

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

138 692

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

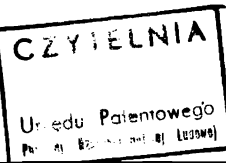
Zgłoszono: 83 12 30 (P. 245531)

Int. Cl.⁴ B01J 25/04
C07C 91/06
C07C 85/11

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 85 07 02

Opis patentowy opublikowano: 88 01 30



Twórcy wynalazku: Roman Mazurkiewicz, Wiesław Szeja, Tadeusz Kiersznicki
Uprawniony z patentu: Politechnika Śląska im. Wincentego Pstrowskiego,
Gliwice (Polska)

Sposób regeneracji niklu Raney'a w procesie redukcji tris-(hydroksymetylo)-nitrometanu

Przedmiotem wynalazku jest sposób regeneracji niklu Raney'a stosowanego jako katalizator w procesie redukcji tris-(hydroksymetylo)-nitrometanu do tris-(hydroksymetylo)-aminometanu. Znane jest zjawisko spadku aktywności niklu Raney'a w trakcie procesu redukcji, spowodowane zmniejszeniem się ilości zawartego w niklu wodoru. Znany jest sposób regeneracji nieaktywnego katalizatora przez obróbkę wodorem w ciągu 2 godzin w temperaturze 300°C lub przez ponowne trawienie katalizatora wodorotlenkiem sodowym. Oba te sposoby są pracochłonne, a ich stosowanie stanowi poważną komplikację procesu technologicznego. Według opisu patentowego RFN nr 1 075 632 czas życia niklu Raney'a w procesie redukcji tris-(hydroksymetylo)-nitrometanu przedłuża się przez zastosowanie niklu z dodatkiem metali z grupy platynowców. W wymienionym opisie brak jest informacji na temat skuteczności tej metody. Wadą tej metody jest wysoki koszt soli platynowców.

Sposób regeneracji niklu Raney'a w procesie redukcji tris-(hydroksymetylo)-nitrometanu według wynalazku polega na tym, że katalizator po każdorazowym użyciu kontaktuje się z roztworem mrówczanów amin alifatycznych lub mrówczanu amonowego. Sole te rozkładają się na powierzchni katalizatora z wydzieleniem wodoru, co uaktywnia katalizator i skutecznie przedłuża jego żywotność. Korzystnie jest stosować roztwory mrówczanów amin alifatycznych lub mrówczanu amonowego przygotowane in situ zwłaszcza ze stechiometrycznych ilości odpowiedniej zasady i kwasu mrówkowego.

Przy tak prowadzonym procesie regeneracji katalizatora stwierdzono, że aktywność katalizatora, której miarą jest czas potrzebny do zakończenia redukcji, po kilkakrotnym użyciu katalizatora praktycznie nie zmienia się (przykład I), lub nieznacznie maleje (przykład II). W doświadczeniu porównawczym przeprowadzonym w sposób analogiczny do opisanego w przykładzie II, przy zastosowaniu odczynników o tym samym stopniu czystości, lecz bez regeneracji katalizatora czas potrzebny do zakończenia redukcji po pięciokrotnym użyciu katalizatora był o około 120% dłuższy niż przy zastosowaniu świeżego katalizatora i o około 95% dłuższy w porównaniu z pięciokrotnie używanym katalizatorem regenerowanym mrówczanem trótyloaminy. Sposób według wynalazku ilustrują przytoczone przykłady.

Przykład I. Nikiel Raney'a przygotowano przez trawienie 10 g stopu Ni-Al 100 cm³ 35% wodnego roztworu wodorotlenku sodowego początkowo w temperaturze pokojowej, a następnie, w ciągu 30 minut na wrzącej łaźni wodnej. Po zdekantowaniu roztworu glinianu sodowego katalizator przemywano 400 cm³ wody,

a następnie trzykrotnie 50cm³ alkoholu metylowego, po czym dodano 100 cm³ alkoholu metylowego wysycono wodorem, po czym intensywnie mieszając i wprowadzając nadmiar wodoru zadano roztworem 40 g krystalizowanego tris-(hydroksymetylo)-nitrometanu w 140 cm³ metanolu. Redukcję prowadzono przez 2,5 godziny w temperaturze 10-15°C, a następnie do zakończenia reakcji w temperaturze 20-25°C.

Postęp redukcji kontrolowano metodą chromatografii cienkowarstwowej. Po zakończeniu redukcji mieszaninę reakcyjną ogrzewano do 50°C i oddzielono przez dekantację roztwór poreakcyjny od katalizatora. Katalizator zadawano 100 cm³ alkoholu metylowego zawierającego 4 g mrówczanu amonowego, wysycano wodorem po czym przeprowadzono redukcję następnej porcji tris-(hydroksymetylo)-nitrometanu w sposób wyżej opisany. Po trzykrotnym użyciu katalizatora nie stwierdzono wyraźnego spadku jego aktywności. Z połączonych roztworów poreakcyjnych po trzech redukcjach wydzielono 82,5 g tris-(hydroksymetylo)-aminometanu o temperaturze topnienia 169-170°C, co stanowi 85,6% wydajności teoretycznej.

Przykład II. Nikiel Raney'a przygotowano z 35 g stopu Ni-Al zawierającego po 50% obu składników. Stop zadano 150 cm³ wody, po czym trawiono 340 g 50% wodnego roztworu wodorotlenku sodowego, początkowo w temperaturze pokojowej, a następnie w ciągu 30 minut na wrzącej łaźni wodnej. Po zdekantowaniu roztworu znad osadu niklu, katalizator przemyto dwukrotnie 400 cm³ wody, a następnie trzykrotnie 100 cm³ alkoholu metylowego. Uzyskany w ten sposób katalizator zadano 100 cm³ alkoholu metylowego, wysycono wodorem, po czym zadano roztworem 85 g krystalizowanego tris-(hydroksymetylo)-nitrometanu w 200 cm³ 80% alkoholu metylowego. Intensywnie mieszany roztwór reakcyjny wysycano nadmiarem wodoru, utrzymując go w ciągu pierwszych 2,5 godzin reakcji w temperaturze około 10°C, a następnie do momentu zakończenia reakcji, w temperaturze około 20°C.

Postęp reakcji kontrolowano metodą chromatografii cienkowarstwowej. Po zakończeniu reakcji roztwór poreakcyjny oddzielono od katalizatora przez dekantację, katalizator zadano 100 cm³ alkoholu metylowego, do zawiesiny katalizatora wysycanej wodorem dodano 3 cm³ trójetyloaminy, a następnie stechiometryczną w stosunku do aminy ilość 30% wodnego roztworu kwasu mrówkowego, po czym przeprowadzono redukcję kolejnej porcji tris-(hydroksymetylo)-nitrometanu w sposób wyżej opisany.

W ten sposób katalizator wykorzystano jeszcze pięciokrotnie, stwierdzając, że czas potrzebny do zakończenia ostatniej redukcji był tylko o około 15% dłuższy w porównaniu z czasem pierwszej redukcji. Z połączonych roztworów poreakcyjnych uzyskanych po sześciu redukcjach uzyskano łącznie 342 g tris-(hydroksymetylo)-aminometanu o temperaturze topnienia 168,5-169,5°C, co stanowi 83,7% wydajności teoretycznej.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób regeneracji niklu Raney'a w procesie wytwarzania tris-(hydroksymetylo)-aminometanu przez redukcję wodorem tris-(hydroksymetylo)-nitrometanu, z n a m i e n n y t y m, że katalizator po każdorazowym użyciu kontaktuje się z roztworem mrówczanów amin alifatycznych lub mrówczanu amonowego.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się roztwory mrówczanów amin alifatycznych lub mrówczanu amonowego przygotowane in situ zwłaszcza ze stechiometrycznych ilości odpowiedniej zasady i kwasu mrówkowego.