

附件

83104711

號專利申請案中文說明書修正頁  
民國 84 年 12 月 呈

申請日期	83 年 5 月 24 日
案 號	83104711
類 別	B01J 38, 37/00

修正  
A4  
C4

322432

322432

(以上各欄由本局填註)

## 發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	被負載於活性碳上之經硫化鉑觸媒及其製法
	英 文	A sulphidised platinum catalyst on activated carbon and preparation process thereof
二、發明 創作人	姓 名	(1) 凱倫·巴托斯 Bartels, Karin (2) 克勞斯·戴勒 Deller, Klaus (3) 伯恩崔恩德·迪斯皮洛克斯 Despeyroux, Bertrand
	國 籍	(1) 德國                      (2) 德國                      (3) 法國
	住、居所	(1) 德國海瑙·戈登街二十一號 Gartenstrasse 21, D-63456 Hanau, Germany (2) 德國漢堡·佛瑞德賀夫路四十七號 Friedhofstrasse 47, D-63512 Hainburg, Germany (3) 德國輔爾奎克斯·洛菲爾路七號 7, Rue de la Raffiere, F-78112 Fourqueux, 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 伍·韋伯 Weber, Wolfgang

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

322432

8481214

申請日期	83 年 5 月 24 日
案 號	83104711
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 新 型 名 稱	中 文	
	英 文	
二、發明 創 作 人	姓 名	(4) 傑根·西蒙 Simon, Jochen
	國 籍	(4) 德國
	住、居所	(4) 德國弗萊傑瑞特·菲德街十號 Feldstrasse 10, D-63579 Freigericht, 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

322432

(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：	， <input type="checkbox"/> 有 <input type="checkbox"/> 無主張優先權
德國	1993年 6月 14日	P 43 19 648.9	<input checked="" type="checkbox"/> 無主張優先權
德國	1994年 4月 26日	P 44 14 491.1	<input checked="" type="checkbox"/> 無主張優先權

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 )

本發明係關於含鉑 / 活性碳之經硫化觸媒及其製備方法。

含有貴金屬的經硫化觸媒已大量生產且使用了數十年。供製備此類觸媒的方法記載於，例如，DE - P S 2 1 5 0 2 2 0 中。利用將觸媒部分毒化，即用含硫的化合物硫化含貴金屬的觸媒，可使觸媒對於所求之化學反應具有較高的選擇性，但觸媒的活性通常會降低。人們對於硫化機構本身，結合至觸媒表面之硫的本質或是硫，貴金屬及載體之間的關係，所知甚少。

就鹵化的硝基芳族化合物之選擇性氫化反應（參見，例如，已公開之德國專利申請案 P 4 2 1 8 8 6 6 . 0 ）以及還原性烷基化反應（DE - O S 2 7 3 6 2 2 8 ）而言，含有鉑為貴金屬且含有活性碳為載體的觸媒較任何其它觸媒系統為佳。

此等觸媒在這些反應中的選擇性可藉硫化進行部分毒化，而獲改善。

硫本身或其它含硫的化合物，諸如  $H_2S$ ，二甲亞碲， $(NH_4)_2S$ ， $Na_2S$ ， $Na_2SO_4$  等皆可作為硫化劑；其中，例如，硫可由含硫化合物，藉強酸之作用（例如， $H_2SO_4$ ）而釋出。在此情況下，濃度為 0.1 至 10 莫耳（硫） / 莫耳（鉑），但較佳為 0.1 至 2 莫耳（硫） / 莫耳（鉑）。

本發明之目標係在於提供此類的觸媒，及其製法；如是觸媒在用習知之硫化劑予以硫化，而致部分毒化後，具

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

表

訂

象

## 五、發明說明(2)

有較習知觸媒好很多的催化力。

以含有鉑／活性碳的硫化觸媒，可達本發明之目標，如是觸媒可由下列的方法製得：含鉑化合物的水溶液與活性碳之水懸浮液混合；將所得之混合液加熱至70至100℃之間的溫度；在相同之恆定溫度下，用鹼使鉑化合物沈澱並用還原劑使幾乎不溶解的鉑化合物還原；濾出並清洗依此方式所得的觸媒；用硫化劑處理該觸媒並再次清洗最終的觸媒；此方法的特徵在於：鉑化合物的水溶液含有氧化劑。

最終觸媒中的鉑含量係在0.1至5重量%之間（相對於活性碳）。在將粉狀的活性碳載體浸漬於鉑化合物之水溶液之前，先將氧化劑加至該水溶液，出人意料地，會產生以習用硫化劑硫化後可具顯著改善催化力的含鉑相。

此外，亦令人震驚的是，藉由添加氧化劑而製得之觸媒，在硫化之前，並未真正地呈現出改良之催化反應的能力。

適用之活性碳載體為酸活性碳及有或無經後續之酸洗的蒸汽活性碳。諸如磷酸或硝酸之無機酸通常可用於酸活化。

依活化之方法及原料之不同，可製出殘餘灰量為1至5重量%，pH大於4且平均粒徑在10至40 $\mu$ m之間的活性碳。活性碳的比表面積非常高，通常在500至1500 $m^2/g$ 之間。總孔隙度一般皆大於0.5 $m\ell/g$ 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

### 五、發明說明(3)

活性碳之 pH 值的測量方法如下：將 1 g 活性碳懸浮於 100 ml 水中，在 25 °C 下攪拌 5 分鐘後，即進行 pH 的測量。用於本發明觸媒的活性碳宜為 pH 大於 5 者。

適用的氧化劑為無機的過化合物 (inorganic percompounds)，諸如，過硫酸鹽及過氯酸鹽；次氯酸鈉以及羥基過氧化烷類，但以  $H_2O_2$  較佳。濃度為 0.1 至 10.0 莫耳 / 莫耳 (鉑)，以 0.5 至 5.0 莫耳 / 莫耳 (鉑) 較佳。

適用的硫化劑為可由先前技藝得知的所有硫化劑。

在將鉑化合物之水溶液與活性碳之水懸浮液混合時，幾乎不溶的鉑化合物會部分沈澱在活性化合物上。加鹼至含鉑溶液與活性碳懸浮液所形成的混合液中，使呈幾乎不溶化合物形式的鉑沈澱完全。適合的鹼為碳酸鈉，氫氧化鈉或氫氧化鉀。

本發明之另一目的係提供製備硫化觸媒的方法，其包含下列步驟：含鉑化合物的水溶液與活性碳之水懸浮液混合；將所得之混合液加熱至 70 至 100 °C 之間的溫度；在相同之恆定溫度下，用鹼使鉑化合物沈澱並用還原劑使幾乎不溶解的鉑化合物還原；濾出並清洗依此方式所得的觸媒；用硫化劑處理該觸媒並再次清洗最終的觸媒；此方法的特徵在於：鉑化合物的水溶液含有氧化劑。宜將用完全去離子水 (DI 水) 或蒸餾水，來清洗觸媒。

活性碳之水懸浮液的濃度宜為 5 至 30 重量%，各種

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明(4)

的水溶液鉑化合物皆可使用，六氯鉑酸六水合物已證實為特別佳者。

加至鉑溶液之氧化劑（宜為過氧化氫）的量為0.1至10.0莫耳／莫耳（鉑），宜為0.5至5.0莫耳／莫耳（鉑）。

活性碳懸浮液及鉑溶液係於攪拌的條件下，混合在一起並加熱至70～100℃，然後，藉由添加鹼（諸如碳酸鈉或苛性蘇打溶液），令鉑以其幾乎不溶之化合物的形式，沈澱在活性碳上；然後，在同一溫度下，予以還原，這或許可藉添加諸如肼，甲酸鈉，硼氫化鈉或甲醛等還原劑（宜為甲醛）之助。

將鉑溶液及鹼添加至活性碳懸浮液的順序並不重要。因此，鹼可在活性碳懸浮液導入鉑溶液之前，先加至活性碳懸浮液中。

在濾出及清洗依此方式所得之Pt／C觸媒後，可在常溫下將硫化劑（例如，二甲亞碲或硫化氫）連同強酸（如硫酸），一起加至觸媒水懸浮液中。

經硫化之觸媒應含有0.1至5.0重量％之鉑，宜為0.5至3.5重量％；硫的含量為0.1至1.0莫耳／莫耳（鉑），宜為0.1至2莫耳／莫耳（鉑）。

除了前述之施行方法外，亦可將行下列方法：將含有氧化劑及鉑的溶液加至活性碳懸浮液，或是將活性碳加至含氧化劑及鉑的溶液，或是將含有氧化劑及鉑的溶液噴灑至活性碳上。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

## 五、發明說明 ( 5 )

爲了安定含鉑的溶液，將無機酸，如塩酸，硫酸或硝酸加至該溶液中，有時會有所助益。

現以幾個實例，來說明本發明。實例 1 係記述本發明之觸媒及先前技藝之對照觸媒的製備。於低壓試驗中，研究並比較各種觸媒之非硫化前驅體的活性。於實例 3 中，本發明之硫化觸媒於低壓試驗中，進行活性及選擇性的試驗並與對照觸媒相比較。

### 實例 1：觸媒的製備

使用具有下列物化特性之活性碳，作爲所有觸媒的載體：

原料：	粉狀活性碳	
比表面積：	1,500 m <sup>2</sup> /g	(ASTM-D-3663)
總孔隙度：	1.5 ml/g	(ASTM-D-4284)
平均粒徑：	22 μ m	(ASTM-D-4464)
pH:	10	
灰量：	< 2 %	

### A) 製備觸媒前驅體 ( P t + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / C ) ( 未硫化 )

爲製備鉑含量爲 3 % 之觸媒，茲將 9 7 g 活性碳 ( 乾重 ) 攪拌至蒸餾水中，攪拌速度爲 3 0 0 r p m，將 1 2 g 2 5 % 強度之六氯鉑酸六水合物的水溶液 ( 相當於 3 g

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂



### 五、發明說明(6)

鉑)及 3 m l 3 0 % 強度之  $H_2O_2$  水溶液 (相當於 2 莫耳  $H_2O_2$  / 莫耳 (鉑)) 加至該懸浮液中。

然後，將懸浮液加熱至 8 0 °C 並在持續攪拌的條件下，添加碳酸鈉，以沈澱析出幾乎不溶的氫氧化物。為使沈澱物還原，則添加 1 . 8 m l 3 7 % 強度的甲醛溶液。在還原期間，將懸浮液之溫度保持在 8 0 °C。還原完成後，於吸濾器上，濾出觸媒並用 D I 水予以清洗。

B) 製備本發明之硫化觸媒 ( P t +  $H_2O_2$  + S / C )

為製備依本發明之鉑含量為 3 % 的觸媒，先依 A 部分所述者，製出觸媒，再依 D E - P S 2 1 5 0 2 2 0 之實例 1，用二甲亞碲予以硫化。經硫化之觸媒的總硫含量為約 0 . 4 莫耳硫 / 莫耳 (鉑)。

藉由適當地增加硫化劑的量，可製得鉑含量相同但硫量為二或四倍的觸媒。

依與前述相同的程序，但同時增加六氯鉑酸六水合物，苛性蘇打溶液及硫化劑的量，可製得各種不同鉑含量的觸媒。

C) 製備對照觸媒：P t / C

為與本案之觸媒相比較，依與實例 1 之 A 或 B 部分相同的方式，但不添加  $H_2O_2$ ，製出載於碳上的含鉑觸媒。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明(7)

### 實例 2：觸媒前驅體（未硫化）的低壓試驗

於下列反應條件下，在肉桂酸的氫化反應中，測試觸媒前驅體的活性：

將 200 mg 觸媒加至 10 g 肉桂酸（其係於 120 ml 乙醇中）並轉置於攪拌反應器中，將反應器裝配有鼓風製備器，溫度計及氫入口。

首先，用大氣壓下的氮小心地漂沖反應器。然後，在 25 °C 的反應溫度下，於反應器中，設定比大氣壓高 10 毫巴的氫恒壓，並藉助鼓風攪拌器（2000 rpm），將氫平均分散於溶液中。

肉桂酸氫化為二氫肉桂酸之氫化反應中的催化活性被用來測量催化力，且其係以 ml（氫）/ g（觸媒）/ min 表示。用來計算該催化活性的反應時間係指導入氫後，第三及第八分鐘之間反應時間。

表 1 所示之試驗結果乃依實例 1 之 A 部分或 C 部分所製得之觸媒（未硫化）的結果。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

## 五、發明說明(8)

表 1

實例	組成	催化活性
		ml H <sub>2</sub> /g 觸媒/min
1C	3.0% Pt/C	245° (220 - 280)
1A	(3.0% Pt + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )/C	240° (230 - 270)
1C	1.0% Pt/C	95° (80 - 120)
1A	(1.0% Pt + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )/C	90° (70-110)

進行 10 個實驗之平均值。

表 1 顯示所有的觸媒前驅體皆具有同等的活性。

## 實例 3：觸媒(硫化後)的高壓試驗

於以甲基異丁基酮(MIBK)進行之對胺基二苯胺(PADPA)的還原性氫化反應中，將實例 1 B 之本發明觸媒的活性及選擇性與依實例 1 C 之先前技藝的對照觸媒之活性及選擇性作比較。

爲此一目的，茲將 3.77 莫耳 PADPA 連同 4.63 莫耳 MIBK 及 1.38 g 3% Pt/C 觸媒(相當於 0.2 重量%，參照 PADPA 的量)一起加至 2 公升的壓熱器中。將壓熱器密封，先後用氮及氫予以漂洗，並施予 50 巴的氫。在攪拌的條件下，將反應混合液加熱至 190°C。在 60, 90 及 120 分鐘的反應時間點

### 五、發明說明( 9 )

，取出樣品並加以分析。

表 2 顯示分析樣品中尚未轉化之 P A D P A 的殘量以及使 P A D P A 之殘量降至 2 重量 % 所需之氫化時間。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

頁

## 五、發明說明 ( 10 )

表 2 :

實例	高壓試驗			PADPA殘量<2%時的 氫化時間 [分鐘]
	殘量PADPA			
	(%)			
	60分鐘	90分鐘	120分鐘	
1C (3.0 Pt+S)	7.5	3.8	2.0	120
1C 有二倍的S	11.3	5.9	2.8	135
1B (3.0 Pt+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +S)C	3.6	1.8	1.0	86
1B 有二倍的S	4.2	2.0	1.1	90
1B 有四倍的S	10.8	5.7	2.8	130

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

## 五、發明說明 ( 11 )

表 2 顯示，使用依本發明實例 1 B 的觸媒可得改良活性，其活性較先前技藝者（實例 1 C）高出達 35%。其選擇性不受  $H_2O_2$  處理的影響。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

頁

## 四、中文發明摘要(發明之名稱：

被負載於活性碳之經硫化鉑觸媒及其製法)

本發明係關於經硫化的觸媒，其含有載於碳上的鉑。當含鉑之浸漬溶液含有氧化劑時，此觸媒的活性可獲長足的改善，但卻依然保有相同的選擇性。本發明亦關於製備該經硫化觸媒之方法，包括令鉑化合物的水溶液與活性碳之水懸浮液混合；將所得之混合液加熱至70至100°C之間的溫度；在相同之恆定溫度下，用鹼使鉑化合物沈澱並用還原劑使幾乎不溶解的鉑化合物還原；濾出並清洗依此方式所得的觸媒；用硫化劑處理該觸媒並再次清洗最終的觸媒；

其特徵在於：鉑化合物的水溶液含有過氧化氫，其量對每莫耳鉑而言為0.1至10.0莫耳。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

## 英文發明摘要(發明之名稱：

A sulphidised platinum catalyst on activated carbon and preparation process thereof)

## Abstract

The invention relates to a sulphidised catalyst which contains platinum on activated carbon. The activity of the catalyst can be greatly improved, while retaining the same selectivity, when the platinum-containing impregnation solution contains an oxidising agent. The invention also relates to a process for preparing said sulphidised catalyst comprising mixing an aqueous solution of a platinum compound with an aqueous suspension of activated carbon, heating the mixture to a temperature between 70 and 100°C, precipitating the platinum compound with a base and reducing the barely soluble platinum compound with a reducing agent at the same constant temperature, filtering off and washing the catalyst obtained in this way, treating with a sulphidising agent and washing again, characterised in that the aqueous solution of platinum compound contains hydrogen peroxide in an amount of 0.1 to 10.0 moles.



## 六、申請專利範圍

附件二 A :

修正  
補充

第 83104711 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 84 年 12 月修正

1. 一種被負載於活性碳上之經硫化鉑觸媒，其可由下列方法製得：令鉑化合物的水溶液與活性碳之水懸浮液混合；將所得之混合液加熱至 70 至 100 °C 之間的溫度；在相同之恆定溫度下，用鹼使鉑化合物沈澱並用還原劑使幾乎不溶解的鉑化合物還原；濾出並清洗依此方式所得的觸媒；用硫化劑處理該觸媒並再次清洗最終的觸媒；

其特徵在於：鉑化合物的水溶液含有過氧化氫，其量對每莫耳鉑而言為 0.1 至 10.0 莫耳。

2. 如申請專利範圍第 1 項之經硫化鉑觸媒，其中鉑化合物的水溶液中，過氧化氫之量對每莫耳鉑而言為 0.5 至 5.0 莫耳。

3. 一種製備如申請專利範圍第 1 項之被負載於活性碳上之經硫化鉑觸媒的方法，其包括下列步驟：令鉑化合物的水溶液與活性碳之水懸浮液混合；將所得之混合液加熱至 70 至 100 °C 之間的溫度；在相同之恆定溫度下，用鹼使鉑化合物沈澱並用還原劑使幾乎不溶解的鉑化合物還原；濾出並清洗依此方式所得的觸媒；用硫化劑處理該觸媒並再次清洗最終的觸媒；

其特徵在於：鉑化合物的水溶液含有過氧化氫，其量對每莫耳鉑而言為 0.1 至 10.0 莫耳。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

不

訂



322432

A8  
B8  
C8  
D8

六、申請專利範圍

4. 如申請專利範圍第3項之方法，其中過氧化氫之量對每莫耳鉑而言為0.5至5.0莫耳。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂