



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0039268
(43) 공개일자 2014년04월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 31/18 (2006.01) *B01J 37/18* (2006.01)
C22B 5/14 (2006.01) *C22B 23/02* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7000359
(22) 출원일자(국제) 2012년06월06일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2014년01월07일
(86) 국제출원번호 PCT/US2012/041107
(87) 국제공개번호 WO 2012/170537
국제공개일자 2012년12월13일
(30) 우선권주장
61/495,784 2011년06월10일 미국(US)
61/495,789 2011년06월10일 미국(US)

(71) 출원인
인비스타 테크놀러지스 에스.에이 알.엘.
스위스 9000 세인트 갈렌 크로이자카슈트라세 9
(72) 발명자
페드헤카르 비네이
미국 77713 텍사스주 보몬트 아파트먼트 224 노쓰
메이저 드라이브 4375
오스터마이어 존 지
미국 77630-2144 텍사스주 오렌지 컨트리 클럽 드
라이브 2807
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
백만기, 양영준

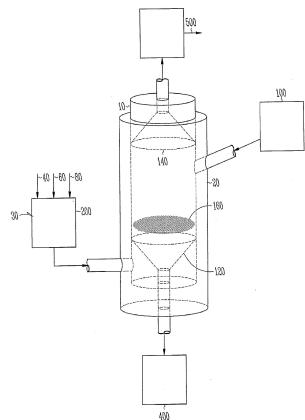
전체 청구항 수 : 총 34 항

(54) 발명의 명칭 유동층 반응기를 포함하는 하소 및 환원 방법

(57) 요약

본 개시내용은 에틸렌형 불포화 화합물의 히드로시안화를 촉매화하는데 유용한 인-함유 리간드와의 니켈 촉매 등
의 촉매계에 사용하기에 적절한 니켈 금속(Ni(0))의 제조에 관한 것이다. 본원에 개시된 방법은 니켈의 환원 중
에 스텁의 사용을 포함할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자
퀸 마이클 씨 삼세
미국 77345 텍사스주 킹우드 텔 아버 레인 1803

슬라텐 콜린 에스
미국 77632 텍사스주 오렌지 벤트 워터 드라이브
6317

특허청구의 범위

청구항 1

니켈(II)-함유 조성물 및 기체를 유동층 반응기에 제공하는 단계(여기서 기체는 유동중이며, 조성물로부터 고체를 실질적으로 지지하며, 스텀을 포함함); 및

니켈(II)-함유 조성물 중의 니켈을 환원시켜 니켈(II)-함유 조성물로부터 니켈 금속(Ni(0))을 생성하는 단계를 포함하며,

상기 조성물은 염기성 탄산니켈, 탄산니켈, 중탄산니켈, 옥살산니켈, 포름산니켈, 스쿠아르산니켈, 산화니켈 및 수산화니켈로 이루어진 군으로부터 선택된 니켈(II)-함유 물질을 포함하는, 니켈(II)-함유 조성물로부터 니켈 금속(Ni(0))의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 니켈을 환원시키기 이전에 니켈(II)-함유 조성물을 하소시키는 것을 더 포함하는, 니켈(II)-함유 조성물로부터 니켈 금속(Ni(0))의 제조 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 니켈(II)-함유 조성물을 하소 조건하에서 하소시키는 것을 더 포함하는, 니켈(II)-함유 조성물로부터 니켈 금속(Ni(0))의 제조 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 산소를 포함하는 유동층 반응기에 기체를 제공하는 것을 포함하는 방법에 의하여 니켈(II)-함유 조성물을 하소시키는 것을 더 포함하는, 니켈(II)-함유 조성물로부터 니켈 금속(Ni(0))의 제조 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 니켈(II)-함유 조성물내에서 산화니켈을 생성하기에 충분한 시간 동안 및 충분한 온도에서 유동층을 작동시키는 것을 포함하는 방법에 의하여 니켈(II)-함유 조성물을 하소시키는 것을 더 포함하는 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 탄소:니켈 원자비가 1 미만인 하소된 생성물을 생성하는 하소 조건을 사용하여 니켈(II)-함유 조성물을 하소시키는 것을 더 포함하는 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 니켈(II)-함유 조성물을 약 250°C 내지 약 600°C의 온도에서 하소시키는 것을 더 포함하는 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 니켈(II)-함유 조성물을 약 10 분 내지 6 시간 동안 하소시키는 것을 더 포함하는 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 니켈의 환원이 환원제를 기체에 투입하는 것을 포함하는 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 니켈의 환원이 수소를 포함하는 환원제를 기체에 투입하는 것을 포함하는 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 니켈의 환원이 니켈(II)-함유 조성물 중의 니켈(II)을 니켈(0) 금속으로 환원시키기에 충분한 시간 동안 및 충분한 온도에서 유동층 반응기를 작동시키는 것을 포함하는 방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 니켈의 환원이 약 250°C 내지 약 350°C인 니켈(II)의 환원에 충분한 온도에서 유동층 반응기를 작동시키는 것을 포함하는 방법.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 니켈의 환원이 약 10 분 내지 약 4 시간 동안 유동층 반응기를 작동시키는 것을 포함하는 방법.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 기체가 현장에서(*in situ*) 생성된 스텀을 포함하는 방법.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 기체가 외부 공급원으로부터 반응기로 주입된 첨가된 스텀을 포함하는 방법.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 기체가 자유-유동 니켈 금속(Ni(0))을 생성하기에 충분한 스텀을 포함하는 방법.

청구항 17

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 기체가 약 1 내지 약 50 부피%의 스텀을 포함하는 방법.

청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 기체가 외부 공급원으로부터 반응기로 주입된 첨가된 스텀 약 1 내지 약 20 부피% 및 환원제로서 수소를 포함하는 방법.

청구항 19

제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 니켈(II)-함유 조성물이 물에 용해된 니켈(II) 이온을 탄산 이온, 중탄산 이온 또는, 탄산 이온과 중탄산 이온의 조합물과 접촉시켜 생성된 염기성 탄산니켈을 포함하는 방법.

청구항 20

제1항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 유동층 반응기가 약 10 시간 이상 동안 약 200°C 내지 약 600°C의 온도에서 유지되는 방법.

청구항 21

제1항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서, 니켈(II)-함유 조성물로부터 니켈 금속(Ni(0))의 제조를 위하여, 니켈-함유 조성물 1-20개의 배취(batch)를 처리하여 니켈 금속(Ni(0))을 생성하는 방법.

청구항 22

제1항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서, 스텀이 기체 중에 존재하지 않을 때 니켈 금속(Ni(0))이 응집되는 방법.

청구항 23

제1항 내지 제22항 중 어느 한 항에 있어서, 스텀이 기체에 첨가되지 않을 때 니켈 금속(Ni(0))이 응집되는 방법.

법.

청구항 24

인-함유 리간드를 니켈 금속(Ni(0))과 접촉시키는 것을 포함하며, 여기서 니켈 금속(Ni(0))의 적어도 일부분이

니켈(II)-함유 조성물 및 기체를 유동층 반응기에 제공하는 단계(여기서 기체는 유동층이며, 조성물 중의 고체를 실질적으로 지지함) 및

니켈(II)-함유 조성물 중의 니켈을 환원시켜 니켈-함유 조성물로부터 니켈 금속(Ni(0))을 생성하는 단계를 포함하는 방법에 의하여 생성되며;

유동층 반응기내의 기체가 스텀을 포함하는, 니켈 금속(Ni(0))과 인-함유 리간드의 착물의 제조 방법.

청구항 25

제24항에 있어서, 기체가 현장에서 생성된 스텀을 포함하는 방법.

청구항 26

제24항 또는 제25항에 있어서, 기체가 외부 공급원으로부터 반응기로 주입된 첨가된 스텀을 포함하는 방법.

청구항 27

제24항 내지 제26항 중 어느 한 항에 있어서, 기체가 자유-유동 니켈 금속(Ni(0))을 생성하기에 충분한 스텀을 포함하는 방법.

청구항 28

제24항 내지 제27항 중 어느 한 항에 있어서, 기체가 약 0.1 내지 약 50 부피%의 스텀을 포함하는 방법.

청구항 29

제24항 내지 제28항 중 어느 한 항에 있어서, 기체가 외부 공급원으로부터 반응기로 주입된 첨가된 스텀 약 1 내지 약 20 부피% 및 환원제로서 수소를 포함하는 방법.

청구항 30

제24항 내지 제29항 중 어느 한 항에 있어서, 니켈 착물을 생성하기 위하여, 니켈 착물 중의 니켈 금속(Ni(0))의 적어도 일부분이 니켈(II)을 포함하는 제1의 니켈(II)-함유 조성물로부터 생성되며, 제1의 니켈(II)-함유 조성물이 하소 단계에 이어서 환원 단계를 포함하는 2 단계로 니켈 금속(Ni(0))으로 전환되며;

하소 단계가 제1의 니켈(II)-함유 조성물을 가열하여 니켈(II)을 포함하는 제2의 니켈(II)-함유 조성물을 생성하는 것을 포함하며,

환원 단계가 제2의 니켈(II)-함유 조성물을 환원시켜 니켈 금속(Ni(0))을 생성하는 것을 포함하는 방법.

청구항 31

제30항에 있어서, 제1의 니켈(II)-함유 조성물이 염기성 탄산니켈, 탄산니켈, 중탄산니켈, 옥살산니켈, 포름산니켈, 스쿠아르산니켈, 수산화니켈, 산화니켈 및 그의 조합물을 포함하는 니켈(II)-함유 조성물을 포함하는 방법.

청구항 32

제30항 내지 제32항 중 어느 한 항에 있어서, 제1의 니켈(II)-함유 조성물이 물에 용해된 니켈(II) 이온을 탄산 이온, 중탄산 이온, 탄산 이온과 중탄산 이온의 조합물과 접촉시켜 생성되는 방법.

청구항 33

제30항 내지 제32항 중 어느 한 항에 있어서, 제2의 니켈(II)-함유 조성물이 수산화니켈(II), 산화니켈(II) 및 그의 조합물을 포함하는 방법.

청구항 34

제30항 내지 제33항 중 어느 한 항에 있어서, 제1의 니켈(II)-함유 조성물을 가열하여 탄소:니켈 원자비가 1 미만인 제2의 니켈(II)-함유 조성물을 생성하는 방법.

명세서

기술 분야

관련 출원에 대한 교차 참조

[0001] 본원은 2011년 6월 10일자로 출원된 미국 가출원 제61/495,784호 및 2011년 6월 10일자로 출원된 미국 가출원 제61/495,789호의 우선권 주장일을 청구하며, 이를 출원의 개시내용은 그 전문이 본원에 참고로 포함된다.

발명의 분야

[0004] 본원에는 선택된 니켈(II)-함유 고체 조성물로부터 니켈 금속(Ni(0))의 제조 방법이 기재되어 있다. 그리하여 제조된 니켈은 반응성이 있으며 그리고 인-함유 리간드와의 착물을 쉽게 형성한다. 반응성 니켈 금속의 제조에 사용되는 조건은 히드로시안화 반응의 촉매작용에 유용한 니켈-리간드 착물의 형성에서 높은 반응도 및 우수한 흐름 특성을 갖는 니켈 금속을 생성하도록 변형될(adapted) 수 있다. 별도의 또는 조합된 단계로 하소 및 환원을 달성하는 유동층 방법을 사용할 수 있다. 그래서, 니켈(II)-함유 고체의 층은 고체 중 니켈(II)의 하소 및 니켈 금속으로의 환원을 위한 조건을 제공할 수 있는 기체와 함께 유동화될 수 있다. 이러한 방법은 유동층이며 그리고 고체를 실질적으로 지지하는 유동 기체를 포함한다. 유동 기체는 흐름 특성이 우수한 니켈 금속 분말의 제조를 크게 촉진시키는 스텀을 추가로 포함할 수 있다.

배경기술

발명의 배경

[0006] 히드로시안화 촉매계가 수년간 사용되어 오기는 하였으나, 이를 촉매계의 제조를 위한 절차는 최적으로 효율적이지는 않다. 예를 들면, 니켈 금속 원자는 인-함유 리간드와 조합되어 히드로시안화 촉매를 생성할 수 있다 (예를 들면 미국 특허 제5,981,722호, 제7,629,484호 및 제7,470,805호 참조). 그러나, 니켈은 가용성이 불량하며, 다수의 니켈 금속 조제품(preparations)은 인-함유 리간드와 불량하게 조합된다. 예를 들면, 니켈의 응집시 훨씬 더 낮은 레벨의 니켈이 인-함유 리간드와 조합된다. 그러나, 상이한 상업적 공급처로부터의 니켈 출발 물질을 동일하게 처리하더라도 하나의 공급처는 인-함유 리간드와 최적으로 조합되는 니켈 금속을 제공할 수 있을지라도 또 다른 공급처는 그렇지 않다.

[0007] 그러므로, 니켈-리간드 촉매에 더 높은 비율의 니켈 조제품이 사용될 수 있고 그리고 촉매 제조 중에 더 적은 폐기가 발생되도록 하는 보다 효율적이고 바람직한 촉매 제조 방법이 요구되고 있다.

발명의 내용

발명의 개요

[0009] 균질한 촉매 히드로시안화 화학에 사용하기에 특히 적절한 형태의 니켈 금속(Ni(0))은 본원에 기재된 방법을 사용하여 제조될 수 있다. 본원에서 예시한 바와 같이, 니켈(II)-함유 조성물을 유동층 장치내에서 기체 중에 혼탁시켜 니켈(II)-함유 조성물을 니켈 금속(Ni(0))으로 처리할 때, 스텀의 존재는 자유-유동 니켈 금속(Ni(0)) 분말의 제조를 크게 촉진시킨다. 스텀이 존재하지 않을 경우, 생성된 니켈 금속(Ni(0))은, 취급이 곤란하며 그리고 인-함유 리간드와 최적으로 착물을 형성하지 않는 덩어리로 형성되거나 또는 응집될 수 있다.

[0010] 본 발명의 방법에 의하여 생성된 니켈 분말은 촉매 활성 니켈-리간드 착물의 형성에 특히 적절할 수 있으며, 리간드는 인-함유이며, 착물은 히드로시안화 반응에서 활성인 촉매이다. 본원에 기재된 방법 및 조성물은 에틸렌 형 불포화 화합물의 히드로시안화를 위한 촉매계, 예를 들면 에틸렌형 불포화 화합물의 히드로시안화를 촉매화하는데 유용한 포스파이트-니켈 착물 등의 촉매계에 관한 것이다. 그러한 촉매계는 펜텐니트릴(PN)을 형성하기 위한 1,3-부타디엔(BD)의 히드로시안화 및, 아디포니트릴(ADN)을 형성하기 위한 펜텐니트릴의 히드로시안화에 사용되며, 이들은 모두 폴리아미드(특히 나일론) 합성 분야에서 중요한 제품이다.

[0011] 본 발명의 하나의 구체예는 (a) 니켈(II)-함유 조성물 및 기체를 유동층 반응기에 제공하는 단계(여기서 기체는

유동중이며, 조성물로부터 고체를 실질적으로 지지함); 및 (b) 니켈(II)-함유 조성물 중의 니켈을 환원시켜 니켈(II)-함유 조성물로부터 니켈 금속(Ni(0))을 생성하는 단계를 포함하며, 상기 조성물은 염기성 탄산니켈, 탄산니켈, 질산니켈, 중탄산니켈, 옥살산니켈, 포름산니켈, 스쿠아르산니켈, 산화니켈 및 수산화니켈로 이루어진 군으로부터 선택된 니켈(II)-함유 물질을 포함하는, 니켈(II)-함유 조성물로부터 니켈 금속(Ni(0))의 제조 방법에 관한 것이다. 그와 같은 니켈 염의 출발 형태는 점점더 중요한 니켈 및 관련 금속의 공급원인 니켈 광석, 예컨대 라테라이트 광석의 처리로부터 얻을 수 있는 것을 포함한다.

[0012] 본 발명의 또 다른 구체예는 (a) 니켈(II)-함유 조성물 및 기체를 유동층 반응기에 공급하는 단계(여기서 기체는 첨가된 스텀을 임의로 포함하며, 기체는 유동중이며, 조성물로부터 고체를 실질적으로 지지함); 및 (b) 니켈(II)-함유 조성물 중의 니켈(II)을 환원시켜 니켈(II)-함유 조성물로부터 니켈 금속(Ni(0))을 형성하는 단계를 포함하는, 니켈(II)-함유 조성물로부터 니켈 금속(Ni(0))의 제조 방법에 관한 것이다.

[0013] 그러한 방법은 니켈의 환원전 니켈(II)-함유 조성물을 하소시키는 것을 포함할 수 있다. 그러한 하소 단계는 하소 조건하에서 실시될 수 있다. 하소 조건은 일반적으로 탄소:니켈 원자비가 1 미만인 하소 생성물을 생성한다. 하소 조건으로는 예를 들면 산소를 포함하는 유동층 반응기에 기체를 제공하는 것을 포함한다. 산소를 포함하는 기체는 공기가 될 수 있다. 하소 조건은 또한 니켈(II)-함유 조성물 중의 산화니켈을 생성하기에 충분한 시간 동안 및 충분한 온도에서 유동층을 작동시키는 것을 포함할 수 있다. 예를 들면, 하소에 사용되는 온도는 약 200°C 내지 약 600°C일 수 있다. 하소 시간은 약 10 분 내지 6 시간일 수 있다.

[0014] 니켈의 환원은 환원 조건을 포함하도록 유동층내의 조건을 변형시키는 것을 포함할 수 있다. 환원 조건은 니켈(II)-함유 조성물 중의 니켈(II)을 니켈(0) 금속으로 환원시키기에 충분한 시간 동안 및 충분한 온도에서 유동층 반응기를 작동시키는 것을 포함할 수 있다. 예를 들면, 환원 조건은 환원제(reductant)를 기체에 투입하는 것을 포함할 수 있다. 환원제는 니켈(II)을 니켈(0) 금속으로 환원시키기에 간편한 임의의 환원물(reducing agent)일 수 있다. 예를 들면, 환원제는 수소를 포함할 수 있다. 대안으로, 환원제는 메탄, 일산화탄소, 수소 또는 그의 혼합물을 포함할 수 있다. 니켈 함유 조성물을 니켈 금속으로 환원시키기에 유용한 온도로는 약 200°C 내지 약 600°C, 예를 들면, 250°C 내지 약 350°C의 온도를 들 수 있다. 환원 시간은 약 10 분 내지 약 18 시간, 예를 들면 10 분 내지 4 시간일 수 있다. 유동층내의 기체는 약 1 내지 약 99 부피%의 스텀 또는, 예를 들면 약 5 내지 60 부피%의 스텀 또는 약 10 내지 50% 부피%의 스텀 또는 약 6 내지 20 부피%의 스텀을 포함할 수 있다.

[0015] 니켈(II)-함유 조성물은 물에 용해된 니켈(II) 이온을 탄산 이온, 중탄산 이온 또는, 탄산 이온과 중탄산 이온의 조합물과 접촉시켜 생성된 염기성 탄산니켈을 포함할 수 있다.

[0016] 유동층 반응기는 약 200°C 내지 약 600°C의 온도에서 하소 및/또는 환원을 달성하기에 효과적인 양의 시간, 예를 들면 약 10 시간 이하 동안 유지할 수 있다. 배취(batch)내에서, 하소 및/또는 환원 시간은 수주 정도로 길 수 있으며, 임의의 저장 기간에 의하여 분리될 수 있다. 이는 통상적으로 반응기를 냉각 및 재가열하지 않고 니켈 금속의 여러개의 배취를 생성한다. 예를 들면, 니켈(II)-함유 조성물 약 2 내지 20개의 배취는 연속으로 처리되어 니켈 금속(Ni(0))을 생성할 수 있다. 니켈(II)-함유 조성물 약 2 내지 10개 또는 약 2 내지 5개 또는 약 2 내지 4개의 배취는 또한 연속으로 처리되어 니켈 금속(Ni(0))을 생성할 수 있다.

[0017] 본 발명의 또 다른 구체예는 인 함유 리간드를 니켈(II)-함유 조성물로부터 생성된 니켈 금속과 접촉시키는 것을 포함하는 니켈 금속 및 인-함유 리간드, 예컨대 본원에 개시된 인-함유 리간드의 제조 방법에 관한 것이며, 니켈 금속의 제조는 본 발명의 방법에 의하여 유동층 반응기내에서 실시된다. 니켈 착물 중의 니켈 금속의 적어도 일부분은 니켈(II)-함유 조성물 및 기체를 유동층 반응기에 제공하고(여기서 기체는 유동중이며 그리고 조성물 중에서 고체를 실질적으로 지지함); 및 니켈(II)-함유 조성물 중의 니켈을 환원시켜 니켈(II)-함유 조성물로부터 니켈 금속(Ni(0))을 생성하는 것을 포함하는 방법에 의하여 생성될 수 있다. 유동층 반응기내의 기체는 스텀을 포함할 수 있다.

[0018] 예를 들면, 니켈 착물 중의 니켈 금속의 적어도 일부분은 니켈(II)을 포함하는 제1의 니켈 조성물로부터 생성될 수 있으며, 제1의 니켈 조성물은 하소 단계에 이어서 환원 단계를 포함하는 2 단계로 니켈 금속으로 전환될 수 있으며, 하소 단계는 제1의 니켈 조성물을 가열하여 휘발성 물질을 제거하며, 그리하여 니켈(II)을 포함하는 제2의 니켈 조성물을 생성하며, 환원 단계는 제2의 니켈 조성물을 환원시켜 니켈 금속(0)을 생성하는 것을 포함한다. 제1의 니켈 조성물은 염기성 탄산니켈, 탄산니켈, 중탄산니켈, 옥살산니켈, 포름산니켈, 스쿠아르산니켈, 수산화니켈, 산화니켈 및 그의 조합물을 포함하는 니켈(II)-함유 조성물을 포함할 수 있다. 제1의 니켈 조성물은 물에 용해된 니켈(II) 이온을 탄산 이온, 중탄산 이온 또는, 탄산 이온과 중탄산 이온의 조합물과 접촉시켜

생성될 수 있다. 제2의 니켈 조성물은 수산화니켈(II), 산화니켈(II) 및 그의 조합물을 포함할 수 있다. 제1의 니켈 조성물을 가열하여 탄소:니켈 원자비가 1 미만인 제2의 니켈 조성물을 생성할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도면의 간단한 설명

도 1은 본원에 개시된 방법을 실시하기 위한 장치의 대표예이다.

도 2a 내지 도 2d는 각종 상업적 공급처로부터의 염기성 탄산니켈(BNC)의 하소 중 전환된 비율을 시간에 대하여 그래프로 예시한다. BNC 전환율(%)은 다양한 시점에서 배출된 총 CO_2 기체의 비율을 관찰하여 모니터한다. 도 2a는 염기성 탄산니켈 샘플 BNC-2에 대한 결과를 도시하며; 도 2b는 염기성 탄산니켈 샘플 BNC-6에 대한 결과를 도시하며; 도 2c는 염기성 탄산니켈 샘플 BNC-8에 대한 결과를 도시하며; 도 2d는 염기성 탄산니켈 샘플 BNC-1에 대한 결과를 도시한다(또한 하기 표 2 참조).

도 3은 각종 상업적 공급처로부터 입수한 BNC 샘플에 의한 수소 소비율(%)을 온도에 대하여 그래프로 도시한다.

도 4는 각종 상업적 공급처로부터의 BNC 샘플의 하소후 얻은 각종 산화니켈 샘플에 의한 수소 소비율을 온도에 대하여 그래프로 도시하며, 여기서 이산화탄소의 발생을 동시에 측정한다. 이들 BNC #3, #4 및 #6 공급처로부터 생성된 니켈은 반응성이 불량하다.

도 5는 각종 상업적 공급처로부터의 BNC 샘플의 하소후 얻은 각종 산화니켈 샘플에 의한 수소 소비율(%)을 온도에 대하여 그래프로 도시하며, 여기서 이산화탄소의 발생을 동시에 측정한다. BNC #1로부터 생성된 니켈의 반응도는 통상적으로 꽤 낮긴 하지만, 이들 BNC #1, #2, #5, #7 및 #8 공급처로부터 생성된 니켈의 반응도는 허용 가능하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 발명의 상세한 설명

[0021] 본원에 기재한 바와 같이, 니켈 금속의 환원 중 스텀의 포함은 놀랍게도, 자유-유동하며 그리고 반응성이 큰 Ni(0) 분말 생성물을 생성한다. Ni(II)를 니켈 금속으로 환원시키는 도중에 일부 스텀이 발생할 수 있기는 하나, 일부 반응기는 Ni(II)를 Ni(0) 금속으로 환원 중에 기체의 최적의 혼합 및 상호작용을 허용하지 않는다. 약 1 내지 약 50 부피%의 스텀의 첨가는, 자유-유동하며 반응성이 큰 Ni(0) 분말 생성물의 생성을 촉진할 수 있다. 대안으로, 당업자는 최적 레벨의 스텀이 현장에서(*in situ*) 존재하는지 그리고 스텀을 포함하는 기체가 최적으로 혼합되어 자유-유동하며 반응성이 큰 Ni(0) 분말 생성물을 생성하도록 하는지의 여부를 평가하기 위하여 환원 조건을 평가할 수 있다. 스텀의 최적 레벨은 환원제 기체의 약 1 부피% 이상 또는 환원제 기체의 약 2 부피% 이상이다. 바람직하게는, 스텀의 레벨은 환원제 기체의 약 5 부피% 이상이거나 또는 환원제 기체의 약 10 부피% 이상이다. 그래서, 스텀은 최적의 레벨이 존재하도록 현장에서 생성되거나 또는 단순히 첨가될 수 있다.

[0022] 본원에는 니켈(II)-함유 조성물로부터 니켈 금속(Ni(0))의 제조 방법이 기재되어 있다. 본원에 기재된 방법에 의하여 생성된 니켈 금속은 인-함유 리간드를 사용한 착물 형성의 경우에서와 같이 반응성이 높게 나타나며, 자유-유동 특성이 우수한 입자상 니켈 금속 조제품을 제공하도록 니켈 금속의 생성 조건을 조절할 수 있다. 균일한 반응 조건이 유지되도록 높은 비율의 온도 이동 및 공기 이동을 허용하는 조건이 이롭다. 이들 니켈 금속 분말은 고온에서 환원제(예, 수소)를 사용한 니켈(II)-함유 조성물의 직접 환원에 의하여 또는, 니켈(II)-함유 조성물의 하소후 고온에서 환원제(예, 수소)를 사용하여 조성물 중의 니켈을 환원시켜 생성될 수 있다. 예를 들면 환원 과정 중에 스텀이 존재할 때, 생성된 니켈 금속은 자유-유동하며, 이는 반응 용기로부터의 생성물의 제거 및 니켈 금속의 추가의 처리를 촉진한다. 그후, 이들 니켈 금속 조제품은 니트릴 용매 중에서 1좌 배위자 또는 2좌 배위자 인 함유 리간드 또는 둘다와 반응시켜 공액 디엔의 모노니트릴로의 히드로시안화를 위한 그리고, 디니트릴, 예컨대 아디포니트릴을 제공하기 위한 불포화 니트릴의 히드로시안화를 위한 균질한 유기-가용성 촉매로서 사용될 수 있는 니켈 착물을 생성할 수 있다.

[0023] 니켈 금속이 생성될 수 있는 적절한 니켈(II)-함유 조성물은 예를 들면 임의의 산화니켈, 염기성 탄산니켈, 탄산니켈, 옥살산니켈, 포름산니켈, 수산화니켈 및 그의 조합물(또한 "제1의 니켈(II)-함유 조성물"로 지칭함)로부터 선택된 것을 포함한다. 기타 가능한 전구체로는 질산니켈, 시안산니켈 및 황산니켈을 들 수 있다. 다수의 니켈(II)-함유 조성물은 잠재적으로 유용하며 그리고, 하소 단계에서 이산화탄소를 발생시키는 것이 특히 유용하다. 니켈(II)-함유 조성물은 실질적인 양의 염기성 탄산니켈, 수산화니켈, 탄산니켈 및/또는 산화니켈을

포함할 수 있다. 본원에서 사용한 바와 같이, 염기성 탄산니켈은 니켈 및 탄산염, 예를 들면 화합물, 예컨대 $\text{Ni}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_4$ 또는 더 단순한 탄산염, 예컨대 NiCO_3 및 그의 수화물 ($\text{NiCO}_3(\text{H}_2\text{O})_4$, $\text{NiCO}_3(\text{H}_2\text{O})_6$ 등)을 비롯한 무기 화합물을 포함한다. 염기성 탄산니켈은 하기로 이루어진 화학식으로 기재할 수 있다:



[0025] (상기 화학식에서, $x=z-y/2$; $y=2z-2x$; $z=1$ 내지 100; 및 $n=0$ 내지 400임).

[0026] 제1의 니켈(II)-함유 조성물은 환원전 하소될 수 있다. 그러한 하소는 산화니켈(II)을 포함하는 "제2의 니켈(II)-함유 조성물"을 생성한다. 하소를 환원과 별도로 실시하는 경우 그러한 공정은 2 단계 공정으로 지칭한다.

[0027] 상기에 나타낸 바와 같이, 니켈(II)-함유 조성물은 또한 환원 과정 중에서 하소될 수 있다. 그래서, 본원에 기재된 방법은 하소 및 환원을 동시에 실시하는 1 단계 공정을 포함한다.

[0028] 하소 및 환원은 임의의 적절한 반응기, 예컨대 유동층, 확대된 고정층, 회전식 소성로 등에서 실시될 수 있다. 바람직하게는, 반응기는 온도가 반응기를 통하여 실질적으로 균일하도록 환원을 위한 균일한 조건을 제공하며, 환원제 및 스텀은 반응기를 통하여 균일하게 분산되며, 니켈(II) 입자는 환원제 및 스텀에 균일하게 노출되도록 환원을 위한 균일한 조건을 제공한다. 회전식 소성로는 상기 균일한 조건 또는 기체로의 니켈의 균일한 노출을 제공하지 못할 수도 있다. 그러나, 유동층 반응기는 통상적으로 그러한 균일한 반응 조건을 제공하며, 또한 환원 기체 및 스텀과 같은 기체에 혼탁된 니켈 입자를 균일하게 노출시킨다. 그래서, 본원에 기재된 방법으로 유동층 반응기를 사용하는 것이 간편할 수 있다.

[0029] 그래서, 예를 들면, 니켈(II)-함유 고체를 함유하는 조성물은 니켈(II)-함유 고체의 총을 통하여 기체가 유동되며 그리고 실질적으로 고체를 지지하는 유동층 반응기에 주입되거나 또는 유동층 반응기내에 배치될 수 있다. 유동중인 공기, 질소 기체, 수소, 임의로 스텀 및 기타 기체는 소정 시간 및 레벨에서 반응기에 투입될 수 있다.

[0030] 0가 니켈 금속을 생성하기 위하여 니켈-함유 조성물 중의 니켈(II)의 환원의 경우, 니켈(II)-함유 고체의 총을 통하여 유동되는 기체는 실질적으로 무-산소 기체 중의 환원제를 함유할 수 있다. 환원제는 니켈(II)을 니켈 금속($\text{Ni}(0)$)으로 환원시킬 수 있는 임의의 기체 또는 입자상 물질일 수 있다. 니켈(II)을 니켈 금속($\text{Ni}(0)$)으로 환원시킬 수 있는 환원제의 예로는 수소, 메탄, 또는 일산화탄소를 들 수 있다. 수소는 간편하며 그리고 저렴한 환원제이다. 그래서, 예를 들면 유동화 기체는 유동화된 니켈(II)-함유 조성물 중의 니켈의 적어도 일부분을 니켈 금속($\text{Ni}(0)$)으로 환원시키기에 충분한 양으로 수소를 함유할 수 있다.

[0031] 본원에서 사용한 바와 같이, 실질적으로 무-산소 기체는 분자 산소 O_2 가 실질적으로 없는 기체를 지칭한다. 사용될 수 있는 실질적으로 무-산소 기체의 예로는 질소, 아르곤 및 네온을 들 수 있다. 산소 제거된 공기는 실질적으로 무-산소 기체의 또다른 예이다. 질소는 실질적으로 무-산소 기체의 간편하고 그리고 저렴한 공급원이다.

[0032] 환원에 사용되는 기체는 또한 자유-유동 니켈 금속 생성물의 생성을 촉진하는 스텀을 함유할 수 있다. 산화니켈을 수소로 환원시킬 때 물이 방출된다. 그래서, 일부 스텀이 현장에서 생성될 수 있다. 그러나, 수소는 $\text{Ni}(\text{II})$ 를 $\text{Ni}(0)$ 금속으로 환원시키는데 사용될 수 있는 유일한 환원제는 아니다. 게다가, 반응기 조건이 니켈로부터 스텀을 스위프시키거나 또는 니켈을 스텀에 최적으로 노출시키지 않으면, 수소를 환원제로서 사용할 때 조차 니켈은 응집될 수 있으며, 처리가 곤란할 수 있다. 그래서, 적절한 조건이 반응성 니켈 금속 생성물을 생성하는데 사용될 때 첨가된 스텀은 필수적이지 않을 수 있으나, 스텀의 첨가는 환원된 니켈 생성물의 응집 또는 덩어리 형성을 방지하여 반응 용기로부터의 생성물의 제거 및 니켈 금속의 추가의 처리를 촉진시킬 것이다.

[0033] 환원 기체 중의 스텀 비율은 약 0.1 내지 80 부피% 또는 약 0.1 내지 70 부피% 또는 약 0.1 내지 50 부피% 또는 약 0.1 내지 30 부피%일 수 있다. 유동화 기체는 약 0.1 내지 20% 부피% 스텀 또는 약 5 내지 약 20% 스텀을 함유할 수 있다. 유용한 자유-유동 니켈 금속 분말을 생성하기 위하여 환원제는 수소보다 단위 부피당 더 많은 전체 스텀을 함유하는 것이 바람직하다. 그래서, 예를 들면, 수소가 약 10 부피%로 환원제로서 사용될 경우, 스텀의 부피%는 약 10.1 부피% 이상이거나 또는 바람직하게는 스텀의 부피%는 약 11% 이상 또는, 더욱 바람직하게는 스텀의 부피%는 약 15 부피% 이상이다. 수소를 약 10 부피%로 환원제로서 사용하고 그리고 모든 수소가 환원 중에 물로 전환될 경우, 현장에서 생성된 스텀의 부피%는 약 10%일 수 있다. 그러한 스텀의 현장내 생성은 수소의 사용 및 특정 공정 조건에 의존하므로, 0.1 부피% 이상의 스텀을 환원제 기체에 첨가하는 것이 바람

직하다. 1 부피% 이상의 스텀을 환원제 기체에 첨가하는 것이 더욱 바람직하며; 5 부피% 이상의 스텀을 환원제 기체에 첨가하거나 또는 10 부피% 이상의 스텀을 환원제 기체에 첨가하는 것이 더 더욱 바람직하다.

[0034] 환원전, 니켈(II)-함유 조성물(예, 제1의 니켈(II)-함유 고체 및/또는 제2의 니켈(II)-함유 고체)을 함유하는 유동층 반응기를 실질적으로 무-산소인 기체로 플러쉬 처리하여 장치로부터 그리고 니켈(II)-함유 고체로부터 분자 산소를 제거할 수 있다. 그후, 고체를 유동화시키고 그리고 실질적으로 지지하는데 환원물 및 실질적으로 무-산소 기체의 혼합물이 사용되도록 유동 기체에 환원제 또는 환원물(예, 수소 기체)을 투입할 수 있다. 환원 단계 중의 반응기 압력은 중요하지 않다. 그래서, 환원은 약 0.1 기압 내지 20 기압 또는 약 0.5 기압 내지 10 기압 또는 약 0.5 기압 내지 2 기압의 압력에서 실시될 수 있다. 환원은 약 1 기압에서 간편하게 실시될 수 있다. 환원 중의 기체 유속은 중요하지 않으며, 환원에 사용된 장치의 유형에 의하여 요구되거나 또는 결정되는 바와 같이 조절될 수 있다.

[0035] 니켈(II)-함유 고체의 일부분을 니켈 금속으로 환원시키기에 충분한 조건은 고온, 환원물(예, 수소 기체)의 양 및 니켈(II)-함유 고체를 실질적으로 환원시켜 니켈 금속(Ni(0))-함유 고체, 즉 니켈 금속(Ni(0))을 포함하는 고체 물질을 형성하기에 충분한 시간을 포함한다.

[0036] 환원 단계는 200°C 내지 600°C, 예를 들면 225°C 내지 500°C 또는 250°C 내지 450°C 또는 300°C 내지 400°C의 온도에서 실시되는 것이 이롭다. 환원은 통상적으로 약 250°C 내지 약 350°C 범위내의 온도를 사용하는 것이 효과적이다. 이들 범위의 하한에서의 온도(예, 200°C)는 더 긴 환원 시간을 필요로 할 수 있다. 고온(예, 600-700°C)에서의 환원은 일부 환경 또는 조건하에서 상기 기재된 니켈-리간드 촉매 촉물을 생성하기 위한 반응도가 낮은 니켈 분말을 생성할 수 있다. 250°C 내지 450°C에서 환원은 수시간 이내에 실시될 수 있으나, 단 충분한 환원물(예, 수소)이 반응기를 통과하여 니켈(II)-함유 고체를 니켈 금속 분말로 실질적으로 전환시켜야만 한다. 예를 들면, 환원은 약 250°C 내지 약 375°C에서 실시될 수 있다. 그러나, 사용 가능한 온도 범위는 200°C 내지 700°C에 속하는 온도 범위를 나타내는 임의의 수치 범위를 포함한다. 수소를 환원물로서 사용할 경우, 수소를 유동화 반응 용기에 투입하는 것은 수소의 농도에 의존하여 예를 들면 약 10°C로부터 약 100°C로의 니켈-함유 고체의 층에서의 온도 상승을 유발할 수 있다. 당업자는 온도, 환원제 농도 등에서의 변동에 맞추어 유동화 반응 용기내의 조건을 용이하게 변형시킬 수 있다.

[0037] 환원 단계는 환원물로서 수소를 사용하여 실시되는 것이 이롭다. 예를 들면, 환원 단계는 화학량론적 과량의 수소를 사용하여 30 분 이상 동안 실시될 수 있다. 니켈(II)-함유 고체 조성물 중의 니켈(II) 1 몰당 수소 1 몰은 환원 단계에 요구되는 수소의 이론적 및 화학량론적 양이다. 그러나, 수소 대 니켈의 화학량론적 비는 니켈의 환원에 사용된 온도 및 시간과 함께 어느 정도까지 변경될 수 있다. 니켈(II)-함유 고체의 Ni(0)로의 완전 전환을 달성하기 위하여, 니켈(II)-함유 고체 중의 니켈의 양에 대하여 화학량론적 동량 또는 초과량의 수소를 사용할 수 있다. 환원 중에 더 낮은 농도의 수소를 사용하면 더 농축된 수소를 사용할 때 발생할 수 있는 고온 스파크를 감소시킬 수 있다. 더 느린 속도에서의 수소 첨가 또는 일시적으로 수소의 양을 다소 제한하도록 하는 것은 반응의 온도 조절을 도울 수 있다. 그래서, 환원 중에 사용된 수소의 양은 반응기내의 환원시킬 니켈(II)의 양, 온도 및 흐름 조건에 의존하여 변경될 수 있다.

[0038] 예를 들면, 화학량론적 과량의 수소는 1.0 몰의 니켈에 대하여 약 1.5 몰의 수소 또는 1.0 몰의 니켈에 대하여 약 2.0 몰의 수소 또는 1.0 몰의 니켈에 대하여 약 3.0 몰의 수소 또는 1.0 몰의 니켈에 대하여 약 4.0 몰의 수소 또는 이를 필수 몰비값 사이에 속하는 몰비일 수 있다. 또는, 니켈에 대한 수소의 몰비는 1.0 몰의 니켈에 대하여 4.0 몰 초과의 수소일 수 있다. 예를 들면, 환원 시간이 1 내지 2 시간인 경우, 니켈에 대하여 2배 이상의 화학량론적 과량의 수소를 사용할 수 있다. 니켈(II)-함유 조성물(예, 제1의 니켈(II)-함유 고체 또는 제2의(II)-니켈 함유 고체) 중의 니켈(II)의 양은 당업자에게 공지된 방법을 사용하여 금속 분석에 의하여 측정될 수 있다. 실질적으로 무-산소 기체에 대하여 유동 기체 중의 수소의 비를 변경시켜 환원 장치로 투입되는 수소의 양을 변경시킬 수 있다.

[0039] 그러므로, 니켈(II)-함유 고체의 적어도 일부분을 니켈 금속으로 환원시키기에 충분한 양 및 조건하에서 수소를 제공한다. 환원에 사용된 유동화 기체 중 수소의 비율은 약 3 내지 95 부피% 또는 약 4 내지 70 부피% 또는 약 5 내지 50 부피% 또는 약 6 내지 40 부피% 또는 약 7 내지 25 부피% 또는 약 8 내지 20 부피% 또는 약 9 내지 15 부피% 또는 약 8 내지 20 부피%일 수 있다. 그러므로, 수소의 사용량은 변경될 수 있다. 환원 중에 사용된 유동화 기체의 나머지는 실질적으로 무-산소 기체 및 임의로 스텀을 포함한다. 바람직하게는, 환원 기체는 스텀을 포함한다.

[0040] 환원 기체 중의 스텀의 비율은 약 1 내지 80 부피% 또는 약 1 내지 60 부피% 또는 약 1 내지 50 부피% 또는 약

2 내지 30 부피% 또는 약 5 내지 20 부피%일 수 있다. 환원 기체에 대하여 효과적인 기체 조성의 일례는 약 20 부피%의 스텀, 약 20 부피%의 수소 및 약 60 부피%의 질소를 포함한다. 환원 기체에 대하여 효과적인 기체 조성물의 또다른 일례는 약 10 부피%의 스텀, 약 10 부피%의 수소 및 약 80 부피%의 질소를 포함한다. 공정 중의 기체 유속은 조절 변수와 다름없으며, 환원에 사용되는 기기의 유형에 의하여 결정될 수 있으며, 당업자의 지식 내에서 선택된다.

[0041] 환원은 일반적으로 약 10 분 내지 약 10 시간 또는 약 0.5 시간 내지 약 8 시간 또는 약 0.5 시간 내지 약 6 시간 또는 약 0.75 시간 내지 약 4 시간 동안 실시된다. 그러한 시간은 니켈(II)-함유 고체를 동시에 하소 및 환원시키기에 충분할 수 있다. 환원(및 임의로 하소)은 약 1 시간 내지 약 5 시간 동안 또는 약 1 시간 내지 약 3 시간 이내에 실시될 수 있다.

[0042] 환원후, 수소의 흐름을 중지시킨다. 유동화 반응기를 실질적으로 무-산소 기체로 플러쉬 처리하여 잔류 수소를 제거할 수 있다. 스텀은 이러한 수소-제거 단계 중에 사용될 수 있다. 니켈 금속(Ni(0))-함유 생성물은 진공 또는 실질적으로 무-산소 기체내에 보관한다. 환원 단계에 의하여 생성된 니켈 금속은 불활성 대기, 예컨대 질소 또는 아르곤 대기하에서 사용할 때까지 보관할 수 있다.

[0043] 생성된 니켈 금속의 양 및 그의 순도는 당업자에게 공지된 방법을 사용하여 금속 분석에 의하여 측정될 수 있다. 유사하게, 본원에 기재된 방법에 사용된 임의의 니켈-함유 조성물 또는 고체 중의 니켈의 양은 당업자에게 공지된 방법을 사용하여 금속 분석에 의하여 측정될 수 있다.

[0044] 제1의 하소 단계는 니켈(II)-함유에 적용한 후, 하소 단계후 적용되는 제2의 환원 단계에 적용할 수 있다.

[0045] 니켈(II)-함유 고체를 하나의 단계에서 니켈 금속(Ni(0))으로 환원시킬 수 있기는 하나, 환원전 니켈-함유 조성물을 하소시키는 것이 유용할 수 있다. 본원에서 사용한 바와 같이, "하소하다" 또는 "하소하는" 또는 "하소"는 휘발성 분획의 열 분해, 상 전이 또는 제거를 야기하기 위하여 니켈(II)-함유 조성물에 적용된 열 처리 공정이다. 하소는 임의의 이용 가능한 하소 절차 또는 장치를 사용하여 실시될 수 있다.

[0046] 일반적으로, 그러한 하소 단계는 니켈 함유 고체를 하소시키는데 충분한 조건을 사용하여 실시된다. 하소는 휘발성 물질을 실질적으로 제거하기에 충분한 조건하에서 실시될 수 있다. 그러한 휘발성 물질로는 이산화탄소, 질산염, 질산, 포름산염, 시안산염, 시안화수소, 황산염, 황산, 물 등을 들 수 있다. 예를 들면, 이산화탄소 또는 이산화탄소와 물은 특히 니켈(II)-함유 조성물이 염기성 탄산니켈인 경우 제거되는 주요 휘발성 물질일 수 있다. 하소는 니켈(II)-함유 고체를 실질적으로 산화니켈(II)(NiO)로 전환시키기에 충분한 조건하에서 실시될 수 있다.

[0047] 하소는 임의의 적절한 반응기, 예컨대 유동층 반응기, 확대된 고정층, 회전식 소성로, 회전식 팬 및 당업자에게 공지된 기기내에서 실시될 수 있다. 니켈(II)-함유 고체의 하소를 유동층 장치내에서 실시하여 이러한 물질을 본원에 기재된 방법에 의하여 동일한 유동층 장치내에서 환원될 수 있도록 하는 것이 간편하다.

[0048] 유동층 반응기내의 조건은 니켈-함유 조성물을 하소시키도록 변형된다. 일반적으로, 하소는 부적절한 니켈-함유 물질을 형성하기 위하여 니켈-함유 염 또는 화합물과 반응하지 않는 임의의 기체 또는 대기 중에서 실시될 수 있다. 하소 단계를 위한 적절한 간편한 기체는 공기 및 질소를 포함하며; 기타는 아르곤 및 헬륨을 포함할 수 있다. 기체 또는 대기는 또한 산소를 함유할 수 있다. 그러므로, 공기는 다수의 하소 절차 중에서 간편하게 사용된다. 그래서, 조성물내의 니켈-함유 고체, 염 및 화합물을 하소시키기에 충분한 조건은 산소를 함유하는 유동 기체(예, 공기)를 포함한다. 스텀(기체상 물 또는 수증기)은 선택사항으로서 하소 단계 중에 존재할 수 있다.

[0049] 니켈(II)-함유 조성물의 하소에 유용한 온도는 약 200°C 내지 600°C 범위내의 것을 포함한다. 200°C 미만에서 하소는 불완전할 수 있으며, 미반응 니켈 전구체가 생성물 중에 잔존할 수 있다. 600°C 초과에서는 산화니켈의 파이의 붕괴 또는 소결이 일부 조건하에서 발생될 수 있으므로, 니켈 분말 생성물의 반응도를 감소시킬 수 있다. 최적의 하소를 위한 시간은 온도와 역의 관계로 변경되며; 저온(예, 250°C)을 사용할 경우, 하소는 더 긴 시간 동안(예, 18-20 시간까지) 실시될 수 있다. 그러나, 하소를 약 300°C 내지 600°C의 온도에서 실시할 경우, 하소에 더 짧은 시간, 예를 들면 약 10 분 내지 약 6 시간 또는 약 10 분 내지 4 시간이 효과적이다. 하소 단계를 위한 시간은 600°C에서 수십초 내지 200°C에서 수시간 범위내일 수 있다. 일반적으로, 니켈(II)-함유 조성물의 하소는 약 300°C 내지 600°C의 온도 사용시 약 30 분 내지 2 시간 이내에 완료된다. 특히 바람직한 하소 온도는 약 300°C 내지 약 400°C이다. 300°C 내지 400°C의 온도에서 하소는 약 1 시간 이내에 실질적으로 완료된다.

- [0050] 니켈(II)-함유 조성물로부터 이산화탄소의 방출을 관찰하고 및/또는 조성물내의 니켈(II)-함유 염 및 화합물의 산화니켈(및/또는 수산화니켈)로의 전환을 관찰하여 효과적인 하소를 모니터 및 검출할 수 있다.
- [0051] 하소를 완료한 후, 산소-함유 기체의 흐름을 중지시키고, 장치를 비-산소-함유 또는 불활성 기체로 플러쉬 처리할 수 있다. 이러한 목적을 위하여 질소가 유용하나, 기타 비-산소-함유 또는 불활성 기체(예, 아르곤 또는 네온)를 또한 사용할 수 있다. 산소가 유동층 장치의 반응기층으로부터 실질적으로 제거될 때까지 비-산소 함유 또는 불활성 기체의 흐름을 지속한다. 그후, 하소 생성물 중의 니켈의 환원을 실시할 수 있다.
- [0052] 니켈(II)-함유 전구체 조성물의 니켈 금속(Ni(0)) 분말로의 하소 및 환원 단계를 실시하는데 유동층 반응기를 사용할 수 있다. 본 출원인은 우선 니켈 함유 전구체를 유동층 반응기에 주입하는 것을 고려한다. 임의의 이 용 가능한 유동층 반응기를 사용할 수 있다.
- [0053] 유동층 반응기의 일례는 도 1에 의하여 개략적으로 도시한다. 도 1에서, 반응기(10)는 니켈 함유 고체(160)를 혼탁, 하소 및 환원시키는데 사용될 수 있다. 가열 맨틀(20)은 반응기(10)에 대하여 실질적으로 동심축상에 배치된다. 니켈(II)-함유 고체(160)는 유동층 주입 수단(100), 예를 들면, 중력 공급 또는 회전식 공급기에 의하여 반응기(10)에 제공된다. 유동 기체는 기체 혼합기(200)에 의하여 반응기(10)에 공급된다. 기체 혼합기는 당업계에서 사용되는 기체 예열, 흐름 제어 및 측정 수단을 혼입할 수 있다. 유동 기체는 투입 포트(30, 40, 60 및 80) 각각을 통하여 기체 혼합기(200)와 유체 연통되는 매니폴드를 경유하여 공급되는 공기, 산소 제거된 공기(예, 질소), 수소 및 스텀을 포함할 수 있다. 유동 기체는 반응기(10)를 통과하고, 천공된 기체 분배기(120)에 의하여 분배된다. 유동 기체는 기체 혼합기(200)내에서 예열되고, 기체가 가열 맨틀(20)의 일부분을 통과함에 따라 추가로 반응기(10)내에서 요구되는 온도가 될 수 있다. 가열된 유동 기체는 반응기(10)내의 니켈(II)-함유 고체(160)를 지지한다. 필터 수단(140)은 유동 기체가 반응기(10)에서 배출되고, 유동 기체로부터 미세 고체를 제거하도록 변형된 미세 고체 분리기(300)를 통과함에 따라 유동 기체의 통과를 허용한다. 유동 기체는 환원 기체의 가열 및 임의의 재주입을 위하여 기체 재순환기(500)를 통하여 기체 혼합기(200)로 다시 재순환될 수 있다. 기체 분배 수단(120)내에서 중앙에 배치된 포트에 의하여 생성물을 회수할 수 있다. 이러한 포트는 생성물 수집 수단(400)과 실질적으로 유체 연통된다.
- [0054] 예를 들면, 폐쇄된 반응기에는 유동중인 공기가 제공되며, 온도는 소정의 하소 온도, 예를 들면 약 200°C 내지 700°C로 승온된다. 300°C 이상의 하소 온도에서, 공기는 약 1 시간 동안 반응기를 통과하여 니켈(II)-함유 조성물은 실질적으로 산화니켈로 전환된다. 하소 단계 후, 실질적으로 모든 산소를 제거하기에 충분한 시간 동안 질소 대기로 반응기를 페징시킨다. 수소의 투입시, 약 10°C의 적접적인 승온이 반응기내의 산화니켈의 충내에서 측정된다. 유효 기체 농도는 20% 스텀, 20% 수소, 60% 질소이며, 모두 부피를 기준으로 한 측정치이다. 충의 고온에서 관찰된 시간은 산화니켈을 니켈 금속으로 환원시키는 화학량론적 양의 수소를 첨가할 것이 요구되는 시간에 해당할 수 있다. 반응기내의 니켈 금속 분말을 실질적으로 산소가 없는 대기중에서 냉각시키며, 이는 강자성을 나타낸다.
- [0055] 반응기가 배취 사이에서 냉각되지 않도록 순차적 방식으로 니켈 금속의 일련의 배취를 제조하는 것이 이로울 수 있다. 그러한 제조 실시는 효율적이며, 배취 사이에서 반응기를 재가열하는데 필요한 에너지를 절감한다. 그래서, 니켈 금속의 다수의 배취는 연속적으로 제조할 수 있다. 예를 들면, 니켈 금속의 배취 약 10 또는 20개 이하를 동시에 생성할 수 있다. 일반적으로 니켈 금속의 배취 2개 이상을 동시에 생성하는 것이 바람직하다. 니켈 금속의 배취 약 2 내지 약 6개를 동시에 생성하는 것이 더욱 바람직하다. 예를 들면, 니켈 금속의 배취 약 3개를 동시에 생성하는 것이 간편하다.
- [0056] 염기성 탄산니켈(BNC)은 그 자체로서 사용될 수 있거나 또는 니켈 금속을 생성하기 위하여 처리되는 니켈(II)-함유 조성물 중에 포함될 수 있다. 염기성 탄산니켈은 상업적으로 입수 가능하다. 예를 들면, 염기성 탄산니켈은 이들 물질의 미국내 배급업자인 맷켐 코포레이션(MetChem Corporation)으로부터 입수할 수 있다. 판매사에 따르면, 제공되는 염기성 탄산니켈은 니켈, 암모니아, 탄산암모늄 및 물을 포함하는 수용액으로부터 염기성 탄산니켈을 침전시켜 생성된다. 판매사에 따르면, 염기성 탄산니켈은 니켈 및 염기성 탄산니켈을 포함하는 광석으로부터 생산되며, 이러한 물질은 알루미늄, 칼슘, 코발트, 구리, 철, 마그네슘, 망간, 나트륨, 황 및 아연으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 원소를 더 포함할 수 있다. 하나의 샘플은 하기 표 1에 제시된 화학 분석을 갖는다.

[0057]

<표 1>

맷캡의 염기성 탄산니켈 분말의 분석

니켈 47 중량%			
코발트 65 ppm	구리 20 ppm	철 55 ppm	아연 12 ppm
마그네슘 60 ppm	칼슘 60 ppm	나트륨 60 ppm	황 175 ppm

[0058]

[0059]

염기성 탄산니켈을 상업적 공급처로부터 입수하는 것보다는 이를 제조하는 것이 바람직할 수 있다. 예를 들면, 본원에서 예시한 바와 같이, 각종 상업적 공급처의 염기성 탄산니켈은 유동화 성질이 상이할 수 있으며, 상이한 하소 및/또는 환원 조건을 요구할 수 있다. 게다가, 불순물을 배제시킬 수 있으며, 선택된 환원제 및 제조 조건을 사용하여 염기성 탄산니켈의 제조에 의하여 염기성 탄산니켈의 조성을 제어할 수 있다.

[0060]

그러므로, 적절한 염기성 탄산니켈은 니켈(II), 탄산염 음이온 및 물을 포함하는 수용액으로부터 염기성 탄산니켈(II)을 침전시켜 생성될 수 있다. 예를 들면, 염기성 탄산니켈은 (1) 니켈(II), 암모니아, 탄산암모늄 및 물을 포함하는 수용액; (2) 니켈(II), 탄산염 음이온 및 물을 포함하는 수용액; 및 (3) 니켈(II), 중탄산염 음이온 및 물을 포함하는 수용액으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 수용액으로부터 침전시켜 생성될 수 있다.

[0061]

염기성 탄산니켈 조성물은 침전 반응기내에서 침전물 용액을 니켈 용액에 첨가하여 반응 혼합물을 형성하고; 및 니켈 조성물을 반응 혼합물로부터 침전시켜 생성될 수 있으며, 여기서 니켈 용액은 니켈(II) 이온 및 물을 포함한다. 침전물 용액은 (a) 중탄산 이온 및 물, (b) 탄산 이온 및 물 및 (c) 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 침전물 용액을 첨가한 후 반응 혼합물 중의 중탄산 이온 대 니켈 이온의 몰비는 약 0.5:1 내지 약 1.6:1, 약 0.5:1 내지 약 1.2:1, 약 1.0:0 내지 약 1.9:1, 약 1.2:1 내지 약 1.9:1, 약 0.8:1 내지 약 1.4:1, 약 1.0:1 내지 약 1.8:1, 약 1.0:1 내지 약 1.6:1, 약 1.0:1 내지 약 1.4:1, 약 0.8:1 내지 약 1.4:1 및 약 0.8:1 내지 약 1.2:1을 비롯한 0.1:1 내지 2:1 범위내일 수 있다. 니켈 용액의 첨가후 반응 혼합물 중의 탄산 이온 대 니켈 이온의 몰비는 약 0:1 내지 약 1.4:1, 약 1.0:0 내지 약 1.2:1, 약 0.8:1 내지 약 1.4:1, 약 1.0:1 내지 약 1.6:1, 약 1.0:1 내지 약 1.6:1, 약 1.0:1 내지 약 1.4:1, 약 0.8:1 내지 약 1.4:1 및 약 0.8:1 내지 약 1.2:1을 비롯한 0:1 내지 1.6:1 범위내일 수 있다. 중탄산염 및 탄산염의 혼합물도 또한 침전물 용액에 사용할 수 있다. 염기성 탄산니켈의 제조 및 사용에 대한 추가의 정보는 2010년 12월 15일자로 출원되고 그리고 WO2011/075496로 공개된 PCT/US2010/060388 및, 또한 2010년 12월 15일자로 출원되고 그리고 WO2011/075494로 공개된 PCT/US2010/060381에서 찾아볼 수 있으며, 이들 문현은 모두 그 전문이 본원에 참고로 포함된다.

[0062]

침전 반응기는 임의의 적절한 수용 용기, 예컨대 탱크 또는 파이프일 수 있다. 반응 혼합물은 또한 염기성 탄산니켈의 침전 이전에 및/또는 침전 도중에 진탕시킬 수 있다. 예를 들면, 진탕은 기계적 교반, 펌프 순환 루프, 유통 정적 혼합물 또는 초음파에 의하여 실시될 수 있다. 염기성 탄산니켈은 약 20°C 내지 약 90°C, 약 20°C 내지 약 70°C, 약 20°C 내지 약 50°C, 약 50°C 내지 약 90°C, 약 60°C 내지 약 80°C 및 약 65°C 내지 약 75°C를 비롯한 약 0°C 내지 약 90°C의 온도 범위내에서 침전될 수 있다. 게다가, 염기성 탄산니켈은 첨가된 이산화탄소의 존재하에서 반응 혼합물로부터 침전될 수 있다. 예를 들면, 이산화탄소를 침전 반응기에 첨가할 수 있으며, 니켈 용액에 첨가할 수 있으며, 침전물 용액에 첨가할 수 있으며, 반응 혼합물에 혼합할 수 있으며, 그의 임의의 조합이 가능하다. 또한, 침전물 용액은 약 30 분 내지 약 60 분에 걸쳐 공급할 수 있으며, 반-연속식 또는 연속 방식으로 실시될 수 있다. 추가로, 침전물 용액은 침전 반응기내에서 반-연속식 또는 연속식 방식으로, 예를 들면 점진적인 첨가에 의하여 니켈 용액에 첨가될 수 있다.

[0063]

반응 혼합물은 또한 반응 혼합물을 약 50°C 내지 약 90°C에서 약 10 분 내지 약 24 시간 동안 가열하여 침전물 용액을 니켈 용액과 접촉시킨 후 숙성시킬 수 있다. 기타 적절한 온도 범위는 약 60°C 내지 약 80°C 및 약 65°C 내지 약 75°C를 포함한다. 기타 적절한 시간은 약 0.5 시간 내지 약 14 시간, 약 1 시간 내지 약 10 시간, 약 1 시간 내지 약 6 시간 및 약 1 시간 내지 약 2 시간을 비롯한 약 0.5 시간 내지 약 20 시간 범위내일 수 있다.

[0064]

염기성 탄산니켈의 제조 방법은 침전 단계후 침전된 염기성 탄산니켈을 물로 세정하고; 및 침전된 염기성 탄산니켈을 부분 건조시키는 것을 추가로 포함할 수 있다. 예를 들면, 반응 혼합물로부터 침전된 염기성 탄산니켈을 여과 또는 기울려 따르기에 의하여 반응 혼합물로부터 분리할 수 있으며, 생성된 침전된 염기성 탄산니켈은 여과 또는 기울려 따르기에 의하여 물로 세정할 수 있으며, 생성된 침전된 염기성 탄산니켈은 60°C 내지 100°C에서 물 증발에 의하여 건조될 수 있다. 건조는 상압하에서 또는 진공하에서 질소 등의 불활성 기체의 존재하

에서 실시될 수 있다.

[0065] 니켈(II) 이온 및 물을 포함하는 니켈 용액은 니켈(II) 염을 물에 용해시켜 생성될 수 있다. 니켈 염은 물에 가용성인 임의의 염, 예를 들면 NiCl_2 , NiSO_4 및 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 일 수 있다. 중탄산 이온을 포함하는 침전물 용액은 중탄산염, 예를 들면, NaHCO_3 및 NH_4HCO_3 를 물에 용해시켜 생성될 수 있거나 또는 침전물 용액은 CO_2 및 알칼리 금속 수산화물 또는 암모니아를 물에 용해시켜 현장에서 생성할 수 있다. 마찬가지로, 탄산 이온을 포함하는 침전물 용액은 탄산염, 예를 들면 Na_2CO_3 를 용해시켜 생성될 수 있거나 또는 이용 가능한 방법에 의하여 CO_2 및 알칼리 금속 수산화물을 물에 용해시켜 현장에서 생성된다. 니켈 염의 음이온 및 중탄산염 또는 탄산염의 양이 은은 반응 혼합물로부터 양이온 및 음이온 모두를 포함하는 침전으로부터 생성된 염(예를 들면 NaCl)이 반응 혼합물의 물에 가용성이 되도록 선택될 수 있다. 그러한 선택은 염 생성물을 침전된 니켈 조성물로부터 분리하는 방법을 제공한다.

[0066] 그러므로, 예측 가능하며 그리고 실질적으로 균일한 유동화, 하소 및 환원 성질을 갖는 매우 순수한 염기성 탄산니켈을 생성할 수 있다. 이와 같은 매우 순수한 염기성 탄산니켈은 쉽게 환원되어 실질적으로 순수한 니켈 조제품을 생성한다. 니켈 조제품은 0가 니켈($\text{Ni}(0)$)인 것이 바람직하다. 염기성 탄산니켈은 기타 금속이 실질적으로 없을 수 있으며(예, 알루미늄, 아연, 텉스텐 및/또는 철 없음) 그리고 탄산염, 산소 및/또는 수산화물을 제외한 음이온이 없을 수 있다. 니켈 조제품은 관련 이온 없이 또는 실질적으로 없거나(예, 음이온 없이) 또는 기타 금속 없이 또는 실질적으로 없이(예, 알루미늄, 텉스텐 및/또는 철 없이) 분리될 수 있다. 니켈 조제품은 또한 탄소-함유, 규소-함유 및/또는 질소-함유 부분 및/또는 화합물이 실질적으로 없을 수 있다.

[0067] 니켈(예, 염기성 탄산니켈, 탄산니켈, 중탄산니켈, 옥살산니켈, 포름산니켈, 스쿠아르산니켈, 산화니켈 및 수산화니켈)을 제조하기 위한 염기성 탄산니켈 및 기타 니켈 공급원은 나트륨, 칼슘, 칼륨 및/또는 기타 알칼리 금속 및/또는 알칼리 토금속이 실질적으로 없을 수 있다. 예를 들면, 염기성 탄산니켈 및/또는 니켈 조제품은 10% 미만의 불순물 또는 7% 미만의 불순물 또는 5% 미만의 불순물 또는 4% 미만의 불순물 또는 3% 미만의 불순물 또는 2% 미만의 불순물을 가질 수 있다. 일반적으로, 1% 미만의 불순물 또는 0.7% 미만의 불순물 또는 0.6% 미만의 불순물 또는 0.5% 미만의 불순물 또는 0.4% 미만의 불순물 또는 0.3% 미만의 불순물 또는 0.2% 미만의 불순물 또는 0.1% 미만의 불순물 또는 0.07% 미만의 불순물 또는 0.05% 미만의 불순물 또는 0.03% 미만의 불순물 또는 0.01% 미만의 불순물과 같은 더 작은 비율의 불순물이 바람직하다.

[0068] 그러한 니켈 조제품은 인-함유 리간드, 예를 들면 본원에 개시된 임의의 것과 조합될 수 있다. 적절한 인 함유 리간드와 접촉시 본원에 기재된 니켈 금속 분말의 제조는 히드로시안화 화학에 사용하기에 효과적인 오르가노인계 니켈 촉매를 제공한다. 자유-유동 니켈 금속 분말 생성물을 생성하는데 스팀이 유용하다. 본원에 기재된 방법에 의하여 생성된 자유 유동중인 니켈 금속($\text{Ni}(0)$) 분말은 적절한 인 함유 리간드를 함유하는 촉매를 제조하는데 있어서 반응성을 가지며 그리고 유용하다.

[0069] 본원에 기재한 바와 같이 생성된 니켈 금속 분말은 시안화수소와 1,3-부타디엔의 균질한 촉매 반응에서와 같이 히드로시안화 화학에 유용한 오르가노인 니켈 촉매를 생성하는데 사용될 수 있다. 예를 들면, 오르가노인 니켈 촉매를 제공하는 방법은 오르가노니트릴 용매 중에서 임의로 루이스 산의 존재하에서 (예, 본원에 기재한 바와 같이 생성된) 니켈 금속 분말을 인 함유 리간드와 접촉시키는 것을 포함할 수 있다. 인 함유 리간드는 1좌 배위자, 예를 들면 트리-톨릴포스파이트 또는 2좌 배위자 리간드일 수 있다. 1좌 배위자 리간드는 오르가노포스파이트 니켈 착물의 형성을 촉매화하기 위하여 촉매, 예컨대 디-톨릴-클로로-포스파이트를 필요로 할 수 있다. 2좌 배위자 리간드는 오르가노포스파이트 니켈 착물의 효과적인 형성을 위하여 루이스산, 예를 들면 염화아연의 첨가를 필요로 할 수 있다. 그래서, 예를 들면 니켈 분말은 리간드, 예컨대 오르가노니트릴 용매 또는 기타 유기 용매 중에 용해된 리간드를 루이스산, 예컨대 염화아연과 접촉시킬 수 있다. 용액은 진탕된 슬러리 반응기 내에서 약 5°C 내지 약 60°C 내지 120°C에서 혼합할 수 있다. 그리하여 생성된 니켈 착물은 효과적인 히드로시안화 촉매이다.

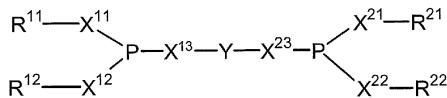
[0070] 인-함유 리간드는 2좌 배위자 포스파이트, 2좌 배위자 포스포나이트, 2좌 배위자 포스피나이트, 2좌 배위자 포스핀 및 혼합된 2좌 배위자 리간드로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으며, 혼합된 2좌 배위자 리간드는 포스파이트-포스포나이트, 포스파이트-포스피나이트, 포스파이트-포스핀, 포스포나이트-포스피나이트, 포스포나이트-포스핀 및 포스피나이트-포스핀으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0071] 인-함유 리간드는 착물로서 니켈이 화학 결합되며, 여기서 니켈은 0가 니켈을 포함한다. 상기 착물에 결합되지 않은 일부 레벨의 유리 인-함유 리간드, 예컨대 1좌 배위자 또는 다좌 배위자 리간드, 예를 들면 2좌 배위자 또

는 3좌 배위자 리간드가 존재할 수 있다. 용어 "2좌 배위자"는 리간드가 리간드 분자당 2개의 인 원자를 함유하며, 리간드의 인 원자 둘다는 단일 금속 원자에 결합된 것을 의미한다. 용어 "3좌 배위자"는 리간드가 리간드 분자당 3개의 인 원자를 함유하며, 리간드의 3개의 인 원자는 단일 금속(예, 니켈) 원자에 결합된 것을 의미한다. 인-함유 리간드는 단일 화합물 또는 화합물의 혼합물일 수 있다. 인-함유 리간드는 포스파이트, 포스포나이트, 포스피나이트, 포스핀 및 혼합된 P-함유 리간드 또는 그러한 성분들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0072] 사용 가능한 2좌 배위자 인-함유 리간드의 예로는 하기 화학식 I로 나타낼 수 있다:

[0073] <화학식 I>



[0074]

[0075] (상기 화학식에서,

[0076] X^{11} , X^{12} , X^{13} , X^{21} , X^{22} , X^{23} 은 독립적으로 산소 또는 단일 결합을 나타내며; R^{11} , R^{12} 는 독립적으로 동일하거나 또는 상이하며, 단일 또는 가교된 유기 라디칼을 나타내며;

[0077] R^{21} , R^{22} 는 독립적으로 동일하거나 또는 상이하며, 단일 또는 가교된 유기 라디칼을 나타내며;

[0078] Y는 가교된 기를 나타냄).

[0079] 화학식 I은 각각 나타낸 화학식을 갖는 단일 화합물 또는 상이한 화합물의 혼합물을 나타낼 수 있는 것으로 이해하여야 한다.

[0080] 1좌 배위자 인-함유 리간드는 1좌 배위자 포스파이트, 1좌 배위자 포스포나이트, 1좌 배위자 포스피나이트 및 1좌 배위자 포스핀으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0081] 루이스산은 무기 화합물, 유기 화합물 및 오르가노금속 화합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 예를 들면, 루이스산은 스칸듐, 티탄, 바나듐, 크롬, 망간, 철, 코발트, 구리, 아연, 붕소, 알루미늄, 이트륨, 지르코늄, 니오븀, 몰리브덴, 카드뮴, 레늄, 란탄, 유로퓸, 이테르븀, 탄탈륨, 사마륨 및 주석으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 화학 원소를 포함할 수 있다. 루이스산은 예를 들면 염화아연, 염화제1철 또는, 염화아연, 염화제1철의 조합물 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 예를 들면, 루이스산은 염화아연일 수 있다.

[0082] 오르가노니트릴은 펜텐니트릴일 수 있으며, 2-펜텐니트릴, 3-펜텐니트릴, 4-펜텐니트릴, 2-메틸-3-부텐니트릴 및 2-메틸-2-부텐니트릴로 이루어진 군의 하나 이상의 성분으로부터 선택된다. 그러한 오르가노니트릴은 촉매의 생성시 용매로서 사용될 수 있다(촉매는 니켈 금속 및 인 함유 리간드 사이의 착물이다).

[0083] 상기 상세한 설명이 예시를 위한 다수의 구체예를 포함하고 있기는 하나, 당업자는 하기 상세한 설명에 대한 다수의 변형예 및 수정예가 본 발명의 범주내에 포함된다는 것을 이해할 것이다.

[0084] 본 개시내용의 구체예가 반대의 의미로 명시하지 않는다면 당업계에 포함되는 화학의 기법 등을 사용한다. 그러한 기법은 문헌에 명백하게 기재되어 있다. 반대의 의미로 정의되지 않는다면, 본원에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어는 본 개시내용이 속하는 분야에서의 숙련자 중 하나가 통상적으로 이해하는 바와 동일한 의미를 갖는다. 본원에 기재된 바와 유사하거나 또는 등가인 임의의 방법 및 물질을 본 개시내용의 실시 또는 시험에 사용될 수 있기는 하나, 이제 바람직한 방법 및 물질을 기재한다.

[0085] 반대의 의미로 명시하지 않는다면, 부는 중량부이며, 농도(%)는 부피%(또는 종종 중량%, "wt%")이며, 온도는 °C 단위이고, 압력은 기압 단위이다. 인치 제곱 게이지당 파운드로 보고한 압력(psig)은 1 기압의 압력(인치 제곱 당 14.7 파운드)을 포함한다. 1 기압은 절대 인치 제곱당 14.7 파운드에 해당하거나 또는 인치 제곱 게이지당 0 파운드이다. 표준 온도 및 압력은 25°C 및 1 기압으로 정의한다.

[0086] 본원에서, 용어 하소 또는 하소하다는 당업자가 이해하고 있는 의미와 같이 사용된다. 즉, 열 처리는 분해, 상 또는 구조의 변화 및 휘발성 성분의 발생을 궁극적으로 유발하는 실질적으로 고체인 상 물질에 적용된다.

[0087] 하기 실시예는 본 발명 및 그의 사용 가능성을 예시한다. 여러가지 상세한 설명 및 특징은 본 발명의 범주 및

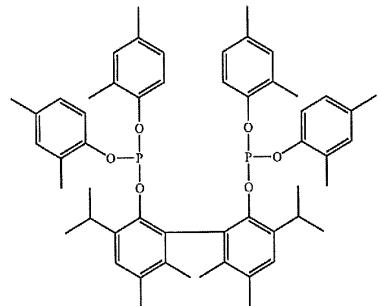
정신으로부터 벗어남이 없이 각종 뚜렷한 면에서 변경이 가능하다. 따라서, 실시예는 본래 예시를 위한 것이며 비제한적인 것으로 간주되어야 한다.

[0088] 본 실시예는 당업자에게 본원에 개시되고 그리고 청구된 방법의 실시 및 조성물 및 화합물의 사용 방법의 완전한 개시내용 및 설명을 제공하는 것에 관하여 기재할 것이다. 수치(예, 양, 온도 등)에 관한 정확도를 보장하고자 시도하였으나, 일부 오차 및 편차는 고려되어야만 한다.

[0089] 실시예

[0090] 하기 실시예에서, 2좌 배위자 포스파이트 리간드인 리간드 A는 각종 니켈 조제품에 의한 리간드 착물 형성을 평가하기 위하여 분석에 사용된다.

[0091] 리간드 A는 당업계에 공지된 임의의 적절한 합성 수단에 의하여 생성될 수 있다. 예를 들면, 3,3'-디이소프로필-5,5',6,6'-테트라메틸-2,2'-비페놀은 4-메틸티몰이 구리 클로로히드록시드-TMEDA(TMEDA는 N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민임) 및 공기의 존재하에서 치환된 비페놀로 산화성 커플링 처리될 수 있는 미국 특허 출원 공개 제2003/0100802호에 개시된 절차에 의하여 생성된다. 2,4-크실레놀의 포스포로클로리다이트인 $[(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}]_2\text{PCl}$ 은 미국 특허 출원 공개 제2004/0106815에 개시된 절차에 의하여 생성될 수 있다. 절차는 온도 조절된 조건하에서 적절한 용매에 용해된 PCl_3 로 조절된 방식으로 별도로 그리고 동시에 첨가되는 무수 트리에틸아민 및 2,4-크실레놀로부터의 포스포로클로리다이트의 선택적 형성을 제공한다. 이러한 목적하는 리간드 A를 형성하기 위한 포스포로클로리다이트와 3,3'-디이소프로필-5,5',6,6'-테트라메틸-2,2'-비페놀의 반응은 예를 들면 미국 특허 제6,069,267호에 개시된 방법에 의하여 실시될 수 있다. 유기 염기의 존재하에서 3,3'-디이소프로필-5,5',6,6'-테트라메틸-2,2'-비페놀과 접촉시 포스포로클로리다이트는 리간드 A를 제공한다. 이러한 리간드는 예를 들면 미국 특허 제6,069,267호에 기재된 바와 같이 당업계에 공지된 기법에 의하여 분리된다. 리간드 A는 화학식 I(상동)의 화합물의 일례이다:



[0092] 리간드 A

[0093] 추가의 2좌 배위자 리간드, 리간드 착물 및, 그러한 리간드와 착물의 제조 방법은 본원에 그 전문이 참고로 포함되는 미국 특허 제6,171,996호에 개시되어 있다.

[0094] 하기 실시예에서, 니켈 금속 샘플의 반응성은 활성으로서 나타낸다. 그러한 활성은 표준 반응도에 대하여 니켈 금속 샘플의 반응도의 척도로서 나타낼 수 있다. 그러나, 더 높은 활성은 가용성 니켈-리간드 착물을 형성하기 위한 더 빠른 반응 속도를 나타낸다.

[0095] 염기성 탄산니켈(BNC)은 고온에서 수소를 사용하여 니켈 금속으로 직접 전환시킬 수 있으며, 이는 하기에서 1 단계 공정으로 지칭한다. 대안으로, 제1의 하소 단계는 산화니켈(NiO)의 형성과 함께 고온에서 BNC로 적용된다. 고온에서 수소를 사용한 환원을 포함하는 제2의 단계는 니켈 금속을 제공한다. 이하, 하소에 이어서 환원은 2 단계 공정으로 지칭한다. 이를 방법 모두는 반응성 니켈 금속을 제공할 수 있다.

[0096] 하기 실시예 모두에서, 하소는 하소 대기로서 공기를 사용한 머플 퍼니스내에서 실시한다. 환원은 모두 전기 가열된 튜브형 유동층 반응기내에서 환원 기체로서 유동중인 수소를 사용하여 실시된다.

[0097] 실시예 1 내지 25에서 사용한 염기성 탄산니켈(BNC)은 독일 데-58135 하겐, 임 에네페탈 19-21에 소재하는 쾤니 히스봐르터 운트 에벨, 케미쉐 파브릭 게엠베하(Koenigswarter & Ebell, Chemische Fabrik GmbH)로부터 입수한다.

[0098] 니켈 조제물이 인-함유 리간드와 착물을 형성하는 능력을 평가하기 위하여, 절차는 일반적으로 하기와 같다: 반응기 병은 3-펜텐니트릴(3PN) 용매 중의 5 중량% 리간드 A 용액 80 g, 니켈 금속(Ni(0)) 3.2 g 및 무수 ZnCl_2

0.5 g을 주입한다. 반응 혼합물을 병내에서 60°C로 가열한 후, 여과한 액체 샘플을 시간에 대하여 배출하고, 가용성 니켈 농도에 대하여 평가하였다. 니켈의 활성은 화학 분석에 의하여 가용성 니켈 착물의 농도를 시간에 대하여 측정하여 구한다.

[0099] 촉매-조제품 분석에서 Ni 용해에 대한 실험 속도식을 사용하여 니켈 활성(하기 반응에서 리간드 A와의 가용성 촉매 착물이 되는 능력)을 나타내는 수치를 제공한다:

[0100] $\text{Ni} + \text{리간드 A(A)} + \text{ZnCl}_2(\text{B}) + 3\text{PN} \leftrightarrow \text{촉매(C)}$

[0101] 하기 수학식은 니켈-리간드 A 촉매 형성 속도를 기재한다:

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

[0103] (상기 수학식에서,

[0104] a는 니켈의 활성이고,

[0105] w_{Ni} 는 니켈의 중량 부하(니켈의 중량/용액의 중량)이고,

[0106] k' 는 아레니우스(Arrhenius) 속도 상수 $[(\text{mmol Ni/l})^{0.5} / \text{hr}] = 1.539 \times 10^{10} \exp[-6832.1/T(\text{K})]$ 이고,

[0107] C_A 는 리간드 A의 농도(mmol/l)이고,

[0108] C_{A0} 는 리간드 A의 초기 농도(mmol/l)이고,

[0109] C_B 는 ZnCl_2 의 농도(mmol/l)이고,

[0110] a' 는 리간드 A에 대한 반응 차수, 0이고,

[0111] b는 ZnCl_2 에 대한 반응 차수, 0.5이고,

[0112] K_{eq} 는 화학 반응에 대한 평형 상수 $[\text{l/mmol}] = \exp[11555/T(\text{K}) - 35.231]$ 이고,

[0113] T는 켈빈 단위의 온도임).

[0114] 3-펜텐니트릴 용해의 속도에 대한 그의 반응 차수가 0인 것으로 간주하도록 3-펜텐니트릴은 과량인 것으로 가정한다. 니켈 부하의 반응 차수는 1인 것으로 간주한다.

[0115] 반응 상수 k' 는 400°C에서 순수한 수소하에서 니켈로 환원된 표준 맷캡 BNC에 대하여 정의된다. 그러나, 성질이 상이할 수 있는 니켈의 기타 공급원을 설명하기 위하여, 니켈 용해의 활성을 지칭하는 요인을 적용한다. '활성' 수치는 용해 속도가 980 ppm Ni/시인 경우 400°C에서 니켈로 환원되고, 80°C에서 0.8의 ZnCl_2 /리간드 A 몰비 및 4 중량% 니켈 부하로 촉매-조제품 용액 중에 용해된 맷캡 BNC의 특정 조건에 대하여 1인 것으로 선택되었다. 원칙적으로, 활성이 더 크면 본질적으로 제시된 니켈에 대하여 특이적인 속도 상수가 더 크다. 각 유형의 니켈에 대한 속도 상수를 별도로 측정하는 것을 피하기 위하여, 이러한 사안에 관하여 활성 용어를 정의한다.

[0116] 재결정화된 리간드 A를 분석에 사용할 경우 측정된 니켈 활성은 추출된(예, 재순환된) 리간드 A 조제품을 사용하는 경우보다 더 높다는 점에 유의한다. 활성에서의 차이는 약 2배이다.

[0117] 실시예 1 내지 4

[0118] 일련의 실험에서, BNC는 0.5 l/min에서 200°C 내지 500°C의 온도에서 유동중인 수소 중에서 직접 환원시킨다. 200°C에서의 환원 공정은 6 시간 동안 실시한다. 모든 기타 온도에서, 2 시간의 환원 시간을 사용한다. 니켈 금속 샘플의 활성은 하기와 같다.

실시예	1	2	3	4
온도(°C)	200	300	400	500
활성	5.1	6.4	4.3	2.5

[0119]

[0120] 결과는 최대 활성이 300°C에서 BNC의 직접 환원에 대하여 얻는다는 것을 나타낸다.

[0121] 실시예 5 내지 8

일련의 실험에서, BNC를 우선 공기 중에서 머플 퍼니스를 사용하여 200°C 내지 500°C의 온도에서 하소시킨다. 200°C에서의 하소는 18 시간 동안 실시한다. 모든 기타 온도에서, 하소는 1 시간 동안 실시한다. 200°C에서 하소시킨 샘플은 일부 미반응 BNC를 함유하나, 더 높은 온도에서 하소시킨 BNC는 잔류 BNC를 함유하지 않는다. 그후, 하소 중에 형성된 산화니켈은 하소에 사용된 것과 동일한 온도에서 0.5 l/min에서 유동중인 수소 중에서 환원된다(예를 들면 300°C에서 하소된 BNC는 300°C에서 환원된다). 200°C에서 환원 단계는 6 시간 동안 실시한다. 2 시간의 환원 시간은 모든 기타 온도에 사용된다. 니켈 금속 샘플의 활성은 하기와 같다:

실시예	5	6	7	8
온도(°C)	200	300	400	500
활성	8.2	8.3	5.4	1.7

[0123] [0124] 이들 활성은 온도가 300°C보다 높게 승온됨에 따라 가용성 니켈 착물의 형성에 대한 니켈 금속의 반응성이 감소된다는 것을 시사한다. 200°C에서 제조된 샘플 중에서 원치않는 잔류 BNC가 존재하므로, 300°C에서의 하소 및 환원은 사용된 유형의 기기를 사용하여 온도의 최적 조합이 될 수 있다. 300°C에서 달성된 활성은 단일 단계 공정의 경우에 대하여 더 큰 것으로 관찰된다.

[0125] 실시예 9 내지 16

[0126] 이와 같은 일련의 실험은 300°C에서 공기 중에서의 BNC의 하소에 의하여 생성된 산화니켈에 대한 최적의 환원 온도를 예시하기 위한 것이다. BNC는 우선 1 시간 동안 공기 중에서 머플 퍼니스를 사용하여 300°C의 온도에서 하소시킨다. 하소에 의하여 형성된 산화니켈은 적외선 분석에 의하여 측정시 잔류 BNC를 함유하지 않았다. 그후, 하소 중에 형성된 산화니켈은 0.5 l/min에서 150°C 내지 600°C의 온도에서 유동중인 수소 중에서 환원시킨다. 환원은 150°C에서 6 시간 동안, 200°C 및 250°C에서 4 시간 동안 실시하며, 기타 모든 온도에서는 2 시간의 환원 시간을 사용한다. 니켈 금속 샘플의 활성은 하기와 같다:

실시예	9	10	11	12	13	14	15	16
온도(°C)	150	200	250	300	350	400	500	600
활성	0.0	7.0	8.3	8.3	6.4	3.9	2.5	0.4

[0127] [0128] 이러한 결과는 형성된 니켈 금속의 활성이 300°C 초과 및 250°C 미만의 환원 온도에 대하여 감소된다는 것을 나타낸다. 환원은 300°C에서 더 빠르고 그리고 최대 활성이 달성되므로, 이는 사용된 기기를 사용하여 300°C에서 제조된 산화니켈에 대하여 바람직한 환원 온도가 된다.

[0129] 실시예 17 내지 21

[0130] 일련의 실험은 BNC에 대하여 최적의 하소 온도를 예시하기 위한 것이다. BNC의 샘플을 머플 퍼니스내의 공기 중에서 하기 제시된 온도에서 하소시킨다. 200°C에서의 하소는 16 시간 동안 실시한다. 기타의 모든 온도에서 샘플을 1 시간 동안 하소시킨다. 200°C에서 하소된 샘플은 산화니켈 중의 잔존 BNC를 가지며, 잔존하는 샘플은 겸출 가능한 BNC 잔류물을 갖지 않는다. 하소후, 모든 산화니켈 샘플을 300°C에서 유동중인 수소하에서 2 시간 동안 환원시키며, 샘플의 활성은 하기와 같다:

실시예	17	18	19	20	21
온도(°C)	200	300	400	500	600
활성	7.1	8.3	7.9	10.1	13.0

[0131] [0132] 이러한 결과는 고온에서의 하소 온도가 증가된 니켈 활성 레벨을 산출한다는 것을 나타낸다.

[0133] 하기 실시예에서, 니켈 금속 분말은 공기와의 접촉을 피하기 위하여 당업자에게 공지된 수단에 의하여 처리한다. 일반적인 테스트 절차는 무수 질소 대기를 사용하여 작동되는 글로브 박스내에서 둘러싸이면서 환원제를 주입한, 자기 교반 바아가 구비된 반응기 병을 제공하는 것으로 이루어진다. 이러한 병에 3-펜텐니트릴(3PN) 용매 중의 10 중량% 리간드 A 용액 80 g, 니켈 금속 분말 3.2 g 및 무수 ZnCl₂ 1.0 g을 첨가한다. 반응 병내의 반응 혼합물을 60°C로 가열한다. 반응 혼합물로부터의 여과한 액체 샘플을 1 시간 간격으로 반응기 병으로부터 꺼내고, 최종 샘플은 24 시간 후 취한다. 가용성 니켈을 겸출하지 않는 경우에서, 반응은 리간드 A의 가용성 니켈 착물의 형태로 약 20-50 ppm 미만의 가용성 니켈을 생성하는 것으로 판단된다.

[0134] 실시예 22(비교용)

비교예에서, 8 파운드의 염기성 탄산니켈(BNC)을 6" 직경의 유동층 반응기에 주입한다. 반응기를 닫고, 공기 흐름은 45 ft/min의 속도에서 설정하고, 총 온도가 400°C에 도달할 때까지 반응기를 15°C/min의 속도에서 가열 한다. 이들 하소 조건을 1 시간 동안 유지하여 이산화탄소 및 물을 방출하면서 BNC를 산화니켈로 전환시킨다. 그후, 반응기를 질소로 스위프 처리하여 실질적으로 산소 전부를 제거한다. 기체 조성이 20% 수소 및 80% 질소가 되도록 하는 속도로 수소 기체를 반응기에 투입한다. 그리하여 형성된 산화니켈을 2 시간 동안 상기 조건하에서 환원시킨다. 그후, 수소 흐름을 중지하고, 반응기를 질소로 퍼징시킨다. 니켈 생성물을 반응기로부터 배출기(eductor) 투브를 통하여 제거하는 시도를 한다. 이는 니켈 금속을 제거하지 못하였다. 그후, 반응기를 실온으로 냉각시키고, 반응기를 개방시킨다. 니켈 금속 생성물은 리간드 A를 사용한 추가의 테스트 또는 니켈-리간드 촉매 촉물을 생성하는 것에 대하여 유용하지 않은, 응집된 비-유동성 덩어리로 이루어진다.

[0136] 실시예 23

스팀으로서 수증기를 환원 기체에 첨가한 것을 제외하고 실시예 22를 동일한 방식을 반복하여 20 부피%의 수소, 20 부피%의 스팀 및 60 부피%의 질소의 조성물을 생성한다. 니켈 금속 생성물은 자유 유동 분말로서 배출기 투브를 사용하여 반응기로부터 쉽게 제거한다. 이러한 Ni 금속 분말은 목적하는 오르가노-인 니켈 촉매의 형성에서 반응성을 지녀서 가용성 니켈-리간드 촉물이 형성된다.

[0138] 실시예 24

회전 오거(auger)를 포함하는 투브형 반응기에 염기성 탄산니켈(BNC)을 공급하여 조성물을 반응기로 보낸다. 반응기를 외부 전기 저항 스트립 가열기로 300°C 내지 400°C의 온도로 가열한다. 염기성 탄산니켈 및 순수한 수소를 반응기의 전면으로 공급하고, 병류 흐름 영역내에서 반응기를 통과하여 이동시킨다. 염기성 탄산니켈과 수소의 반응은 반응기의 길이 방향을 따라 발생하여 니켈 금속 분말을 형성하며, 스팀 및 이산화탄소를 기체 상으로 발생시킨다. 그리하여 형성된 니켈 금속 생성물은 자유 유동하며, 니켈 촉매 촉물의 형성에 대하여 반응성을 갖는다.

작동의 원리로 한정하고자 하는 것은 아니나, 상기 실시예는 이들 열 유도된 공정에 대하여 스팀의 형태로 수증기의 이로운 효과를 예시하는 것으로 여겨진다. 특히, 수소를 사용한 환원 단계 중에, 특히 스팀이 존재할 때 자유 유동하는 니켈 분말이 제공되며, 여기서 니켈 분말은 균질한 오르가노-인 니켈 촉매를 제조하는데 유용하다.

[0141] 실시예 26

프로세다인(Procedyne) 14-인치 직경의 유동층 반응기를 사용하여 상이한 공급처로부터의 각종 염기성 탄산니켈(BNC) 샘플의 유동화 특성을 평가한다. 하기 표 2에 나타낸 바와 같이, 3개의 상이한 상업적 공급처로부터의 BNC는 상이한 텁 밀도 및 유동화 특성을 나타낸다.

[0143] <표 2>

성질	BNC-2	BNC-6	BNC-8
최소 유동화 (ft/분)	85	74	24
최소 유동화에서의 총 팽창율	53%	58%	114%
템 밀도 (lb/ft ³)	33	42.3	27.4
반응기내에서 40×48에 대한 주입 용량(1b)	857	1062	509
배취당 생성물(1b)	360	446	214

[0144]

유동화 특성은 입자 성질, 예컨대 입도 분포, 입자 밀도, 입자 형상 등에 의존하므로 상이한 공급처로부터 BNC의 최적의 유동화를 위한 조건은 변동될 수 있다. 상이한 공급처로부터의 BNC에 대한 유동화 특성에서의 차이는 표 2에 제시한 바와 같이 배취 생산성에 영향을 미친다. 일관된 유동화 성질을 갖는 BNC 물질의 사용은 유동화 조건의 배취별 조절을 방지할 수 있으며, 유동화 조건이 적절하게 조절되지 않아 상이한 배취 특성을 제공하는 경우의 폐기를 방지할 수 있다.

[0146] 실시예 27

BNC의 상이한 공급처를 추가로 평가하기 위하여, 하소 중 BNC의 최대 전환율에 대한 시간을 상이한 온도(300°C-350°C-400°C)에서 측정한다. BNC 전환율은 배출된 총 CO₂ 기체의 비율을 관찰하여 모니터한다. 도 2는 주어진

고정 시간 동안 온도가 감소됨에 따라 BNC 하소의 정도가 감소되는 것을 도시한다. 일반적으로, 적어도 BNC 하소는 1 시간 이상 동안 최적이다. 그러나, 도 2는 상이한 BNC 공급처에 대하여 하소율이 동일하지 않다는 것을 나타낸다.

[0148] 실시예 28

[0149] 동일한 조건하에서 이들 상이한 BNC 공급처에서 환원이 발생하는지의 여부를 평가하기 위하여 상이한 공급처의 BNC를 테스트한다. BNC의 환원은 BNC 샘플에 의한 수소 기체 소비를 온도에 대하여 모니터하여 관찰한다.

[0150] 도 3에 도시한 바와 같이, 상이한 BNC 물질에 의하여 수소가 최대로 소비될 때 온도가 변경된다. 하소된 BNC 샘플 #2, 5, 7 및 8에 의한 수소 흡수의 패턴은 약 400-450°C에서 단일의 확장된 수소 흡수 최대값을 나타낸다. 이러한 패턴은 2개의 흡수 피크가 관찰되는 도 3에서의 하소된 BNC 샘플 #3, 4 및 6에 대하여 나타난 수소 흡수 패턴으로부터 뚜렷하다. 그래서, 처리 조건에 대한 BNC의 반응 및 생성된 Ni의 입자 형태의 활성 사이에는 상관관계가 존재한다.

[0151] 이상치(outlier)인 BNC 샘플 #1은 최소 활성의 샘플이다. 도 3에 도시한 바와 같이, BNC 샘플 #1을 환원시킬 때 수소 흡수의 2중 최대값이 관찰되며, 그러한 환원은 BNC 샘플 #2, 5, 7 및 8에 대하여 관찰된 온도 최대치보다 다소 더 낮은 온도에서 발생한다.

[0152] 실시예 29

[0153] 실시예 28에서 평가한 공급처의 BNC를 하소 및 환원후 니켈 금속 반응성에 대하여 테스트한다. 본원에 기재된 절차를 사용하여 BNC 샘플 번호 2-8의 하소 및 환원후 니켈 금속 반응성을 평가한다. 그러나, 맷켐(BNC의 미국 내 배급업자)가 공급하는 상기 표 2에서의 BNC #1로서 제시된 BNC의 샘플은 하소하지 않고 환원시킨다. 50 g의 BNC#1 물질은 수소 중에서 0.5 ℥ H₂/min의 유속에서 400°C에서 4 시간 동안 환원시킨다. 환원은 온도 제어된 튜브형 퍼니스내에서 실시한다. 환원 튜브를 드라이 박스에 넣고, 내용물을 병으로 옮겼다. 생성된 분말은 자성을 띠며, 이는 니켈 금속이 환원에 의하여 생성된다는 것을 나타낸다.

[0154] BNC 샘플 #2-8은 하소 전처리를 또한 사용한 것을 제외하고 유사한 방식으로 처리한다.

[0155] BNC 샘플 #1-8로부터 각각의 니켈 샘플은 0가 니켈 인 리간드 조제품에 대하여 평가한다. 질소 대기하에서, 반응기 병에 3PN 용매 중의 5 중량% 리간드 A 용액 80 g, 선택된 하소 및 환원된 BNC(예, 니켈 금속(Ni(0))-함유 샘플) 3.2 g 및 무수 ZnCl₂ 0.5 g을 주입한다. 반응기 병 내부의 반응 혼합물을 60°C-80°C로 가열한 후, 여과된 액체 샘플을 배출하고, 분석한다. 높은 레벨의 가용성 니켈의 존재는 니켈 금속-함유 샘플이 반응성이라는 것을 나타낸다. 하기 표 3은 BNC 샘플이 환원후 활성 니켈 조제품을 생성한다는 것을 나타낸다.

[0156] <표 3>

니켈 샘플 활성

BNC 번호	활성 Ni
1	있음
2	있음
3	없음
4	없음
5	있음
6	없음
7	있음
8	있음

[0157]

[0158] 표 3에서, "활성 Ni"는 해당 BNC로부터의 환원에 의하여 생성된 Ni 금속이 1 단계 환원 공정(즉, 하소 전처리를 포함하지 않음)에 의하여 맷켐 BNC로부터 얻은 Ni 분말인 BNC 샘플 #1보다 더 우수한 리간드 착물을 형성한다는 것을 의미한다. 샘플 1은 히드로시안화 촉매로서 사용하기에 적절한 0가 니켈 인 리간드 착물의 효과적인 제조가 가능하기에 거의 충분치 않은 니켈 활성을 갖는다. 그래서, BNC 샘플 #2, #5, #7 및 #8이 활성 니켈 금속 조제품을 제공하는 하소/환원 조건하에서 BNC 샘플 #3, #4 및 #6은 반응성이 불량한 니켈 금속을 제공한다.

[0159] 이를 추가로 평가하기 위하여, 반응성이 불량한 니켈 조제품을 제공하는 BNC 샘플을 하소하여 산화니켈-함유 샘플을 생성한다. 그후, 이산화탄소가 또한 방출되는지의 여부를 동시에 관찰하면서 이를 산화니켈-함유 샘플의

환원 중 수소의 소비를 온도에 대하여 관찰한다. 도 4에 도시한 바와 같이, 반응성이 불량한 니켈 금속을 생성하는 공급처의 BNC는 수소를 사용한 환원 중 상당한 이산화탄소를 방출하는데, 이는 BNC 샘플의 하소가 완료되지 않을 수 있다는 것을 나타낸다.

[0160] 실시예 30(비교용)

[0161] 하소 및 환원후 허용 가능한 반응성을 갖는 니켈 금속을 제공하는 기타 공급처의 BNC를 사용하여 실시예 29를 반복한다. 도 5에 도시한 바와 같이, 이들 허용 가능한 반응성을 갖는 BNC 샘플에 의하여 생성된 NiO는 일반적으로 니켈 금속으로의 환원 동안 더 적은 이산화탄소를 방출한다.

[0162] 본 발명의 구체예를 기재하는 진술

[0163] 본 발명의 다양한 진술은 예시의 특징으로서 하기를 기재한다:

[0164] 진술 1은

[0165] (a) 니켈(II)-함유 조성물 및 기체를 유동층 반응기에 제공하는 단계(여기서 기체는 유동중이며, 조성물로부터 고체를 실질적으로 지지함); 및

[0166] (b) 니켈(II)-함유 조성물 중의 니켈을 환원시켜 니켈(II)-함유 조성물로부터 니켈 금속(Ni(0))을 생성하는 단계를 포함하며,

[0167] 상기 조성물은 염기성 탄산니켈, 탄산니켈, 중탄산니켈, 옥살산니켈, 포름산니켈, 스쿠아르산니켈, 산화니켈 및 수산화니켈로 이루어진 군으로부터 선택된 니켈(II)-함유 물질을 포함하는, 니켈(II)-함유 조성물로부터 니켈 금속(Ni(0))의 제조 방법을 제공한다.

[0168] 진술 2는

[0169] (a) 니켈(II)-함유 조성물 및 기체를 유동층 반응기에 제공하는 단계(여기서 기체는 스텀을 포함하며, 유동중이며, 조성물로부터 고체를 실질적으로 지지함); 및

[0170] (b) 니켈(II)-함유 조성물 중의 니켈을 환원시켜 니켈(II)-함유 조성물로부터 니켈 금속(Ni(0))을 생성하는 단계를 포함하는, 니켈(II)-함유 조성물로부터 니켈 금속(Ni(0))의 제조 방법을 제공한다.

[0171] 진술 3은 니켈을 환원시키기 이전에 니켈(II)-함유 조성물을 하소시키는 것을 더 포함하는, 니켈(II)-함유 조성물로부터 니켈 금속(Ni(0))을 제조하기 위한 임의의 진술 1 내지 2의 방법을 제공한다.

[0172] 진술 4는 니켈(II)-함유 조성물을 하소시키는 것을 더 포함하며, 하소는 하소 조건하에서 실시되는, 니켈(II)-함유 조성물로부터 니켈 금속(Ni(0))을 제조하기 위한 임의의 진술 1 내지 3의 방법을 제공한다.

[0173] 진술 5는 산소를 포함하는 유동층 반응기에 기체를 제공하는 것을 포함하는, 하소 조건하에서 니켈(II)-함유 조성물을 하소시키는 것을 더 포함하는, 니켈(II)-함유 조성물로부터 니켈 금속(Ni(0))을 제조하기 위한 임의의 진술 1 내지 4의 방법을 제공한다.

[0174] 진술 6은 공기를 포함하는 유동층 반응기에 기체를 제공하는 것을 포함하는, 하소 조건하에서 니켈(II)-함유 조성물을 하소시키는 것을 더 포함하는, 니켈(II)-함유 조성물로부터 니켈 금속(Ni(0))을 제조하기 위한 임의의 진술 1 내지 5의 방법을 제공한다.

[0175] 진술 7은 니켈(II)-함유 조성물내에서 산화니켈을 생성하기에 충분한 시간 동안 및 충분한 온도에서 유동층을 작동시키는 것을 포함하는, 하소 조건하에서 니켈(II)-함유 조성물을 하소시키는 것을 더 포함하는, 임의의 진술 1 내지 6의 방법을 제공한다.

[0176] 진술 8은 니켈(II)-함유 조성물을 약 250°C 내지 약 600°C의 온도에서 하소시키는 것을 더 포함하는, 니켈(II)-함유 조성물로부터 니켈 금속(Ni(0))을 제조하기 위한 임의의 진술 1 내지 7의 방법을 제공한다.

[0177] 진술 9는 니켈(II)-함유 조성물을 약 10 분 내지 6 시간 동안 하소시키는 것을 더 포함하는, 니켈(II)-함유 조성물로부터 니켈 금속(Ni(0))을 제조하기 위한 임의의 진술 1 내지 8의 방법을 제공한다.

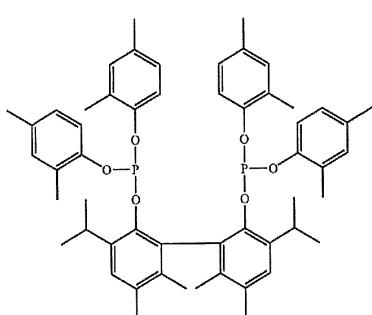
[0178] 진술 10은 니켈(II)-함유 조성물을 하소시켜 탄소:니켈 원자비가 1 미만인 하소된 생성물을 생성하는 것을 더 포함하는, 니켈(II)-함유 조성물로부터 니켈 금속(Ni(0))을 제조하기 위한 임의의 진술 1 내지 9의 방법을 제공한다.

- [0179] 진술 11은 니켈의 환원이 유동층에서의 조건을 변경시켜 환원 조건을 포함하도록 하는, 니켈(II)-함유 조성물로부터 니켈 금속(Ni(0))을 제조하기 위한 임의의 진술 1 내지 10의 방법을 제공한다.
- [0180] 진술 12는 니켈의 환원이 유동층에서의 조건을 변경시켜 니켈(II)-함유 조성물 중의 니켈(II)을 니켈(0) 금속으로 환원시키기에 충분한 시간 동안 및 충분한 온도에서 유동층 반응기를 작동시키는 것을 포함하는 환원 조건을 포함하도록 하는 것을 포함하는, 니켈(II)-함유 조성물로부터 니켈 금속(Ni(0))을 제조하기 위한 임의의 진술 1 내지 11의 방법을 제공한다.
- [0181] 진술 13은 니켈의 환원이 유동층내의 조건을 변형시켜 환원제를 기체에 투입하는 것을 포함하는 환원 조건을 포함하도록 하는 것을 포함하는, 니켈(II)-함유 조성물로부터 니켈 금속(Ni(0))을 제조하기 위한 임의의 진술 1 내지 12의 방법을 제공한다.
- [0182] 진술 14는 니켈이 환원이 유동층내의 조건을 변형시켜 수소를 포함하는 환원제 기체를 투입하는 것을 포함하는 환원 조건을 포함하도록 하는 것을 포함하는, 니켈(II)-함유 조성물로부터 니켈 금속(Ni(0))을 제조하기 위한 임의의 진술 1 내지 13의 방법을 제공한다.
- [0183] 진술 15는 니켈의 환원이 유동층내의 조건을 약 250°C 내지 약 450°C의 온도로 변형시키는 것을 포함하는, 니켈(II)-함유 조성물로부터 니켈 금속(Ni(0))을 제조하기 위한 임의의 진술 1 내지 14의 방법을 제공한다.
- [0184] 진술 16은 니켈의 환원이 유동층내의 조건을 약 250°C 내지 약 350°C의 온도로 변형시키는 것을 포함하는, 니켈(II)-함유 조성물로부터 니켈 금속(Ni(0))을 제조하기 위한 임의의 진술 1 내지 15의 방법을 제공한다.
- [0185] 진술 17은 니켈의 환원이 유동층내의 조건을 약 10 분 내지 약 4 시간의 시간으로 변형시키는 것을 포함하는, 니켈(II)-함유 조성물로부터 니켈 금속(Ni(0))을 제조하기 위한 임의의 진술 1 내지 16의 방법을 제공한다.
- [0186] 진술 18은 물에 용해된 니켈(II) 이온을 탄산 이온, 중탄산 이온 또는, 탄산 이온과 중탄산 이온의 조합물과 접촉시켜 생성되는 염기성 탄산니켈을 니켈(II)-함유 조성물이 포함하는 임의의 진술 1 내지 17의 방법을 제공한다.
- [0187] 진술 19는 니켈-함유 조성물 1-20개의 배취를 처리하여 니켈 금속(Ni(0))을 생성하는 니켈(II)-함유 조성물로부터 니켈 금속(Ni(0))을 제조하기 위한 임의의 진술 1 내지 18의 방법을 제공한다.
- [0188] 진술 20은 유동층 반응기를 약 10 시간 이상 동안 약 200°C 내지 약 600°C의 온도에서 유지하는, 니켈(II)-함유 조성물로부터 니켈 금속(Ni(0))을 제조하기 위한 임의의 진술 1 내지 19의 방법을 제공한다.
- [0189] 진술 21은 기체가 자유-유동 Ni(0) 금속 분말을 생성하기에 충분한 스텀을 포함하는, 니켈(II)-함유 조성물로부터 니켈 금속(Ni(0))을 제조하기 위한 임의의 진술 1 내지 20의 방법을 제공한다.
- [0190] 진술 22는 기체가 현장에서 생성된 스텀을 포함하는, 니켈(II)-함유 조성물로부터 니켈 금속(Ni(0))을 제조하기 위한 임의의 진술 1 내지 21의 방법을 제공한다.
- [0191] 진술 23은 기체가 약 0.1 내지 약 50 부피%의 스텀을 포함하는, 니켈(II)-함유 조성물로부터 니켈 금속(Ni(0))을 제조하기 위한 임의의 진술 1 내지 22의 방법을 제공한다.
- [0192] 진술 24는 기체에 외침되는 약 0.1 내지 20 부피%의 스텀을 기체가 포함하는, 니켈(II)-함유 조성물로부터 니켈 금속(Ni(0))을 제조하기 위한 임의의 진술 1 내지 23의 방법을 제공한다.
- [0193] 진술 25는 기체에 외침되는 약 5 내지 약 20 부피%의 스텀을 기체가 포함하는, 니켈(II)-함유 조성물로부터 니켈 금속(Ni(0))을 제조하기 위한 임의의 진술 1 내지 24의 방법을 제공한다.
- [0194] 진술 26은 임의의 진술 1 내지 25의 방법에 의하여 생성된 니켈 금속(Ni(0)) 조제품을 제공한다.
- [0195] 진술 27은 1종 이상의 인 함유 리간드를 임의의 진술 1 내지 25의 방법에 의하여 생성된 니켈 금속(Ni(0))과 접촉시키는 것을 포함하는, 니켈 금속(Ni(0))과 1종 이상의 인-함유 리간드의 착물의 제조 방법을 제공한다.
- [0196] 진술 28은 용매 중에서 1종 이상의 인 함유 리간드를 니켈 금속(Ni(0))과 접촉시키며, 여기서 니켈 금속(Ni(0))은 유동층 반응기내의 니켈(II)-함유 조성물로부터 생성되는 것을 포함하는, 니켈 금속(Ni(0))과 1종 이상의 인-함유 리간드의 착물의 제조 방법을 제공한다.
- [0197] 진술 29는 니켈(II)-함유 조성물 및 기체를 유동층 반응기에 제공하는 단계(여기서 기체는 유동중이며, 조성물 중의 고체를 실질적으로 지지함); 및

- [0198] 니켈(II)-함유 조성물 중의 니켈을 환원시켜 니켈-함유 조성물로부터 니켈 금속(Ni(0))을 생성하는 단계를 포함하는 방법에 의하여 니켈 착물 중의 니켈 금속(Ni(0))의 적어도 일부분을 생성하는, 진술 28의 착물 제조 방법을 제공한다.
- [0199] 진술 30은 유동층 반응기가 스텀을 함유하는 기체를 포함하는, 임의의 진술 28 또는 29의 착물 제조 방법을 제공한다.
- [0200] 진술 31은 유동층 반응기가 약 0.1 내지 약 50 부피%의 스텀을 포함하는 기체를 포함하는, 임의의 진술 28 내지 30의 착물 제조 방법을 제공한다.
- [0201] 진술 32는 유동층 반응기가 약 0.2 내지 20% 부피%의 스텀을 포함하는 기체를 포함하는, 임의의 진술 28 내지 31의 착물의 제조 방법을 제공한다.
- [0202] 진술 33은 유동층 반응기가 약 5 내지 약 20 부피%의 스텀을 포함하는 기체를 포함하는, 임의의 진술 28 내지 32의 착물 제조 방법을 제공한다.
- [0203] 진술 34는
- [0204] 니켈 착물 중의 니켈 금속(Ni(0))의 적어도 일부분은 니켈(II)을 포함하는 제1의 니켈(II)-함유 조성물로부터 생성되며, 제1의 니켈(II)-함유 조성물은 하소 단계에 이어서 환원 단계를 포함하는 2 단계로 니켈 금속(Ni(0))으로 전환되며;
- [0205] 하소 단계는 제1의 니켈(II)-함유 조성물을 가열하여 니켈(II)을 포함하는 제2의 니켈(II)-함유 조성물을 생성하는 것을 포함하며,
- [0206] 환원 단계는 제2의 니켈(II)-함유 조성물을 환원시켜 니켈 금속(Ni(0))을 생성하는 것을 포함하는, 니켈 착물을 제조하기 위한 임의의 진술 28 내지 33의 제조 방법을 제공한다.
- [0207] 진술 35는 제1의 니켈(II)-함유 조성물이 염기성 탄산니켈, 탄산니켈, 중탄산니켈, 옥살산니켈, 포름산니켈, 스쿠아르산니켈, 수산화니켈, 산화니켈 및 그의 조합물을 포함하는 니켈(II)-함유 조성물을 포함하는, 진술 34의 방법을 제공한다.
- [0208] 진술 36은 물에 용해된 니켈(II) 이온을 탄산 이온, 중탄산 이온 또는, 탄산 이온과 중탄산 이온의 조합물과 접촉시켜 제1의 니켈(II)-함유 조성물이 생성되는, 임의의 진술 34 또는 35의 방법을 제공한다.
- [0209] 진술 37은 제2의 니켈(II)-함유 조성물이 수산화니켈(II), 산화니켈(II) 및 그의 조합물을 포함하는, 임의의 진술 34 내지 36의 방법을 제공한다.
- [0210] 진술 38은 제1의 니켈(II)-함유 조성물을 가열하여 탄소:니켈 원자비가 1 미만인 제2의 니켈 조성물을 생성하는 임의의 진술 34 내지 37의 방법을 제공한다.
- [0211] 진술 39는
- [0212] (a) 염기성 탄산니켈 테스트 샘플을 하소시키고; 및
- [0213] (b) 테스트 샘플이 대조용 염기성 탄산니켈 샘플에 비하여 더 많거나 또는 더 적은 이산화탄소를 발생하는지의 여부를 관찰하는 것을 포함하며;
- [0214] 여기서 염기성 탄산니켈 테스트 샘플이 대조용 염기성 탄산니켈보다 더 적은 이산화탄소를 발생할 때, 환원시 염기성 탄산니켈 테스트 샘플이 약 2 시간 이내에 1종 이상의 인-함유 리간드를 사용한 착물 형성의 평형에 도달하는 니켈 원자를 갖는 활성 니켈 입자상 형태를 산출할 것이며,
- [0215] 환원시 대조용 염기성 니켈은 약 2 시간 이내에 1종 이상의 인-함유 리간드를 사용한 착물 형성의 평형에 도달하지 않는 니켈 원자를 갖는 니켈 입자상 형태를 산출할 것인, 염기성 탄산니켈 테스트 샘플이 2 시간 이내에 1종 이상의 인-함유 리간드를 사용한 착물 형성의 평형 상태에 도달되는 니켈 원자를 갖는 니켈 입자상 형태를 산출할 것인지의 여부를 확인하는 방법을 제공한다.
- [0216] 진술 40은
- [0217] (a) 염기성 탄산니켈 테스트 샘플을 하소시켜 하소 생성물을 생성하며;
- [0218] (b) 하소 생성물 중의 니켈(II)을 니켈 금속(Ni(0))으로 환원시키며; 및

- [0219] (c) 하소 생성물이 환원 중에 이산화탄소를 발생시키는지의 여부를 관찰하는 것을 포함하며;
- [0220] 여기서 염기성 탄산니켈 테스트 샘플로부터 유래하는 하소 생성물이 환원 중에 대조용 하소 생성물보다 더 적은 이산화탄소를 발생할 때 염기성 탄산니켈 테스트 샘플은 약 2 시간 이내에 1종 이상의 인-함유 리간드를 사용한 착물 형성의 평형에 도달하는 니켈 원자를 갖는 활성 니켈 입자상 형태를 생성할 것이며;
- [0221] 대조용 하소 생성물은 약 2 시간 이내에 1종 이상의 인-함유 리간드를 사용한 착물 형성의 평형에 도달되지 않는 니켈 원자를 갖는 니켈 입자상 형태를 생성할 것인, 염기성 탄산니켈 테스트 샘플이 2 시간 이내에 1종 이상의 인-함유 리간드를 사용한 착물 형성의 평형에 도달하는 니켈 원자를 갖는 니켈 입자상 형태를 생성하는지의 여부를 확인하는 방법을 제공한다.
- [0222] 진술 41은
- [0223] (a) 수소를 사용하여 니켈 테스트 샘플을 환원시키고; 및
- [0224] (b) 니켈 테스트 샘플이 환원 중에 약 350°C 내지 450°C에서 수소 흡수의 단일 피크를 나타내는지의 여부를 관찰하는 것을 포함하며;
- [0225] 여기서 니켈 테스트 샘플이 환원 중에 약 350°C 내지 450°C에서 수소 흡수의 단일 피크를 나타낼 때 니켈 테스트 샘플은 2 시간 이내에 1종 이상의 인-함유 리간드를 사용한 착물의 평형에 도달하는 니켈 원자를 갖는 활성 니켈 입자상 형태를 산출할 것인, 니켈 테스트 샘플이 2 시간 이내에 1종 이상의 인-함유 리간드를 사용한 착물 형성의 평형에 도달하는 니켈 원자를 갖는 니켈 입자상 형태를 산출할 것인지의 여부를 확인하는 방법을 제공한다.
- [0226] 진술 42는 니켈 테스트 샘플이 염기성 탄산니켈, 산화니켈, 수산화니켈 또는 그의 혼합물인 진술 41의 방법을 제공한다.
- [0227] 진술 43은 염기성 탄산니켈 테스트 샘플 또는 니켈 테스트 샘플이 1 시간 이내에 1종 이상의 인-함유 리간드를 사용한 착물 형성의 평형에 도달하는 니켈 원자를 갖는 활성 니켈 입자상 형태를 생성하는 임의의 진술 39 내지 42의 방법을 제공한다.
- [0228] 진술 44는 염기성 탄산니켈 테스트 샘플 또는 니켈 테스트 샘플이 30 분 이내에 1종 이상의 인-함유 리간드를 사용한 착물 형성의 평형에 도달하는 니켈 원자를 갖는 활성 니켈 입자상 형태를 산출하는 임의의 진술 39 내지 43의 방법을 제공한다.
- [0229] 진술 45는 활성 니켈 입자상 형태의 니켈 원자 및 1종 이상의 인-함유 리간드 사이에서 착물을 형성하여 히드로시안화 촉매를 생성하는 것을 더 포함하는, 임의의 진술 39 내지 44의 방법을 제공한다.
- [0230] 진술 46은
- [0231] (a) 염기성 탄산니켈 테스트 샘플을 하소시키고;
- [0232] (b) 테스트 샘플이 하소중에 대조용 염기성 탄산니켈 샘플에 비하여 더 많거나 또는 더 적은 이산화탄소를 발생하는지의 여부를 관찰하며; 및
- [0233] (c) 임의로 테스트 샘플이 하소중에 대조용 염기성 탄산니켈 샘플에 비하여 더 적은 이산화탄소를 발생하는 경우 염기성 탄산니켈 테스트 샘플의 공급처로부터 유래하는 니켈 원자로부터 니켈-리간드 착물을 생성하며;
- [0234] 여기서 염기성 탄산니켈 테스트 샘플이 하소중에 대조용 염기성 탄산니켈보다 더 많은 이산화탄소를 발생할 때 환원후 염기성 탄산니켈 테스트 샘플이 약 2 시간 이내에 1종 이상의 인-함유 리간드를 사용한 착물 형성의 평형에 도달하는 니켈 원자를 갖는 활성 니켈 입자상 형태를 생성하지 않을 것이며;
- [0235] 환원후 대조용 염기성 탄산니켈은 오르가노니트릴 용매 중에서 혼합후 약 2 시간 이내에 1종 이상의 인-함유 리간드를 사용한 착물 형성의 평형에 도달하지 않는 니켈 원자를 갖는 니켈 조제품을 생성하는, 폐기를 방지하는 방법을 제공한다.
- [0236] 진술 47은 하소중에 대조용 염기성 탄산니켈보다 더 많은 이산화탄소를 발생하는 염기성 탄산니켈 테스트 샘플을 확인하고 그리고, 히드로시안화 촉매에 사용하기 위한 니켈 입자상 형태를 생성하기 위한 염기성 탄산니켈 테스트 샘플을 얻은 염기성 탄산니켈 공급원을 사용하지 않음으로써 폐기를 방지하는 진술 46의 방법을 제공한다.

- [0237] 진술 48은
- [0238] a) 수소를 사용하여 니켈 테스트 샘플을 환원시키고; 및
- [0239] (b) 니켈 테스트 샘플이 환원 중에 약 350°C 내지 450°C에서 수소 흡수의 단일 피크를 나타내는지의 여부를 관찰하고; 및
- [0240] c) 임의로, 테스트 샘플이 환원 중에 약 350°C 내지 450°C에서 수소 흡수의 단일 피크를 나타내는 경우, 니켈 테스트 샘플의 공급원으로부터 유래하는 니켈 원자로부터 니켈-리간드 착물을 생성하는 것을 포함하는, 폐기를 방지하는 방법을 제공한다.
- [0241] 진술 49는 니켈 테스트 샘플이 환원 중에 약 350°C 내지 450°C에서 수소 흡수의 단일 피크를 나타내는지의 여부를 관찰하고 그리고, 환원 중에 약 350°C 내지 450°C에서 수소 흡수의 단일 피크를 나타내지 않을 경우 히드로시안화 촉매에 사용하기 위한 니켈 입자상 형태를 생성하는 니켈 테스트 샘플을 얻은 공급원을 사용하지 않음으로써 폐기를 방지하는 진술 48의 방법을 제공한다.
- [0242] 진술 50은
- [0243] (a) 염기성 탄산니켈 테스트 샘플을 하소시켜 테스트 하소 생성물을 제공하며;
- [0244] (b) 테스트 하소 생성물 중의 니켈(II)을 니켈 금속(Ni(0))으로 환원시키고; 및
- [0245] (c) 테스트 하소 생성물이 환원 중에 대조용 하소 생성물에 비하여 더 많거나 또는 더 적은 이산화탄소를 발생하는지의 여부를 관찰하고;
- [0246] (d) 임의로, 테스트 하소 생성물이 환원 중에 대조용 하소 생성물에 비하여 더 적은 이산화탄소를 발생할 경우 염기성 탄산니켈 테스트 샘플의 공급원으로부터 유래하는 니켈 원자로부터 니켈-리간드 착물을 생성하는 것을 포함하며;
- [0247] 여기서 테스트 하소 생성물이 환원 중에 대조용 하소 생성물보다 더 많은 이산화탄소를 발생하는 경우 염기성 탄산니켈 테스트 샘플은 약 2 시간 이내에 1종 이상의 인-함유 리간드를 사용한 착물 형성의 평형에 도달하는 니켈 원자를 갖는 활성 니켈 입자상 형태를 생성하지 않을 것인, 폐기를 방지하는 방법을 제공한다.
- [0248] 진술 51은 테스트 하소 생성물이 대조용 하소 생성물보다 더 많은 이산화탄소를 발생하는지를 확인하고, 히드로시안화 촉매에 사용하기 위한 니켈 입자상 형태를 생성하는 테스트 하소 생성물을 얻은 염기성 탄산니켈 공급원을 사용하지 않음으로써 폐기를 방지하는 진술 50의 방법을 제공한다.
- [0249] 진술 52는 1종 이상의 인-함유 리간드가 하기 리간드 A인 임의의 진술 39 내지 51의 방법을 제공한다.



- [0250] 리간드 A
- [0251] 진술 53은 염기성 탄산니켈 또는 니켈 테스트 샘플로부터 얻은 약 4 중량% 니켈을 약 60°C 내지 80°C에서 오르가노니트릴 용매 중에서 2좌 배위자 인-함유 리간드 1몰당 루이스산 약 0.5 내지 2.5 몰과 혼합할 때 약 2 시간 이내에 착물 형성의 평형이 도달되는 임의의 진술 39 내지 52의 방법을 제공한다.

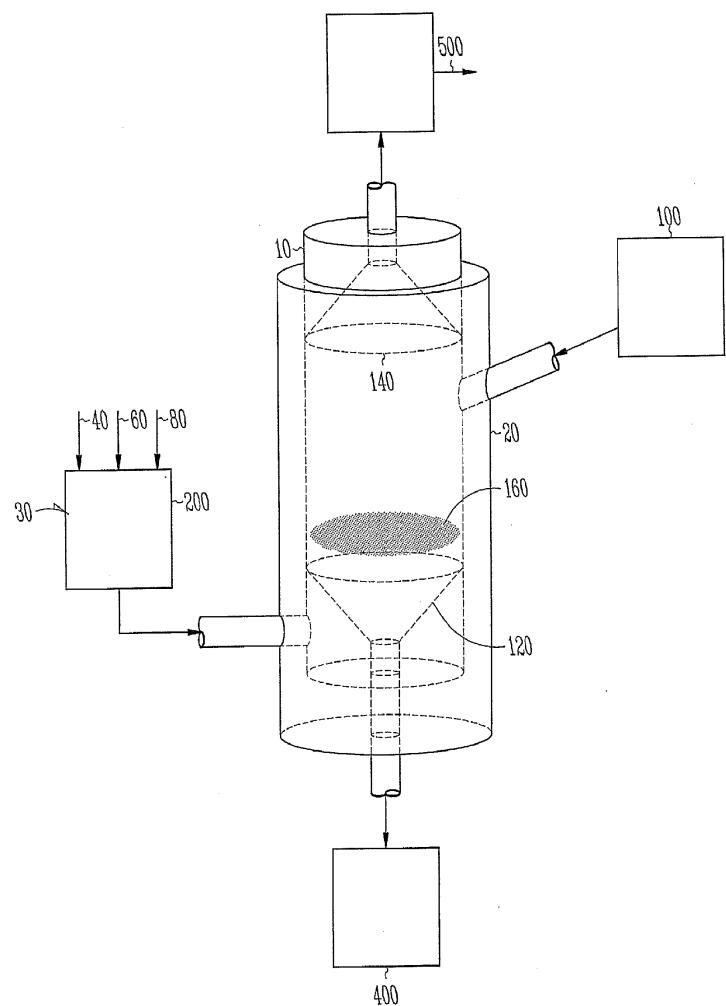
- [0252] 진술 54는 염기성 탄산니켈 또는 니켈 테스트 샘플로부터 얻은 약 4 중량%의 니켈을 약 60°C 내지 80°C에서 오르가노니트릴 용매 중에서 2좌 배위자 인-함유 리간드 1몰당 루이스산 약 0.5 내지 2.5 몰과 혼합할 때 약 1 시간 이내에 착물 형성의 평형이 도달되는 임의의 진술 39 내지 53의 방법을 제공한다.
- [0253] 진술 55는 염기성 탄산니켈 또는 니켈 테스트 샘플로부터 얻은 약 4 중량%의 니켈을 약 60°C 내지 80°C에서 오르가노니트릴 용매 중에서 2좌 배위자 인-함유 리간드 1몰당 루이스산 약 0.5 내지 2.5 몰과 혼합할 때 약 30

분 이내에 착물 형성의 평형이 도달되는 임의의 진술 39 내지 54의 방법을 제공한다.

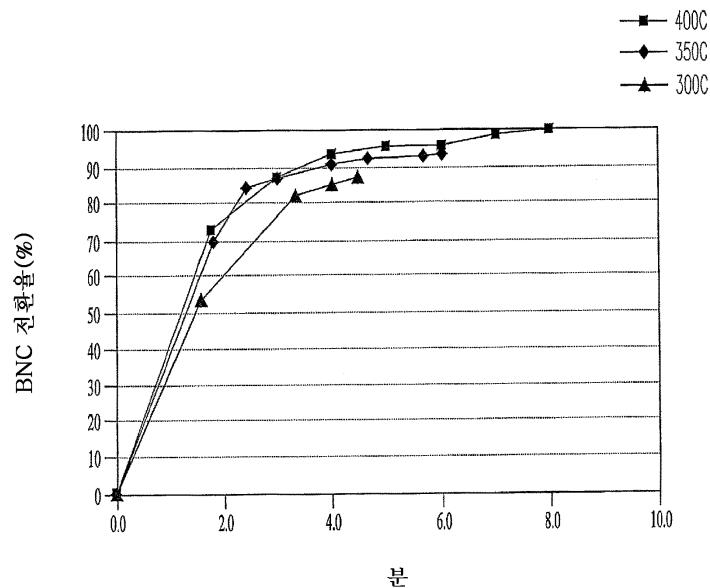
- [0254] 진술 56은 언급된 모든 구성 또는 선택사항이 사용 또는 그로부터의 선택에 이용 가능하도록 진술 1 내지 55의 임의의 또는 임의의 조합의 방법 또는 조성물을 제공한다.
- [0255] 본원에 인용 또는 언급된 모든 특허 및 공보는 본 발명이 관련되어 있는 분야에서 숙련자의 기술 수준을 나타내며, 그러한 각각의 인용된 특허 또는 공보는 그 전문이 개별적으로 인용에 의하여 포함되거나 또는 그 전문이 본원에 설명될 경우 동일한 정도의 인용에 의하여 구체적으로 포함된다. 본 출원인은 그러한 임의의 인용된 특허 또는 공보로부터의 임의의 그리고 모든 물질 및 정보를 본 명세서에 물리적으로 포함시킬 권한을 보유한다.
- [0256] 본원에 기재된 특정한 조성물 및 방법은 대표적인 예시를 위한 것이며, 본 발명의 범주를 한정하고자 하는 것이 아니다. 기타 목적, 구체예 및 특징은 본 명세서의 참조시 당업자에게 발생될 것이며, 특허청구범위의 범주에 의하여 정의되는 바와 같은 본 발명의 정신내에 포함된다. 본 발명의 범주 및 정신으로부터 벗어남이 없이 치환에 및 변경예를 변경시키는 것이 본원에 개시된 본 발명에 실시될 수 있다는 것이 당업자에게는 매우 자명할 것이다. 사용된 용어 및 표현은 설명의 용어로서 사용하며, 한정을 위한 것이 아니며, 제시 및 기재된 특징의 임의의 등가에 또는 그의 일부를 배제시키기 위하여 그러한 용어 및 표현을 사용하고자 하는 것은 아니지만, 다양한 변경은 청구된 바와 같은 본 발명의 범주내에서 가능하다라는 것을 인지할 것이다. 그래서, 본 발명이 구체예 및 임의의 특징에 의하여 구체적으로 개시되기는 하였으나, 본원에 개시된 개념의 변형에 및 변경예는 당업자에 의지할 수 있으며, 그러한 변형에 및 변경예는 본 발명의 첨부된 특허청구범위 및 진술에 의하여 정의되는 바와 같이 본 발명의 범주내에 포함되는 것으로 간주하는 것으로 이해하여야 한다.
- [0257] 본 발명은 본원에서 필수사항으로서 구체적으로 개시되지 않은 임의의 구성 또는 구성들 또는 한정 또는 한정들의 부재하에서도 실시될 수 있다. 본원에서 예시로 기재된 방법 및 프로세스는 단계의 순서를 변경시켜 실시될 수 있으며, 그러한 방법 및 프로세스는 본원 및 특허청구범위에 나타낸 단계의 순서로 반드시 한정되는 것은 아니다.
- [0258] 본원 및 첨부된 특허청구범위에서 사용한 바와 같이, 단수 형태(관사 "a", "an" 및 "the")는 문맥이 반대의 의미로 명백하게 명시되지 않는 한 복수의 대상을 포함한다. 그래서, 예를 들면, "화합물" 또는 "촉매" 또는 "리간드"에 대한 언급은 복수의 그러한 화합물, 촉매 또는 리간드 등을 포함한다. 본 명세서에서, 용어 "또는"은 반대의 의미로 나타내지 않는 한 "A 또는 B"가 "B가 아닌 A", "A가 아닌 B" 및 "A 및 B"를 포함하도록 비배타적으로 언급하는데 사용된다.
- [0259] 특허는 어떠한 일이 있어도 본원에서 구체적으로 개시된 구체적인 예 또는 특징 또는 방법으로 한정되는 것으로 해석되어서는 안된다. 특허청의 임의의 심사관 또는 임의의 기타 관리 또는 고용인이 작성한 임의의 진술이 구체적이지 않으며 그리고 출원인이 작성한 답변서에서 명백하게 채택한 단서 또는 유보 사항이 없더라도 특허는 어떠한 일이 있어도 특허청의 임의의 심사관 또는 임의의 기타 관리 또는 고용인이 작성한 임의의 진술에 의하여 한정되는 것으로 해석되어서는 안된다.
- [0260] 본 발명은 본원에서 광의로 그리고 포괄적으로 기재되었다. 포괄적인 개시내용에 포함되는 각각의 더 협의의 종 및 하부속의 그룹도 또한 본 발명의 일부를 형성한다. 이는 삭제된 물질이 구체적으로 본원에 언급되어 있는지의 여부와는 상관 없이 속(genus)으로부터의 임의의 보호받고자 하는 사항을 제거하는 단서조건 또는 소극적인 한정을 갖는 본 발명의 포괄적인 설명을 포함한다. 게다가, 본 발명의 특징 또는 구체예가 마커쉬 그룹에 의하여 기재되는 경우, 당업자는 본 발명이 또한 마커쉬 그룹의 임의의 개별적인 구성 또는 하부그룹에 관하여 기재된다는 것을 숙지할 것이다.
- [0261] 요약서는 37 C.F.R. § 1.72(b)에 의거하여 읽는 사람이 기술적 개시내용의 본질 및 요지를 신속하게 확인하기 확인하도록 하기 위하여 제공한다. 요약서는 특허청구범위의 범주 또는 의미를 해석 또는 한정하는데 사용되지 않는다는 이해하에 제출한다.

도면

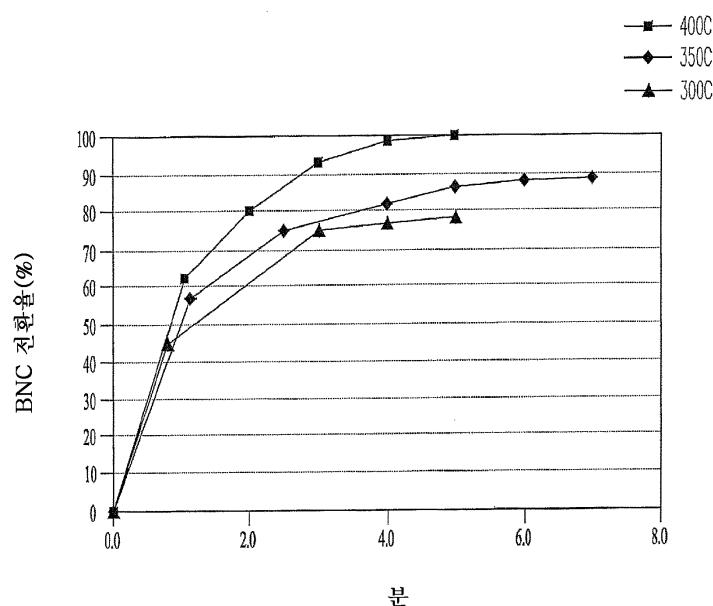
도면1



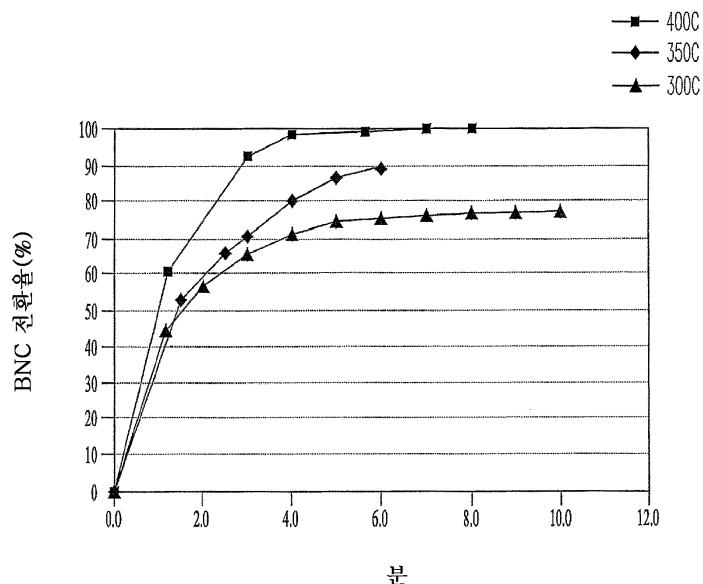
도면2a



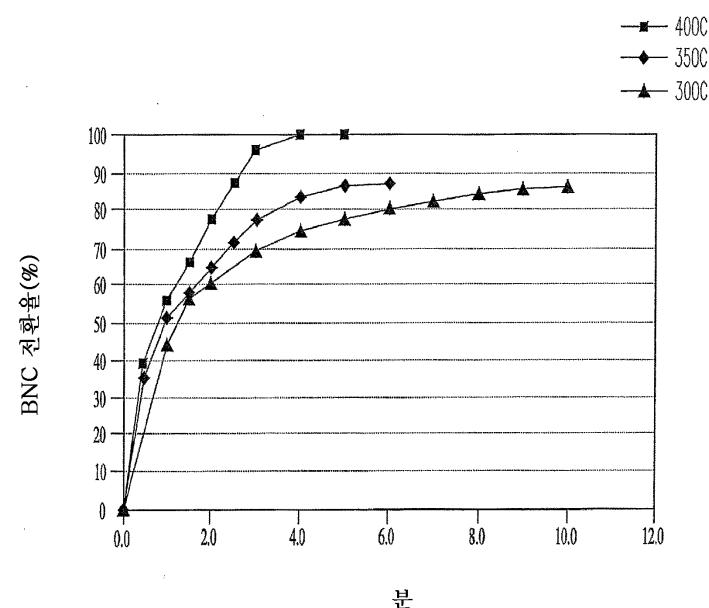
도면2b



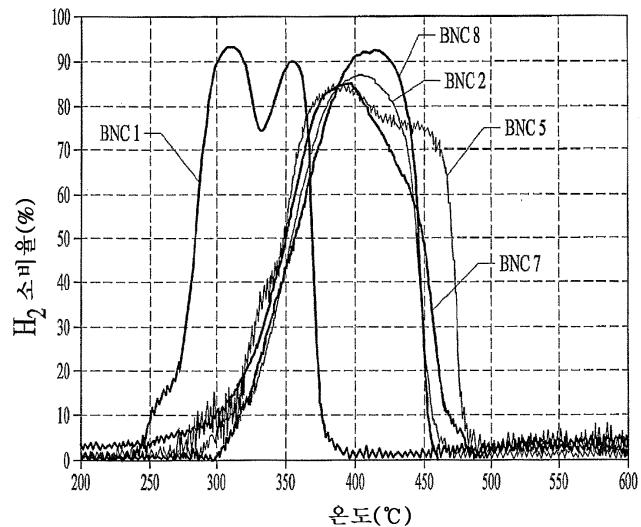
도면2c



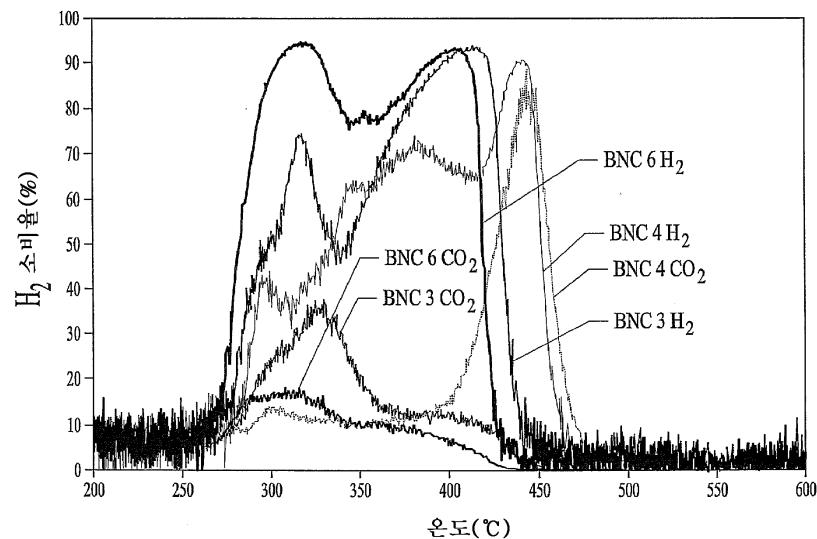
도면2d



도면3



도면4



도면5

