이 밝혀졌다.

급속 고화에 필요한 10^4 내지 10^7 K/s의 높은 냉각 속도는, 예를 들어, 합금 용융물을 회전 냉각 휠상으로 강제로 밀어냄으로써 달성될 수 있다(R.W.Cahn, P.Haasen, E.J. Kramer, Materials Science and Technology vol. 8, 1996, p.237). 유사하게 높은 냉각 속도는, 상응하게 작은 입자 크기가 분무로 이루어지는 경우 용융 합금을 수-중-수 분무함으로써 달성될 수 있다. 여기서, 달성되는 입자 크기는 사용되는 분무 장치에 따라 크게 달라지며, 전문가에 익숙한 일련의 실험으로 용이하게 결정될 수 있다. 급속하게 고화되는 합금은 또한 용융 추출 공정에 의해 제조될 수 있다.

이외에, 무정형 구조의 형성에 추가 합금화 금속이 긍정적으로 영향을 줄 수 있다. 희토류 금속, 바람직하게는 세륨 또는 세륨 혼합 금속, 및(또는) 선택되는 아족 원소, 바람직하게는 바나듐, 니오븀, 탄탈륨, 크롬, 몰리브데늄 또는 망간이 본 발명에 따른 촉매에서 상기 합금화 금속으로서 사용된다. 임의로는, 합금은 또한 유리 형성 주족 원소, 바람직하게는 붕소, 규소, 탄소 및(또는) 인을 추가로 포함할 수 있다.

급속 고화에 의한 촉매 특성의 개선은 평형 상태가 열처리동안 다시 이루어지기 때문에 합금을 열처리함으로써 파괴된다. 합금에서 무정형 상의 함량은 X-선 회절계 및 광학 현미경하에 합금 연마 표면을 금속조직(metallographic) 검사함으로써 측정될 수 있다(A. Molnar et al., Adv. Catal., 1989, 36, 329).

급속 고화에 의해 제조된 무정형/부분 무정형 또는 미세 결정성 합금을 기재로 하는 본 발명에 따른 촉매는 사용 수명의 증가 및 부산물의 적은 형성, 및 통상의 촉매와 비교하여 촉매 특성의 우수한 재현성을 특징으로 한다. 그 결과, 대량의 산업적 규모로 사용하기 위한 촉매 요구 사항이 감소된다. 이는, 예를 들어, 디니트로톨루엔 또는 기타 방향족 니트로 화합물의 수소화 반응에 의한 2,4-/2,6-톨릴렌디아민의 산업적 제조에서 특히 외래 용매의 부재하에 수소화 반응에 있어 유리하게 입증된다.

또한, 본 발명은 50 내지 90 중량%의 알루미늄, 10 내지 50 중량%의 니켈, 0 내지 20 중량%의 철, 0 내지 15 중량%의 세륨, 세륨 혼합 금속, 바나듐, 니오븀, 탄탈륨, 크롬, 몰리브데늄 또는 망간, 및 임의로 추가 유리-형성 원소를 포함하는 합금 용융물을 10^4 K/s 초과의 냉각 속도로 냉각시킨 후, 급속하게 고화된 합금을 유기 또는 무기 염기로 처리하는, RaNi 촉매의 제조 방법을 제공한다.

50 내지 90 중량%의 알루미늄, 10 내지 50 중량%의 니켈, 0 내지 20 중량%의 철 및 0 내지 15 중량%의 세륨, 세륨 혼합 금속, 바나듐, 니오븀, 탄탈륨, 크롬, 몰리브데늄 또는 망간을 포함하는 합금이 급속히 고화된 합금으로부터 본 발명에 따른 촉매의 제조, 또는 촉매 전구체로서 무정형, 부분 무정형 또는 미세 결정성 합금의 제조에 사용된다. 60 내지 85 중량%의 알루미늄, 15 내지 40 중량%의 니켈, 0 내지 10 중량%의 철 및(또는) 기타 전이 금속, 및 0 내지 10 중량%의 세륨, 세

륨 혼합 금속, 바나듐, 니오븀, 탄탈륨, 크롬, 몰리브데늄 또는 망간을 포함하는 합금이 바람직하다. 특히, 70 내지 85 중량%의 알루미늄, 15 내지 30 중량%의 니켈, 0 내지 6 중량%의 철 및(또는) 기타 전이 금속, 및 0 내지 10 중량%의 세륨, 세륨 혼합 금속, 바나듐, 니오븀, 탄탈륨, 크롬, 몰리브데늄 또는 망간을 포함하는 합금이 바람직하다.

이들 합금은, 예를 들어, 상응하는 중량비로 금속을 유도 용융 제련하여 제조될 수 있다.

상기 기재된 합금의 급속 고화에 필요한 고 냉각 속도는, 예를 들어, 선택된 입자 크기 및 선택된 냉각 파라미터를 사용하여 합금 용융물을 회전 냉각 휠상으로 또는 반대 방향으로 회전하는 2개의 냉각 휠 사이의 틈새로 강제로 밀어내거나, 용융 추출 공정 또는 수-중-수 분무에 의해 달성될 수 있다. 그러한 합금의 분무는, 예를 들어, DE-A 40 01 484에 공지되어 있고, 목적하는 냉각 속도에 고정시키는 것이 필요하다. 냉각 휠상에 얻어진 밴드의 두께는 10 내지 100 ㎛, 바람직하게는 10 내지 50 ㎛이다. 냉각 휠은 바람직하게는 Cu, Ag 또는 Cu- 및 Ag-기재 합금으로 제조되나, 또한 임의의 기타 목적하는 금속 재료로부터 제조될 수 있다. 냉각 롤은 주변 공기, 냉각 및 응축된 기체, 또는 물 또는 임의의 기타 목적하는 냉각 매체로 냉각될 수 있다.

RaNi 촉매의 유리는 임의로 분쇄된 급속 고화된 합금을 유기 또는 무기 염기 수용액, 예를 들어, 수산화나트륨 또는 수산화칼륨, 탄산나트륨 또는 탄산칼륨, 바람직하게는 수산화나트륨 또는 수산화칼륨을 사용하여 바람직하게는 50 내지 100℃의 온도에서 알칼리 처리하여 수행된다. 염기의 양은 합금내 존재하는 알루미늄 양에 따라 달라진다. 염기는 알루미늄에 대한 화학양론적 양, 또는 그 이상 또는 그 이하로 사용될 수 있다. 알루미늄 대 염기 양의 비는 1:1 내지 1:10이 바람직하고, 1:1.1 내지 1:5가 특히 바람직하다. 촉매는 수용액을 부분 또는 완전 디캔팅 또는 여과에 의해 단리될 수 있고, 가한 세척 용액을 반복 디캔팅 또는 여과하여 세척될 수 있다. 물(탈이온수, 증류수 또는 음료수) 또는 물중 수산화나트륨 또는 수산화칼륨 용액이 세척 용액으로서 사용된다.

상기 기재된 급속 고화된 무정형, 부분 무정형 또는 미세 결정성 합금으로부터 리칭 제거하여 제조될 수 있는 촉매는 0 내지 15 중량%의 알루미늄, 50 내지 100 중량%의 니켈, 0 내지 50 중량%의 철 및(또는) 기타 전이 금속, 및 0 내지 30 중량%의 세륨, 세륨 혼합 금속, 바나듐, 니오븀, 탄탈륨, 크롬, 몰리브데늄 또는 망간을 잔류량 포함한다. 촉매는 0 내지 10 중량%의 알루미늄, 60 내지 100 중량%의 니켈, 0 내지 30 중량%의 철 및(또는) 기타 전이 금속, 및 0 내지 30 중량%의 세륨, 세륨 혼합 금속, 바나듐, 니오븀, 탄탈륨, 크롬, 몰리브데늄 또는 망간이 바람직하다. 특히, 0 내지 10 중량%의 알루미늄, 75 내지 100 중량%의 니켈, 0 내지 20 중량%의 철 및(또는) 기타 전이 금속, 및 0 내지 25 중량%의 세륨, 세륨 혼합 금속, 바나듐, 니오븀, 탄탈륨, 크롬, 몰리브데늄 또는 망간이 바람직하다.

또한, 본 발명은 유기 화합물의 수소화 반응, 바람직하게는 방향족 니트로 화합물의 수소화 반응을 위한 상기 촉매의 용도를 제공한다.

이를 위한 적합한 출발 물질은 임의의 목적하는 방향족 니트로 화합물, 예를 들어, 니트로벤젠, 니트로톨루엔의 이성체 및 그의 혼합물, 염소화 니트로 방향족, 디니트로나프탈렌 및 특히 디니트로톨루엔의 이성체 및 그의 혼합물이다. 니트로 화합물은 바람직하게는 외래 용매를 사용하지 않으며 반응 매체중에 현탁되는 촉매의 존재하에 120 내지 250℃, 바람직하게는 140 내지 200℃의 온도, 5 내지 50 bar, 바람직하게는 10 내지 30 bar의 압력하에 벌크 상태에서 수소화된다. 반응 매체는 생성물, 상응하게 형성되는 물 및 기상으로 이루어져 있다.

또한, 임의로는, 알코올, 바람직하게는 메탄올 또는 2-프로판올과 같은 용매가 상기 반응을 위해 반응 매체에 가해질 수 있다. 기타 니트로 화합물의 수소화 반응은 5 내지 200 bar의 압력하에 알코올, 바람직하게는 메탄올 또는 2-프로판올과 같은 용매중에서 종종 수행된다.

수소화 반응은 통상의 반응기에서 연속 또는 불연속으로 수행될 수 있다. 여기서, 반응기에 공급되는 니트로 화합물의 양은 동시에 반응기로부터 나오는 반응 생성물의 양에 상응한다.

통상적으로 제조된 전구체 합금으로부터의 촉매와 비교하여 본 발명에 따른 촉매의 사용 수명 증가는 놀라운 것이며 생각지 않은 것이다. 본 발명에 따른 촉매 사용 수명에서 관찰되는 증가는 기술 등급 2,4/2,6-디니트로톨루엔 혼합물을 외래 용매의 부재하에 환원시키는 실시예를 통해 명확히 입증될 수 있다.

실시예

합금의 제조

실시예 1 분무에 의한 Al80Ni20

알루미늄 160 kg 및 니켈 40 kg을 유도 전기로에 용융시키고, 1300℃로 가열한 후, 가열 세라믹 주조 입구에 부었다. 동심원으로 배열된 환상 노즐을 통해 불어 들어오는 6.2 bar의 압축된 공기를 사용하여 중심 바닥 배출물로부터 나오는 직경 15 mm의 금속 액체 스트림을 분무하였다. 분무된 분말을 물탱크에 모았다. 분말을 단리시키고, 고온의 공기 스트림중에 건조시켰다.

실시예 2 급속 고화에 의한 Al80Ni20

예비 합금을 진공 유도 전기로의 산화알루미늄 도가니중 알루미늄 800 g 및 니켈 200 g으로부터 용융 제련하고, 구리 금형에 부었다. 막대 형태로 예비 용융된 이들 잉곳(ingot) 약 15 g을 용융 방사 장치의 융합 다이가 있는 도가니에 도입하였다. 예비 합금의 유도 융합이 약 150℃의 과열과 함께 약 2분 동안 일어났다. 용융물을 아르곤에 의해 다이를 통해 회전하는 구리 냉각 휠상으로 강제로 밀어내어 평균 밴드 두께 20 ㎛을 얻었다.

실시예 3 급속 고화에 의한 Al80Ni17Fe3

급속 고화된 합금을 알루미늄 800 g, 니켈 170 g 및 철 30 g으로부터 실시예 2와 유사하게 제조하였다.

실시예 4 실시예 3으로부터의 Al80Ni17Fe3의 열처리

실시예 3에 따라 제조된 급속히 고화된 Al80Ni17Fe3 합금 200 g을 아르곤하에 600℃에서 1시간 동안 열처리하였다.

실시예 5 및 6 급속 고화에 의한 부분 무정형 및 미세 결정성 Al79Ni17Fe3Ce1

급속 고화된 합금을 알루미늄 790 g, 니켈 170 g, 철 30 g 및 세륨 10 g으로부터 실시예 2와 유사하게 제조하였다. 생성된 재료로부터 주조된 각각(각 경우에 약 15 g)을 X-선을 사용하여 조사하였다. 무정형 함량이 검출된 밴드는 부분 무정형 배치(실시예 5)에 (약 50%) 포함되고, 무정형 함량이 X-선에 의해 검출될 수 없는 밴드는 미세 결정성 배치(실시예 6)에 포함되었다.

촉매의 제조

수산화나트륨 782 g을 물 3129 g중에 용해시키고, 생성된 수산화나트륨 용액의 온도를 80℃로 조절하였다. 질소 블랭킷하에, 미분쇄된 출발 합금 200 g을 수산화나트륨 용액에 가하여 온도를 80±2℃에서 유지하고 발포가 너무 심하지 않도록 하였다. 이어서, 반응 혼합물을 80℃에서 30분 동안 교반하였다. 그 후, 교반하면서 상청액 알칼리를 디캔팅하여 제거하고, 잔사를 313 g의 물중 78 g의 수산화나트륨 용액으로 5분 동안 후처리하였다. 또한, 이 알칼리를 디캔팅하고, 촉매를 물로 세척하여 pH 8 내지 9로 하였다. 촉매를 수성 슬러리로서 정량적으로 얻었다.

DNT의 수소화 반응

기체 처리 교반기, 수소 공급 라인, 니트로 화합물용 입구관 및 과량의 수소용 출구 밸브가 장착된 160 ml 부피의 오토클레이브를 사용하였다. 반응 혼합물을 프리트(frit)를 통해 반응기에서 버리고, 촉매를 남겨 두었다. 반응기내 온도를 외부 가열 및 냉각 순환에 의해 조절하였다. 반응기내 냉각 코일은 반응 혼합물의 추가 냉각을 보증하였다. 먼저, 80%의 2,4-디아미노톨루엔과 20%의 2,6-디아미노톨루엔(TDA)의 혼합물과 물을 63:37의 TDA 대 물의 중량비로 함유하는 혼합물 180 g 및 촉매 4 g을 반응기내에 도입하였다. 그 후, 반응기의 내용물을 수소의 압력하에 두고, 가열하였다. 26 bar의 압력하에 180℃의 온도에서, 시간당 80%의 2,4-디니트로톨루엔과 20%의 2,6-디니트로톨루엔의 혼합물 109 g을 반응기내로 통과시키고 촉매가 소비될 때까지 수소화 반응시켰다. 생성된 수소화 반응 생성물을 반응기로부터 연속적으로 제거하고, 처리하여 순수한 디아미노톨루엔 이성체 혼합물을 얻었다.

결과의 요약

실시예	합금	구조/제조	TDA 수율	사용 수명

			이론치의 %	h
1	Al80Ni20	결정성/물중 공기 분무	97.1	18
2	Al80Ni20	미세 결정성/냉각롤상의 급속 고화	98.0	115
3	Al80Ni17Fe3	미세 결정성/냉각롤상의 급속 고화	97.6	128
4	Al80Ni17Fe3	거친 결정성/실시예 3의 열처리	98.0	54
5	Al79Ni17Fe3Ce1	부분 무정형/냉각롤상의 급속 고화	98.0	215
6	Al79Ni17Fe3Ce1	미세 결정성/실시예 5로부터 분별	97.8	94

(57) 청구의 범위

청구항 1.
삭제

청구항 2.
삭제

청구항 3.

50 내지 90 중량%의 알루미늄, 10 내지 50 중량%의 니켈, 0 내지 20 중량%의 철, 0 내지 15 중량%의 세륨, 세륨 혼합 금속, 바나듐, 니오븀, 탄탈륨, 크롬, 몰리브데늄 또는 망간의 합금 용융물을, 회전 냉각 휠상으로 또는 반대 방향으로 회전하는 2개의 냉각 휠 사이의 틈새로 상기 합금을 강제로 밀어내어 10^4 K/s 초과의 냉각 속도로 냉각시킨 후, 급속하게 고화된 합금을 유기 또는 무기 염기로 처리하는 것을 특징으로 하는, 라니 니켈 촉매의 제조 방법.

청구항 4.
삭제

청구항 5.
삭제

청구항 6.

50 내지 90 중량%의 알루미늄, 10 내지 50 중량%의 니켈, 0 내지 20 중량%의 철, 0 내지 15 중량%의 세륨, 세륨 혼합 금속, 바나듐, 니오븀, 탄탈륨, 크롬, 몰리브데늄 또는 망간의 합금 용융물을, 용융 추출에 의해 10^4 K/s 초과의 냉각 속도로 냉각시킨 후, 급속하게 고화된 합금을 유기 또는 무기 염기로 처리하는 것을 특징으로 하는, 라니 니켈 촉매의 제조 방법.

청구항 7.
삭제

청구항 8.
삭제

청구항 9.

삭제

청구항 10.

제3항 또는 제6항에 있어서, 상기 용융물이 0 내지 50 중량%의 양으로 유리 형성 원소를 추가로 포함하고, 상기 유리 형성 원소가 붕소, 규소, 탄소 및(또는) 인인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11.

제3항에 따른 방법에 의해 얻을 수 있는 라니 니켈 촉매.

청구항 12.

제6항에 따른 방법에 의해 얻을 수 있는 라니 니켈 촉매.

청구항 13.

제11항 또는 제12항에 있어서, 추가 유리 형성 원소로서 붕소, 규소, 탄소 및(또는) 인을 0 내지 50 중량%의 양으로 함유하는 것을 특징으로 하는 라니 니켈 촉매.

청구항 14.

제11항 또는 제12항에 따른 라니 니켈 촉매를 사용하는 것을 특징으로 하는, 유기 화합물의 수소화 반응 방법.

청구항 15.

제14항에 있어서, 상기 유기 화합물이 방향족 니트로 화합물인 방법.

청구항 16.

제15항에 있어서, 상기 방향족 니트로 화합물이 2,4-/2,6-디니트로톨루엔 혼합물인 방법.