

發明專利說明書 200427510

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：93109348

※ 申請日期：93.4.5

※IPC 分類：B01J25/02

壹、發明名稱：(中文/英文)

鎳及鈷板海綿觸媒

NICKEL AND COBALT PLATED SPONGE CATALYSTS

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

W.R.康格雷氏公司

W.R. GRACE & CO.-CONN.

代表人：(中文/英文)

羅伯特 A.馬基歐/MAGGIO, ROBERT A.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國馬里蘭州 21044-4098 哥倫比亞格雷氏道 7500 號

7500 Grace Drive, Columbia, Maryland 21044-4098, U.S.A.

國籍：(中文/英文)

美國/U.S.A.

參、發明人：(共 1 人)

姓名：(中文/英文)

史蒂芬雷蒙德史密特

SCHMIDT, STEPHEN RAYMOND

住居所地址：(中文/英文)

美國馬里蘭州 20903 銀春奧克觀道 1613 號

1613 Oakview Drive, Silver Spring, Maryland 20903 U.S.A.

國籍：(中文/英文)

美國/U.S.A.

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項 ☐ 第一款但書或 ☐ 第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

◎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. 美國/U.S.A. 2003.04.07 10/408,271

2.

3.

4.

5.

☐ 主張國內優先權（專利法第二十五條之一）：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

(一)發明所屬之技術領域

本發明關於新穎之海綿觸媒及其製備方法及用途。更特別地，本發明關於新穎之鍍鎳及/或鈷海綿觸媒，製備此觸媒之方法，及使用此觸媒製備有機化合物之方法。

(二)先前技術

高多孔性鎳材料為主之觸媒為已知的。此材料為 W. R. Grace & Co.-Conn.銷售之商標名 "Raney®" 之一族金屬合金衍生產物之一部份。在顯微鏡下觀察時，這些多孔性材料為全部鎳顆粒具歪曲孔通道之海綿狀外觀。因此，此金屬合金材料通稱上視為海綿產物。海綿觸媒產物通常關於組成海綿產物主成分之金屬而稱之。已發現這些高表面積產物具有氫活化位置，因此在用於製備各種有機化合物時，例如，將經硝基取代有機物氫化成其對應胺化合物，呈現催化活性。

海綿觸媒（如多孔性鎳觸媒）通常藉由首先使用習知冶金技術製造基本金屬-鋁（較佳）或基本金屬-矽合金而形成。將形成之合金研磨成細粉且使其通過篩而分類，以提供具所需粒度之材料，其通常小於 500 微米，而且較佳為小於 75 微米。將較大之顆粒再循環以進一步研磨。

然後以鹼溶液處理合金粉末以瀝濾大量存在之鋁金屬或矽。鹼可選自無機（較佳）或有機化合物。例如，在習知方法中，使用具有約 5 至 50 重量%濃度之鹼金屬氫氧化物（例如，氫氧化鈉）之水溶液作為瀝濾劑。合金處理通

常在 40℃ 至 110℃ 之高溫進行。合金粉可直接加入鹼溶液或可將其形成水性懸浮液，其然後接觸鹼溶液。合金所含之鋁溶解形成鹼金屬鋁酸鹽（例如，鋁酸鈉）且劇烈地散逸氫。在合金中為矽時，鹼形成對應之鹼金屬矽酸鹽。粉末及鹼通常在高溫（例如，40-110℃）可維持彼此接觸數小時直到鋁（或矽）含量降至所需程度。粗海綿觸媒自反應液體分離然後習知地以水清洗直到清洗水具有約 8 之微鹼性 pH 值。瀝濾合金之孔體積、孔度及表面積視起初合金中之鋁（或矽）量及瀝濾程度而定。

用以製備海綿觸媒之金屬合金通常由大量選自鎳、鈷、銅、鐵、或其混合物之基本金屬，以鋁合金，及少量另外之安定或促進劑金屬組成。這些另外之金屬一般包括如鐵、鉻或鉬之金屬，其視適合特定應用而定。瀝濾後海綿表面處之基本金屬濃度通常受合金階段引入之金屬濃度限制。結果，在海綿表面處增加特定活性基本金屬（例如，鎳及/或鈷）之濃度需要在合金階段使用大量之這些金屬。

典型 Raney® 鈷或鎳觸媒具有至多約 95% 之主要金屬，即，鎳及/或鈷。因鎳價目前平均每磅超過美金 3.00 元，及鈷平均每磅約美金 9.00 元，使用此觸媒之成本非常高，特別是在涉及不昂貴有機反應物與產物之反應中，如將右旋糖轉化成葡萄糖醇或將腓轉化成胺，其中觸媒價格可視為全部方法之重要成本要素。

非常希望提供具有類似習知含鎳或鈷海綿觸媒（例如，Raney® 鎳或 Raney® 鈷）之催化活性之海綿為主觸媒，此

觸媒具有降低之鎳及/或鈷總含量，及在觸媒表面處高濃度之這些金屬。

(三)發明內容

本發明提供新穎之含鎳及/或鈷海綿為主觸媒，其具有類似習知鎳及/或鈷海綿觸媒（例如，Raney®鎳或Raney®鈷觸媒）之活性及/或選擇性，但是需要降低之鎳及/或鈷總含量。一般而言，本發明之觸媒包括塗覆於海綿撐體之至少一部份表面上之鎳及/或鈷。較佳為，海綿撐體包括至少一種選自鐵、銅、鎳、鈷、或其混合物之金屬。最佳為，海綿撐體為Raney®金屬合金衍生之海綿撐體。本發明之觸媒提供相對於含觸媒海綿撐體中之此昂貴金屬濃度，在觸媒表面處為增加之昂貴鎳及/或鈷濃度之經濟優點。

在本發明之特佳具體實施例中，依照本發明之複合海綿觸媒包括塗覆鎳及/或鈷之海綿撐體，其中海綿撐體包括至少一種含於塗層中金屬以外或相異之金屬，例如，具鈷塗層沈積於其上之鎳海綿撐體。較佳為，海綿撐體包括至少50重量%之異於含於塗層中金屬之金屬。此組成物提供在塗層及撐體中有效及多面使用金屬之優點，而製造隨金屬混合物具有獨特催化活性及/或選擇性特性之觸媒。

有利地，本發明提供含鎳及/或鈷海綿觸媒，其相較於習知含鎳及/或鈷海綿觸媒（例如，Raney®鎳或Raney®鈷觸媒）具有降低之鎳及/或鈷總含量，同時在觸媒表面處具有高濃度鎳及/或鈷金屬。

本發明進一步提供新穎之鎳及/或鈷海綿觸媒，其具有

海綿撐體及選擇性及催化活性特性不同之含鎳及/或鈷塗層。

本發明亦提供鍍鎳及/或鈷海綿觸媒，其在觸媒表面處具有含於含觸媒海綿撐體中之鎳及/或鈷濃度為增加之鎳及/或鈷濃度。

本發明進一步提供一種製備本發明之鍍鎳及/或鈷觸媒之方法。

本發明亦提供使用本發明之含鎳及/或鈷觸媒製備有機化合物之改良方法。

本發明之這些及其他態樣進一步詳述於下。

(四)實施方式

為了本發明之目的，在此使用名詞「海綿撐體」表示包括金屬且具有高表面積之多孔性材料。表面積可定義為固態材料（不論為纖維、顆粒、海綿等之形式）暴露表面之總面積（以平方米計之二維測量）。此面積包括含於材料內部及最外邊緣外部之所有型式之不規則體、裂縫與開口之面積。在此使用名詞「多孔性」敘述材料固體結構內部之表面部份。多孔性可為延伸全部材料體積之歪曲孔之形式在此定義之範圍內。多孔性金屬材料一般具有至少約 0.05 cc/克之孔體積（氮 BET）；至少 20 埃之平均孔徑；及至少 5 平方米/克，較佳為至少 10 平方米/克之表面積（BET）。多孔性金屬材料可為 Raney[®]金屬合金衍生之海綿材料或足以得到所需多孔性及高表面積特性之其他習知方法（例如，金屬氧化物或礦石還原）製造海綿材料（例如

，「鐵直接還原」法製造之鐵海綿，其得自羅德島州 Providence 之 Reade Advanced Materials，或「羰基鐵」粉，其得自德國之 BASF Aktiengesellschaft)。在多孔性材料為 Raney[®]金屬合金衍生之海綿材料之處，此材料亦可包括，例如，鐵、鎳等金屬之固體溶液形式之殘餘鋁、金屬鋁化物或無水氧化鋁。

在此使用之名詞「金屬」表示其在標準條件（大氣壓力及室溫）之純形式係以物體濃縮狀態存在，其一般在溶液（例如，酸性溶液）中形成正離子，而且其氧化物在接觸水時一般形成氫氧化物而非酸之化學元素。金屬之指定實例包括但不限於週期表過渡系列之元素（基本金屬，例如，鐵、銅、鎳、鈷、鉬、鉻、鋅、錳等，及貴重金屬，例如，鈮、鉑等），加上得自第 IA 族（例如，鈉）、第 IIA 族（例如，鎂）、與第 IIIB 族（例如，鋁）之主族元素。金屬元素可發生超過一種物種，即，為「金屬化」形式，完全還原或零價形式（例如， Ni^0 ，亦已知為「鎳金屬」），含金屬化合物之成分，其實例可包括但不限於氧化物、氫氧化物、碳酸鹽、硫酸鹽、氯化物、磷化物、硼化物、鋁化物等，或「部份金屬化」形式（即，含零價形式與金屬化合物）。化合物可為金屬之氧化形式（例如， NiO 或 Ni(OH)_2 ）在此定義之範圍內。含金屬化合物亦可包括固體溶液，例如，溶於金屬（如鐵、鎳、鈷等）之鋁。在此使用之名詞「鎳」、「鈷」、「鐵」、「銅」、「鉻」等，指與其形式（金屬化、氧化或含於其他金屬）無關之金屬，除非

另有指示。在此所列組成物中所述之金屬百分比為「僅以金屬計」。

爲了本發明之目的，沈積程序在以下可交換地稱爲將鎳及/或鈷金屬「沈積」、「塗鍍」、「塗覆」、或「分散」於海綿撐體表面上。

本發明之觸媒包括其至少一部份表面塗覆選自鎳、鈷及其混合物之金屬之海綿撐體。依照本發明之一個具體實施例，海綿撐體包括至少一種含於塗層中金屬以外或不同之金屬。例如，在撐體上之塗層包括鎳時，海綿撐體包括至少一種非鎳金屬，例如，鐵、銅、鈷、鋁、及其混合物。在撐體上之塗層包括鈷時，海綿撐體包括至少一種非鈷金屬，例如，鐵、銅、鎳、鋁、及其混合物。較佳爲，海綿撐體包括至少 50 重量%，最佳爲至少 60 重量%，甚至更佳爲至少 80 重量%之含於塗層中金屬以外或不同之金屬。

本發明觸媒之組成物可關於其鎳及/或鈷總含量而定義。鎳及/或鈷總含量視起初存在於海綿撐體之鎳及/或鈷量、在塗鍍程序時沈積之鎳及/或鈷量、及塗鍍程序時海綿撐體之重量損失（即，自撐體置換或溶解金屬）之量而定。塗鍍時之金屬損失通常主要限於海綿撐體之非 Ni 及非 Co 金屬部份，其可化學地去除低至中程度（例如，少於原始海綿撐體重量之 20%）。組合存在於海綿撐體之鎳及/或鈷繼而在塗鍍時沈積，這些損失影響塗鍍海綿撐體之最終（總）鎳或鈷含量。

例如，如果海綿撐體在加入原始海綿撐體重量之 30% Ni 前含 20% Ni（而且假設 Ni 為 100%自溶液轉移至海綿撐體，及沈積時海綿撐體為 10%之重量損失），則最終材料之 Ni % = $(20\% + 30\%) / (1.00 + 0.30 - 0.10)$ = 約 42%。此式中分母之加減號完成總固體材料重量之重新標準化。材料平衡計算係以證實最終材料之非 Ni 部份 = $(80\% - 10\%) / (1.00 + 0.30 - 0.10)$ = 約 58%而完成。

一般而言，本發明之塗鍍海綿觸媒在總觸媒組成物中包括少於 98，較佳為少於 80，更佳為少於 60，而且最佳為少於 30 重量%之鎳及/或鈷。在本發明之特佳具體實施例中，依照本發明之塗鍍觸媒在總觸媒組成物中包括約 8 至約 98，較佳為約 10 至約 60，最佳為約 15 至約 45 重量%之鎳及/或鈷。

本發明之鍍鎳及/或鈷海綿觸媒在觸媒表面處，即，觸媒之最外 50 埃（如 X-射線光電子光譜術 (XPS) 或化學分析用電子光譜術 (ESCA) 所測定），具有相對於含於含觸媒海綿撐體之鎳及/或鈷濃度為增加之鎳及/或鈷濃度。例如，在海綿撐體為含少量鎳之鐵海綿之處，塗覆觸媒表面處之鎳濃度相對於含於海綿撐體之鎳濃度為增加。一般而言，相較於未塗覆海綿撐體之小於 0.10，在本發明觸媒表面處（如 XPS 或 ESCA 所測量），鎳及/或鈷濃度對至少一種含於撐體之其他金屬（例如，鐵）濃度之原子比例為 0.20 或更大，較佳為 0.5 或更大，最佳為 1.0 或更大。此外，在撐體為含殘量鋁之 Raney® 鎳之處，塗覆 Raney® 鎳觸媒

表面處之鎳濃度相對於含於 Raney® 鎳撐體之鎳濃度為增加。類似地，鈷可塗覆於 Raney® 鈷海綿撐體上以增加撐體表面處之鈷濃度。

可用於本發明觸媒中之海綿撐體包括任何習知海綿材料。如熟悉此技藝者所了解，存在於海綿撐體之各金屬量視如最終觸媒之意圖用途、所需催化性能、成本限制等因素而不同。在本發明之較佳具體實施例中，海綿撐體包括至少 50，更佳為至少 60，而且最佳為至少 80 重量%之選自鐵、銅、鎳、鈷、或其混合物之金屬。海綿撐體中之鎳及/或鈷量為少於撐體之 98，較佳為少於 40，而且最佳為少於 30 重量%。一般而言，存在於撐體之鎳及/或鈷之量範圍為撐體之約 0 至約 98，較佳為約 2 至約 40，而且最佳為約 5 至約 30 重量%。

少量（例如，少於 40 重量%，較佳為少於 30 重量%，最佳為少於 15 重量%）之另外之安定或輔助金屬可包括於撐體中亦在本發明之範圍內。此另外之金屬可包括但不限於選自銅、鐵、鉻、鈦、鎢、鉬、鋅、鎳、錳、鋁、鈮、及其混合物之金屬。一般而言，這些另外之金屬係以範圍為海綿撐體之約 40 至約 1，較佳為約 30 至約 2，最佳為約 15 至約 3 重量%之量存在於撐體。

海綿撐體亦可含選自鉑、鈀、銥、銱、鐵、鈦、銻、及其混合物之貴重金屬摻雜劑，如美國專利第 6,309,758 號及 6,395,403 號所述，該參考資料在此全部併入作為參考。一般而言，存在於撐體之貴重金屬摻雜劑之量少於撐

體之 1.5，較佳為少於 1.0，最佳為少於 0.5 重量%。在本發明之較佳具體實施例中，貴重金屬摻雜劑係以範圍為撐體之約 1.5 至約 0.1，較佳為約 1.0 至約 0.5，最佳為約 0.5 至約 0.1 重量%之量存在於撐體。

海綿撐體一般具有範圍為約 0.05 至約 0.3 cc/克，較佳為約 0.1 至約 0.2 cc/克之孔體積（氮-BET），及範圍為約 10 至約 500，較佳為約 40 至 200 埃之平均孔徑。海綿撐體之表面積（BET）為至少 5 平方米/克，較佳為至少 10 平方米/克。在本發明之一個具體實施例中，海綿撐體之表面積範圍為約 10 至 200，較佳為約 20 至約 150 平方米/克。海綿撐體可為任何具有可測量 BET 表面積之形式，例如，顆粒、巨石、格網、纖維、板等。較佳為，撐體為顆粒之形式。在如顆粒而使用時，海綿撐體之粒徑中位數一般為小於 500 微米，較佳為小於 75 微米。在意圖用於固定床反應時，海綿撐體之粒徑中位數範圍為約 0.1 至約 0.8 公分，較佳為約 0.15 至約 0.5 公分。

在本發明之較佳具體實施例中，海綿撐體為金屬合金衍生之海綿（例如，Raney®金屬海綿），其一般藉由自包括鋁及/或矽及至少一種其他金屬（如鐵）之合金部份及選擇性萃取（或「瀝濾」、「浸煮」）鋁及/或矽而形成。海綿撐體之先質為具可萃取成分（即，鋁或矽）之合金。適當之合金包括但不限於金屬-鋁合金，其中金屬選自鐵、鋼、銅、鎳、鈷、或其混合物。例如，鐵-鋁合金係藉高溫冶金（高溫熔化金屬）法，產生具有約 30 至約 70 重量

%（較佳為約 40 至 60 重量%）之鋁，其餘主要包括鐵之組成物而形成。較少量之其他基本金屬可視情況地存在而在形成程序同時及之後作為海綿撐體及/或完成觸媒之安定劑。此安定劑可包括但不限於合金組成物重量之至多約 20%，較佳為少於 15%之選自鎳、銅、鈷、鉻、鉬、鎢、錳、鈦、鋯、釩、或鋅之金屬，其為各種組合。

在觸媒意圖用於流體化或「漿液」型反應器時，合金一般藉壓碎及研磨，或可藉霧化（即，由熔化狀態形成滴）成為具有小於約 500 微米直徑，較佳為小於約 75 微米直徑之粒度中位數之顆粒，而形成粉末。合金粉末係藉由以鹼性水溶液（如氫氧化鈉或氫氧化鉀之水溶液）自合金瀝濾（或萃取）鋁而轉化成較高表面積形式或「活化」。鹼係以溶液之至少約 15 重量%，較佳為約 15 至約 35 重量%，而且最佳為約 20 至約 30 重量%之濃度使用。瀝濾係在範圍為周溫至至多瀝濾溶液沸點之高溫之溫度進行。約 40℃至 110℃（較佳為 60℃至 100℃）之溫度一般造成高速率之自合金瀝濾及去除鋁。

在本發明觸媒意圖用於固定床（例如，充填管柱型）反應器時，海綿撐體較佳為具有約 0.1 至約 0.8 公分之粒度直徑（或最大尺寸）中位數。其係藉由將原始合金壓碎及大小分類（例如，篩選），或藉由以擠壓或片化及熱處理將較細粉末黏結成規則形狀以形成凝集體而達成（參見美國專利第 4,826,799 號及 4,895,994 號，此專利在此全部併入作為參考）。將合金顆粒或形成之顆粒以上述具有

溶液之約 5 至 35 重量%，較佳為約 10 至約 25 重量%之鹼濃度之鹼性水溶液瀝濾。在壓碎合金顆粒之情形，瀝濾通常在約 30℃至約 90℃，較佳為約 30℃至約 50℃之高溫進行，而且在事先熱處理形成顆粒之情形，較佳為約 60℃至約 90℃。在瀝濾後，將海綿撐體以水清洗以去除鋁酸鹽副產物。不需要完全去除鋁酸鹽。然而，清洗較佳為持續直到溶離清洗水具有約 7 至約 12 之鹼性 pH。此清洗係以溫度範圍為周圍溫度至 60℃，較佳為約 30℃至約 45℃之水（或修改 pH 之稀釋水溶液）進行。較佳為在惰性（例如，N₂ 或 Ar）大氣或惰氣中載有稀釋濃度（2-8%，較佳為 3-5%）之氬下進行清洗。清洗法可為分批型式（有時亦已知為「傾析」之不連續程序，其使用循環加入固定量之洗液繼而攪拌，自液體分離固體，繼而隨循環重複加入更多液體），或適合固定床觸媒之連續型，其中同時引入及移除流動液體。

塗鍍程序

本發明之觸媒係藉由將鎳及/或鈷塗層沈積於海綿撐體之至少一部份表面上而製備。本發明在以下以藉 Raney® 法將鎳沈積於海綿撐體上為實例而敘述，其中撐體含至少 50 重量%之鐵。然而，應了解，以下大致敘述之程序對於將僅鈷或組合鎳塗覆於各種海綿撐體上亦有效。

應了解，在塗鍍程序之前及同時應保護海綿撐體隔離空氣，例如，將其保持浸於水溶液中，較佳為在上述製備撐體時得到之殘餘洗液，及將其維持在非氧化大氣（惰性

氣體或 N_2) 下，及 / 或以非氧化氣體對含撐體之懸浮液換氣。氫氣本身（如果係如細微氣泡而引入且充分劇烈地混合）亦為可用於此程序之試劑，但是主要為藉由排除空氣而幫助在全部程序維持著非氧化環境。

此外應了解，在可加熱且攪拌同時保護免除空氣引入及液體蒸發損失之容器中進行沈積程序。在全部程序期間攪拌容器內容物（或在固定床觸媒之情形，藉泵取使液相視情況地相對固定固相循環），除非另有指示。

鎳塗層可使用含撐體與適當鎳鹽之水性漿液之混合物形成之水性塗鍍漿液沈積於海綿撐體上。含撐體之水性漿液係由水或水溶液與海綿撐體之混合物形成。在撐體為 Raney[®] 金屬合金衍生之海綿之處，含撐體之漿液可在涉及製造海綿之瀝濾及清洗步驟後，僅藉由使海綿留在水中（視情況地加入更多水）以保護其隔離空氣而存在。或者，含撐體之漿液可使用在空氣中安定之海綿撐體，藉由將該撐體置於水或水溶液中而形成。

水性漿液中之海綿撐體濃度通常範圍為漿液之約 2 至約 15 重量%。較佳為，漿液中之海綿撐體濃度範圍為漿液之約 3 至約 12 重量%，以約 5 至約 10 重量%之範圍最佳。

在將鎳鹽加入含海綿撐體之水性漿液前，漿液之 pH 可視情況地調整以更接近地符合塗鍍漿液之最終 pH，例如，範圍為約 5.0 至約 6.0 之 pH，及 / 或去除在上述瀝濾及清洗步驟中形成之表面氧化鐵或其他金屬氧化物，以形

成更可接受鎳沈積之撐體表面。其可藉由將適當酸加入漿液而達成。例如，可在將硫酸鎳加入漿液前，加入足以得到約 5.5 至約 6.0 範圍之 pH 之量之硫酸。酸之加入量及型式視前清洗步驟所得之 pH，及撐體在酸性 pH 之安定性而不同。爲了去除表面氧化物，例如，可使用草酸或乙酸，視情況地在高溫，例如，約 30℃ 至約 60℃，以提供更有效之鍍鎳。

鎳鹽可如乾粉加入含海綿撐體之水性漿液，或較佳爲溶於水溶液中。在加入鎳鹽時，較佳爲以足以保持撐體顆粒懸浮之速率攪拌漿液。鎳鹽可一次全部或逐漸地加入漿液。

使用之鎳鹽濃度視所需催化活性及意圖之催化法而不同。塗鍍漿液中之鎳鹽濃度通常爲足以在海綿觸媒表面上提供催化有效量鎳之濃度。一般而言，塗鍍漿液中之鎳鹽濃度爲足以提供相對漿液中海綿撐體起初重量爲至少 10 重量%，較佳爲大於約 15 重量%之鎳之濃度。

可用以製備本發明觸媒之鎳鹽視如成本限制、在塗鍍溶液中之溶解度、及意圖催化應用之效果（基於存在之陰離子之純度需求與型式）等因素而不同。然而，通常可使用鎳之常用酸鹽，其條件爲所選擇鹽引入之陰離子不造成所得金屬表面之鈍化或自我污染，而且可自新鍍觸媒充分地清除而提供所需之催化性能。後述之最終清洗步驟可組合金屬鹽選擇而改變以進行之，作爲性能之反覆改良。一般而言，鎳鹽包括但不限於硫酸鹽、氯化物、硝酸鹽、乙

酸鹽、檸檬酸鹽等。

還原劑係加入塗鍍漿液以將溶液中鎳離子還原成鎳。還原劑之選擇可部份地基於伴隨其半反應之電極電位能是否大到足以抵消還原成塗鍍金屬之離子半反應之電極電位能。在沈積鎳之情形，其理論上指示使用半反應大於約 $+0.26$ 之還原劑。在實務上，並非始終可使用事前測量之電極電位能預測特定還原劑用於本發明之適合性，因為此使用條件可能異於事前測量所使用者。特別地，塗鍍漿液之 pH 可改變還原劑之效果，其視其在溶液中是否與酸或鹼相容而定，及視氧化還原平衡產生或消耗非中性物種 H^+ 或 OH^- 之程度而定。一般而言，用以製備本發明觸媒之塗鍍漿液之 pH 為酸性，即，小於 7，較佳為小於 6。

可用還原劑之實例包括但不限於甲酸 ($HCOOH$) 之鹽，例如，甲酸钠；其他羧酸之鹽，如草酸、葡萄糖庚酸、丙酮酸、與乙醛酸；羧酸；低分子量（例如，6 個碳原子或更少）醛；還原糖，如葡萄糖；次亞磷酸鹽 (NaH_2PO_2)；硼氫化物 ($NaBH_4$)；胺硼烷，如 DMAB；氫化鋰鋁 ($LiAlH_4$)；肼 (H_2N-NH_2)；及低分子量醇，如異丙醇，及其混合物。較佳還原劑包括但不限於甲醛 ($HCHO$)、次亞磷酸鈉、甲酸钠、葡萄糖庚酸鹽、草酸鹽、硼氫化鈉、及其混合物。在低 pH 條件，除了陰離子形式，存在之實際物種可包括一些試劑之酸形式，如次磷酸，例如，除了次亞磷酸離子。如果可得塗鍍有效 pH，則這些酸而非其中和鹽形式可加入塗鍍混合物。如果省略用於 pH 調整之其他酸，則如此可在塗

鍍程序中選擇較少之試劑及可能較少之步驟。

還原劑可在加入金屬鹽後，或視情況地在塗鍍程序之化學及熱引發時加入。還原劑可全部一次或隨時間經過逐漸加入，以引發及控制塗鍍程序。如熟悉此技藝者所易於決定，還原劑通常以足以完成所需催化性能之量使用。一般而言，還原劑係以至少溶液中之金屬離子（例如，鎳離子）之氧化還原反應所需化學計量之量加入，但是其可以超過至多數莫耳當量而使用。

在沈積程序時，如果以趨於不均勻地塗覆撐體之速率沈積鎳，則藉由在鎳鹽溶液中包括錯合或螯合劑以控制（即，減緩）鎳沈積速率且得到更均勻之塗層，經常可得更為均勻之塗層。螯合劑亦對於抑制任何置換金屬離子再沈積於海綿撐體上有益。適當之螯合劑包括，例如，羧基羧酸（例如，乳酸、順丁烯二酸、檸檬酸、葡萄糖酸、與酒石酸）及其鹽（例如，酒石酸鈉鉀，在此技藝亦稱為「Rochelle 鹽」），以檸檬酸與葡萄糖酸及其鹽特佳。一般而言，螯合劑係以至少溶液中金屬離子（例如，鎳離子）之錯合反應所需化學計量之量加入，但是其可超過至多數莫耳當量而使用。

視情況地將一或多種金屬安定劑加入塗鍍漿液亦在本發明之範圍內。適當之金屬安定劑包括但不限於選自鉻、鈦、鋯、鉭、鋁、鎢、鎢、鉍、及其混合物之金屬之鹽或錯合物。此安定劑之存在趨於延伸觸媒在使用時壽命，即，增加觸媒在其活性降低至不可接受程度前可使

用之反應次數，或增加觸媒在使用前之儲存壽命。然而，較佳為金屬安定劑之總濃度小於總觸媒組成物之 10%。更佳為，金屬安定劑之總濃度小於 5%。

在塗鍍程序開始前，塗鍍漿液較佳為具有在因海綿撐體開始溶於塗鍍漿液之下限，及因鎳如顆粒自撐體分離及/或不附著而開始沈澱之上限限制之範圍內之 pH。一般而言，此 pH 應大於 4.0。較佳為，此 pH 應為約 5.0 至約 7.0 之範圍，視如螯合或錯合劑存在及海綿撐體溶解度之因素而定。最佳為，在此範圍之 pH 為在鎳鹽接觸撐體與還原劑但無螯合劑存在時自然發生之 pH，即，約 5 至約 6。如熟悉此技藝者所了解，塗鍍漿液之 pH 可藉由如所需加入少量鹼或酸而調整。

此外，在沈積程序開始前，將塗鍍漿液攪拌混合足以確保漿液中試劑均勻分布之時間，例如，約 5 至約 10 分鐘。

鎳塗層可使用此技藝已知將金屬沈積於金屬表面上之各種技術沈積於海綿撐體上。這些技術包括，例如，液相法，如電化學置換電鍍及無電極電鍍。酸性無電極電鍍（視情況地組合電化學置換電鍍）之特佳技術敘述於下。

無電極電鍍包括在接觸撐體之溶液中將金屬離子還原成金屬化或部份金屬化形式，其中所有或實質上所有金屬離子還原係藉外部還原劑而非撐體本身完成。在本發明中，將鎳塗層無電極電鍍於撐體上係藉由將 pH 及溫度調整至還原劑有效地將所有或實質上所有鎳金屬沈積於撐體上

之範圍而完成。無電極電鍍可藉由加入酸（如乙酸或硫酸）之水溶液將水性電鍍漿液之 pH 調整至約 5.5 至約 7，較佳為約 5.5 至約 6.0，繼而將漿液之溫度調整至至少 30℃而完成。較佳為，將溫度調整至約 50℃至約 90℃之範圍內；最佳為將溫度調整至約 60℃至約 85℃之範圍內。

亦意圖使塗鍍程序可視情況地水熱地完成，即，在達到大於 100℃之溫度之施加壓力下。

在海綿撐體之金屬較不安定之處，即，在塗鍍反應條件下較塗層中金屬易氧化，可視情況地首先使用電化學置換電鍍引發沈積程序，繼而如上所述無電極電鍍而完成沈積。如同無電極電鍍，置換電鍍涉及將溶液中之金屬離子還原成金屬。然而，不似無電極電鍍，在電化學置換電鍍中，實質上所有發生之金屬離子還原係在撐體之金屬上完成。在本發明中，電化學置換電鍍程序可藉由將電鍍漿液之 pH 調整至約 5（加入少量酸，如乙酸或硫酸），及將此 pH 維持足以引發撐體金屬（例如，鐵）被來自電鍍漿液之鎳沈積置換之時間而完成。一般而言，將 pH 維持在此程度約 5 至約 10 分鐘。

完成塗鍍程序之時間量視如溫度、pH 及撐體型式之因素而不同。塗鍍程序通常進行足以發生塗鍍漿液中之所有或實質上所有鎳沈積於撐體表面上之時間量。在本發明之較佳具體實施例中，塗鍍程序係進行足以提供每 100 克海綿撐體含約 10 至約 60 克，較佳為約 15 至約 50 克，甚至更佳為約 20 至約 45 克之鎳之鎳塗層之時間。一般而言

，塗鍍時間範圍為約 20 分鐘至約 2 小時。

在相當高鎳負載（即，大於撐體之約 25 重量 %），較佳為在多次塗鍍操作中施加含金屬塗層。較佳為，在連續之塗鍍操作中施加多塗層。此外，維持產物中之高多孔性及去除副產物鹽與殘渣可藉由以較低金屬濃度使用二或更多次分離塗鍍操作而幫助，其以清洗步驟分隔。

例如，可使用在第一塗鍍程序中範圍為相對於海綿撐體重量約 5 至約 20 重量 % 之鎳負載，繼而為在第二塗鍍操作中範圍為相對於海綿撐體重量約 5 至約 20 重量 % 之鎳負載，而在海綿撐體表面上提供約 10 至約 40 重量 % 之鎳之組合鎳含量。在連續塗鍍操作中，較佳為中止塗鍍漿液攪拌，而且使用習知固-液分離程序，例如，過濾或沉降，自消耗之塗鍍溶液分離撐體顆粒。較佳為如以上製備撐體所述以水或鹼或酸稀釋水溶液（視欲去除之殘渣而定）清洗得自前塗鍍程序之固體，其視情況地在高溫，例如，約 40℃ 至約 60℃。用於清洗之鹼或酸稀釋水溶液可因其去除粒型殘渣之效果而選擇，例如，其可含可置換或去除目標殘渣之離子；鹼金屬氫氧化物可置換 H^+ 離子；如草酸基、檸檬酸基等之螯合陰離子可去除金屬陽離子。後續塗鍍程序本質上可藉由重複上述步驟而完成，包括加入鎳鹽及其他之試劑，或視情況地在塗鍍前以酸預處理。上述之所有選用程序變化可如後續塗鍍步驟所需而改變。

在沈積結束後，藉習知固-液分離程序，例如，過濾或沉降，自消耗之塗鍍漿液移除塗鎳多孔性海綿觸媒，然

後以水或視情況地鹼性水溶液（例如，NaOH）清洗足以中和及/或去除實質上所有酸殘渣與鹽之時間及溫度。

經清洗之塗鍍海綿觸媒可在此時處理以加入金屬促進劑繼而如上清洗。適當之金屬促進劑包括但不限於選自鉻、鉬、鈦、鋅、釩、鎳、或其混合物之金屬。金屬促進劑可以其零價狀態或以氧化狀態之形式沈積於觸媒表面上。促進劑可以觸媒之至多 3.0，較佳為至多 2.5，最佳為至多 2.0 重量%之量存在。較佳為，以觸媒重量計，促進劑係以約 0.2 至約 3，最佳為約 0.3 至約 2，甚至更佳為約 0.5 至約 1 重量%之範圍存在於觸媒。促進劑金屬可藉習知方法使用金屬鹽溶液（例如，Mo 可如鉬鹽而加入，或 Cr 係使用鉻酸鹽）加入。

促效或未促效塗鍍觸媒亦可摻雜選自鉑、鈀、銱、銲、鐵、鈮、銻、及其混合物之貴重金屬摻雜劑，如美國專利第 6,309,758 號及 6,395,403 號所述，該參考資料在此全部併入作為參考，繼而如上清洗。一般而言，存在於觸媒之貴重金屬摻雜劑之量少於觸媒之 1.5，較佳為少於 1.0，最佳為少於 0.5 重量%。在本發明之較佳具體實施例中，貴重金屬摻雜劑係以範圍為觸媒之約 1.5 至約 0.1，較佳為約 1.0 至約 0.1，最佳為約 0.5 至約 0.1 重量%之量存在於撐體。

最終觸媒通常如水性漿液而儲存直到使用。在清洗後，塗鍍觸媒可視情況地自最終洗液分離且儲存於醇（例如，C1-C3 烷醇）或水-醇介質中。

本發明之複合海綿觸媒獨特地在海綿撐體表面上提供具有異於撐體所含金屬之催化特性之鎳及/或鈷塗層，例如，具有鈷塗層沈積於其上之鎳為主海綿撐體。在撐體及塗層中提供此變化之能力造成在塗層及海綿撐體中有效及多面使用金屬而製造具有伴隨金屬混合物之獨特性質之複合觸媒。例如，藉由將鎳沈積於含銅海綿撐體上可製備具有鎳與銅之選擇性及活性特性之觸媒。

本發明之塗鍍多孔性基本金屬觸媒可用於使用催化化學程序，如氫化、脫氫、還原性烷化、胺化、及有機偶合反應，由對應先質有機化合物製備有機化合物。因此，本發明之塗鍍觸媒通常可用於常藉海綿金屬觸媒催化之方法，如 Raney[®] Ni 與 Raney[®] Co，或其中活性金屬支撐於習知金屬氧化物撐體上之 Ni 或 Co 觸媒（例如，Ni/矽石或 Co/氧化鋁）。進一步意圖使本發明之複合觸媒，例如，塗鈷之鐵為主海綿觸媒，可用於其中 CO 反應氫而製造烴之催化費-闕合成，如 H. Schulz 之 "Short History and Present Trends of Fischer-Tropsch Synthesis", Applied Catalysts. A，第 186 卷，第 3-12 頁 (1998) 所述。其他組成物，如 Co/Fe 及 Ni/Fe 之高 Mo 促效改良，可用於在將原料進一步處理成可用燃料前自石油原料去除硫、氮與磷化合物及重金屬之氫處理應用，如 R.J. Farrauto 與 C.H. Bartholomew 之 Fundamentals of Industrial Catalytic Processes 之第 9 章，第 523-535 頁，出版社：Blackie Academic & Professional, 1997 所述。本發明之新穎材料亦可用於其中氫化觸媒係

爲了使使用者降低成本而使用之其他應用，例如，一種自
烴吸附性去除硫之方法，如 4/13/2000 提出之 Schmidt 等
人之 USSN 09/833,602 號所述，及一種製備燃料電池或氫
產生器之電極組成物之方法，如日本專利申請案第
01126738 號及美國專利第 3,634,140 號所述。

在本發明之較佳具體實施例中，在比較使用習知多孔
性海綿觸媒（例如，Raney[®] 鎳觸媒）進行之氫化程序時，
本發明之塗鍍觸媒可用於完成更多經濟性催化氫化程序。
此反應之實例敘述於 B.M. Bogoslawski 與 S.S. Kaskowa
之 *Skeleton Catalysts in Organic Chemistry*，及 *Use of
Nickel Skeleton Catalyst in Organic Chemistry* VEB
Deutsches Verlag der Wissenschaften，柏林 1960，第 40-
124 頁，此教示在此全部併入作爲參考。特別地，本發明
觸媒可用於其中糖類右旋糖，一種「醛糖」（含不飽和醛
基）爲轉化成葡萄糖醇（一種可作爲食品添加劑及在醫藥
合成作爲中間物之糖醇）之原料之氫化反應。其中可使用
本發明之各種催化化學程序之選用特點爲可如所需進一步
還原塗覆之鎳或鈷。此進一步還原可在將觸媒加入催化程
序反應器前完成，例如，以氫氣或化學還原劑溶液處理，
或較佳爲在氫化程序中可在施加氫壓下在程序之早期階段
之前或同時「原位」完成。

最終觸媒亦可含殘量之磷化物、硼化物、碳酸鹽等作
爲塗鍍鎳及 / 或鈷之化合物，或在塗鍍程序時加入之類似
殘渣，其視在沈積程序時所使用還原劑之型式及分解程度

而定。其依序可影響所得材料對指定催化應用之適合性，如特定型式有機化合物之氫化（例如，在將腈氫化成胺時）。

爲了進一步描述本發明及其優點，提出以下之實例。此實例係提出作爲本發明之指定描述。然而，應了解，本發明不限於實例中所述之指定細節。

實例中及說明書其餘部份關於固體組成物或濃度之所有份及百分比爲重量比，除非另有指示。然而，實例中及說明書其餘部份關於氣體組成物之所有份及百分比爲莫耳或體積比，除非另有指示。

此外，說明書或申請專利範圍中之任何數量範圍，或在此範圍內之任何數量，包括所列任何範圍內之任何次組數量，如表示特定組之性質、測量單位、條件、物理狀態、或百分比，意圖在此明確地重複併入作爲參考。

實例

實例中所列之分析及性能參數定義如下：

比較沈積金屬之平均表面濃度與含於撐體中金屬之平均表面濃度，而且以原子比例表示，例如，塗鎳海綿鐵撐體中之 Ni/Fe。Ni/Fe 及實例中所列之其他原子比例值係使用美國專利第 6,395,403 號及 6,309,758 號所述之 XPS 或 ESCA 法測定，在觸媒材料之至多 50 埃之表面深度內且爲同時測量之觸媒顆粒之平均比例。

實例中所列之生產力值係以使用特定量觸媒將右旋糖轉化成葡萄糖醇之速率測定。一種定義之生產力測度係如

下計算，其為在分批方法中完成原料至產物轉化之每單位時間每單位重量觸媒所製造之特定產物量：

$$\text{生產力} = \frac{\text{產物重量}}{(\text{分批結束時間})(\text{觸媒重量})}$$

在分批測試之操作條件固定（即，原料重量、溫度、及壓力，加上觸媒重量或「觸媒負載」均保持固定）時，一系列在這些條件之測試觸媒之生產力可以其分批結束時間之簡單比例比較。例如，對於任何特定之實驗觸媒相對於稱為「標準」之觸媒，生產力可如下計算：

$$\text{生產力比例} = \frac{\text{生產力(實驗)}}{\text{生產力(標準)}} = \frac{\text{分批結束時間(標準)}}{\text{分批結束時間(實驗)}}$$

生產力比例可改進以比較具有非常不同之活性金屬含量之觸媒。此方法包括評估之成本效率，因為（在此為 Ni 或 Co 之情形）活性金屬成分亦可能為原料中最昂貴之金屬（以成本乘以使用量計）。如果觸媒總重量仍固定，但是實驗與標準觸媒間之活性金屬含量（在此實例為 Ni）不同，則生產力比例可計算為：

$$\frac{\text{生產力(實驗)}}{\text{生產力(標準)}} = \frac{[\text{分批結束時間(標準)}] \times [\text{Ni含量(標準)}]}{[\text{分批結束時間(實驗)}] \times [\text{Ni含量(實驗)}]}$$

此基於 Ni 含量之比例僅為評比具類似（相當短）絕對分批時間之觸媒價值之相關區別者。觸媒之首要需求通常為其適當地表現，及次要需求為成本（與 Ni 含量成正比）。因此，例如，如果具 50% Ni 含量之實驗觸媒產生 80 分鐘之分批結束時間而具 95% Ni 含量之標準觸媒產生 75 分鐘之分批結束時間，則實驗 vs. 標準之 Ni 為主生產力比例為：

$$\frac{75 \times 95}{80 \times 50} = 1.78$$

即，此實驗觸媒基於使用之 Ni 極有效率（即，較佳 1.78 倍），雖然其絕對分批時間稍長。

實例中所列之表面積測量係藉 BET 氮吸附法測量。BET 使用吸附模型及相關之方程式由氮在選擇分壓之吸附體積計算表面積。BET 表面積測量之特定應用敘述於 S.R. Schmidt 之 "Surfaces of Raney® Catalysts" 於 Catalysis of Organic Reactions，編者 M.G. Scares 與 M.L. Prunier，出版社 Marcel Dekker, 1995。

實例中製備之組成物之增積化學分析係藉誘導偶合電漿-原子發射光譜術 ("ICP") 分析。在分析前將各樣品以水清洗然後完全浸於 HCl/NH₄O₃ 酸 (3:1) 溶液。

實例所列之完成觸媒之組成物中所示之金屬量僅以金屬計。將分析金屬之和標準化至 100%，即，不包括非金屬元素（例如，氧、碳與氫）之量。在其中所述金屬百分比總共稍低於 100% 之情形，金屬組成物之未述其餘部份包括不意圖之殘量污染物。

實例 1

如下製備含 Fe 與 Ni 海綿撐體：

藉由混合 60 份（重量比）之 Al、27 份之 Fe、11 份之 Ni、與 2 份之 Mo 而製造合金，然後藉由加熱至 1550℃ 之最高溫度而將其熔化，其維持 20 分鐘。將熔化物倒在石墨冷卻板上，其在此於數分鐘內硬化成約 0.5-0.75" 厚。

繼而以尖鉗壓碎器將合金板打碎成較小片且縮為 <1/4"

片之大小。然後使用鎚磨機(Micropul)將壓碎材料研磨成粉末。如此得到之粉化合金之直徑中位數為 31 微米。

將三百(300)克之此粉末逐漸地攪拌加入 NaOH 之 25% 水溶液(486 克之 NaOH 固體溶於 1458 克之水)。此合金加入階段(48 分鐘期間)之最高溫度為 90℃。藉外部施加之熱將浸煮合金/觸媒之攪拌漿液維持在此溫度又 3 小時。

在攪拌及加熱停止且觸媒撐體沈降後，藉傾析去除鋁酸鈉之副產物溶液。然後使用 ~45℃ 水以傾析法(1.加入水，2.攪拌，3.沈降，4.傾析)清洗觸媒撐體數次，在使用後清洗水之 pH 為 9.0 時中止。

實例 2

使用如以上實例 1 所述之海綿撐體製備鍍 Ni 海綿觸媒。將含四十(40)克之實例 1 製備之 Fe-Ni 海綿於 500 毫升水中之水性漿液置於裝有攪拌器與外部加熱軸之玻璃容器中。然後藉由將 35.1 克之硫酸鎳水合物(FW 262.8，足以提供 8 克之 Ni 含量當量或相對於原始撐體重量為 20%之 Ni 之量)溶於 500 毫升之水中而製造 Ni 溶液。然後將此溶液加入玻璃混合容器之水性漿液中且將混合物攪拌 10 分鐘。

將兩種還原劑之混合物(34 克之甲酸鹽，FW 68，及 53 克之 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，FW 106)溶於 400 毫升之水中。然後藉由加入 3 M 乙酸將此溶液之 pH 調整至 5.5。然後將調整之溶液加入水性漿液且將混合物攪拌 5 分鐘。然後以殘量乙酸將混合物之 pH 進一步調整至 5.0 且混合又 5 分鐘。

其次，藉由加入 10% NaOH 溶液將水性漿液之 pH 上

調至 5.5，而且將混合物加熱至 70℃。在此溫度持續攪拌 30 分鐘而完成第一塗鍍步驟。

然後中止攪拌且使觸媒沈降。藉傾析去除塗鍍溶液且以 2 公升之 45℃ 水將觸媒清洗 2 次。

重複由加入硫酸鎳開始之以上步驟，除了使用之硫酸鎳之量為 26.2 克（足以提供相對於起初撐體重量為 15% 之 Ni 之量）。此第二塗鍍後之清洗使用 (a) 2 公升之 45℃ 之 5% NaOH 溶液，(b) 2 公升之室溫之 5% NaOH 溶液，及 (c) 重複 2 公升份量之 45℃ 水直到達到 10.5 之 pH。

藉由加入 0.88 克之七鉬酸鉍 (FW 1235.9) 溶於 50 毫升之水，然後攪拌 30 分鐘，而將鍍 Ni 觸媒表面以鉬促效。最終清洗係以 45℃ 水完成而達到 9.5 之 pH。

所得觸媒之組成物為 49.7% 之 Fe、44.8% 之 Ni、3.4% 之 Al、與 2.0% 之 Mo。

實例 3

如實例 2 所述製備鍍 Ni 海綿觸媒，除了塗鍍步驟之溫度為 85℃。所得觸媒之組成物為 49.6% 之 Fe、44.6% 之 Ni、3.8% 之 Al、與 2.0% 之 Mo。

實例 4

如實例 2 所述製備鍍 Ni 海綿觸媒，除了塗鍍步驟之溫度為 50℃。所得觸媒之組成物為 51.0% 之 Fe、43.8% 之 Ni、3.2% 之 Al、與 2.0% 之 Mo。

實例 5

如實例 2 所述製備鍍 Ni 海綿觸媒，除了用於兩個連續

塗鍍步驟之硫酸鎳之量為各足以提供 20%之 Ni 而得 40%之總公稱 Ni 塗鍍負載。所得觸媒之組成物為 50.4%之 Fe、44.4%之 Ni、3.3%之 Al、與 1.9%之 Mo。

實例 6

如實例 2 所述製備鍍 Ni 海綿觸媒，除了將用於兩個連續塗鍍步驟之硫酸鎳負載減為各足以提供 15%之 Ni 而得 30%之總公稱 Ni 塗鍍負載。所得觸媒之組成物為 55.0%之 Fe、39.4%之 Ni、3.6%之 Al、與 2.0%之 Mo。

實例 7

如實例 2 所述製備鍍 Ni 海綿觸媒，除了省略甲酸鈉，在各塗鍍步驟使用僅 53 克之 NaH_2PO_2 作為還原劑。所得觸媒之組成物為 52.3%之 Fe、42.1%之 Ni、3.6%之 Al、與 1.9%之 Mo。

實例 8

如實例 3 所述製備鍍 Ni 海綿觸媒，除了使用具有 12.9%之 Ni 含量、1.7%之 Mo 含量與 77.8%之 Fe 含量之海綿撐體。所得塗鍍觸媒之組成物為 57.2%之 Fe、35.1%之 Ni、5.7%之 Al、與 1.8%之 Mo。

實例 9

如實例 3 所述製備鍍 Ni 海綿觸媒，除了使用具有 12.5%之低 Ni 含量與 77.7%之 Fe 含量，但無 Mo 之海綿撐體。所得塗鍍觸媒之組成物為 53.5%之 Fe、38.4%之 Ni、7.2%之 Al、與 0.8%之 Mo。

實例 10

如實例 2 所述製備鍍 Ni 海綿觸媒，除了各塗鍍步驟之還原劑為 68 克之甲酸鈉（實例 3 之 2X）且省略次亞磷酸鈉。所得觸媒具有 47.8%之 Ni、37.6%之 Fe、10.1%之 Al、與 4.3%之 Mo 之組成物。

實例 11

如實例 2 所述製備鍍鈷海綿觸媒，除了使用具有 12.5%之低 Ni 含量與 77.7%之 Fe 含量，但無 Mo 之海綿撐體，及在塗鍍步驟各使用 37.5 克與 28.2 克之硫酸鈷 (FW 281.1) 代替硫酸鎳。所得觸媒之組成物為 31.0%之 Co、52.8%之 Fe、9.1%之 Ni、6.3%之 Al、與 0.8%之 Mo。此觸媒具有 62 平方米/克之 BET 表面積。

實例 12

藉由在 90℃ 於 25% NaOH 溶液中將 Al 瀝濾 1 小時，由具有 48%之 Cu、2%之 Cr 與 50%之 Al 之合金製造 Cu 為主海綿撐體。此海綿撐體具有 90.8%之 Cu、4.9%之 Al、3.4%之 Cr、與 0.6%之 Ni，及 46 平方米/克之 BET SA。使用實例 6 之硫酸鎳量，但在 85℃，將此海綿撐體鍍 Ni。所得觸媒具有 73.0%之 Cu、4.1%之 Al、2.9%之 Cr、18.6%之 Ni、與 0.4%之 Mo 之組成物，50 平方米/克之 BET SA，及 3.8 之 XPS Ni/Cu 比例。

實例 13

如實例 7 所述製備鍍 Ni 海綿觸媒，除了在塗鍍溶液中使用螯合劑，40 克之檸檬酸，代替乙酸，及以稀 NaOH 溶液將塗鍍步驟之 pH 調整至 5.5。所得觸媒具有 3.6%之 Al

、43.3%之 Fe、5.9%之 Mo、與 47.2%之 Ni 之組成物。

塗鍍後殘留於溶液中之分析金屬為，第一塗鍍為 0.33% 之 Fe 與 0.39%之 Ni，及第二塗鍍為 0.29%之 Fe、0.36%之 Ni。由於選用螯合劑之效果，這些溶解 Fe 與未沈積 Ni 之程度遠高於通常觀察到（在實例 2-10 一般觀察到各低於約 0.06%）。

實例 14

使用得自田納西州 Chattanooga 之 Grace Davison 之 Raney® Ni，6800 級，如實例 11 所述而製備鍍鈷之鎳海綿觸媒。所得觸媒具有 14.4%之 Co、3.2%之 Al、81.4%之 Ni、與 0.6%之 Mo 之組成物，50 平方米/克之 BET 表面積，及 3.8 之 XPS Co/Ni 比例。

實例 15

使用 Mo/Ni 海綿觸媒作為標準將右旋糖轉化成葡萄糖醇之性能基線之測試係如下進行：

Raney® Ni，R-3111 級係得自田納西州 Chattanooga 之 Grace Davison。使用相對於含於反應混合物中之右旋糖（乾燥固體當量）為 6.6 重量%之觸媒負載。其等於 12.3 克之實際觸媒重量及 10.5 克之視（水下）觸媒重量。水下重量係藉由比較固定體積漿液（觸媒加水）之重量與僅相同體積水之重量而測定。然後將重量差乘以 1.17 之密度修正係數而得實際觸媒重量。反應混合物為 272 克之 68%右旋糖（乾燥固體當量）原料組合另外 228 克之水而得總共 37 固體%溶液。原料具有約 97%之右旋糖當量或乾燥 DE 檢驗

，而且得自墨西哥 Guadalajara 之 Arancia-CPC。

將此 37% 溶液加熱至約 80℃ 且攪拌至均勻，然後組合已事先在水下稱重之觸媒且裝入空 1 公升熱壓反應器成為約 50% 漿液。

將熱壓器密封，使用 3X 氮（加壓至 100 psig）沖洗空氣，然後釋放，然後以 3X 沖洗且充填氫（99.999% 純度，Air Products）以置換 3X 氮。然後自貯器（壓力瓶）將氫經調壓器以約 1000 psig 之起初壓力輸送，以全部進行中在反應器中維持 700 psig 之操作壓力。藉外部施加之電阻加熱將溫度升至 140℃。攪拌速度為 1900 RPM。

監測由內部熱偶顯示已到達操作溫度時開始之分批時間 ($t=0$)。定期地（在 $t=60'$ 、 $70'$ 等）藉由打開閥而移除反應混合物之樣品（~2 毫升），其迫使液體通過反應器內之燒結金屬型過濾器然後通過鋼管流出至外部取樣小瓶。反應一般持續超過預期之結束時間，反應結束之後續定量及到達此終點之效率敘述於下。

在將反應混合物樣品冷卻至周溫後，藉 Biolyzer 單位（得自 Kodak，現得自 Johnson and Johnson Ortho Clinical Diagnostics）分析殘餘右旋糖含量，其使用乾燥化學載物片之比色終點將右旋糖（葡萄糖）含量定量。此方法已事先校正以顯示對應原始存在之右旋糖之 99.7% 轉化率之終點。記錄到達終點之時間作為測試觸媒之分批時間。

測試：(1-a) 如此處理之 Raney 3111 觸媒產生 75 分鐘之第一循環分批時間。其為用於在這些條件測試之生產力

計算之標準基線。

在此及以下之實例中，在將觸媒「再循環」以測試其耐久性（生產力保留性）之情形，使含於反應器之觸媒在冷卻後沈降，停止攪拌，及將反應器系統解壓。然後藉由將其泵取但不擾亂沈降之觸媒而移除葡萄糖醇產物。

然後將右旋糖於水之新溶液加入反應器且重複上述之測試步驟。此方法可重複任意之「循環」次數（分批測試）。可將特定循環之觸媒分批時間比較相同觸媒之第一次循環分批時間（以顯示觸媒之鈍化或損失速率）及其他觸媒之對應之循環分批時間（以評比在相同觸媒年齡之絕對分批時間）。

測試：(1-b)標準 R 3111 之再測試係在 vs. 右旋糖固體等於 4.8 重量%負載之 7.6 克視重（8.9 克真實重量）之較低觸媒負載實行。將觸媒再循環 3 次，總共 4 次測試循環。分批結束時間為 75、75、85、與 95 分鐘。其對循環 2-4 等於 1.00、1.07 與 1.27 之循環時間比例（vs. 第一次，最短之循環）。

測試：(1-c)標準 R 3111 之再測試再度在 vs. 右旋糖固體等於 4.8 重量%負載之 10.3 克視重（12.0 克真實重量）之觸媒負載實行，但為 50% 右旋糖溶液。將觸媒再循環 2 次，總共 3 次測試循環。所有三次循環之分批結束時間均為 80 分鐘。其對循環 2-3 等於 1.00 與 1.00 之循環時間比例（vs. 第一次，最短之循環）。

實例 16

使用實例 14 所述之測試 (1-a)、(1-b) 與 (1-c) 之步驟，
測試實例 1-10 製備之鍍 Ni 海綿觸媒之葡萄糖醇生產。結果
記錄於以下表 1。

表 1

Raney® Ni 與 鍍 Ni 觸媒 測試結果

實例	右旋糖%	觸媒負載 (重量%)	分批結束時間 (分鐘)			循環 1	循環 1
			循環 1	循環 2	循環 3	生產力 比例	vs. % Ni 之 生產力比例
15 (1a)	37	6.6	75			1 (標準)	1 (標準)
15 (1b)	37	4.8	75	75	85	1 (標準)	1 (標準)
15 (1c)	50	4.8	80	80	80	1 (標準)	1 (標準)
2	37	6.6	80	80		0.94	2.0
2	37	4.8	80	85	95	0.94	2.0
2	50	4.8	80	80	80	1.00	2.1
3	37	4.8	75			1.00	2.1
4	37	4.8	85	85		0.88	1.9
5	37	4.8	80	120		0.94	2.0
6	37	4.8	80			0.94	2.3
7	37	4.8	80			0.94	2.1
8	37	4.8	90			0.83	2.2
9	37	4.8	80			0.94	2.3
10	37	4.8	80			0.94	1.9

比較例 1

爲了比較目的，使用下述之合金製備具有減量 Ni 及增量 Fe 之海綿觸媒 A、B 與 C，以比較習知 Raney Ni 觸媒。在最終海綿觸媒上不實行 Ni 沈積。測試最終觸媒以測定將右旋糖轉化成葡萄糖醇之生產力。

觸媒 A：如實例 1 所述，製造含 50% 之 Al、27.5% 之 Ni、5% 之 Mo、與 17.5% 之 Fe 之合金然後而活化。所得海綿

觸媒具有 52%之 Ni 含量。在實例 15(b)之條件測試觸媒。以 XPS 測定觸媒之 Ni/Fe 原子比例。結果記錄於以下表 2。

觸媒 B：如實例 1 所述，製造含 50%之 Al、21.3%之 Ni、7.5%之 Mo、與 21.2%之 Fe 之合金然後而活化。所得海綿觸媒具有 42%之 Ni 含量。在實例 15(b)之條件測試觸媒。以 XPS 測定觸媒之 Ni/Fe 原子比例。結果記錄於以下表 2。

觸媒 C：如實例 1 所述，製造含 50%之 Al、17.5%之 Ni、5%之 Mo、與 27.5%之 Fe 之合金然後而活化。所得海綿觸媒具有 35%之 Ni 含量。在實例 15(b)之條件測試觸媒。以 XPS 測定觸媒之 Ni/Fe 原子比例。結果記錄於以下表 2。

比較例 2

爲了比較目的，測試各種海綿撐體以測定無 Ni 沈積於觸媒表面上，將右旋糖轉化成葡萄糖醇之生產力。將含(A)如用於實例 2-7 之 24%之 Ni 之海綿撐體、及含(B)如用於實例 8 之 13%之 Ni 之撐體，各在實例 15(b)之條件測試一次循環，其各產生 110 及 >>120 分鐘（在 120 分鐘未結束）之結束時間。其各等於 0.68 及 <<0.63 之生產力比例。以 XPS 將觸媒之 Ni/Fe 原子比例特性化。結果記錄於以下表 2。

比較例 3

爲了比較目的，使用化學還原劑但在高 pH 製備鍍 Ni 海綿觸媒。此海綿觸媒使用 23.4%之 Ni、58.7%之 Fe 與 2.8%

之 Mo 含量。塗鍍係使用在 60℃ 1 小時期間，及 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 形式之 20% 之 Ni 當量（相對於撐體重量）作為塗鍍溶液試劑，1.85:1 之 Na_4EDTA 對撐體重量比例，及 0.42:1 之 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 對撐體重量比例完成。塗鍍程序前後之分析顯示在這些條件下無大量之 Ni 沈積。如實例 15(b) 之測試無法使分批轉化結束，即使是在 150 分鐘後。生產力結果及 Ni/Fe 原子比例記錄於以下表 2。

表 2

實例號碼	Ni 含量(%)	分批時間(分鐘)	生產力比例	XPS Ni/Fe
比較例 1A	52	105	0.71	0.22
比較例 1B	42	120	0.62	0.12
比較例 1C	35	140	0.54	0.16
比較例 2A	24	110	0.68	0.01-0.03
比較例 2B	13	>>120	<<0.63	NA
比較例 3	49	>150	<0.5	
3	45	75	1.0	
6	39	80	0.94	0.54
9	38	80	0.94	

如表 2 所示，在比較實例 3、6 與 9 之本發明觸媒時，在比較例 1 由含 Ni 且無 Ni 塗鍍之先質合金製備之觸媒呈現較低之觸媒性能。在其中先質合金具有增加之 Fe 濃度及降低之 Ni 濃度之比較例 2 亦證明較低之觸媒性能。

表 2 亦顯示，在比較依照本發明之方法製備之觸媒時，比較例 3 之鍍 Ni 海綿觸媒，其藉使用高 pH 及化學還原劑之塗鍍程序製備，具有低觸媒性能。

比較例 4

為了比較目的，如實例 4 所述製備鍍 Ni 觸媒，除了塗

鍍時之 pH 爲 5.8 且不加入還原劑。所得觸媒具有 48.7%之 Ni、44.1%之 Fe、4.5%之 Al、與 2.6%之 Mo 含量。如實例 15(b)所述測試所得觸媒。測試無法得到使分批轉化結束，即使是在 150 分鐘後。

伍、中文發明摘要：

本發明揭示新穎之覆以鎳及/或鈷之海綿系觸媒。此觸媒具有類似習知鎳及/或鈷海綿觸媒（例如，Raney[®]鎳或Raney[®]鈷觸媒）之活性及/或選擇性，但是需要降低之鎳及/或鈷含量。依照本發明之觸媒包括塗覆於海綿撐體之至少一部份表面上之鎳及/或鈷。較佳為，海綿撐體包括至少一種含於塗層中金屬以外或相異之金屬。本發明亦揭示製備此塗覆觸媒之方法，及使用此觸媒製備有機化合物之方法。

陸、英文發明摘要：

Novel nickel and/or cobalt plated sponge based catalysts are disclosed. The catalyst have an activity and/or selectivity comparable to conventional nickel and/or cobalt sponge catalysts, e.g., Raney[®] nickel or Raney[®] cobalt catalysts, but require a reduced content of nickel and/or cobalt. Catalysts in accordance with the invention comprise nickel and/or cobalt coated on at least a portion of the surface of a sponge support. Preferably, the sponge support comprises at least one metal other than or different from the metal(s) contained in the coating. The method of preparing the plated catalysts, and the method of using the catalysts in the preparation of organic compounds are also disclosed.

拾、申請專利範圍：

1. 一種塗覆鎳及/或鈷之海綿觸媒，其包括(a)具一表面之海綿撐體，及(b)塗覆於海綿撐體之至少一部份表面上之選自鎳、鈷、或其混合物之金屬。
2. 如申請專利範圍第 1 項之觸媒，其中海綿撐體包括至少一種金屬，該金屬異於塗覆於海綿撐體上之金屬。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之觸媒，其中海綿撐體包括至少一種選自鐵、銅、鈷、鎳、及其混合物之金屬。
4. 如申請專利範圍第 2 項之觸媒，其中海綿撐體包括至少 50 重量%之金屬，該金屬異於塗覆於海綿撐體上之金屬。
5. 如申請專利範圍第 4 項之觸媒，其中海綿撐體包括至少 60 重量%之金屬，該金屬異於塗覆於海綿撐體上之金屬。
6. 如申請專利範圍第 5 項之觸媒，其中海綿撐體包括至少 80 重量%之金屬，該金屬異於塗覆於海綿撐體上之金屬。
7. 如申請專利範圍第 3 項之觸媒，其中海綿撐體包括至少一種選自鐵、銅、及其混合物之金屬。
8. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之觸媒，其中海綿撐體包括少於 98 重量%之選自鎳、鈷、及其混合物之金屬。
9. 如申請專利範圍第 8 項之觸媒，其中海綿撐體包括少於 40 重量%之選自鎳、鈷、及其混合物之金屬。
10. 如申請專利範圍第 9 項之觸媒，其中海綿撐體包括少於

30 重量 %之選自鎳、鈷、及其混合物之金屬。

11. 如申請專利範圍第 3 項之觸媒，其中海綿撐體包括 0 至約 98 重量 %之選自鎳、鈷、及其混合物之金屬。

12. 如申請專利範圍第 11 項之觸媒，其中海綿撐體包括約 2 至約 40 重量 %之選自鎳、鈷、及其混合物之金屬。

13. 如申請專利範圍第 12 項之觸媒，其中海綿撐體包括約 5 至約 30 重量 %之選自鎳、鈷、及其混合物之金屬。

14. 如申請專利範圍第 3 項之觸媒，其中海綿撐體進一步包括選自銅、鐵、鉻、鈦、鎢、鉬、鋅、銦、錳、鋁、鈮、及其混合物之另外之金屬。

15. 如申請專利範圍第 14 項之觸媒，其中另外之金屬之量少於撐體之 40 重量 %。

16. 如申請專利範圍第 15 項之觸媒，其中另外之金屬之量少於撐體之 30 重量 %。

17. 如申請專利範圍第 16 項之觸媒，其中另外之金屬之量少於撐體之 15 重量 %。

18. 如申請專利範圍第 14 項之觸媒，其中另外之金屬存在範圍為撐體之約 40 至約 1 重量 %之量。

19. 如申請專利範圍第 18 項之觸媒，其中另外之金屬存在範圍為撐體之約 30 至約 2 重量 %之量。

20. 如申請專利範圍第 19 項之觸媒，其中另外之金屬存在範圍為撐體之約 15 至約 3 重量 %之量。

21. 如申請專利範圍第 1 項之觸媒，其進一步包括促進劑。

22. 如申請專利範圍第 21 項之觸媒，其中促進劑為選自鉻、

鉬、鈦、鋅、釩、鉛、及其混合物之金屬。

23. 如申請專利範圍第 1 項之觸媒，其進一步包括選自鉑、鈀、銥、銱、鐵、鈦、鎳、及其混合物之貴重金屬摻雜劑。
24. 如申請專利範圍第 3 項之觸媒，其中金屬塗層包括每 100 克之海綿撐體為約 10 至約 60 克之金屬。
25. 如申請專利範圍第 24 項之觸媒，其中金屬塗層包括每 100 克之海綿撐體為約 15 至約 50 克之金屬。
26. 如申請專利範圍第 25 項之觸媒，其中金屬塗層包括每 100 克之海綿撐體為約 20 至約 45 克之金屬。
27. 如申請專利範圍第 3 項之觸媒，其中觸媒具有少於 98 重量%之選自鎳、鈷、及混合物之金屬之總含量。
28. 如申請專利範圍第 27 項之觸媒，其中金屬之總含量少於觸媒之 80 重量%。
29. 如申請專利範圍第 28 項之觸媒，其中金屬之總含量少於觸媒之 60 重量%。
30. 如申請專利範圍第 29 項之觸媒，其中金屬之總含量少於觸媒之 30 重量%。
31. 如申請專利範圍第 3 項之觸媒，其中觸媒具有範圍為約 8 至約 98 重量%之選自鎳、鈷、及混合物之金屬之總含量。
32. 如申請專利範圍第 31 項之觸媒，其中金屬之總含量範圍為觸媒之約 10 至約 60 重量%。
33. 如申請專利範圍第 32 項之觸媒，其中金屬之總含量範圍

為觸媒之約 15 至約 45 重量 %。

34. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之觸媒，其中海綿撐體為顆粒之形式。

35. 如申請專利範圍第 34 項之觸媒，其中顆粒具有小於 500 微米之粒徑中位數。

36. 如申請專利範圍第 35 項之觸媒，其中顆粒具有小於 75 微米之粒徑中位數。

37. 如申請專利範圍第 34 項之觸媒，其中顆粒具有範圍為約 0.1 至約 0.8 公分之粒徑中位數。

38. 如申請專利範圍第 37 項之觸媒，其中顆粒具有範圍為約 0.15 至約 0.5 公分之粒徑中位數。

39. 如申請專利範圍第 3 項之觸媒，其中原子比例鎳及 / 或鈷對至少一種在觸媒表面處撐體所含以外之其他金屬之原子比例為 0.20 或更大，如 XPS 所測量。

40. 如申請專利範圍第 39 項之觸媒，其中原子比例鎳及 / 或鈷對至少一種在觸媒表面處撐體所含以外之其他金屬之原子比例為 0.5 或更大，如 XPS 所測量。

41. 如申請專利範圍第 40 項之觸媒，其中原子比例鎳及 / 或鈷對至少一種在觸媒表面處撐體所含以外之其他金屬之原子比例為 1.0 或更大，如 XPS 所測量。

42. 一種製備鍍鎳及 / 或鈷海綿觸媒之方法，其包括

(a) 製備含具有表面積之海綿撐體之水性漿液；

(b) 將選自鎳、鈷、及其混合物之金屬之鹽以足以在海綿撐體之至少一部份表面積上沈積催化有效量

之金屬，及形成含金屬離子之塗鍍漿液之量，加入水性漿液；

(c) 將還原劑以足以將漿液中之金屬離子還原成對應金屬之量加入塗鍍漿液；

(d) 以足以將金屬沈積於撐體表面上，及形成塗金屬海綿撐體之方式，調整塗鍍漿液之 pH 與溫度；及

(e) 自塗鍍漿液移除觸媒。

43. 如申請專利範圍第 42 項之方法，其中金屬鹽係選自硫酸鹽、氯化物、硝酸鹽、乙酸鹽、檸檬酸鹽、及其混合物。

44. 如申請專利範圍第 42 項之方法，其中步驟(a)之水性漿液中之海綿撐體濃度範圍為漿液之約 2 至約 15 重量%。

45. 如申請專利範圍第 44 項之方法，其中水性漿液中之海綿撐體濃度範圍為漿液之約 3 至約 12 重量%。

46. 如申請專利範圍第 45 項之方法，其中水性漿液中之海綿撐體濃度範圍為漿液之約 5 至約 10 重量%。

47. 如申請專利範圍第 42 項之方法，其中加入漿液之金屬鹽之濃度為足以提供相對於撐體重量為至少 10 重量%之金屬之濃度。

48. 如申請專利範圍第 47 項之方法，其中加入漿液之金屬鹽之濃度為足以提供相對於撐體重量為大於 15 重量%之金屬之濃度。

49. 如申請專利範圍第 42 項之方法，其進一步包括在加入金屬鹽之前將水性漿液之 pH 調整至約 5 至約 6 之範圍。

50. 如申請專利範圍第 42 項之方法，其中還原劑係選自甲酸之鹽、其他羧酸之鹽、羧酸、低分子量醛、糖、次亞磷酸鹽、硼氫化物、胺硼烷、氫化鋰鋁、胼、低分子量醇、及其混合物。
51. 如申請專利範圍第 50 項之方法，其中還原劑係選自甲醛、次亞磷酸鈉、甲酸鈉、葡萄糖庚酸鹽、草酸鹽、硼氫化鈉、及其混合物。
52. 如申請專利範圍第 42 項之方法，其中還原劑係以足以將漿液中之實質上所有鎳及 / 或鈷離子還原成對應金屬之量加入塗鍍漿液。
53. 如申請專利範圍第 42 項之方法，其中還原劑係以與漿液中之金屬離子完成氧化還原反應所需之化學計量之量加入塗鍍漿液。
54. 如申請專利範圍第 42 項之方法，其進一步包括將螯合劑加入塗鍍漿液中。
55. 如申請專利範圍第 42 項之方法，其進一步包括將安定劑加入塗鍍漿液中。
56. 如申請專利範圍第 55 項之方法，其中安定劑為選自鉻、鈦、鈮、鉭、鉛、釩、鉬、錳、鎢、鉍、及其混合物之金屬。
57. 如申請專利範圍第 42 項之方法，其中在此方法之步驟 (a) 至 (e) 時，海綿撐體係維持在非氧化大氣下。
58. 如申請專利範圍第 42 項之方法，其中在步驟 (d) 中，將塗鍍漿液之 pH 調整至至少約 5.5 及將塗鍍漿液之溫度調

整至至少 30℃。

59. 如申請專利範圍第 42 項之方法，其進一步包括在步驟(d)前藉電化學置換在撐體上引發鎳及/或鈷之沈積。
60. 如申請專利範圍第 59 項之方法，其中鎳及/或鈷之沈積係藉由將塗鍍漿液之 pH 調整至約 5，及將此 pH 維持足以引發撐體金屬被來自塗鍍漿液之鎳及/或鈷電化學置換之時間而引發。
61. 如申請專利範圍第 42 項之方法，其中重複步驟(a)至(e)以在撐體上施加鎳及/或鈷之多塗層。
62. 如申請專利範圍第 42 項之方法，其進一步包括(f)清洗觸媒足以中和或去除實質上所有殘渣與鹽之時間及溫度。
63. 如申請專利範圍第 42 或 62 項之方法，其進一步包括將金屬促進劑沈積於觸媒表面上。
64. 如申請專利範圍第 63 項之方法，其中金屬促進劑為選自鉻、鋁、鈦、鋅、鈇、銨、及其混合物之金屬。
65. 如申請專利範圍第 64 項之方法，其中金屬促進劑為零價狀態。
66. 如申請專利範圍第 64 項之方法，其中金屬促進劑為氧化形式。
67. 如申請專利範圍第 62 項之方法，其進一步包括將貴重金屬摻雜劑沈積於觸媒表面上。
68. 如申請專利範圍第 67 項之方法，其中貴重金屬摻雜劑為選自鉑、鈮、銻、銻、銻、鈳、銻、及其混合物之金屬或金屬化合物。

69. 一種製備有機化合物之方法，其包括在申請專利範圍第 3 項之觸媒存在下，將先質有機化合物催化地氫化。
70. 一種製備有機化合物之方法，其包括在申請專利範圍第 3 項之觸媒存在下，將先質有機化合物催化地脫氫。
71. 一種製備有機化合物之方法，其包括在申請專利範圍第 3 項之觸媒存在下，將先質有機化合物胺化。
72. 一種製備有機化合物之方法，其包括在申請專利範圍第 3 項之觸媒存在下，使用有機偶合反應將先質有機化合物催化地偶合。
73. 一種製備化合物之方法，其包括在申請專利範圍第 3 項之觸媒存在下，將先質有機化合物催化地烷化。
74. 一種製備有機化合物之方法，其包括在申請專利範圍第 3 項之觸媒存在下，催化地反應 CO 與氫而形成烴。
75. 一種自石油原料去除含硫、氮與磷化合物及重金屬之方法，其包括在申請專利範圍第 3 項之觸媒存在下，氫處理含有含硫、氮與磷化合物之石油原料。
76. 如申請專利範圍第 69 項之方法，其中將右旋糖催化地氫化成葡萄糖醇。
77. 如申請專利範圍第 3 項之觸媒，其中撐體進一步包含貴重金屬摻雜劑。
78. 如申請專利範圍第 77 項之觸媒，其中貴重金屬摻雜劑係選自鉑、鈀、銥、銱、鐵、鈮、鎳、及其混合物。
79. 如申請專利範圍第 3 項之觸媒，其中海綿撐體為合金衍生之海綿，其中此合金包括選自鋁、矽、及其混合物之

合金成分。

80. 如申請專利範圍第 79 項之觸媒，其中海綿係藉由自合金
瀝濾至少一部份合金成分而製造。

81. 如申請專利範圍第 58 項之方法，其中將 pH 調整至約 5.5
至約 7.0 之範圍。

82. 如申請專利範圍第 42 項之方法，其中海綿撐體包括至少
一種選自鐵、銅、鈷、鎳、及其混合物之金屬。

83. 如申請專利範圍第 42 項之方法，其中海綿撐體包括至少
一種選自鎳、鈷、及其混合物之金屬以外之金屬。

84. 一種如申請專利範圍第 42 項之方法製造之觸媒。

85. 一種如申請專利範圍第 58 項之方法製造之觸媒。

86. 一種如申請專利範圍第 59 項之方法製造之觸媒。

87. 一種如申請專利範圍第 60 項之方法製造之觸媒。

88. 一種如申請專利範圍第 62 項之方法製造之觸媒。

89. 一種如申請專利範圍第 63 項之方法製造之觸媒。

90. 一種如申請專利範圍第 67 項之方法製造之觸媒。

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：無。

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。