



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103717307 B

(45) 授权公告日 2016. 03. 30

(21) 申请号 201280038396. 8

B01J 37/18(2006. 01)

(22) 申请日 2012. 06. 06

C22B 5/14(2006. 01)

C22B 23/02(2006. 01)

(30) 优先权数据

61/495, 789 2011. 06. 10 US

61/495, 784 2011. 06. 10 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 01. 30

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/041107 2012. 06. 06

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/170537 EN 2012. 12. 13

(73) 专利权人 因温斯特技术公司

地址 瑞士圣加伦

(72) 发明人 维纳伊·马德希卡尔

约翰·J·奥斯特麦尔

迈克尔·C·奎因三世

科林·S·斯莱滕

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 王铁军

(56) 对比文件

CN 1876291 A, 2006. 12. 13,

CN 1876291 A, 2006. 12. 13,

CN 1742105 A, 2006. 03. 01,

CN 1742105 A, 2006. 03. 01,

US 3914124 A, 1975. 10. 21,

US 3914124 A, 1975. 10. 21,

US 6171996 B1, 2001. 01. 09,

CN 1387584 A, 2002. 12. 25,

审查员 孙思

(51) Int. Cl.

B01J 31/18(2006. 01)

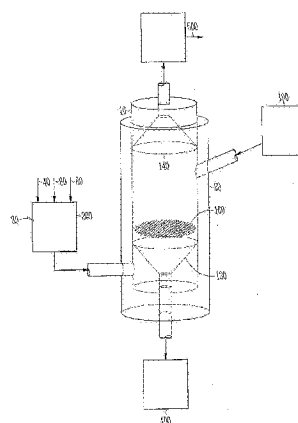
权利要求书3页 说明书23页 附图8页

(54) 发明名称

包括流化床反应器的镍煅烧和还原方法

(57) 摘要

本公开涉及制备适合于在催化剂体系中使用
的镍金属 (Ni(0)), 如具有含磷配体的镍配合物,
其可用于催化烯键式不饱和化合物的氢氰化。本
文描述的方法可以包括在镍的还原过程中使用水
蒸汽。



1. 一种用于由含有镍(II)的组合物制备镍金属(Ni(0))的方法,所述方法包括以下步骤:

将含有镍(II)的组合物和包含水蒸汽的气体提供至流化床反应器,其中所述气体在流动并且充分地支撑来自所述组合物的固体;和

将所述含有镍(II)的组合物中的镍还原,从而由所述含有镍(II)的组合物制备镍金属(Ni(0));

其中所述组合物包含选自由以下各项组成的组中的含有镍(II)的物质:碱式碳酸镍、碳酸镍、碳酸氢镍、草酸镍、甲酸镍、方酸镍、氧化镍和氢氧化镍。

2. 权利要求1所述的用于由含有镍(II)的组合物制备镍金属(Ni(0))的方法,所述方法还包括在将所述镍还原之前煅烧所述含有镍(II)的组合物。

3. 权利要求1或2所述的用于由含有镍(II)的组合物制备镍金属(Ni(0))的方法,所述方法还包括在煅烧条件下煅烧所述含有镍(II)的组合物。

4. 权利要求1或2所述的用于由含有镍(II)的组合物制备镍金属(Ni(0))的方法,所述方法还包括通过包括将包含氧的气体提供至所述流化床反应器的方法煅烧所述含有镍(II)的组合物。

5. 权利要求1或2所述的方法,所述方法还包括通过包括以下步骤的方法煅烧所述含有镍(II)的组合物:以在所述含有镍(II)的组合物内足以产生氧化镍的时间和温度操作所述流化床。

6. 权利要求1或2所述的方法,所述方法还包括使用产生具有少于1的碳:镍原子比的煅烧产物的煅烧条件煅烧所述含有镍(II)的组合物。

7. 权利要求1或2所述的方法,所述方法还包括在250°C至600°C的温度煅烧所述含有镍(II)的组合物。

8. 权利要求1或2所述的方法,所述方法还包括将所述含有镍(II)的组合物煅烧10分钟至6小时的时间。

9. 权利要求1或2所述的方法,其中将镍还原包括将还原剂引入至所述气体中。

10. 权利要求1或2所述的方法,其中将镍还原包括将包含氢的还原剂引入至所述气体中。

11. 权利要求1或2所述的方法,其中将镍还原包括以足以将所述含有镍(II)的组合物中的镍(II)还原为镍(0)金属的时间和温度操作所述流化床反应器。

12. 权利要求1或2所述的方法,其中将镍还原包括在250°C至350°C的足以将镍(II)还原的温度操作所述流化床反应器。

13. 权利要求1或2所述的方法,其中将镍还原包括将所述流化床反应器操作10分钟至4小时。

14. 权利要求1或2所述的方法,其中所述气体包含原位生成的水蒸汽。

15. 权利要求1或2所述的方法,其中所述气体包含从外部源充填至所述反应器的添加水蒸汽。

16. 权利要求1或2所述的方法,其中所述气体包含足够的水蒸汽以产生自由流动的镍金属(Ni(0))。

17. 权利要求1或2所述的方法,其中所述气体包含1至50体积%水蒸汽。

18. 权利要求1或2所述的方法,其中所述气体包含作为还原剂的氢和1至20体积%的从外部源充填至所述反应器中的添加水蒸汽。

19. 权利要求1或2所述的方法,其中所述含有镍(II)的组合物包含通过将溶解在水中的镍(II)离子与碳酸根离子、碳酸氢根离子、或碳酸根离子和碳酸氢根离子的组合接触而制备的碱式碳酸镍。

20. 权利要求1或2所述的方法,其中将所述流化床反应器在200°C至600°C的温度保持至少10小时。

21. 权利要求1或2所述的用于由含有镍(II)的组合物制备镍金属(Ni(0))的方法,其中处理1-20批的所述含有镍的组合物以制备镍金属(Ni(0))。

22. 权利要求1或2所述的方法,其中当所述气体中不存在水蒸汽时,所述镍金属(Ni(0))团聚。

23. 权利要求1或2所述的方法,其中当不将水蒸汽加入至所述气体时,所述镍金属(Ni(0))团聚。

24. 一种用于制备镍金属(Ni(0))和含磷配体的配合物的方法,所述方法包括:

将所述含磷配体与镍金属(Ni(0))接触,其中所述镍金属(Ni(0))的至少一部分通过包括以下步骤的方法制备:

将含有镍(II)的组合物和包含水蒸汽的气体提供至流化床反应器,其中所述气体在流动并且充分地支撑所述组合物中的固体;和

将所述含有镍(II)的组合物中的镍还原,从而由所述含有镍的组合物制备镍金属(Ni(0))。

25. 权利要求24所述的方法,其中所述气体包含原位生成的水蒸汽。

26. 权利要求24或25所述的方法,其中所述气体包含从外部源充填至所述反应器中的添加水蒸汽。

27. 权利要求24或25所述的方法,其中所述气体包含足够的水蒸汽以产生自由流动的镍金属(Ni(0))。

28. 权利要求24或25所述的方法,其中所述气体包含0.1%至50体积%水蒸汽。

29. 权利要求24或25所述的方法,其中所述气体包含作为还原剂的氢和1至20体积%的从外部源充填至所述反应器中的添加水蒸汽。

30. 权利要求24或25所述的方法,其中所述镍配合物中的所述镍金属(Ni(0))的至少一部分由包含镍(II)的第一含有镍(II)的组合物制备,并且将所述第一含有镍(II)的组合物在两个阶段中转化为所述镍金属(Ni(0)),所述两个阶段包括:

煅烧阶段和之后的还原阶段;

其中所述煅烧阶段包括将所述第一含有镍(II)的组合物加热,从而产生包含镍(II)的第二含有镍(II)的组合物,并且

所述还原阶段包括将所述第二含有镍(II)的组合物还原以制备所述镍金属(Ni(0))。

31. 权利要求30所述的方法,其中所述第一含有镍(II)的组合物包括:包含碱式碳酸镍、碳酸镍、碳酸氢镍、草酸镍、甲酸镍、方酸镍、氢氧化镍、氧化镍以及它们的组合的含有镍(II)的组合物。

32. 权利要求30所述的方法,其中所述第一含有镍(II)的组合物通过将溶解在水中的

镍(II)离子与碳酸根离子、碳酸氢根离子、或碳酸根离子和碳酸氢根离子的组合接触而制备。

33. 权利要求30所述的方法,其中所述第二含有镍(II)的组合物包含氢氧化镍(II)、氧化镍(II)以及它们的组合。

34. 权利要求30所述的方法,其中加热所述第一含有镍(II)的组合物产生具有少于1的碳:镍原子比的第二含有镍(II)的组合物。

包括流化床反应器的镍煅烧和还原方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2011年6月10日提交的美国临时申请序列号61/495784,以及2011年6月10日提交的美国临时申请序列号61/495789的优先权提交日,其公开通过引用以其整体具体地结合在此。

发明领域

[0003] 本文描述一种用于由所选择的含有镍(II)的固体组合物制备镍金属(Ni(O))的方法。如此制备的镍是反应性的并且容易与含磷配体形成配合物。可以使用于反应性镍金属的制备所使用的条件适合于产生可用于氢氰化反应的催化的镍-配体配合物形式的具有良好流动特性和高反应性程度的镍金属。可以采用流化床方法,其在分开的或合并的步骤完成煅烧和还原。因此,含有镍(II)的固体的床可以用能够提供用于固体内的镍(II)至镍金属的煅烧和还原的条件的气体流化。该方法包括流动并充分地支撑固体的流化气体。流化气体可以还包含水蒸汽,其令人惊讶地促进具有良好的流动特性的镍金属粉末的产生。

[0004] 发明背景

[0005] 虽然已经采用氢氰化催化剂体系多年,用于制备那些催化剂体系的步骤不是最佳地有效的。例如,镍金属原子可以与含磷配体结合以产生氢氰化催化剂(参见,例如,美国专利号5,981,722、7,629,484和7,470,805)。然而,镍是难溶的,并且很多镍金属制剂与含磷配体很差地结合。例如,当镍团聚时,更低水平的镍与含磷配体结合。然而,即使当将来自不同的商业来源的镍原材料同样地处理,一个源可以提供最佳地与含磷配体结合的镍金属,而另一个源不能。

[0006] 用于制备这种催化剂的更有效的方法是所希望的,因此是需要的,以使得更大百分数的镍制剂可以在镍-配体催化剂中使用和以使得在催化剂制备过程中产生较少废弃物。

[0007] 发明概述

[0008] 特别适合用于在均相催化氢氰化化学中使用的形式的镍金属(Ni(O))可以使用本文描述的方法制备。如本文所示,当通过将含有镍(II)的组合物悬浮在流化床装置内的气体中将含有镍(II)的组合物处理为镍金属(Ni(O))时,水蒸汽的存在令人惊讶地促进自由流动的镍金属(Ni(O))粉末的制备。当不存在水蒸汽时,所得到的镍金属(Ni(O))可能团聚或形成难以处理并且不是最佳地具有含磷配体的配位的块。

[0009] 通过本发明的方法制备的镍粉末可以特别适合于催化活性镍-配体配合物的形成,其中配体含磷,并且该配合物在氢氰化反应中是催化剂活性的。本文描述的方法和组合物属于用于烯键式不饱和化合物的氢氰化的催化剂体系,例如,可用于催化烯键式不饱和化合物的氢氰化的催化剂体系如亚磷酸酯-镍配合物。这种催化剂体系用于1,3-丁二烯(BD)的氢氰化以形成戊烯腈(PN)并且用于戊烯腈的氢氰化以形成己二腈(ADN),这全部是聚酰胺(尤其是尼龙)合成领域中在商业上重要的产品。

[0010] 本发明的一个方面是一种用于由含有镍(II)的组合物制备镍金属(Ni(O))的方

法,所述方法包括以下步骤:(a)将含有镍(II)的组合物和气体提供至流化床反应器,其中所述气体在流动并且充分地支撑来自所述组合物的固体;和(b)将含有镍(II)的组合物中的镍还原从而由含有镍(II)的组合物制备镍金属(Ni(0));其中所述组合物包括选自由以下各项组成的组的含有镍(II)的物质:碱式碳酸镍、碳酸镍、硝酸镍、碳酸氢镍、草酸镍、甲酸镍、方酸镍(nickel squarate)、氧化镍和氢氧化镍。镍盐的这种起始形式包括可以从镍矿石,如作为镍和相关金属的越来越重要的来源的红土矿的加工获得的那些。

[0011] 本发明的另一方面是一种用于由含有镍(II)的组合物制备镍金属(Ni(0))的方法,所述方法包括以下步骤:(a)将含有镍(II)的组合物和气体提供至流化床反应器,其中所述气体任选地包括加入的水蒸汽,并且其中所述气体在流动并充分地支撑来自所述组合物的固体;和(b)将含有镍(II)的组合物中的镍(II)还原从而由含有镍(II)的组合物产生镍金属(Ni(0))。

[0012] 该方法可以包括将含有镍(II)的组合物煅烧,之后将镍还原。这种煅烧步骤可以在煅烧条件下进行。煅烧条件一般产生具有小于一的碳:镍原子比的煅烧产物。煅烧条件包括,例如,将包含氧的气体提供至流化床反应器。包含氧的气体可以是空气。煅烧条件还可以包括以足以在含有镍(II)的组合物内产生氧化镍的时间和温度操作流化床。例如,用于煅烧所采用的温度可以是约200°C至约600°C。用于煅烧的时间可以是约10分钟至6小时。

[0013] 将镍还原可以包括调配流化床中的条件以包括还原条件。还原条件可以包括在足以将含有镍(II)的组合物中的镍(II)还原为镍(0)金属的时间和温度操作流化床反应器。例如,还原条件可以包括将还原剂引入至气体中。还原剂可以是便于镍(II)至镍(0)金属的还原的任意还原剂。例如,还原剂可以包括氢。备选地,还原剂可以包括甲烷、一氧化碳、氢或其混合物。可用于将含有镍的组合物还原至镍金属的温度包括约200°C至约600°C,例如,250°C至约350°C的温度。用于还原的时间可以是约10分钟至约18小时,例如10分钟至4小时。流化床中的气体可以包括约1至约99体积%水蒸汽或者,例如,约5至60体积%水蒸汽,或约10至50%体积百分比水蒸汽,或约6%至20%水蒸汽。

[0014] 含有镍(II)的组合物可以包括通过将溶解在水中的镍(II)离子与碳酸根离子、碳酸氢根离子,或碳酸根离子和碳酸氢根离子的组合接触制备的碱式碳酸镍。

[0015] 可以将流化床反应器保持在约200°C至约600°C的温度有效的时间量以完成煅烧和/或还原,例如,高达约10小时。在一批中,用于煅烧和/或还原的时间可以高达数周,并且可以由任选的储存期间分隔。这典型地允许产生数批镍金属而不冷却并再加热反应器。例如,可以连续处理约2-20批的含有镍(II)的组合物以制备镍金属(Ni(0))。也可以连续处理约2-10或约2-5或约2-4批的含有镍(II)的组合物以制备镍金属(Ni(0))。

[0016] 本发明的另一方面是一种用于制备镍金属和含磷配体,如本文公开的含磷配体的配合物的方法,所述方法包括:将含磷配体与由含有镍(II)的组合物制备的镍金属接触,其中镍金属的产生出现在根据本发明的方法的流化床反应器中。镍配合物中的镍金属的至少一部分可以通过包括以下步骤的方法产生:将含有镍(II)的组合物和气体提供至流化床反应器,其中气体流动并且充分地支撑所述组合物中的固体;以及将含有镍(II)的组合物中的镍还原以从而由含有镍(II)的组合物制备镍金属(Ni(0))。流化床反应器中的气体可以包含水蒸汽。

[0017] 例如镍配合物中的镍金属的至少一部分可以由包含镍(II)的第一镍组合物的制

备,并且可以将第一镍组合物在包括煅烧阶段以及之后的还原阶段的两个阶段中转化为镍金属:其中,煅烧阶段包括将第一镍组合物加热以移除挥发性物质并且从而产生包含镍(II)的第二镍组合物,并且还原阶段包括将第二镍组合物还原以制备镍金属(0)。第一镍组合物可以包括: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、氧化镍以及它们的组合的含有镍(II)的组合物。第一镍组合物可以通过将溶解在水中的镍(II)离子与碳酸根离子、碳酸氢根离子,或碳酸根离子和碳酸氢根离子的组合接触制备。第二镍组合物可以包括氢氧化镍(II)、氧化镍(II)以及它们的组合。加热第一镍组合物可以产生具有小于一的碳:镍原子比的第二镍组合物。

[0018] 附图简述

[0019] 图1是用于实施本文公开的方法的装置的图示。

[0020] 图2A-2D图示来自不同的商业来源的碱式碳酸镍(BNC)在煅烧过程中转化的百分比作为时间的函数。通过观察在不同的时间点释放的全部CO₂气体的百分比监控百分比BNC转化。图2A给出碱式碳酸镍样品BNC-2的结果;图2B给出碱式碳酸镍样品BNC-6的结果;图2C给出碱式碳酸镍样品BNC-8的结果;并且图2D给出碱式碳酸镍样品BNC-1的结果(也参见表2)。

[0021] 图3图示从不同的商业来源获得的BNC样品的氢的百分比消耗作为温度的函数。

[0022] 图4图示在来自不同的商业来源的BNC样品的煅烧之后获得的不同的氧化镍样品的氢的百分比消耗作为温度的函数,其中同时测量二氧化碳的释放。由BNC#3,#4和#6源产生的镍在反应性上差。

[0023] 图5图示在来自不同的商业来源的BNC样品的煅烧之后获得的不同的氧化镍样品的氢的百分比消耗作为温度的函数,其中同时测量二氧化碳的释放。由BNC#1,#2,#5,#7和#8源产生的镍的反应性可接受,虽然由BNC#1产生的镍的反应性典型地十分低。

[0024] 发明详述

[0025] 如本文描述的,水蒸汽在镍金属的还原过程中的包含令人惊讶地产生自由流动的、高度反应性的Ni(0)粉末产物。虽然在Ni(II)至镍金属的还原过程中可以产生一些水蒸汽,但一些反应器不允许Ni(II)至Ni(0)金属的还原过程中气体的最佳混合和相互作用。约1%至约50体积%水蒸汽的加入可以促进自由流动的、高度反应性的Ni(0)粉末产物的制备。备选地,本领域技术人员可以评价还原条件以评定是否原位存在最佳水平的水蒸汽,并且将包括水蒸汽的气体最佳地混合以使得制备自由流动的、高度反应性的Ni(0)粉末产物。最佳水平的水蒸汽是至少约1体积%的还原剂气体,或至少约2体积%的还原剂气体。优选地水蒸汽的水平为还原剂气体的至少约5体积%,或还原剂气体的至少约10体积%。因此,水蒸汽可以原位生成或简单地加入以使得存在这种最佳水平。

[0026] 本文描述一种用于由含有镍(II)的组合物制备镍金属(Ni(0))的方法。通过本文描述的方法产生的镍金属展现高反应性,如对于与含磷配体形成的配合物,并且可以调配用于产生该镍金属的条件以提供具有出色的自由流动的特性的颗粒镍金属制剂。允许温度转移和空气转移的高速率的条件是有益的以使得保持均匀的反应条件。这些镍金属粉末可以通过含有镍(II)的组合物用还原剂(例如,氢)在升高的温度的直接还原,或通过首先煅烧含有镍(II)的组合物并且之后将组合物中的镍用还原剂(例如,氢)在升高的温度还原制备。当存在水蒸汽时,例如在还原过程中,如此产生的镍金属是自由流动的,其有利于产物

从反应容器的移除和镍金属的进一步处理。可以使这些镍金属制剂之后与单齿或二齿含磷的配体,或两者,在腈溶剂中反应以制备可以作为均匀的、有机-可溶催化剂使用的镍配合物,其用于共轭二烯烃至单腈的氢氰化,以及用于不饱和腈的氢氰化以提供二腈,例如,己二腈。

[0027] 镍金属可以从其制备的合适的含有镍(II)的组合物包括,例如,选自氧化镍、碱式碳酸镍、碳酸镍、草酸镍、甲酸镍、氢氧化镍以及它们的组合中任意一种的那些(也称作“第一含有镍(II)的组合物”)。其他可能的前体是硝酸镍、氰酸镍和硫酸镍。很多含有镍(II)的组合物是潜在地可用的并且在煅烧步骤中释放二氧化碳的那些是特别可用的。含有镍(II)的组合物可以包括大量的碱式碳酸镍、氢氧化镍、碳酸镍和/或氧化镍。如本文所使用的,碱式碳酸镍包括包含镍和碳酸盐的无机化合物,例如,化合物如 $\text{Ni}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_4$ 或简单的碳酸盐如 NiCO_3 及其水合物($\text{NiCO}_3(\text{H}_2\text{O})_4$ 、 $\text{NiCO}_3(\text{H}_2\text{O})_6$ 等)。碱式碳酸镍可以用由以下各项组成的化学式描述:

[0028] $[\text{Ni}_z(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_y](\text{H}_2\text{O})_n$,

[0029] 其中 $x=z-y/2$; $y=2z-2x$; $z=1$ 至 100 ; 和 $n=0$ 至 400 。

[0030] 可以在还原之前煅烧第一含有镍(II)的组合物。这种煅烧产生包含氧化镍(II)的“第二含有镍(II)的组合物”。当与还原分别地进行煅烧时,将该方法称为两步法。

[0031] 如上面指出的,也可以将含有镍(II)的组合物在还原处理过程中煅烧。因此,本文描述的方法包括其中同时进行煅烧和还原的一步方法。

[0032] 煅烧和还原可以在任意合适的反应器,如流体床、膨胀固定床、回转窑等中进行。优选地,反应器提供用于还原的均匀条件以使得温度在反应器内基本上均匀,将还原剂和水蒸汽遍及反应器均匀地分散和并且将镍(II)粒子均匀地暴露至还原剂和水蒸汽。回转窑不能提供这种均匀的条件或这种镍对气体的均匀的暴露。然而,流化床反应器典型地提供这种均匀的反应条件并且还将悬浮的镍粒子均匀地暴露至气体如还原气体和水蒸汽。因此,可以方便地采用本文描述的方法中的流化床反应器。

[0033] 因此,例如,可以将包含含有镍(II)的固体的组合物装入至或放置在流化床反应器内,其中流动通过含有镍(II)的固体的床的气体流化并且充分地支撑固体。可以将流动的空气、氮气、氢,任选地水蒸汽,以及其他气体以所需时间和水平引入至反应器中。

[0034] 用于含镍组合物中镍(II)的还原以产生零价镍金属,流动通过含有镍(II)的固体的床的气体可以在基本上无氧气体中含有还原剂。还原剂可以是可以将镍(II)还原至镍金属($\text{Ni}(0)$)的任意气态或颗粒物质。可以将镍(II)还原至镍金属($\text{Ni}(0)$)的还原剂的实例包括,例如,氢、甲烷或一氧化碳。氢是方便的并且廉价的还原剂。因此,例如,流化气体可以足以将流化的含有镍(II)的组合物中的镍的至少一部分还原至镍金属($\text{Ni}(0)$)的足够的量含有氢。

[0035] 如本文所使用的,基本上没有氧的气体是指基本上没有分子氧 O_2 的气体。可以采用的基本上没有氧的气体的实例包括氮、氩和氦。脱氧空气是基本上没有氧的气体的另一个实例。氮是基本上没有氧的气体的方便的和廉价的来源。

[0036] 用于还原的气体也可以含有水蒸汽,其促进自由流动的镍金属产物的生成。当将氧化镍用氢还原时释放水。因此,可以原位生成一些水蒸汽。然而,氢不仅是可以用于将 $\text{Ni}(II)$ 还原为 $\text{Ni}(0)$ 金属的还原剂。此外,如果反应器条件将水蒸汽从镍扫除,或不最佳地将

镍暴露至水蒸汽,那么镍可能变得团聚并且难以处理,即使当使用氢作为还原剂时。因此,当使用合适的条件用于产生反应性镍金属产物时加入水蒸汽可能是不需要的,但水蒸汽的加入将防止还原镍产物聚集和团聚,从而有利于从反应容器的产物移除和镍金属的进一步处理。

[0037] 还原气体中水蒸汽的百分数可以是约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%体积百分数蒸气,或约5%至约20%水蒸汽。为产生可用的、自由流动的镍金属粉末,还原剂优选含有每体积比氢更多的总水蒸汽。因此,例如,如果以约10%的体积%使用氢作为还原剂,水蒸汽的体积%为至少约10.1%,或优选水蒸汽的体积%为至少约11%,以上优选体积%的水蒸汽为至少约15%。如果以约10%的体积%使用氢作为还原剂,并且所有氢在还原过程中转化为水,原位生成的水蒸汽的体积%可以为约10%。因为水蒸汽的这种原位生成依赖于氢的使用和特定的处理条件,优选的是加入至少0.1体积%水蒸汽至还原剂气体。更优选,将至少1体积%水蒸汽加入至还原剂气体;再更优选,将至少5体积%水蒸汽加入至还原剂气体,或将至少10体积%水蒸汽加入至还原剂气体。

[0038] 在还原之前,可以将包含含有镍(II)的组合物(例如,第一含有镍(II)的固体和/或第二含有镍(II)的固体)的流化床反应器用基本上无氧气体吹扫以从装置和从含有镍(II)的固体移除分子氧。之后可以将还原剂或还原试剂(例如,氢气体)引入至流化气体中以使得使用还原剂和基本上无氧气体的混合物以流化并充分地支撑固体。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大气压至20大气压,或在约0.5大气压至10大气压,或在约0.5大气压至2大气压的压力进行。还原可以便利地在约一个大气压的压力进行。还原过程中的气体流动速率不是关键的并且可以按需要调配或由用于还原使用的仪器类型测定。

[0039] 足以将含有镍(II)的固体的一部分还原为镍金属的条件包括足以基本上还原含有镍(II)的固体以形成含有镍金属(Ni(0))的固体,即,包含镍金属(Ni(0))的固体材料的高温、还原剂的量(例如,氢气)和时间。

[0040] 还原步骤有益地在200°C至600°C,例如,225°C至500°C,或250°C至450°C,或300°C至400°C的温度进行。使用约250°C至约350°C的范围内的温度还原是特别有效的。在这些范围的下限的温度(例如,200°C)可能需要更长的还原时间。在高温(例如,600-700°C)的还原可以,在一些情况或条件下,给出具有低的用于制备上面描述的镍-配体催化剂配合物的反应性的镍粉末。在250°C至450°C之间,还原可以进行数小时,条件是足够的还原剂(例如,氢)通过反应器以将含有镍(II)的固体基本上转化为镍金属粉末。例如,还原可以在约250°C至约375°C进行。然而,可以采用的温度范围包括表示落入200°C至700°C之间的温度范围的任意数值范围。当使用氢作为还原剂时,氢至流化反应容器的引入,依赖于氢的浓度,可以导致含有镍的固体的床中,例如,约10°C至约100°C的温度增加。本领域技术人员可以容易地调配流化反应容器中的条件以适应温度、还原剂浓度等上的变化。

[0041] 还原步骤使用氢作为还原剂有益地进行。例如,还原步骤可以使用化学计量比过量的氢进行至少30分钟的时间。含有镍(II)的固体组合物中每摩尔镍(II)一摩尔的氢是用于还原步骤所需的氢的理论和化学计量量。然而,氢与镍的化学计量比可以随用于镍的还原采用的温度和时间在一定程度内变化。为完成含有镍(II)的固体至Ni(0)的完全转化,可

以相对于含有镍(II)的固体中镍的量使用化学计量相等或更多量的氢。在还原过程中使用较低浓度的氢可以降低当使用更浓的氢时可能出现的高温峰。以更慢的速率加入氢,或允许氢的量至某个极限一定时间,可以有助于调整反应的温度。因此,还原过程中使用的氢的量可以依赖于将要还原的镍(II)的量、反应器中的温度和流动条件变化。

[0042] 例如,化学计量比过量的氢可以是相对于1.0摩尔的镍约1.5摩尔氢,或相对于1.0摩尔的镍约2.0摩尔氢,或相对于1.0摩尔的镍约3.0摩尔氢,或相对于1.0摩尔的镍约4.0摩尔氢,或落入这些整数摩尔比值之间的摩尔比。或者,氢与镍的摩尔比可以超过4.0摩尔氢:1.0摩尔的镍。例如,当还原期间为1至2小时,可以采用两倍以上氢与镍的化学计量比过量。含有镍(II)的组合物(例如,第一含有镍(II)的固体或第二含有镍(II)的固体)中镍(II)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。引入至还原装置中的氢的量可以通过改变流化气体中氢相对于基本上无氧的气体的比例改变。

[0043] 因此,以足以将含有镍(II)的固体的至少一部分还原至镍金属的量和条件提供氢。还原过程中使用的流化气体中氢的百分数可以是约3%至95体积%,或约4%至70体积%,或约5%至50体积%,或约6%至40体积%,或约7%至25体积%,或约8%至20体积%,或约9%至15体积%,或约8%至20体积%。所采用的氢的量因此可以变化。还原过程中使用的流化气体的余量包括基本上没有氧的气体以及,任选地,水蒸汽。优选地还原气体包括水蒸汽。

[0044] 还原气体中水蒸汽的百分数可以是约1%至80体积%,或约1%至60体积%,或约1%至50体积%,或约2%至30体积%,或约5%至20体积%。用于还原气体的有效的气体组成的一个实例包含约20%水蒸汽,约20%氢,和约60%氮,以体积%计。用于还原气体的有效的气体组合物的另一个实例包括约10%水蒸汽,约10%氢,以及约80%氮,以体积%计。该过程中的气体流动速率较少控制的变量并且可以由用于还原使用的仪器的类型确定,并且其选择在本领域技术人员知识范围内。

[0045] 还原一般进行约10分钟至约10小时,或约0.5小时至约8小时,或约0.5小时至约6小时,或约0.75小时至约4小时。这样的时间期间可以足以同时煅烧并还原含有镍(II)的固体。还原(以及,任选地,煅烧)可以进行约1小时至约5小时,或约1小时至约3小时。

[0046] 在还原之后,氢的流动终止。可以将流化反应器用基本上无氧的气体吹扫以移除残留的氢。在该氢移除阶段过程中可以使用水蒸汽。将含有镍金属(Ni(0))的产物储存在真空或基本上无氧的气体中。可以通过还原步骤制备的镍金属储存在惰性气氛下,如氮或氩气氛下,直至使用。

[0047] 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,在本文描述的方法中使用的任意含镍组合物或固体中的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。

[0048] 第一煅烧步骤可以应用至含有镍(II)的固体,之后是第二还原步骤,其在煅烧步骤之后应用。

[0049] 虽然可以将含有镍(II)的固体在一个步骤中还原为镍金属(Ni(0)),它可以用于在还原之前煅烧含有镍的组合物。如本文所使用的“煅烧”或“煅烧中”或“煅烧的”是应用至含有镍(II)的组合物以便带来热分解、相变或挥发性部分的移除的热处理方法。煅烧可以使用任意可得的煅烧程序或装置进行。

[0050] 通常,这种煅烧步骤使用足以煅烧含有镍的固体的条件进行。煅烧可以在足以基本上移除挥发性材料的条件下进行。这种挥发性材料包括二氧化碳、硝酸盐、硝酸、甲酸盐、甲酸、氰酸盐、氰化氢、硫酸盐、硫酸、水等。例如,二氧化碳或二氧化碳和水可以是所移除的主要挥发性材料,尤其是当含有镍(II)的组合物是碱式碳酸镍时。煅烧可以在足以将含有镍(II)的固体基本上转化为镍(II)氧化物(NiO)的条件下进行。

[0051] 煅烧可以在任意合适的反应器,如流体床反应器、膨胀固定床、回转窑、旋转平窑(pan)和本领域技术人员已知的装置中进行。可以便利的是在流化床装置中进行含有镍(II)的固体的煅烧以使得可以之后按照本文描述的方法将该材料在相同的流化床装置中还原。

[0052] 流化床反应器内的条件调配为煅烧含有镍的组合物。一般地,煅烧可以在不与含有镍的盐或化合物反应以形成不希望的含有镍的材料的任意气体或气氛中进行。用于煅烧步骤的合适的方便的气体包括空气和氮;其他可以包括氩和氦。气体或气氛也可以含有氧。因此在很多煅烧程序的过程中便利地使用空气。因此,足以煅烧组合物内含有镍的固体、盐和化合物的条件包括将含有氧的气体(例如,空气)流化。在煅烧步骤过程中可以作为一个选择存在水蒸汽(气态水或水汽)。

[0053] 可用于含有镍(II)的组合物煅烧的温度包括约200至600°C的范围内的那些。低于200°C,煅烧可以是不完全的,并且未反应的镍前体可以残留在产物中。高于600°C,在一些条件下可以出现氧化镍的过度塌陷或烧结,结果降低镍粉末产物的反应性。用于最佳的煅烧的时间随温度相反地变化:当使用较低温度(例如,250°C)时,煅烧可以进行更长时间期间(例如,高达18-20小时)。然而,当在约300°C至600°C的温度进行煅烧时,较短的时间期间对于煅烧是有效的,例如,约10分钟至约6小时,或约10分钟至4小时。用于煅烧步骤的时间可以在600°C的十秒至200°C的多个小时之间。通常,当使用约300°C至600°C的温度时,含有镍(II)的组合物煅烧在约30分钟至2小时内完成。尤其合适的煅烧温度是约300°C至约400°C。在300°C至400°C的温度,煅烧在约1小时内基本上完成。

[0054] 有效煅烧可以通过观察二氧化碳从含有镍(II)的组合物释放和/或通过观察组合物内含有镍(II)的盐和化合物至氧化镍(和/或氢氧化镍)的转化监控和检测。

[0055] 在煅烧完成之后,终止含有氧的气体的流动并且可以将该装置用不含有氧的或惰性气体吹扫。氮可用于该目的但也可以使用其他不含有氧的或惰性气体(例如,氩或氦)。继续不含有氧的或惰性气体的流动直至将氧从流化床装置的反应器床基本上移除。之后可以进行煅烧产物中镍的还原。

[0056] 可以采用流化床反应器以进行含有镍(II)的前体组合物至镍金属(Ni(0))粉末的煅烧和还原的步骤。申请人预期将含有镍的前体首先装入至流化床反应器。可以采用任意可得的流化床反应器。

[0057] 根据图1示意性地给出流化床反应器的一个实例。在该图中,可以使用反应器10以悬浮、煅烧和还原含有镍的固体160。加热罩20基本上共心地设置在反应器10周围。将含有镍(II)的固体160通过流化床填充装置100,例如,重量进料或旋转型进料器提供至反应器10。将流化气体通过气体混合器200的方式提供至反应器10。气体混合器可以结合有本领域中使用的流体预热、流动控制和测量装置。流化气体可以包括空气、脱氧的空气(例如,氮)、氢和水蒸汽,其经由分别与气体交换器200经由输入口30、40、60和80流体交换的歧管提供。

流化气体通过至反应器10中并且通过穿孔的气体分配器120的方式分配。可以将流化气体在气体混合器200中预热并且随着气体通过加热罩20部分进一步升高至反应器10中所需的温度。加热过的流化气体支撑反应器10中的含有镍(II)的固体160。当其离开反应器10并通过至适合于从流化气体移除细固体的细固体分离器300时,过滤器装置140允许流化气体通过。流化气体可以经由气体再循环器500再循环返回至气体混合器200用于加热和最佳地再填充还原气体。可以将产物通过中心地位于气体分布装置120中的口的方式回收。该口与产物收集装置400基本上流体连通。

[0058] 例如,对关闭的反应器提供流动空气并且将温度升高至所需的煅烧温度,例如,约200°至700°C。在300°C以上的煅烧温度,随着空气通过反应器约1小时的期间,含有镍(II)的组合物基本上转化为氧化镍。在煅烧步骤之后,将反应器用氮气气氛吹扫足够的时间以移除基本上所有氧。在氢的引入之后,在反应器中的氧化镍的床内测量到温度立即增加约10°C。有效气体浓度是20%水蒸汽、20%氢、60%氮;全部以体积测量。在升高的床温度观察到的时间期间可以对应于加入化学计量比量的将氧化镍还原至镍金属的氢所需的时间。将反应器中的镍金属粉末在基本上没有氧的气氛中冷却并且显示为展现铁磁性。

[0059] 可以有益的是连续制造一系列批的镍金属以使得在各批之间不冷却反应器。这种制造操作是有效的并且节约在各批之间再加热反应器所需的能量。因此,可以连续制造多批的镍金属。例如,可以一次制造高达约10或20批的镍金属。通常优选的是一次制备至少两批的镍金属。更优选,一次制备约2至约6批的镍金属。例如,方便的是一次制备约3批的镍金属。

[0060] 可以采用碱式碳酸镍(BNC)作为在要处理以产生镍金属的含有镍(II)的组合物,也可以将其包括在其内。碱式碳酸镍是商业可得的。例如,碱式碳酸镍可以得自MetChem Corporation,该材料的美国供应商。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该材料可以还包含选自由以下各项组成的组的至少一种元素:铝、钙、钴、铜、铁、镁、锰、钠、硫和锌。一个样品具有表1中所示的化学分析。

[0061] 表1.MetChem碱式碳酸镍粉末的分析。

[0062]	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

[0063] 可以适宜的是制备碱式碳酸镍而不是从商业来源获得它。例如,如本文所述,不同商业来源的碱式碳酸镍可以具有不同的流化性质并且可以需要不同的煅烧和/或还原条件。此外,可以避免杂质并且可以通过使用选择反应物和制造条件的碱式碳酸镍的制造对照碱式碳酸镍的组成。

[0064] 因此也可以通过将碱式碳酸镍(II)从包含镍(II)、碳酸根阴离子和水的水溶液沉淀制备合适的碱式碳酸镍。例如,碱式碳酸镍可以通过将其从选自由以下各项组成的组的至少一种水溶液沉淀制备:(1)包含镍(II)、氨、碳酸铵和水的水溶液;(2)包含镍(II)、碳酸根阴离子和水的水溶液;以及(3)包含镍(II)、碳酸氢根阴离子和水的水溶液。

[0065] 碱式碳酸镍组合物可以通过如下制备:将沉淀剂溶液加入至沉淀反应器中的镍溶

液以形成反应混合物;和将镍组合物从反应混合物沉淀,其中镍溶液包含镍(II)离子和水。沉淀剂溶液可以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。在加入沉淀剂溶液之后反应混合物中碳酸氢根离子与镍离子的摩尔比可以在0.1:1至2:1、包括约0.5:1至约1.6:1、约0.5:1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。在加入镍溶液之后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和约0.8:1至约1.2:1的范围内。碳酸氢盐与碳酸盐的混合也可以在沉淀剂溶液中使用。对制备和使用碱式碳酸镍进一步的信息在2010年12月15日提交并且作为W0/2011/075496公开的PCT/US2010/060388,以及也在2010年12月15日提交并且作为W0/2011/075494公开的PCT/US2010/060381中可得,其都具体地通过引用以它们的全部内容结合在此。

[0066] 沉淀反应器可以是任意合适的容器如槽或管。也可以将反应混合物在碱式碳酸镍的沉淀之前和/或过程中搅拌。例如,搅拌可以通过机械搅拌、泵循环回路、流过静态混合物,或超声进行。碱式碳酸镍可以在约0°C至约90°C,包括约20°C至约90°C,约20°C至约70°C,约20°C至约50°C,约50°C至约90°C,约60°C至约80°C,并且约65°C至约75°C的温度范围内沉淀。此外,碱式碳酸镍可以在加入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,以及它们的任意组合。同样,可以将沉淀剂溶液进料约30分钟至约60分钟的期间,并且可以以半连续或连续方式完成。此外,可以将沉淀剂溶液以半连续或连续方式,例如,通过逐渐加入,加入至沉淀反应器中的镍溶液。

[0067] 也可以将反应混合物在将沉淀剂溶液与镍溶液接触之后通过将反应混合物在约50°C至约90°C加热约10分钟至约24小时的期间煮解。其他合适的温度范围包括约60°C至约80°C和约65°C至约75°C。其他合适的时间期间可以在约0.5小时至约20小时的范围内,包括约0.5小时至约14小时,约1小时至约10小时,约1小时至约6小时,和约1小时至约2小时。

[0068] 用于制备碱式碳酸镍的方法可以还包括,在沉淀步骤之后,用水洗涤沉淀的碱式碳酸镍;并部分地干燥沉淀的碱式碳酸镍。例如,可以将来自反应混合物的沉淀的碱式碳酸镍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碱式碳酸镍通过过滤或倾析用水洗涤,并且可以将所得到的沉淀的碱式碳酸镍通过在60°C至100°C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。

[0069] 包含镍(II)离子和水的镍溶液可以通过将镍(II)盐溶解在水中制备。镍盐可以是水中可溶的任意盐,例如 NiCl_2 、 NiSO_4 和 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 。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, NaHCO_3 和 NH_4HCO_3 ,溶解在水中制备,或者沉淀剂溶液可以通过将 CO_2 和碱金属氢氧化物或氨溶解在水中原位制备。类似,包含碳酸根离子的沉淀剂溶液可以通过溶解碳酸盐,例如 Na_2CO_3 制备,或者通过将 CO_2 和碱金属氢氧化物通过可得的方法溶解在水中原位制备。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从沉淀产生的包含来自反应混合物的阳离子和阴离子两者的盐(例如 NaCl)在反应混合物的水中可溶。这种选择提供用于将盐产物从沉淀的镍组合物分离的方法。

[0070] 从而可以制备具有可预测的并且基本上均匀的流化、煅烧和还原性质的高纯碱式碳酸镍。这种高纯碱式碳酸镍容易还原以产生基本上纯的镍制剂。镍制剂优选是零价镍(Ni(0))。碱式碳酸镍可以基本上没有其他金属(例如,没有铝、锌、钨和/或铁)和除碳酸根、氧和/或氢氧根之外的阴离子。可以分离镍制剂,而没有或基本上没有,伴随的离子(例如,没有阴离子)或其他金属(例如,没有铝、钨和/或铁)。镍制剂也可以基本上没有含碳、含硅和/或含氮部分和/或化合物。

[0071] 用于制备镍的碱式碳酸镍和其他镍源(例如,碱式碳酸镍、碳酸镍、碳酸氢镍、草酸镍、甲酸镍、方酸镍、氧化镍和氢氧化镍)可以基本上没有钠、钙、钾和/或其他碱金属和/或碱土金属。例如,碱式碳酸镍和/或镍制剂可以具有少于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。通常,更少百分数的杂质是适宜的,如少于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。

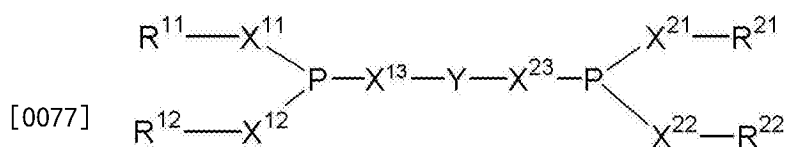
[0072] 这种镍制剂可以与含磷配体,例如,本文描述的那些中的任一种结合。本文描述的镍金属粉末的制剂,当与合适的含磷配体接触时,提供有效在氢氰化化学中使用的基于有机磷的镍催化剂。水蒸汽可用于产生自由流动的镍金属粉末产物。通过本文描述的方法产生的自由流动的镍金属(Ni(0))粉末是反应性的并且可用于制备含有合适的含磷配体的催化剂。

[0073] 可以使用如本文描述产生的镍金属粉末以制备可在氢氰化化学中,如在氰化氢与1,3-丁二烯的均相催化反应中使用的有机磷镍催化剂。例如,提供有机磷镍催化剂的方法可以包括将镍金属粉末(例如,如本文描述制备的)与含磷配体在有机腈溶剂中,任选地在路易斯酸的存在下接触。含磷配体可以是单齿的,例如三甲苯基亚磷酸酯,或二齿配体。单齿配体可以需要催化剂,如二-甲苯基-氯-亚磷酸酯,以催化有机亚磷酸酯镍配合物的形成。二齿配体可以需要路易斯酸,例如氯化锌的加入,用于有机亚磷酸酯镍配合物的有效形成。因此,例如,可以将镍粉与配体,如溶解在具有路易斯酸如氯化锌的有机腈溶剂或其他有机溶剂中的配体接触。可以将溶液在搅拌浆液反应器中在约5°C至约60°C至120°C的温度混合。如此制备的镍配合物是有效的氢氰化催化剂。

[0074] 含磷配体可以选自由以下各项组成的组:二齿亚磷酸酯、二齿膦酸酯、二齿次亚膦酸酯、二齿膦和混合二齿配体;其中混合二齿配体选自由以下各项组成的组:亚磷酸酯-膦酸酯、亚磷酸酯-次亚膦酸酯、亚磷酸酯-膦、膦酸酯-次亚膦酸酯、膦酸酯-膦和次亚膦酸酯-膦。

[0075] 含磷配体化学连接至作为配合物的镍,其中镍包含零价镍。可以存在一定水平的未结合至所述配合物的游离含磷配体,如单齿或多齿配体,例如二齿或三齿配体。术语“二齿”意指配体的每个配体分子含有两个磷原子,并且配体的两个磷原子结合至单一的金属原子。术语“三齿”意指配体的每个配体分子含有三个磷原子,并且配体的三个磷原子结合至单一的金属(例如,镍)原子。含磷配体可以是单独的化合物或化合物的混合物。含磷配体可以选自由以下各项组成的组:亚磷酸酯、膦酸酯、次亚膦酸酯、膦和这些成员的混合含P配体或组合。

[0076] 可以采用的二齿含磷配体的实例由式I表示。



式 I

[0078] 其中，

[0079] X^{11} 、 X^{12} 、 X^{13} 、 X^{21} 、 X^{22} 、 X^{23} 独立地表示氧或单键；

[0080] R^{11} 、 R^{12} 独立地表示相同的或不同的，单一的或桥连的有机自由基；

[0081] R^{21} 、 R^{22} 独立地表示相同的或不同的，单一的或桥连的有机自由基；并且

[0082] Y 表示桥基。

[0083] 应当明白的是式 I 可以表示各自具有所给出的式的单独的化合物或不同的化合物的混合物。

[0084] 单齿含磷配体可以选自由以下各项组成的组：单齿亚磷酸酯、单齿膦酸酯、单齿次亚膦酸酯和单齿膦。

[0085] 路易斯酸可以选自由以下各项组成的组：无机化合物、有机化合物和有机金属化合物。例如，路易斯酸可以包含选自包括以下各项的组的至少一种化学元素：铈、钛、钒、铬、锰、铁、钴、铜、锌、硼、铝、钪、锆、铌、钼、镉、铟、镱、铊、铋和锡。路易斯酸可以，例如，选自由以下各项组成的组：氯化铈、氯化亚铁或氯化铈、氯化亚铁的组和其混合物。例如，路易斯酸可以是氯化铈。

[0086] 有机腈可以是选自由以下各项构成的组的一个或多个成员的戊烯腈：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。当产生催化剂时（在催化剂是镍金属与含有磷的配体之间的配合物的情况下），可以使用这种有机腈作为溶剂。

[0087] 虽然为了示例的目的以上详细说明含有很多细节，本领域技术人员将认识到对以下细节的很多修改和变更将在本发明的范围之内。

[0088] 除非另外指出，本公开的各方面采用本领域一般技术范围内的化学技术等。这种技术在文献中完整地说明。除非另外指出，本文使用的所有技术和科学术语具有与本公开所属领域技术人员通常理解的相同的含义。虽然在本公开的实施例或测试中也可以使用与本文描述的那些相同或等价的任意方法和材料，现在描述优选的方法和材料。

[0089] 除非另外指出：份是重量份，以 % 计的浓度是体积 %（或者有时以重量 % 计，“wt %”），温度以 °C 计，并且压力以大气压计。以磅/平方英寸表压 (psig) 报告的压力包含一个大气压的压力 (14.7 磅/平方英寸)。一个大气压等价于 14.7 磅/平方英寸绝对压力或 0 磅/平方英寸表压。标准温度和压力定义为 25 °C 和 1 个大气压。

[0090] 这里，按照本领域技术人员所理解的它们的含义使用术语煅烧或煅烧的。换言之，热处理适用于基本上固相材料，其最终导致分解、相或结构变化和可挥发组分的释放。

[0091] 以下实施例证实本发明及其应用能力。多个细节和特征能够在多个明显方面修改，而不脱离本发明的范围和宗旨。因此，实施例在性质上被认为是示例性的和非限制性的。

[0092] 给出实施例以便对本领域技术人员提供如何进行本文公开和要求保护的方法和使用组合物和化合物的完整公开和说明。已经做出努力以确保数字（例如，量，温度等）的准

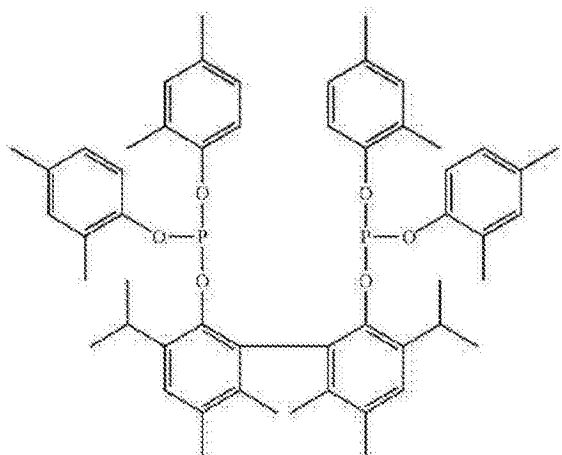
确性,但是可能包含一些误差和偏差。

实施例

[0093] 在以下实施例中,在试验中使用二齿亚磷酸酯配体,即配体A以评价通过不同的镍制剂形成的配体配合物。

[0094] 配体A可以通过本领域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'-联苯酚通过美国公布的专利申请号2003/0100802公开的步骤制备,其中4-甲基百里酚可以在氯氢氧化铜-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。2,4-二甲苯酚的亚磷酰氯(phosphorochloridite) $[(CH_3)_2C_6H_3O]_2PCl$ 可以通过美国已公开专利申请号2004/0106815中公开的程序制备。该程序提供亚磷酰氯由分别并且同时以受控方式加入至在受控的温度条件下溶解在合适的溶剂中的 PCl_3 的无水三乙胺和2,4-二甲苯酚的选择性形成。该亚磷酰氯与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A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。亚磷酰氯当与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接触时提供配体A。将该配体根据本领域中已知的技术分离,例如如美国专利号6,069,267中也描述的。配体A是式I的化合物的实例(见上)。

[0095]



配体 A

[0096] 更多的二齿配体、配体配合物和制备这种配体和配合物的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。

[0097] 在以下实施例中,将镍金属样品的反应性表达为活性。这种活性可以表达为镍金属样品相对于标准反应性的反应性的量度。然而,较高的活性是更快的形成可溶镍-配体配合物的反应速率的指示。

[0098] 碱式碳酸镍(BNC)可以用氢在升高的温度直接转化为镍金属,在下文中称为一步法。备选地,将第一煅烧步骤在升高的温度应用至BNC,其中氧化镍(NiO)形成。包括用氢在升高的温度还原的第二步骤提供镍金属。在下文中,将煅烧和之后还原称为两步法。两个方法都能够提供反应性镍金属。

[0099] 在全部的以下实施例中,在马弗炉中使用空气作为煅烧气氛进行煅烧。还原全部在电加热的管式流化床反应器中使用流动氢作为还原气体进行。

[0100] 在实施例1—25中使用的碱式碳酸镍(BNC)得自Königswarter&Ebell, Chemische Fabrik 克BH, Im Ennepetal 19-21, D-58135 Hagen, 德国。

[0101] 为评价镍制剂与含磷配体形成配合物的能力, 程序一般如下: 反应器瓶装有80克的3-戊烯腈(3PN)溶剂中的5重量%配体A溶液, 3.2克的镍金属(Ni(0))以及0.5克的无水ZnCl₂。在加热之后, 瓶中的反应混合物为60°C, 将过滤后的液体样品作为时间的函数取出并且分析可溶镍浓度。通过化学分析通过测量可溶镍配合物的浓度作为时间的函数测定镍的活性。

[0102] 采用用于催化剂-制备试验中Ni溶解的经验速率方程以提供镍活性的数值指示(在以下反应中与配体A成为可溶催化剂配合物的能力:

[0103] $\text{Ni} + \text{配体A(A)} + \text{ZnCl}_2(\text{B}) + 3\text{PN} \leftrightarrow \text{催化剂(C)}$

[0104] 以下公式描述镍-配体A催化剂形成的速率:

[0105] $r = a * k' * w_{\text{Ni}} * C_A^{a'} * C_B^b * [1 - C_c / (K_{\text{eq}} * C_A * C_B)] * 2 * (C_A / C_{A0}) / [1 + (C_A / C_{A0})]$

[0106] 其中:

[0107] a=镍的活性

[0108] w_{Ni} =镍的重量负载量(镍的重量/溶液的重量)

[0109] k' =阿雷尼乌斯(Arrhenius)速率常数:

[0110] $[(\text{毫摩尔Ni/升})^{0.5/\text{hr}}] = 1.539 \times 10^{10} \exp[-6832.1/T(\text{K})]$

[0111] C_A =配体A的浓度(mmole/L)

[0112] C_{A0} =配体A的初始浓度(mmole/L)

[0113] C_B =ZnCl₂的浓度(mmole/L)

[0114] a' =关于配体A的反应级数=0

[0115] b=关于ZnCl₂的反应级数=0.5

[0116] K_{eq} =化学反应的平衡常数

[0117] $[\text{升/mmole}] = \exp[11555/T(\text{K}) - 35.231]$

[0118] T=以K计的温度。

[0119] 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。在负载镍的情况下的反应级数认为是1。

[0120] 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。对于在400°C还原为镍的MetChem BNC, 在80°C溶解在具有0.8的ZnCl₂/配体A摩尔比和负载4重量%镍的催化剂-制备溶液, 其中溶解以980ppm Ni/hr的速率进行的具体条件, 将该‘活性’数选择为1。原理上, 越高的活性基本上是更高的速率常数, 这对于给定镍是特定的。为了不用对于每种类型的镍分别测定速率常数, 定义活性项以回避该问题。

[0121] 应注意, 如果在试验中采用重结晶配体A, 所测量的镍活性高于如果采用萃取的(例如, 再循环)配体A制剂的情况。活性上的差别为约2倍。

[0122] 实施例1至4。在一系列实验中, 将BNC在以0.5升/分钟流动的氢中在200°C至500°C的温度直接还原。在200°C的还原过程进行6小时。在所有其他温度, 使用2小时的还原时间。镍金属样品的活性如下:

[0123] 实施例 1 2 3 4

[0124] 温度(°C) 200 300 400 500

[0125] 活性 5.1 6.4 4.3 2.5

[0126] 结果显示对于BNC在300.°C的直接还原获得最大活性。

[0127] 实施例5至8。在一系列实验中,将BNC首先在空气在使用马弗炉在200.°C至500.°C的温度煅烧。进行在200.°C的煅烧18小时的期间。在所有其他温度,进行煅烧1小时。在200.°C煅烧的样品含有一些未反应的BNC,而在更高温度煅烧的BNC不含有残留BNC。随后将在煅烧过程中形成的氧化镍在以0.5升/分钟流动的氢中在与用于煅烧相同的温度还原(例如将在300°C煅烧的BNC在300°C还原)。在200.°C进行还原步骤6小时。在所有其他温度使用2小时的还原时间。镍金属样品的活性如下:

[0128] 实施例 5 6 7 8

[0129] 温度(°C) 200 300 400 500

[0130] 活性 8.2 8.3 5.4 1.7

[0131] 这些活性暗示镍金属朝向可溶镍配合物的形成的反应性随着温度升高超过300.°C而下降。因为在200.°C制备的样品中存在不希望的残留BNC,在300.°C的煅烧和还原可以是使用所采用的仪器类型的温度的最佳的组合。所观察到的是,对于单步法,在300°C获得的活性更大。

[0132] 实施例9至16。这一系列实验设计为示例用于通过BNC在空气中在300.°C的煅烧制备的氧化镍的最佳还原温度。将BNC首先在空气在使用马弗炉在300.°C的温度煅烧1小时。通过煅烧如此形成的氧化镍不含有残留的BNC,如通过红外分析测定的。将在煅烧过程中形成的氧化镍随后在以0.5升/分钟流动的氢中在150.°C至600.°C的温度还原。还原在150.°C进行6小时,在200°C和250°C4小时,同时所有其他温度采用2小时的还原时间。镍金属样品的活性如下:

[0133] 实施例 9 10 11 12 13 14 15 16

[0134] 温度(°C) 150 200 250 300 350 400 500 600

[0135] 活性 0.0 7.0 8.3 8.3 6.4 3.9 2.5 0.4

[0136] 这些结果指出所形成的镍金属的活性对于高于300°C和低于250°C的还原温度下降。因为还原在300°C更快,并且获得最大的活性,它是用于在300°C使用所采用的仪器制备的氧化镍的优选的还原温度。

[0137] 实施例17至21。该系列实验设计为示例对于BNC的最佳煅烧温度。将BNC的样品在空气在在马弗炉中在如下所示的温度煅烧。在200°C的煅烧进行16小时。在所有其他温度,将样品煅烧1小时。在200°C煅烧的样品具有氧化镍中残留的BNC,而余下的样品不具有可检测的BNC残留。在煅烧之后,将所有氧化镍样品在氢流中在300°C还原2小时。样品的活性如下。

[0138] 实施例 17 18 19 20 21

[0139] 温度(°C) 200 300 400 500 600

[0140] 活性 7.1 8.3 7.9 10.1 13.0

[0141] 这些结果显示提高的煅烧温度给出增加的镍活性水平。

[0142] 在以下实施例中,将镍金属粉末通过本领域技术人员已知的方式处理以避免接触空气。一般测试程序如下:提供配备有电磁搅拌棒的反应器瓶,向其装入反应物同时在用于

氮气气氛操作的手套箱中密封。向该瓶加入3-戊烯腈(3PN)溶剂中80克的10重量%配体A溶液,3.2克镍金属粉末,以及1.0克的无水 ZnCl_2 。将反应瓶内的反应混合物加热至 60°C 。将从反应混合物过滤的液体样品以每间隔一个小时从反应器瓶移除,其中最终的样品在24小时之后取得。在未检测到可溶镍的那些情况下,所判断的是反应产生少于约20—50ppm可溶镍,其为配体A的可溶镍配合物的形式。

[0143] 实施例22(比较)。在比较例中,将八(8)磅的碱式碳酸镍(BNC)装入至6"直径流体床反应器。将反应器关闭,以45英尺/分钟的速率建立空气流量,并且将反应器以 $15^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的速率加热直至床温达到 400°C 。这些煅烧条件保持1小时的期间,同时将BNC在释放二氧化碳和水的情况下转化为氧化镍。之后将反应器用氮扫除以移除基本上全部氧。将氢气引入至反应器中,其速率使得气体组成为20%氢和80%氮。将如此形成的氧化镍在这些条件下还原2小时的期间。之后停止氢流动,并且将反应器用氮吹扫。进行尝试从反应器经由喷射管移除镍产物。未能移除镍金属。之后将反应器冷却至室温并且打开反应器。镍金属产物由团聚的非流动物质构成,不可用于与配体A的进一步测试或用于产生镍-配体催化剂配合物。

[0144] 实施例23。以相同的方式重复实施例22,但是加入水气作为水蒸汽至还原气体以给出20%氢、20%水蒸汽和60%氮的组成,以体积计。将镍金属产物使用喷射管,作为自由流动的粉末从反应器容易地移除。该Ni金属粉末在所需的有机-磷镍催化剂的形成上是反应性的,以使得形成可溶镍-配体配合物。

[0145] 实施例24。将碱式碳酸镍(BNC)进料至含有旋转螺杆的管式反应器以将组合物推入通过反应器。将反应器用外电阻条加热器加热至 300°C 至 400°C 的温度。将碱式碳酸镍和纯氢进料至反应器的前部并以同向流动方式移动通过反应器。碱式碳酸镍与氢的反应沿反应器的长度进行,形成镍金属粉末且水蒸汽和二氧化碳释放至气相中。如此形成的镍金属产物自由地流动并且对于形成镍催化剂配合物是反应性的。

[0146] 虽然不希望限定于操作的理论,据信以上实施例示例了水蒸汽形式的水气对这些热诱导过程的有益效果。特别是,在用氢还原步骤过程中,提供自由流动的镍粉末,尤其是当存在水蒸汽时,其中镍粉可用于制备均相有机-磷镍催化剂。

[0147] 实施例26。使用Procedyne 14英寸直径流化床反应器以评价来自不同的源的多种碱式碳酸镍(BNC)样品的流化特性。如表2中所示,来自三个不同的商业来源的BNC展现不同的振实密度和流化特性。

[0148] 表2

[0149]

性质	BNC-2	BNC-6	BNC-8
最小流化速度(ft/分钟)	85	74	24
最小流化下的床膨胀	53%	58%	114%
振实密度 (lb/ft ³)	33	42.3	27.4
对于 40x48 英寸反应器的装填容量 (lbs)	857	1062	509
每批的产物(lbs)	360	446	214

[0150] 用于来自不同的源的BNC的最佳流化的条件可以因此变化,因为流化特性依赖于粒子性质如粒径分布、粒子密度、粒子的形状等。来自不同的源的BNC的流化特性上的差别对批次生产率具有影响,如表2中所示。具有一致流化性质的BNC材料的使用可以避免流化条件的按批调整,并且避免当流化条件未正确调配以提供不同的批次特性时的废弃物。

[0151] 实施例27。为进一步评价不同的BNC源,在不同的温度(300–350–400°C)测量在煅烧过程中用于BNC的最大转化的时间。通过观察所释放的全部CO₂气体的百分比监控百分比BNC转化率。图2显示,在给定固定时间内,BNC煅烧的程度随着温度降低而降低。通常,至少BNC煅烧持续1小时以上是最佳的。然而,图2显示煅烧度对于不同的BNC源是不同的。

[0152] 实施例28。测试不同的BNC源以评价在这些不同的BNC源在相同的条件下是否发生还原。通过监控通过BNC样品的氢气体消耗作为温度的函数观察BNC的还原。

[0153] 如图3中所示,温度在氢通过不同的BNC材料最大地消耗时变化。通过煅烧BNC样品#2、5、7和8的氢吸收图在大约400–450°C展现单独的宽氢吸收最大值。该图区别于对于图3中的煅烧BNC样品#3、4和6展现的氢吸收图,其中观察到两个吸收峰。因此,存在BNC对处理条件的响应和所制备的颗粒形式的Ni的活性之间的关系。

[0154] 离群值BNC样品#1是最低程度的活性样品。如图3中所示,当还原BNC样品#1时观察到氢吸收的双最大值,并且这种还原出现在比对于BNC样品#2、5、7和8所观察到的温度最大值一定程度更低的温度。

[0155] 实施例29。测试在实施例28中评价的BNC的源对于煅烧和还原之后的镍金属反应性。在BNC样品号2—8使用本文描述的程序的煅烧和还原之后评价镍金属反应性。然而,将在由MetChem(BNC的美国供应商)提供的上面的表2中作为BNC#1列出的BNC的样品在没有煅烧的情况下还原。将五十克的BNC#1材料在氢中在400°C以0.5升H₂/分钟的流动速率还原四小时。还原在温度受控的管式炉中完成。将还原管取出至干燥盒中并且将内含物转移至一个瓶。所得到的粉末是磁性的,指示通过还原制备了镍金属。

[0156] 以类似方式处理BNC样品#2–8,除了也采用煅烧预处理之外。

[0157] 对于零价镍磷配体制剂,评价来自BNC样品#1—8的镍样品的每一个。在氮气氛下,反应器瓶装有80克在3PN溶剂中的5重量%配体A溶液、3.2克的选择煅烧和还原的BNC(例如,含有镍金属(Ni(0))的样品),和0.5克的无水ZnCl₂。在将反应器瓶内的反应混合物加热至60–80°C之后,取出所过滤的液体样品并分析。高水平可溶镍的存在表示含有镍金属的样品是反应性的。表3显示在还原之后,BNC样品产生活性镍制剂。

[0158] 表3:镍样品活性

[0159]

BNC号	活性Ni
1	是
2	是
3	否
4	否
5	是
6	否
7	是
8	是

[0160] 在表3中,“活性Ni”意指通过由相应的BNC还原制备的Ni金属形成比BNC样品#1,即从MetChem BNC经由一步还原法(即,不包括煅烧预处理)获得的Ni粉更好的配体配合物。样品1具有刚刚足以使得有效制备适合用于作为氢氰化催化剂使用的零价镍磷配体配合物的镍活性。因此,BNC样品#3、#4和#6在煅烧/还原条件下提供差的反应性镍金属,其中BNC样品#2,#5,#7和#8提供活性镍金属制剂。

[0161] 为进一步评价这一点,将提供差反应性的镍制剂的BNC样品煅烧以产生含有氧化镍的样品。含有这些氧化镍的样品在还原过程中的氢消耗之后作为温度的函数被观察,同时观察是否还释放二氧化碳。如图4中所示,产生差反应性的镍金属的BNC源在用氢还原的过程中释放显著量的二氧化碳,展现BNC样品的煅烧可能未完成。

[0162] 实施例30(比较)。使用在煅烧和还原之后提供具有可接受的反应性的镍金属的BNC的其他源重复实施例29。如图5中所示,通过这些可接受的反应性BNC样品制备的NiO一般在还原至镍金属的过程中释放较少的二氧化碳。

[0163] 描述本发明的一些方面的陈述

[0164] 下面作为示例特征描述本发明的多个陈述:

[0165] 陈述1提供一种用于由含有镍(II)的组合物制备镍金属(Ni(0))的方法,所述方法包括以下步骤:

[0166] (a)将含有镍(II)的组合物和气体提供至流化床反应器,其中所述气体在流动并且充分地支撑来自所述组合物的固体;和

[0167] (b)将所述含有镍(II)的组合物中的镍还原从而由所述含有镍(II)的组合物制备镍金属(Ni(0));

[0168] 其中所述组合物包含选自由以下各项组成的组的含有镍(II)的物质:碱式碳酸镍、碳酸镍、碳酸氢镍、草酸镍、甲酸镍、方酸镍、氧化镍和氢氧化镍。

[0169] 陈述2提供一种用于由含有镍(II)的组合物制备镍金属(Ni(0))的方法,所述方法包括以下步骤:

[0170] (a)将含有镍(II)的组合物和气体提供至流化床反应器,其中所述气体包含水蒸汽,并且其中所述气体在流动并且充分地支撑来自所述组合物的固体;和

[0171] (b)将所述含有镍(II)的组合物中的镍还原从而由所述含有镍(II)的组合物制备镍金属(Ni(0))。

[0172] 陈述3提供陈述1—2中的任一项所述的用于由含有镍(II)的组合物制备镍金属(Ni(0))的方法,所述方法还包括在将所述镍还原之前煅烧所述含有镍(II)的组合物。

[0173] 陈述4提供陈述1—3中的任一项所述的用于由含有镍(II)的组合物制备镍金属(Ni(0))的方法,所述方法还包括煅烧所述含有镍(II)的组合物,其中所述煅烧在煅烧条件下进行。

[0174] 陈述5提供陈述1—4中的任一项所述的用于由含有镍(II)的组合物制备镍金属(Ni(0))的方法,所述方法还包括在包括将包含氧的气体提供至所述流化床反应器的煅烧条件下煅烧所述含有镍(II)的组合物。

[0175] 陈述6提供陈述1—5中的任一项所述的用于由含有镍(II)的组合物制备镍金属(Ni(0))的方法,所述方法还包括在包括将包含空气的气体提供至所述流化床反应器的煅烧条件下煅烧所述含有镍(II)的组合物。

[0176] 陈述7提供陈述1—6中的任一项所述的方法,所述方法还包括在包括以在所述含有镍(II)的组合物内足以产生氧化镍的时间和温度操作所述流化床的煅烧条件下煅烧所述含有镍(II)的组合物。

[0177] 陈述8提供陈述1—7中的任一项所述的用于由含有镍(II)的组合物制备镍金属(Ni(0))的方法,所述方法还包括在约250°C至约600°C的温度煅烧所述含有镍(II)的组合物。

[0178] 陈述9提供陈述1—8中的任一项所述的用于由含有镍(II)的组合物制备镍金属(Ni(0))的方法,所述方法还包括将所述含有镍(II)的组合物煅烧约10分钟至6小时的时间。

[0179] 陈述10提供陈述1—9中的任一项所述的用于由含有镍(II)的组合物制备镍金属(Ni(0))的方法,所述方法还包括煅烧所述含有镍(II)的组合物以产生具有小于一的碳:镍原子比的煅烧产物。

[0180] 陈述11提供陈述1—10中的任一项所述的用于由含有镍(II)的组合物制备镍金属(Ni(0))的方法,其中将镍还原包括将所述流化床中的条件调配为包括还原条件。

[0181] 陈述12提供陈述1—11中的任一项所述的用于由含有镍(II)的组合物制备镍金属(Ni(0))的方法,其中将镍还原包括调配所述流化床中的条件以包括还原条件,这包括以足以将所述含有镍(II)的组合物中的镍(II)还原为镍(0)金属的时间和温度操作所述流化床反应器。

[0182] 陈述13提供陈述1—12中的任一项所述的用于由含有镍(II)的组合物制备镍金属(Ni(0))的方法,其中将镍还原包括调配所述流化床中的条件以包括还原条件,这包括将还原剂引入至所述气体中。

[0183] 陈述14提供陈述1—13中的任一项所述的用于由含有镍(II)的组合物制备镍金属(Ni(0))的方法,其中将镍还原包括调配所述流化床中的条件以包括还原条件,这包括引入包含氢的还原剂气体。

[0184] 陈述15提供陈述1—14中的任一项所述的用于由含有镍(II)的组合物制备镍金属(Ni(0))的方法,其中将镍还原包括调配所述流化床中的条件至约250°C至约450°C的温度。

[0185] 陈述16提供陈述1—15中的任一项所述的用于由含有镍(II)的组合物制备镍金属(Ni(0))的方法,其中将镍还原包括将所述流化床中的条件调配至约250°C至约350°C的温

度。

[0186] 陈述17提供陈述1—16中的任一项所述的用于由含有镍(II)的组合物制备镍金属(Ni(O))的方法,其中将镍还原包括调配所述流化床中的条件以包括还原条件持续约10分钟至约4小时的时间。

[0187] 陈述18提供陈述1—17中的任一项所述的方法,其中,所述含有镍(II)的组合物包括通过将溶解在水中的镍(II)离子与碳酸根离子、碳酸氢根离子,或碳酸根离子和碳酸氢根离子的组合接触制备的碱式碳酸镍。

[0188] 陈述19提供陈述1—18中的任一项所述的用于由含有镍(II)的组合物制备镍金属(Ni(O))的方法,其中处理1—20批的所述含镍组合物以制备镍金属(Ni(O))。

[0189] 陈述20提供陈述1—19中的任一项所述的用于由含有镍(II)的组合物制备镍金属(Ni(O))的方法,其中将所述流化床反应器保持在约200°C至约600°C的温度至少约10小时。

[0190] 陈述21提供陈述1—20中的任一项所述的用于由含有镍(II)的组合物制备镍金属(Ni(O))的方法,其中所述气体包含足以产生自由流动的Ni(O)金属粉末的水蒸汽。

[0191] 陈述22提供陈述1—21中的任一项所述的用于由含有镍(II)的组合物制备镍金属(Ni(O))的方法,其中所述气体包含原位生成的水蒸汽。

[0192] 陈述23提供陈述1—22中的任一项所述的用于由含有镍(II)的组合物制备镍金属(Ni(O))的方法,其中所述气体包含约0.1%至约50体积%水蒸汽。

[0193] 陈述24提供陈述1—23中的任一项所述的用于由含有镍(II)的组合物制备镍金属(Ni(O))的方法,其中所述气体包含约0.1%至20%体积百分比的外部加入至所述气体的水蒸汽。

[0194] 陈述25提供陈述1—24中的任一项所述用于由含有镍(II)的组合物制备镍金属(Ni(O))的方法,其中所述气体包含约5%至约20%的外部加入至所述气体的水蒸汽。

[0195] 陈述26提供通过陈述1—25中的任一项所述的方法制备的镍金属(Ni(O))制剂。

[0196] 陈述27提供一种用于制备镍金属(Ni(O))和一个或多个含磷配体的配合物的方法,所述方法包括:使所述一个或多个含磷配体与通过陈述1—25中的任一项所述的方法制备的镍金属(Ni(O))接触。

[0197] 陈述28提供一种用于制备镍金属(Ni(O))和一个或多个含磷配体的配合物的方法,所述方法包括:将所述一个或多个含磷配体与镍金属(Ni(O))在溶剂中接触,其中所述镍金属(Ni(O))由含有镍(II)的组合物在流化床反应器中制备。

[0198] 陈述29提供陈述28所述的用于制备配合物的方法,其中所述镍配合物中的所述镍金属(Ni(O))的至少一部分通过包括以下步骤的方法制备:

[0199] 将含有镍(II)的组合物和气体提供至流化床反应器,其中所述气体在流动并且充分地支撑所述组合物中的固体;和

[0200] 将所述含有镍(II)的组合物中的镍还原从而由所述含有镍的组合物产生镍金属(Ni(O))。

[0201] 陈述30提供陈述28或29中的任一项所述的用于制备配合物的方法,其中所述流化床反应器包含含有水蒸汽的气体。

[0202] 陈述31提供陈述28—30中的任一项所述的用于制备配合物的方法,其中所述流化床反应器包含含有约0.1%至约50体积%水蒸汽的气体。

[0203] 陈述32提供陈述28-31中的任一项所述的用于制备配合物的方法,其中所述流化床反应器包含含有约0.2%至20%体积百分比水蒸汽的气体。

[0204] 陈述33提供陈述28-32中的任一项所述的用于制备配合物的方法,其中所述流化床反应器包含含有约5%至约20%水蒸汽的气体。

[0205] 陈述34提供陈述28-33中的任一项所述的用于制备镍配合物的方法,

[0206] 其中所述镍配合物中的所述镍金属(Ni(0))的至少一部分由包含镍(II)的第一含有镍(II)的组合物制备,并且将所述第一含有镍(II)的组合物在两个阶段中转化为所述镍金属(Ni(0)),所述两个阶段包括煅烧阶段,之后是还原阶段;

[0207] 其中所述煅烧阶段包括将所述第一含有镍(II)的组合物加热从而产生包括镍(II)的第二含有镍(II)的组合物,并且

[0208] 还原阶段包括将所述第二含有镍(II)的组合物还原以制备所述镍金属(Ni(0))。

[0209] 陈述35提供陈述34所述的方法,其中所述第一含有镍(II)的组合物包括: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、氧化镍以及它们的组合的含有镍(II)的组合物。

[0210] 陈述36提供陈述34或35中的任一项所述的方法,其中所述第一含有镍(II)的组合物通过将溶解在水中的镍(II)离子与碳酸根离子、碳酸氢根离子或碳酸根离子和碳酸氢根离子的组合接触制备。

[0211] 陈述37提供陈述34-36中的任一项所述的方法,其中所述第二含有镍(II)的组合物包括氢氧化镍(II)、氧化镍(II)以及它们的组合。

[0212] 陈述38提供陈述34-37中的任一项所述的方法,其中加热所述第一含有镍(II)的组合物产生具有少于一的碳:镍原子比的第二镍组合物。

[0213] 陈述39提供一种鉴定碱式碳酸镍测试样品是否将产生具有在两个小时内与一个或多个含磷配体达到配合物形成平衡的镍原子的镍颗粒形式的方法,其中所述方法包括:

[0214] (a)煅烧碱式碳酸镍测试样品;和

[0215] (b)观察所述测试样品与对照碱式碳酸镍样品比较是否放出更多或更少二氧化碳;

[0216] 其中当所述碱式碳酸镍测试样品放出比所述对照碱式碳酸镍更少的二氧化碳时,在还原之后所述碱式碳酸镍测试样品将产生具有在约2小时内与一个或多个含磷配体达到配合物形成平衡的镍原子的活性镍颗粒形式;并且

[0217] 其中在还原后所述对照碱式镍将产生具有未在约2小时内与一个或多个含磷配体达到配合物形成平衡的镍原子的镍颗粒形式。

[0218] 陈述40提供一种鉴定碱式碳酸镍测试样品是否将产生具有在两个小时内与一个或多个含磷配体达到配合物形成平衡的镍原子的镍颗粒形式的方法,其中所述方法包括:

[0219] (a)煅烧碱式碳酸镍测试样品以制备煅烧产物;

[0220] (b)将所述煅烧产物中的镍(II)还原为镍金属(Ni(0));和

[0221] (c)观察在还原过程中所述煅烧产物是否放出二氧化碳;

[0222] 其中当得自所述碱式碳酸镍测试样品的煅烧产物在还原过程中放出比对照煅烧产物少的二氧化碳时,所述碱式碳酸镍测试样品将产生具有在约2小时内与一个或多个含磷配体达到配合物形成平衡的镍原子的活性镍颗粒形式;并且

[0223] 其中所述对照煅烧产物将产生具有在约2小时内未与一个或多个含磷配体达到配合物形成平衡的镍原子的镍颗粒形式。

[0224] 陈述41提供一种鉴定镍测试样品是否将产生具有在两个小时内与一个或多个含磷配体达到配合物形成平衡的镍原子的镍颗粒形式的方法,其中所述方法包括:

[0225] (a)各所述镍测试样品用氢还原;和

[0226] (b)观察所述镍测试样品在还原过程中在约350°C和450°C之间是否展现单独的氢吸收峰;

[0227] 其中当所述镍测试样品在还原过程中在约350°C和450°C之间展现单独的氢吸收峰时,所述镍测试样品将产生具有在两个小时内与一个或多个含磷配体达到配合物形成平衡的镍原子的活性镍颗粒形式。

[0228] 陈述42提供陈述41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。

[0229] 陈述43提供陈述39-42中的任一项所述的方法,其中所述碱式碳酸镍测试样品或所述镍测试样品产生具有在一小时内与一个或多个含磷配体达到配合物形成平衡的镍原子的活性镍颗粒形式。

[0230] 陈述44提供陈述39-43中的任一项所述的方法,其中所述碱式碳酸镍测试样品或所述镍测试样品产生具有在30分钟内与一个或多个含磷配体达到配合物形成平衡的镍原子的活性镍颗粒形式。

[0231] 陈述45提供陈述39-44中的任一项所述的方法,所述方法还包括在活性镍颗粒形式的镍原子与一个或多个含磷配体之间形成配合物以产生氢氧化催化剂。

[0232] 陈述46提供一种避免废弃物的方法,所述方法包括:

[0233] (a)煅烧碱式碳酸镍测试样品;

[0234] (b)观察在煅烧过程中所述测试样品与对照碱式碳酸镍样品比较是否放出更多或更少二氧化碳;以及

[0235] (c)如果在煅烧过程中所述测试样品与所述对照碱式碳酸镍样品比较放出较少的二氧化碳,任选地由得自碱式碳酸镍测试样品的源的镍原子制备镍-配体配合物;

[0236] 其中当所述碱式碳酸镍测试样品在煅烧过程中放出比所述对照碱式碳酸镍更多二氧化碳时,在还原之后所述碱式碳酸镍测试样品将不产生具有在约2小时内与一个或多个含磷配体达到配合物形成平衡的镍原子的活性镍颗粒形式;并且

[0237] 其中在还原之后所述对照碱式碳酸镍产生具有在混合在有机腈溶剂中之后未在约2小时内与一个或多个含磷配体达到配合物形成平衡的镍原子的镍制剂。

[0238] 陈述47提供陈述46所述的方法,其中通过鉴定在煅烧过程中放出比所述对照碱式碳酸镍更多二氧化碳的碱式碳酸镍测试样品,并且不使用由该碱式碳酸镍测试样品获得的碱式碳酸镍源制备用于在氢氧化催化剂中使用的镍颗粒形式,从而避免废弃物。

[0239] 陈述48提供一种避免废弃物的方法,所述方法包括:

[0240] (a)用氢还原所述镍测试样品;和

[0241] (b)观察所述镍测试样品在还原过程中是否展现约350°C至450°C的单独的氢吸收峰;以及

[0242] (c)如果所述测试样品在还原过程中在约350°C至450°C之间展现单独的氢吸收

峰,任选地由得自所述镍测试样品的源的镍原子制备镍-配体配合物。

[0243] 陈述49提供陈述48所述的方法,其中通过观察所述镍测试样品是否在还原过程中在约350℃至450℃之间展现单独的氢吸收峰,并且如果所述镍测试样品在还原过程中在约350℃至450℃不展现单独的氢吸收峰,不使用由所述测试镍样品获得的源制备用于在氢氰化催化剂中使用的镍颗粒形式,从而避免废弃物。

[0244] 陈述50提供一种避免废弃物的方法,所述方法包括:

[0245] (a)煅烧碱式碳酸镍测试样品以提供测试煅烧产物;

[0246] (b)将所述测试煅烧产物中的镍(II)还原为镍金属(Ni(0));和

[0247] (c)观察在还原过程中所述测试煅烧产物与对照煅烧产物比较是否放出更多或更少二氧化碳;

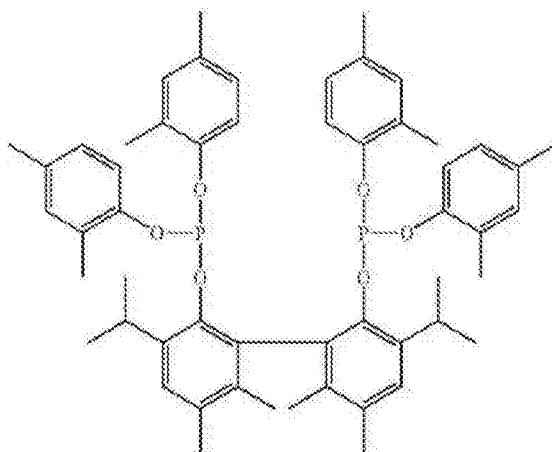
[0248] (d)如果所述测试煅烧产物在还原过程中与所述对照煅烧产物在还原过程中比较放出较少的二氧化碳,任选地由得自所述碱式碳酸镍测试样品的源的镍原子制备镍-配体配合物;

[0249] 其中当所述测试煅烧产物在还原过程中放出比所述对照煅烧产物更多的二氧化碳时,所述碱式碳酸镍测试样品将不产生具有在约2小时内与一个或多个含磷配体达到配合物形成平衡的镍原子的活性镍颗粒形式。

[0250] 陈述51提供陈述50所述的方法,其中通过鉴定放出比所述对照煅烧产物更多二氧化碳的测试煅烧产物,并且不使用由所述测试煅烧产物获得的碱式碳酸镍源以制备用于在氢氰化催化剂中使用的镍颗粒形式,从而避免废弃物。

[0251] 陈述52提供陈述39-51中的任一项所述的方法,其中所述一个或多个含磷配体是配体A

[0252]



配体 A。

[0253] 陈述53提供陈述39-52中的任一项所述的方法,其中当将约4重量%从所述碱式碳酸镍或所述镍测试样品获得的镍在约60℃至80℃在有机腈溶剂中与每摩尔二齿含磷配体约0.5至2.5摩尔路易斯酸混合时,在约2小时内达到配合物形成平衡。

[0254] 陈述54提供陈述39-53中的任一项所述的方法,其中当将约4重量%从所述碱式碳酸镍或所述镍测试样品获得的镍在约60℃至80℃在有机腈溶剂中与每摩尔二齿含磷配体约0.5至2.5摩尔路易斯酸混合时,在约1小时内达到配合物形成平衡。

[0255] 陈述55提供陈述39—54中的任一项所述的方法,其中当将约4重量%从所述碱式碳酸镍或所述镍测试样品获得的镍在约60℃至80℃在有机腈溶剂中与每摩尔二齿含磷配体约0.5至2.5摩尔路易斯酸混合时,在约30分钟内达到配合物形成平衡。

[0256] 陈述56提供陈述1—55中的任一项或任意组合所述的组合物或方法,其任选地构造以使得可使用或选择所叙述的所有元件或操作。

[0257] 本文引用或提及的全部专利和公开是本发明所属领域的技术人员的水平的指示,并且每个这种引用的专利或公开以与如将其单独地通过引用以其全部内容结合或以其全部内容在本文给出相同的程度通过引用具体地结合在此。申请人保留将来自任意这样引用的专利或公开的任意和所有材料和信息物理结合至该说明书中的权利。

[0258] 本文描述的特定的组合物和方法是代表性的并且不意图限制本发明的范围。其他目标、方面和特征在考虑到本说明书之后将是本领域技术人员可知道的,并且被包括在通过权利要求的范围定义的本发明的精神范围内。本领域技术人员将容易地明白可以对本文公开的本发明做出变化替换和修改而不脱离本发明的范围和精神。所采用的术语和表达作为描述性而非限制性术语使用,并且在这种术语和表达的使用中没有任何意图和排除所示并描述的特征或其部分的任何等价形式,而是应认识到在所要求的本发明的范围内多种变化是可能的。因此,将明白的是虽然本发明通过一些方面和任选的特性具体地公开,本领域技术人员可以采取本文公开的概念的修改和变更,并且这种修改和变更被认为是如后附权利要求和本发明的陈述定义的本发明的范围内。

[0259] 本文示例性描述的本发明可以在不存在未作为要点在本文具体地公开的任意一个或多个要素,或一个或多个限制的情况下实施。本文示意性地描述的方法和工艺可以以不同顺序的步骤实施,并且该方法和工艺不需要限制于本文或权利要求中指出的步骤的顺序。

[0260] 如本文和所附权利要求所使用的,除非上限为另外地清楚地指出,单数形式“一个”、“一种”和“所述”包括复数引用。因此,例如,提及“化合物”或“催化剂”或“配体”包括多个这种化合物、催化剂或配体,等等。在本文中,除非另外提及,使用术语“或”是指非限制性的,以使得“A或B”包括“A但不是B”、“B但不是A”和“A和B”。

[0261] 在任何情况下本专利都不应被解释为限定于本文具体公开的具体实例或特征或方法。在任何情况下本专利都不可以解释为由任何审查员或专利商标局的任何其他官员或雇员做出的任何陈述限定,除非这种陈述在由申请人书写的答复中具体地并且没有条件或保留地明确地采用。

[0262] 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子组的每一个也形成本发明的一部分。这包括具有条件或否定限制从一般类型去除任意对象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。此外,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子组描述。

[0263] 提供摘要以满足37C.F.R. §1.72(b),以允许读者很快地确定技术公开的性质和要旨。应当明白摘要将在不用于解释或限定权利要求的范围或含义的情况下提交。

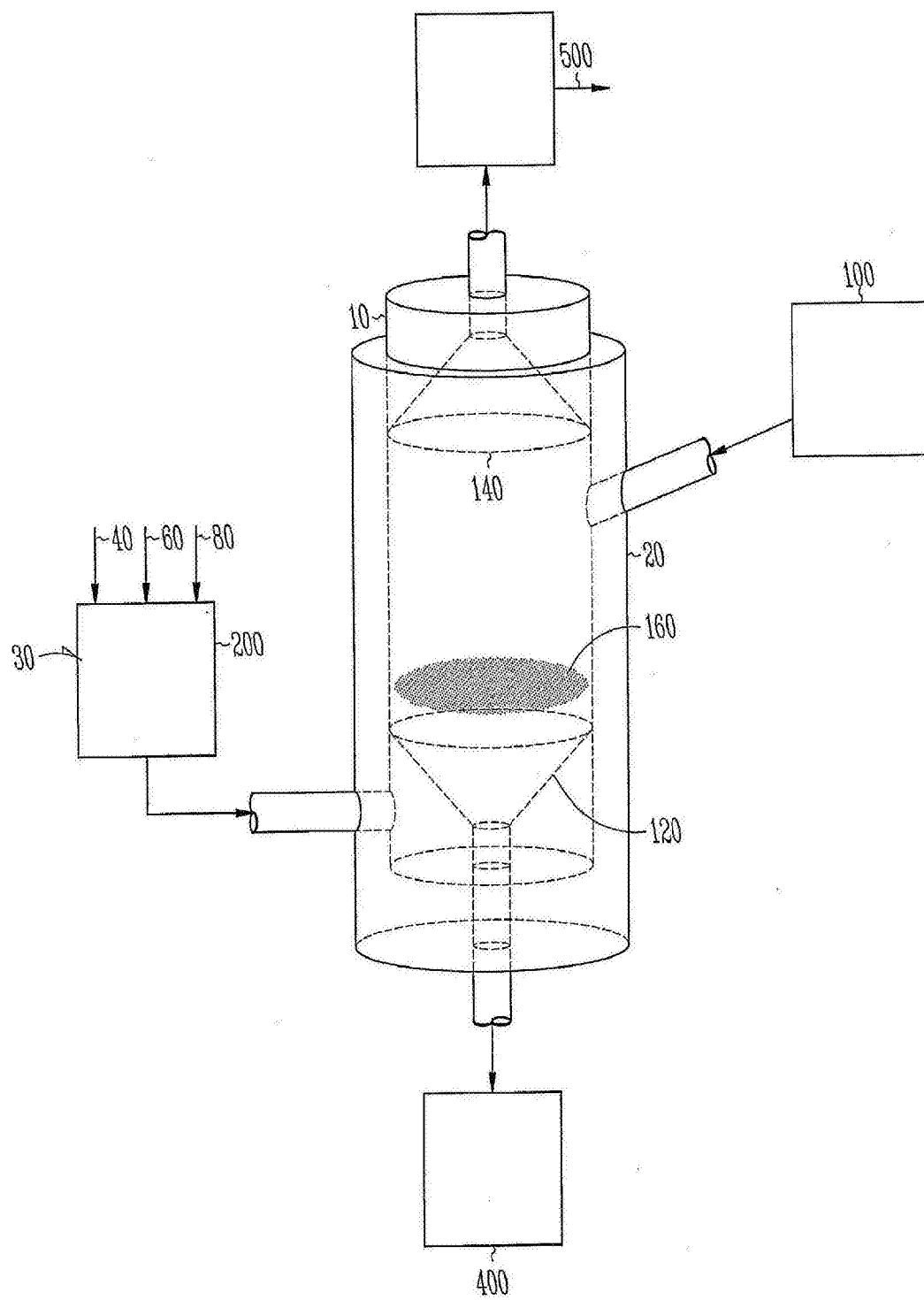


图1

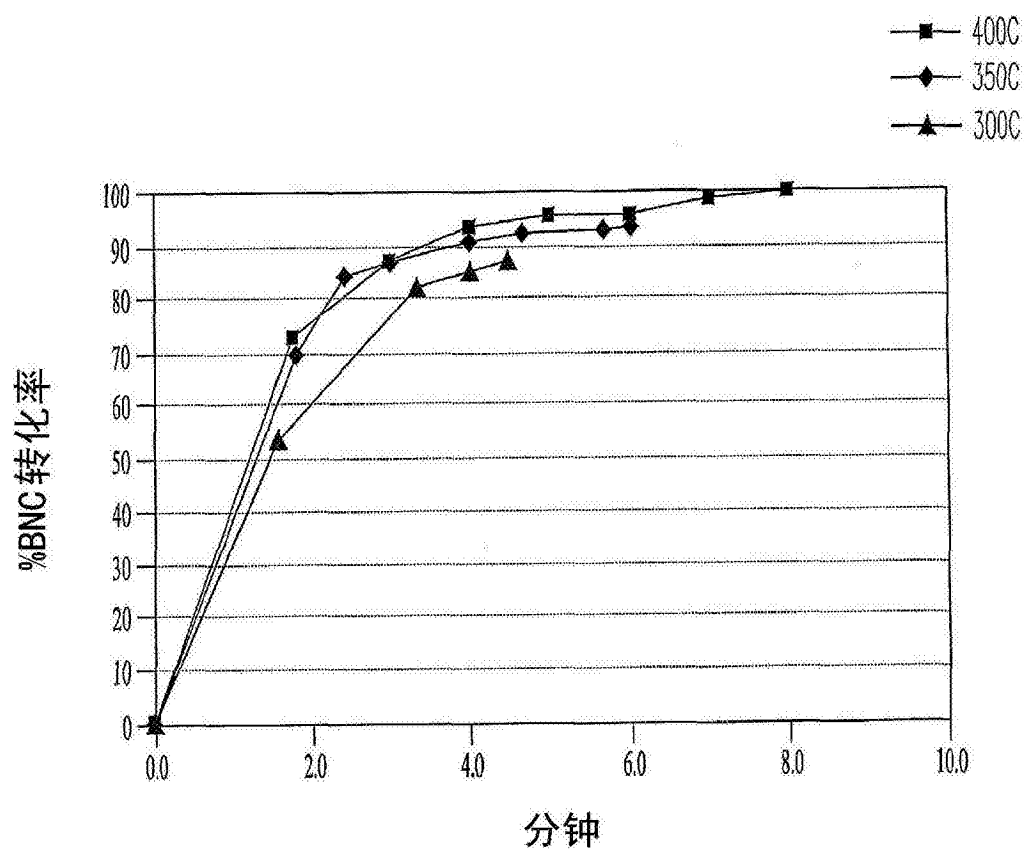


图2A

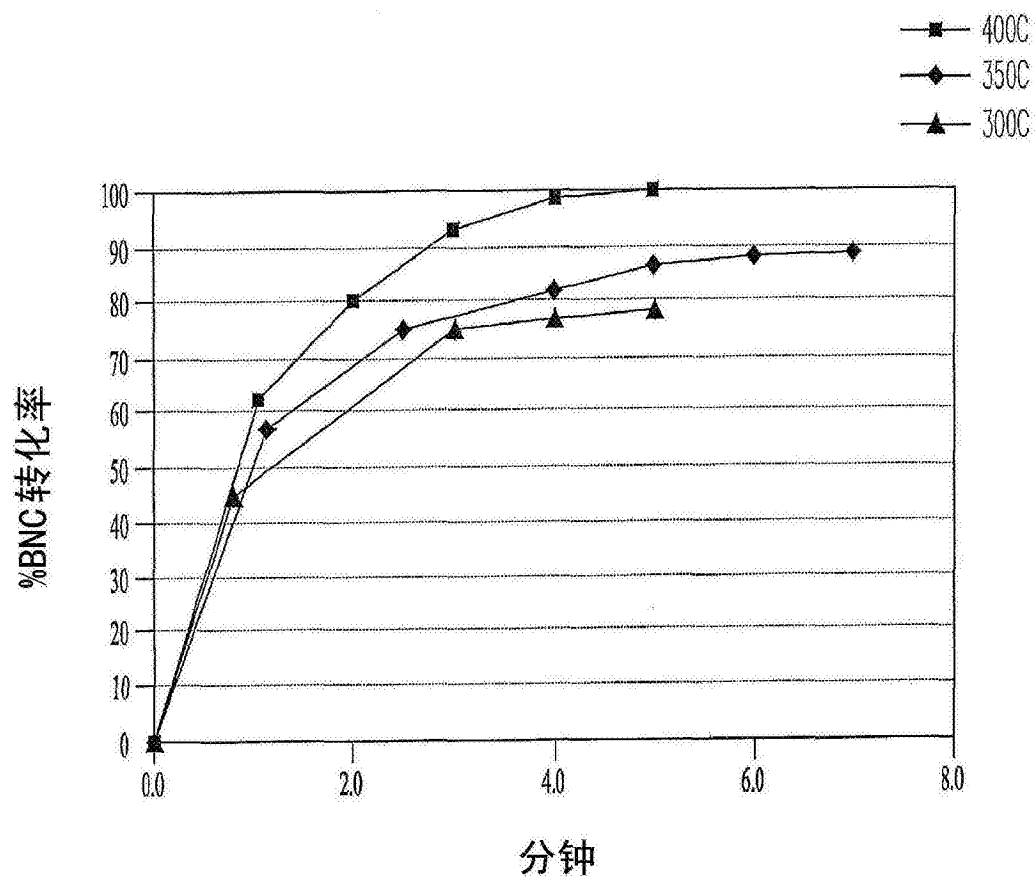


图2B

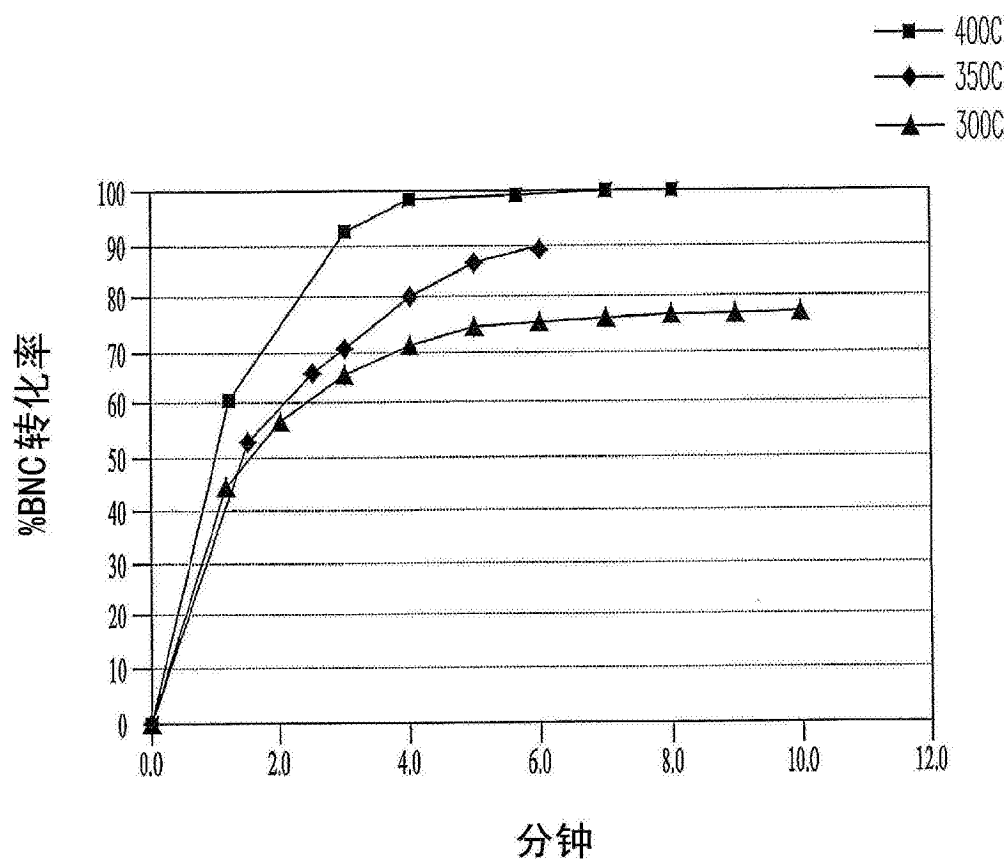


图2C

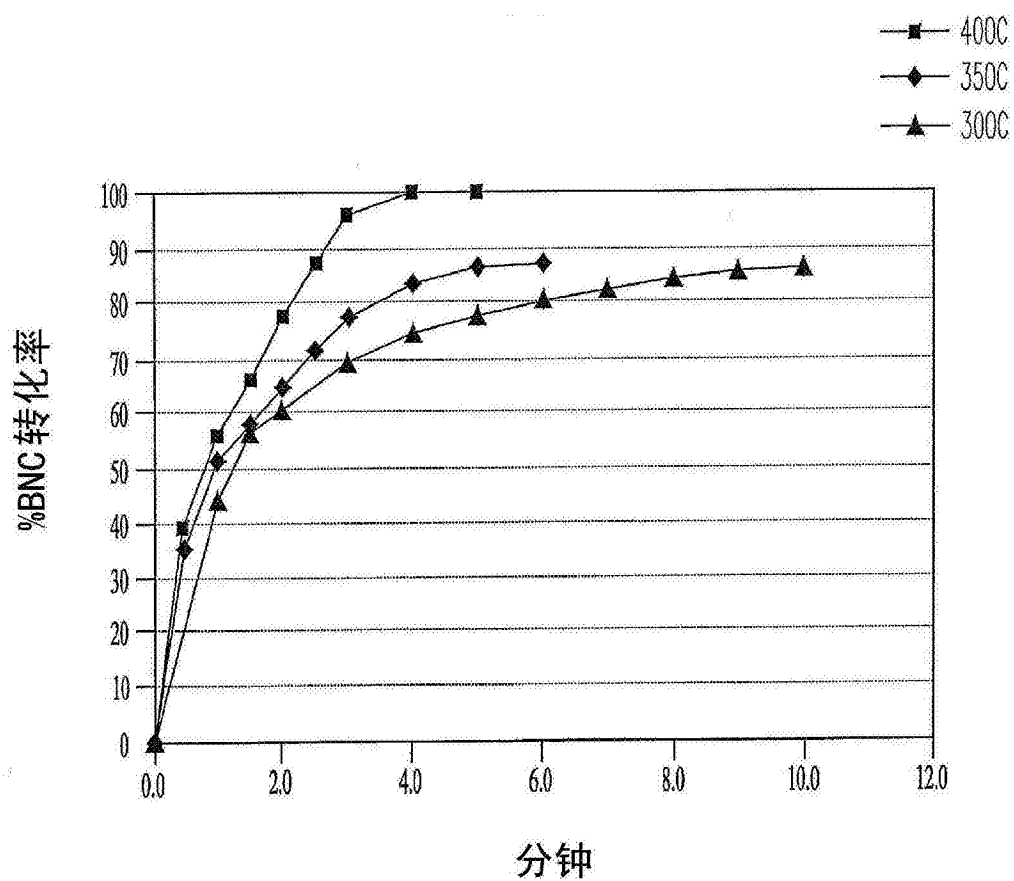


图2D

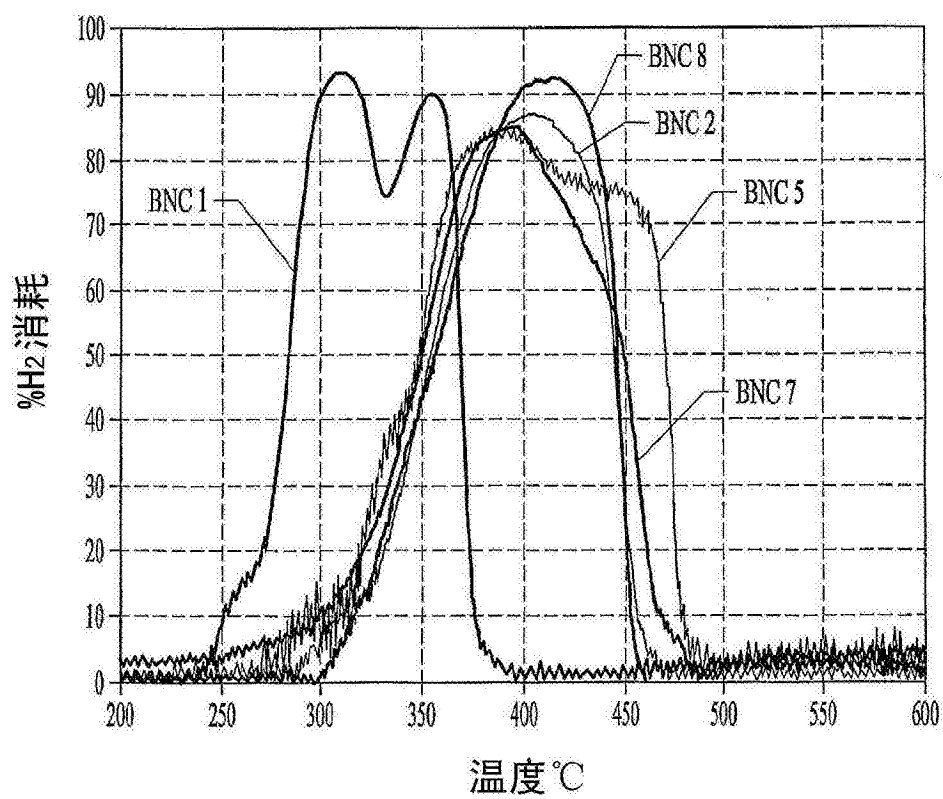


图3

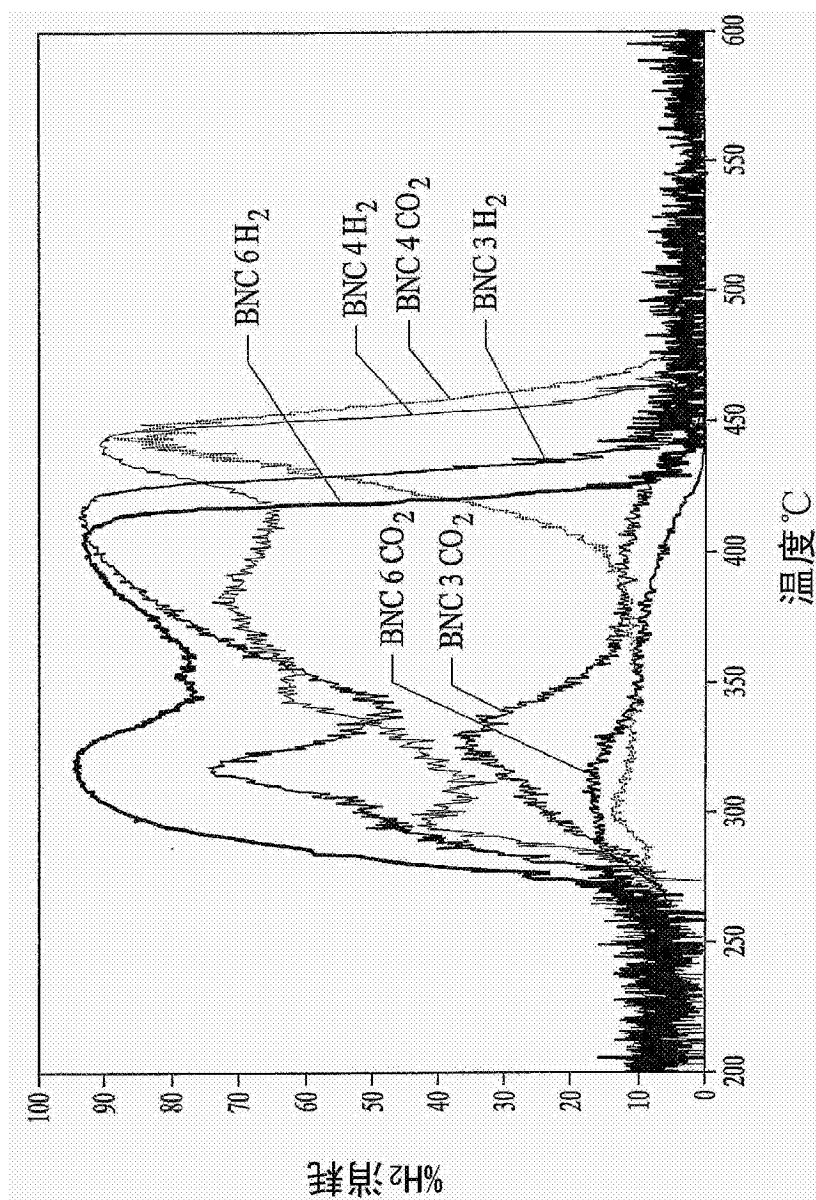


图4

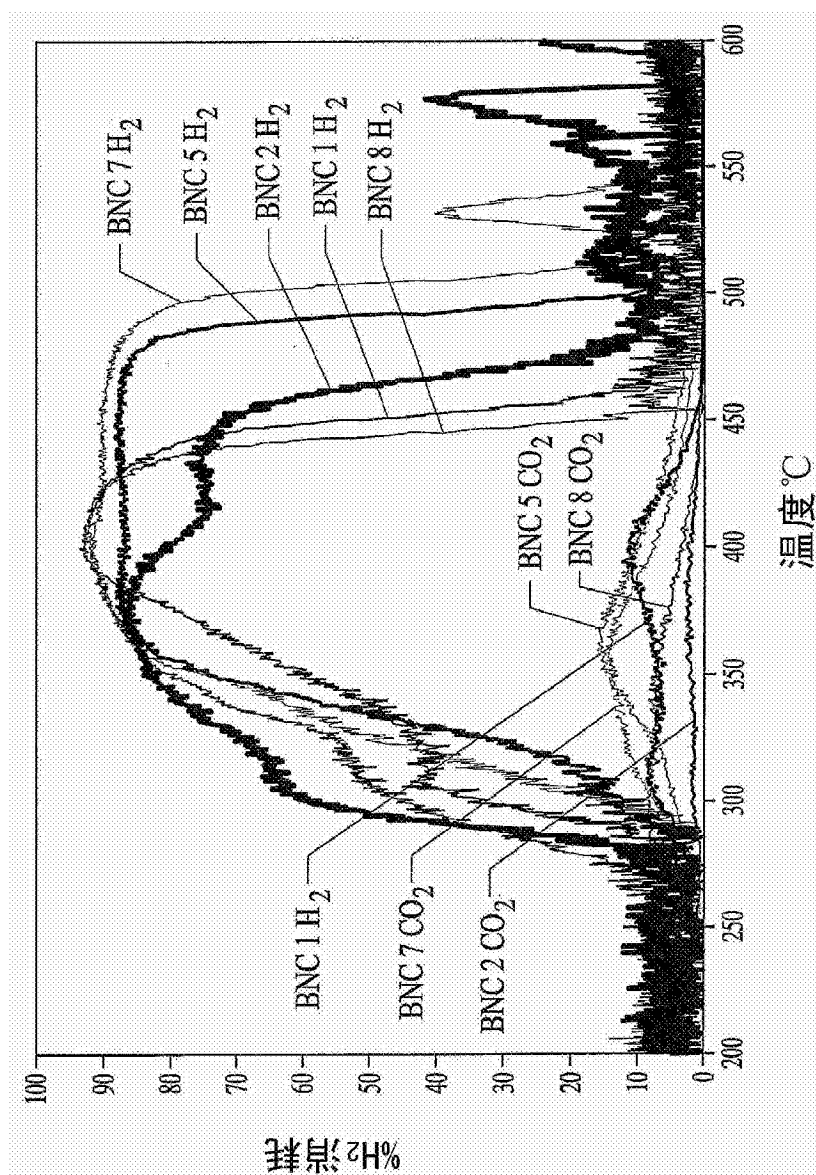


图5