发明名称：萘酰胺酰酸盐中氢化催化剂兰尼镍的回收方法

摘要

一种萘酰胺酰酸盐中氢化催化剂兰尼镍的回收方法，属于化工领域的催化剂回收技术。该方法是将使用过的兰尼镍，与浓度为5%~15%的碱性化合物的水溶液混合，与兰尼镍相混合的碱性化合物为氢氧化钾或氢氧化钠。同时加入氢气，气压为2~3atm，保持混合温度为50~80℃，时间为0.5~2小时，然后用水或无水乙醇洗至pH为7~8。采用本发明方法使兰尼镍的回收效果较好，几乎与新制兰尼镍相差不大，提高生产效率，降低成本。本方法简单，操作容易，具有良好的催化效果，具有很好的经济意义。各种原料易得，使得一般的实验室和工厂都可方便得回收。
1. 一种萘胺胺醇酸盐中氢化催化剂兰尼镍的回收方法，其特征在于：将
使用过的兰尼镍，与浓度为5%—15%的碱性化合物的水溶液混合，同时加入氢
气，气压为2—3atm，保持混合温度为50—80℃，时间为0.5—2小时，然后用
水或无水乙醇洗至PH为7—8。

2. 如权利要求1所述的萘胺胺醇酸盐中氢化催化剂兰尼镍的回收方法，其
特征在于：与兰尼镍相混合的碱性化合物为氢氧化钾或氢氧化钠。
萘酰胺酯酸盐中氢化催化剂兰尼镍的回收方法

本发明为一种兰尼镍催化剂回收的新方法，属于化工领域中的催化剂回收技术。

萘酰胺酯酸盐是一种用于治疗心脑血管与周围血管疾病的药物。具有如下特点：其扩张作用比烟酸强，增强脑血管流量的作用较贯叶黄连而持久。据认为其临床应用比贯叶黄连安全，对严重下肢动脉炎的疗效较烟酸羟丙荼碱显著而迅速。更重要的是萘酰胺酯酸盐是一种细胞代谢增强剂，促使更多的葡萄糖进入细胞内，增加葡萄糖的利用和ATP的产生，使更多的乳酸进入三羧酸循环，明显减少细胞内乳酸浓度，直接保护缺血所致的神经坏死。

四氢萘基丙二酸二乙酯是合成萘酰胺酯酸盐的重要中间体，亚硝基丙二酸二乙酯氢化成四氢萘基丙二酸二乙酯很重要，这一步由兰尼镍作催化剂，H₂化还原而成。

兰尼镍是有海绵状状结构的金属Ni催化剂，自1925年发明至今已发展成一类用途广泛的催化剂。Raney Ni既可用于不饱和烯烃、芳烃、硝基、氰基、胺基等的催化加氢，也可用于饱和烃的氢解、异构、环化。

兰尼镍是一种活性镍催化剂，起活性作用的主要是骨架中的镍活性中心，因此凡是能破坏镍骨架或强烈占据活性中心的因素都能造成催化剂失活，根据这一原理，一般来讲引起失活的原因主要有如下几种：1）催化剂毒物造成的失活，如物料中含有硫、砷、磷、卤素、汞、铅、二氧化硅的微量杂质，这些物质将强烈地占据镍活性中心，引起催化剂的不可逆失活或永久失活。2）在高压加氢过程中，由于机械搅拌以及液固气三相互相强烈冲击，造成催化剂颗粒的破碎，使得催化剂的部分骨架被破坏，引起催化剂活性的降低。3）骨架镍被有机物所粘附，堵塞骨架镍的孔道，造成催化剂的部分失活。4）催化剂放置时间太长，失去了包含的活性氢而失去活性。

兰尼镍催化剂失活，使其再生，可以降低成本，缩短生产周期，催化剂单耗降低，并进一步提高产品产率，质量。

目前现有技术中，如专利申请CN1284010，该技术涉及的是一种用于含萘功能团的化合物部分或部分加氢为胺功能团的方法中的胺内型催化剂的再生方法。因而当前还未查找到影响本发明新颖性和创造性的有关技术。

本发明的目的，是提供一种萘酰胺酯酸盐中氢化催化剂兰尼镍的回收方法。

本发明的目的由如下技术方案实现：用NaOH溶液浸取使用过的兰尼镍，同时加一定量的压力氢气，加热一定时间，而后水洗至PH为7-8，再用无水乙醇洗涤3遍以除去水，而后保存在无水乙醇中，回收时，把氢氧化钠配成一定浓度的溶液，然后取相应量使用过的兰尼镍，放入碱液中，把压力釜密封好，用氢气洗3遍高压釜，通入氢气至一定压力，电磁搅拌，油浴加热，温度范围为50-70℃，时间为0.5-2小时，而后蒸馏水洗涤至中性，用乙醇洗3遍，乙醇保存，这样，兰尼镍回收成功。

采用本发明方法使兰尼镍的回收效果较好，几乎与新制兰尼镍相差不大，提
高生产率，降低成本。本方法简单，操作容易，具有良好的催化效果，具有很好的经济意义。各种原料易得，使得一般的实验室和工厂都可方便地回收。

下面对本发明加以详细说明：

实施例一：
在 100ml 压力釜内加入 50ml 10%的氢氧化钾溶液，加入电磁搅拌子，再加入 5g 使用过的兰尼镍，密封好，用氢气洗三遍反应釜后通入氢气至 3atm，在 80℃下加热搅拌 2 小时，然后，用蒸馏水洗涤至中性，无水乙醇洗三遍以除去水，然后保存在无水乙醇中。此即为回收好的兰尼镍催化剂。

实施例二：
在 100ml 压力釜内加入 50ml 5%的氢氧化钠水溶液，加入电磁搅拌子，再加入 5g 使用过的兰尼镍，密封好，用 N2气洗三遍反应釜后通入氢气至 2atm，在 50℃下加热搅拌 1 小时，然后，用蒸馏水洗涤至中性，无水乙醇洗三遍以除去水，然后保存在无水乙醇中。此即为回收好的兰尼镍催化剂。

实施例三：
在 100ml 压力釜内加入 50ml 10%的氢氧化钠乙醇溶液，加入电磁搅拌子，再加入 5g 使用过的兰尼镍，密封好，用氢气洗三遍反应釜后通入氢气至 2atm，在 60℃下加热搅拌 1 小时，然后，用蒸馏水洗涤至中性，无水乙醇洗三遍以除去水，然后保存在无水乙醇中。此即为回收好的兰尼镍催化剂。

实施例四：
在 100ml 压力釜内加入 50ml 15%的氢氧化钠甲醇溶液，加入电磁搅拌子，再加入 5g 使用过的兰尼镍，密封好，用氢气洗三遍反应釜后通入氢气至 2atm，在 60℃下加热搅拌 1 小时，然后，用蒸馏水洗涤至中性，无水甲醇洗三遍以除去水，然后保存在无水甲醇中。此即为回收好的兰尼镍催化剂。

上述实施例中回收好的兰尼镍催化剂，用来还原含胺酰胺酯草酸盐制备中的中间体亚糖基丙二酸二乙酯，反应时间为 9 小时，最好的达到 6 小时，就能完全还原，具有很好的经济应用价值。