



## (12)发明专利



(10)授权公告号 CN 107020150 B

(45)授权公告日 2019.11.29

(21)申请号 201710015373.X

科林·S·斯莱滕

(22)申请日 2012.06.01

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任  
公司 11021

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 107020150 A

代理人 陈平

(43)申请公布日 2017.08.08

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

B01J 31/22(2006.01)

61/495,784 2011.06.10 US

B01J 23/755(2006.01)

61/496,142 2011.06.13 US

C07C 253/10(2006.01)

61/503,917 2011.07.01 US

C07C 255/04(2006.01)

61/507,159 2011.07.13 US

61/552,473 2011.10.28 US

(62)分案原申请数据

201280039036.X 2012.06.01

(73)专利权人 英威达纺织(英国)有限公司  
地址 英国曼彻斯特

(72)发明人 若昂·弗拉加-迪布勒伊  
维奈·马德埃卡尔  
托马斯·A·米奇卡  
基思·惠斯顿  
约翰·J·奥斯特麦尔

(56)对比文件

CN 1596152 A, 2005.03.16,

CN 1735460 A, 2006.02.15,

CN 101534941 A, 2009.09.16,

EP 1344770 A1, 2003.09.17,

P. RIG0等.Cyanide complexes of nickel

(II) with hybrid bidentate ligands  
containing phosphorus and nitrogen or  
sulfur donor atoms.《Inorganic Chemistry》  
.1975,第14卷(第7期),全文.

审查员 张娣

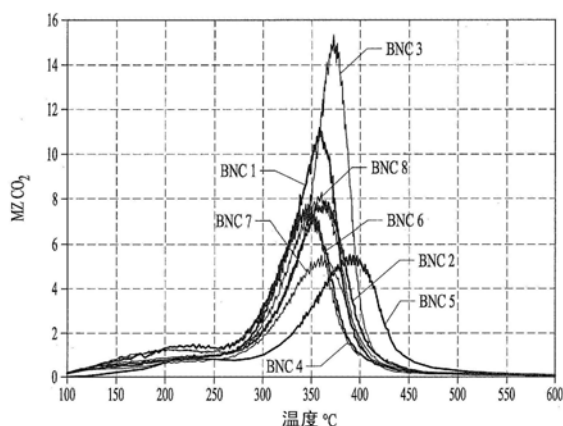
权利要求书2页 说明书70页 附图18页

(54)发明名称

镍金属配体催化剂形成上的改进

(57)摘要

如本文描述的,用硫处理的镍提供出乎意料地有效的用于产生可用作氢氰化催化剂的镍-含磷配体配合物的镍原子源。



1. 一种用于氢氰化具有至少一个C=C键的化合物的方法,所述方法包括将所述化合物与HC≡N在包含具有一种或多种含磷配体的零价镍配合物的催化剂的存在下接触,其中所述配合物的镍组分得自包含镍微晶的镍颗粒形式,其中所述镍颗粒形式具有选自由以下各项组成的组中的至少两种性质:

镍颗粒形式具有至少 $1\text{m}^2/\text{gm}$ 的BET比表面积;

至少10%的所述镍微晶具有小于20nm的尺寸C10,其中C10是镍颗粒形式中最小的10%的微晶具有的最大直径;

镍微晶具有不大于100nm的平均微晶尺寸;

镍颗粒形式具有不小于 $0.07 \times 10^9 \text{m}^2/\text{gm}$ 的BET比表面积/C50的比率,其中C50是其中块状样品中50%的镍微晶具有小于所述值的尺寸情况下的直径;

镍微晶尺寸分布范围为大于1.0,其中所述微晶尺寸分布范围是表示定义为 $(C90 - C10) / C50$ 的微晶尺寸分布的统计值,其中C90是其中块状样品中90%的镍微晶具有小于所述值的尺寸情况下的直径;

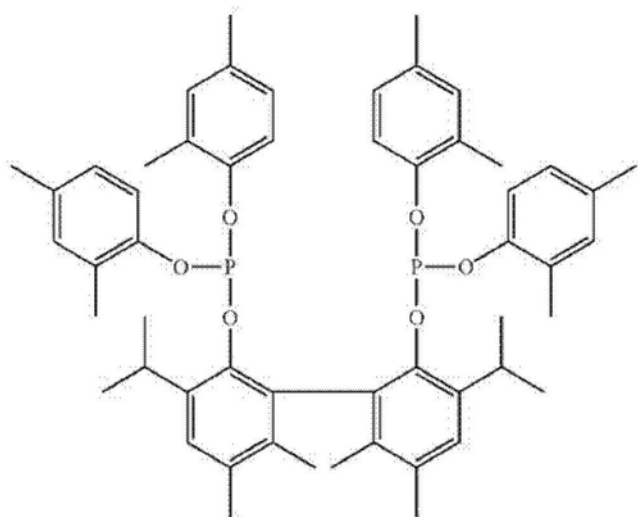
镍颗粒形式平均具有每克镍至少 $10^{15}$ 个表面微晶;

所述形式的至少10%的所述粒子具有不大于 $6\mu\text{m}$ 的尺寸D10,其中D10是粒子的样品中最小的10%的粒子的最大粒径;

镍颗粒形式具有至少 $0.4\text{m}^2/\text{gm}$ 的激光衍射比表面积;

镍颗粒形式具有 $0.3 \times 10^6 \text{m}^2/\text{gm}$ 至 $10.0 \times 10^6 \text{m}^2/\text{gm}$ 的BET比表面积与D10的比率;

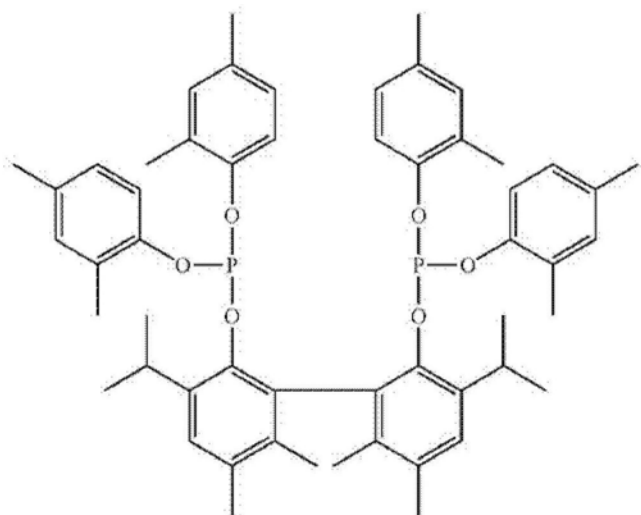
平均存在每克镍至少 $10^{16}$ 个小于或等于尺寸C10的表面微晶;以及当将4至5重量%的所述镍颗粒形式与含有5.25重量%配体(V)和6300ppm $\text{ZnCl}_2$ 的3-戊烯腈混合时,镍颗粒形式与配体(V)在2小时内形成配合物;其中配体(V)具有下式:



2. 权利要求1所述的方法,其中一种或多种含磷配体包括亚磷酸酯配体。

3. 权利要求1所述的方法,其中一种或多种含磷配体包括二齿亚磷酸酯配体。

4. 权利要求3所述的方法,其中所述二齿亚磷酸酯配体是配体(V):



配体(V)。

5. 权利要求1所述的方法,其中一种或多种含磷配体是单齿亚磷酸酯、单齿亚膦酸酯、单齿次磷酸酯、单齿膦、二齿亚磷酸酯、二齿亚膦酸酯、二齿次磷酸酯或二齿膦,以及这些成员的任意组合。

6. 权利要求1所述的方法,其中一种或多种含磷配体是单齿亚磷酸酯以形成单齿亚磷酸酯的镍配合物,之后将单齿亚磷酸酯的镍配合物与二齿含磷配体组合。

7. 权利要求1所述的方法,其中一种或多种含磷配体是一种或多种选自以下成员的混合物:单齿亚磷酸酯配体、二齿亚磷酸酯配体以及单齿和二齿亚磷酸酯配体的混合物。

## 镍金属配体催化剂形成上的改进

[0001] 本申请是PCT国际申请日为2012年6月1日, PCT国际申请号为PCT/US2012/040497、中国国家申请号为201280039036.X的发明名称为《镍金属配体催化剂形成上的改进》的申请的分案申请。

[0002] 本申请要求2011年6月10日提交的美国临时专利申请号61/495,784; 2011年6月13日提交的美国临时专利申请号61/496,142; 2011年7月1日提交的美国临时专利申请号61/503,917; 2011年7月13日提交的美国临时专利申请号61/507,159; 和2011年10月28日提交的美国临时专利申请号61/552,473的申请日权益, 这些申请的内容全部详细地通过引用以它们的全部内容结合在此。

### 技术领域

[0003] 本申请涉及镍金属催化剂体系技术领域。

### 背景技术

[0004] 一些类型的镍金属催化剂体系在本领域中是可得。例如, 镍-磷配体催化剂系统用于丁二烯的氢氰化以形成戊烯腈(PN)并用于戊烯腈的氢氰化以形成己二腈(ADN)。催化剂组合物的实例和用于单烯键式不饱和化合物使用零价镍和二齿亚磷酸酯配体在路易斯酸助催化剂的存在下的氢氰化的方法的实例包括, 例如美国专利号5,512,696; 5,723,641; 和6,171,996中描述的那些。

[0005] 例如, 在GB14607A、GB255884A、GB703826A、EP101733106A、EP0114704、EP0985448A1中和在美国专利号4,416,825; 3,903,1203; 496,217; 3,631,191; 3,816,098; 3,846,461; 3,847,959; 3,903,120; 4,118,342; 6,171,996; 和6,494,931中还描述了一些镍制备物和/或镍配合物。

[0006] 氢氰化催化剂的形成可以包括在镍原子与含磷配体之间形成配合物。然而, 可商购的镍源通常没有有效地形成这些配合物。此外, 来自相同的供应商的镍的不同的批次和批号通常具有不同的组合物并且展现不可预测的用于形成镍-配体配合物的活性。例如, 如本文所示, 来自不同的批次和不同的商业源的镍原材料在它们与含磷配体形成配合物的能力上可以展现高达200%可变性。不同类型的含磷配体在它们与镍形成催化配合物的能力上也不同。由目前可得的镍源和配体在配合物形成上的这种可变性导致低效率催化剂和制造工艺, 以及显著的浪费。

[0007] 为解决低效率的镍-配体配合物形成的问题, 制造商之前采用活化剂如三氯化磷( $\text{PCl}_3$ )以促进具有单齿含磷配体的催化活性镍配合物的形成。参见, 例如, Tam, Kreutzer & McKinney的美国专利号5,688,986。然而, 这种活化剂可以与一些含磷配体反应并且使配体失活。因此, 催化剂的可用寿命时间可以由于活化剂的使用而缩短。因此, 需要改善镍金属制备物和制备催化活性镍-配体配合物的方法。

## 发明内容

[0008] 本发明通过提供在没有可以破坏配体的活化剂的情况下制备配合物的方法和通过提供容易地与含磷配体形成配合物的镍的形式解决了寿命短、形成差的镍-配体催化剂配合物的问题。例如,具有本文描述的物理性质的颗粒镍形式可以在不加入破坏配体的活化剂的情况下容易与含磷配体形成配合物。本发明还通过提供用于制备对于配合物形成高度活性的颗粒镍形式的方法解决了镍金属粒子的对于形成镍-配体催化剂配合物的不定活性的问题。例如,如本文所示,多种硫源的加入令人惊讶地将与含磷配体无效地形成配合物的颗粒镍金属转化为展现出色的配合物形成性质的镍颗粒形式。

[0009] 本发明的颗粒镍形式展现所需的物理性质,比如至少约 $1\text{m}^2/\text{gm}$ ,优选至少约 $2\text{m}^2/\text{g}$ ;更优选至少约 $4\text{m}^2/\text{g}$ 并且更优选至少约 $10\text{m}^2/\text{g}$ 的BET比表面积。此外,所需的镍颗粒形式还可以包括不大于约 $100\text{nm}$ ;优选不大于 $70\text{nm}$ ,并且更优选不大于 $50\text{nm}$ 的平均微晶尺寸。在所需的镍颗粒形式中,至少10%的微晶具有小于约 $20\text{nm}$ 的尺寸(C10)。所需的镍颗粒形式还具有平均每克镍至少约 $10^{16}$ 个尺寸C10以下的表面微晶。然而,硫源的加入可以恢复或抵消具有不适当的物理性质的镍粒子的差配体配合活性。例如,具有约0.1重量%至约15重量%硫的颗粒镍金属的组合物有效地与含磷配体配合。因此,当在颗粒镍的制造过程中或者在镍-配体配合物的形成过程中加入硫源时,可以使用具有不适当的物理性质的镍粒子作为用于制备具有出色的催化活性的镍-配体催化剂的颗粒镍的来源。具有高BET比表面积、低平均微晶尺寸,低C10值,0.1-15重量%硫含量,或它们的组合的镍颗粒形式与含磷配体最佳地形成配合物。

[0010] 本发明的一个方面是一种在镍原子与一种或多种含磷配体之间产生配合物的方法,所述方法包括:

[0011] (a) 接触:

[0012] (i) 将镍原材料与硫源接触,并且由所述镍原材料和所述硫源的混合物产生镍金属以形成含硫镍金属颗粒;或者

[0013] (ii) 将镍金属与硫源接触以形成含硫镍金属颗粒;和

[0014] (b) 将所述含硫镍金属颗粒与一种或多种含磷配体接触从而在来自

[0015] 所述镍金属的镍原子与一种或多种含磷配体之间形成配合物。这种方法还可以包括在使镍金属或镍原材料与硫源接触之前确定镍原材料或镍金属的硫含量。例如,如果镍金属或镍原材料的硫含量相对于镍金属或镍原材料的重量小于0.4重量%至0.8重量%,则可以将镍金属或镍原材料与硫源接触。

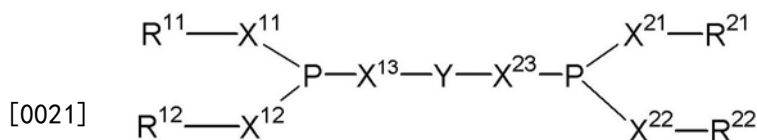
[0016] 该方法可以包括将约0.1重量%至约50重量%的重量百分比的硫与镍金属或镍原材料接触,其中硫重量百分比相对于镍金属或镍原材料中镍的总重量。例如,接触步骤可以产生约0.003至约1.8的硫与镍的原子比。

[0017] 合适的硫源的实例是选自由以下各项组成的组中的那些:单质硫、含硫气体、含硫酸盐、含硫离子以及它们的组合。硫源的另外地实例包括选自由以下各项组成的组中的那些:硫化氢、硫酸镍、亚硫酸镍、硫化镍、连二亚硫酸镍、硫代硫酸镍、三氧化硫、二氧化硫、一氧化硫、二氯化二硫、二氯化硫、四氯化硫、一氯五氟化硫、十氟化二硫、六氟化硫、四氟化硫、三氟化硫以及它们的组合。硫源可以是95%至99.9%不含硅、钠、钾、钙、镁、磷、铝、铜、钨、汞、铁以及它们的组合。

[0018] 镍原材料或镍金属可以是95%至99.9%不含硅、钠、钾、钙、镁、磷、铝、铜、钨、汞、铁以及它们的组合。合适的镍原材料的实例包括碱式碳酸镍、碳酸镍、碳酸氢镍、草酸镍、甲酸镍、方酸镍、氢氧化镍、氧化镍、镍盐或它们的组合。

[0019] 在这种方法的过程中,可以在将镍原材料或镍金属还原成零价镍之前或之后将镍金属或镍原材料与硫源接触。可以将镍原材料在氢中在200℃至400℃还原约3至约5小时。

[0020] 在来自含硫镍金属颗粒的镍原子与一种或多种含磷配体之间可以在路易斯酸的存在下形成配合物。当产生这种配合物时,步骤(ii)中的镍金属可以同时与硫源和一种或多种含磷配体接触。该方法产生有效地与含磷配体形成配合物的含硫镍金属颗粒。例如,当将约4%镍在约60℃至80℃混合在具有每摩尔含磷配体约0.5至2.5摩尔路易斯酸的有机腈溶剂中时,来自含硫镍金属颗粒的镍原子与一种或多种含磷配体之间的配合物形成的平衡在约2小时(或在约1小时内,或者甚至在30分钟内)达到。这种配合物可以至少部分地溶解在有机腈溶剂,例如,戊烯腈溶剂中。这种配合物中的磷配体中的一种或多种可以是式(III)的配体:



式(III)

[0022] 其中:

[0023]  $X^{11}$ 、 $X^{12}$ 、 $X^{13}$ 、 $X^{21}$ 、 $X^{22}$ 和 $X^{23}$ 独立地表示氧或单个直接键;

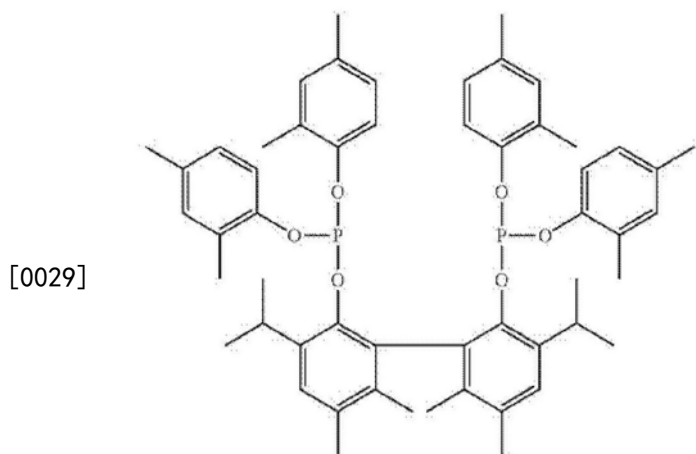
[0024]  $R^{11}$ 和 $R^{12}$ 独立地表示相同的或不同的、单个或桥连的有机基团;

[0025]  $R^{21}$ 和 $R^{22}$ 独立地表示相同的或不同的、单个或桥连的有机基团;

[0026] 并且

[0027] Y表示桥连基。

[0028] 在另一个实例中,配合物的磷配体中的一个或多个可以是配体(V):

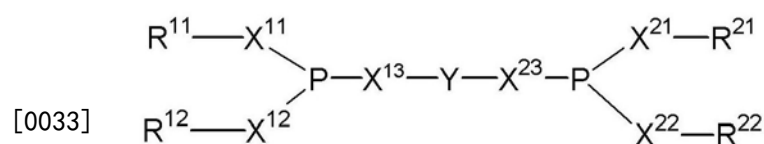


配体(V)。

[0030] 本文描述的方法可以在来自含硫镍金属颗粒的镍原子与一种或多种含磷配体之间形成配合物,其中所述配合物可以催化烯烃的氢氰化。例如,烯烃可以是戊烯腈。

[0031] 本文描述的方法可以产生包含镍微晶的含硫镍金属颗粒,其中所述含硫镍金属具有至少约 $1\text{m}^2/\text{gm}$ 的BET比表面积,和/或其中平均地每克镍存在至少约 $10^{15}$ 个表面微晶,这是对于基本上立方微晶计算的。含硫镍金属可以具有其他性质和特征,包括本文描述的任意那些性质和特征。

[0032] 本发明的另一方面是一种催化剂制备混合物,所述催化剂制备混合物包含镍金属颗粒、一种或多种含磷配体和约0.001重量%至约15重量%硫,其中所述硫重量百分比相对于所述混合物中镍的总重量。这种催化剂制备混合物可以在有机腈溶剂中。催化剂制备混合物还可以包含路易斯酸,例如,选自由以下各项组成的组中的路易斯酸:氯化锌、氯化亚铁或它们的组合。例如,催化剂制备混合物可以具有约0.5至约2.5的锌与含磷配体的摩尔比。催化剂制备混合物中的磷配体中的一种或多种可以是配体(V)或式(III)的配体:



式(III)

[0034] 其中,

[0035]  $\text{X}^{11}$ 、 $\text{X}^{12}$ 、 $\text{X}^{13}$ 、 $\text{X}^{21}$ 、 $\text{X}^{22}$ 和 $\text{X}^{23}$ 独立地表示氧或单个直接键;

[0036]  $\text{R}^{11}$ 和 $\text{R}^{12}$ 独立地表示相同的或不同的、单个或桥连的有机基团;

[0037]  $\text{R}^{21}$ 和 $\text{R}^{22}$ 独立地表示相同的或不同的、单个或桥连的有机基团;

[0038] 并且

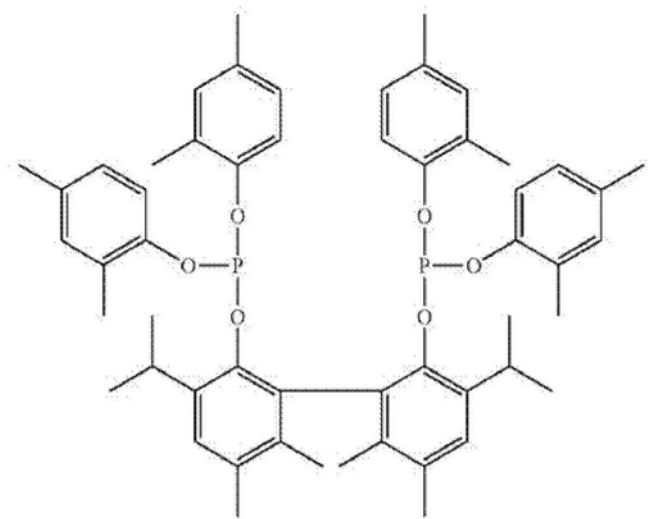
[0039] Y表示桥连基。

[0040] 催化剂制备混合物内一种或多种含磷配体的重量百分比可以是约2至约8重量%。催化剂制备混合物内镍重量百分比可以是约1至约7重量%。

[0041] 本发明的另一方面是在镍原子与一种或多种含磷配体之间形成的配合物,所述配合物包含约0.00001重量%至约15重量%硫,其中所述硫重量百分比相对于所述配合物中镍的总重量。例如,配合物可以包含约0.0001重量%至约1重量%硫。在该配合物中可以存在一种或多种磷配体,例如,本文描述的配体(V)或式(III)的配体。

[0042] 本发明的另一方面是一种镍颗粒形式,所述镍颗粒形式包含镍微晶和约0.2重量%至约12重量%硫,其中所述镍颗粒形式具有至少约 $1\text{m}^2/\text{gm}$ 的BET比表面积;至少10%的所述镍微晶具有小于约20nm的尺寸(C10);并且所述镍微晶尺寸分布范围大于约1.0。例如,镍颗粒形式中的镍微晶可以具有不大于约100nm的平均微晶尺寸。这种镍颗粒形式可以具有不小于 $0.07 \times 10^9 \text{m}^2/\text{gm}$ 的BET比表面积/C50的比率。这种镍颗粒形式还可以具有平均每克镍至少约 $10^{15}$ 个表面微晶。这种镍颗粒形式可以还包括粒子,其中所述形式的至少10%的粒子具有不大于约 $6\mu\text{m}$ 的尺寸(D10)。镍颗粒形式可以还具有大量的表面微晶,例如,平均可以存在每克镍至少约 $10^{16}$ 个小于或等于尺寸C10的表面微晶,其中C10尺寸可以,例如,为小于约20nm。镍颗粒形式还与一种或多种含磷配体有效地形成配合物。例如,当将约4至5重量%的镍颗粒形式与含有大约5.25重量%配体(V)和大约6300ppm  $\text{ZnCl}_2$ 的3-戊烯腈混合时,镍颗粒形式与配体(V)在约2小时(或约1小时,或甚至约30分钟)内达到配合物形成的平衡;其中配体(V)具有下式:

[0043]



[0044] 本发明的另一方面是一种混合物,所述混合物在戊烯腈的存在下包含镍颗粒形式与选自以下各项的至少一种配体:单齿亚磷酸酯配体、二齿亚磷酸酯配体和它们的混合物,其中所述镍颗粒形式的特征在于:

[0045] (a) 0.2重量%至12重量%硫;和

[0046] (b) 至少 $1\text{m}^2/\text{g}$ 的BET比表面积。

[0047] 本发明还涉及通过机械搅拌这种混合物而形成的产物。例如,该产物可以通过机械搅拌这种混合物而形成的均相产物。

[0048] 令人惊讶的是硫处理可以改善镍-配体氢氰化催化剂的形成,原因在于硫已被报道为使催化剂中毒。参见,例如,Chen等,IND.ENG.CHEM.RES.27:1391-96(1988)。因此,出乎意料地,令人惊讶地发现当采用本文描述的方法时可以将即使形成镍-配体配合物很差的镍金属的源也可以简单、有效果并且高效率地转化为高度形成镍-配体配合物的镍金属制备物。

## 附图说明

[0049] 图1显示表2中列出的八个BNC样品#1-#8的煅烧预处理过程中的二氧化碳( $\text{CO}_2$ )损失。

[0050] 图2是BNC样品#3、4和6的还原过程中的氢吸收的热曲线,其在还原时提供不与本文描述的含磷配体有效地形成配合物的无活性Ni。

[0051] 图3A是BNC样品#1、2、5、7和8的还原过程中氢吸收的热曲线,其在还原时提供不有效地形成如本文描述的具有含磷配体的配合物的活性Ni。图3B显示程序升温解吸-反应-质谱(TPD-TPR MS),其中测试条件是Ar平衡( $20\text{cm}^3\text{min}^{-1}$ , >99%Ar,BOC);总流动速率= $20\text{cm}^3\text{min}^{-1}$ ;内标=Ar( $m/z=36$ );催化剂质量=50-60mg;速率= $15^\circ\text{Cmin}^{-1}$ 。图3C显示程序升温反应质谱(TPR-MS),其中测试条件是10% $\text{H}_2$ ( $2\text{cm}^3\text{min}^{-1}$ , >99% $\text{H}_2$ ,BOC);Ar平衡( $18\text{cm}^3\text{min}^{-1}$ , >99%Ar,BOC);总流动速率= $20\text{cm}^3\text{min}^{-1}$ ;内标=Ar( $m/z=36$ );催化剂质量=50-60mg;速率= $15^\circ\text{Cmin}^{-1}$ 。

[0052] 图4显示对于通过表2中列出的BNC样品#1的氢还原获得的Ni金属颗粒形式的TP-XRD数据。温度轴显示在氢化过程中施加的升温的进行,在这些数据中微晶尺寸轴显示如通



过XRD测定的微晶尺寸,并且体积-%轴指示每块样品中多种微晶尺寸分类的体积分布。样品序号对应于表2中给出的那些。也参见实施例3。

[0053] 图5显示对于通过表2中列出的BNC样品#2的氢还原获得的Ni金属颗粒形式的TP-XRD数据。该图的产生如实施例3中所述和对于图4所述。

[0054] 图6显示对于通过表2中列出的BNC样品#3的氢还原获得的Ni金属颗粒形式的TP-XRD数据。该图的产生如实施例3中所述和对于图4所述。

[0055] 图7显示对于通过表2中列出的BNC样品#4的氢还原获得的Ni金属颗粒形式的TP-XRD数据。该图的产生如实施例3中所述和对于图4所述。

[0056] 图8显示对于通过表2中列出的BNC样品#5的氢还原获得的Ni金属颗粒形式的TP-XRD数据。该图的产生如实施例3中所述和对于图4所述。

[0057] 图9显示对于通过表2中列出的BNC样品#6的氢还原获得的Ni金属颗粒形式的TP-XRD数据。该图的产生如实施例3中索书号和对于图4所述。

[0058] 图10显示对于通过表2中列出的BNC样品#7的氢还原获得的Ni金属颗粒形式的TP-XRD数据。该图的产生如实施例3中所述和对于图4所述。

[0059] 图11显示对于通过表2中列出的BNC样品#8的氢还原获得的Ni金属颗粒形式的TP-XRD数据。该图的产生如实施例3中所述和对于图4所述。

[0060] 图12是说明了不够尺寸(undersized)的Ni微晶的累积分数(%)作为微晶尺寸的函数关系的图,用于确定从BNC样品#8通过在所给出的温度还原而制备的镍金属粉末的微晶尺寸分布(即,微晶尺寸分布CSD的宽度)。

[0061] 图13显示了微晶尺寸分布(CSD)与镍活性相关。对于由表2中列出的八个BNC样品在所给出的温度还原之后制备的八个Ni粉末样品给出CSD数据。

[0062] 图14图示镍活性与由表2中列出的八个BNC样品在所给出的温度还原之后产生的多种镍样品的C10值之间的关系(最小10%的微晶中以纳米计的最大直径)。

[0063] 图15A-15D是镍粒子的扫描电子显微照片。

[0064] 图16A图示基于微晶的形状是粗略球体的假设,每克的表面微晶数目相对于Ni1-Ni3、Ni5-Ni6和Ni9-Ni10样品的镍活性(表4)。图16B图示基于微晶是基本上正方形截面,即,是立方体或立方形状形状的假设,对于七个镍活性样品Ni1-Ni3、Ni5-Ni6和Ni9-Ni10的镍活性与每克的平均微晶数目之间的相关性。Ni1-Ni3、Ni5-Ni6和Ni9-Ni10的性质也描述在表4中。

[0065] 图17A-17C图示镍粒子/微晶表面积与镍制备物形成镍-配体配合物的活性之间的相关性。图17A显示对于镍制备物Ni1、Ni3、Ni6、Ni7、Ni8和Ni9显示BET SSA与LDS SA的相关性(参见表4)。图17B显示样品Ni1、Ni3、Ni6、Ni7、Ni8和Ni9的BET SSA与D10粒径之间的相关性(表4)。图17C图示具有表4中描述的性质的镍样品Ni1-Ni6和Ni9-Ni10的BET SSA值相对于镍活性的关系。

[0066] 图18图示了对于具有表4中列出的性质的样品Ni1-Ni6和Ni8-Ni10的镍活性相对于C10和C50值的关系。

[0067] 图19图示对于镍样品的不大于C10值的尺寸的表面微晶的数目与该样品的镍活性之间的相关性。

[0068] 图20图示了对于每个具有如本文定义的至少1的活性的镍样品,使用在表4中给出

的数据的情况下镍活性与BET SSA/C50之间的相关性。

[0069] 图21图示了对于在相同的条件(在氢中在400℃)下还原的具有当量硫含量(1%)的镍样品的镍活性与BET SSA之间的相关性。

### 具体实施方式

[0070] 镍金属(例如,零价镍金属)粒子用于与一种或多种含磷配体形成配合物,并且镍原子与含磷配体之间的配合物可以是有效的氢氰化催化剂。这些镍-配体配合物可以溶解在有机介质,如氢氰化反应介质中。如本文所示,用硫源处理提高了颗粒镍金属制备物与一种或多种含磷配体形成配合物的能力。

[0071] 物理形式以及颗粒镍金属的制备物中硫的含量影响其与含磷配体形成催化配合物的能力。例如,具有至少约 $1\text{m}^2/\text{gm}$ 的BET比表面积,和/或在300-400℃还原之后具有小于约20nm的C10值,和/或具有不大于约100nm的平均微晶尺寸的镍颗粒形式展现出良好的与含磷配体形成配合物的活性。然而,具有更低BET表面积和/或更高的平均微晶尺寸的镍颗粒形式的硫处理可以显著地提高这些镍颗粒形式与含磷配体形成配合物的能力。所需的颗粒镍物理性质和硫浓度的组合提供最优的配合物形成活性。

[0072] 此外,与含磷配体形成配合物差的颗粒镍金属的硫处理可以修复结构上不合适的镍制备物的缺陷,从而制备容易地与含磷配体形成配合物的镍颗粒形式。为实现这种处理,可以将硫源在镍金属粒子的制造过程中加入至镍原材料,可以将硫源在镍-配体配合物形成过程中直接加入至颗粒镍金属和一种或多种含磷配体的混合物中,或者可以将硫源直接加入至含有镍-配体催化剂的氢氰化反应混合物中。

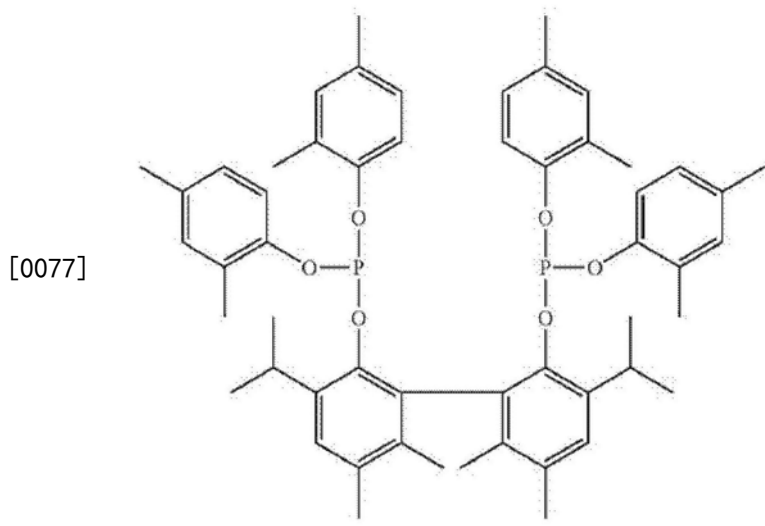
[0073] 用硫源处理的镍粒子更有效地与一种或多种含磷配体结合并且比未处理的镍金属粒子更有效地产生活性氢氰化催化剂。催化剂形成的提高可以是实质性的。例如,在一种可商购的镍粒子源使用本文描述的方法的处理之后,根据例如通过镍-配体配合物在有机中的溶解度测量,在与含磷配体形成配合物方面提高了14-15倍。在这种处理之前,可商购的镍源不可用于制备镍-配体催化剂。用硫源的处理,使得作为否则可能被抛弃的镍源的镍金属的配合物形成显著地提高,因而可以有效地用于制备可用于包括氢氰化的制造工艺的出色的催化剂。

[0074] 产生活性镍氢氰化催化剂的方法包括将镍金属或用于制备镍金属的镍原材料与硫源接触。镍原材料可以在镍原材料产生镍金属的处理过程中,或在产生镍金属之后,或者甚至镍金属与一种或多种含磷配体形成配合物的过程中与硫源接触。

[0075] 本文提供的所需的镍金属粉末的形式包括由具有给定尺寸、BET比表面积和激光衍射比表面积、微晶尺寸、微晶尺寸分布、每克的表面微晶以及上述这些的组合的镍微晶构成的镍金属的粒子。例如,所需的表面积包括具有至少约 $1\text{m}^2/\text{gm}$ ,优选至少约 $2\text{m}^2/\text{g}$ ,更优选至少 $4\text{m}^2/\text{g}$ ,并且再优选至少 $10\text{m}^2/\text{g}$ 的BET比表面积的那些。所需的镍颗粒形式可以具有选自由以下各项组成的组中的至少一种性质:至少约 $1\text{m}^2/\text{gm}$ 的BET比表面积;不小于 $0.07 \times 10^9\text{m}^2/\text{gm}$ 的BET比表面积/C50的比率;小于约20nm的C10;不大于约30nm的平均微晶尺寸;大于约1.0的微晶尺寸分布范围;平均每克镍至少约 $10^{15}$ 个表面微晶;至少10%的粒子形式具有不大于约 $6\mu\text{m}$ 的尺寸(D10);至少约 $0.4\text{m}^2/\text{gm}$ 的激光衍射比表面积;约 $0.3 \times 10^6\text{m}^2/\text{gm}$ 至约 $10.0 \times 10^6\text{m}^2/\text{gm}$ 的BET比表面积与D10的比率;平均每克镍至少约 $10^{16}$ 个尺寸小于或等于C10的

表面微晶;以及上述这些的任意组合。优选所需的镍颗粒形式具有这些性质中的至少两种;更优选,所需的镍颗粒形式具有这些性质中的至少三种;再更优选,所需的镍颗粒形式具有这些性质中的至少四种。

[0076] 当将约4至5重量%的镍颗粒形式与含有配体(V)和 $\text{ZnCl}_2$ 的3-戊烯腈混合时,这种所需的镍颗粒形式在约2小时内与配体(V)形成配合物;其中配体(V)具有下面的化学式:



[0078] 虽然这些物理性质是所需的,但是用硫源处理可以显著地提高颗粒镍形式与含磷配体形成配合物的能力。因此,如果将颗粒镍形式在其作为颗粒金属的制备过程中或在颗粒镍金属形式与一种或多种含磷配体的配合物形成过程中用硫源处理,则来自颗粒镍形式的一种或多种所需的物理性质可以缺乏。

[0079] 硫源

[0080] 如本文描述的,与硫源接触的镍原材料和镍金属展现与含磷配体的配合物形成得到改善。

[0081] 所采用的硫源可以包含单质硫、聚合硫、含硫气体、含硫盐、含硫离子以及它们的组合。硫源可以是液体、固体、气体或这些物理形式的组合。硫源可以包括,例如,硫酸盐、亚硫酸盐、硫化物、次硫酸盐、硫代硫酸盐、二氧化硫、一氧化硫、卤化硫等。可以采用的硫源的实例包括硫化氢、硫酸镍、亚硫酸镍、硫化镍、连二亚硫酸镍、硫代硫酸镍、三氧化硫、二氧化硫、一氧化硫、二氯化二硫、二氯化硫、四氯化硫、一氯五氟化硫、十氟化二硫、六氟化硫、四氟化硫、三氟化硫以及它们的组合。可以使用硫的任意这些和其他源来活化镍用于与含磷配体形成配合物。

[0082] 单质硫可以以数种形式,包括固体单质硫、气体硫、聚合硫、硫的聚合链的混合物、环状硫以及它们的组合存在。还存在大数目的硫的同素异形体。在自然界中发现的最常见的形式是黄色正交 $\alpha$ -硫,其含有八个硫原子( $\text{S}_8$ )的折叠环。此外,硫的其他固体形式含有6、7、9-15、18和20个原子的硫环。还存在硫气体,如 $\text{S}_2$ 、 $\text{S}_3$ 、 $\text{S}_4$ 和 $\text{S}_5$ 。例如,在高压下也可以形成金属状硫形式。这些硫的形式中的任意和全部均是可用于在本文描述的方法中使用的硫源。

[0083] 硫源可以是硫供体。供出硫的化合物的实例包括硫醚、硫代酯、二硫化物等。例如,二硫化物可以选自二硫化物、硫代乙酸、硫代乙酸盐、多硫化物、双-烷基氨基二硫化物、次

磺酸硫代酸酐(sulfenic sulfonic thioanhydride)、硫代磺酸盐、氨基硫代磺酸盐、酰基甲基巯基唑(acylmethylmercapto azoles)或唑盐(azolium salts)、硫氮杂萘、硫杂萘(thiepins)、1,4-二噻英(dithiins)、1,2-、1,3-、或1,4-噻嗪、1,4,2-二噻嗪、1,3,4-、1,2,6-、1,3,5-噻二嗪、二噻嗪或噻二嗪的二氢衍生物、1,2,3,4-噻三唑以及它们的组合。硫化剂如在以下各项中讨论的硫化剂也是有效的:由Porter,M.在橡胶的硫化(Vulcanization of Rubber);Oae,S.Ed.;硫的有机化学(Organic Chemistry of Sulfur);Plenum:纽约,1977,第3章,以及Hofmann,W.硫化和硫化剂(Vulcanization and Vulcanizing Agents);Palmerton:纽约,1967年。

[0084] 可以优选的是硫的源不将有机化合物或有机部分引入至镍制备物或镍和含磷配体的混合物。例如,硫源可以不包含含有碳的或含有磷酸(phosphate)的化合物和部分。硫的源可以不包括金属污染物(除镍之外)。例如,硫的源可以不包含显著量的碱和碱土离子或盐。在一些情况下,这些有机化合物或有机部分可以在硫源和镍原材料的混合物的处理过程中被移除。例如,用以从镍原材料产生镍金属粒子的煅烧和/或还原过程可以移除一些有机化合物或有机部分。

[0085] 因此,可以采用多种硫源以提高镍活性。具有证实的将镍原材料转化为具有好的镍-配体配合物形成性质的镍颗粒形式的能力的硫源包括液体或固体硫酸镍、单质硫(例如, $S_8$ ),以及硫化镍(例如, $Ni_3S_2$ )。

[0086] 可以将这种镍源在镍金属粒子的制造过程中加入至镍原材料(例如,碱式碳酸镍或氧化镍),可以在镍-配体配合物形成过程中将硫源直接加入至颗粒镍金属和一种或多种含磷配体的混合物,也可以将硫源直接加入至含有镍-配体催化剂的氢氰化反应混合物。

[0087] 镍原材料

[0088] 可以将镍金属(例如,零价镍金属)在与含磷配体形成配合物之前、过程中或之后直接用硫源处理。然而,也可以将镍原材料与硫源接触,其中处理镍原材料以产生镍金属。例如,镍原材料可以包含更高价态的盐形式的镍。因此,可以在镍原材料制备镍金属粒子的还原之前将硫源加入至镍原材料。

[0089] 很多镍源是可行的并且可以充当制备镍金属的原材料。例如,镍原材料可以是碱式碳酸镍、碳酸镍、碳酸氢镍、草酸镍、甲酸镍、方酸镍、氢氧化镍、氧化镍、镍盐,或它们的组合。

[0090] 不同类型的镍原材料可以需要不同的工艺以产生镍金属。用于产生镍金属的工艺是本领域中可行的并且这种工艺的实例在本文被描述。令人惊讶地,镍原材料用硫源的处理可以在镍金属制备工艺的基本上任意阶段发生。典型地,用于产生镍金属的工艺包括更高价态形式的镍至零价镍金属的还原。硫源在镍原材料的还原之前的加入是形成有效地与含磷配体形成配合物的镍金属粒子的好的方式。

[0091] 氧化镍也是便利的镍原材料。氧化镍优选是颗粒形式。为产生用于制备镍-配体配合物的颗粒镍金属,将氧化镍从价态+2还原成零价镍金属粒子。这种还原可以如本文所描述或通过其他可行的方法进行。

[0092] 如本文所示,即使在还原之后,很多可商购的氧化镍源在还原和与含磷配体组合之后不形成有用的催化剂。然而,当在还原之前、过程中或之后将这种氧化镍用硫源处理时,所形成的镍可以容易地与含磷配体形成配合物,形成的程度比在用硫源处理之前由氧

化镍产生的镍达到的程度更大。

[0093] 碱式碳酸镍是另一种可用的镍原材料。碱式碳酸镍是可商购的或者它可以如本文所描述制备。当采用碱式碳酸镍作为原材料时,将其还原以产生镍金属。任选地,可以将碱式碳酸镍在还原之前煅烧,从而放出二氧化碳并提供氧化镍组合物。使用这种煅烧步骤以增加镍样品形成在有机腈溶剂中可溶的镍-配体配合物的反应性。然而,当如本文所描述地用硫源处理时,可以不需要煅烧碱式碳酸镍而获得令人满意水平的镍-配体配合物形成。然而,如果进行煅烧,可以将碱式碳酸镍在煅烧以制备氧化镍的过程中,在还原以产生镍金属的过程中或在镍金属产物与含磷配体的配合物形成过程中与硫源接触。

[0094] 如本文所示,即使在煅烧和还原之后,很多商业源的碱式碳酸镍不容易与含磷配体形成配合物。然而,当将这种商业源的碱式碳酸镍在煅烧和/或还原之前、过程中或之后用硫源处理时,即使这些商业源的碱式碳酸镍也可以转化为容易地与含磷配体形成配合物的镍金属制备物。

[0095] 还可以采用甲酸镍作为可用于制备镍金属粒子的原材料。如本文所示,可以将甲酸镍热处理以产生可用于与含磷配体形成配合物的镍金属粒子,尤其是当存在硫(例如,大于约500ppm硫,优选约0.2重量%至约15重量%硫)时。因此,可以将甲酸镍简单地在无含氧气体如氮中热处理,并且可以不需要对甲酸镍进行还原步骤。

[0096] 当将甲酸镍热处理以产生镍金属粒子时,可以将甲酸镍在非-含氧气氛中加热至350℃至450℃约1至4小时。如本文所示,可以将甲酸镍便利地在流化床反应器中热处理,其中将甲酸镍悬浮在氮气中并加热至约400℃约2小时。

[0097] 虽然甲酸镍的还原可以不是必需的,这种还原可以使用本文描述的或本领域中可得程序进行。如果需要煅烧,也可以使用本文描述的方法煅烧甲酸镍。因此,将甲酸镍在无氧气氛中热处理,可以将甲酸镍在没有煅烧预处理的情况下还原,也可以对其进行煅烧预处理之后还原成零价镍金属粒子。可以将硫源与甲酸镍在任意步骤(热处理、煅烧、还原或配合物形成)组合以产生具有催化活性的镍-磷配体配合物。

[0098] 可用于制备可以容易地与含磷配体形成配合物的镍金属粒子的另一种镍原材料是镍盐。用于制备镍金属粒子的可用的镍盐的一个实例是硫酸镍。当采用硫酸镍作为用于制备镍金属的原材料,可以不需要进一步的硫处理,因为硫酸盐是出色的硫源。因此,硫酸镍可以是用于产生镍金属的有用的原材料。

[0099] 硫酸镍可以是固体(例如,颗粒)形式或在溶液中。当硫酸镍在溶液中时,可以将溶剂移除以产生含有镍(II)的粉末。通常,在还原之前对硫酸镍进行煅烧以产生具有硫酸根离子的氧化镍。硫酸镍的煅烧减少了在还原过程中将形成大量的 $\text{Ni}_3\text{S}_2$ 的可能性, $\text{Ni}_3\text{S}_2$ 可能不与含磷配体良好地配合。将通过硫酸镍的煅烧形成的固体和粉末材料中的镍(例如, $\text{Ni}^{+2}$ 和氧化镍)使用本文描述的方法或其他可用的程序还原以产生镍金属(零价镍)。

[0100] 还可以将镍金属用硫源处理。如本文所示,可商购的镍源展现可变的、不可预测的和典型地差的用于制备作为氢氰化催化剂的镍-配体配合物的活性。然而,容易地与含磷配体反应的活性颗粒镍金属可以通过将硫源加入至镍金属粒子容易地制备。例如,可以将硫源加入至镍粒子和含磷配体在传统的溶剂(例如,有机腈溶剂)中的混合物以产生作为有效的氢氰化催化剂的镍-配体配合物。还可以将硫源加入至含有镍-磷配体催化剂的氢氰化反应混合物中。

[0101] 通常,来自商业源的未处理的镍金属展现与含磷配体差的配合物形成。虽然可商购的镍金属的还原可以提供略微的改进,但是在镍还原过程中,或仅在氢氰化催化剂的形成过程中硫源的加入可靠地将差的镍金属源转化为有效地与含磷配体组合以产生可用的氢氰化催化剂的镍金属的形式。

[0102] 当选择镍金属用于用硫源处理时,镍金属可以是颗粒(粉末)零价镍金属。如果将镍金属部分地氧化,可以将其通过本领域中可得的程序,例如,通过如本文描述的热氢处理进行还原。

[0103] 用硫源处理

[0104] 可以将镍金属粒子和镍原材料用可变量的硫源在产生零价镍金属、形成镍-配体配合物和在氢氰化反应过程中保持有效的镍-配体催化剂的不同的阶段进行处理。例如,可以将硫源在煅烧之前、过程中或之后加入至镍原材料。可以将硫源在还原之前、过程中或之后加入至镍原材料。还可以在镍-配体配合物形成过程中和采用镍-配体催化剂的氢氰化反应过程中包含硫源。

[0105] 镍原材料或镍金属在用硫源的处理过程中可以是溶液、悬浮液或颗粒形式。例如,镍可以是液体介质或气体流内的颗粒形式。因此,镍原材料或镍金属可以在悬浮液中。镍金属的溶解性在很多液体溶剂中通常非常低。然而镍金属可以悬浮在液体中或通过气体悬浮。备选地,可以将固体颗粒形式的镍原材料或镍金属与硫源简单地混合。

[0106] 可以将硫源与镍原材料或镍金属组合和/或混合不同的时间。例如,镍原材料或镍金属和硫源可以在一起混合约1分钟至约72小时,或约1分钟至24小时,或约1分钟至12小时,或约1分钟至4小时,或约1分钟至2小时,或约1分钟至1小时。当将硫源加入至要经历包括混合,如煅烧,还原或者甚至催化剂配合物形成的进一步的处理的镍原材料时,可能最初需要很少的混合。

[0107] 在镍原材料或镍金属用硫源的处理过程中,可以将混合物保持在约4℃至约450℃。可能需要少量的或不需另外的加热或孵育以用硫源处理镍金属或镍原材料,因为镍金属的形成或镍-配体催化剂配合物的形成中的各个步骤为镍的硫处理提供足够的加热和混合。因此,可以将硫源加入至镍金属或镍-配体配合物的制备中所包括的基本上任意方便的步骤。

[0108] 例如,可以将硫源直接加入至催化剂配合物形成混合物,该混合物含有在有机溶剂(例如,有机腈溶剂)中的镍金属粒子和一种或多种含磷配体,将其混合并升温至约60℃-80℃。可以将硫源便利地加入至任意镍原材料中并且可以将镍原材料以通常方式处理为颗粒镍金属,例如,通过还原(煅烧典型地是任选的)进行。

[0109] 可以将镍和镍原材料用变化量的硫源有效地处理。例如,硫与镍的摩尔比可以在约0.003至约1.8的范围内;优选摩尔比为约0.004至约0.2;并且更优选这种硫与镍摩尔比为约0.01至约0.05。

[0110] 与镍和镍原材料的组合物硫的有效量可以在相对于组合物的总重量约0.1重量%硫至约50重量%硫之间变化,或优选相对于组合物的总重量约0.2%至约4重量%硫,优选相对于组合物的总重量约0.3%至约2重量%硫。

[0111] 例如,零价颗粒镍制备物中硫的有效量可以在相对于镍的重量约0.1重量%硫至约50重量%硫之间变化。硫的重量百分比可以在约0.2重量%硫至约15重量%硫,或约0.2

重量%硫至约10重量%硫变化。优选地,零价颗粒镍制备物中硫的量可以为相对于镍的重量约0.5重量%硫至约5重量%硫,或更优选相对于镍重量的约0.6%至约1%硫。如本文所示,颗粒镍金属制备物中有效量的硫为相对于镍重量的约0.8%硫。

[0112] 可以将镍原材料如碱式碳酸镍、碳酸镍、碳酸氢镍、草酸镍、甲酸镍、方酸镍或它们的组合用相对于组合物的总重量约0.1重量%至约25重量%硫,或相对于组合物的总重量约0.2重量%至约10重量%硫,相对于组合物的总重量约0.3重量%至约3重量%硫处理。优选地,将这种镍原材料用相对于组合物的总重量约0.3重量%至约1重量%范围内的硫的硫源处理,或相对于组合物的总重量约0.3重量%至约0.5重量%硫的硫源处理。如本文所示,碱式碳酸镍中有效量的硫为相对于组合物的总重量约0.4重量%硫。可以将相似的镍原材料用相对于组合物的总重量约0.4重量%硫处理。

[0113] 可以将镍原材料如碱式碳酸镍(BNC)、碳酸镍、碳酸氢镍、甲酸镍、草酸镍或方酸镍与硫源混合以使得硫含量为基于镍至少0.1重量%,或基于镍至少0.2重量%,或基于镍至少0.3重量%,或基于镍至少0.4重量%,或基于镍至少0.5重量%,或基于镍至少0.6重量%,或基于镍至少0.7重量%,或基于镍至少0.8重量%,或基于镍至少0.9重量%,或基于镍至少1.0重量%,或基于镍至少2重量%,或基于镍至少3.0重量%。

[0114] 可以使用比用于碱式碳酸镍稍微更多硫处理氧化镍。例如,可以将氧化镍用相对于组合物的总重量约0.2重量%至约30重量%硫处理,或用相对于组合物的总重量约0.3重量%至约10重量%硫处理,用相对于组合物的总重量约0.4重量%至约5重量%硫处理。优选地将氧化镍用相对于组合物的总重量约0.4重量%至约1重量%硫,或相对于组合物的总重量约0.5重量%至约0.7重量%硫处理。如本文所示,与氧化镍的混合物中硫的有效量为相对于组合物的总重量约0.6%硫。可以将相似的镍原材料用相对于组合物的总重量约0.6%硫处理。

[0115] 氧化镍与硫源一起以使得硫含量为基于镍至少0.2重量%,或基于镍至少0.3重量%,或基于镍至少0.4重量%,或基于镍至少0.5重量%,或基于镍至少0.6重量%,或基于镍至少0.7重量%,或基于镍至少0.8重量%,或基于镍至少0.9重量%,或基于镍至少1.0重量%,或基于镍至少2重量%,或基于镍至少3.0重量%。

[0116] 当使用含硫盐作为硫源时,可以将含硫盐作为固体或作为水溶液与镍原材料或镍金属接触。当盐作为水溶液使用时,溶液的浓度可以是约0.01M至约2M,或约0.05M至约1.5M,或约0.1M至约1.5M,或者浓度可以是1M。例如, $\text{NiSO}_4$ 可以作为1M水溶液使用。可以采用重量比约1:2至约1:8的镍原材料与1M硫盐溶液用于镍原材料的有效处理。例如,如本文所示,采用1:5重量比的碱式碳酸镍与0.05至1M硫酸镍溶液可以产生颗粒镍金属制备物(在干燥和还原之后),该颗粒镍金属制备物与一种或多种含磷配体有效地形成配合物。测试证实可以采用1:5重量比的镍原材料1M硫酸镍溶液用于数种类型的镍原材料如碱式碳酸镍、氧化镍和钝化的(涂布NiO的)镍。

[0117] 也如本文所示,可以将约0.4%至2%单质硫或硫化镍(以相对于全部组合物的重量%硫计)加入至碱式碳酸镍或氧化镍以形成颗粒镍金属制备物(在还原之后),该颗粒镍金属制备物与含磷配体有效地组合以形成镍-配体配合物。

[0118] 可以将含有硫的镍原材料还原以制备用于在催化剂中使用的颗粒零价镍金属。煅烧是典型地任选的,然而,如果使用硫酸镍作为镍原材料,可能所需的是硫酸镍在还原之前

煅烧。

[0119] 当要与硫接触的镍是零价颗粒镍金属时,可以将硫源直接加入至溶剂中含有颗粒镍金属和一种或多种含磷配体的催化剂制备混合物。路易斯酸(例如,氯化锌)也通常存在于催化剂制备混合物中。这种路易斯酸可以促进配合物形成。与镍相比所使用的硫源的量可以变化,采用相对于镍的量约0.1重量%硫至约50重量%硫,或约0.2重量%硫至约25重量%硫,或约0.5重量%硫至约15重量%硫。如本文所示,少至150ppm单质硫或硫酸镍向催化剂制备混合物中的加入将镍-配体配合物形成提高约3至5倍。约11%至12% $S_8$ (相对于镍含量)向催化剂制备混合物中的加入将镍-配体配合物形成提高约4-至约12-倍。

[0120] 因此,镍用硫源的有效处理的方法是简单的、灵活的并且容易实施。

[0121] 制备镍原材料

[0122] 颗粒镍金属可以得自更高价态的镍原材料如含有Ni(II)的原材料。镍原材料的实例包括碱式碳酸镍、碳酸镍、碳酸氢镍、草酸镍、甲酸镍、方酸镍、氢氧化镍、氧化镍、镍盐或它们的组合。更高价态的镍原材料的一种经常采用的实例是镍盐如碱式碳酸镍,也称为BNC或BNC镍。BNC可以在下面描述的方法中使用以制备本发明的Ni金属颗粒形式。

[0123] 碱式碳酸镍是商业可得的。例如,碱式碳酸镍可以由该材料的美国销售商MetChem Corporation获得。根据卖主,所提供的碱式碳酸镍通过将碱式碳酸镍从包含镍、氨、碳酸铵和水的水溶液中沉淀制备。根据卖主,碱式碳酸镍由包含镍和碱式碳酸镍的矿石制备并且还可以包含选自由以下各项组成的组中的至少一种元素:铝、钙、钴、铜、铁、镁、锰、钠、硫和锌。例如,按从供应商收到的MetChem碱式碳酸镍的分析显示它具有表1中给出的组成。

[0124] 表1:对于MetChem碱式碳酸镍粉末的分析结果

[0125]	镍 47 重量%			
	钴 65 ppm	铜 20 ppm	铁 55 ppm	锌 12 ppm
	镁 60 ppm	钙 60 ppm	钠 60 ppm	硫 175 ppm

[0126] 没有硫处理,由MetChem获得的碱式碳酸镍典型地不形成与含磷配体以商业可接受速率(例如,在数分钟至数小时内)形成配合物的镍金属。然而,当将MetChem碱式碳酸镍在镍金属制备过程中或在配合物形成过程中用硫源处理时,得自MetChem碱式碳酸镍的镍金属与含磷配体在商业可接受的时间内(例如,在约15分钟至约3小时内)形成配合物。

[0127] 可能需要的是制备碱式碳酸镍而不是从商业源获得它。例如,通过使用所选择的反应物和制造条件下的碱式碳酸镍的制造,可以避免杂质并可以控制碱式碳酸镍的组成。

[0128] BNC可以用以下化学式描述

[0129]  $[Ni(CO_3)_x(OH)_y]_z(H_2O)_n$ ,

[0130] 其中 $x = z - (y/2)$ ;  $v = 2z - 2x$ ;  $z = 1$ 至100;和 $n = 0$ 至400。

[0131] BNC可以包含镍(II)离子、碳酸根离子、氢氧化物离子和水分子。BNC可以使用可得的程序合成。

[0132] 所选择的BNC镍原材料可以具有低碳酸盐含量。例如,所选择的BNC镍原材料可以具有小于约1的 $NiCO_3:Ni(OH)_2$ 的摩尔比,其中至少约10:1的Ni:C的质量比,或它们的任意组合。这种BNC可以制造具有低水平的碳杂质的Ni(0),包括低水平的碳杂质如碳酸盐杂质。



[0133] 颗粒镍金属由具有低碳酸盐含量的BNC镍的制备,如小于约1的 $\text{NiCO}_3:\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的摩尔比,至少约10:1的 $\text{Ni}:\text{C}$ 的质量比,或它们的任意组合,在煅烧过程中可以更容易地产生 $\text{CO}_2$ 并且因此可以导致更复杂的至 $\text{NiO}$ 的转化,在 $\text{NiO}$ 中具有更少的碳杂质。通过制备具有更低碳含量的 $\text{NiO}$ ,包括更低碳酸盐含量,可以在 $\text{Ni}(0)$ 产物中存在更少的碳杂质,或 $\text{Ni}(0)$ 产物可以如本文所定义的更加“活性”,或同时存在这两种情况。

[0134] BNC可以通过(i)将沉淀剂溶液与镍溶液在沉淀反应器中接触以形成反应混合物;和(ii)将镍盐从反应混合物沉淀而制备,其中镍溶液包含镍(II)离子和水,并且沉淀剂溶液选自由以下各项组成的组:(a)碳酸氢根离子和水,(b)碳酸根离子和水,以及(c)它们的混合物。

[0135] 进料结束时反应混合物中碳酸氢根离子与镍(II)离子的摩尔比可以在0:1至2:1,包括约0:1至约1.6:1,约0:1至约1.2:1,约1.0:0至约1.9:1,约1.2:1至约1.9:1,约0.8:1至约1.4:1,约1.0:1至约1.8:1,约1.0:1至约1.6:1,约1.0:1至约1.4:1,约0.8:1至约1.4:1,以及约0.8:1至约1.2:1的范围内。进料结束时反应混合物中碳酸根离子与镍离子的摩尔比可以在0:1至1.6:1,包括约0:1至约1.4:1,约1.0:0至约1.2:1,约0.8:1至约1.4:1,约1.0:1至约1.6:1,约1.0:1至约1.6:1,约1.0:1至约1.4:1,约0.8:1至约1.4:1,以及约0.8:1至约1.2:1的范围内。在沉淀剂溶液也可以使用碳酸氢盐和碳酸盐的共混物。

[0136] 用于制备前体BNC样品的沉淀反应器可以是任意合适的容器如槽、容器或管。BNC的沉淀可以以分批或连续方式进行。可以将反应混合物在镍组合物的沉淀之前和/或过程中搅拌。例如,搅拌可以通过机械搅拌、泵循环回路、流通静态混合器或超声波进行。沉淀过程中高剪切的使用可以防止粒子结块并且可以给出更小的所得到的BNC粒子。反应器设计、搅拌设计以及高能量搅拌的使用是可以在沉淀过程中产生反应混合物的高剪切搅拌的因素的实例。

[0137] 可以将BNC在外加的二氧化碳的存在下从反应混合物沉淀。例如,可以将二氧化碳加入至沉淀反应器,加入至镍溶液,加入至沉淀剂溶液,加入至反应混合物,以及上述这些的任意组合。虽然本发明不受理论叙述的限制,但是加入二氧化碳可以通过间接影响中和化学计量比而改变BNC的硫含量。同样,可以将沉淀剂溶液在如约30分钟至约60分钟的时间内进料至沉淀反应器,并且这种加入可以以半连续或连续方式进行。也可以将沉淀剂溶液以半连续或连续方式,例如,通过使用渐进添加加入至沉淀反应器中的镍溶液。

[0138] BNC可以在约 $0^\circ\text{C}$ 至约 $90^\circ\text{C}$ ,包括约 $20^\circ\text{C}$ 至约 $90^\circ\text{C}$ ,约 $20^\circ\text{C}$ 至约 $70^\circ\text{C}$ ,约 $20^\circ\text{C}$ 至约 $50^\circ\text{C}$ ,约 $50^\circ\text{C}$ 至约 $90^\circ\text{C}$ ,约 $60^\circ\text{C}$ 至约 $80^\circ\text{C}$ ,以及约 $65^\circ\text{C}$ 至约 $75^\circ\text{C}$ 的温度范围内沉淀。沉淀过程中增加的温度可以降低所得到的BNC中碳酸根离子的比率,这对于产生可用的氢化催化剂可以是有用的。

[0139] 沉淀过程中更高pH的使用可以减少所得到的BNC沉淀物中碳酸根离子的比率。例如,可以使用约4、5、6、7、8或约9以上的pH值。在一个实例中,pH在沉淀过程中从约4.9增加至约5.8。

[0140] 也可以将反应混合物在接触沉淀剂溶液之后通过将反应混合物在约 $50^\circ\text{C}$ 至约 $90^\circ\text{C}$ 加热约0.25小时至约24小时的期间煮解为镍溶液。沉淀可以在煮解之前、过程中或之后发生,或这些过程的任意组合下发生。其他合适的温度范围包括约 $60^\circ\text{C}$ 至约 $80^\circ\text{C}$ ,和/或约 $65^\circ\text{C}$ 至约 $75^\circ\text{C}$ 。其他合适的煮解时间可以在约2小时至约24小时,包括约4小时至约20小时,

约6小时至约16小时,以及约8小时至约12小时的范围内。更长的煮解时间可以导致所得到的沉淀物中更大的BNC粒子。

[0141] BNC制备方法还可以包括,在沉淀步骤之后,用水洗涤沉淀的BNC;和部分地干燥沉淀的BNC。例如,可以将沉淀的BNC通过过滤或倾析从反应混合物分离,可以将所得到的沉淀的BNC通过过滤或倾析用水洗涤,和/或可以将所得到的BNC通过60℃至100℃之间的水蒸发干燥。干燥可以在环境压力下或在真空下,并且在惰性气体如氮的存在下进行。

[0142] 包含镍(II)离子和水的BNC的制备中使用的镍溶液可以通过将镍(II)盐溶解在水中制备。镍盐可以是在水中可溶的任意盐,例如 $\text{NiCl}_2$ 、 $\text{NiSO}_4$ 和 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 。备选地,可以将商业BNC通过如下过程纯化:首先将粗BNC溶解在酸谁溶液如盐酸、硫酸或硝酸中,之后使用该溶液用于如本文描述的纯化的BNC的再沉淀。可以将其他水不溶Ni(II)源以类似方式转化为可溶材料并且用作适合用于本发明的镍活性颗粒形式的制备物的BNC的源。

[0143] 包含碳酸氢根离子的沉淀剂溶液可以通过将碳酸氢盐,例如, $\text{NaHCO}_3$ 和 $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ 溶解在水中制备。备选地,沉淀剂溶液可以通过将 $\text{CO}_2$ 和碱金属氢氧化物或氨采用已知方法溶解在水中而原位制备。类似地,包含碳酸根离子的沉淀剂溶液可以通过溶解碳酸盐,例如 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 制备。沉淀剂溶液还可以通过将 $\text{CO}_2$ 和碱金属氢氧化物采用已知的方法溶解在水中而原位制备。可以选择镍盐的阴离子和碳酸氢盐或碳酸盐的阳离子以使得包含来自反应混合物的阳离子和阴离子两者的由沉淀产生的盐,(例如 $\text{NaCl}$ )在反应混合物的水中可溶。这种选择提供用于从沉淀的BNC分离阴离子和阳离子的方法。

[0144] 如前所述,碳酸氢根或碳酸根离子相对于所加入的用于制备BNC的镍(II)离子的量可以影响所得到的零价镍粒子与含磷配体,例如,配体(V)的镍反应性。因为镍的高成本,BNC型镍组合物的制造者将被引导加入过量的沉淀剂溶液以便经济上可行地回收尽可能多的镍。然而,令人惊讶地发现过量沉淀剂的使用产生对于磷-配体配合物反应低反应性的镍金属。当使用减少量的沉淀剂时产生高反应性镍,其中允许大概更多的镍(II)离子保持溶解在所得到的反应混合物的水中并且可以不沉淀。

[0145] 还发现的是使用碳酸氢根离子制备的沉淀的镍组合物比使用碳酸根离子制备的沉淀的镍组合物过滤快得多并且令人惊讶地洗涤快得多。此外,使用碳酸氢根离子制备的过滤的沉淀的镍组合物干燥为具有小收缩的软粉。因为这些原因,使用碳酸氢根离子制备含镍固体进一步提供用于下游处理和干燥沉淀的镍BNC组合物的操作所需的性质。

[0146] 含镍材料的还原

[0147] 镍金属的产生可以包括特定镍原材料的直接还原或镍金属制备物的还原。然而,镍还原的程度典型地是不关键的。合适的镍金属制备包括完全还原或部分地还原的那些。还原的程度可以由本领域技术人员使用本文描述的或本领域可利用的程序容易地测定和选择。

[0148] 可以将各种镍原材料还原如BNC、方酸镍、草酸镍、硫酸镍、氧化镍、草酸镍,以及部分地氧化的镍金属,或镍金属。通常,可以将这种镍原材料和/或镍金属用还原剂(例如,氢、甲烷、CO)在升高的温度还原。

[0149] 可以将镍原材料在还原之前煅烧,也可以将它们用氢或另一种还原剂在升高的温度直接还原。煅烧可以移除吸附的气体如二氧化碳、二氧化硫等。

[0150] 如本文描述的,可以将硫源在还原过程中与镍金属或镍原材料混合。

[0151] 还原可以在方便的还原或反应器容器中,如流化床反应器、膨胀的固定床、旋转炉、旋转盘或本领域技术人员已知的任意这种设备进行。为促进镍金属和/或镍原材料对还原剂的最佳暴露,可以采用流化床还原容器。

[0152] 例如,可以采用流化床反应器以将镍原材料和/或镍金属煅烧和还原至零价镍金属粉末。可以将镍原材料和/或镍金属装入至流化床反应器并且可以将反应器关闭。之后可以开始还原(和/或煅烧)程序。对于还原过程,可以在引入还原剂之前将反应器用惰性气体吹扫以从反应器移除氧。

[0153] 在还原过程中,水蒸气也可以是还原剂的混合物的组分。当比如在还原过程中使用水蒸气时,如此产生的镍金属粉末可以是自由流动的,其促进从反应容器的产物移除并且进一步促进镍金属的处理。水蒸气在用于制备反应性镍金属产物的大部分条件下不是必须的,但它防止还原的镍产物的聚集和结块。

[0154] 对于向零价镍金属的还原,流动通过镍原材料或镍金属的床的气体含有还原剂,优选在惰性载气中。还原剂是可以将镍离子还原为镍金属的任意气体或颗粒物质。可以将镍离子还原为镍金属的还原剂的实例包括,例如,氢、甲烷和一氧化碳。所需的还原剂是氢。例如,流化气体可以含有足以将流化的含镍材料中镍的至少一部分还原为镍金属的量的氢。该过程中的气体流动速率可以由用于还原的设备类型决定,并且其选择在本领域技术人员知识范围内。

[0155] 惰性载气基本上不含氧。可以采用的惰性载气的实例包括氮、氩和氦。氮是便宜并且方便的惰性载气源。

[0156] 用于还原的气体或气体的混合物还可以含有水蒸气,这可以促进自由流动的镍金属产物的产生。在用于制备反应性镍金属产物的大部分条件下水蒸气不是必需的,但是它确实防止还原的镍产物的聚集和结块,从而促进从还原容器的产物移除和镍金属的进一步处理。还原气体中水蒸气的百分比可以为约0.1%至80体积%,或约0.1%至70体积%,或约0.1%至50体积%,或约0.1%至30体积%。流化气体可以含有约0.1%至20%体积百分比的水蒸气,或约1%至约20%体积百分比的水蒸气。处于蒸汽形式的水蒸气的存在在制备自由流动的镍粉末中是有效的。

[0157] 足以将镍原材料和/或镍金属还原为零价镍金属的条件包括升高的温度以及足以基本上还原含镍固体以形成包含镍金属的第三含镍固体的还原剂(例如,氢气体)的量和时间这两者。

[0158] 还原步骤在200℃至500℃,例如,200℃至450℃,或225℃至425℃,或250℃至400℃的温度有益地进行。这些范围(例如,200℃以下)的下限的温度需要更长的还原时间。在高温(例如,500℃以上)还原可以给出具有与含磷配体的配合物形成减少的镍金属粉末。

[0159] 用于还原的时间可以稍微随温度变化、其中还原在更高的温度进行得稍微更快。通常,进行还原约30分钟至8小时,优选约1至6小时,更优选约2至5小时并且最优选约4小时。

[0160] 所观察到的是,对于约300℃至475℃或约250℃至400℃的温度,还原步骤在约四个小时内基本上完成,条件是至少一个当量的氢与氧化镍反应。可能所需的是加入过量的氢(例如,大于一当量),以确保完成还原。可以采用的温度的范围因此受还原的时间和所提供的氢的量影响。可接受的温度范围包括表示落入200℃至500℃之间的温度范围的整数的

任意数值范围。然而,优选的温度是约250℃至400℃,或约250℃和350℃,持续约四个小时。

[0161] 当使用氢作为还原剂时,氢向流化反应容器的引入可以导致含镍固体的床中的温度立刻升高,例如,依赖于氢的浓度升高约10-50℃。本领域技术人员明白这种升高可以发生并且可以按需要调节还原条件。

[0162] 通常,使足够的还原剂(例如,氢)通过反应器以将含镍固体转化为镍金属粉末。还原气体中有效的水蒸气浓度可以为约1%至约80体积%。例如,有效的氢浓度可以为约10%至约95体积%。载气可以以约20%至约85体积%的浓度存在。有效用于还原的气体组合物的实例包含以体积百分比(体积测量)计约10-20%水蒸气,约10-20%氢,以及作为余量的氮。

[0163] 还原步骤过程中的反应器压力不是关键的。因此,还原可以在约0.1个大气压至20个大气压,或在约0.5个大气压至10个大气压,或在约0.5个大气压至2个大气压压力进行。还原可以方便地在约一个大气压的压力进行。

[0164] 在还原步骤的结束时,将反应器用氮,或另一种惰性气体填充,以有效移除残留的氢。惰性气体被选择为与镍金属粉末无反应性。氧在该阶段与镍金属接触可以至少将镍粒子的表面氧化为氧化镍,从而潜在地降低催化剂形成步骤中的反应性。

[0165] 在还原之前,可以将含有含镍固体(例如,镍原材料和/或镍金属)的流化床反应器用基本上不含氧的惰性气体吹扫,以从该装置中以及从该含镍固体中移除分子氧。可以之后将还原剂或还原实际(例如,氢气体)引入至流化气体中使得还原剂和惰性载气的混合物用于流化并基本上支撑固体。还原过程中的气体流动速率不是关键的并且可以被调节以支撑镍金属或镍原材料和/或由用于还原的设备类型决定。

[0166] 在反应完成之后,床温度可以降低约10℃。在升高的床温观察的时间期间可以对应于加入化学计量的将镍原材料和/或镍金属还原成零价镍金属的氢所需的时间。可以将反应器中的零价镍金属粉末在非-含氧气氛中冷却并且其可以展现铁磁性。所产生的镍金属的量及其纯度可以通过使用本领域技术人员已知的方法的金属分析测定。类似地,本文描述的方法中使用的任意含镍组合中镍的量可以通过使用本领域技术人员已知的方法的金属分析测定。

[0167] 镍金属粉末制备物的合适性可以通过在溶剂或液体底物(例如,3-戊烯腈(3PN))中制备零价镍-配体配合物评定。在将混合物升温所选时间之后,测量溶液中已溶解的镍-配体配合物的水平,例如,通过液体色谱测量。如果需要评价,则可以将未反应的镍金属通过过滤或离心从环境移除。镍与含磷配体的配合并且保持在溶剂如3PN(其也为氢氰化底物)的溶液中,因为它形成合适的零价镍-配体配合物。

[0168] 合适的镍金属粉末制备物可以与单齿或二齿含磷配体在腈溶剂中反应以有效地制备镍配合物,该镍配合物可以作为用于共轭二烯烃至单腈的氢氰,以及不饱和腈至二腈的氢氰化的均相催化剂使用。

[0169] 煅烧

[0170] 还原步骤可以直接对镍原材料进行。备选地,可以对镍原材料进行煅烧步骤并且之后可以进行还原步骤。

[0171] 在还原步骤之前,可以对镍原材料如碱式碳酸镍、碳酸镍、碳酸氢镍、草酸镍、甲酸镍、方酸镍、氢氧化镍、氧化镍、硫酸镍、镍盐或它们的组合进行煅烧步骤。煅烧可以从镍原

材料移除挥发物和气体物质。例如,煅烧通过碳酸镍(或碳酸氢镍)的热分解将BNC至少部分地转化为氧化镍,同时放出二氧化碳(CO<sub>2</sub>)气体和水。煅烧还可以从硫酸镍移除二氧化硫和/或三氧化硫以产生氧化镍。

[0172] 煅烧可以在方便的容器中,如流化床反应器、膨胀的固定床、旋转炉、旋转盘或本领域技术人员已知的任何这种设备上进行。为促进镍原材料均匀暴露于热并最优地移除可能吸附至镍原材料上的挥发物和气体物质,可以采用流化床还原容器。

[0173] 通常,煅烧可以在与镍组合物无反应性的任意气体气氛中,例如,在不形成不适宜的镍化合物的气体中进行。用于煅烧步骤的合适的便利的气体包括空气和氮;其他可以包括氩和氦。在煅烧步骤过程中可以存在水蒸气(水的蒸气)。

[0174] 一般地,煅烧可以在足以煅烧镍原材料的时间和热条件下进行。

[0175] 为进行煅烧,可以将镍原材料放置在闭合的反应器中,可以采用流动气体如空气、氮、氩或它们的混合物来支撑一种或多种镍原材料。空气是适合用于煅烧步骤的廉价且便利的气体。

[0176] 温度可以升高至所需的煅烧温度,例如,约200℃至600℃。在煅烧温度300℃-450℃,或更高的温度,可以使具有或不具有水蒸气的空气在约1至2小时的时间内通过反应器,同时将挥发物和气体物质从镍原材料移除。例如,当使用BNC作为镍原材料并且将BNC煅烧时,可以移除二氧化碳并且可以将BNC转化为氧化镍。类似地,硫酸镍的煅烧可以释放二氧化硫或三氧化硫以产生氧化镍。

[0177] 煅烧步骤可以在约200℃至600℃的温度进行。低于200℃,煅烧过程可以是慢的或不完全的,并且因此未反应的镍前体可以保留在产物中。高于600℃,可以出现氧化镍过度塌陷,必然降低镍粉末产物的反应性。用于煅烧步骤的时间可以在600℃几十秒至200℃数小时的范围内。合适的煅烧温度可以包括,例如,约300℃至约475℃的温度。在约300℃至约475℃或约325℃至450℃的温度,煅烧在合理的时间段,如约1.25至2小时中基本上完成。

[0178] 在煅烧之后,可以将镍原材料(例如,氧化镍)还原。例如,可以将反应器用氮气氛吹扫足够的时间以基本上移除所有氧(例如,98%至99.9%的氧)并且可以将煅烧镍原材料如本文所描述地还原。

[0179] 颗粒镍制备物

[0180] 本文描述新型镍金属制备物,其与配体高度反应性而形成零价镍-磷配体配合物。这种配合物被用作催化剂,例如,作为氢氰化催化剂。本发明的镍金属颗粒形式与有机液体,如用于氢氰化反应的有机腈液体或烯烃前体中的二齿亚磷酸酯配体是高度反应性的。当将镍-配体催化剂混合物与HCN接触时,以良好的产率产生烯烃的氢氰化产物。

[0181] 本发明的镍颗粒形式具体表达了下面和附图中描述的一种或多种特征。本发明提供用于具有二齿含磷配体的零价镍配合物的形成的镍颗粒形式,其中镍颗粒形式具有如通过由镍粒子吸附的气体分子的量测量的大表面积(例如,经由BET比表面积测量)并且镍颗粒形式具有大量的小微晶。

[0182] 例如,镍颗粒形式可以具有至少约1m<sup>2</sup>/gm的BET比表面积;更优选,至少约2m<sup>2</sup>/gm的BET比表面积;再更优选,至少约4m<sup>2</sup>/gm的BET比表面积;再更优选,至少约10m<sup>2</sup>/gm的BET比表面积。

[0183] 所需的镍颗粒形式可以具有物理特性的组合。例如,优选的镍颗粒形式可以具有

以下性质中的两种以上的组合：至少约 $1\text{m}^2/\text{gm}$ 的BET比表面积；如通过程序化升温的X射线衍射 (TP-XRD) 测定的不大于约 $100\text{nm}$ 的平均尺寸的镍微晶；在 $300\text{--}400^\circ\text{C}$ 还原之后小于约 $20\text{nm}$ 的C10值；每克镍至少约 $10^{16}$ 个尺寸为C10以下的表面微晶；如对于立方微晶计算的至少每克约 $2 \times 10^{15}$ 个表面微晶；大于 $1.0$ 的镍微晶尺寸分布范围。

[0184] 通常，具有这些性质中的两个以上的镍颗粒形式可以与含磷配体有效地形成配合物。更优选，具有这些性质中的三个以上的镍颗粒形式与含磷配体有效地形成配合物。

[0185] 镍颗粒形式的BET比表面积可以是对于镍颗粒形式的相关的物理性质。通常，具有更高的BET比表面积的镍颗粒形式展现提高的与含磷配体的配合物形成。因此，当与其他所需的特征组合时，镍颗粒形式可以具有至少约 $1\text{m}^2/\text{gm}$ 的BET比表面积。然而，镍颗粒形式优选具有大于 $2\text{m}^2/\text{gm}$ 的BET比表面积，更优选镍颗粒形式可以具有大于 $4\text{m}^2/\text{gm}$ 的BET比表面积，再更优选镍颗粒形式可以具有大于约 $10\text{m}^2/\text{gm}$ 的BET比表面积。所需的镍颗粒形式可以具有 $100\text{m}^2/\text{gm}$ 以上的BET比表面积。例如，镍颗粒形式可以具有大于 $11\text{m}^2/\text{gm}$ ，或大于 $12\text{m}^2/\text{gm}$ ，或大于 $13\text{m}^2/\text{gm}$ ，或大于 $14\text{m}^2/\text{gm}$ ，或大于 $15\text{m}^2/\text{gm}$ ，或大于 $16\text{m}^2/\text{gm}$ ，或大于 $17\text{m}^2/\text{gm}$ ，或大于 $18\text{m}^2/\text{gm}$ ，或大于 $20\text{m}^2/\text{gm}$ 的BET比表面积。例如，镍颗粒形式可以具有约 $1\text{m}^2/\text{gm}$ 至约 $100\text{m}^2/\text{gm}$ ，或 $1\text{--}100\text{m}^2/\text{gm}$ 之间或 $10\text{--}50\text{m}^2/\text{gm}$ 之间的任意数值的BET比表面积。

[0186] 虽然不希望束缚于理论，但是来自具有，例如，如通过BET比表面积测量的大表面的镍颗粒形式的镍原子可以更容易地从颗粒镍释放并与含磷配体结合。备选地，含磷配体可以对具有更高的BET比表面积的镍颗粒形式的更大表面积具有更大的可接近性。

[0187] BET表面积或气体吸收，可以使用测量技术测量样品中存在的粒子的表面积和多孔性。被吸附气体的分子在真空室内的受控的条件下被物理吸附至粒子表面上，包括任何孔或微晶的表面。例如，BET比表面积 (BET SSA) 可以在将样品在真空下于 $105^\circ\text{C}$ 脱气过夜之后通过使用Tristar 3000氮吸附仪观测氮吸附而测量。可以使用 $0.05\text{--}0.3P/P_0$ 的分压范围进行多点BET测量。吸附等高线可以通过作为引入至室中的气体体积的函数测量样品上方气体的压力获得。之后可以使用吸附等高线的线性区域，使用BET理论确定形成跨越可得的粒子表面积的单层所需的气体的体积，如通过以下公式描述的：

$$[0188] \quad \frac{1}{v[(P/P_0)-1]} = \frac{c-1}{v_m} \left( \frac{P}{P_0} \right) + \frac{1}{v_m c}$$

[0189] 其中 $v$ 是气体的体积， $P$ 是压力， $P_0$ 是饱和压力， $v_m$ 是形成单层所需的气体的体积，而 $c$ 是BET常数。关于压力作图， $\phi (=P/P_0)$ ，并且体积允许由线的梯度和截距测定单层的体积。

[0190] 镍颗粒形式的表面积还可以通过激光衍射比表面积技术测量。镍颗粒形式可以具有至少约 $0.4\text{m}^2/\text{gm}$ 的激光衍射比表面积。同样，至少 $10\%$ 的镍粒子 (D10) 可以具有不大于约 $4\mu\text{m}$ 的直径。

[0191] 激光衍射比表面积 (LD SSA) 和粒径分布 (PSD) 可以用Mastersizer2000粒径分析仪 (例如，来自Malvern Instruments Ltd, 使用Hydro 2000MU附件和水作为分散剂) 测量。具有以微米测量的特定波长的光由更小尺寸的粒子衍射。衍射的角度将依赖于所存在的尺寸的范围。可以使用以下公式报告比表面积 (SSA)：

$$[0192] \quad SSA = \frac{6 \sum \frac{V_i}{d_i}}{\rho \sum V_i} = \frac{6}{\rho D[3,2]}$$

[0193] 其中 $V_i$ 是具有 $d_i$ 的平均等级直径的等级 $i$ 中的相对体积, $\rho$ 是材料的密度,并且 $D[3,2]$ 是表面积重均直径。该计算可以在激光衍射系统软件中自动进行。LD SSA提供快速估计粒子表面积的方式。在进行该计算中,通常假设的是粒子基本上是球体,实心球体。

[0194] 由微晶构成的镍粒子的表面特征可以使得BET比表面积与激光衍射比表面积的比率为15至25。

[0195] 镍颗粒形式可以平均每克具有每克镍至少约 $10^{15}$ 个表面微晶,优选每克镍至少约 $5 \times 10^{15}$ 个表面微晶,更优选每克镍至少约 $10^{16}$ 个表面微晶,再更优选每克镍至少约 $5 \times 10^{16}$ 个表面微晶,并且更优选每克镍至少约 $10^{17}$ 个表面微晶。通过“表面微晶”意指镍粒子上或内的镍微晶,其中微晶的至少一侧或边暴露于环境。虽然不希望束缚于理论,但是本文的发明人相信具有至少约 $10^{15}$ 至 $10^{17}$ 个表面微晶存在的镍颗粒形式的合适性与众多微晶边缘的粒子表面的展现相关,其据信比平面微晶面更加具有反应性。微晶边缘更大的反应性可以在溶液中的配体接近固体镍颗粒形式的表面的相互作用上与空间因素、电子因素,或两者相关。

[0196] 所需的镍颗粒形式可以具有如通过程序化升温的X射线衍射(TP-XRD)测定的不大于约70nm(例如,代替100nm)的平均尺寸的镍微晶;或优选镍微晶具有不大于约50nm(代替100nm或70nm)的平均微晶尺寸;或更优选镍微晶具有不大于约30nm(代替100nm、70nm或50nm)的平均微晶尺寸。通常,具有更小的镍微晶的镍颗粒形式,尤其是当与其他所需的物理性质组合时,是优选的。

[0197] 本发明的镍形式的高度反应性据认为,至少部分地,由形成粒子的镍金属微晶的性质所引起的。本发明的镍粒子可以由微晶,即在更大的、无序的粒子内的局部晶体有序的区域组成,其中平均微晶尺寸(直径)可以为不大于约20-25nm。更优选的镍颗粒形式可以包括具有0.1至10nm的范围内的直径的镍微晶尺寸。

[0198] 镍颗粒形式可以具有甚至更多所需的物理性质的组合。例如,所需的镍颗粒形式可以具有平均每克镍具有至少约 $5 \times 10^{16}$ 个尺寸C10以下的表面微晶(例如,代替 $10^{16}$ 个表面微晶)。更优选,所需的镍颗粒形式可以具有平均每克镍具有至少约 $10^{17}$ 个尺寸C10以下的表面微晶(例如,代替 $10^{16}$ 或 $5 \times 10^{16}$ 个表面微晶)。

[0199] 此外,镍微晶尺寸分布范围可以大于1.5。微晶尺寸典型地作为微晶例如沿主要维度的直径测量。

[0200] 镍颗粒形式可以具有的其他物理性质包括其中至少10%的粒子具有不大于约 $6 \mu\text{m}$ 或优选不大于约 $4 \mu\text{m}$ 的直径( $D_{10}$ )的那些。由微晶构成的镍粒子的表面特性可以使得镍粒子的BET比表面积与 $D_{10}$ 的比率为约 $0.3 \times 10^6 \text{m}^2/\text{gm}$ 至约 $10.0 \times 10^6 \text{m}^2/\text{gm}$ ,或约 $0.5 \times 10^6 \text{m}^2/\text{gm}$ 至约 $5 \times 10^6 \text{m}^2/\text{gm}$ 。

[0201] 镍颗粒形式是零价,即,金属镍。

[0202] 镍颗粒形式可以是基本上干燥的,例如,粉末或颗粒形式。镍颗粒形式可以悬浮、溶解或部分地溶解在溶剂中。溶剂典型地是非水溶剂。溶剂可以是有机溶剂。例如,用于镍颗粒形式的溶剂可以是具有一个或多个双键的支链或非支链的 $\text{C}_2$ - $\text{C}_{20}$ 烃。用于镍颗粒形式

的溶剂可以是有机腈液体如被至少一个腈(CN)基团取代的支链或非支链的C2-C20烷基或亚烷基。溶剂的实例包括戊烯腈如2-戊烯腈、3-戊烯腈、4-戊烯腈、2-甲基-3-丁烯腈和2-甲基-2-丁烯腈。

[0203] 镍颗粒形式可以是干燥形式或悬浮或溶解在溶剂中的基本上纯的镍。例如,可以将镍颗粒形式分离,但没有,或基本上没有,伴随的离子(例如,没有阴离子)或金属(例如,没有铝、铜、钨、锌和/或铁)。镍颗粒形式可以没有杂质如含碳、含硅和/或含氮部分和/或化合物。镍颗粒形式可以基本上没有杂质如钠、钙、镁、钾和/或其他碱金属和/或碱土金属。例如,镍颗粒形式可以具有小于10%杂质,或小于7%杂质,或小于5%杂质,或小于4%杂质,或小于3%杂质,或小于2%杂质,或小于1%杂质,或小于0.7%杂质,或小于0.6%杂质,或小于0.5%杂质,或小于0.4%杂质,或小于0.3%杂质,或小于0.2%杂质,或小于0.1%杂质,或小于0.07%杂质,或小于0.05%杂质,或小于0.03%杂质,或小于0.01%杂质。除了它们的硫含量之外,镍颗粒形式可以是95%至99.9%纯度,或98%至99.99%纯度。

[0204] 这种镍颗粒形式可以与含磷配体,例如,本文描述的那些中的任一种组合。

[0205] 含磷配体

[0206] 在本文作为术语使用的“含磷配体”是指含有至少一个磷原子的配体,其适合用于与过渡金属如镍形成配合物,其中配合物可以拥有用于有机反应如烯烃的氢氰化反应,如丁二烯的氢氰化以产生戊烯腈,或戊烯腈的氢氰化以产生己二腈的催化活性。

[0207] 本文提供的氢氰化催化剂由镍和至少一种含磷(含P)配体组成。含P配体可以,例如,是亚磷酸酯、亚膦酸酯、次磷酸酯、膦,以及混合的含P配体或这些成员的组合。含P配体可以是单齿的或多齿的,例如,二齿或三齿。

[0208] 含P配体可以化学键连至金属,例如,镍,作为包含金属和一种或多种含P配体的配合物。

[0209] 术语“单齿”是本领域中已知的并且意指配体(其可以每个分子含有一个或多个磷原子)的仅一个磷原子可以连接至单个金属(例如,镍)原子。两个单齿配体可以分别连接至金属原子,或者一个单齿配体和一个多齿配体可以各自连接至金属原子。

[0210] 术语“二齿”是本领域中已知的并且意指配体(其可以每分子含有两个以上磷原子)的两个磷原子可以连接至单个金属(例如,镍)原子。二齿含P配体可以,例如,选自由以下各项组成的组:二齿亚磷酸酯、二齿亚膦酸酯、二齿次磷酸酯、二齿膦或混合二齿配体。

[0211] 混合二齿配体可以,例如,选自由以下各项组成的组:亚磷酸酯-亚膦酸酯、亚磷酸酯-次磷酸酯、亚磷酸酯-膦、亚膦酸酯-次磷酸酯、亚膦酸酯-膦和次磷酸酯-膦。

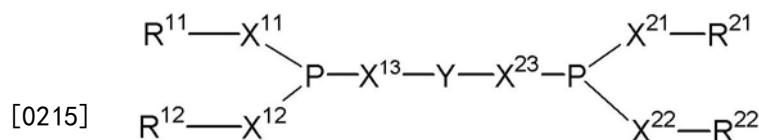
[0212] 术语“三齿”意指配体(其可以每分子含有三个以上磷原子)的三个磷原子可以连接至单个金属(例如,镍)原子。也可以将术语“二齿”和“三齿”称为螯合配体。

[0213] 亚含磷配体可以是单齿亚磷酸酯、单齿亚膦酸酯、单齿次磷酸酯、单齿膦、二齿亚磷酸酯、二齿亚膦酸酯、二齿次磷酸酯或二齿膦,以及这些成员的任意组合。此外,含磷配体可以是单齿亚磷酸酯以形成单齿亚磷酸酯的镍配合物,之后可以将单齿亚磷酸酯的镍配合物与二齿含磷配体组合。类似的,含磷配体可以是还包含单齿亚磷酸酯的二齿亚磷酸酯。例如,合适的含磷配体包括一种或多种选自以下成员的混合物:单齿亚磷酸酯配体、二齿亚磷酸酯配体以及单齿和二齿亚磷酸酯配体的混合物。

[0214] 用于催化剂的合适的含磷配体包括选自由以下各项组成的组中的那些:式(III)、



式(IV)、式(IVa)的化合物或它们的组合。式(III)具有如下结构：



式(III)

[0216] 其中，

[0217]  $\text{X}^{11}$ 、 $\text{X}^{12}$ 、 $\text{X}^{13}$ 、 $\text{X}^{21}$ 、 $\text{X}^{22}$ 和 $\text{X}^{23}$ 独立地表示氧或单(直接)键；

[0218]  $\text{R}^{11}$ 和 $\text{R}^{12}$ 独立地表示相同的或不同的、单个或桥连的有机基团；

[0219]  $\text{R}^{21}$ 和 $\text{R}^{22}$ 独立地表示相同的或不同的、单个或桥连的有机基团；

[0220] 并且

[0221] Y表示桥连基。

[0222] 例如， $\text{X}^{11}$ 、 $\text{X}^{12}$ 、 $\text{X}^{13}$ 、 $\text{X}^{21}$ 、 $\text{X}^{22}$ 和 $\text{X}^{23}$ 可以各自为氧。在这种情况下，桥连基Y键连至亚磷酸酯基团。备选地， $\text{X}^{11}$ 和 $\text{X}^{12}$ 可以各自为氧并且 $\text{X}^{13}$ 为单键，或者 $\text{X}^{11}$ 和 $\text{X}^{13}$ 可以各自为氧并且 $\text{X}^{12}$ 是单键，以使得被 $\text{X}^{11}$ 、 $\text{X}^{12}$ 和 $\text{X}^{13}$ 环绕的磷原子是亚磷酸酯的中心原子。在这种情况下， $\text{X}^{21}$ 、 $\text{X}^{22}$ 和 $\text{X}^{23}$ 可以各自为氧，或者 $\text{X}^{21}$ 和 $\text{X}^{22}$ 可以各自为氧并且 $\text{X}^{23}$ 是单键，或者 $\text{X}^{21}$ 和 $\text{X}^{23}$ 可以各自为氧并且 $\text{X}^{22}$ 是单键，或者 $\text{X}^{23}$ 可以是氧并且 $\text{X}^{21}$ 和 $\text{X}^{22}$ 各自是单键，或者 $\text{X}^{21}$ 可以是氧并且 $\text{X}^{22}$ 和 $\text{X}^{23}$ 各自是单键，或者 $\text{X}^{21}$ 、 $\text{X}^{22}$ 和 $\text{X}^{23}$ 可以各自为单键，以使得由 $\text{X}^{21}$ 、 $\text{X}^{22}$ 和 $\text{X}^{23}$ 环绕的磷原子可以是亚磷酸酯、亚膦酸酯、次磷酸酯或磷，优选亚膦酸酯的中心原子。优选地 $\text{X}^{13}$ 可以是氧并且 $\text{X}^{11}$ 和 $\text{X}^{12}$ 各自可以是单键，或者 $\text{X}^{11}$ 可以是氧并且 $\text{X}^{12}$ 和 $\text{X}^{13}$ 各自可以是单键，以使得由 $\text{X}^{11}$ 、 $\text{X}^{12}$ 和 $\text{X}^{13}$ 环绕的磷原子是亚膦酸酯的中心原子。在这种情况下， $\text{X}^{21}$ 、 $\text{X}^{22}$ 和 $\text{X}^{23}$ 可以各自为氧，或者 $\text{X}^{23}$ 可以是氧并且 $\text{X}^{21}$ 和 $\text{X}^{22}$ 各自是单键，或者 $\text{X}^{21}$ 可以是氧并且 $\text{X}^{22}$ 和 $\text{X}^{23}$ 各自是单键，或者 $\text{X}^{21}$ 、 $\text{X}^{22}$ 和 $\text{X}^{23}$ 可以各自为单键，以使得由 $\text{X}^{21}$ 、 $\text{X}^{22}$ 和 $\text{X}^{23}$ 环绕的磷原子可以是亚磷酸酯、次磷酸酯或磷，优选次磷酸酯的中心原子。在一些情况下， $\text{X}^{11}$ 、 $\text{X}^{12}$ 和 $\text{X}^{13}$ 可以各自为单键，以使得由 $\text{X}^{11}$ 、 $\text{X}^{12}$ 和 $\text{X}^{13}$ 环绕的磷原子是磷的中心原子。在这种情况下， $\text{X}^{21}$ 、 $\text{X}^{22}$ 和 $\text{X}^{23}$ 可以各自为氧，或者 $\text{X}^{21}$ 、 $\text{X}^{22}$ 和 $\text{X}^{23}$ 可以各自为单键，以使得由 $\text{X}^{21}$ 、 $\text{X}^{22}$ 和 $\text{X}^{23}$ 环绕的磷原子可以是亚磷酸酯或磷，优选磷的中心原子。桥连基Y特别是，例如被 $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -烷基、卤素、如氟、氯、溴、卤化的烷基如三氟甲基、亚芳基如亚苯基取代的亚芳基，或者这种亚芳基是未取代的。亚芳基可以是在芳族体系中具有6至20个碳原子的基团，尤其是焦儿茶酚、双(苯酚)或双(萘酚)。 $\text{R}^{11}$ 和 $\text{R}^{12}$ 基团可以各自独立地是相同的或不同的有机基团。有益的 $\text{R}^{11}$ 和 $\text{R}^{12}$ 基团可以是芳基，优选具有6至10个碳原子的那些，其可以是未取代的或单-或多取代的，尤其是被 $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -烷基、卤素如氟、氯、溴、卤代烷基如三氟甲基，芳基如苯基，或未取代的芳基取代。 $\text{R}^{21}$ 和 $\text{R}^{22}$ 基团可以各自独立地是相同的或不同的有机基团。有益的 $\text{R}^{21}$ 和 $\text{R}^{22}$ 基团可以是芳基，尤其是具有6至10个碳原子的那些，其可以是未取代的或单-或多取代的，尤其是被 $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -烷基、卤素如氟、氯、溴、卤代烷基如三氟甲基、芳基如苯基或未取代的芳基取代。 $\text{R}^{11}$ 和 $\text{R}^{12}$ 基团可以各自为分离的或桥连的。 $\text{R}^{21}$ 和 $\text{R}^{22}$ 基团也可以各自为分离的或桥连的。 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{21}$ 和 $\text{R}^{22}$ 基团可以以所描述的方式各自为分离的，两个可以是桥连的并且两个分离的，或全部四个可以是桥连的。

[0223] 式(IV)具有如下结构，

[0224]  $\text{P}(\text{X}^1\text{R}^1)(\text{X}^2\text{R}^2)(\text{X}^3\text{R}^3)$

[0225] 式 (IV)

[0226] 其中,

[0227]  $X^1$ 、 $X^2$ 和 $X^3$ 独立地表示氧或单个直接键;并且

[0228]  $R^1$ 、 $R^2$ 和 $R^3$ 各自独立地为相同的或不同的有机基团。

[0229] 例如, $R^1$ 、 $R^2$ 和 $R^3$ 可以各自独立地为优选具有1至10个碳原子的烷基,如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基,或芳基如苯基、邻-甲苯基、间-甲苯基、对-甲苯基、1-萘基、2-萘基,或优选具有1至20个碳原子的烃基,如1,1'-联苯酚、1,1'-联萘酚。 $R^1$ 、 $R^2$ 和 $R^3$ 基团可以直接键合在一起,即不仅经由中心磷原子连接。可以优选的是 $R^1$ 、 $R^2$ 和 $R^3$ 基团不直接键合在一起。 $R^1$ 、 $R^2$ 和 $R^3$ 基团也可以是选自由以下各项组成的组中的基团:苯基、邻-甲苯基、间-甲苯基和对-甲苯基。尤其是, $R^1$ 、 $R^2$ 和 $R^3$ 基团中的最多两个应当是苯基。 $R^1$ 、 $R^2$ 和 $R^3$ 基团中的最多两个可以是邻-甲苯基。可以使用的特定的化合物是下面的式 (IVa) 的化合物:

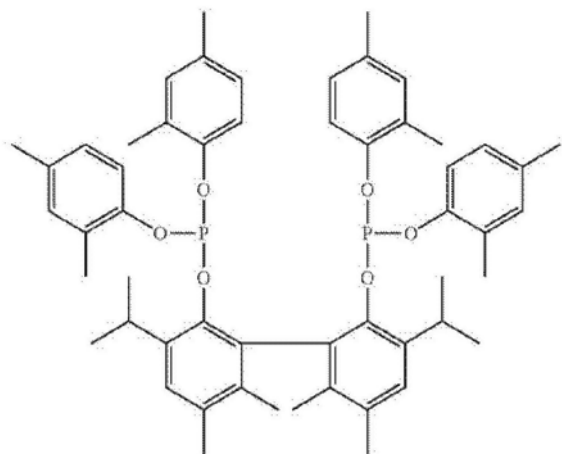
[0230] (邻-甲苯基-O-) $_w$ (间-甲苯基-O-) $_x$ (对-甲苯基-O-) $_y$ (苯基-O-) $_z$ P式 (IVa)

[0231] 其中w、x、y、z各自是自然数并且满足以下条件:w+x+y+z=3并且z小于或等于2。

[0232] 式 (IVa) 的化合物的实例是(邻-甲苯基-O-) $_3$ P、(对-甲苯基-O-)(苯基-O-) $_2$ P、(间-甲苯基-O-)(苯基-O-) $_2$ P、(邻-甲苯基-O-)(苯基-O-) $_2$ P、(对-甲苯基-O-) $_2$ (苯基-O-)P、(间-甲苯基-O-) $_2$ (苯基-O-)P、(邻-甲苯基-O-) $_2$ (苯基-O-)P、(间-甲苯基-O-)(对-甲苯基-O-)(苯基-O-)P、(邻-甲苯基-O-)(对-甲苯基-O-)(苯基-O-)P、(邻-甲苯基-O-)(间-甲苯基-O-)(苯基-O-)P、(对-甲苯基-O-) $_3$ P、(间-甲苯基-O-)(对-甲苯基-O-) $_2$ P、(邻-甲苯基-O-)(对-甲苯基-O-) $_2$ P、(间-甲苯基-O-) $_2$ (对-甲苯基-O-)P、(邻-甲苯基-O-) $_2$ (对-甲苯基-O-)P、(邻-甲苯基-O-)(间-甲苯基-O-)(对-甲苯基-O-)P、(间-甲苯基-O-) $_3$ P、(邻-甲苯基-O-)(间-甲苯基-O-) $_2$ P、(邻-甲苯基-O-) $_2$ (间-甲苯基-O-)P或这些化合物的混合物。

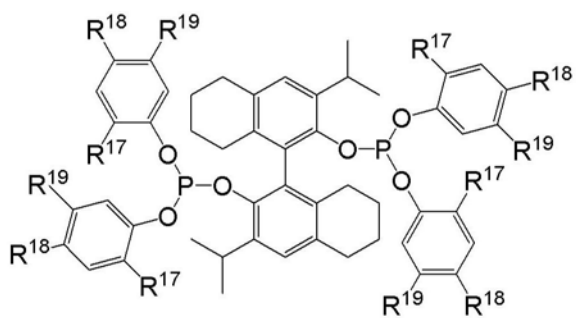
[0233] 可用的二齿亚磷酸酯配体的实例是如下所示的配体 (V)

[0234]



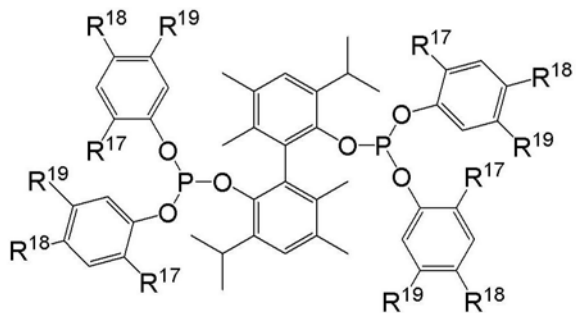
配体(V)。

[0235] 在本发明的方法中可用的二齿亚磷酸酯配体的另外的实例包括具有如下所示的式 (VI) 至 (IX) 的那些,其中对于每个式, $R^{17}$ 是选自由甲基、乙基或异丙基组成的组,并且 $R^{18}$ 和 $R^{19}$ 独立地选自H或甲基:

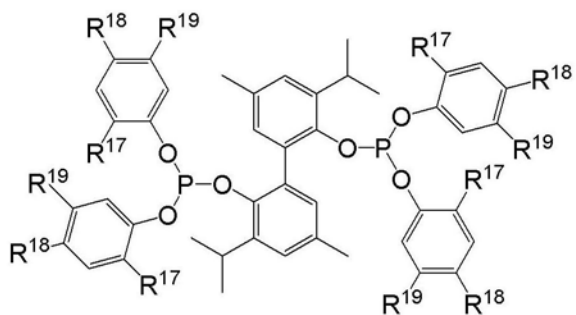


(VI)

[0236]

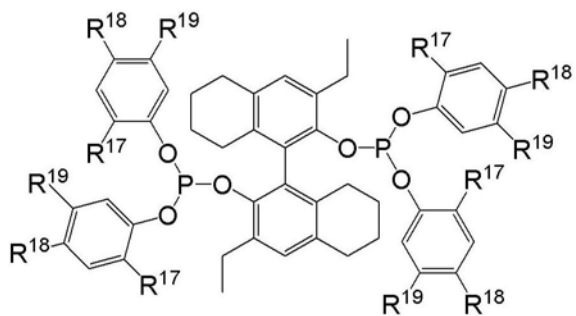


(VII)



(VIII)

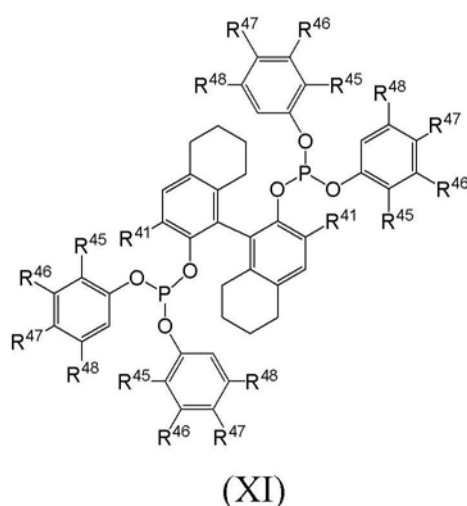
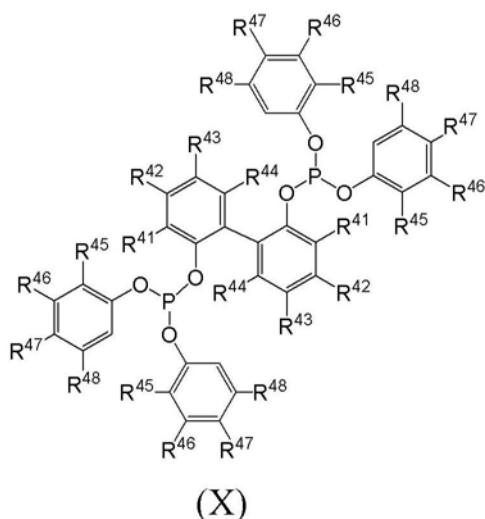
[0237]



(IX)

[0238] 在本发明的方法中可用的二齿亚磷酸酯配体的另外的实例包括选自由式 (X) 和 (XI) 表示的组的成员的配体, 其中所有相同的标记字母具有相同的含义, 除非有另外明确地限定:

[0239]



[0240] 其中,

[0241]  $R^{41}$ 和 $R^{45}$ 独立地选自由以下各项组成的组: $C_1$ 至 $C_5$ 烷基,并且 $R^{42}$ 、 $R^{43}$ 、 $R^{44}$ 、 $R^{46}$ 、 $R^{47}$ 和 $R^{48}$ 的每一个独立地选自由以下各项组成的组:H和 $C_1$ 至 $C_4$ 烷基。如本文所使用的,“烷基”特别是烷基或环烷基。

[0242] 例如,二齿亚磷酸酯配体可以选自由式(X)和式(XI)表示的组的成员,其中

[0243]  $R^{41}$ 是甲基、乙基、异丙基或环戊基;

[0244]  $R^{42}$ 是H或甲基;

[0245]  $R^{43}$ 是H或 $C_1$ 至 $C_4$ 烷基;

[0246]  $R^{44}$ 是H或甲基;

[0247]  $R^{45}$ 是甲基、乙基或异丙基;并且

[0248]  $R^{46}$ 、 $R^{47}$ 和 $R^{48}$ 是独立地选自由H和 $C_1$ 至 $C_4$ 烷基组成的组。

[0249] 作为另外的实例,二齿亚磷酸酯配体可以选自由式(X)表示的组的成员,其中

[0250]  $R^{41}$ 、 $R^{44}$ 和 $R^{45}$ 是甲基;

[0251]  $R^{42}$ 、 $R^{46}$ 、 $R^{47}$ 和 $R^{48}$ 是H;并且

[0252]  $R^{43}$ 是 $C_1$ 至 $C_4$ 烷基;

[0253] 或者

[0254]  $R^{41}$ 是异丙基;

[0255]  $R^{42}$ 是H;

[0256]  $R^{43}$ 是 $C_1$ 至 $C_4$ 烷基;

[0257]  $R^{44}$ 是H或甲基;

[0258]  $R^{45}$ 是甲基或乙基;

[0259]  $R^{46}$ 和 $R^{48}$ 是H或甲基;并且

[0260]  $R^{47}$ 是H、甲基或叔-丁基;

[0261] 或者二齿亚磷酸酯配体可以是选自由式XI表示的组的成员,其中

[0262]  $R^{41}$ 是异丙基或环戊基;

[0263]  $R^{45}$ 是甲基或异丙基;并且

[0264]  $R^{46}$ 、 $R^{47}$ 和 $R^{48}$ 是H。

[0265] 作为再另一个实例,二齿亚磷酸酯配体可以由式(X)表示,其中 $R^{41}$ 为异丙基; $R^{42}$ 、

$R^{46}$ 和 $R^{48}$ 是H;并且 $R^{43}$ 、 $R^{44}$ 、 $R^{45}$ 和 $R^{47}$ 是甲基。

[0266] 将认识到的是,式(V)至(XI)是三维分子的二维表示并且绕化学键的旋转可以在分子中出现,从而给出与所给出的那些构型不同的构型。例如,分别绕式(V)至(XI)的联苯基、八氢联萘基和或联萘基桥连基的2-和2'-位之间的碳-碳键旋转可以使得每个式的两个磷原子彼此更紧密接近并且可以允许亚磷酸酯配体以二齿方式连接至镍。术语“二齿”是本领域中公知的并且意指配体的两个磷原子都键连至单个镍原子。此外,用于 $R^{41}$ 的光学活性部分如仲丁基的使用可以带来光活性的催化剂。

[0267] 二齿含磷配体合成

[0268] 配体(V)是二齿含磷配体的实例。配体(V)可以通过本领域中已知的任何合适的合成方式制备。例如,3,3'-二异丙基-5,5',6,6'-四甲基-2,2'-联苯酚可以通过美国公布的专利申请号2003/0100802中公开的程序制备,其中4-甲基麝香草酚可以在氯氧化铜-TMEDA配合物(TMEDA是N,N,N',N'-四甲基乙二胺)和空气的存在下经过氧化偶联为取代的联苯酚。2,4-二甲苯酚的磷氯化物 $[(CH_3)_2C_6H_3O]_2PCl$ 可以,例如,通过美国已公开专利申请号2004/0106815中公开的程序制备。为选择性形成该磷氯化物,可以将无水三乙胺和2,4-二甲苯酚在温度-受控的条件下以受控的方式分别和同时加入至溶解在合适的溶剂中的 $PCl_3$ 中。该磷氯化物与3,3'-二异丙基-5,5',6,6'-四甲基-2,2'-联苯酚形成所需的配体(V)的反应可以,例如,根据美国专利号6,069,267中公开的方法进行。可以将磷氯化物与3,3'-二异丙基-5,5',6,6'-四甲基-2,2'-联苯酚在有机碱的存在下反应以形成配体(V),其可以根据本领域中可利用的技术分离,例如如美国专利号6,069,267中描述的技术。

[0269] 另外的双齿配体、配体配合物,以及其制备方法公开在通过引用以其全部内容结合在此的美国专利号6,171,996中。

[0270] 镍-磷配体配合物形成

[0271] 镍-磷配体配合物可以是有效的氢化催化剂。这种镍-磷配体配合物可以通过将镍金属粒子和一种或多种含磷配体在有机腈溶剂中混合形成。在镍金属-磷配体配合物形成溶液中还可以包含路易斯酸。如本文描述的,可以将硫源加入至镍金属粒子和一种或多种含磷配体的混合物中以改善镍原子与含磷配体之间的配合物形成。

[0272] 一种或多种含磷配体可以是本文描述的那些中的任意一种或多种。

[0273] 可以将用于配合物形成的镍金属用如本文描述的硫源预处理,或者可以将其当在镍金属-磷配体配合物形成溶液中时用硫源处理。

[0274] 用于与一种或多种含磷配体的配合物形成使用的镍金属可以是颗粒(粉化的)镍金属。颗粒镍金属可以具有一定粒径范围。“镍粒子”是离散的粒子,典型地在扫描电子显微照片中可见。例如,至少10%的镍粒子可以具有小于约 $6\mu m$ 的直径(D10)。术语“D10”是指粒子的样品中最小10%的粒子的最大粒径。可用的颗粒镍原材料可以具有表面微晶。“微晶”是镍粒子内或上的局部晶体有序的区域。“表面微晶”是指粒子内包含的微晶,但其中微晶的一部分暴露至粒子周围的环境,如含有配体的有机液体。每个镍粒子理想地具有大数目的微晶。例如,镍可以具有平均每克镍至少约 $10^{15}$ 个表面微晶。镍金属粒子还可以具有至少约 $1m^2/gm$ 的BET比表面积,或者用于镍金属粒子的BET比表面积可以是至少约 $10m^2/gm$ 。可以将这种镍金属粒子在与一种或多种含磷配体的配合物形成之前,或在与一种或多种含磷配体的配合物形成的过程中用硫源处理。

[0275] 有机腈溶剂可以选自由以下各项组成的组中的一个或多个成员:2-戊烯腈、3-戊烯腈、4-戊烯腈、2-甲基-3-丁烯腈、2-甲基-2-丁烯腈、己二腈、2-甲基戊二腈和乙基丁二腈。例如,有机腈可以是戊烯腈或戊烯腈的混合物。

[0276] 路易斯酸可以选自由以下各项组成的组:无机或有机金属化合物,其中阳离子选自包括以下各项的组:钪、钛、钒、铬、锰、铁、钴、铜、锌、硼、铝、铈、锆、铌、钼、镉、铟、镱、镱、铊、锡和它们的混合物。路易斯酸可以选自由以下各项组成的组:氯化锌;氯化亚铁;或氯化锌、氯化亚铁和它们的混合物的组合。例如,路易斯酸可以是氯化锌。

[0277] 镍金属、硫源、路易斯酸、含磷配体和/或有机腈溶剂可以基本上不含金属如铝、铜、钨、汞和/或铁。例如，镍粒子、硫源、路易斯酸、含磷配体和/或有机腈溶剂可以基本上没有含硅部分和/或化合物。镍粒子、硫源、路易斯酸、含磷配体和/或有机腈溶剂也可以基本上没有钠、钙、镁、钾，和/或其他碱金属和/或碱土金属。

[0278] 与含磷配体混合的镍和/或硫源可以基本上没有烃、二氧化碳和其他含碳化合物。例如,与含磷配体混合的镍和/或硫源可以基本上不含硅、钠、钾、钙、镁、磷、铝、铜、钨、汞和/或铁杂质。与含磷配体混合的镍和/或硫源可以具有少于10%杂质,或少于7%杂质,或少于5%杂质,或少于4%杂质,或少于3%杂质,或少于2%杂质,或少于1%杂质,或少于0.7%杂质,或少于0.6%杂质,或少于0.5%杂质,或少于0.4%杂质,或少于0.3%杂质,或少于0.2%杂质,或少于0.1%杂质,或少于0.07%杂质,或少于0.05%杂质,或少于0.03%杂质,或少于0.01%杂质。

[0279] 可以将镍粒子、路易斯酸和一种或多种含磷配体与有机腈溶剂在足以用于镍原子与含磷配体之间的配合物形成的温度和时间混合。例如,可以将镍粒子、路易斯酸和一种或多种含磷配体与有机腈溶剂在0℃至150℃的温度混合约15分钟至约24小时。例如,足以用于配合物形成的温度可以是约4℃至约130℃,或约10℃至约110℃,或约15℃至约100℃,或约20℃至约100℃,或约40℃至约100℃,或约60℃至约80℃。

[0280] 足以用于配合物形成的时间是在镍-含磷配体的形成中用于达到平衡的时间。例如,用于达到平衡的时间可以是约5分钟至约24小时,或约10分钟至约12小时,或约15分钟至约8小时,或约20分钟至约4小时,或约20分钟至约2小时。优选的用于达到平衡的时间可以是约20分钟至约40分钟,或约30分钟。

[0281] 镍-磷配体配合物可以典型地在非氧气氛下形成。例如,可以采用氮氛。

[0282] 用于镍-磷配体配合物形成的测定

[0283] 为评价镍制备物用于氢氰化催化剂的制备的适合性,评价镍制备物以确定镍制备物中的镍金属是否与一种或多种含磷配体以足于在制造过程中使用的速率形成配合物。

[0284] 可以使用测定以评价镍制备物用于氢氰化催化剂的制备的适合性。这种测定包括将镍测试样品(例如,相对于反应混合物的总重量1-7重量%镍)与一种或多种含磷配体和路易斯酸在有机腈溶剂中混合。含磷配体可以是本文描述的任意含磷配体。优选地,含磷配体可以是二齿亚磷酸酯配体如配体(V)。路易斯酸可以是氯化锌。有机腈溶剂可以是戊烯腈。

[0285] 已知质量的镍粉末(例如,4重量%镍)的样品可以在3-戊烯腈(3PN)溶液中与每摩尔二齿亚磷酸酯配体(例如,配体(V))约0.5至2.5摩尔路易斯酸(如氯化锌)接触。可以将混合物升温数小时的时间,在该时间过程中,通过液相色谱(LC)测量溶液中已溶解的镍的水

平。在测定混合物中配体和/或氯化锌的量可以是相对于所加入的镍粉末的量化学过量。然而,需要的是相对于所加入的镍粉末的量限制测定混合物中配体和/或氯化锌的量。因此,测定混合物中配体和/或氯化锌的浓度可以相对于所存在的镍粉末的量限定。

[0286] 当镍与含磷配体形成配合物时,它在有机腈溶剂(例如,氢氰化底物如3PN)中变得可溶。可以将未反应的镍金属从混合物通过过滤或离心移除。

[0287] 为避免与空气接触,配备有电磁搅拌棒的反应器瓶可以在用干燥氮氛操作的真空气氛干燥盒内装有反应物。加入该瓶中的反应物可以包含所要测试的镍制备物、一种或多种含磷配体(例如配体(V)),其中溶剂是3-戊烯腈。也可以将氯化锌加入至测定混合物中。

[0288] 为标准化测试程序,将4-5重量%镍在约60℃至80℃在含有每摩尔二齿含磷配体约0.5至2.5摩尔氯化锌的3-戊烯腈(3PN)溶液中混合。例如,可以将4重量%镍制备物与大约5.25重量%配体(V)和6300ppm ZnCl<sub>2</sub>在3-戊烯腈的溶液中混合。那么所采用的镍与配体(V)的摩尔比为约0.75。

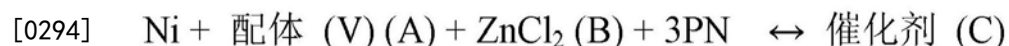
[0289] 可以将反应器瓶密封,从干燥箱移除,并且移动至实验室通风橱中,在此,可以将其放置在电磁搅拌板上。之后可以将反应瓶内的反应混合物加热至60℃-80℃(例如,60℃)。可以使用足够的搅拌以将含镍固体悬浮在该反应混合物中。

[0290] 可以将从反应混合物过滤的液体样品以5分钟至一小时的间隔从反应器瓶移除。可以在24小时之后取出最终的样品。使用液相色谱(LC)测量样品中可溶镍的量。用于该测定的检测的该极限为约20-50ppm配体(V)的可溶镍配合物形式的可溶镍。

[0291] 镍制备物的活性因此通过其形成可溶零价镍金属磷配体配合物的倾向而测量。对于可溶零价镍金属磷配体配合物的形成,镍制备物的活性可以在该测定中与对照镍制备物相当。例如,对照镍制备物可以是测定为具有不足的活性的镍制备物。活性镍制备物因此是具有比无活性负对照镍制备物更高活性的镍形式。对照镍制备物可以是测定为具有好活性的镍制备物。活性镍制备物因此是具有与活性正对照镍制备物大约相同或更高活性的镍形式。

[0292] 对照镍制备物的一个实例是来自MetChem BNC使用一步氢化法(即,不包括煅烧预处理)获得的镍粉,其中在400℃进行氢化。由MetChem BNC制备的这种镍制备物描述在表1中,并且具有的镍活性典型地低于能够有效制备适合用于在包括氢氰化催化剂的制造过程中使用的零价镍配合物。

[0293] 采用用于催化剂-制备测定中Ni溶解的经验速率方程,以提供在以下反应中的镍“活性”(与配体(V)成为可溶催化剂配合物的能力)的数值指示:



[0295] 以下公式描述镍-配体(V)催化剂形成的速率:

$$[0296] \quad r = a * k' * w_{\text{Ni}} * C_A^a * C_B^b * [1 - C_c / (K_{\text{eq}} * C_A * C_B)] * 2 * (C_A / C_{A0}) / [1 + (C_A / C_{A0})]$$

[0297] 其中:

[0298] a=镍的活性

[0299]  $w_{\text{Ni}}$  = 镍的重量负载量(镍的重量/溶液的重量)

[0300]  $k'$  = 阿雷尼乌斯(Arrhenius)速率常数:

$$[0301] \quad [(\text{毫摩尔Ni/升})^{0.5}/\text{hr}] = 1.539 \times 10^{10} \exp[-6832.1/T(\text{K})]$$

[0302]  $C_A$  = 配体 (V) 的浓度 (mmol/L)

[0303]  $C_{A0}$  = 配体 (V) 的初始浓度 (mmol/L)

[0304]  $C_B$  =  $ZnCl_2$  的浓度 (mmol/L)

[0305]  $a'$  = 关于 D80 的反应级数 = 0

[0306]  $b$  = 关于  $ZnCl_2$  的反应级数 = 0.5

[0307]  $K_{eq}$  = 化学反应的平衡常数

[0308]  $[升/ mmol] = \exp[11555/T(K) - 35.231]$

[0309]  $T$  = 以绝对温度计的温度。

[0310] 所假设的是 3-戊烯腈远远过量, 所以其关于 3-戊烯腈溶解的速率的反应级数被认为是零。与镍的负载量的反应级数认为是 1。

[0311] 速率常数  $k'$  对于在 400°C 在纯氢下还原为镍的标准 MetChem BNC 定义。然而, 为考虑到可以具有不同性质的镍的其他来源, 使用称为镍溶解的活性的因子。该‘活性’数在以下具体条件下被选择为 1: 对于在 400°C 还原为镍的 MetChem BNC, 在 80°C 溶解在具有 0.8 的  $ZnCl_2$ /配体 (V) 摩尔比和 4 重量% 镍负载的催化剂-制备物溶液中, 其中溶解速率为 980 ppm Ni/h。原理上, 对于给定镍, 越高的活性, 基本上越高的速率常数。为了不用对于每种类型的镍分别测定速率常数, 定义活性术语来消除 (get around) 该问题。

[0312] 使用该公式, 如果镍制备物具有至少 2.0, 优选至少 3.0 并且更优选至少 4.0 的活性, 则它是活性的。

[0313] 如果镍制备物以适合用于在包括氢氰化催化剂的制造过程中使用的速率有效地形成零价镍磷配体配合物, 则该镍制备物也是活性的。合适的速率是在镍金属磷配体配合物的形成中用于达到平衡的时间不大于 8 小时, 不大于 6 小时, 不大于 5 小时, 不大于 4 小时, 不大于 3 小时, 不大于 2 小时, 不大于 1 小时, 或不大于 30 分钟。与含磷配体非常慢地 (例如, 需要数天或一周来形成) 形成配合物的镍制备物不是可用于产生氢氰化催化剂的活性镍制备物。

[0314] 用于催化剂储存和运输的容器

[0315] 可以将多种尺寸和形状 of 容器如桶、鼓用于镍、含磷配体和/或催化剂的储存和运输。尤其是, 可以使用允许对大气和其他氧源暴露最小的内含物的进入和离开的容器。聚合材料特别用于与镍和/或配体催化剂的任何接触。适合用于镍和/或催化剂配体储存和运输的轴环鼓描述在 2011 年八月 4 日公开的并且授让给 Auburn, Maine USA 的 Pack-Gen 的 WO 2011/094411 中。

[0316] 用于这种容器并且与镍和/或催化剂配体进行接触的材料包括聚合物如聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯 (PEN)、聚丙烯和聚乙烯以及耐配体催化剂泄漏的金属容器。

[0317] 具有氧清除芯层的容器描述在颁布给 Chevron 的美国专利 7,056,565 中, 并且可以利用容器的多种结构和化学组成方面来储存和传输配体化合物。

[0318] 用于氧敏感产物的容器描述在颁布给 Sonoco 的美国专利 7,854,973 中, 其中在第一外层中提供氧化催化剂以消耗扩散至内部的氧。可以使用美国专利 7,854,973 的多种结构和化学组成方面作为容器, 条件是用于清除氧的机构不氧化镍和/或配体。提供壁层, 其可以是乙烯-乙烯醇共聚物、聚酰胺均聚或共聚物、聚丙烯腈共聚物、聚氯乙烯基 (PVC) 或具



有低氧渗透性的其他聚合物。

[0319] 可以使用颁布给Amoco的美国专利4,946,068和颁布给Exxon-Mobil的WO 2006/052677中描述的用于催化剂储存、运输和分配的催化剂容器结构来进行镍和/或配体的储存和运输。

[0320] 用于危险液体填充物的储存和运输的热塑性容器描述在颁布给德国Bruhl的Mauser-Werke的EP 0 673 841中。

[0321] 惰性气氛包装(IAP)或改性气氛包装(MAP)一般可用于本文描述的配体和/或镍金属制备物的储存和运输。因此,用于储存或运输的配体/溶剂混合物向合适容器中的装入通过使得液体表面上方的顶部空间保持为惰性或非常低的反应性气氛而完成;或者用于储存或运输的配体/溶剂混合物装入合适容器中,之后使得液体表面上方的顶部空间保持为惰性或非常低的反应性气氛;或上述两者。

[0322] 定义

[0323] 如说明书和所附权利要求中使用的,单数形式“一个”、“一种”和“所述”包括复数引用,除非上下文清楚地有另外指出。

[0324] 在本文献中,使用术语“或”指代非排除性的,或使得“A或B”包括“A但不是B”、“B但不是A”和“A和B”,除非有另外指出。

[0325] 术语“约”可以允许值或范围的可变程度,例如,在所规定的值或所规定的范围界限的10%内,在5%内,或在1%内。当给出连续值的范围或列举时,除非另作说明之外,该范围内的任意值或所给出的连续值之间的任意值。

[0326] BET表面积(BET SSA)或气体吸收是表面积和镍金属粒子的多孔性的测量。BET理论涉及固体表面上气体分子的吸收并且提供用于测量材料的比表面积的方法。参见,例如, Brunauer等, J. Am. Chem. Soc. 60:309 (1938)。被吸附气体的分子在受控的条件下在真空室内物理吸附到粒子表面上,包括任何孔或微晶的表面。例如, BET比表面积(BET SSA)可以通过将样品在真空下在105℃脱气过夜之后使用Tristar 3000氮吸附仪观测氮吸附测量。可以使用0.05-0.3P/P<sub>0</sub>的分压范围进行多点BET测量。吸附等高线通过作为引入至该室中的气体的体积的函数测量样品上方的气体的压力获得。吸附等高线的线性区域可以之后用于使用BET理论测定形成跨越可得的粒子表面积的单层所需的气体的体积,如通过以下公式描述的:

$$[0327] \quad \frac{1}{v[(P/P_0)-1]} = \frac{c-1}{v_m} \left( \frac{P}{P_0} \right) + \frac{1}{v_m c}$$

[0328] 其中v是气体的体积,P是压力,P<sub>0</sub>是饱和压力,v<sub>m</sub>是形成单层所需的气体的体积,而c是BET常数。关于压力作图,  $\phi (=P/P_0)$ , 并且体积允许由线的梯度和截距测定单层的体积。

[0329] 比率BET SSA/C50提供与微晶的几何结构无关的值。可以将对于一组样品获得的值与如这里定义的“镍活性”相关联,并且发现活性与BET SSA/C50之间合理的线性相关性,这如本文所论述。

[0330] “微晶”是局部晶体有序的粒子内的区域。每个活性镍粒子包含大量的微晶。

[0331] 如本文所使用的术语“微晶尺寸”是指可能不规则形状的微晶的平均直径。微晶尺

寸可以作为微晶的直径测量,例如,沿微晶的主维度的直径,或作为微晶体积的立方根测量。微晶尺寸可以通过X射线衍射(XRD)分析使用本领域中可利用的程序和仪器测定。“平均微晶尺寸”或“平均微晶尺寸”是指对于如上定义微晶尺寸的分布的平均(均)值。平均微晶尺寸也可以定义为包含多个微晶的样品的平均体积的立方根,并且假设所有微晶具有相同的尺寸和形状。对于尺寸的分布,可以将平均尺寸定义为各个微晶体积的立方根的均值或各个微晶的体积的均值的立方根。

[0332] 术语“C10”是镍颗粒形式中微晶尺寸的度量,并且是指镍颗粒形式中最小的10%的微晶具有的最大直径(例如,以纳米计)。术语“C50”也是镍颗粒形式中微晶尺寸的测量,并且是指其中块状样品中50%的Ni微晶具有小于所述值的尺寸情况下的直径(尺寸)。C50值在本文也称为平均微晶尺寸(MCS)。术语“C90”也是镍颗粒形式中微晶尺寸的测量,并且是指其中块状样品中90%的镍微晶具有小于所述值的尺寸的直径(尺寸)。Cx是x%的用于微晶的样品具有更小尺寸时该微晶的尺寸。微晶尺寸可以使用X射线衍射(XRD)测量。

[0333] 如本文所使用的术语“微晶尺寸分布范围”是指表示定义为(C90-C10)/C50的微晶尺寸分布的统计值。

[0334] 本文作为术语使用的“表面微晶”是指包含在粒子内的微晶,但其中该微晶的一部分暴露于该粒子周围的环境,如含有配体的有机液体。为计算BET SSA/微晶尺寸比率,可以使用用于球体微晶的公式 $BET\ SSA/4\pi(C50/2)^2$ 和用于立方微晶(立方截面)的 $BET\ SSA/C50^2$ 。

[0335] 本文使用作为术语的表面微晶“边缘”是指微晶的不是平面表面的那些表面部分。

[0336] 虽然微晶的形状通常是不规则的,但是该形状可以通常描述为球体、立方体、四面体、八面体或平行六面体如针形或板形、棱柱或圆柱。Scherrer分析的大部分应用假设球体微晶形状。如果平均微晶形状由另一个分析已知,则对于Scherrer常数K可以选择合适的值。各向异性峰形状可以通过各向异性峰展宽识别,条件是微晶的维度为 $2x*2y*200z$ ,那么(h00)和(0k0)峰将比(001)峰更加展宽。此外,参见以下网站的讨论:clays.org/journal/archive/volume%2047/47-6-742.pdf,由M.Crosa等出版(1999),“Determination of Mean Crystallite Dimensions from X-Ray Diffraction Peak Profiles:A Comparative Analysis of Synthetic Hematites(由X-射线衍射峰曲线测定平均微晶维度:合成赤铁矿的比较分析)”,Clays and Clay Materials,47(6),742-747,以及其中所包含的参考文献,该参考文献和所引用的参考文献均通过引用以它们的全部内容结合在此。每单位质量微晶的平均数表达为每克镍形式的微晶的数目,并且陈述了在进行计算时关于微晶形状做出的任何假设。

[0337] 术语“D10”是镍颗粒形式中粒径的度量,并且是指镍颗粒形式中最小10%的镍粒子具有的最大直径(例如,以微米计)。

[0338] “Ni粒子”是离散的粒子或聚集的粒子,典型地在扫描电子显微照片中可见。

[0339] 如本文所使用的术语“粒径”是指可能不规则形状的粒子的平均直径。这种粒径可以通过用获自Malvern Instruments Ltd的Mastersizer 2000粒径分析仪,使用Hydro 2000MU附件和水作为分散剂的测量而测定,如本领域中所公知的。对于如上定义的粒径的布局的“平均粒径”或“中值粒径”是指平均值(中值)。对于低于100-200微米的尺寸,可以使用激光衍射技术测量平均粒径。

[0340] 本文可以使用如本领域中公知的用于化学基团的标准缩写,并且其在本领域的知识范围内;例如,Me=甲基,Et=乙基,i-Pr=异丙基,Bu=丁基,t-Bu=叔丁基,Ph=苯基,Bn=苄基,Ac=乙酰基,Bz=苯甲酰基,等。

[0341] 该限制可以施加于任意所公开的种类或基团,其中其他以上公开的种类、基团或物种中的任意一种或多种可以从这种种类或组排除。

[0342] 如本文所使用的术语“室温”是指环境温度,其可以是,例如,约16℃至约27℃。

[0343] “基本上球体”是指关于中心点基本上对称的粒子或微晶。例如,虽然从中心点至基本上球体粒子或微晶的表面的距离(半径)可以变化,但是这种变化不是如此大或如此可预测以使得基本上球体粒子或微晶的形状将更精确地定义为其他几何形状(例如,作为立方体,而不是作为球体)。在一些实施方案中,基本上球体粒子或微晶可以具有变化约不超过约25%,或不超过约20%,或不超过约15%,或不超过约10%,或不超过约5%的半径。在一些实施方案中,基本上球体粒子或微晶可以是部分地球体。例如,基本上球体粒子或微晶可以是半球体,或是球体的四分之一。可以将基本上球体微晶稠合为粒子或另一个微晶,以使得基本上球体微晶是从粒子或其他微晶开始的的部分的基本上球体的凸出。稠合至粒子或另一个微晶的部分地基本球体微晶可以因此为球体的约25%至约95%,或球体的25%至95%之间的任意百分数。

[0344] Scherrer方法(使用半最大全宽FWHM方法)给出厚度的均四次方根与均平方根值的比率。Stokes和Wilson方法(使用积分宽度)确定垂直于反射平面测量的微晶厚度的体积平均。不同的方法给出微晶的总体积与它们在平行于反射平面的平面上的投影的总面积的比率。

[0345] 所有作为%或ppm(百万分之一份)给出的值是指以重量计,除非另外详细地说明(例如,作为体积%)。换言之,数值百分比或百万分之若干份是以全部组合物的重量计的数值百分比或百万分之几份(除非有另作说明)。

[0346] 如本文所使用的,“基本上”是指大部分,或主要地,如至少约80%,90%,95%,96%,97%,98%,99%,99.5%,99.9%,99.99%,99.999%,或至少约99.9999%。

[0347] 以下实施例示例本发明的各方面。

[0348] 实施例1:用于镍-配体配合物形成以及Ni和S含量的测定

[0349] 该实施例描述用于评价用于与含磷配体形成配合物的镍金属样品的活性的测定,以及确定多种碱式碳酸镍、氧化镍、镍金属等样品中镍和硫的含量的测定。

[0350] 为评价镍制备物用于产生氢氰化催化剂的适合性,将镍与含磷配体(例如,配体(V))在3-戊烯腈(3PN)溶液中混合并保温数小时的时间,并且通过液相色谱(LC)测量溶液中可溶解的镍在下面描述的测定中随时间的水平。通常,目标是识别与含磷配体以适合用于在包括氢氰化催化剂的制造过程中使用的速率形成配合物的镍制备物。例如,合适的镍制备物形成足够的镍-配体配合物和/或在镍金属磷配体配合物形成测定中在不大于约2小时,不大于1小时,或不大于30分钟中达到平衡。优选地平衡在不大于30分钟中达到。

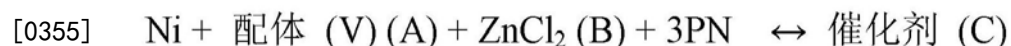
[0351] 镍-配体配合物形成测定程序

[0352] 对于与含磷配体形成镍金属配合物的测定,将镍金属在干燥的氮氛中处理。用于配合物形成的测定如下进行:反应器瓶装80克的3-戊烯腈(3PN)溶剂中的5重量%配体V溶液,3.2克的镍金属(Ni(0)),以及0.5克的无水ZnCl<sub>2</sub>。将反应器瓶密封,从干燥箱移除,并

且移动至实验室通风橱,在此将它放置在电磁搅拌板上。之后将反应瓶内的反应混合物加热至60℃。在一些测试中,将测定混合物加热至80℃。将反应混合物混合以保持含镍固体悬浮。将过滤的液体样品作为时间的函数取出并通过液相色谱分析可溶镍浓度。

[0353] 在一些测试中,使用来自MetChem BNC(描述在表1中)的镍制备物作为对照,其中MetChem镍的活性被认为是1.0并且与配体V以更高速率形成可溶配合物的镍金属样品展现提高的镍活性。如果可溶镍(在与配体V的配合物中)以最小在60℃至少317ppm/hr的速率或在80℃至少980ppm/hr的速率形成,镍样品也被认为是最小活性的。

[0354] 采用用于催化剂-制备物测定中Ni溶解的经验速率方程以提供在以下反应中镍活性(与配体(V)成为可溶催化剂配合物的能力)的数值指示:



[0356] 以下公式描述镍-配体(V)催化剂形成的速率:

$$[0357] \quad r = a * k' * w_{\text{Ni}} * C_A^{a'} * C_B^b * [1 - C_c / (K_{\text{eq}} * C_A * C_B)] * 2 * (C_A / C_{A0}) / [1 + (C_A / C_{A0})]$$

[0358] 其中:

[0359] a=镍的活性

[0360]  $w_{\text{Ni}}$  = 镍的重量负载(镍的重量/溶液的重量)

[0361]  $k'$  = 阿雷尼乌斯(Arrhenius)速率常数:

$$[0362] \quad [(\text{毫摩尔Ni/升})^{0.5/\text{hr}}] = 1.539 \times 10^{10} \exp[-6832.1/T(\text{K})]$$

[0363]  $C_A$  = 配体(V)的浓度(mmole/L)

[0364]  $C_{A0}$  = 配体(V)的初始浓度(mmole/L)

[0365]  $C_B$  =  $\text{ZnCl}_2$ 的浓度(mmole/L)

[0366]  $a'$  = 关于配体(V)的反应级数=0

[0367] b=关于 $\text{ZnCl}_2$ 的反应级数=0.5

[0368]  $K_{\text{eq}}$  = 化学反应的平衡常数

$$[0369] \quad [\text{升/mmole}] = \exp[11555/T(\text{K}) - 35.231]$$

[0370] T=以绝对温度计的温度。

[0371] 所假设的是3-戊烯腈远远过量,所以其关于3-戊烯腈溶解的速率的反应级数被认为是零。与镍的负载量的反应级数被认为是1。

[0372] 速率常数 $k'$ 对于在400℃在纯氢下还原为镍的标准MetChem BNC定义。然而,为考虑到可以具有不同性质的镍的其他来源,使用称为镍溶解的活性的因子。该‘活性’数在如下具体条件下被选择为1:对于在400℃还原为镍的MetChem BNC,在80℃溶解在具有0.8的 $\text{ZnCl}_2$ /配体(V)摩尔比和4重量%镍负载量的催化剂-制备物溶液中,其中溶解速率为980ppm Ni/hr。原理上,对于给定镍,越高的活性,基本上上越高的速率常数。为了不用对于每种类型的镍分别测定速率常数,定义活性术语以消除该问题。

[0373] 应注意,如果在测定中采用重结晶配体(V),则所测量的镍活性高于如果采用萃取的(例如,再循环)配体(V)制备物的活性。活性上的差别为约2倍。

[0374] 硫含量测定程序

[0375] 碱式碳酸镍、氧化镍、镍金属和其他镍源中的硫含量通过燃烧与红外(IR)光谱分析、微电量分析或感应耦合等离子体(ICP)质谱法测量。

[0376] 对于燃烧IR检测,将0.2-0.5g BNC/NiO/Ni等样品称量至舟皿中,将舟皿放入至炉中,将样品在氧的蒸气中加热(1350℃)。将燃烧气净化以移除湿气并扫至红外检测池中。将所检测的硫的量使用所储存的校正曲线和已知的样品重量转化为样品中的全部硫。将样品重复分析两次并且报告均值。检测限为约20ppm。仪器不确定度为相对5%或更好。

[0377] 微电量分析是比燃烧IR检测更灵敏的技术。微电量分析也使用形成物的燃烧和SO<sub>2</sub>的测量。用于微电量分析的样品重量通常为约20-50mg。将样品在1100℃引入至炉中。将燃烧气净化以移除水汽并在将气体引入至平衡色度滴定池中之前冷却气体。硫通过所形成的SO<sub>2</sub>与I<sup>3</sup>形成I<sup>-</sup>和SO<sub>4</sub>的反应测定,并且由再次平衡比色皿(cell)所需的电荷计算。对于微电量分析的检测限可以是小于1ppm,尽管引用了仅低至1ppm的水平,并且仪器不确定度为5%以下。

[0378] 镍含量测定程序

[0379] 通过感应耦合等离子体光学发射光谱(ICP-OES)测定实施例2-4中描述的样品的镍含量,而实施例5和6中描述的样品的镍含量通过热重分析(TGA)测定。

[0380] 在Perkin Elmer TGA4000热重分析仪中通过将样品在流动速率为40mL/分钟的氮气氛围中以50℃/分钟的速率从30加热至995℃,评价样品(20-50mg)的镍含量。水含量的特征在于第一加热事件(第一重量损失)和镍含量的特征在于在其中全部材料已经完全分解为NiO的995℃观察到的最终总重量损失。

[0381] 除非有另外指出,下面提供用于多种镍金属制备物的分析数据(例如,关于硫含量、BET、XRD数据等)用于具有薄NiO涂层的还原的钝化镍制备物。这种钝化因为所采用的分析技术进行过程中镍变得暴露于氧中而出现。所假设的是这种钝化(即表面上NiO的量)对分析结果具有可忽略的影响。

[0382] 碳酸盐含量

[0383] 使用由Donald L.Pile等在Journal of Chemical Education,LA-UR-97-1384,“用于测定碳酸盐材料的CO<sub>2</sub>含量的精确方法(A Precise Method for Determining the CO<sub>2</sub> Content of Carbonate Materials)”中描述的方法测定碳酸盐含量,该技术使用了一种简单装置,该简单装置被设计为测量由BNC样品和盐酸溶液的反应形成的CO<sub>2</sub>气体所产生的体积变化。

[0384] 实施例2:镍活性随BNC样品类型变化

[0385] 评价八个碱式碳酸镍(BNC)样品在制备Ni金属中的适用性。所测试的所有样品是商业产品,除了BNC#5之外,其根据上面描述的BNC沉淀程序制备。如下面描述的,由不同的BNC源制成的不同的颗粒镍金属制备物在与含磷配体的配合物形成上展现可变性。

[0386] 表1(上面的)和表2提供关于BNC样品中痕量杂质的分析数据。除非有另外提及,所有百分比和百万分之一份(ppm)值是重量:重量(w/w)。

[0387] 表2:用于本发明的Ni形成的制备的碱式碳酸镍评价的样品

[0388]

BNC 序号	C	H	N	S	Cl	镍	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Ni:C 重量比	Ni:C 摩尔比
	%	%	%	ppm	ppm	%	%		
1	3.9	3.3	0.09	212	13	42.08	19.5	10.79	2.21

[0389]

2	4.6	2	0.08	1902	3	50.71	23	11.02	2.26
3	6.4	2.2	0.02	5	9	45.33	32	7.08	1.45
4	4.8	2.4	<0.02	7	<1	46.19	24	9.62	1.97
5	4.5	2.1	<0.02	21000	7	51.57	22.5	11.46	2.35
6	5.6	2.4	<0.02	10	2	45.53	28	8.13	1.66
7	3.3	3.3	<0.02	9800	3	45.15	16.5	13.68	2.80
8	4.5	2.7	<0.02	4600	3	46.44	22.5	10.32	2.11

[0390] 用于Ni粉末的制备的示例程序

[0391] 用于以上列出的BNC样品向Ni粉末的转化和那些Ni粉末用于与测试亚磷酸酯配体即配体(V)在有机液体3PN中的反应中的活性的评价,可以使用以下程序。

[0392] 在还原步骤之前,可以采用煅烧预处理,如用空气流,任选地包括水蒸气。将十五克的干燥固体BNC样品放置在可以在位于实验室通风橱中的电炉内加热的反应管内。煅烧可以在300-400℃温度范围内进行。图1显示性质在表2中给出的八个BNC样品序号1-8的煅烧预处理过程中的CO<sub>2</sub>损失。

[0393] 煅烧预处理不是必要的,因为可以将BNC同时地煅烧,同时将BNC中的镍还原。例如,将由MetChem(BNC的美国销售商)提供的在上面的表2中作为BNC#1列出的BNC的样品在不煅烧的情况下还原。将五十克的BNC#1材料在以0.5升H<sub>2</sub>/分钟的流动速率的氢中在400℃还原四小时。还原在温度受控的管式炉中完成。将还原管取至干燥箱中并且将内含物转移至瓶中。所得到的粉末是磁性的,从而指示通过还原产生了镍金属。

[0394] 将上面的表2中的BNC样品#2-8以相似的方式处理,除了还采用煅烧预处理之外,以提供用于如实施例1中描述的零价镍磷配体制备物评价的含Ni粉末。

[0395] 产物性质

[0396] 所发现的是,一些BNC样品比其他样品更适合用于本发明的镍颗粒组合物的制备。本文和图中给出的数据示例在处理过程中和之后BNC样品的性质,以显示何时特定样品将是镍活性的本发明的零价镍金属的颗粒形式。

[0397] 如上所述,对BNC样品2-8进行煅烧,但不煅烧BNC样品1。然而,将全部八个样品经由氢化还原。由八个还原BNC样品产生的镍制备物的特征在表3中给出。表3中的镍样品1-8由表2中列出的相应的BNC样品1-8制备。

[0398] 在表3中,“Ni活性”意指通过从相应的BNC还原制备的Ni金属好于BNC样品#1,即由MetChem BNC经由一步还原法(即,不包括煅烧预处理)获得的Ni粉末。样品1具有刚好足以使得能够有效制备适合用作氢氰化催化剂使用的零价镍磷配体配合物的镍活性。有效制备是指镍粉末足够完全地并且以足够的速率反应,从而在经济上适合用于在进行工业规模的烯烃氢氰化反应,比如在3PN形成己二腈(ADN)的氢氰化中使用,己二腈(ADN)是一种在各种尼龙如尼龙6和尼龙6,6的制造中的重要中间体。

[0399] 表3:镍样品性质

[0400]

BNC序号	活性Ni	平均Ni结晶尺寸(nm)
1	是	31
2	是	21
3	否	80
4	否	40
5	是	28
6	否	47
7	是	27
8	是	21

[0401] 在表3中,标记为“是”的样品具有活性镍,而样品3、4和6不具有活性镍,这是通过包括可用于工业规模的烯烃氢氰化反应的催化的镍-磷配体配合物形成的测定来评定的。中值(平均)微晶尺寸与活性之间的关系也是从表3中的数据明显可见的。三个样品评价为用于零价镍二齿配体催化剂制备物的活性不足,即样品数目3、4和6,它们具有八个样品测试中三个最大的平均微晶尺寸,这通过XRD测定。所有活性样品具有约30nm以下的平均微晶尺寸。

[0402] 实施例3:BNC物理和化学性质

[0403] 进一步评价实施例1中描述的“Ni活性”样品2、5、7和8,并且将它们与不具有足够的有效形成镍磷配体配合物并且具有比活性样品更大的微晶平均尺寸的活性镍样品3、4和6比较。

[0404] 分析程序-方法

[0405] TP-XRD测量

[0406] 使用具有Anton Paar HTK加热台的Siemens Bruker D5000衍射计。将BNC样品作为干燥致密层安装在铂(Pt)箔上,该铂(Pt)箔自身附加至电加热Pt棒上。使用4% $H_2/N_2$ 的气体流动。

[0407] 在室温的预加热扫描由原材料获得;这也允许将系统用 $H_2/N_2$ 完全吹扫。在加热曲线之后,获得产物的室温扫描作为参考。

[0408] 使用以下测量条件。

[0409]

衍射计	Siemens/Bruker D5000 D7
X 射线管	Cu LFF
射线	Cu K $\alpha$
生成器电压	40 kV
生成器电流	40 mA
衍射几何构造	反射 Bragg Brentano
可变发散狭缝	6 mm 照射长度
抗散射缝	2mm 照射长度
接受狭缝	0.6 mm
一级索勒狭缝	2.3°
次级索勒狭缝	-
检测器	Scint



[0410]

单色仪	石墨单色器
过滤器	-
<b>预加热</b>	
步长	0.05°
每步的时间	2s
扫描起始角度	5°
扫描终止角度	90°
样品形式	压缩的干燥粉末
样品负载	顶部压缩
温度	室温
温度变化速率	-
气氛	40cm <sup>3</sup> /分钟 4% H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>
<b>加热过程</b>	
步长	0.02°
每步时间	3s
扫描起始角度	38°
扫描终止角度	106°
样品形式	压缩的干燥粉末
样品负载	顶部压缩
温度	100℃, 之后 160-420℃, 间隔 20C
温度变化速率	0.5C/s
气氛	40cm <sup>3</sup> /分钟 4% H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>
<b>后加热</b>	
步长	0.02°
每步的时间	2s
扫描起始角度	30°
扫描终止角度	108°
样品形式	压缩的干燥粉末
样品负载	顶部压缩

[0411]	温度	室温
	温度变化速率	-
	气氛	40cm <sup>3</sup> /分钟 4% H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>

[0412] 仪器性质参数可以由NIST六硼化镧衍射图案测定。线形分析可以确定每个衍射峰中存在的另外的展宽。

[0413] 还原和微结构监控

[0414] 衍射图案使用Wilton“LOSS”软件分析,其最优化包含对于一系列微晶尺寸计算的一组峰形的模拟衍射图案的拟合。所获得的微晶尺寸值是体积-重量平均。数据使用“Williamson Hall”曲线进一步分析以分离来自如果存在时的晶格变形加宽的微晶尺寸加宽。立方金属结构中缺陷的存在可以通过111和200反射的线形的宽度比较而检查。

[0415] 反应进程可以由与Ni金属峰相关的面积并由如在低温衍射图案中观察到的未还原的BNC材料的图案计算。该BNC图案可以通过LOSS程序与模拟Ni峰和对应于Pt样品载体的模拟峰一起拟合。

[0416] TPR-MS和TPD-MS测量

[0417] 使用可以如下的测试条件进行程序升温反应质谱 (TPR-MS) 和/或程序升温解吸反应质谱 (TPD-TPR MS) 研究:

[0418] 测试条件TPD-MS (参见图3B):

[0419] Ar平衡 (20cm<sup>3</sup>min<sup>-1</sup>, >99%Ar, BOC)

[0420] 总流动速率=20cm<sup>3</sup>min<sup>-1</sup>

[0421] 内标=Ar (m/z=36)

[0422] 催化剂质量=50-60mg

[0423] 速率=15°Cmin<sup>-1</sup>

[0424] 测试条件TPR-MS (参见图3C):

[0425] 10%H<sub>2</sub> (2cm<sup>3</sup>min<sup>-1</sup>, >99%H<sub>2</sub>, BOC)

[0426] Ar平衡 (18cm<sup>3</sup>min<sup>-1</sup>, >99%Ar, BOC)

[0427] 总流动速率=20cm<sup>3</sup>min<sup>-1</sup>

[0428] 内标=Ar (m/z=36)

[0429] 催化剂质量=50-60mg

[0430] 速率=15°Cmin<sup>-1</sup>

[0431] 分析结果和讨论

[0432] 在表2中给出的八个BNC样品向镍金属粉末的转化过程中收集数据以评价哪一个BNC样品具有合适的或不适合的用于至零价镍/二齿亚磷酸酯配体配合物有效转化的性质。例如,这种数据可以提供另外的关于变量如微晶平均尺寸和SSA (BET和LD) 如何影响镍制备物形成可溶零价镍-配体配合物的能力的信息。

[0433] 在BNC至Ni粉末的转化过程中,必须采用还原,但是煅烧是在还原步骤之前任选的。煅烧可以通过本领域中已知的通常方式,如在如上所述的流化床反应器、旋转炉等中进行。

[0434] 在八个BNC样品的每一个的煅烧过程中 (参见表1、2和3) 并且在转化为颗粒Ni样品

之后收集数据以评定产物作为活性Ni组合物的适用性。发现样品2、5、7和8为如本文所定义的适合用于与配体如与二齿亚磷酸酯配体形成的配合物的活性Ni (表3), 而发现样品3、4和6是不适合的, 并且不满足本文对于本发明的Ni粉末定义的关于SSA和微晶平均尺寸的结构/官能化标准。

[0435] 图1显示表2中列出的八个BNC样品的每一个在煅烧温度在氩气氛中在所指出的温度范围内的程序加热解吸扫描, 其中通过质谱检测CO<sub>2</sub>。TPD (也称为TDS) 包括加热样品的同时, 样品被包含在真空中并且在真空中通过质量分析仪的方式同时检测残留气体。随着温度升高, 特定吸附的物种将具有足够的逃逸能量并且将作为对于特定质量的压力升高检测。

[0436] 图1显示在煅烧过程中无活性BNC#3释放最大量的CO<sub>2</sub>, 而活性BNC样品5和7在煅烧过程中释放最少量的CO<sub>2</sub>。由BNC#2、5、7和8制备的活性Ni样品也倾向于具有比由无活性BNC样品#3、4和6制造的无活性镍样品更小的微晶平均尺寸 (例如, 小于约30nm)。这些数据表明更容易地煅烧的BNC样品至少在一些情况下可以产生具有好的活性和所需的结构特征的Ni颗粒形式。

[0437] 经由氢化的进一步处理示例活性Ni相对于无活性Ni的另外特征。这种氢化将BNC (或者NiO, 条件是采用煅烧预处理) 还原为Ni金属。

[0438] 图2和3显示分别在产生无活性Ni的前体的处理中和产生活性Ni的前体处理中观察到的完全不同的氢吸收曲线。

[0439] 如在图2中可以看出的, 在还原后产生无活性Ni样品的表2的BNC样品#3、4和6展现不同尺寸的两个最大氢吸收的清楚图案, 较小的在300°附近的最大吸收并且较大的在400°C附近的最大吸收。

[0440] 相反, 图3A显示对于表2的在还原之后产生活性Ni样品的BNC样品#2、5、7和8, 氢吸收相对升高的温度的图。通过煅烧BNC样品#2、5、7和8的氢吸收图在约400–450°C展现单个变宽的最大氢吸收。该图案不同于观察到两个吸收峰的图3A中对于煅烧BNC样品#3、4和6展现的氢吸收的图案。因此, 在BNC对处理条件的响应与所制备的Ni的颗粒形式的活性之间存在相关性。

[0441] 外露层BNC样品#1是也用于制备具有下面的表4所示性质的Ni1的最低活性样品。如图3A中给出的, 当将BNC样品#1还原时观察到双最大氢吸收, 并且这种还原在比对于BNC样品#2、5、7和8观察到的最大温度稍微低的温度出现。对于BNC#1观察到的两个最大值也在大约相同的高度。

[0442] 在还原步骤之后, 对所得到的含有Ni的金属产物进行分析, 以对于各种样品检查微晶尺寸分布。例如, 程序化升温的X射线衍射 (TP-XRD) 提供显示对于八个BNC产物的每一个的基于Ni (111) 的Ni微晶尺寸分布的数据。

[0443] 图4–11显示分别通过BNC样品#1–8的氢还原获得的Ni金属颗粒形式的TP-XRD数据, 如上面在表2中所述。温度轴显示在氢化过程中施加的升高温度的进行, 微晶尺寸轴显示如这些数据中通过XRD测定的微晶尺寸, 并且体积-%轴显示每块样品中的各种微晶尺寸等级的体积分布。样品计数对应于表2中给出那些。

[0444] 如所示的, 活性样品#2、5、7和8一致地显示在整个处理中比无活性样品#3、4和6存在更小的微晶。被认为是最佳边际活性的样品#1比活性镍样品#2、5、7和8展现中心在约

30nm的更大的微晶。样品#2、5、7和8全部一致地展现中心在约20-25nm的更小的微晶群，其中重要分数为10nm以下。相反，无活性样品#3、4和6都由显著大的微晶组成，平均约40-50nm，具有小于约20nm的尺寸的非常小材料存在。应当记住的是这些数据是指微晶尺寸，而不是实际Ni粒子的尺寸，其在尺寸上为数微米至数十微米的级别。每个分立的Ni粒子由很多微晶组成。如本文所使用的，“尺寸”是平均直径。微晶是其中相邻的微晶不超过该有序，但是具有它们自己的内部有序的局部晶体有序区域。

[0445] 图12显示由BNC#8制备的镍样品中的微晶尺寸分布(CSD)。CSD范围是微晶尺寸分布(CSD)的宽度，其中微晶尺寸通过TP-XRD获得并且CSD作为 $(C_{90}-C_{10})/C_{50}$ 计算，其中 $C_x$ 是x%的用于微晶的样品具有更小的尺寸时该微晶的尺寸(例如， $C_{90}$ 尺寸是Ni微晶的平均直径的长度(以纳米计)，其中块状样品中90%的Ni微晶具有小于所述值的尺寸)。

[0446] 图13显示对于由表2的八个BNC样品制备的全部一组八个Ni粉末样品的微晶尺寸分布(CSD)范围数据。如显见的，这些样品基于微晶尺寸分布范围的数值又落入“活性”和“无活性”，即，“镍活性”和“无镍活性”的两个组。大于1，或大于1.5的CSD范围通常是活性镍的指示。随着还原温度升高，CSD变得更窄。约300-400℃的还原温度产生具有好的CSD范围的还原的镍制备物。在该研究中，所发现的是BNC预煅烧对CSD范围不具有主要的影响。

[0447] 图14显示 $C_{10}$ (以微米计的尺寸，在所述尺寸时10%的微晶具有小于所述值的尺寸)与样品的镍活性之间的关系。应注意这些数据是指微晶尺寸，而不是离散镍粒子的尺寸。再次显见的是图14所示的活性Ni样品相对无活性样品的分组反映在 $C_{10}$ 值的分组中。本发明的Ni颗粒形式可以具有小于约10nm的 $C_{10}$ 值。具有大于约10nm的 $C_{10}$ 值的镍样品可以不是作为本文使用的术语的活性镍材料。如本文讨论的，还原温度可以影响微晶尺寸的分布。通常，约300-400℃的还原温度范围可以产生具有所需的 $C_{10}$ 值的镍样品。

[0448] 图15A-D显示本发明的镍颗粒形式的各种样品的SEM照片。在粒子的物理结构上没有发现突出的特征，显示组合物的高度镍活性性质由物质的分子或大分子特征提供。不希望束缚于理论，本文的发明人相信该特征涉及镍粒子的表面上微晶边缘的可及性，因为据信边缘例如与溶液中的配体的反应性比平面微晶面更好。更高数目的表面微晶可以与可用于接近溶液中配体分子的微晶边缘的更高比例丰度相关联。

[0449] 实施例4：BNC样品和由其得到的Ni的进一步分析

[0450] 如下面讨论那样进一步评价所选择的BNC样品。

[0451] 用于Ni粉末的制造的一般步骤

[0452] 多种BNC样品作为用于镍制备物的原材料进行测试。对除了用以产生表4中的Ni1的BNC之外的BNC样品进行煅烧预处理，之后在所指定的温度用水蒸气还原。将至反应管的氢气体流量设定在0.2升/分钟(约一个大气)，其中来自反应管的任何氢排放气体流动通过喷水口(bubbler)。之后将管式炉的温度以10℃/分钟的速率增加至400℃的最终温度，并且之后在400℃保持一小时，在其之后，允许反应管在氢流下冷却。在反应管温度落在50℃之下之后，将通往反应管的流转换为氮气以使氢从反应管排放。之后将反应管上的阀关闭以防止所得到的含镍固体暴露于空气中，并且将整个反应管转移至填充氮的干燥箱，在此将含镍固体排空至瓶中。该含镍固体含有镍金属，这通过它被吸引至磁体的观察所证实。这些含镍固体暴露于空气中的情况下可以减缓镍与配体(V)在3PN中的反应速率，和/或导致含镍固体燃烧。

[0453] 应注意,表4中的大部分Ni1-Ni10镍制备物由来自与如表2和3中所列出的那些相同的供应商的BNC样品获得,然而在来自这些供应商的BNC的组成上观察到显著的份额与份额之间,以及批次与批次之间的变化。因此,虽然表4中的BNC序号对应于表2和3中的BNC序号,并且显示相同的序号的BNC由相同的供应商获得,由相同的供应商获得的不同的BNC批次通常具有不同的组成。

[0454] 使用与上面描述的那些相似的分析程序评价镍制备物。对于这些镍样品通过粒径分布分析测定D10值。对于每一个BNC还原产物,通过本领域中可利用的两种方法,BET SSA,以及激光衍射(LD) SSA测定各个样品的比表面积(SSA),即,每单位质量的表面积。激光衍射比表面积(LD SSA)和粒径分布(PSD)用来自Malvern Instruments Ltd的Mastersizer 2000粒径分析仪,使用Hydro 2000MU附件和水作为分散剂进行测量。氮吸附BET比表面积(BET SSA)使用Tristar 3000氮吸附仪器、在将样品在真空下于105℃过夜脱气而测量。多点BET测量使用0.05-0.3P/Po的分压范围进行。

[0455] 将碱式碳酸镍的样品根据上面描述的程序处理,并且评价C50、C10、CSD范围(微晶尺寸分布范围=(C90-C10)/C50)、LD和BET SSA值,以及在C50和C10尺寸的每克表面微晶的数目,以及如上所述镍关于可溶催化剂形成的镍活性。将所处理的镍样品标记为Ni1-Ni10。

[0456] 分析结果和讨论

[0457] 表4总结了对于制备的Ni样品Ni1-Ni10的数据。可以在表4中看出的,在BET SSA与活性之间存在强相关性。具有大于 $1\text{m}^2/\text{gm}$ 但小于 $10\text{m}^2/\text{gm}$ 的BET SSA的样品Ni1在活性上与样品Ni5相当,标记为1的对照活性,并且由如上所述的BNC样品制备并基于活性选择的七个镍样品Ni2、Ni3、Ni6、Ni7-Ni9和Ni10)显示镍与二齿业磷酸酯配体(V)的反应性(“镍活性”,参见图17C)与BET SSA之间的密切相关性。

[0458] 与配体(V)在3PN中的反应中的Ni活性强相关的另一个因素是微晶尺寸、数目或表面积。来自氢-还原的BNC,或煅烧和还原的BNC的镍金属的每个粒子是数个微米以上级别。每个镍粒子也可以形成为镍金属微晶的聚集体,换言之,如下面描述和讨论的尺寸的局部晶体有序的区域。

[0459] 图16A显示对于七个镍活性样品(Ni1-Ni3、Ni6和Ni8-Ni10)在镍活性与平均每克微晶数目之间的相关性,基于微晶的形状粗略为球体的假设,使用以下公式计算球体微晶的数目:

[0460] #表面球体微晶= $\text{BET}/4\pi(C_x/2)^2$ 。

[0461] 图16B显示对于七个镍活性样品(Ni1-Ni3、Ni6和Ni8-Ni10)在镍活性与平均每克微晶数目之间的相关性,基于微晶是基本上正方形截面,即,是立方体或立方形的假设。使用以下公式计算立方形微晶的数目:

[0462] #表面立方形微晶= $\text{BET}/(C_x)^2$ 。

[0463] 因为镍已知为在单质状态下通常是采取面心立方密堆积阵列,所以微晶是立方形的假设可以是更准确的。图16A因此表示根据如上所述标准Scherrer分析的结果,而图16B基于由据信是立方堆积的Ni原子所采取的微晶形状再计算结果。

[0464]

表 4: 具有微晶尺寸, SSA 值, 表面微晶的数目, 以及 BET SSA / C50 比率的镍样品

来自 BNC 的镍	C50 nm	C10 nm	微晶 范围	C50 SA m <sup>2</sup>	C10 SA m <sup>2</sup>	LD SSA m <sup>2</sup> /g	BET SSA m <sup>2</sup> /g	表面立方形 的数目 C50/gm Ni	表面立方形 的数目 C10/gm Ni	BET SSA / C50 x 10 <sup>9</sup> m/gm	活性
Ni1(BNC #1) 400C, 一步	28	19	0.6	7.84E-16	3.61E-16	0.123	1.90	2.42E+15	5.26E+15	0.07	1.09
Ni2(BNC #1) 300C, 一步	19	11	1.14	3.61E-16	1.21E-16	0.123	1.90	5.26E+15	1.57E+16	0.10	2.00
Ni3(BNC #2) 程序运行 13	26.5	9	2.02	7.02E-16	8.10E-17	1.320	30.20	4.30E+16	3.73E+17	1.14	10.20
Ni4(BNC #3) 400C, 一步	44.5	40.5	0.37	1.98E-15	1.64E-15	NA	NA	NA	NA	NA	0.06
Ni5(BNC #3) 300C, 两步	30	16	0.9	9.00E-16	2.56E-16	NA	NA	NA	NA	NA	1

[0465]

来自 BNC 的镍	C50 nm	C10 nm	微晶 范围	C50 SA m <sup>2</sup>	C10 SA m <sup>2</sup>	LD SSA m <sup>2</sup> /g	BET SSA m <sup>2</sup> /g	表面立方形 的数目 C50/gm Ni	表面立方形 的数目 C10/gm Ni	BET SSA / C50 x 10 <sup>9</sup> m/gm	活性
Ni6(BNC #7) 化学程序运行 14	31	12	2.06	9.61E-16	1.44E-16	0.607	12.90	1.34E+16	8.96E+16	0.42	3.00
Ni7	NA	NA	NA	NA	NA	0.469	15	NA	NA	NA	6.29
Ni8(BNC #8) 程序运行 12	35.5	12.5	1.75	1.26E-15	1.56E-16	0.832	18.10	1.44E+16	1.16E+17	0.51	3.35
Ni9(BNC #8) 程序运行 16	32.5	12	2.06	1.06E-15	1.44E-16	0.808	20.50	1.94E+16	1.42E+17	0.63	5.24
Ni10 (BNC #8) 400C 两步	29	10	1.63	8.41E-16	1.00E-16	0.707	16.59	1.97E+16	1.66E+17	0.57	5.40

[0466] 提供BET SSA/C50(表4)的计算用于与镍活性比较。可以看出的是至少约0.07x 10<sup>9</sup>或至少约0.1x 10<sup>9</sup>m/gm的BET SSA/C50的比率提供1的最小的镍活性。更高的该比率的值

与更高的镍活性相关,并且最高的镍活性与 $0.5-1.0 \times 10^9 \text{ m/gm}$ 范围内的BET SSA/C50比率相关。

[0467] 图17A是显示BET SSA与LD SSA的相关性的图,而图17B是对于镍样品Ni1、Ni3、Ni6-Ni8和Ni9的BET SSA相对D10的图。图17C示例BET SSA与镍有效地与二齿亚磷酸酯配体(V)形成配合物的活性的密切相关性。

[0468] 图18图示了平均微晶尺寸(MCS=C50)相对如本文定义的镍活性,以及C10相对如本文定义的镍活性。对于这些计算,假设的是微晶的几何结构是基本上正方形界面,即立方体或立方形状。还注意到的是BET SSA与Ni的激光衍射SSA线性相关,参见图17A。

[0469] 如图18所示,小于约30nm的平均微晶尺寸(C50)和小于约20nm的C10值通常与1以上的镍活性相关。为了获得更高的镍活性值,小的平均微晶尺寸并且尤其是小C10值是高度相关的。如可以在表4中看出的,达到约10nm的C10值提供具有更高镍活性的样品。图19显示镍样品的尺寸不大于C10值的表面微晶的数目与该样品的镍活性之间的相关性。

[0470] 原始C50值与镍活性之间的相关性表现为较弱。分别具有44.5和30nm的C50值,以及分别40.5和16nm的C10值的对照样品Ni7和Ni8显示最低镍活性。具有28nm的C50和19nm的C10的样品Ni1具有稍微更高的镍活性。在更大幅度的镍活性,C10值稳定地变得更小,但C50值相对是常数。图17C显示对于相同的镍样品BET SSA与镍活性的相关性。对于七个样品Ni1-Ni3、Ni6、Ni8、Ni9和Ni10在增加的BET SSA与镍活性之间观察到相关性。

[0471] 这些数据显示镍活性通过更低的C10值,更大的BET SSA值,更大的每克表面微晶数目,以及更大的具有D10以下尺寸的粒子数目而增加。

[0472] 在表4中,对于七个活性样品Ni1-Ni3、Ni5-Ni6和Ni9-Ni10的每一个计算BET SSA除以C50的比率。该比率可以看作是将SSA对于所研究的范围内的微晶尺寸归一化。显然的是在SSA/C50比率与镍活性之间存在强相关性,以使得BET SSA/C50的比率为不小于约 $0.07 \times 10^9 \text{ m/gm}$ ,或至少 $0.1 \times 10^9 \text{ m/gm}$ ,或至少约 $0.4 \times 10^9 \text{ m/gm}$ 的镍金属颗粒组合物是具有好的活性的镍颗粒形式的指示。具有非常好的活性的镍颗粒形式可以具有高达约 $1.0 \times 10^9 \text{ m/gm}$ 的BET SSA/C50比率。它们应当被制备成具有更高的BET SSA/C50值的样品预期具有还更高的作为本文使用的术语的镍活性,即,关于与含磷配体在有机介质中形成可溶零价镍催化剂配合物的活性。

[0473] 图20使用表4中对于每个具有至少1的如本文定义的活性的镍样品给出的数据,图示了镍活性与BET SSA/C50之间的强相关性。

[0474] 同样,发现通过BET和LD方法测定的SSA值具有约23.46的基本上恒定的比率。因此,可以使用大于约 $(0.1/23.46) \times 10^9 \text{ m/gm} = .0043 \times 10^9 = 4.3 \times 10^6$ 的LD SSA/C50的比率来指示本发明的镍组合物,所述镍组合物具有适合用于与二齿镍-亚磷酸酯零价配合物的有效催化剂制备物的镍活性。

[0475] 实施例5:不适合用于制备活性镍的镍前体

[0476] 分析按从各种商业源接收的镍和氧化镍样品,以如实施例1中描述确定它们的硫含量,以及它们与配体(V)形成配合物的活性。

[0477] 在这种分析之后,将10克的这些商业源的镍金属和氧化镍装载至流化床反应器中,在氮流下加热至 $400^\circ\text{C}$ 达1h并且在 $400^\circ\text{C}$ 用 $\text{N}_2$ 中的20% $\text{H}_2$ 还原2h。之后将所得到的还原镍粉末转移至 $\text{N}_2$ 吹扫的手套箱中,并且使用实施例1中描述的测定再次分析与配体(V)的配合



物形成,平均微晶尺寸 (MSD) 和BET表面积。  
[0478] 结果在表5和6中给出。

[0479]

表 5: 商业 NiO(样品 C)和 Ni 粉末(样品 A、B 和 D)

供应商代码	组成*	Ni <sup>a</sup> 中的 ppm S	Ni 的 BET SSA <sup>b</sup> , m <sup>2</sup> /g	Ni MCS <sup>c</sup> , nm	活性还原 Ni	活性未还原的 Ni <sup>a</sup>
A (Ni)	99% Ni	1	0.33 <sup>a</sup>	102	0.01	0
B (Ni)	98-99% Ni	1	1.63 <sup>a</sup>	-	0.51	0.01
C (NiO)		110	10.2	35.6	0.48	0.48
D (Ni / NiO)	30-90% Ni; 余量 NiO	200	53.60 <sup>a</sup>	-	0.24	0.03

\*组成来自供应商提供的材料安全性数据表;  
<sup>a</sup>数据是对于按从供应商接收的镍材料;  
<sup>b</sup>BET SSA 是上面更详细地描述的镍粒子表面积测量;  
<sup>c</sup>MCS 是上面更详细地描述的平均微晶尺寸(C50)。

[0480]

表 6: 商业碱式碳酸镍,  $\text{Ni}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_y(\text{H}_2\text{O})_z$

BNC 供应商 <sup>a</sup>	BNC 组成 <sup>b</sup>						还原 Ni 性质			
	%CO <sub>3</sub>	%Ni	%H <sub>2</sub> O	ppm S	S/Ni 比率 x10 <sup>-4</sup>	Ni 中 ppm S	BET SSA, m <sup>2</sup> /g	Ni MCS <sup>c</sup> nm	活性	活性
BNC #1	19.50	42.08	30.27	212	9.22	-	2.50	28	1.00	1.00
BNC #2	21.89	43.83	21.29	400	16.7	400	11.00	25	0.22	0.22
BNC #2	20.78	41.64	25.23	300	13.2	200	12.70	15	1.98	1.98
BNC #2	22.70	50.01	11.18	400	14.6	500	11.40	19	0.91	0.91
BNC #2	26.06	40.17	25.27	300	13.7	700	11.80	31	0.23	0.23
BNC #2	33.75	49.1	10.90	400	14.9	700	10.00	82	0.39	0.39
BNC #3	32.00	45.33	19.49	5	0.20	-	-	34	0.07	0.07
BNC#4	24.51	46.16	21.91	7	0.28	-	0.80	32	0.05	0.05
BNC #6	28.00	45.53	21.45	10	0.40	-	-	41	0.50	0.50
BNC# 11	26.28	47.26	13.97	nd <sup>d</sup>	-	-	-	-	0.50	0.50

<sup>a</sup> 对应于表 2-4 中列出的相同的 BNC 供应商的 BNC 供应商序号; BNC #11 是 BNC 的新供应商;

<sup>b</sup> 对于按从供应商收到的样品的数据;

<sup>c</sup> MCS 是上面更详细地描述的平均微晶尺寸(C50);

<sup>d</sup> nd: 未检测。

[0481] 应注意BNC样品#1是MetChem BNC。在400℃还原之后,该MetChem BNC产生具有1.00的相对活性的镍金属制备物。由MetChem BNC产生的镍金属具有在60℃为317ppm/hr并

且在80℃为980ppm/hr的初始溶解速率(4%镍负载)。

[0482] 实施例6:用于制备活性镍的合适的前体和方法

[0483] A.由含有硫杂质的各种商业镍原材料制备活性镍

[0484] 检查各种可商购的镍原材料如碱式碳酸镍和甲酸镍的性质以评价哪个性质与好的镍-配体配合物形成相关联。

[0485] a) 碱式碳酸镍(BNC): $\text{Ni}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_y(\text{H}_2\text{O})_z(\text{SO}_4)_q$ 。

[0486] 分析来自各种商业源的碱式碳酸镍(BNC; $\text{Ni}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_y(\text{H}_2\text{O})_z(\text{SO}_4)_q$ ) BNC通过将十克的BNC样品装入至流化床反应器中,将反应器在氮流下加热至400℃历时1h并且将样品在400℃用 $\text{N}_2$ 中的20% $\text{H}_2$ 还原2h。之后将所得到的还原镍粉末转移至 $\text{N}_2$ 吹扫的手套箱中并且使用实施例1-4中描述的镍-配体配合物形成以及其他测定进行评价。结果在表7a中给出。

[0487]

表 7a: 用于制备活性镍-配体催化剂的 BNC 源的性质

BNC 供应商	BNC 组成 <sup>a</sup>					Ni 组成		还原 Ni 性质		
	%CO <sub>3</sub>	%Ni	%H <sub>2</sub> O	ppm S	S/Ni 比率 x10 <sup>-4</sup>	ppm S	通过 XRD 的 %Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	BET SSA, m <sup>2</sup> /g	Ni MCS, nm	活性
BNC #8	22.39	47.74	17.18	2505	96	5500	0.90	4.70	50	7.96
BNC #8	24.57	46.25	17.90	3162	125	5300	0.80	4.30	38	8.66
BNC #8	23.44	47.3	17.52	3797	147	8200	2.30	4.60	48	10.11
BNC #8	22.19	47.15	18.24	4674	181	8600	3.10	3.45	51	6.31
BNC #7	16.75	40.97	27.31	18760	838	26800	13.50	12.90	31	9.00
BNC #2	16.66	44.49	18.15	23930	985	33700	12.50	9.20	42	16.34

<sup>a</sup> 对于按从供应商收到的样品的数据。

[0488] 表7a说明镍金属形成镍-磷配体配合物的能力涉及镍(或用于制备镍金属的BNC)中硫的含量。

[0489] b) 甲酸镍二水合物(NF): $\text{Ni}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

[0490] 通过将十克的这些NF样品装入至流化床反应器中并将样品在氮流下在不存在氢的情况下加热至400℃历时2h,分析来自两个商业源的甲酸镍二水合物( $\text{Ni}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,称为‘NF’)的组成。之后将所得到的镍粉末转移至 $\text{N}_2$ 吹扫的手套箱中,并且使用实施例1-4中描述的镍-配体配合物形成和其他测定进行评价。表7b提供结果。

[0491] 表7b:用于制备活性镍-配体催化剂的NF源的组成

[0492]

NF 供应商	NF 组成 <sup>a</sup>				活性
	%Ni	%H <sub>2</sub> O	ppm S	S/Ni 比率 $\times 10^{-4}$	
NF #1	32.12	21.88	575	32.8	1.97
NF #2	31.33	20.15	1300	75.9	6.86

[0493] <sup>a</sup>对于按从供应商收到的样品的数据。

[0494] 表7b中给出的结果指示也可以由含有硫杂质(作为硫酸根离子)的商业甲酸镍二水合物在不进行镍金属的还原(例如,没有氢还原)的情况下热分解直接而制备活性镍。对于移除硫酸根离子杂质的方法,参见N.Minkova,M.Krusteva,V.Valiseva,D.Trendafelov, Communications of the Department of Chemistry,第222-228页,第13卷,第12期,1980。

[0495] 甲酸镍的使用与需要用氢的还原步骤以获得适合用于配体催化剂制备物的镍材料的商业BNC或NiO粉末的使用形成对比。

[0496] c) 用于通过从含有硫酸根杂质的BNC移除硫而制备去活的Ni的方法

[0497] 硫(硫酸根离子)从最初适合用于制备活性镍的BNC的移除产生不适合用于制备活性镍的BNC。

[0498] 硫移除通过用2.5%碳酸钠溶液(10份碳酸盐溶液/1份BNC)在90℃洗涤含有痕量的硫酸根离子的BNC达2h完成。在将混合物冷却至环境温度之后,将所得到的脱硫的BNC使用真空抽吸过滤至纸上并在空气中在80℃在烘箱中干燥20h。之后使用实施例1中描述的方法分析样品中硫、 $\text{CO}_3$ 、镍和水的含量。

[0499] 将十克的“脱硫的”BNC样品装入至流化床反应器中,在氮流下加热至400℃达1h并在400℃用 $\text{N}_2$ 中的20% $\text{H}_2$ 还原2h。之后将所得到的还原镍粉末转移至 $\text{N}_2$ 吹扫的手套箱中并使用实施例1-4中描述的镍-配体配合物形成和其他测定进行评价。

[0500] 表7c显示硫移除之前和之后BNC#8的组成。如所给出的,当将BNC中的硫含量减少时,Ni的活性显著地降低。

[0501]

表 7c: BNC#8 的组成及其在 S 移除之前和之后相应的 Ni 活性

BNC 供应商	BNC 组合物 <sup>a</sup>				Ni 组合物		还原 Ni 性质		
	%CO <sub>3</sub>	%Ni	%H <sub>2</sub> O	ppm S	S/Ni 比率 x10 <sup>-4</sup>	ppm S	通过 XRD 的 %Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	BET SSA, m <sup>2</sup> /g	Ni MCS, nm 活性
BNC #8, 按收到 BNC #8, 在 S 移除之后	24.57	46.25	17.90	3162	125	5300	0.80	4.30	38
	20.17	53.90	10.10	698	23.7	1100	0.36	2.20	43

<sup>a</sup> 对于按从供应商收到的样品的数据。

- [0502] B. 用硫酸镍溶液制备活性镍的方法-商业碱式碳酸镍 (BNC) 的掺杂
- [0503] 将商业BNC用各种NiSO<sub>4</sub>的1M盐水溶液处理,该处理通过将BNC与盐以按重量计1:5的比率混合并将混合物在室温于空气中搅拌15分钟。之后将金属粉末使用真空抽吸过滤至纸上并且在空气中在80℃在烘箱中干燥20h。之后使用实施例1中描述的方法分析样品中硫、CO<sub>3</sub>、镍和水的含量。

[0504] 将干燥粉末的十克样品用钵和研杵缓慢地研磨以分散固体,将样品装入至流化床反应器中,之后在氮流下在1h内加热至400℃并且在400℃用N2气中20% H<sub>2</sub>还原2h。之后将所得到的还原镍粉末转移至N<sub>2</sub>吹扫的手套箱中,并使用实施例1-4中描述的测定评价镍-配体催化剂制备物活性以及组成、BET SSA和MCS。

[0505] 在以下表8中给出的结果显示BNC用硫酸镍的处理提高了与含磷配体活性配合的镍的形成。

[0506]

表 8: BNC 样品用 1M 硫酸镍溶液的处理

BNC 样品	BNC 组成					还原 Ni 组成			还原 Ni 性质		
	%CO <sub>3</sub>	%Ni	%H <sub>2</sub> O	ppm S	S/Ni 比率 x10 <sup>-4</sup>	ppm S	通过 XRD 的 %Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	BET SSA, m <sup>2</sup> /g	BET SSA, m <sup>2</sup> /g	Ni MCS, nm	活性
BNC #2 + 1M NiSO <sub>4</sub>	15.97	47.83	14.79	34000	1301	53000	18.00	10.9	10.9	42	17.03
BNC #2 + 1M NiSO <sub>4</sub>	18.30	46.08	15.87	32000	1271	66000	21.50	12.9	12.9	92	19.53
BNC #11 + 1M NiSO <sub>4</sub>	19.32	48.4	14.02	9880	373.6	33000	8.60	16.6	16.6	31	10.42
BNC #4 + 1M NiSO <sub>4</sub>	20.66	46.6	18.49	12775	501.8	31200	13.10	2.6	2.6	66.5	6.36

[0507] 进行另外的实验以优化结合至BNC样品中的硫酸盐。将可商购的碱式碳酸镍 (BNC#11) 加入至一系列0.01-1M硫酸镍溶液。BNC与NiSO<sub>4</sub>比率为约5。将BNC固体在硫酸镍溶液中制浆并搅拌约15-30分钟。进行另外的实施例,其中使用水代替硫酸镍溶液。之后将所得到的固体从溶液过滤并在真空下在80℃干燥过夜。之后将固体在400℃在马弗炉中在空气下煅烧以制备氧化镍。

[0508] 之后将氧化镍用30%氢在如前所述的流动反应器条件下还原以给出还原镍。将镍在不暴露至空气的情况下转移至镍催化剂制备物装备中。通过实施例1中描述的镍-配体配合物形成测定测量镍相对时间的溶解,以测定镍溶解的活性。如在下表中指出的,随着硫酸镍浓度从0.01M升高至0.05M,镍活性从1.4跳跃至大于8。

[0509] 表9: BNC用硫酸镍的处理

[0510]

BNC样品	Ni中%S (wt%)	Ni活性
BNC#11	0.0%	0.5
BNC#11, 水洗的	0.12%	0.5
BNC#11+0.01M NiSO <sub>4</sub>	0.30%	1.4
BNC#11+0.05M NiSO <sub>4</sub>	0.88%	8.2
BNC#11+0.10M NiSO <sub>4</sub>	1.37%	7.5
BNC#11+1.00M NiSO <sub>4</sub>	2.60%	8.7

[0511] C. 通过BNC的硫酸镍掺杂制备的活性镍随时间并且经过配体形成的数个循环保持活性

[0512] 可商购的BNC (BNC#11) 通过使用硫酸镍掺杂有硫。将BNC-硫酸镍混合物在400℃用氮中的10-30%氢煅烧并还原。使用实施例1中描述的镍-催化剂制备物测定,测试所得到的镍的溶解和配合物形成。在首先用配体溶解镍之后,将溶解的镍-配体催化剂倾析,留下未溶解的/未反应的镍。再次对未溶解的镍测试其溶解和与配体形成配合物的活性。将这重复总共4次以检查活性的变化并确定在一次或多次溶解之后在活性上是否存在减少。原材料中硫的量为基于镍的2.6重量%。

[0513] 表10: 硫的存在改善镍配合物形成



[0514]

BNC #11 样品	开始溶解时的镍(g)	活性
BNC #11	3.20	0.5
BNC #11+ 2.6% S	3.22	8.71
BNC #11+ 2.6% S – 第一次配合物形成	3.01	8.55
BNC #11 + 2.6% S – 第二次更新	2.81	7.00
BNC #11 + 2.6% S – 第三次配合物形成	2.60	8.57
BNC #11+ 2.6% S – 第四次配合物形成	2.40	7.10

[0515] D. 用于通过商业NiO (样品C) 或涂布NiO的 (钝化的) 镍 (样品D) 的掺杂由NiSO<sub>4</sub>溶液制备活性镍的方法

[0516] 将预先评定为无活性 (参见实施例5) 的可商购的NiO或涂布NiO的镍样品与1M NiSO<sub>4</sub>水溶液以重量计1:5的比率混合并且在室温在空气中搅拌15分钟。之后使用真空抽吸将粉末过滤至纸上并且在空气中、80℃在烘箱中干燥20h。将所得到的粉末 (~10g) 用钵和研杵轻轻地研磨以分散固体。之后将研磨的粉末装入至流化床反应器中, 在氮流下加热至400℃并且用20% H<sub>2</sub>在N<sub>2</sub>中在400℃直接还原2h。之后将所得到的还原镍粉末转移至N<sub>2</sub>吹扫的手套箱中并如实施例1中所述评价镍-配体催化剂制备物活性。

[0517] 表11: 低活性镍源通过NiSO<sub>4</sub>处理改善

[0518]

NiO 样品	Ni 组成		还原 Ni 性质		活性
	ppm S	通过 XRD 的 %Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	BET SSA, m <sup>2</sup> /g	Ni MCS, nm	
C + 1M NiSO <sub>4</sub>	7155	2.90	11.20	31	6.74
D + 1M NiSO <sub>4</sub>	25000	7.4	24.70	39.0	11.32

[0519] E. 通过碱式碳酸镍和其后来的氧化镍的单质硫掺杂制备活性镍的方法

[0520] 测试可商购的BNC#1以评价硫 (例如, 而不是硫酸盐) 是否可以激活其中的镍以提高与含磷配体的配合物形成。

[0521] 测试BNC#1的三个等分试样 (#1A、#1B和#1C)。将约35g的BNC#1A与0.16g的单质硫 (基于镍的1重量%) 混合。将混合物在400℃在马弗炉中在空气下煅烧为氧化镍。将氧化镍/硫粉末在400℃用氮气混合物中的30%氢还原2小时。在实施例1中描述的标准催化剂制备

物条件下评价还原镍的活性。

[0522] 将另一个BNC样品 (BNC#1B) 首先煅烧以形成氧化镍。之后将氧化镍用1%单质硫(基于镍)掺杂并在400℃用30%氢在氮气混合物中进一步还原2小时。

[0523] 最终,将第三BNC#1C样品煅烧并在400℃使用上述条件在没有任何硫加入的情况下还原。在实施例1中描述的镍-配体配合物形成测定下测量所有还原镍样品的活性。

[0524] 具有硫的MetChem镍的活性是不掺杂有单质硫的镍的6倍高。

[0525] 表12:使用单质硫活化镍

[0526]	BNC #1 样品	最终的镍中的% S (wt %)	活性
	BNC #1A+ 1% 单质 S	待测	5.8
	BNC #1B → 氧化镍, 之后+ 1%单质 S	0.95%	6.1
	BNC #1C (没有加入硫)	0.12%	1.3

[0527] F.通过用单质硫掺杂商业源的氧化镍而活化镍的方法:产物镍的比较操作和无效果实例

[0528] 将各种商业氧化镍的二十克样品与约0.16g的单质硫(基于镍的1重量%)混合并在400℃在10-30% $H_2/N_2$ 的流动下还原数小时直至材料完全被还原。之后将还原镍溶解成实施例1中描述的镍-配体配合物形成测定混合物,并且测定溶解物的活性。

[0529] 将20g氧化镍样品用10-30% $H_2/N_2$ 在400℃分别还原数小时以获得未用硫处理的还原镍。

[0530] 使用催化剂制备物测定测定镍产物的活性。

[0531] 表13:氧化镍用硫的处理提高了还原的镍活性

[0532]

氧化镍样品	% S (wt %)	表面积 (m <sup>2</sup> /g)		活性
		氧化镍	镍	
NiO 样品 E	0.12%	4.8	待测	1.31
NiO 样品 E+ 1% S	0.95%	4.8	2.8	6.07
NiO 样品 F	0.17%	52.7	待测	1.27
NiO 样品 F+ 1% S	待测(tbd)	52.7	5.14	8.04
NiO 样品 F+ 1.6% S	1.62%	52.7	5.14	9.01
NiO 样品 G	0.05%	0.77	待测	0.10
NiO 样品 G+ 1% S	0.5%	0.77	1.47	2.96
NiO 样品 H	0.05%	81.2	待测	0.54
NiO 样品 H+ 1% S	1.04%	81.2	1.4	4.63
NiO 样品 I	0.22%	7.6	待测	3.35
NiO 样品 I+ 1% S	0.74%	7.6	4.0	6.96
NiO 样品 J	0.16%	99.2	待测	2.57
NiO 样品 J+ 1% S	1.05%	99.2	3.4	5.23

[0533] G. 镍的活性与还原镍的BET表面积相关

[0534] 实施例6F显示大约1%单质硫加入至氧化镍样品,之后还原,使得这些样品在催化剂-制备溶解测定中得到镍活性相比于其没有加入任何硫时的基准活性得到了提高。然而,将表13中的所有数据关于BET表面积相对于活性作图,这并没有对这些氧化镍样品提供有意义的相关性,可能因为这些样品具有不同的硫含量和还原条件。

[0535] 然而,如果将镍的还原条件和硫浓度保持为大约恒定,则存在镍的活性与镍BET表面积之间有意义的相关性。因此,将具有相似硫含量(在该情况下~1%)的氧化镍样品在相似的条件还原(在这种情况下,还原在400℃进行2小时)。图21显示这些镍样品的BET表面积与镍配合物形成活性相关。硫负载的程度一定程度上依赖于氧化镍的初始表面积。如果硫负载不恒定,则活性将不与BET表面积良好相关,因为硫含量在促进镍的活性中发挥主要作用,而BET SSA发挥次要作用。

[0536] H. 还原温度影响单质硫掺杂镍的活性

[0537] 氧化镍样品F掺杂有~1%单质硫(基于镍)并且在从200变化至500℃的温度还原。还原时间为4小时。所使用的氢的量为用于完成氧化镍的还原所需化学计量量的大约20倍。即使硫的量在所有这些情况下应当是相同的,所观察的活性也是所使用的温度的函数。活性经过最优值,其中在300℃的还原温度观察到最高值。下表显示温度的效果。

[0538] 表14:还原温度影响镍金属活性

[0539]

样品	温度(°C)	%S(镍的重量%)	活性
NiO样品F(无S加入)	400	0.17%	1.3
NiO样品F+1%S	200	0.808	5.5
NiO样品F+1%S	250	0.954	8.7
NiO样品F+1%S	300	1.039	11.3
NiO样品F+1%S	350	0.968	9.0
NiO样品F+1%S	400	1.035	7.0
NiO样品F+1%S	450	0.941	5.5
NiO样品F+1%S	500	1.005	3.2

[0540] I. 用固体硫酸镍或硫化镍加入至商业碱式碳酸镍(BNC)中以制备镍的方法

[0541] 使用钵和研杵将商业BNC样品(BNC#2)与 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Ni}_3\text{S}_2$ 在空气中混合。之后将所得到的粉末( $\sim 10\text{g}$ )装入至流化床反应器中,在氮流下加热至 $400^\circ\text{C}$ 历时1h(对于NiO没有保留时间)并且在 $400^\circ\text{C}$ 用 $\text{N}_2$ 中的20% $\text{H}_2$ 还原2h。之后将所得到的还原镍粉末转移至 $\text{N}_2$ 吹扫的手套箱中并且在实施例1中描述的镍-配体配合物形成测定中评价。

[0542] 表15:可以通过将各种形式的硫(硫酸盐、硫化物)加入至固体形式的BNC中以制备活性镍

[0543]

样品	BNC/NiO 组合物			Ni 性质	
	% $\text{CO}_3$	%Ni	% $\text{H}_2\text{O}$	ppm S	活性
BNC #2 + 8.7% $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	27.68	46.77	13.52	15413	15.76
BNC #2 + 3.5% $\text{Ni}_3\text{S}_2$	32.25	48.01	12.19	18755	20.91

[0544] J. 在不进行热处理的情况下通过还原镍的硫掺杂制备活性镍的方法

[0545] 将约20g的氧化镍(样品E)在 $400^\circ\text{C}$ 用30% $\text{H}_2/\text{N}_2$ 还原数个小时,直至将氧化物完全还原为镍。将约2.5重量%(基于镍)的单质硫加入至还原镍中。之后通过在镍催化剂制备物测定中溶解,测试产物的活性。还原相似的氧化镍并且测试在不存在硫的情况下金属的活性。

[0546] 将氧化镍的第二源与硫混合并且在实施例1中描述的镍-配体配合物形成测定中评价。

[0547] 表16:还原镍的硫活化

[0548]

样品	%S(wt%)	表面积	活性
NiO(样品E)	0.12%	待测	1.3
NiO(样品E)+3.7%S	待测	待测	1.9
NiO(样品F) $\Rightarrow$ Ni	0.17%	52.7	1.3
NiO(样品F) $\Rightarrow$ Ni+2.5%S	待测	52.7	4.3

[0549] 在另一个实验中,通过NiO(样品F)在 $400^\circ\text{C}$ 的还原制备约3.2g的镍。将还原镍金属

粉末在催化剂制备物测定中测试,其中将约150-500ppm的单质硫(基于催化剂制备物测定的总重量)直接加入至使用实施例1中描述程序的催化剂制备物测定混合物。

[0550] 表17:硫向镍催化剂制备混合物的直接加入

[0551]

样品	催化剂制备物中的S量 (ppm)	活性
NiO (样品F) =>Ni	0	0.5
NiO (样品F) =>Ni+0.4%S	150	2.8
NiO (样品F) =>Ni+0.6%S	250	3.1
NiO (样品F) =>Ni+1.2%S	500	4.0

[0552] 在另一个实验中,将BNC#11和NiO (样品F) 在400℃还原。将约3.2g的还原镍在镍催化剂制备物测定中测试。将硫酸镍的形式中约10-150ppm当量硫加入至实施例1中描述的催化剂制备物测定混合物中。

[0553] 表18:硫酸镍向镍催化剂制备混合物的加入

[0554]

样品	得自NiSO <sub>4</sub> 的当量S (ppm)	活性
NiO (样品F) =>Ni	0	0.5
NiO (样品F) =>Ni+10ppm S	10	0.7
NiO (样品F) =>Ni+50ppm S	50	1.3
NiO (样品F) =>Ni+150ppm S	150	1.5
BNC#11→Ni	0	0.5
BNC#11→Ni+150ppm S	150	2.0

[0555] 在另一个实验中,将单质硫直接加入至含有镍金属的镍催化剂制备混合物。之后将混合物加热至60℃并且如实施例1中描述地进行测定程序。

[0556] 表19:向镍-配体催化剂制备反应混合物的单质硫加入

	样品	活性
[0557]	Ni D + 基于 Ni 的 12%S <sub>8</sub>	1.1
	再使用的 NiD + 基于 Ni 的 12%S <sub>8</sub>	3

[0558] 应注意在表5中,当不加入硫源时,Ni D具有仅约0.24的活性。

[0559] K.通过在镍-配体催化剂制备之前将单质硫S<sub>8</sub>与未还原的涂布NiO的Ni预混合并加热以提高镍活性的方法

[0560] 将单质硫与商业涂布NiO的Ni或钝化的Ni在烧瓶中、在戊烯腈溶液中混合或者纯粹作为固体混合物。将混合物搅拌,同时在110℃加热24h。之后在实施例1中描述的镍-配体配合物形成测定中评价所得到的粉末/浆液。

[0561] 表20:向镍-配体催化剂制备反应混合物的单质硫加入

[0562]

样品	活性
未还原的 NiB + 基于 3PN 中的 Ni 的 11% $S_8$	0.92
未还原的 NiB + 基于 Ni 的 11% $S_8$ (固体混合物)	1.73
得自钝化 Ni 的 BNC #12 + 基于 Ni 的 12% $S_8$ (固体混合物)	0.84

[0563] 还应注意的是,如上面的表5中给出的,未还原的镍样品B具有0.01的活性。

[0564] L.通过羰基系镍的S掺杂制备活性镍

[0565] 将基于羰基系镍样品用硫处理,所述处理或者通过用硫酸镍直接掺杂它们并热处理而进行,或者通过用单质硫强制硫化处理而进行。

[0566] 在前一种情况下,将样品镍A用1M  $NiSO_4$ 在搅拌下处理约15-30分钟。将溶液过滤以保持装载有硫酸镍的镍。之后将这些固体在真空中在80℃干燥并且之后在400℃进一步煅烧和还原。在还原形式中,镍样品具有 $0.49m^2/g$ 的BET表面积。

[0567] 在首先溶解/形成配合物之后,使用相同的镍催化剂制备混合物中的未溶解的镍连续进行四次加入溶解/形成配合物。

[0568] 表21: $NiSO_4$ 处理改进镍配合物形成

镍样品 A	% S (wt %)	活性
Ni A	0.006	0.15
Ni + 1 M. $NiSO_4$	0.354	0.78
Ni A+ 1 M. $NiSO_4$ 第一次配合物形成	0.354	2.23
[0569] Ni + 1 M. $NiSO_4$ 第二次配合物形成	0.354	1.04
Ni A+ 1 M. $NiSO_4$ 第三次配合物形成	0.354	0.95
Ni + 1 M. $NiSO_4$ 第四次配合物形成	0.354	1.02

[0570] 将商业镍K和L(原样)的样品在含有选择量的硫的己二腈(ADN)溶液在110-120℃搅拌24-48小时。在表21中给出这些镍样品的活性。

[0571] 表22:硫处理提高了镍催化剂活性

[0572]

Ni 样品	活性
K	0
K+1.25% S/ADN	0.14

K+31.3%S/ADN	0.58
L	0
L+1.25%S/ADN	0.12
L+31.3%S/ADN	0.78

[0573] 以下陈述意图描述本发明的一些方面。

[0574] 描述本发明的特征的陈述

[0575] 1. 一种产生镍氢氰化催化剂的方法, 所述方法包括:

[0576] (a) 在来自镍金属的镍原子与一种或多种含磷配体形成配合物之前或过程中使镍金属与硫源接触从而形成所述镍氢氰化催化剂; 或

[0577] (b) 将镍原材料与硫源接触, 由所述镍原材料和所述硫源的混合物产生镍金属, 并且将所述镍金属与一种或多种含磷配体接触, 从而在来自所述镍金属的镍原子与一种或多种含磷配体之间形成配合物。

[0578] 2. 陈述1所述的方法, 所述方法还包括在将所述镍金属或所述镍原材料与所述硫源接触之前确定所述镍金属或所述镍原材料的硫含量。

[0579] 3. 陈述2所述的方法, 其中所述镍金属或所述镍原材料的硫含量使用红外 (IR) 光谱分析、微电量分析、感应耦合等离子体 (ICP) 质谱法或它们的组合测定。

[0580] 4. 陈述2或3所述的方法, 其中如果所述镍金属或所述镍原材料的硫含量为相对于所述镍金属或所述镍原材料的重量小于0.2重量%至0.8重量%, 则将所述镍金属或所述镍原材料与所述硫源接触。

[0581] 5. 陈述2-4中任一项所述的方法, 其中如果所述镍金属或所述镍原材料的硫含量相对于所述镍金属或所述镍原材料的重量小于0.4重量%, 则将所述镍金属或所述镍原材料与所述硫源接触。

[0582] 6. 陈述1-5中任一项所述的方法, 其中所述硫源选自由以下各项组成的组: 单质硫、含硫气体、含硫盐、含硫离子以及它们的组合。

[0583] 7. 陈述1-6中任一项所述的方法, 其中所述硫源是液体、固体、气体或这些物理形式的组合。

[0584] 8. 陈述1-7中任一项所述的方法, 其中所述硫源包括硫酸盐、亚硫酸盐、硫化物、次硫酸盐、硫代硫酸盐、三氧化硫、二氧化硫、一氧化硫、卤化硫, 以及它们的组合。

[0585] 9. 陈述1-8中任一项所述的方法, 其中所述硫源选自由以下各项组成的组: 硫的聚合物、硫的聚合链的混合物、环状硫、硫的一种或多种同素异形体, 以及它们的组合。

[0586] 10. 陈述1-9中任一项所述的方法, 其中所述硫源选自由以下各项组成的组: 硫化氢、硫酸镍、亚硫酸镍、硫化镍、连二亚硫酸镍、硫代硫酸镍、三氧化硫、二氧化硫、一氧化硫、二氯化二硫、二氯化硫、四氯化硫、一氯五氟化硫、十氟化二硫、六氟化硫、四氟化硫、三氟化硫以及它们的组合。

[0587] 11. 陈述1-10中任一项所述的方法, 其中所述硫源是含硫镍盐。

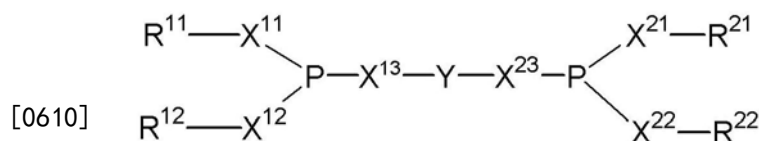
[0588] 12. 陈述1-11中任一项所述的方法, 其中所述硫源是至少95%至99.9%不含硅、钠、钾、钙、镁、磷、铝、铜、钨、汞、铁以及它们的组合。

[0589] 13. 陈述1-12中任一项所述的方法, 其中当所述镍金属或所述镍原材料是溶液或固体颗粒形式时, 所述硫源与所述镍金属或所述镍原材料接触。

- [0590] 14. 陈述1-13中任一项所述的方法,其中在所述镍金属或所述镍原材料在液体有机介质中或气体流中的悬浮之前或过程中,所述硫源与所述镍金属或所述镍原材料接触。
- [0591] 15. 陈述1-14中任一项所述的方法,其中所述镍金属和/或所述镍原材料是至少95%至99.9%不含硅、钠、钾、钙、镁、磷、铝、铜、钨、汞、铁以及它们的组合。
- [0592] 16. 陈述1-15中任一项所述的方法,其中所述镍原材料是碱式碳酸镍、碳酸镍、碳酸氢镍、草酸镍、甲酸镍、方酸镍、氢氧化镍、氧化镍、镍盐或它们的组合。
- [0593] 17. 陈述1-16中任一项所述的方法,其中在煅烧所述镍原材料之前或之后,将所述镍原材料与所述硫源接触。
- [0594] 18. 陈述1-17中任一项所述的方法,其中所述镍原材料或所述镍金属在还原成零价颗粒镍之前与所述硫源接触。
- [0595] 19. 陈述1-18中任一项所述的方法,其中还原在200℃至400℃持续约3至约5小时。
- [0596] 20. 陈述1-19中任一项所述的方法,其中在所述镍金属的还原之后或在所述镍原材料至零价镍的还原之后,将所述镍金属或所述镍原材料与所述硫源接触。
- [0597] 21. 陈述1-20中任一项所述的方法,其中约0.1重量%至约50重量%的重量百分比的硫与所述镍金属或所述镍原材料接触,其中所述硫重量百分比相对于所述镍金属或所述镍原材料中镍的总重量。
- [0598] 22. 陈述1-21中任一项所述的方法,其中约0.2重量%至约15重量%的重量百分比的硫与所述镍金属或所述镍原材料接触,其中所述硫重量百分比相对于所述镍金属或所述镍原材料中镍的总重量。
- [0599] 23. 陈述1-22中任一项所述的方法,其中约0.4重量%至约12重量%的重量百分比的硫与所述镍金属或所述镍原材料接触,其中所述硫重量百分比相对于所述镍金属或所述镍原材料中镍的总重量。
- [0600] 24. 陈述1-23中任一项所述的方法,其中所述方法产生硫与镍的原子比为约0.003至约1.8的镍金属颗粒。
- [0601] 25. 陈述1-24中任一项所述的方法,其中所述方法产生硫与镍的原子比为约0.01至约0.2的镍金属颗粒。
- [0602] 26. 陈述1-25中任一项所述的方法,其中所述方法产生硫与镍的原子比为约0.003至约0.05的镍金属颗粒。
- [0603] 27. 陈述1-26中任一项所述的方法,其中当将约4%镍在约60℃至80℃在有机腈溶剂中与每摩尔含磷配体约0.5至2.5摩尔路易斯酸混合时,配合物形成的平衡在约2小时内达到。
- [0604] 28. 陈述1-27中任一项所述的方法,其中当将约4%镍在约60℃至80℃在有机腈溶剂中与每摩尔含磷配体约0.5至2.5摩尔路易斯酸混合时,配合物形成的平衡在约30分钟内达到。
- [0605] 29. 陈述1-28中任一项所述的方法,其中在配合物形成过程中存在路易斯酸。
- [0606] 30. 陈述29所述的方法,其中所述路易斯酸选自由以下各项组成的组:氯化锌、氯化亚铁,或它们的组合。
- [0607] 31. 陈述1-30中任一项所述的方法,其中配合物形成出现在有机腈溶剂中。
- [0608] 32. 陈述31所述的方法,其中所述有机腈溶剂是戊烯腈。



[0609] 33. 陈述1-32中任一项所述的方法、其中所述磷配体中的一种或多种是式(III)的配体：



式(III)

[0611] 其中：

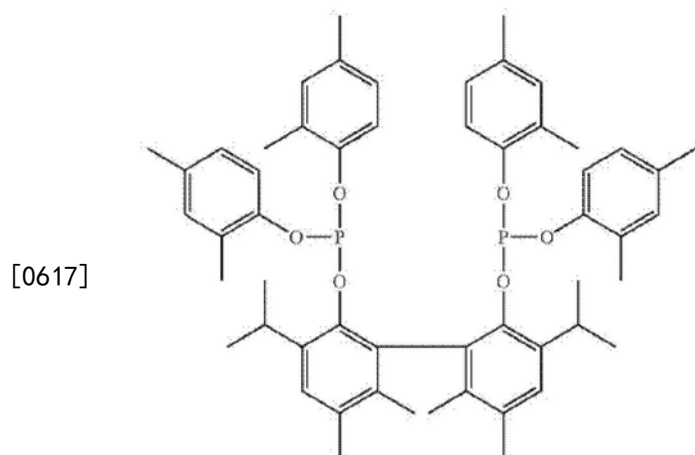
[0612]  $\text{X}^{11}$ 、 $\text{X}^{12}$ 、 $\text{X}^{13}$ 、 $\text{X}^{21}$ 、 $\text{X}^{22}$ 和 $\text{X}^{23}$ 独立地表示氧或单个直接键；

[0613]  $\text{R}^{11}$ 和 $\text{R}^{12}$ 独立地表示相同的或不同的、单个或桥连的有机基团；

[0614]  $\text{R}^{21}$ 和 $\text{R}^{22}$ 独立地表示相同的或不同的、单个或桥连的有机基团；并且

[0615] Y表示桥连基。

[0616] 34. 陈述1-33中任一项所述的方法，其中所述磷配体中的一种或多种是配体(V)：



配体(V)。

[0618] 35. 陈述1-34中任一项所述的方法，其中由在非-含氧气氛下混合的来自所述镍金属的镍原子与一种或多种含磷配体之间形成配合物。

[0619] 36. 陈述1-35中任一项所述的方法，其中在来自所述镍金属的镍原子与一种或多种含磷配体之间形成的配合物催化烯烃的氢氰化。

[0620] 37. 陈述36所述的方法，其中所述烯烃是戊烯腈。

[0621] 38. 一种催化剂制备混合物，所述催化剂制备混合物包含镍金属、一种或多种含磷配体和约0.001重量%至约15重量%硫，其中所述硫重量百分比相对于所述混合物中镍的总重量。

[0622] 39. 陈述37所述的催化剂制备混合物，其中所述混合物在有机腈溶剂中。

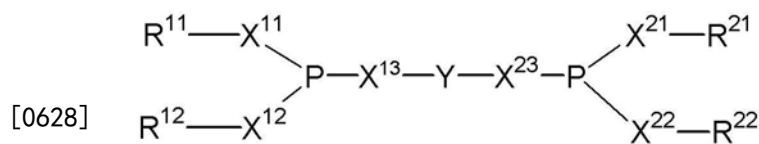
[0623] 40. 陈述39所述的催化剂制备混合物，其中所述溶剂是戊烯腈。

[0624] 41. 陈述38-40中任一项所述的催化剂制备混合物，所述催化剂制备混合物还包含路易斯酸。

[0625] 42. 陈述41所述的催化剂制备混合物，其中所述路易斯酸选自由以下各项组成的组：氯化锌、氯化亚铁，或它们的组合。

[0626] 43. 陈述42所述的催化剂制备混合物, 其中所述路易斯酸是氯化锌。

[0627] 44. 陈述38-43中任一项所述的催化剂制备混合物, 其中所述磷配体中的一种或多种是式(III)的配体:



式(III)

[0629] 其中,

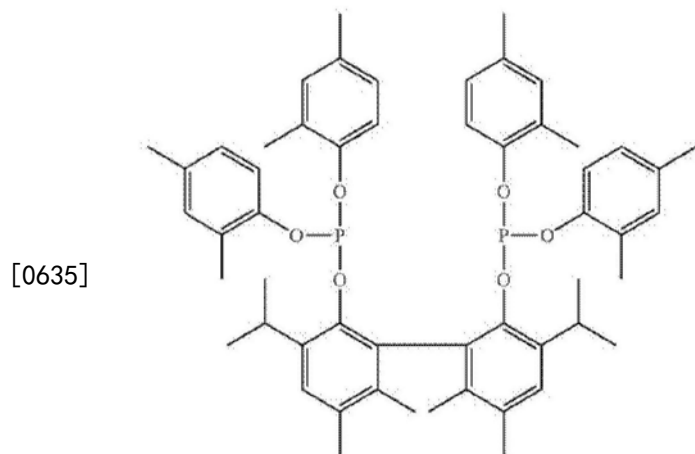
[0630]  $\text{X}^{11}$ 、 $\text{X}^{12}$ 、 $\text{X}^{13}$ 、 $\text{X}^{21}$ 、 $\text{X}^{22}$ 和 $\text{X}^{23}$ 独立地表示氧或单个直接键;

[0631]  $\text{R}^{11}$ 和 $\text{R}^{12}$ 独立地表示相同的或不同的、单个或桥连的有机基团;

[0632]  $\text{R}^{21}$ 和 $\text{R}^{22}$ 独立地表示相同的或不同的、单个或桥连的有机基团; 并且

[0633] Y表示桥连基。

[0634] 45. 陈述38-44中任一项所述的催化剂制备混合物, 其中所述磷配体中的一种或多种是配体(V):



配体(V)。

[0636] 46. 陈述38-45中任一项所述的催化剂制备混合物, 所述催化剂制备混合物包含约2至约8重量%的重量百分比的所述一种或多种含磷配体。

[0637] 47. 陈述38-46中任一项所述的催化剂制备混合物, 所述催化剂制备混合物包含约4.75至约5.75重量%的重量百分比的所述一种或多种含磷配体,

[0638] 48. 陈述38-47中任一项所述的催化剂制备混合物, 所述催化剂制备混合物包含约5.25重量%的重量百分比的所述一种或多种含磷配体。

[0639] 49. 陈述38-48中任一项所述的催化剂制备混合物, 所述催化剂制备混合物包含约1至约7重量%的镍重量百分比。

[0640] 50. 陈述38-49中任一项所述的催化剂制备混合物, 所述催化剂制备混合物包含约4至约5重量%的镍重量百分比。

[0641] 51. 陈述42-50中任一项所述的催化剂制备混合物, 所述催化剂制备混合物包含约0.5至约2.5的锌与含磷配体的摩尔比。

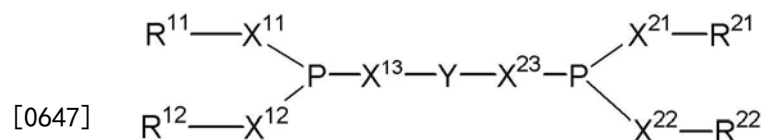
[0642] 52. 陈述42-51中任一项所述的催化剂制备混合物, 所述催化剂制备混合物包含约0.70至约0.80的锌与含磷配体的摩尔比。

[0643] 53. 陈述38-52中任一项所述的催化剂制备混合物, 所述催化剂制备混合物包含相对于所述混合物中镍的总重量为约0.01重量%至约12重量%硫。

[0644] 54. 一种在镍原子与一种或多种含磷配体之间形成的配合物, 所述配合物包含约0.00001重量%至约15重量%硫, 其中所述硫重量百分比相对于所述配合物中镍的总重量。

[0645] 55. 陈述54所述的配合物, 所述配合物包含约0.0001重量%至约2重量%硫。

[0646] 56. 陈述54或55所述的配合物, 其中所述磷配体中的一种或多种是式(III)的配体:



式(III)

[0648] 其中,

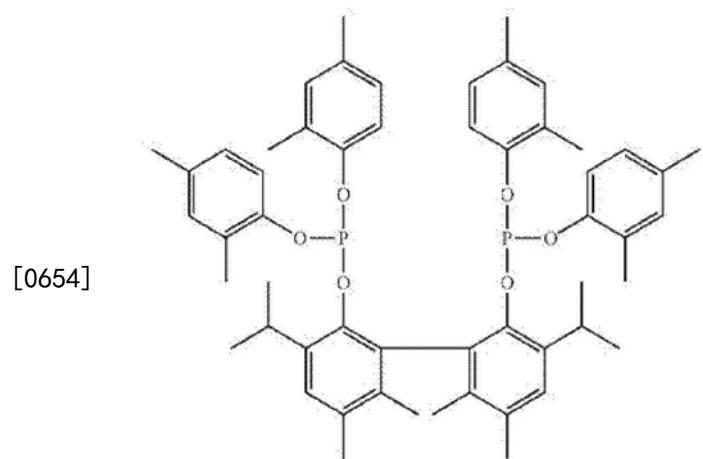
[0649]  $\text{X}^{11}$ 、 $\text{X}^{12}$ 、 $\text{X}^{13}$ 、 $\text{X}^{21}$ 、 $\text{X}^{22}$ 和 $\text{X}^{23}$ 独立地表示氧或单个直接键;

[0650]  $\text{R}^{11}$ 和 $\text{R}^{12}$ 独立地表示相同的或不同的、单个或桥连的有机基团;

[0651]  $\text{R}^{21}$ 和 $\text{R}^{22}$ 独立地表示相同的或不同的、单个或桥连的有机基团; 并且

[0652] Y表示桥连基。

[0653] 57. 陈述54-56中任一项所述的配合物, 其中所述磷配体中的一种或多种是配体(V):



配体(V)。

[0655] 58. 陈述54-57中任一项所述的配合物, 其中所述配合物在有机腈溶剂中。

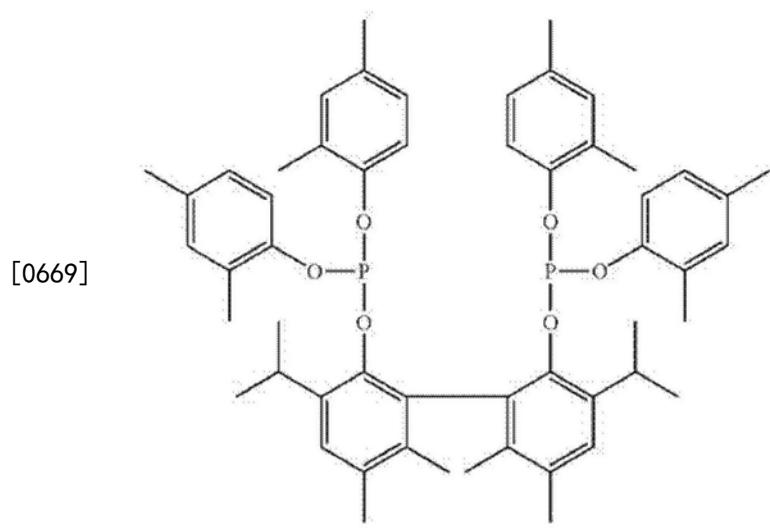
[0656] 59. 陈述54-58中任一项所述的配合物, 其中所述配合物在戊烯腈溶剂中。

[0657] 60. 一种包含镍微晶的镍颗粒形式, 其中所述镍颗粒形式具有选自由以下各项组成的组中的至少两种性质:

[0658] 镍颗粒形式具有至少约 $1\text{m}^2/\text{gm}$ 的BET比表面积;

[0659] 至少10%的所述镍微晶具有小于约20nm的尺寸(C10);

- [0660] 镍微晶具有不大于约100nm的平均微晶尺寸；
- [0661] 镍颗粒形式具有不小于 $0.07 \times 10^9 \text{m/gm}$ 的BET比表面积/C50的比率；
- [0662] 镍微晶尺寸分布范围为大于约1.0；
- [0663] 镍颗粒形式平均具有每克镍至少约 $10^{15}$ 个表面微晶；
- [0664] 所述形式的至少10%的所述粒子具有不大于约 $6\mu\text{m}$ 的尺寸(D10)；
- [0665] 镍颗粒形式具有至少约 $0.4 \text{m}^2/\text{gm}$ 的激光衍射比表面积；
- [0666] 镍颗粒形式具有约 $0.3 \times 10^6 \text{m/gm}$ 至约 $10.0 \times 10^6 \text{m/gm}$ 的BET比表面积与D10的比率；
- [0667] 平均存在每克镍至少约 $10^{16}$ 个小于或等于尺寸C10的表面微晶；以及
- [0668] 当将约4至5重量%的所述镍颗粒形式与含有大约5.25重量%配体(V)和大约6300ppm  $\text{ZnCl}_2$ 的3-戊烯腈混合时，镍颗粒形式与配体(V)在约2小时内形成配合物；其中配体(V)具有下式：



- [0670] 61. 陈述60所述的镍颗粒形式，具有以上组中所述性质的至少三个。
- [0671] 62. 陈述60或61所述的镍颗粒形式，具有以上组中所述性质的至少四个。
- [0672] 63. 陈述60-62中任一项所述的镍颗粒形式，其中所述镍颗粒形式具有至少约 $2 \text{m}^2/\text{g}$ 的BET比表面积。
- [0673] 64. 陈述60-63中任一项所述的镍颗粒形式，其中所述镍颗粒形式具有至少约 $4 \text{m}^2/\text{g}$ 的BET比表面积。
- [0674] 65. 陈述60-64中任一项所述的镍颗粒形式，其中所述镍颗粒形式具有至少 $10 \text{m}^2/\text{g}$ 的BET比表面积。
- [0675] 66. 陈述60-65中任一项所述的镍颗粒形式，其中所述BET SSA/C50的比率为至少约 $0.1 \times 10^9 \text{m/gm}$ 。
- [0676] 67. 陈述60-66中任一项所述的镍颗粒形式，其中所述平均微晶尺寸为不大于约70nm。
- [0677] 68. 陈述60-67中任一项所述的镍颗粒形式，其中所述平均微晶尺寸为不大于约50nm。
- [0678] 69. 陈述60-68中任一项所述的镍颗粒形式，其中所述平均微晶尺寸为不大于约30nm。

- [0679] 70. 陈述60-69中任一项所述的镍颗粒形式,其中所述BET SSA/C50的比率为至少约 $0.4 \times 10^9 \text{ m/gm}$ 。
- [0680] 71. 陈述60-70中任一项所述的镍颗粒形式,其中激光衍射LD SSA/C50的比率为至少约 $4.3 \times 10^6$ 。
- [0681] 72. 陈述60-71中任一项所述的镍颗粒形式,其中所述激光衍射LD SSA/C50的比率为至少约 $10^7$ 。
- [0682] 73. 陈述60-72中任一项所述的镍颗粒形式,其中至少10%的所述微晶具有小于约10nm的尺寸(C10)。
- [0683] 74. 陈述60-73中任一项所述的镍颗粒形式,所述镍颗粒形式具有不大于约20-25nm的平均微晶尺寸。
- [0684] 75. 陈述60-74中任一项所述的镍颗粒形式,所述镍颗粒形式具有大于1.5的镍微晶尺寸分布范围。
- [0685] 76. 陈述60-75中任一项所述的镍颗粒形式,其中所述镍颗粒形式平均具有每克镍至少约 $2 \times 10^{15}$ 个表面微晶。
- [0686] 77. 陈述60-76中任一项所述的镍颗粒形式,其中所述镍颗粒形式平均具有每克镍至少约 $5 \times 10^{15}$ 个表面微晶。
- [0687] 78. 陈述60-77中任一项所述的镍颗粒形式,其中所述镍颗粒形式平均具有每克镍至少约 $1 \times 10^{16}$ 个表面微晶。
- [0688] 79. 陈述60-78中任一项所述的镍颗粒形式,其中所述每克镍的表面微晶是对于基本上球体微晶或基本上立方形微晶计算的。
- [0689] 80. 陈述60-79中任一项所述的镍颗粒形式,其中平均每克存在:对于立方形微晶计算的每克镍至少约 $2 \times 10^{15}$ 个表面微晶,或对于基本上球体微晶计算的每克镍至少约 $10^{15}$ 个的表面微晶,或同时存在这两种情况。
- [0690] 81. 陈述60-80中任一项所述的镍颗粒形式,其中所述至少10%的所述粒子具有不大于约 $4 \mu\text{m}$ 的直径(D10)。
- [0691] 82. 陈述60-81中任一项所述的镍颗粒形式,其中BET比表面积与激光衍射比表面积的比率为20至30之间。
- [0692] 83. 陈述60-82中任一项所述的镍颗粒形式,其中BET比表面积与D10的比率为3至 $5 \text{ m}^2/\text{gm}/\mu\text{m}$ 或约 $0.5 \times 10^6 \text{ m/gm}$ 至约 $5 \times 10^6 \text{ m/g}$ 。
- [0693] 84. 陈述60-83中任一项所述的镍颗粒形式,其中平均存在每克镍至少约 $10^{16}$ 个尺寸C10以下的表面微晶。
- [0694] 85. 陈述60-84中任一项所述的镍颗粒形式,其中平均存在每克镍至少约 $5 \times 10^{16}$ 个尺寸C10以下的表面微晶;或者其中平均存在每克镍至少约 $10^{17}$ 个尺寸C10以下的表面微晶。
- [0695] 86. 陈述60-85中任一项所述的镍颗粒形式,其中所述镍颗粒形式基本上是零价镍。
- [0696] 87. 陈述60-86中任一项所述的镍颗粒形式,其中所述镍颗粒形式通过镍原材料的还原产生。
- [0697] 88. 陈述60-87中任一项所述的镍颗粒形式,其中所述镍颗粒形式通过碱式碳酸镍的还原产生,其中所述碱式碳酸镍少于相对于所述碱式碳酸镍中镍量的碳酸盐摩尔当量。

[0698] 89. 陈述60-88中任一项所述的镍颗粒形式, 其中所述镍颗粒形式通过碱式碳酸镍的还原产生, 其中所述碱式碳酸镍具有小于约1的 $\text{NiCO}_3:\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的摩尔比。

[0699] 90. 陈述60-89中任一项所述的镍颗粒形式, 其中所述镍颗粒形式通过碱式碳酸镍的还原产生, 其中所述碱式碳酸镍具有至少6:1, 或至少7:1, 或至少8:1, 或至少9:1, 或至少10:1的Ni:C的质量比。

[0700] 91. 陈述60-90中任一项所述的镍颗粒形式, 其中所述镍颗粒形式通过碱式碳酸镍的还原产生, 其中所述碱式碳酸镍具有6:1至约20:1的Ni:C的质量比。

[0701] 92. 陈述60-91中任一项所述的镍颗粒形式, 其中所述镍颗粒形式已经从Ni(II)还原成零价镍。

[0702] 93. 陈述60-92中任一项所述的镍颗粒形式, 其中所述镍颗粒形式已经用氢从Ni(II)还原成零价镍。

[0703] 94. 陈述60-93中任一项所述的镍颗粒形式, 其中所述镍颗粒形式已经在250-400°C从Ni(II)还原成零价镍。

[0704] 95. 陈述60-94中任一项所述的镍颗粒形式, 其中所述镍颗粒形式基本上不含其他金属。

[0705] 96. 陈述60-95中任一项所述的镍颗粒形式, 其中所述镍颗粒形式基本上不含铝、铜、钨、锌和/或铁。

[0706] 97. 陈述60-96中任一项所述的镍颗粒形式, 其中所述镍颗粒形式基本上不含碱金属和/或碱土金属。

[0707] 98. 陈述60-97中任一项所述的镍颗粒形式, 其中所述镍颗粒形式基本上不含阴离子。

[0708] 99. 陈述60-98中任一项所述的镍颗粒形式, 其中所述镍颗粒形式基本上不含碳酸盐、氢氧化物和/或氧。

[0709] 100. 陈述60-99中任一项所述的镍颗粒形式, 所述镍颗粒形式包含相对于所述混合物中镍的总重量为约0.01重量%至约12重量%硫。

[0710] 101. 陈述60-100中任一项所述的镍颗粒形式, 所述镍颗粒形式包含相对于所述混合物中镍的总重量为约0.1重量%至约2重量%硫。

[0711] 102. 陈述60-101中任一项所述的镍颗粒形式, 所述镍颗粒形式包含相对于所述混合物中镍的总重量为约0.2重量%至约2重量%硫。

[0712] 103. 陈述60-102中任一项所述的镍颗粒形式, 所述镍颗粒形式包含相对于所述混合物中镍的总重量为约0.4重量%至约1重量%硫。

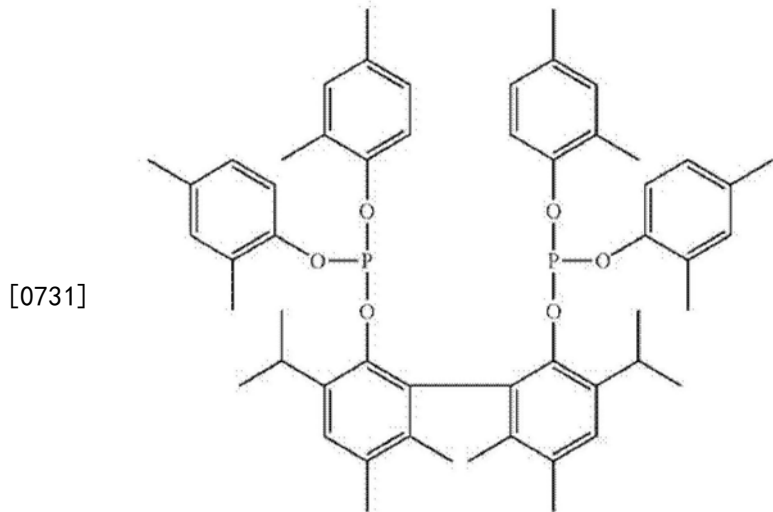
[0713] 104. 一种配合物, 所述配合物包含一种或多种含磷配体和来自陈述60-103中任一项所述的镍颗粒形式的镍原子。

[0714] 105. 陈述104所述的配合物, 所述配合物具有氢氰化催化活性。

[0715] 106. 陈述104或105所述的配合物, 所述配合物具有用于氢氰化包含至少一个C=C键的化合物的催化活性。

[0716] 107. 一种有机液体溶液, 所述有机液体溶液包含一种或多种含磷配体和通过与所述一种或多种含磷配体配合而溶解的镍原子, 其中所述镍原子来自陈述60-103中任一项所述的镍颗粒形式。

- [0717] 108. 陈述107所述的溶液, 所述溶液还包含一种或多种戊烯腈。
- [0718] 109. 陈述107或108所述的溶液, 所述溶液还包含路易斯酸。
- [0719] 110. 陈述109所述的溶液, 其中所述路易斯酸是氯化锌。
- [0720] 111. 陈述107-110中任一项所述的溶液, 所述溶液具有氢氰化催化活性。
- [0721] 112. 陈述107-111中任一项所述的溶液, 所述溶液具有用于氢氰化包含至少一个C=C键的化合物的催化活性。
- [0722] 113. 一种制备具有催化活性的零价镍配合物的方法, 所述方法包括将包含一种或多种含磷配体和陈述60-103中任一项所述的镍颗粒形式的有机液体溶液混合。
- [0723] 114. 陈述113所述的方法, 其中所述有机液体溶液还包含路易斯酸。
- [0724] 115. 陈述113或114所述的方法, 其中所述有机液体溶液还包含一种或多种腈。
- [0725] 116. 陈述113-115中任一项所述的方法, 其中至少所述一种腈是单腈。
- [0726] 117. 陈述113-116中任一项所述的方法, 其中所述有机液体溶液包含一种或多种戊烯腈。
- [0727] 118. 一种用于氢氰化具有至少一个C=C键化合物的方法, 所述方法包括将所述化合物与HC≡N在包含具有一种或多种含磷配体的零价镍配合物的催化剂的存在下接触, 其中所述配合物的镍组分得自陈述60-103中任一项所述的镍颗粒形式。
- [0728] 119. 陈述118所述的方法, 其中一种或多种含磷配体包括亚磷酸酯配体。
- [0729] 120. 陈述118或119所述的方法, 其中一种或多种含磷配体包括二齿亚磷酸酯配体。
- [0730] 121. 陈述120所述的方法, 其中所述二齿亚磷酸酯配体是配体(V) :



配体(V)。

- [0732] 122. 一种识别碱式碳酸镍测试样品是否将产生具有与一种或多种含磷配体形成配合物的镍原子的镍颗粒形式的方法, 所述方法包括:
- [0733] (a) 煅烧碱式碳酸镍测试样品; 和
- [0734] (b) 观察所述测试样品与对照碱式碳酸镍样品相比是放出更多还是更少二氧化碳;
- [0735] 其中当所述碱式碳酸镍测试样品比所述对照碱式碳酸镍放出更少二氧化碳时, 所

述碱式碳酸镍测试样品将产生具有在约2小时内基本上与一种或多种含磷配体形成配合物的镍原子的活性镍颗粒形式;并且

[0736] 其中所述对照碱性镍将产生具有在约2小时内基本上不与一种或多种含磷配体形成配合物的镍原子的镍颗粒形式。

[0737] 123.一种识别镍测试样品是否将产生具有与一种或多种含磷配体形成配合物的镍原子的镍颗粒形式的方法,所述方法包括:

[0738] (a) 将所述镍测试样品用氢还原;和

[0739] (b) 观察所述镍测试样品在还原过程中是否在约350℃至450℃之间展现单个氢吸收峰;

[0740] 其中当所述镍测试样品在还原过程中在约350℃至450℃之间展现单个氢吸收峰时,所述镍测试样品将产生具有在约2小时内基本上与一种或多种含磷配体形成配合物的镍原子的活性镍颗粒形式。

[0741] 124.陈述123所述的方法,其中所述镍测试样品是碱式碳酸镍、氧化镍、氢氧化镍,或它们的混合物。

[0742] 125.陈述123或124所述的方法,所述方法还包括在活性镍颗粒形式的镍原子与一种或多种含磷配体之间形成配合物以产生氢氧化催化剂。

[0743] 126.一种避免浪费的方法,所述方法包括:

[0744] (a) 煅烧碱式碳酸镍测试样品;和

[0745] (b) 观察所述测试样品与对照碱式碳酸镍样品相比是放出更多还是更少二氧化碳;

[0746] 其中当所述碱式碳酸镍测试样品比所述对照碱式碳酸镍放出更多二氧化碳时,所述碱式碳酸镍测试样品将不产生具有在约2小时内基本上不与一种或多种含磷配体形成配合物的镍原子的活性镍颗粒形式;并且

[0747] 其中,在还原之后,所述对照碱式碳酸镍产生具有在有机腈溶剂中混合之后约2小时内基本上不与一种或多种含磷配体形成配合物的镍原子的镍制备物。

[0748] 127.陈述126所述的方法,其中通过识别比所述对照碱式碳酸镍放出更多二氧化碳的碱式碳酸镍测试样品,并且不使用由其获得所述碱式碳酸镍测试样品的碱式碳酸镍来制备用于在氢氧化催化剂中使用的镍颗粒形式,从而避免浪费。

[0749] 128.陈述126或127所述的方法,其中通过识别比所述对照碱式碳酸镍放出更多二氧化碳的碱式碳酸镍测试样品,并且通过不使用由其获得所述碱式碳酸镍测试样品的碱式碳酸镍来制备镍制备物,从而避免浪费,因为所述镍制备物与一种或多种含磷配体在有机腈溶剂中混合之后约2小时内将不与所述一种或多种含磷配体形成配合物。

[0750] 129.一种避免浪费的方法,所述方法包括:

[0751] (a) 将含镍测试样品还原;和

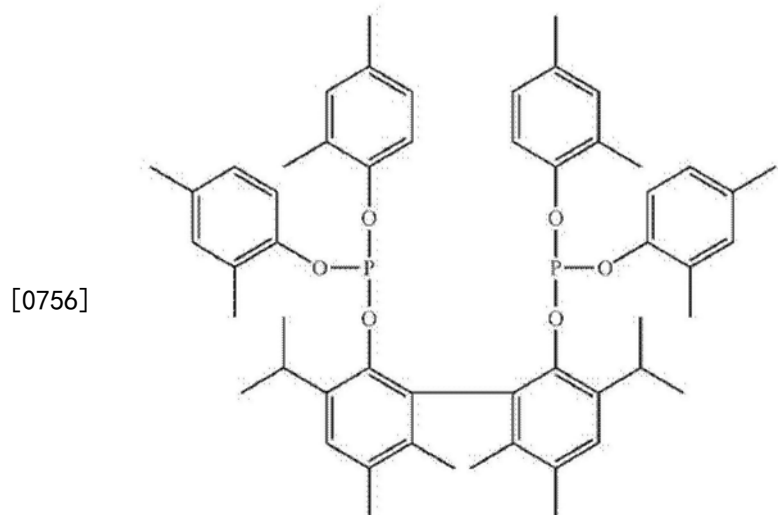
[0752] (b) 观察所述镍测试样品在还原过程中是否在约350℃至450℃之间展现单个氢吸收峰;

[0753] 其中当所述镍测试样品在还原过程中在约300℃至450℃之间展现两个氢吸收峰时,所述镍测试样品将不产生具有基本上在与一种或多种含磷配体混合之后约2小时内与所述一种或多种含磷配体产生配合物的镍原子的镍颗粒形式。



[0754] 130. 陈述129所述的方法, 其中通过识别在还原过程中在约300℃至450℃之间展现两个氢吸收峰的一种或多种镍测试样品, 并且不使用由其获得所述一种或多种镍测试样品的镍源来产生氢氰化催化剂, 从而避免浪费。

[0755] 131. 陈述122-130中任一项所述的方法, 其中所述一种或多种含磷配体是配体(V):



配体(V)。

[0757] 以上方面在不丧失一般性的情况下给出, 并且不对于任何所要求保护的发明给出限制。应当明白的是本公开不限于所描述的特定方面, 因为这些可以变化。还应当明白的是本文使用的术语仅用于描述特定方面的目的, 并且不意图是限定, 因为本公开的范围将仅由所附权利要求限定。

[0758] 在本文已经宽泛地并且一般地描述了本发明。落入一般公开内的较窄物种和亚组的每一个也形成本发明的一部分。这包括具有从一般类型去除任意对象的附带条件或否定限制的本发明的一般说明, 而与排除的对象是否具体地在本文陈述无关。本领域技术人员在阅读本公开之后将明白的是, 本文描述和示出的每个单独的方面具有分离的要素和特征, 这些要素和特征可以容易地从任意其他数个实施例的特征分离或与任意其他数个实施例的特征组合而不脱离本公开的范围或精神。在本发明的特征或方面用马库什组描述的情况下, 本领域技术人员将明白本发明也从而以任意马库什组的单独的成员或成员的亚组描述。任何所述方法可以按照所述的情景的顺序进行, 或者以逻辑上可能的任何其他顺序进行。

[0759] 本说明书中叙述的所有出版物和专利通过引用结合在此, 好像将每个单独的出版物或专利详细地并分别地指出通过引用结合, 并且它们通过引用结合在此以公开和描述与所引用的出版物相关的方法和/或材料。申请人保留将来自这些所应用的专利或出版物的任何和所有材料和信息物理结合至本说明书中的权利。任何出版物的引用针对其在申请日之前的公开并且不应被解释为承认本公开没有资格通过在先公开的方式比这些公开居先。此外, 所提供的公开日可以不同于可能需要独立地确认的实际公开日。本文引用的或提到的所有专利和出版物也指示了本发明所属领域的技术人员的技术水平。

[0760] 以下权利要求描述本发明的另外的方面。

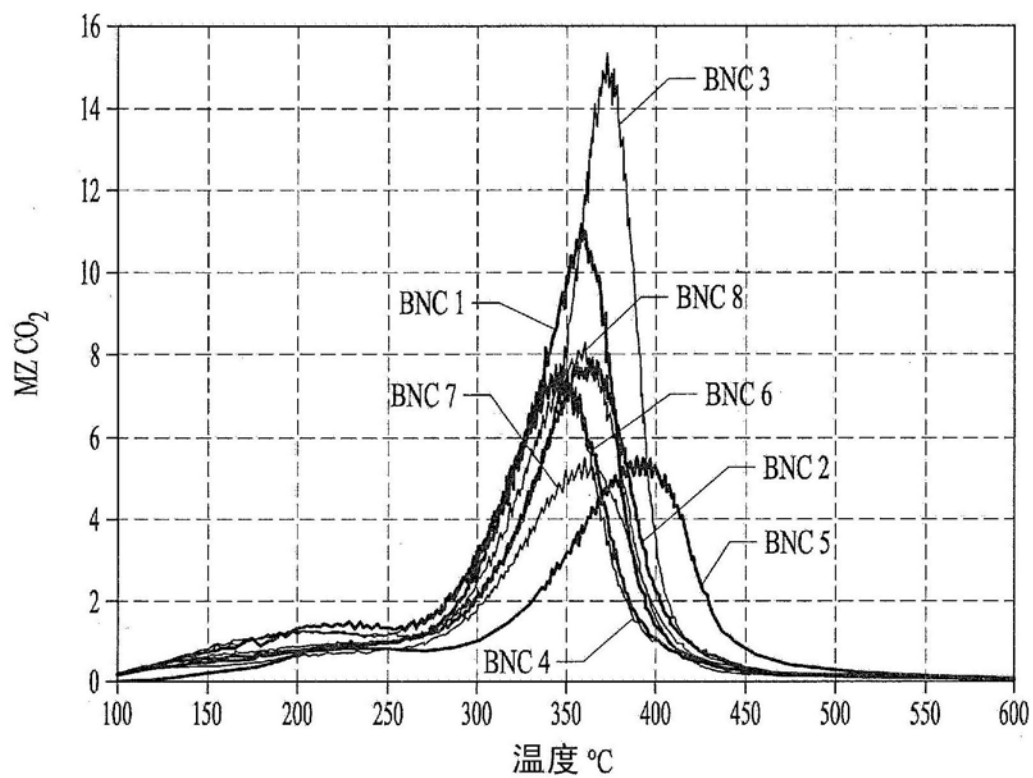


图1

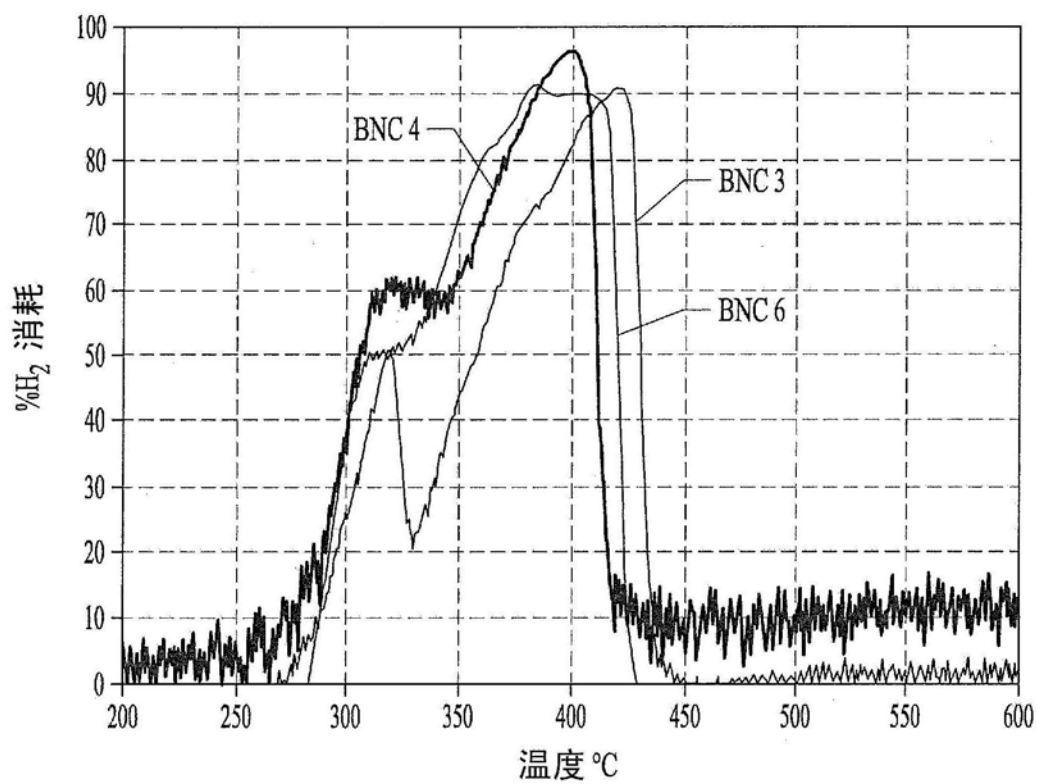


图2

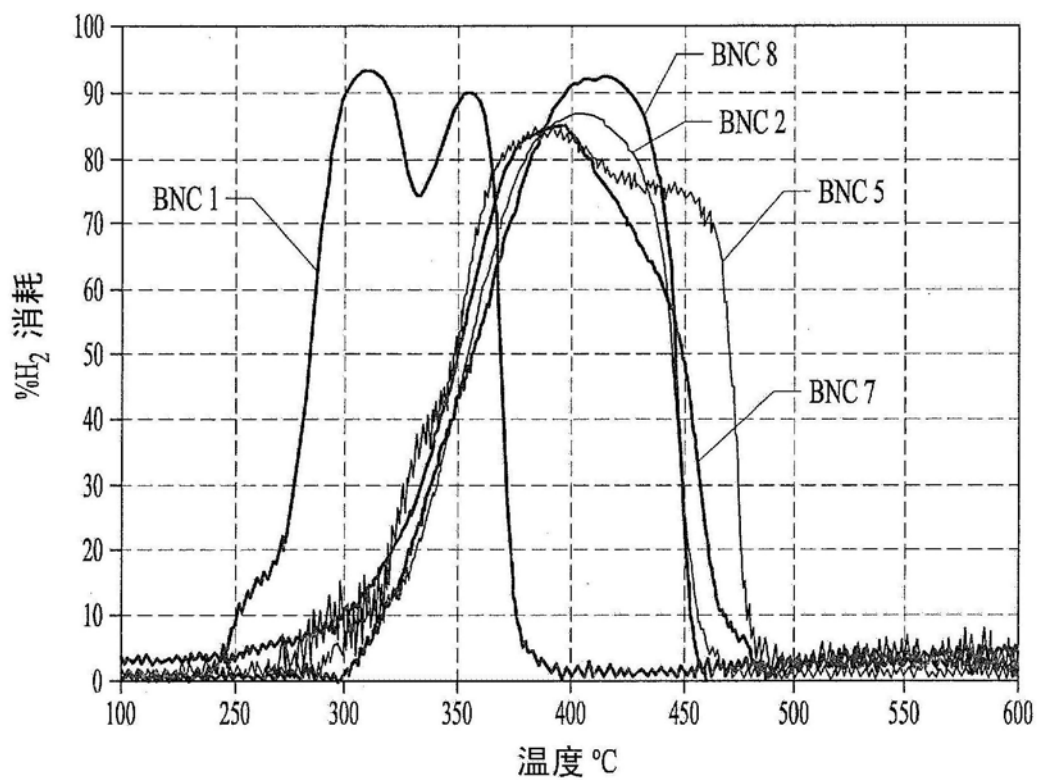


图3A

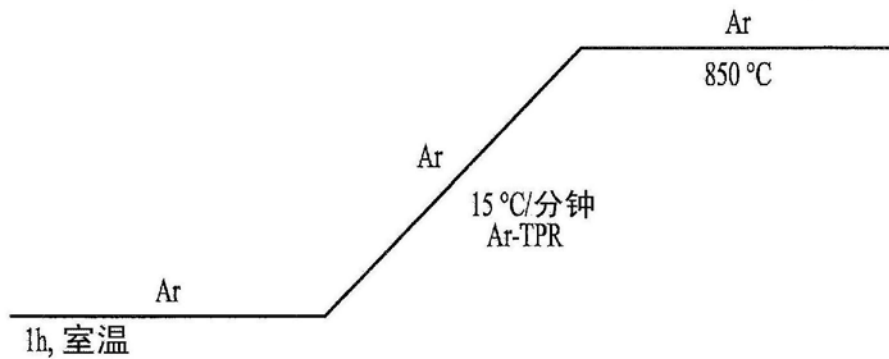


图3B

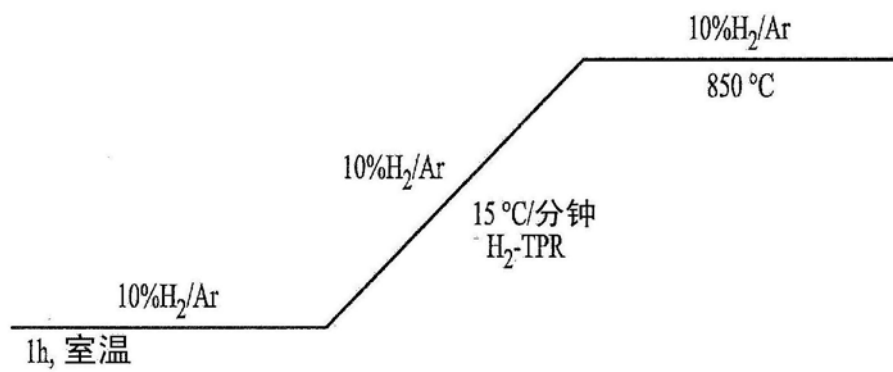


图3C

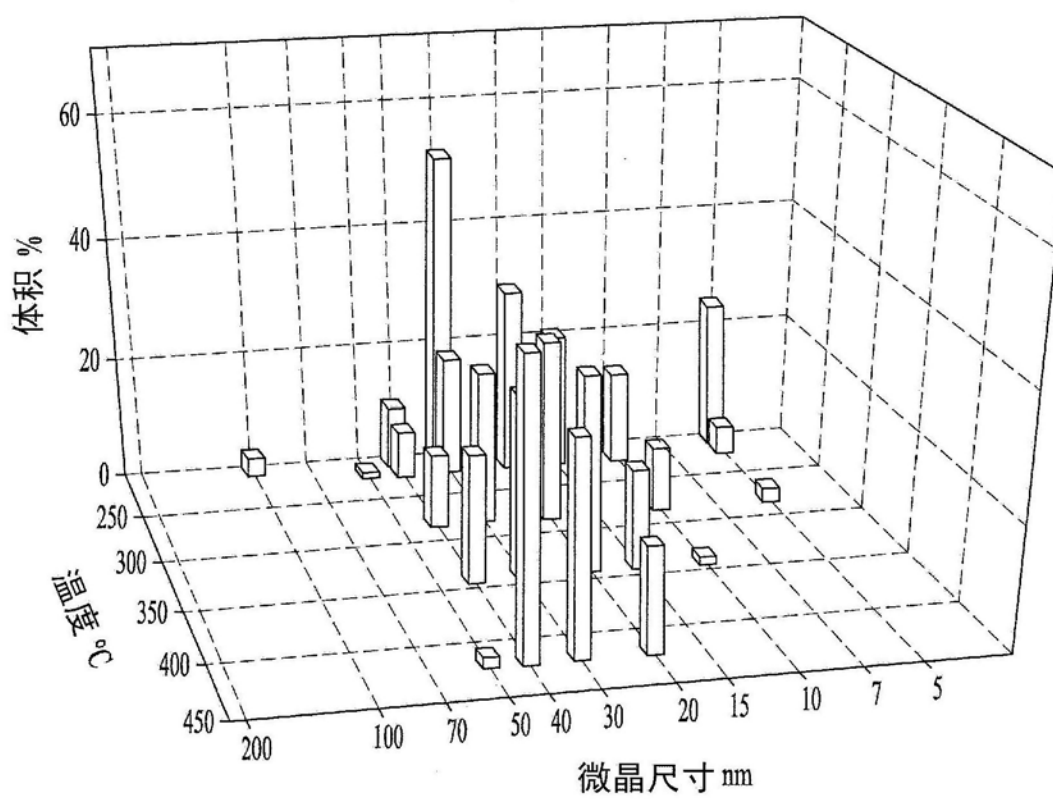


图4

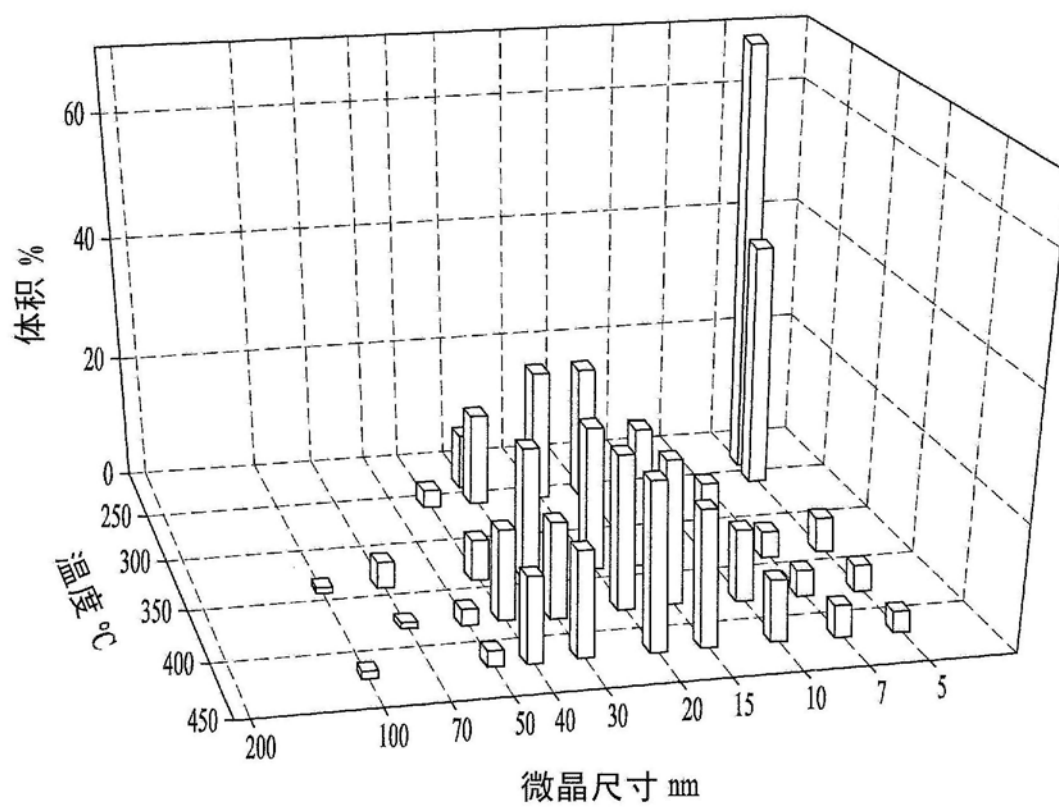


图5

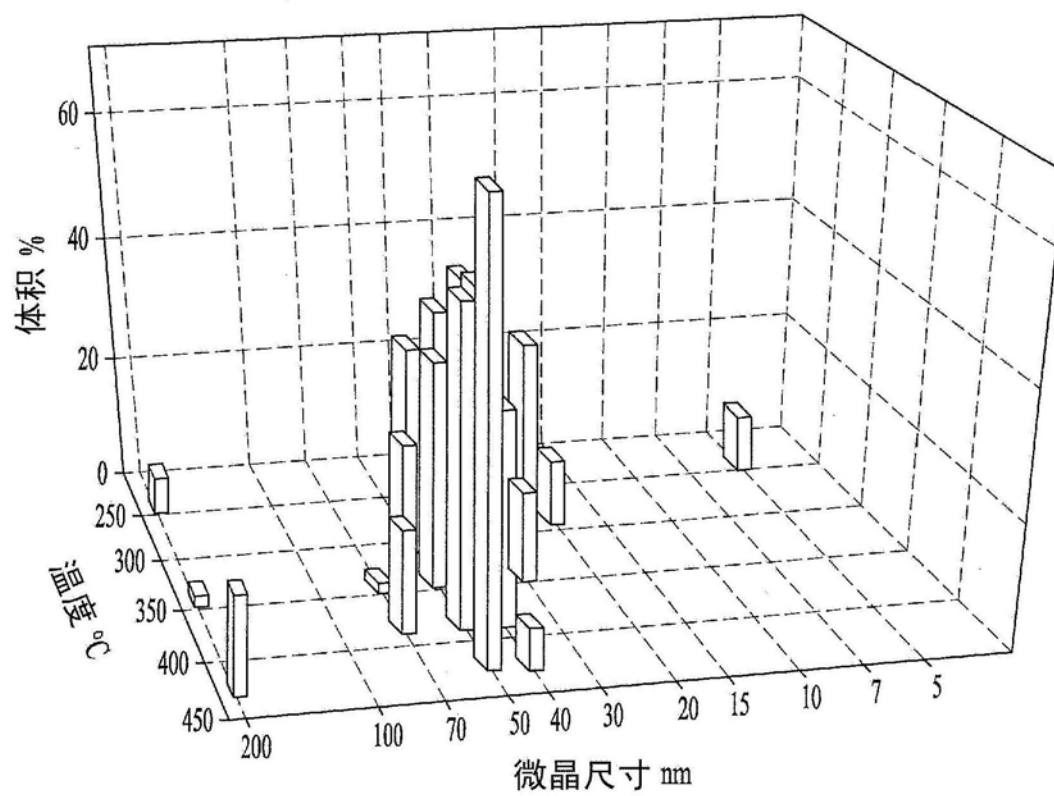


图6

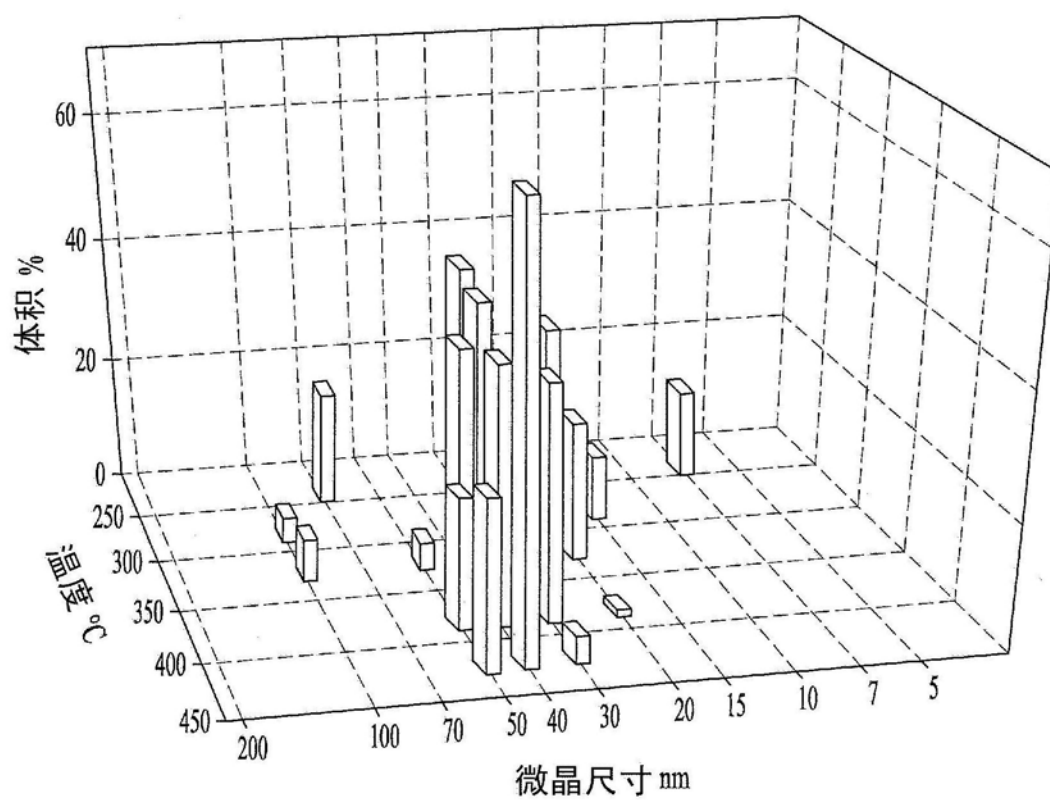


图7

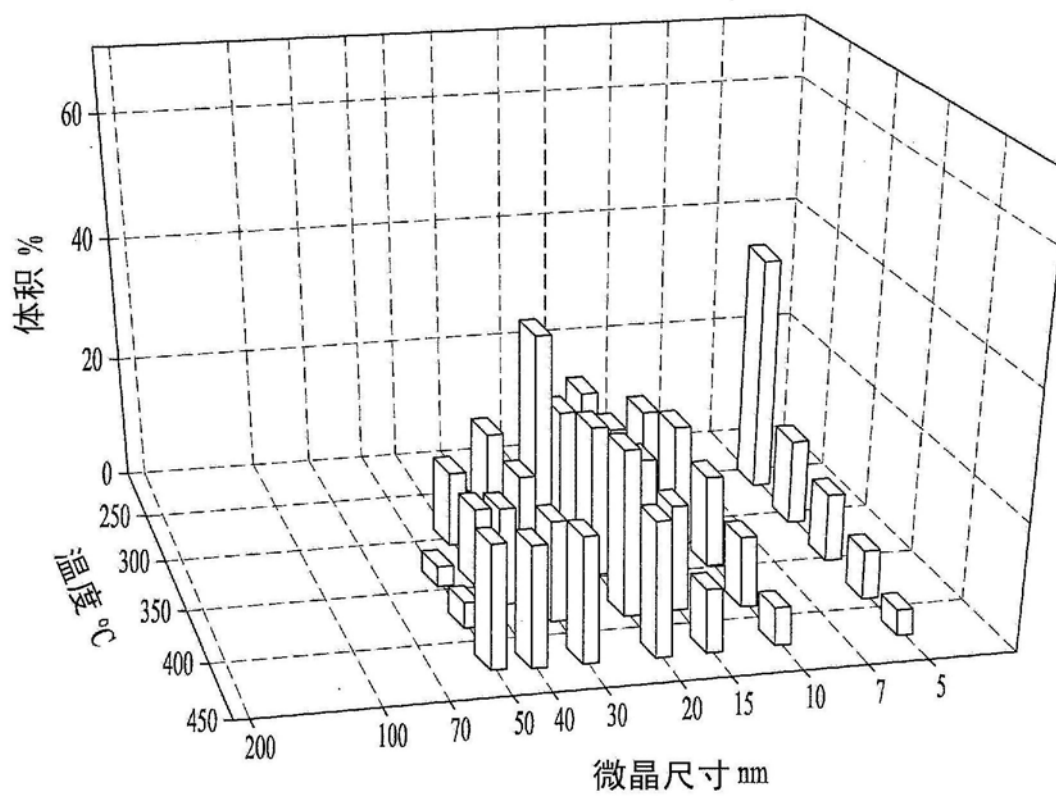


图8



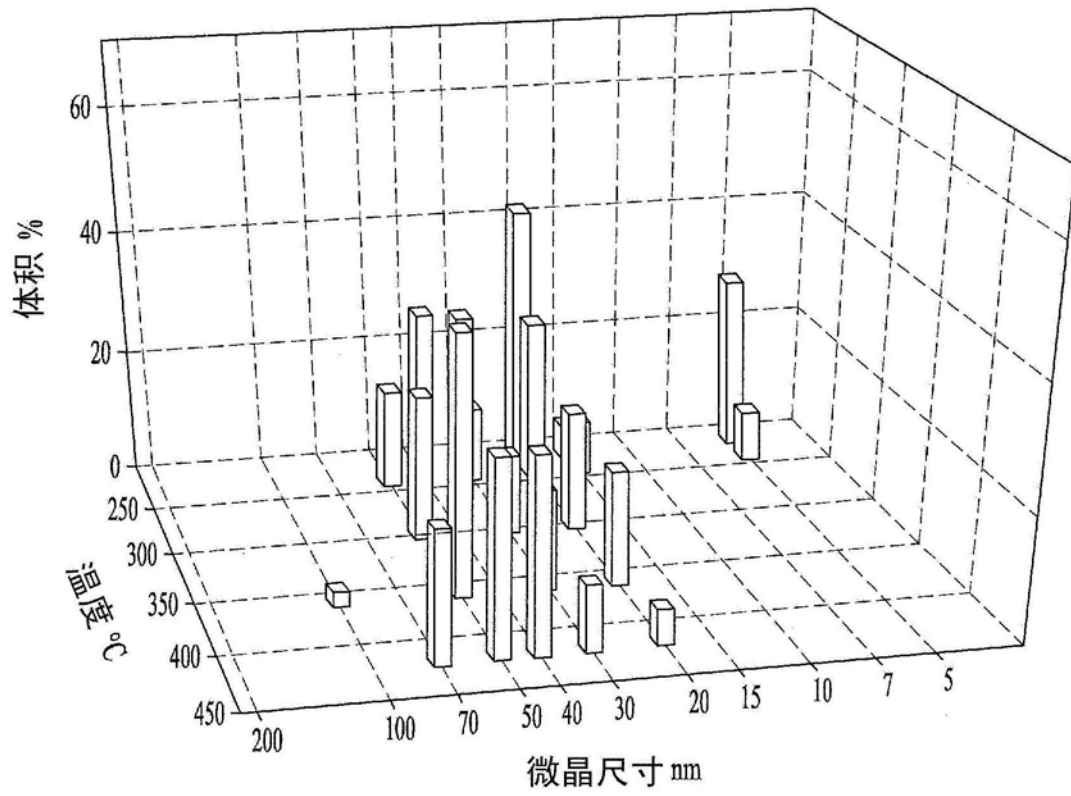


图9

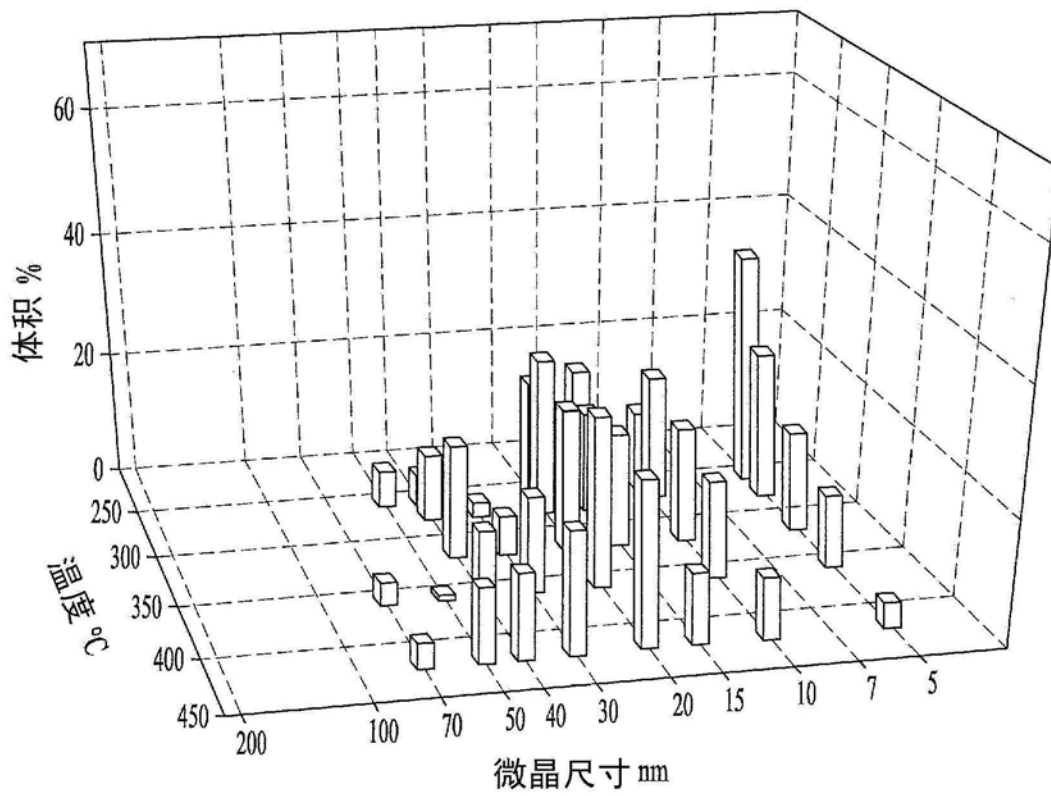


图10

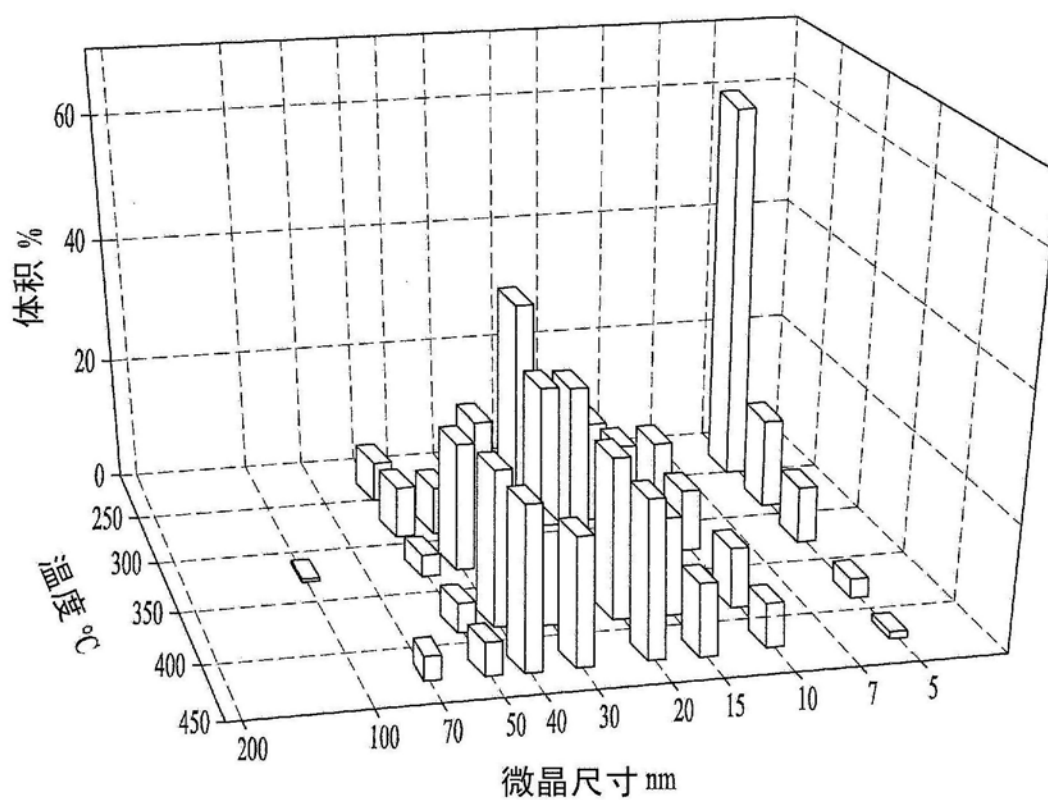


图11

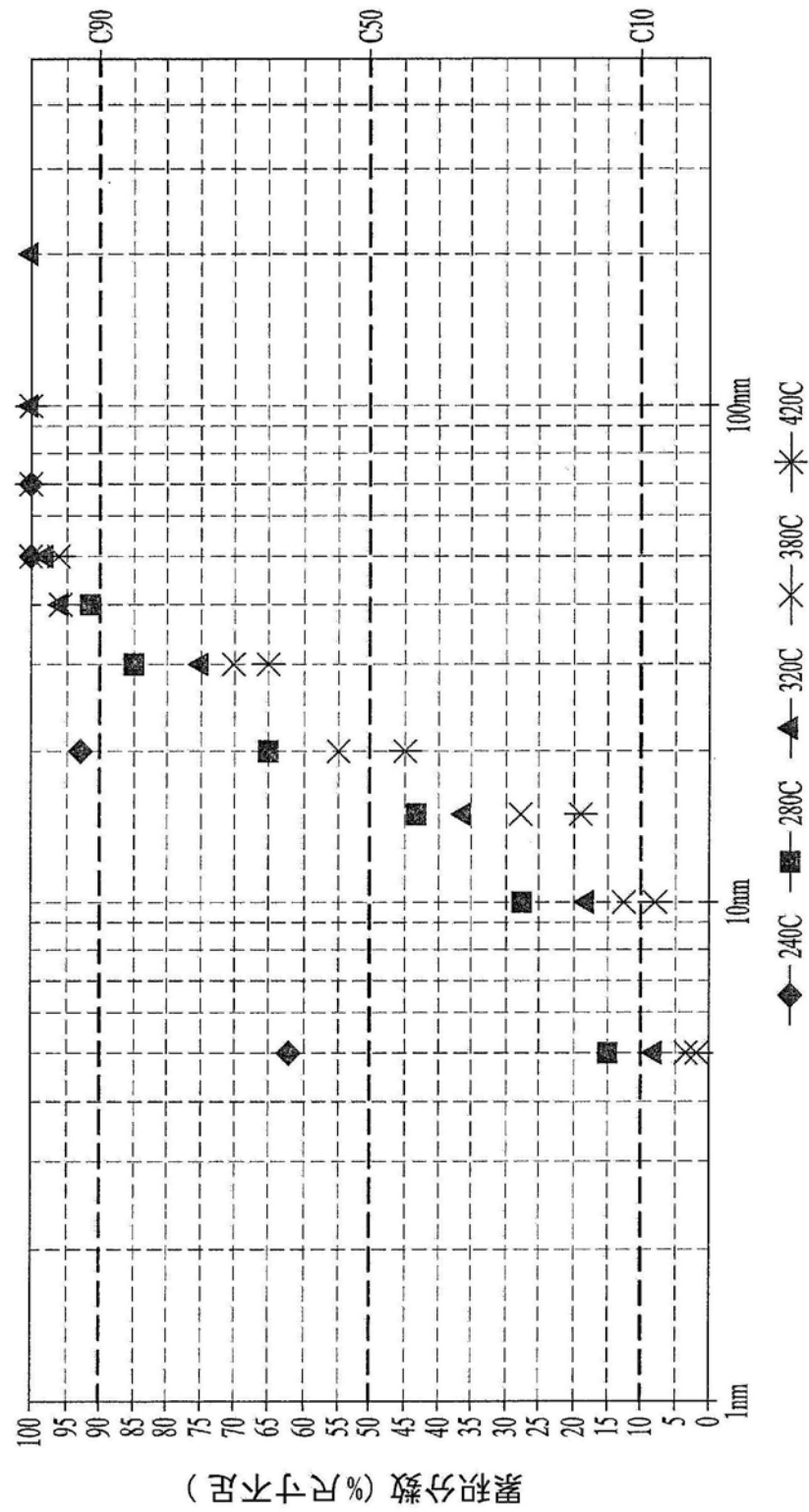


图12

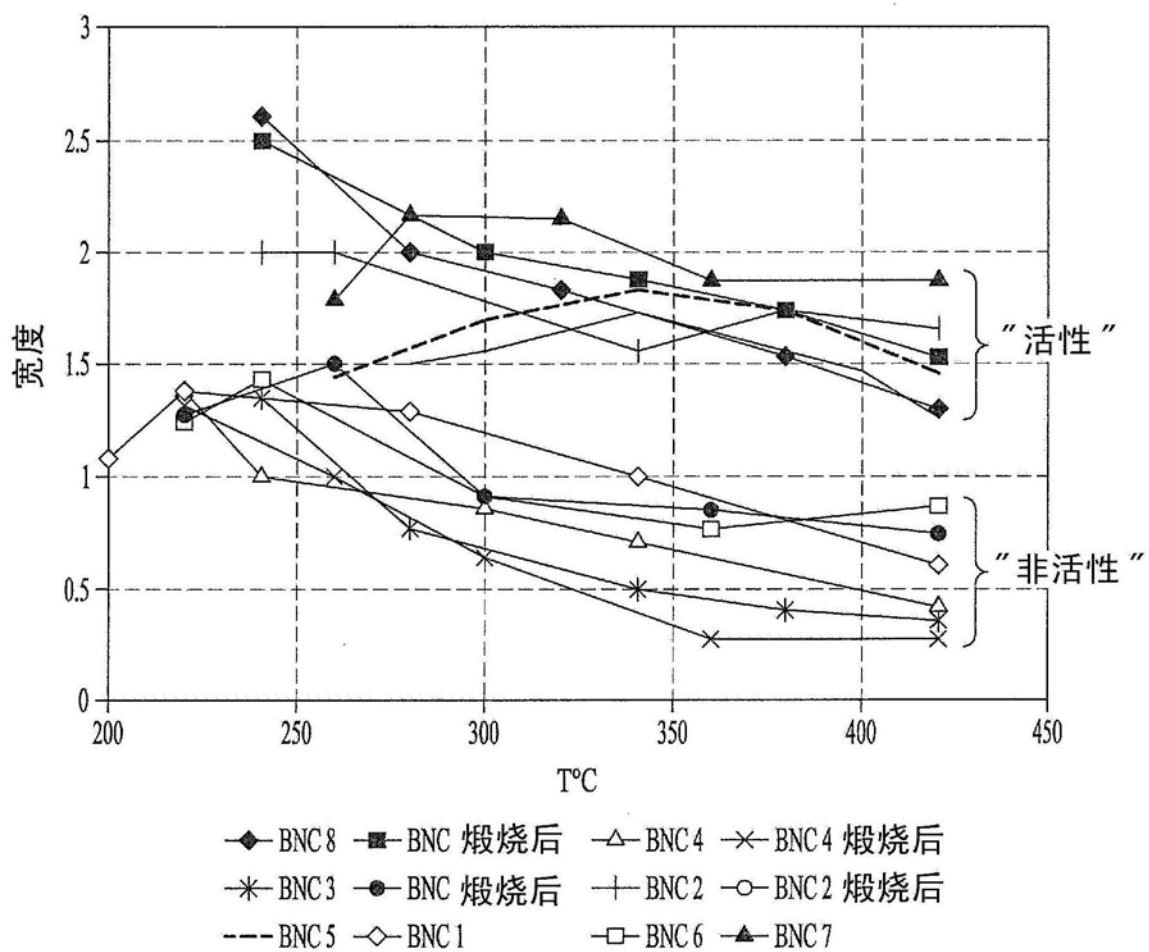


图13

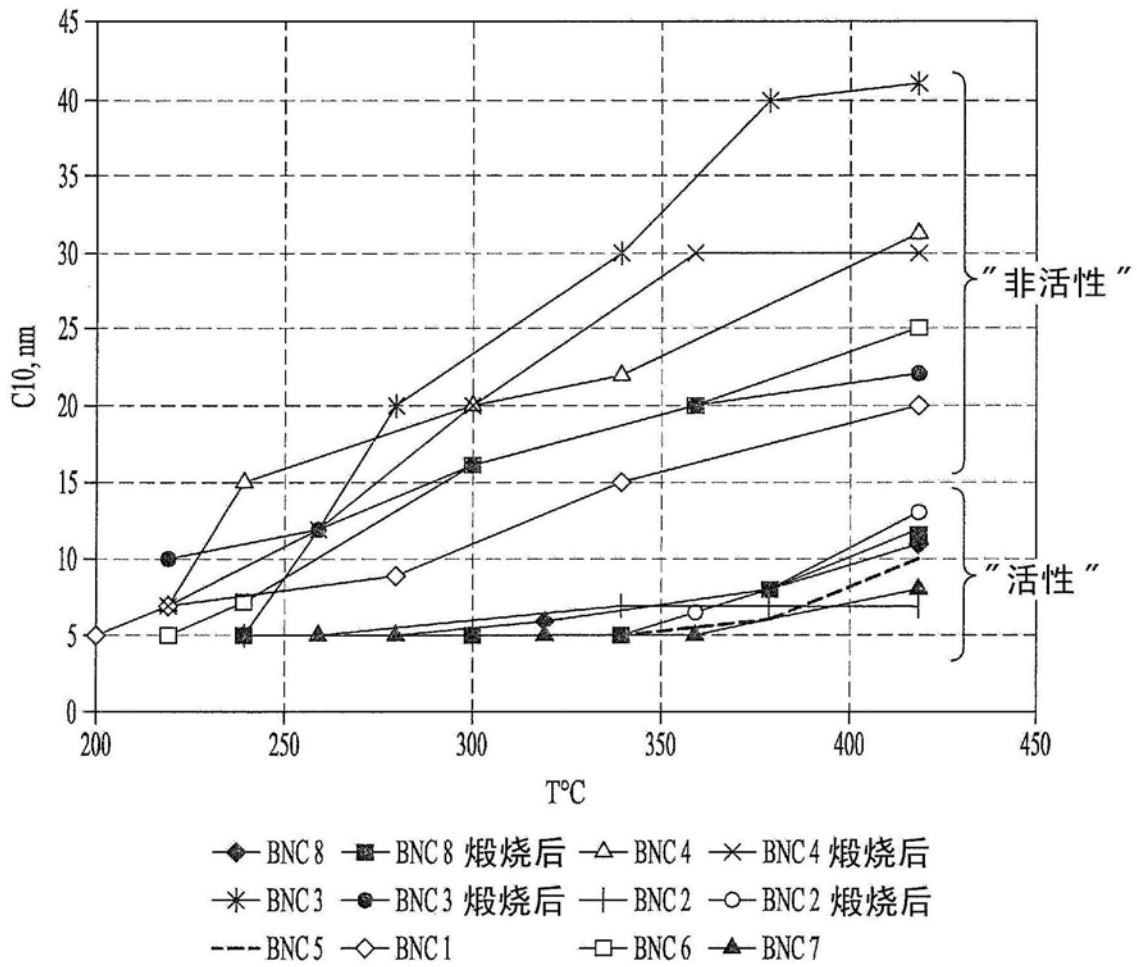


图14

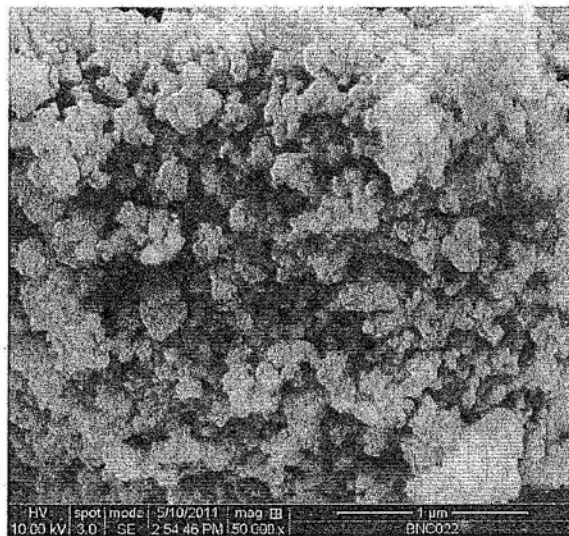


图15A

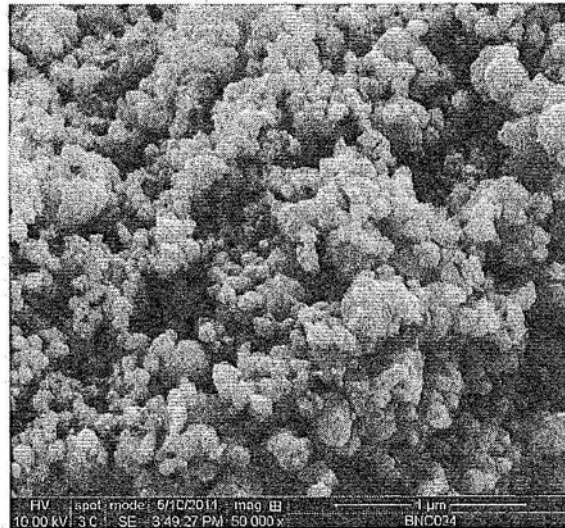


图15B

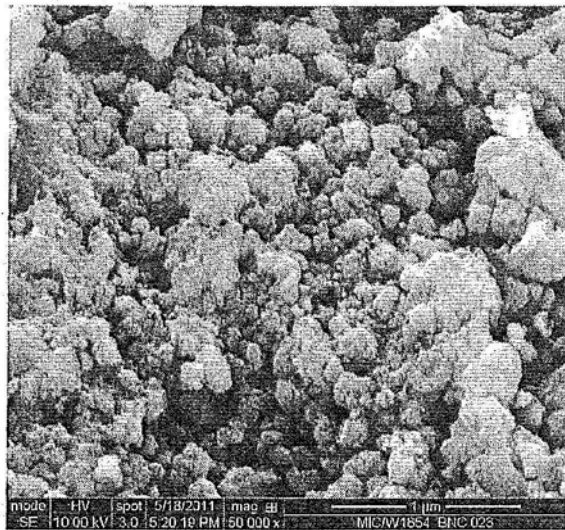


图15C

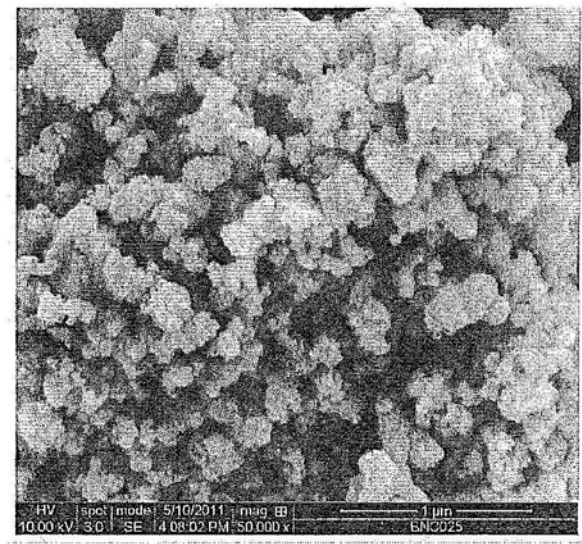


图15D

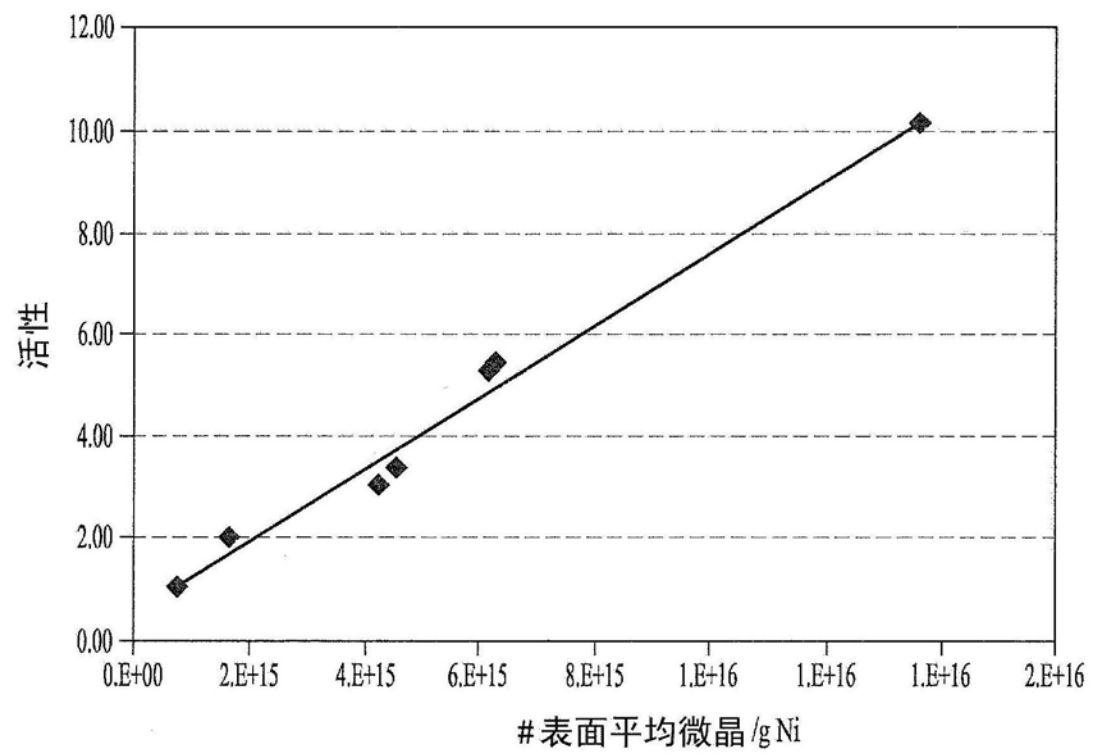


图16A

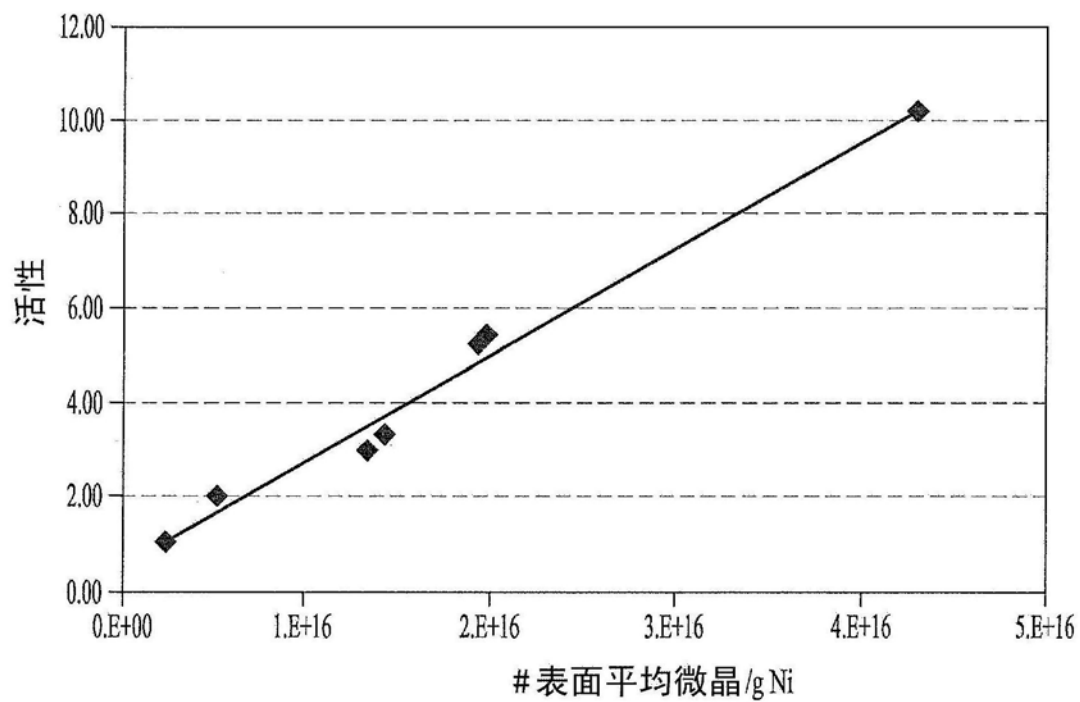


图16B

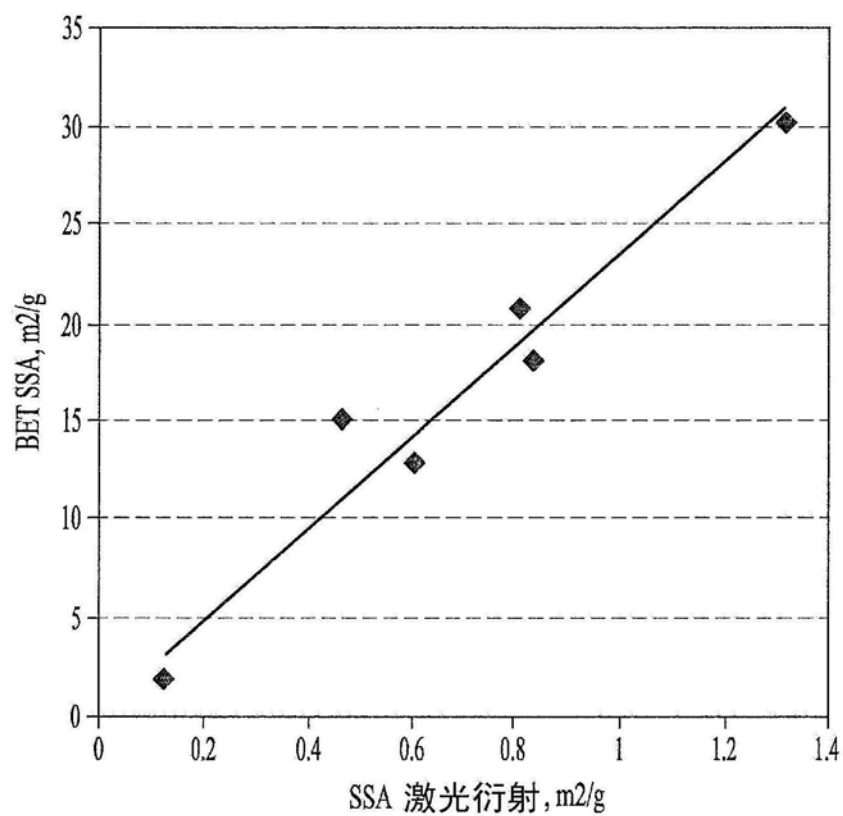


图17A



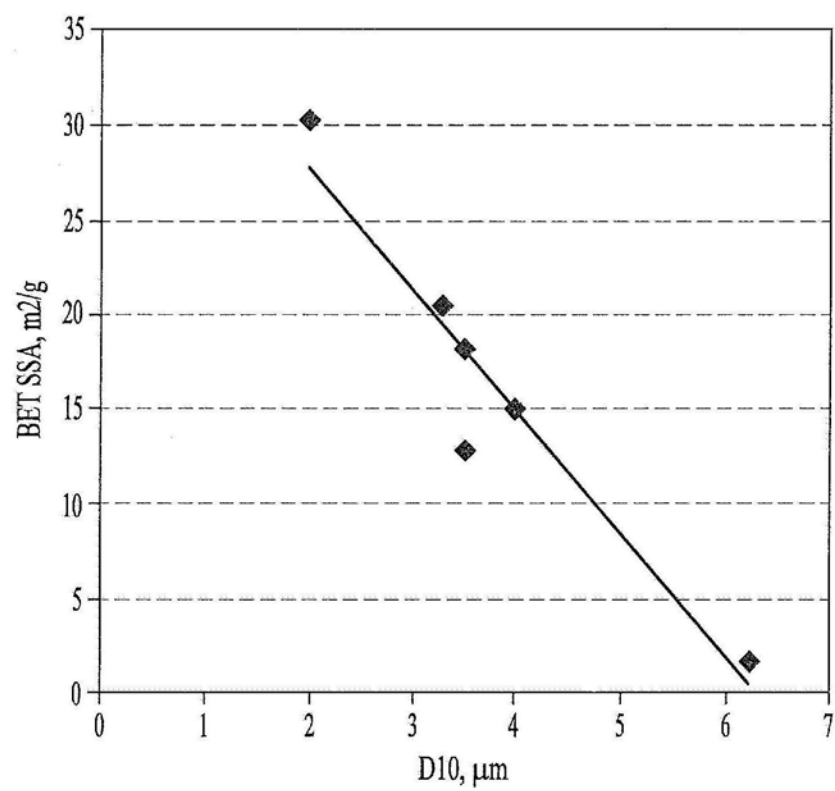


图17B

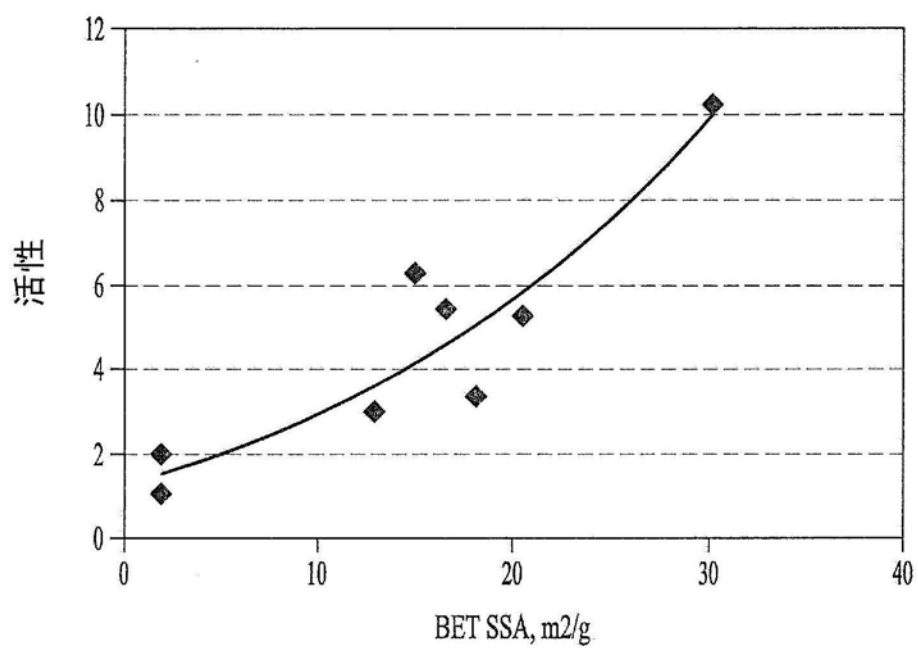


图17C

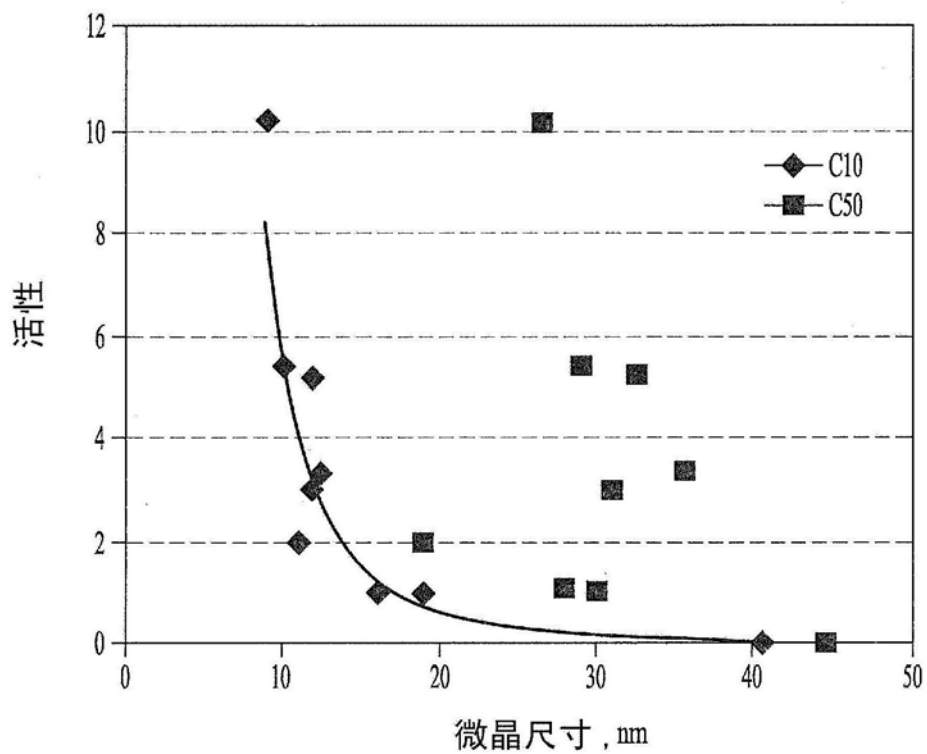


图18

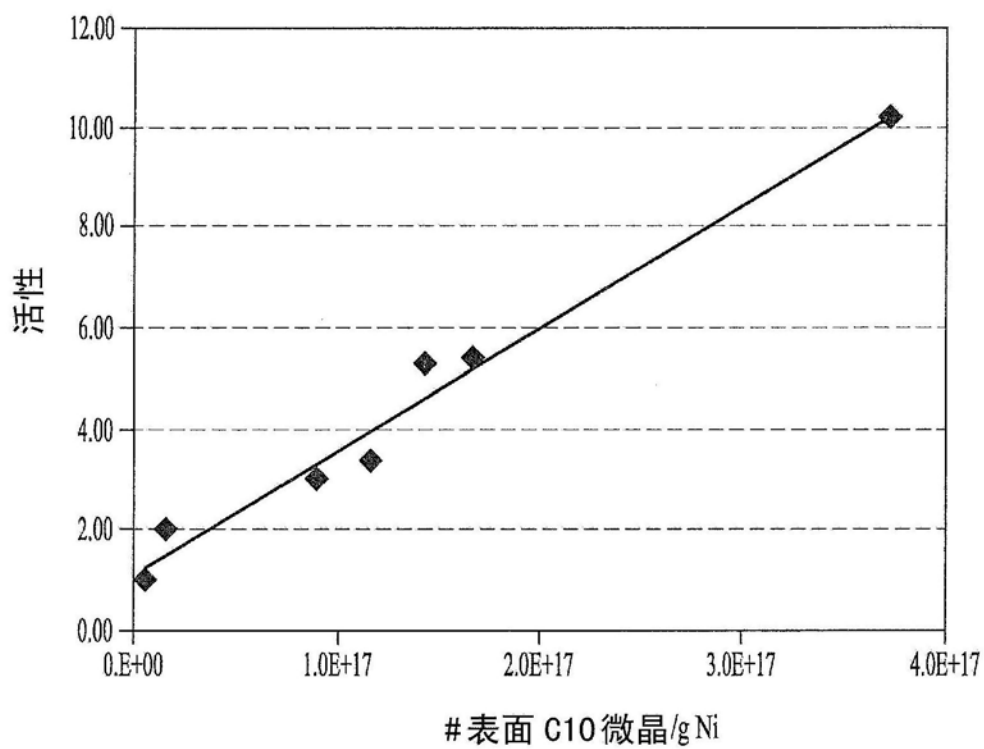


图19

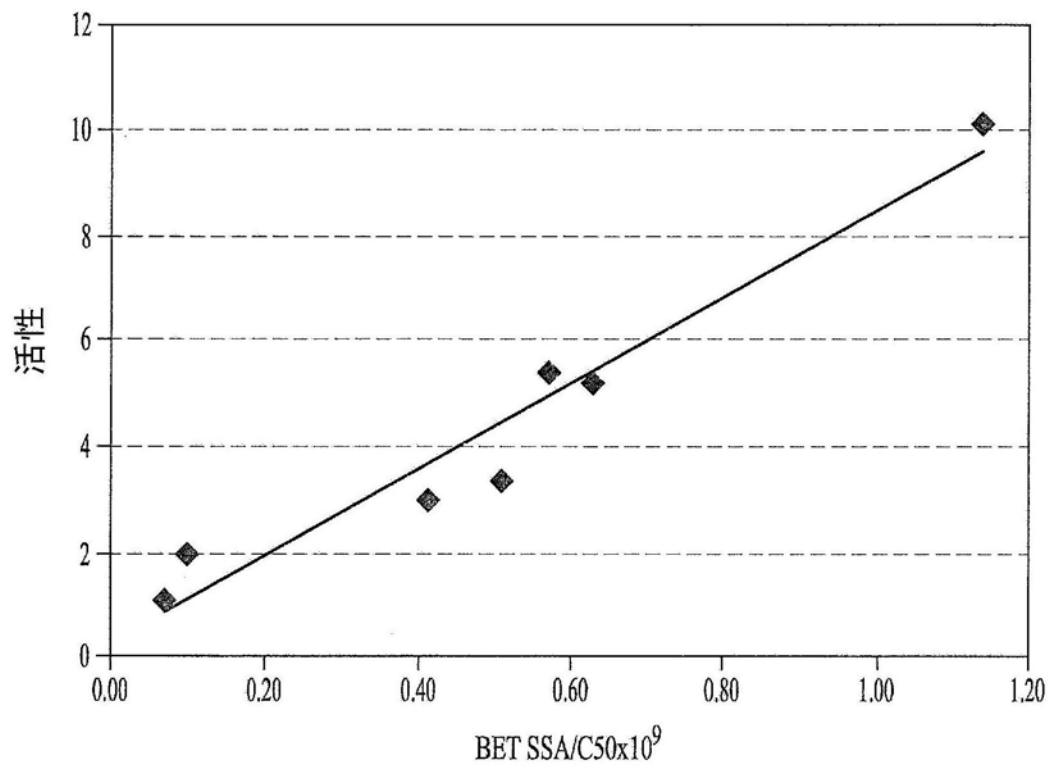


图20

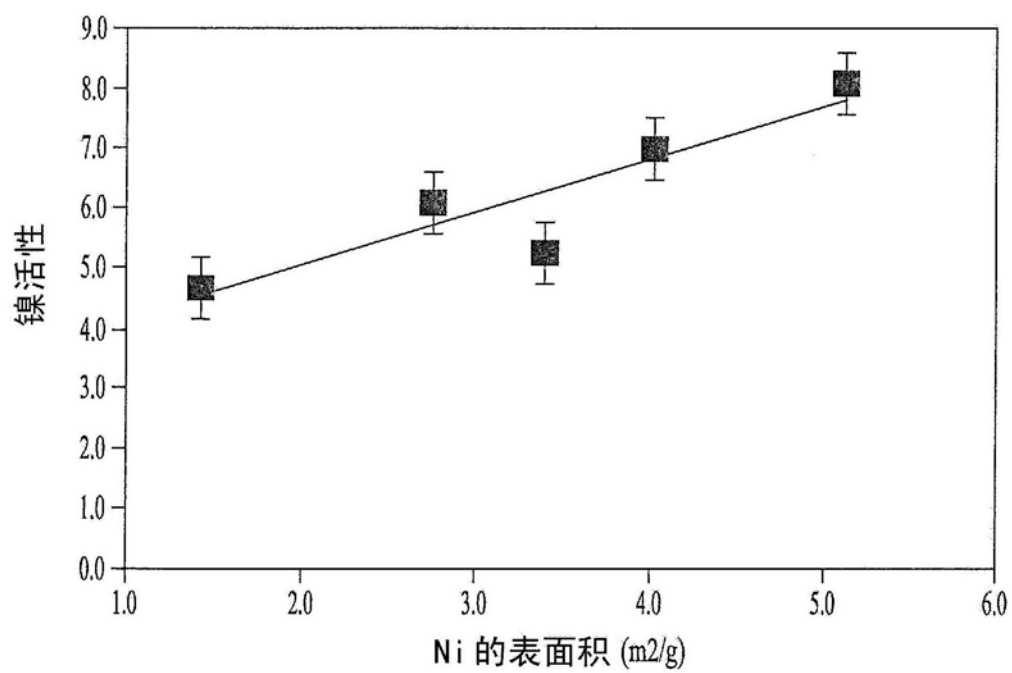


图21