

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2014-523481  
(P2014-523481A)

(43) 公表日 平成26年9月11日(2014.9.11)

(51) Int. Cl.

C 22 B 23/02 (2006.01)  
B 01 J 31/22 (2006.01)

F |

C 2 2 B 23/02  
B O 1 J 31/22

### テーマコード（参考）

4 G 1 69  
4 KOO 1

(21) 出願番号	特願2014-514592 (P2014-514592)
(86) (22) 出願日	平成24年6月6日 (2012.6.6)
(85) 翻訳文提出日	平成26年2月6日 (2014.2.6)
(86) 國際出願番号	PCT/US2012/041107
(87) 國際公開番号	W02012/170537
(87) 國際公開日	平成24年12月13日 (2012.12.13)
(31) 優先権主張番号	61/495, 789
(32) 優先日	平成23年6月10日 (2011.6.10)
(33) 優先権主張國	米国 (US)
(31) 優先権主張番号	61/495, 784
(32) 優先日	平成23年6月10日 (2011.6.10)
(33) 優先権主張國	米国 (US)

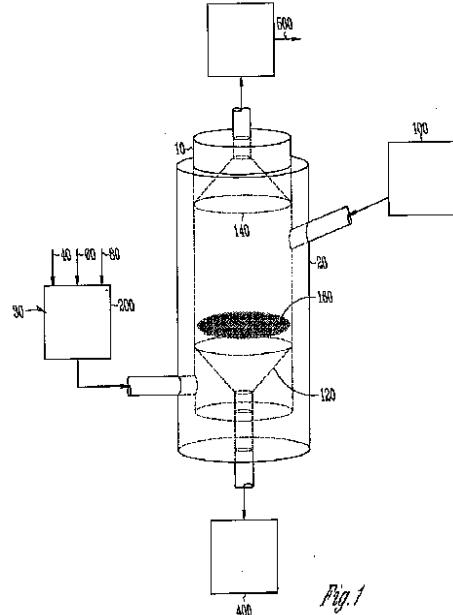
(71) 出願人 512299325  
インヴィスタ テクノロジーズ エスアエ  
ルエル  
スイス 9000 ザンクトガレン クロ  
イツアッカーシュトラーセ 9  
(74) 代理人 230104019  
弁護士 大野 聖二  
(74) 代理人 100114465  
弁理士 北野 健  
(74) 代理人 100174078  
弁理士 大谷 寛  
(74) 代理人 100156915  
弁理士 伊藤 奈月

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 流動床反応器を含む焼成プロセス及び還元プロセス

(57) 【要約】

これらの開示は、エチレン性不飽和化合物のヒドロシアン化に触媒作用を及ぼすために有用な触媒系、例えば、リン含有配位子とのニッケル錯体などでの使用に適するニッケル金属（Ni（0））を調製することに関する。本明細書に記載されている方法は、ニッケルの還元中に水蒸気の使用を含めることができる。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ニッケル(II)含有組成物からニッケル金属(Ni(0))を製造するための方法であって、

ニッケル(II)含有組成物及びガスを流動床反応器に供給するステップであり、前記ガスが、前記組成物からの固体を流し、しっかりと支えており、

前記ガスが、水蒸気を含むステップと、

前記ニッケル(II)含有組成物中のニッケルを還元して、それによって前記ニッケル(II)含有組成物からニッケル金属(Ni(0))を生成させるステップとを含み、

前記組成物が、塩基性炭酸ニッケル、炭酸ニッケル、重炭酸ニッケル、シュウ酸ニッケル、ギ酸ニッケル、スクアリン酸ニッケル、酸化ニッケル及び水酸化ニッケルからなる群から選択されるニッケル(II)含有物質を含む

上記方法。

## 【請求項 2】

前記ニッケルを還元する前に前記ニッケル(II)含有組成物を焼成するステップをさらに含む、ニッケル(II)含有組成物からニッケル金属(Ni(0))を製造する請求項1に記載の方法。

## 【請求項 3】

前記ニッケル(II)含有組成物を焼成条件下で焼成するステップをさらに含む、ニッケル(II)含有組成物からニッケル金属(Ni(0))を製造する請求項1又は2に記載の方法。

## 【請求項 4】

前記流動床反応器に酸素を含むガスを供給することを含む方法によって前記ニッケル(II)含有組成物を焼成するステップをさらに含む、ニッケル(II)含有組成物からニッケル金属(Ni(0))を製造する請求項1から3のいずれかに記載の方法。

## 【請求項 5】

前記ニッケル(II)含有組成物内に酸化ニッケルを生ずるための十分な時間及び温度で流動床を操作することを含む方法によって前記ニッケル(II)含有組成物を焼成するステップをさらに含む、請求項1から4のいずれかに記載の方法。

## 【請求項 6】

前記ニッケル(II)含有組成物を、1未満の炭素：ニッケルの原子比率を有する焼成された生成物を生ずる焼成条件を用いて焼成するステップをさらに含む、請求項1から5のいずれかに記載の方法。

## 【請求項 7】

前記ニッケル(II)含有組成物を、250から600の温度で焼成するステップをさらに含む、請求項1から6のいずれかに記載の方法。

## 【請求項 8】

前記ニッケル(II)含有組成物を、10分から6時間の間焼成するステップをさらに含む、請求項1から7のいずれかに記載の方法。

## 【請求項 9】

ニッケルを還元するステップが、還元剤を前記ガス中に導入することを含む、請求項1から8のいずれかに記載の方法。

## 【請求項 10】

ニッケルを還元するステップが、水素を含む還元剤を前記ガス中に導入することを含む、請求項1から9のいずれかに記載の方法。

## 【請求項 11】

ニッケルを還元するステップが、前記ニッケル(II)含有組成物中のニッケル(II)をニッケル(0)金属に還元するための十分な時間及び温度で前記流動床反応器を操作することを含む、請求項1から10のいずれかに記載の方法。

10

20

30

40

50

## 【請求項 1 2】

ニッケルを還元するステップが、前記流動床反応器を 250 から 350 までであるニッケル(II)を還元するための十分な温度で操作することを含む、請求項 1 から 11 のいずれかに記載の方法。

## 【請求項 1 3】

ニッケルを還元するステップが、前記流動床反応器を 10 分から 4 時間にわたって操作することを含む、請求項 1 から 12 のいずれかに記載の方法。

## 【請求項 1 4】

前記ガスが、原位置で発生される水蒸気を含む、請求項 1 から 13 のいずれかに記載の方法。

10

## 【請求項 1 5】

前記ガスが、前記反応器中に外部源から仕込まれた追加の水蒸気を含む、請求項 1 から 14 のいずれかに記載の方法。

## 【請求項 1 6】

前記ガスが、自由に流れるニッケル金属(Ni(0))を生成する十分な水蒸気を含む、請求項 1 から 15 のいずれかに記載の方法。

## 【請求項 1 7】

前記ガスが、1 から 50 容積パーセントの水蒸気を含む、請求項 1 から 16 のいずれかに記載の方法。

## 【請求項 1 8】

前記ガスが、還元剤としての水素及び 1 から 20 容積パーセントの外部源から反応器中に仕込まれた追加の水蒸気を含む、請求項 1 から 17 のいずれかに記載の方法。

20

## 【請求項 1 9】

前記ニッケル(II)含有組成物が、水に溶解したニッケル(II)イオンを、炭酸イオン、重炭酸イオン、又は炭酸イオンと重炭酸イオンの組合せと接触させることによって調製される塩基性炭酸ニッケルを含む、請求項 1 から 18 のいずれかに記載の方法。

## 【請求項 2 0】

前記流動床反応器が、200 から 600 の温度で少なくとも 10 時間保持される、請求項 1 から 19 のいずれかに記載の方法。

30

## 【請求項 2 1】

1 ~ 20 バッチの前記ニッケル含有組成物が、ニッケル金属(Ni(0))を製造するために処理される、ニッケル(II)含有組成物からニッケル金属(Ni(0))を製造する請求項 1 から 20 のいずれかに記載の方法。

## 【請求項 2 2】

前記ニッケル金属(Ni(0))が、前記ガス中に水蒸気が存在しないときに凝集する、請求項 1 から 21 のいずれかに記載の方法。

## 【請求項 2 3】

前記ニッケル金属(Ni(0))が、前記ガス中に水蒸気が追加されないときに凝集する、請求項 1 から 22 のいずれかに記載の方法。

40

## 【請求項 2 4】

ニッケル金属(Ni(0))とリン含有配位子との錯体を作製するための方法であって、

前記リン含有配位子を、ニッケル金属(Ni(0))と接触させることを含み、前記ニッケル金属(Ni(0))の少なくとも一部が、

ニッケル(II)含有組成物及びガスを流動床反応器に供給するステップであり、前記ガスが、前記組成物中で固体を流し、しっかりと支えているステップと、

前記ニッケル(II)含有組成物中のニッケルを還元して、それによって前記ニッケル含有組成物からニッケル金属(Ni(0))を生成させるステップとを含み、

前記流動床反応器中の前記ガスが、水蒸気を含む、

50

方法によって製造される  
上記方法。

【請求項 25】

前記ガスが、原位置で発生される水蒸気を含む、請求項 24 に記載の方法。

【請求項 26】

前記ガスが、前記反応器中に外部源から仕込まれた追加の水蒸気を含む、請求項 24 又は 25 に記載の方法。

【請求項 27】

前記ガスが、自由に流れるニッケル金属 (Ni (0)) を生成する十分な水蒸気を含む、請求項 24 から 26 のいずれかに記載の方法。

【請求項 28】

前記ガスが、0.1% から 50 容積パーセントの水蒸気を含む、請求項 24 から 27 のいずれかに記載の方法。

【請求項 29】

前記ガスが、還元剤としての水素及び 1 から 20 容積パーセントの外部源から反応器中に仕込まれた追加の水蒸気を含む、請求項 24 から 28 のいずれかに記載の方法。

【請求項 30】

ニッケル錯体を作製するための請求項 24 から 29 のいずれかに記載の方法であって、前記ニッケル錯体中のニッケル金属 (Ni (0)) の少なくとも一部が、ニッケル (II) を含む第一のニッケル (II) 含有組成物から製造され、前記第一のニッケル (II) 含有組成物が、

還元段階が後に続く焼成段階

を含む 2 つの段階で前記ニッケル金属 (Ni (0)) に転化され、

前記焼成段階が、前記第一のニッケル (II) 含有組成物を加熱し、それによってニッケル (II) を含む第二のニッケル (II) 含有組成物を発生させることを含み、

前記還元段階が、前記第二のニッケル (II) 含有組成物を還元して前記ニッケル金属 (Ni (0)) を生成することを含む

ニッケル錯体を作製するための上記方法。

【請求項 31】

前記第一のニッケル (II) 含有組成物が、塩基性炭酸ニッケル、炭酸ニッケル、重炭酸ニッケル、シュウ酸ニッケル、ギ酸ニッケル、スクアリン酸ニッケル、水酸化ニッケル、酸化ニッケル及びそれらの組合せを含むニッケル (II) 含有組成物を含む、請求項 30 に記載の方法。

【請求項 32】

前記第一のニッケル (II) 含有組成物が、水に溶解したニッケル (II) イオンを、炭酸イオン、重炭酸イオン、又は炭酸イオンと重炭酸イオンの組合せと接触させることによって調製される、請求項 30 から 32 のいずれかに記載の方法。

【請求項 33】

前記第二のニッケル (II) 含有組成物が、水酸化ニッケル (II)、酸化ニッケル (II) 及びそれらの組合せを含む、請求項 30 から 32 のいずれかに記載の方法。

【請求項 34】

前記第一のニッケル (II) 含有組成物を加熱するステップが、炭素：ニッケルの原子比率 1 未満を有する第二のニッケル (II) 含有組成物を生ずる、請求項 30 から 33 のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

この出願は、その開示がそれら全体として参照により詳細に本明細書に組み込まれている 2011 年 6 月 10 日に出願された米国特許仮出願第 61/495784 号、及び 20

11年6月10日に出願された米国特許仮出願第61/495789号の優先出願日を請求する。

【0002】

厳選されたニッケル(II)含有固体組成物からニッケル金属(Ni(0))を調製する方法が本明細書には記載されている。そのようにして製造されたニッケルは、反応性であり、リン含有配位子と錯体を容易に形成する。反応性ニッケル金属の調製のために使用される条件は、ヒドロシアン化反応の触媒に有用なニッケル-配位子錯体の形成において良好な流動特性及び高度の反応性を有するニッケル金属を生ずるように適合させることができる。流動床法を使用することができ、それは別々のステップ又は組み合わせたステップで焼成及び還元を達成する。このようにして、ニッケル(II)含有固体の床は、その固体中のニッケル(II)の焼成及び還元のための条件をニッケル金属に提供することができるガスと共に流動化させることができる。この方法は、その固体を流し、しっかりと支えている流動化ガスを含む。この流動化ガスは、水蒸気をさらに含むことができ、それは意外にも良好な流動特性を有するニッケル金属粉末の製造を促進する。

10

【背景技術】

【0003】

ヒドロシアン化触媒系は、何年も使用されてきているが、それらの触媒系を作製するための手順は最適に効率的ではない。例えば、ニッケル金属原子は、リン含有配位子と組み合わせてヒドロシアン化触媒を発生させることができる(米国特許第5,981,722号、第7,629,484号及び第7,470,805号参照)。しかしながら、ニッケルは難溶性であり、多くのニッケル金属調製品はリン含有配位子と完全には混合しない。例えば、ニッケルが凝集しているとき、ニッケルがリン含有配位子と混合するにはさらに低レベルである。しかしながら、異なる商業的供給源からのニッケル出発材料は、完全に同じように処理されるときでさえ、1つの供給源はリン含有配位子と最適に混合するニッケル金属を提供することができ、一方、別の供給源は提供しない。

20

【0004】

より大きな割合のニッケル調製品がニッケル-配位子触媒中で使用することができるよう、そして触媒調製の間に発生する廃物がより少なくなるように、このような触媒を作製するためのより効率的なプロセスが望ましく、それ故必要である。

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

均一な接触ヒドロシアン化化学反応での使用に特に適する形のニッケル金属(Ni(0))が、本明細書に記載されている方法を用いて調製され得る。本明細書に示されているように、ニッケル(II)含有組成物が、このニッケル(II)含有組成物を流動床装置内のガス中に浮遊させることによってニッケル金属(Ni(0))に加工されるとき、水蒸気の存在が、意外なことに、自由に流れるニッケル金属(Ni(0))粉末の生成を促進する。水蒸気が存在しないとき、その結果生じるニッケル金属(Ni(0))は、取り扱いが困難であり、リン含有配位子と最適には錯体化しないように凝集するか又は塊になる可能性がある。

40

【0006】

本発明の方法によって調製されたニッケル粉末は、配位子がリンを含有しており、錯体がヒドロシアン化反応において活性な触媒である触媒的に活性なニッケル-配位子錯体の形成に特に適合させることができる。本明細書に記載されている方法及び組成物は、エチレン性不飽和化合物のヒドロシアン化のための触媒系、例えば、エチレン性不飽和化合物のヒドロシアン化に触媒作用を及ぼすために有用な亜リン酸-ニッケル錯体のような触媒系に関する。このような触媒系は、ポリアミド(特にナイロン)合成分野で全て商業上重要な製品であるペンテンニトリル(PN)を形成する1,3-ブタジエン(BD)のヒドロシアン化のため及びアジボニトリル(ADN)を形成するペンテンニトリルのヒドロシアン化のために使用される。

50

## 【課題を解決するための手段】

## 【0007】

本発明の1つの態様は、ニッケル(II)含有組成物からニッケル金属(Ni(0))を製造するための方法であって、(a)ニッケル(II)含有組成物及びガスを流動床反応器に供給するステップであり、ガスが、組成物からの固体を流し、しっかりと支えているステップと、(b)ニッケル(II)含有組成物中のニッケルを還元して、それによってニッケル(II)含有組成物からニッケル金属(Ni(0))を生成させるステップとを含み、組成物が、塩基性炭酸ニッケル、炭酸ニッケル、硝酸ニッケル、重炭酸ニッケル、シュウ酸ニッケル、ギ酸ニッケル、スクアリン酸ニッケル、酸化ニッケル及び水酸化ニッケルからなる群から選択されるニッケル(II)含有物質を含む上記方法である。そのようなニッケル塩の出発形態としては、ニッケル及び関連金属の益々重要な供給源であるニッケル鉱石、例えばラテライト鉱石などの処理から得ることが出来るものが挙げられる。

## 【0008】

本発明の別の態様は、ニッケル(II)含有組成物からニッケル金属(Ni(0))を製造するための方法であって、(a)ニッケル(II)含有組成物及びガスを流動床反応器に供給するステップであり、ガスが、追加の水蒸気を任意的に含み、ガスが、組成物からの固体を流し、しっかりと支えているステップと、(b)ニッケル(II)含有組成物中のニッケル(II)を還元して、それによってニッケル(II)含有組成物からニッケル金属(Ni(0))を生成させるステップとを含む上記方法である。

## 【0009】

これらの方法は、ニッケルを還元する前にニッケル(II)含有組成物を焼成するステップを含むことができる。そのような焼成ステップは、焼成条件下で実施することができる。焼成条件は、1未満の炭素：ニッケルの原子比率を有する焼成された生成物を一般に生ずる。焼成条件としては、例えば、酸素を含むガスを流動床反応器に供給することが挙げられる。酸素を含むガスは空気であり得る。焼成条件は、また、流動床を、ニッケル(II)含有組成物中に酸化ニッケルを発生させるために十分な時間と温度で操作することを含むこともできる。例えば、焼成のために使用される温度は、約200から約600であり得る。焼成のための時間は、約10分から6時間であり得る。

## 【0010】

ニッケル還元は、流動床内の条件を、還元条件を含むように適合させることを含むことができる。還元条件としては、流動床反応器を、ニッケル(II)含有組成物中のニッケル(II)をニッケル(0)金属に還元するために十分な時間と温度で操作することを含めることができる。例えば、還元条件にはガス中に還元剤を導入することを含めることができる。還元剤は、ニッケル(II)のニッケル(0)金属への還元に便利な任意の還元作用のある薬剤であり得る。例えば、還元剤は、水素を含むことができる。代わりに、還元剤は、メタン、一酸化炭素水素又はそれらの混合物を含むことができる。ニッケル含有組成物をニッケル金属に還元するために有用な温度としては、約200から約600、例えば、250から約350の温度が挙げられる。還元のための時間は、約10分から約18時間、例えば、10分から4時間であり得る。流動床内のガスは、約1から約99容積パーセントの水蒸気、又は、例えば、約5から60容積パーセントの水蒸気、又は約10から50%の容積パーセントの水蒸気、又は約6%から約20%の水蒸気を含むことができる。

## 【0011】

ニッケル(II)含有組成物は、水に溶解したニッケル(II)イオンを、炭酸イオン、重炭酸イオン、又は炭酸イオンと重炭酸イオンの組合せと接触させることによって調製される塩基性炭酸ニッケルを含むことができる。

## 【0012】

流動床反応器は、約200から約600の温度で、焼成及び/又は還元を達成する効果的な量の時間、例えば、最高で約10時間保持され得る。焼成及び/又は還元のため

の時間は、バッチ中で、数週間の長さが可能であり、任意の保存期間で分離することができる。これにより、一般的には、反応器を冷却及び再加熱することなく、いくつかのバッチのニッケル金属を発生させることができるとなる。例えば、約2～20バッチのニッケル(II)含有組成物を連続して処理してニッケル金属(Ni(0))を製造することができる。約2～10又は約2～5又は約2～4バッチのニッケル(II)含有組成物を連続して処理してニッケル金属(Ni(0))を製造することもできる。

#### 【0013】

本発明の別の態様は、ニッケル金属と本明細書に開示されているリン含有配位子などのリン含有配位子との錯体を作製するための方法であり、方法は、リン含有配位子を、ニッケル(II)含有組成物から製造されたニッケル金属と接触させることを含み、ニッケル金属の生成は、本発明の方法に従う流動床反応器中で起こる。ニッケル錯体中のニッケル金属の少なくとも一部は、ニッケル(II)含有組成物及びガスを流動床反応器に供給するステップであり、ガスが、組成物中で固体を流し、しっかりと支えているステップと、ニッケル(II)含有組成物中のニッケルを還元して、それによってニッケル(II)含有組成物からニッケル金属(Ni(0))を生成させるステップとを含む方法によって製造することができる。流動床反応器中のガスは、水蒸気を含むことができる。

10

#### 【0014】

例えば、ニッケル錯体中のニッケル金属の少なくとも一部は、ニッケル(II)を含む第一のニッケル組成物から製造することができ、その第一のニッケル組成物は、還元段階が後に続く焼成段階を含んでおり、焼成段階が、第一のニッケル組成物を加熱して揮発性物質を除去し、それによってニッケル(II)を含む第二のニッケル組成物を発生させることを含み、還元段階が、第二のニッケル組成物を還元してニッケル金属(0)を生成することを含む2つの段階でニッケル金属に転化することができる。第一のニッケル組成物としては、塩基性炭酸ニッケル、炭酸ニッケル、重炭酸ニッケル、シュウ酸ニッケル、ギ酸ニッケル、スクアリン酸ニッケル、水酸化ニッケル、酸化ニッケル及びそれらの組合せを含むニッケル(II)含有組成物を挙げることができる。第一のニッケル組成物は、水に溶解したニッケル(II)イオンを、炭酸イオン、重炭酸イオン、又は炭酸イオンと重炭酸イオンの組合せと接触させることによって調製することができる。第二のニッケル組成物としては、水酸化ニッケル(II)、酸化ニッケル(II)及びそれらの組合せを挙げることができる。第一のニッケル組成物を加熱することにより、炭素：ニッケルの原子比率1未満を有する第二のニッケル組成物を生ずることができる。

20

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0015】

【図1】本明細書に開示されている方法を実施するための装置を表している図である。

【図2A】異なる商業的供給源からの塩基性炭酸ニッケル(BNC)の時間に応じての焼成中に転化される割合をグラフで示している図である。BNCの転化の割合は、さまざまな時点での放出された合計のCO<sub>2</sub>ガスの割合を観察することによって観測される。図2Aは、塩基性炭酸ニッケルの試料BNC-2に対する結果を示している(表2も参照)。

30

【図2B】異なる商業的供給源からの塩基性炭酸ニッケル(BNC)の時間に応じての焼成中に転化される割合をグラフで示している図である。BNCの転化の割合は、さまざまな時点での放出された合計のCO<sub>2</sub>ガスの割合を観察することによって観測される。図2Bは、塩基性炭酸ニッケルの試料BNC-6に対する結果を示している(表2も参照)。

40

【図2C】異なる商業的供給源からの塩基性炭酸ニッケル(BNC)の時間に応じての焼成中に転化される割合をグラフで示している図である。BNCの転化の割合は、さまざまな時点での放出された合計のCO<sub>2</sub>ガスの割合を観察することによって観測される。図2Cは、塩基性炭酸ニッケルの試料BNC-8に対する結果を示している(表2も参照)。

【図2D】異なる商業的供給源からの塩基性炭酸ニッケル(BNC)の時間に応じての焼成中に転化される割合をグラフで示している図である。BNCの転化の割合は、さまざまな時点での放出された合計のCO<sub>2</sub>ガスの割合を観察することによって観測される。図2Dは、塩基性炭酸ニッケルの試料BNC-1に対する結果を示している(表2も参照)。

50

【図3】異なる商業的供給源から得られたBNC試料による温度に応じての水素の消費の割合をグラフで示している図である。

【図4】異なる商業的供給源からのBNC試料の焼成後に得られた異なる酸化ニッケルの試料による温度に応じての二酸化炭素の発生が同時に測定されている水素の消費の割合をグラフで示している図である。これらのBNC#3、#4及び#6の供給源から生じたニッケルは、反応性が乏しい。

【図5】異なる商業的供給源からのBNC試料の焼成後に得られた異なる酸化ニッケルの試料による温度に応じての二酸化炭素の発生が同時に測定されている水素の消費の割合をグラフで示している図である。これらのBNC#1、#2、#5、#7及び#8の供給源から生じたニッケルの反応性は、許容範囲ではあるが、BNC#1から生じたニッケルの反応性は、一般的にかなり低い。

10

【発明を実施するための形態】

【0016】

本明細書に記載されているように、ニッケル金属の還元中に水蒸気を含めることは、意外なことに、自由に流れる高度に反応性のNi(0)粉末生成物を生ずる。いくらかの水蒸気は、Ni(II)のニッケル金属への還元中に発生され得るが、反応器によってはNi(II)のNi(0)金属への還元中のガスの最適な混合及び相互作用を可能にしない。容積で約1%から約50%の水蒸気の添加は、自由に流れる高度に反応性のNi(0)粉末生成物の生成を促進することができる。或いは、当業者であれば、還元条件を査定して最適レベルの水蒸気が原位置に存在し、水蒸気を含むガスが、自由に流れる高度に反応性のNi(0)粉末生成物が製造されるように最適に混合されているかを判断することができる。水蒸気の最適な濃度は、還元剤ガスの少なくとも約1容積%、又は還元剤ガスの少なくとも約2容積%である。好ましくは、水蒸気の濃度は還元剤ガスの少なくとも約5容積%、又は還元剤ガスの少なくとも約10容積%である。それ故、水蒸気は、かかる最適濃度で存在するように、原位置で発生させるか、又は単純に添加することができる。

20

【0017】

本明細書には、ニッケル(II)含有組成物からニッケル金属(Ni(0))を製造のための方法が記載されている。本明細書に記載されている方法によって生じたニッケル金属は、例えば、リン含有配位子との錯体形成に対してなどの高い反応性を示し、そしてこのニッケル金属を生ずるための条件は、自由に流れる優れた特性を有する微粒子のニッケル金属調製を提供するように調節することができる。高速の温度移動及び空気移動を可能にする条件は、均一な反応条件を保持するために有益である。これらのニッケル金属粉末は、ニッケル(II)含有組成物を還元剤(例えば水素)により高温で直接還元するか、又は最初にニッケル(II)含有組成物を焼成し、次にその組成物中のニッケルを還元剤(例えば水素)により高温で還元することによって調製することができる。例えば還元プロセス中に水蒸気が存在するとき、そのようにして生じたニッケル金属は、自由に流れ、それは、反応容器からの生成物の除去及びニッケル金属のさらなる処理を容易にする。これらのニッケル金属調製品は、次に、ニトリル溶媒中で単座又は二座のリン含有配位子と或いはその両方と反応して、共役ジエンをヒドロシアン化してモノニトリルにするため、及び不飽和ニトリルをヒドロシアン化してジニトリル、例えば、アジポニトリルにするための均一な有機物に溶解する触媒として使用することができるニッケル錯体を生成することができる。

30

【0018】

ニッケル金属が調製され得る適切なニッケル(II)含有組成物としては、例えば、酸化ニッケル、塩基性炭酸ニッケル、炭酸ニッケル、シュウ酸ニッケル、ギ酸ニッケル、水酸化ニッケル及びそれらの組合せ(「第一のニッケル(II)含有組成物」とも呼ばれる)のいずれかから選択されるものが挙げられる。その他の可能な前駆体は、硝酸ニッケル、シアノ酸ニッケル及び硫酸ニッケルである。多くのニッケル(II)含有組成物が潜在的に有用であり、焼成ステップにおいて二酸化炭素を放出するものは特に有用である。これらのニッケル(II)含有組成物は、相当量の塩基性炭酸ニッケル、水酸化ニッケル、

40

50

炭酸ニッケル、及び／又は酸化ニッケルを含むことができる。ここで使用される塩基性炭酸ニッケルとしては、ニッケルと炭酸を含む無機化合物、例えば、 $\text{Ni}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_4$ 又はより単純な炭酸塩例えば $\text{NiCO}_3$ 及びその水和物( $\text{NiCO}_3(\text{H}_2\text{O})_4$ 、 $\text{NiCO}_3(\text{H}_2\text{O})_6$ など)が挙げられる。塩基性炭酸ニッケルは、

$[\text{Ni}_z(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_y](\text{H}_2\text{O})_n$   
(式中、 $x = z - y/2$  ;  $y = 2z - 2x$  ;  $z = 1 \sim 100$  ; そして  $n = 0 \sim 400$  である)

からなる化学式により記載することができる。

#### 【0019】

第一のニッケル(II)含有組成物は、還元の前に焼成することができる。そのような焼成は、酸化ニッケル(II)を含む「第二のニッケル(II)含有組成物」を生ずる。焼成が還元から切り離して実施されるとき、そのプロセスは二段階法と呼ばれる。

#### 【0020】

上で示されているように、ニッケル(II)含有組成物は、還元プロセス中にも焼成することができる。したがって、本明細書に記載されている方法は、焼成及び還元が同時に実施される一段階法を含む。

#### 【0021】

焼成及び還元は、任意の適切な反応器、例えば、流動床、膨張固定床、ロータリーキルンなどの中で行うことができる。好ましくは、反応器は、温度が反応器中で実質的に均一であり、還元剤及び水蒸気が、反応器中に均一に分散されており、ニッケル(II)粒子が還元剤及び水蒸気に均一にさらされるように還元に対して均一な条件を提供する。ロータリーキルンは、そのような均一条件又はニッケルのガスへの均一な露出を提供することができない。しかしながら、流動床反応器こそは、一般的に、そのような均一な反応条件を提供し、また、浮遊したニッケル粒子を還元ガス及び水蒸気等のガスに均一にさらす。したがって、本明細書に記載されている方法においては流動床反応器を使用するのが好都合であり得る。

#### 【0022】

したがって、例えば、ニッケル(II)含有固体を含有する組成物は、流動床反応器中に仕込むか又はセットすることができ、そこでは、ニッケル(II)含有固体の床中を流れているガスが、その固体を流動化し、しっかりと支える。空気、窒素ガス、水素、任意的に水蒸気、及びその他のガスの流れを、所望される時間及びレベルでその反応器中に導入することができる。

#### 【0023】

ニッケル含有組成物中のニッケル(II)を還元してゼロ価のニッケル金属を発生させるために、ニッケル(II)含有固体の床中を流れるガスは、実質的に無酸素のガス中に還元剤を含有させることができる。還元剤は、ニッケル(II)をニッケル金属( $\text{Ni}(0)$ )に還元することができる任意のガス状又は微粒子状物質であり得る。ニッケル(II)をニッケル金属( $\text{Ni}(0)$ )に還元することができる還元剤の例としては、例えば、水素、メタン、又は一酸化炭素が挙げられる。水素は便利で安価な還元剤である。したがって、例えば、流動化ガスは、流動化されたニッケル(II)含有組成物中のニッケルの少なくとも一部をニッケル金属( $\text{Ni}(0)$ )に還元する十分な量の水素を含有することができる。

#### 【0024】

本明細書で使用される実質的に無酸素のガスとは、分子状の酸素、 $\text{O}_2$ 、が実質的にならないガスを指す。使用することができる実質的に酸素がないガスの例としては、窒素、アルゴン及びネオンが挙げられる。脱酸素した空気は、実質的に酸素がないガスの別の例である。窒素は、実質的に酸素がないガスの便利で安価な供給源である。

#### 【0025】

還元のために使用されるガスは、自由に流れるニッケル金属製品の発生を促進する水蒸気を含むこともできる。酸化ニッケルが水素により還元されるとき水が放出される。それ

10

20

30

40

50

故、いくらかの水蒸気は原位置で発生され得る。しかしながら、水素は Ni (II) を Ni (0) 金属に還元するために使用され得る唯一の還元剤ではない。さらに、反応器の状態が水蒸気をニッケルから離して一掃するか又はニッケルを水蒸気に最適にさらさない場合、その結果ニッケルは凝集されて水素が還元剤として使用されるときでさえも処理が困難となり得る。したがって、追加の水蒸気は、適切な条件が反応性ニッケル金属製品を製造するために使用されるときは必ずしも必要ではないが、水蒸気の追加は、還元されたニッケル生成物の凝集及び集塊を防止し、それによって反応容器からの生成物の除去及びそのニッケル金属のさらなる処理を容易にする。

#### 【0026】

この還元ガス中の水蒸気の割合は、容積で約 0.1% から 80%、又は容積で約 0.1% から 70%、又は容積で約 0.1% から 50%、又は容積で約 0.1% から 30% まであり得る。流動化ガスは、容積で約 0.1% から 20% の水蒸気、又は約 5% から約 20% の水蒸気を含有することができる。有用な自由に流れるニッケル金属粉末を生ずるためには、還元剤は、水素より多い容積当りの合計の水蒸気を好ましくは含む。したがって、例えば、水素が還元剤として約 10% の容積パーセントで使用される場合、水蒸気の容積パーセントは、少なくとも約 10.1%、又は好ましくは水蒸気の容積パーセントは、少なくとも約 11%、又はより好ましくは、水蒸気の容積パーセントは、少なくとも約 15% である。水素が還元剤として約 10% の容積パーセントで使用され、水素の全てが還元中に水に転化される場合、原位置で発生される水蒸気の容積パーセントは約 10% であり得る。そのような原位置での水蒸気の発生は、水素の使用に依存し、特定のプロセス条件に依存するために、少なくとも 0.1 容積% の水蒸気を還元ガスに添加することが好ましい。より好ましくは、少なくとも 1 容積% の水蒸気が還元ガスに添加され、さらにより好ましくは、少なくとも 5 容積% の水蒸気が還元ガスに添加され、又は少なくとも 10 容積% の水蒸気が還元ガスに添加される。

10

20

30

40

50

#### 【0027】

還元の前に、ニッケル (II) 含有組成物（例えば、第一のニッケル (II) 含有固体及び / 又は第二のニッケル (II) 含有固体）を含有する流動床反応器は、実質的に酸素を含まないガスによりフラッシュして装置から及びニッケル (II) 含有固体から分子状酸素を除去することができる。還元剤又は還元作用のある物質（例えば水素ガス）は、次に還元作用のある物質と実質的に酸素を含まないガスとの混合物が固体を流動化させ、しっかりと支えるために使用されるように、流動化ガス中に導入することができる。還元ステップ中の反応器圧力は重要ではない。したがって、還元は、約 0.1 気圧から 20 気圧、又は約 0.5 気圧から 10 気圧、又は約 0.5 気圧から 2 気圧の圧力で実施することができる。還元は、好都合なことに、約 1 気圧の圧力で実施することができる。還元中のガスの流速は、重要ではなく、要望通りに調節することができ、又は、還元のために使用される装置のタイプによって決定することができる。

#### 【0028】

ニッケル (II) 含有固体の部分をニッケル金属に還元するための十分な条件としては、ニッケル (II) 含有固体をしっかりと還元してニッケル金属 (Ni (0)) 含有固体、即ちニッケル金属 (Ni (0)) を含む固体物質を形成するための十分な、高温、還元作用のある物質（例えば水素ガス）の量及び時間が挙げられる。

#### 【0029】

還元ステップは、200 と 600 の間、例えば、225 と 500 の間、又は 250 と 450 の間、又は 300 と 400 の間の温度で有利に実施される。還元は、約 250 から約 350 の範囲の温度を使用して一般的には実施される。これらの範囲の下端の温度（例えば 200）は、より長い還元時間を必要とすることがあり得る。高温（例えば 600 ~ 700）での還元は、ある状況又は条件下では、上記のニッケル - 配位子触媒の錯体を製造するために低い反応性を有するニッケル粉末を与えることがあり得る。250 と 450 の間で、還元は、十分な還元作用のある物質（例えば水素）が反応器中を通されてニッケル (II) 含有固体をニッケル金属粉末にしっかりと転化す

50

るときは、数時間で行うことができる。例えば、還元は、約 250 から約 375 で行うことができる。しかしながら、使用することができる温度の範囲としては、200 と 700 の間に収まる温度範囲を表す任意の数値域が挙げられる。水素が還元作用のある物質として使用されるとき、流動化反応容器への水素の導入は、水素の濃度によって、ニッケル含有固体の床中で、例えば、約 10 から約 100 までの温度上昇を引き起こすことができる。当業者であれば、流動化反応容器中の条件を、温度、還元剤濃度などの変化に合わせるために容易に適合させることができる。

#### 【0030】

還元ステップは、還元作用のある物質として水素を用いて有利に実施される。例えば、還元ステップは、少なくとも 30 分間、化学量論的に過剰の水素を用いて実施することができる。ニッケル (II) 含有固体組成物中のニッケル (II) の 1 モル当たり 1 モルの水素が、還元ステップのために必要な水素の理論量及び化学量論量である。水素対ニッケルの化学量論比は、しかしながら、ニッケルの還元のために使用される温度及び時間によりある程度変化し得る。ニッケル (II) 含有固体の Ni (0) への完全な転化を達成するために、化学量論的に等量以上の水素を、ニッケル (II) 含有固体中のニッケルの量に対して使用することができる。還元中のより低い濃度の水素の使用は、より高濃度の水素を使用するときに起こり得る高温への急上昇を低下することができる。より遅い速度での水素の添加、又は水素の量を一時ある程度限定したままにすることは反応の温度を調節する助けとなり得る。したがって、還元中に使用される水素の量は、還元されるニッケル (II) の量、反応器中の温度及び流動条件によって変化し得る。

10

20

30

40

#### 【0031】

例えば、化学量論的に過剰の水素は、約 1.5 モルの水素対 1.0 モルのニッケル、又は約 2.0 モルの水素対 1.0 モルのニッケル、又は約 3.0 モルの水素対 1.0 モルのニッケル、又は約 4.0 モルの水素対 1.0 モルのニッケル、又はこれらの整数のモル比の値の間に収まるモル比であり得る。又は、水素対ニッケルのモル比は、4.0 モルの水素対 1.0 モルのニッケルの過剰状態であり得る。例えば、還元の時間が 1 ~ 2 時間であるとき、ニッケルに対して 2 倍以上の化学量論的に過剰な水素が使用され得る。ニッケル (II) 含有組成物 (例えば、第一のニッケル (II) 含有固体又は第二のニッケル (II) 含有固体) 中のニッケル (II) の量は、当業者には周知の方法を用いる金属分析によって測定することができる。還元装置中に導入される水素の量は、流動化ガス中の水素の実質的に酸素を含まないガスに対する比率を変化させることによって変えることができる。

#### 【0032】

水素は、それ故、ニッケル (II) 含有固体の少なくとも一部をニッケル金属に還元する十分な量及び条件下で提供される。還元中に使用される流動化ガス中の水素の割合は、容積で約 3 % から 95 %、又は容積で約 4 % から 70 %、又は容積で約 5 % から 50 %、又は容積で約 6 % から 40 %、又は容積で約 7 % から 25 %、又は容積で約 8 % から 20 %、又は容積で約 9 % から 15 %、又は容積で約 8 % から 20 % であり得る。使用される水素の量は、それ故変化し得る。還元中に使用される流動化ガスの残りは、実質的に酸素を含まないガス及び任意で水蒸気を含む。好ましくは、還元ガスは水蒸気を含む。

#### 【0033】

還元ガス中の水蒸気の割合は、容積で約 1 % から 80 %、又は容積で約 1 % から 60 %、又は容積で約 1 % から 50 %、又は容積で約 2 % から 30 %、又は容積で約 5 % から 20 % であり得る。ガスを還元するために有効なガス組成物の 1 つの例は、容積パーセントで、約 20 % の水蒸気、約 20 % の水素、及び約 60 % の窒素を含む。ガスを還元するために有効なガス組成物のもう 1 つの例は、容積パーセントで、約 10 % の水蒸気、約 10 % の水素、及び約 80 % の窒素を含む。プロセス中のガスの流速は制御変数ほどのものではなく、還元のために使用される装置のタイプによって決定され、選択する当業者の知識の範囲内であり得る。

#### 【0034】

50

還元は、約10分から約10時間、又は約0.5時間から約8時間、又は約0.5時間から約6時間、又は約0.75時間から約4時間にわたって一般に行われる。そのような時間は、ニッケル(II)含有固体を同時に焼成及び還元するために十分であり得る。還元(及び、任意的に焼成)は、約1時間から約5時間にわたって、又は約1時間から約3時間で行うことができる。

【0035】

還元後、水素の流れは終了させられる。流動化反応器は、実質的に酸素を含まないガスで洗い流して残留水素を除去することができる。水蒸気がこの水素除去の局面中に使用され得る。ニッケル金属(Ni(0))含有生成物は、真空中又は実質的に酸素を含んでいないガス中に貯蔵される。還元ステップにより製造されたニッケル金属は、使用するまで、不活性雰囲気、例えば窒素又はアルゴンの雰囲気など、の下で貯蔵することができる。

10

【0036】

発生したニッケル金属の量及びその純度は、当業者には周知の方法を用いる金属分析によって測定することができる。同様に、本明細書に記載されている方法で使用されるニッケル含有組成物又は固体いずれかの中のニッケルの量は、当業者には周知の方法を用いる金属分析によって測定することができる。

20

【0037】

最初の焼成ステップが、ニッケル(II)含有固体に適用され、焼成ステップの後に適用される第二のステップの還元を続けることができる。

【0038】

ニッケル(II)含有固体は、1つのステップでニッケル金属(Ni(0))に還元することができるが、還元の前にニッケルを含有している組成物を焼成することが有用であり得る。本明細書で使用される「焼成する(calcine)」又は「焼成(calcining)」又は「焼成(法)(calcination)」は、熱分解、相転移、又は揮発性部分の除去のためにニッケル(II)含有組成物に加えられる熱処理プロセスである。焼成は、任意の利用できる焼成手順又は装置を用いて実施することができる。

30

【0039】

一般に、そのような焼成ステップは、ニッケル含有固体を焼成する十分な条件を用いて実施される。焼成は、揮発性物質をしっかりと除去する十分な条件下で実施することができる。そのような揮発性物質としては、二酸化炭素、ニトロート、硝酸、ホルメート、ギ酸、シアネート、シアン化水素、サルフェート、硫酸、水などが挙げられる。例えば、二酸化炭素又は二酸化炭素と水は、特にニッケル(II)含有組成物が塩基性炭酸ニッケルであるときに除去される主要な揮発性物質であり得る。焼成は、ニッケル(II)含有固体を実質的に酸化ニッケル(II)(NiO)に転化する十分な条件下で実施され得る。

40

【0040】

焼成は、任意の適切な反応器、例えば、流動床反応器、膨張固定床、ロータリーキルン、ロータリーパン及び当業者には周知のそのような装置などの中で行うことができる。ニッケル(II)含有固体の焼成を流動床装置中で行うことは、それにより、材料を次にその同じ流動床装置中で本明細書に記載されている方法に従って還元することができて好都合であり得る。

【0041】

流動床反応器内の状態は、ニッケル含有組成物を焼成するように適合される。一般に、焼成は、望ましくないニッケル含有材料を形成するニッケル含有塩又は化合物と反応しない任意のガス又は大気中で行うことができる。焼成ステップのための適切で便利なガスとしては、空気及び窒素が挙げられ、他にアルゴン及びヘリウムを挙げができる。ガス又は大気は、酸素を含むこともできる。空気は、それ故、多くの焼成手順中に便利に使用される。したがって、組成物中のニッケル含有固体、塩及び化合物を焼成するための十分な条件は、酸素含有流動化ガス(例えば空気)を含める。水蒸気(ガス状の水又は水の蒸気)が焼成ステップ中に選択肢として存在することができ得る。

【0042】

50

ニッケル(II)含有組成物の焼成のために有用な温度としては、約200～600の範囲の温度が挙げられる。200より低いと、焼成は不完全であり得、未反応のニッケル前駆体が生成物中に残る可能性がある。600より高いと、酸化ニッケルの過剰な崩壊又は焼結がある条件下で起こり、その結果としてニッケル粉末生成物の反応性を低下する可能性がある。最適な焼成のための時間は温度と反比例して変化し、低めの温度が使用される場合(例えば、250)、焼成は長めの時間(例えば、最大18～20時間)にわたって実施され得る。しかしながら、焼成が約300～600の温度で行われる場合、より短い時間、例えば、約10分から約6時間、又は約10分から4時間、が焼成に対して効果的である。焼成ステップのための時間は、600での数十秒から200での数時間までの範囲であり得る。一般に、ニッケル(II)含有組成物の焼成は、約300～600の温度を使用するとき、約30分～2時間の範囲内で完了する。特に望ましい焼成温度は、約300から約400までである。300と400の間の温度で、焼成は約1時間以内で実質的に完了する。

10

#### 【0043】

有効な焼成は、ニッケル(II)含有組成物からの二酸化炭素の放出を観察することによって、及び/又は組成物中のニッケル(II)含有塩及び化合物の酸化ニッケル(及び/又は水酸化ニッケル)への転化を観察することによって観測及び検出することができる。

#### 【0044】

焼成が完了した後、酸素含有ガスの流れは終了させ、装置は、酸素を含有していないガス又は不活性ガスによりフラッシュすることができる。窒素がこの目的のためには有用であるが、その他の酸素を含有していないガス又は不活性ガスも使用することができる(例えば、アルゴン又はネオン)。酸素を含有していないガス又は不活性ガスの流れは、酸素が流動床装置の反応器床から実質的に除去されるまで続けられる。焼成製品中のニッケルの還元はその後に実施することができる。

20

#### 【0045】

流動床反応器が、ニッケル(II)含有前駆体組成物のニッケル金属(Ni(0))粉末への焼成ステップ及び還元ステップを実施するために使用され得る。本出願人らは、ニッケル含有前駆体は最初に流動床反応器に仕込むことを意図している。利用できる任意の流動床反応器が使用され得る。

30

#### 【0046】

流動床反応器の一例が図1により概略的に示されている。この図において、反応器10は、ニッケル含有固体160を浮遊させ、焼成し、そして還元するために使用され得る。加熱マントル20は、反応器10の周りに実質的に同心円状に配置されている。ニッケル(II)含有固体160は、流動床仕込み手段100、例えば、重量測定仕込み又は回転式フィーダー、によって反応器10に提供される。流動化ガスが、ガス混合器200により反応器10に供給される。ガス混合器は、当技術分野で使用されるガスの予熱、流れ制御及び測定方法を組み込むことができる。流動化ガスとしては、ガス混合器200と流体連絡をしている連結管を通してそれぞれ入力ポート30、40、60、及び80により供給される、空気、脱酸素空気(例えば、窒素)、水素及び水蒸気を挙げることができる。流動化ガスは、反応器10に移行し、穴のあいたガス分配器120により分配される。流動化ガスは、ガス混合器200中で予備加熱することができ、そしてさらに、反応器10中でそのガスを加熱マントル20の一部を通過させるときに、望ましい温度に持っていくことができる。加熱された流動化ガスは、反応器10中で、ニッケル(II)含有固体160を支える。フィルター手段140は、流動化ガスが反応器10を出て、微細固体を流動化ガスから除去するために適合される微細固体分離器300に移行するとき、その通過を許容する。流動化ガスは、加熱するため及び任意的な還元ガスの再仕込みのために、ガス再循環装置500によってガス混合器200に再循環することができる。生成物は、ガス分配手段120中の中央に位置しているポートによって回収することができる。このポートは、生成物収集手段400と実質的に流体連絡をしている。

40

50

## 【0047】

例えば、密閉した反応器が、空気の流れを提供され、温度が、望ましい焼成温度、例えば、約200から700に上げられる。300以上の焼成温度で、約1時間にわたって空気を反応器に通すことによって、ニッケル(II)含有組成物は、実質的に酸化ニッケルに転化される。焼成ステップに続いて、反応器は、実質的に全ての酸素を除去する十分な時間、窒素雰囲気によりバージされる。水素の導入と同時に、約10の即時の温度上昇が反応器中の酸化ニッケルの床内で測定される。効果的なガス濃度は、全て容積測定で、20%の水蒸気、20%の水素、60%の窒素である。高められた床温度で観察される時間は、酸化ニッケルをニッケル金属に還元する水素の化学量論量を加えるために要する時間に相当し得る。反応器中のニッケル金属粉末は、実質的に酸素のない雰囲気中で冷却され、強磁性を発揮することが示される。

10

## 【0048】

反応器がバッチの間に冷却しないように、連続したやり方でニッケル金属の一連のバッチを製造することが有利であり得る。そのような製造実践は、効率的であり、バッチ間の反応器の再加熱のために必要なエネルギーを節約する。したがって、ニッケル金属の多数のバッチを、連続して製造することができる。例えば、最高で約10又は20バッチのニッケル金属を一度に作製することができる。少なくとも2バッチのニッケル金属が一度に作製されることが一般に望ましい。より好ましくは、約2バッチから約6バッチのニッケル金属が一度に作製される。例えば、約3バッチのニッケル金属を一度に作製するのが便利である。

20

## 【0049】

塩基性炭酸ニッケル(BNC)が、ニッケル金属を生ずるために処理されるニッケル(II)含有組成物として使用されることが可能であり、又はその中に含めることができる。塩基性炭酸ニッケルは、市販されている。例えば、塩基性炭酸ニッケルは、この材料のアメリカの販売業者のMetChem Corporationから入手することができる。この供給業者によれば、提供される塩基性炭酸ニッケルは、ニッケル、アンモニア、炭酸アンモニウム、及び水を含む水溶液から塩基性炭酸ニッケルを沈殿させることによって製造される。この供給業者によれば、塩基性炭酸ニッケルは、ニッケル及び塩基性炭酸ニッケルを含む鉱石から製造され、この材料は、アルミニウム、カルシウム、コバルト、銅、鉄、マグネシウム、マンガン、ナトリウム、硫黄、及び亜鉛からなる群から選択される少なくとも1つの元素をさらに含むことができる。1つの試料は表1に示されている化学分析を有した。

30

## 【0050】

## 【表1】

表1.MetChem塩基性炭酸ニッケル粉末の分析

ニッケル47重量%			
コバルト65ppm	銅20ppm	鉄55ppm	亜鉛12ppm
マグネシウム60ppm	カルシウム60ppm	ナトリウム60ppm	硫黄175ppm

40

## 【0051】

塩基性炭酸ニッケルを製造することは、商業的供給源からそれを得るよりもむしろ望ましい可能性がある。例えば、本明細書に示されているように、異なる商業的供給源の塩基性炭酸ニッケルは、異なる流動化特性を有することがあり得、異なる焼成及び/又は還元条件を必要とすることがあり得る。その上、選択された反応物及び製造条件を使用する塩基性炭酸ニッケルの製造によって、不純物を避けることができ、塩基性炭酸ニッケルの組成を制御することができる。

## 【0052】

それ故、適切な塩基性炭酸ニッケルは、塩基性の炭酸ニッケル(II)を、ニッケル(II)、炭酸アニオン、及び水を含む水溶液から沈殿させることによって製造することも

50

できる。例えば、塩基性炭酸ニッケルは、(1)ニッケル(II)、アンモニア、炭酸アンモニウム、及び水を含む水溶液、(2)ニッケル(II)、炭酸アニオン、及び水を含む水溶液、並びに(3)ニッケル(II)、重炭酸アニオン、及び水を含む水溶液からなる群から選択される少なくとも1つの水溶液からそれを沈殿させることによって製造することができる。

【0053】

塩基性炭酸ニッケル組成物は、沈殿剤溶液を沈殿反応器中のニッケル溶液(ニッケル溶液はニッケル(II)イオン及び水を含む)に加えて反応混合物を形成し、その反応混合物からニッケル組成物を沈殿させることによって作製することができる。沈殿剤溶液は、(a)重炭酸イオンと水、(b)炭酸イオンと水、及び(c)それらの混合物からなる群から選択され得る。沈殿剤溶液添加後の反応混合物中の重炭酸イオン対ニッケルイオンのモル比は、約0.5:1から約1.6:1まで、約0.5:1から約1.2:1まで、約1.0:0から約1.9:1まで、約1.2:1から約1.9:1まで、約0.8:1から約1.4:1まで、約1.0:1から約1.8:1まで、約1.0:1から約1.6:1まで、約1.0:1から約1.4:1まで、約0.8:1から約1.4:1まで、約0.8:1から約1.2:1までを含めた0.1:1から2:1までの範囲であり得る。ニッケル溶液添加後の反応混合物中の炭酸イオン対ニッケルイオンのモル比は、約0:1から約1.4:1まで、約1.0:0から約1.2:1まで、約0.8:1から約1.4:1まで、約1.0:1から1.6:1まで、約1.0:1から1.6:1まで、約1.0:1から約1.4:1まで、約0.8:1から約1.2:1までを含めた0:1から1.6:1までの範囲であり得る。重炭酸塩と炭酸塩のブレンドもまた沈殿溶液中で使用することができる。塩基性炭酸ニッケルを調製及び使用することに関するさらなる情報が、両方共それら全体として参照により本明細書に特に組み込まれている、2010年12月15日に出願されWO/2011/075496として公開されたPCT/US2010/060388中、並びに同様に2010年12月15日に出願されWO/2011/075494として公開されたPCT/US2010/060381中で入手できる。

【0054】

沈殿反応器は、任意の適切な格納容器、例えば、タンク又はパイプなどであり得る。反応混合物は、塩基性炭酸ニッケルの沈殿の前及び/又は沈殿中にかき混ぜることもできる。例えば、かき混ぜは、機械的攪拌、ポンプ循環ループ、フロースルーの静的混合、又は超音波によって行うことができる。塩基性炭酸ニッケルは、約20から約90まで、約20から約70まで、約20から約50まで、約50から約90まで、約60から約80まで、及び約65から約75までを含めた約0から約90までの温度範囲内で沈殿させることができる。その上、塩基性炭酸ニッケルは、追加した二酸化炭素の存在下の反応混合物から沈殿させることができる。例えば、二酸化炭素は、沈殿反応器に加えることができ、ニッケル溶液に加えることができ、沈殿剤溶液に加えることができ、反応混合物に加えることができ、そしてそれらの任意の組合せが可能である。又、沈殿剤溶液は、約30分から約60分までの間にわたって供給することができ、半連続的又は連続的やり方で行うことができる。さらに、沈殿剤溶液は、沈殿反応器中のニッケル溶液に半連続的又は連続的やり方、例えば、段階的な添加によって加えることができる。

【0055】

反応混合物も沈殿剤溶液をニッケル溶液に接触させた後、反応混合物を約50と約90の間で、約10分から約24時間にわたって加熱することによって蒸解させることができる。その他の適切な温度範囲としては、約60から約80まで、及び約65から約75までが挙げられる。その他の適切な時間は、約0.5時間から約14時間まで、約1時間から約10時間まで、約1時間から約6時間まで、及び約1時間から約2時間までを含めた約0.5時間から約20時間まで変動し得る。

【0056】

10

20

30

40

50

塩基性炭酸ニッケルを作製するための方法は、沈殿ステップの後に、沈殿した塩基性炭酸ニッケルを水で洗浄すること、及び沈殿した塩基性炭酸ニッケルを部分的に乾燥することをさらに含むことができる。例えば、反応混合物から沈殿した塩基性炭酸ニッケルは、濾過又はデカンテーションによって反応混合物から分離することができ、その結果生じる沈殿した塩基性炭酸ニッケルは、濾過又はデカンテーションによって水で洗浄することができ、そしてその結果生じる沈殿した塩基性炭酸ニッケルは、60と100の間での水の蒸発によって乾燥させることができる。乾燥は、周囲圧力下又は真空下、及び窒素等の不活性ガスの存在下で行うことができる。

#### 【0057】

ニッケル(II)イオン及び水を含むニッケル溶液は、ニッケル(II)塩を水に溶解することによって調製することができる。ニッケル塩は、水に溶解する任意の塩、例えば、 $\text{NiCl}_2$ 、 $\text{NiSO}_4$ 、及び $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ であり得る。重炭酸イオンを含む沈殿剤溶液は、重炭酸塩、例えば、 $\text{NaHCO}_3$ 及び $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ を水に溶解することによって調製することができ、又は沈殿剤溶液は、水中に $\text{CO}_2$ 及びアルカリ金属水酸化物若しくはアンモニアを溶解することによって原位置で調製することができる。同様に、炭酸イオンを含む沈殿剤溶液は、炭酸塩、例えば、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ を溶解することによって調製するか、又は利用できる方法によって水中に $\text{CO}_2$ 及びアルカリ金属水酸化物を溶解することによって原位置で調製することができる。ニッケル塩のアニオン及び重炭酸塩又は炭酸塩の力チオンは、反応混合物からの力チオン及びアニオンの両方を含む沈殿から生成される塩(例えば $\text{NaCl}$ )が、反応混合物の水に溶解するように選択することができる。そのような選択は、沈殿したニッケル組成物からの塩生成物を分離するための方法を提供する。

10

20

30

40

50

#### 【0058】

予測可能であり、実質的に均一な流動化、焼成及び還元特性を有する高純度の塩基性炭酸ニッケルがそれ故生成され得る。そのような高純度の塩基性炭酸ニッケルは、簡単に還元されて、実質的に純粋なニッケル調製品を生ずる。ニッケル調製品は、好ましくはゼロ価のニッケル( $\text{Ni}(0)$ )である。塩基性炭酸ニッケルは、他の金属(例えば、アルミニウム、亜鉛、タンクステン及び/又は鉄)、及び、炭酸塩、酸素及び/又は水酸化物以外のアニオンが実質的に含まれていないものであり得る。ニッケル調製品は、関連したイオン(例えば、アニオン)又はその他の金属(例えば、アルミニウム、タンクステン及び/又は鉄)なしで、又は実質的に含まずに単離することができる。ニッケル調製品は、又、炭素含有、ケイ素含有及び/又は窒素含有部分及び/又は化合物を実質的に含んでいないものであり得る。

#### 【0059】

ニッケルを調製するための塩基性炭酸ニッケル及びその他のニッケル源(例えば、塩基性炭酸ニッケル、炭酸ニッケル、重炭酸ニッケル、シュウ酸ニッケル、ギ酸ニッケル、スクアリン酸ニッケル、酸化ニッケル及び水酸化ニッケル)は、ナトリウム、カルシウム、カリウム、及び/又はその他のアルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属を実質的に含んでいないものであり得る。例えば、塩基性炭酸ニッケル及び/又はニッケル調製品は、10%未満の不純物、又は7%未満の不純物、又は5%未満の不純物、又は4%未満の不純物、又は3%未満の不純物、又は2%未満の不純物を有するものであり得る。一般に、より小さい割合の不純物、例えば、1%未満の不純物、又は0.7%未満の不純物、又は0.6%未満の不純物、又は0.5%未満の不純物、又は0.4%未満の不純物、又は0.3%未満の不純物、又は0.2%未満の不純物、又は0.1%未満の不純物、又は0.07%未満の不純物、又は0.05%未満の不純物、又は0.03%未満の不純物、又は0.01%未満の不純物などが望ましい。

#### 【0060】

そのようなニッケル調製品は、リン含有配位子と、例えば、本明細書に記載されている任意のものと組み合わせることができる。本明細書に記載されているニッケル金属粉末の調製品は、適切なリン含有配位子と接触されると、ヒドロシアン化化学反応で使用するのに効果的な有機リンに基づくニッケル触媒を提供する。自由に流れるニッケル金属粉末生

成物を生ずるには水蒸気が有用である。本明細書に記載されている方法によって発生される自由に流れるニッケル金属( Ni(0) )粉末は、適切なリン含有配位子を含む触媒を作製するためによく反応して有用である。

【0061】

本明細書に記載されているようにして発生されるニッケル金属粉末は、ヒドロシアン化化学反応において、例えば、シアノ化水素の 1, 3 - ブタジエンとの均一触媒反応において有用である有機リンニッケル触媒を製造するために使用することができる。有機リンニッケル触媒を提供するためのプロセスは、例えば、ニッケル金属粉末( 例えば、本明細書に記載されているようにして生じる )を、リン含有配位子と有機ニトリル溶媒中で、任意的にルイス酸の存在下で、接触させることを含むことができる。リン含有配位子は、単座の、例えば、トリ - トリルホスファイト配位子、又は二座配位子であり得る。単座配位子は、有機リンニッケル錯体の形成に触媒作用を及ぼすための触媒、例えば、ジ - トリル - クロロ - ホスファイトなど、を必要とする可能性がある。二座配位子は、有機ホスファイトニッケル錯体の効果的な形成のためにルイス酸、例えば塩化亜鉛、の添加を必要とする可能性がある。したがって、例えば、ニッケル粉末は、配位子、例えば、塩化亜鉛等のルイス酸を含む有機ニトリル溶媒又はその他の有機溶媒中に溶解した配位子など、と接触させることができる。その溶液は、攪拌されているスラリー反応器中で約 5 から約 60 ~ 120 の温度で混合することができる。そのようにして製造されたニッケル錯体は、効果的なヒドロシアン化触媒である。

10

20

30

40

【0062】

リン含有配位子は、二座のホスファイト、二座のホスホナイト、二座のホスフィナイト、二座のホスフィン、及び混合された二座配位子からなる群から選択することができ、ここで混合された二座配位子は、ホスファイト - ホスホナイト、ホスファイト - ホスフィナイト、ホスファイト - ホスフィン、ホスホナイト - ホスフィナイト、ホスホナイト - ホスフィン、及びホスフィナイト - ホスフィンからなる群から選択される。

【0063】

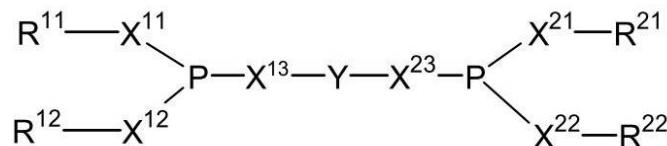
リン含有配位子は、ニッケルに錯体として化学的に結合しており、ニッケルはゼロ価のニッケルを含む。前記の錯体に結合していないいくらかの濃度の遊離のリン含有単座配位子又は多座配位子、例えば二座配位子又は三座配位子など、等の配位子が存在し得る。用語の「二座の」とは、配位子が配位子 1 分子当り 2 個のリン原子を含有しており、配位子のリン原子が両方共ただ 1 つの金属原子に結合していることを意味する。用語の「三座の」とは、配位子が配位子 1 分子当り 3 個のリン原子を含有しており、配位子の 3 つのリン原子がただ 1 つの金属( 例えば、ニッケル )原子に結合していることを意味する。リン含有配位子は、単一の化合物又は化合物の混合物であり得る。リン含有配位子は、ホスファイト、ホスホナイト、ホスフィナイト、ホスフィン、及び混合 P 含有配位子又はそのようなメンバーの組合せからなる群から選択することができる。

【0064】

使用することができる二座のリン含有配位子の例は、式 I によって表される。

【0065】

【化 1】



式 I

式中、

$X^{11}$ 、 $X^{12}$ 、 $X^{13}$ 、 $X^{21}$ 、 $X^{22}$ 、 $X^{23}$ は、独立して、酸素又は単結合を表し、

50

$R^{11}$ 、 $R^{12}$ は、独立して、同一又は異なる、単独の又は架橋した有機基を表し、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ は、独立して、同一又は異なる、単独の又は架橋した有機基を表し、 $Y$ は、架橋基を表す。

【0066】

式Iは、单一の化合物又はそれが指示された式を有する異なる化合物の混合物を表すことができるものと理解されるべきである。

【0067】

単座のリン含有配位子は、単座のホスファイト、単座のホスホナイト、単座のホスフィナイト、及び単座のホスフィンからなる群から選択することができる。

【0068】

ルイス酸は、無機化合物、有機化合物、及び有機金属化合物からなる群から選択することができる。例えば、ルイス酸は、スカンジウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、銅、亜鉛、ホウ素、アルミニウム、イットリウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、カドミウム、レニウム、ランタン、ユウロピウム、イッテルビウム、タンタル、サマリウム、及びスズを含めた群から選択される少なくとも1つの化学元素を含むことができる。ルイス酸は、例えば、塩化亜鉛、塩化第一鉄、又は塩化亜鉛、塩化第一鉄及びそれらの混合物の組合せからなる群から選択することができる。例えば、ルイス酸は塩化亜鉛であり得る。

【0069】

有機ニトリルは、ペンテンニトリルであり得、2-ペンテンニトリル、3-ペンテンニトリル、4-ペンテンニトリル、2-メチル-3-ブテンニトリル、及び2-メチル-2-ブテンニトリルからなる群の1つ又は複数のメンバーから選択される。そのような有機ニトリルは触媒を生ずるときの溶媒として使用され得る（触媒がニッケル金属とリン含有配位子の間の錯体である場合）。

【0070】

先行の詳細な説明は、説明のために多くの細目を含むが、当業者であれば、以下の細部に対する多くの変化及び修正が本発明の範囲内であることを理解するであろう。

【0071】

本開示の態様は、別段の断りのない限り、当技術分野の技能の範囲内である化学などの技術を使用する。そのような技術は、文献に完全に説明されている。別段の断りのない限り、本明細書で使用されている全ての技術及び科学用語は、この開示が属する技術分野の当業者によって普通に理解されるものと同じ意味を有する。本明細書に記載されているものと類似の又は同等の任意の方法及び材料が本開示の実践又は試験で同様に使用され得るが、好ましい方法及び材料をこれから説明する。

【0072】

別段の断りのない限り、部は重量部であり、%での濃度は容積%（又はときには重量パーセント「重量%」）であり、温度はであり、圧力は、気圧である。毎平方インチ当りポンドゲージ（p i s g）で記録される圧力は、1気圧の圧力（毎平方インチ当り14.7ポンド）を含む。1気圧は、絶対の即ち毎平方インチ当りポンドゲージ0の毎平方インチ当り14.7ポンドに相当する。標準温度及び圧力は、25及び1気圧と定義される。

【0073】

本明細書において、用語の焼成（c a l c i n a t i o n）又は焼成作業（c a l c i n i n g）は、当業者がそれらの意味を理解する通りに使用される。即ちそれは、最終的に相又は構造の分解、変化及び揮発性成分の発生を引き起こす実質的に固体相の材料に適用される熱処理である。

【0074】

以下の実施例は、本発明及びその使用に向けた可能性を明らかにする。いくつかの詳細及び特性は、本発明の範囲及び精神から逸脱することなく、さまざまな明らかな箇所において修正が可能である。それ故、これらの実施例は、本来説明のためであり限定はしな

いものとみなされるべきである。

【0075】

これらの実施例は、当技術分野における当業者に本発明の方法の実施の仕方及び本明細書に開示され特許請求されている組成物及び化合物の使用方法の完全な開示及び説明を提供するように提示されている。数字（例えば、量、温度など）については正確さを確保するように努力がなされたが、いくらかの誤り及び逸脱が数えられるのは当然である。

【実施例】

【0076】

以下の実施例においては、二座のホスファイト配位子、配位子Aが、さまざまなニッケル調製品による配位子錯体形成を評価する検定において使用される。

10

【0077】

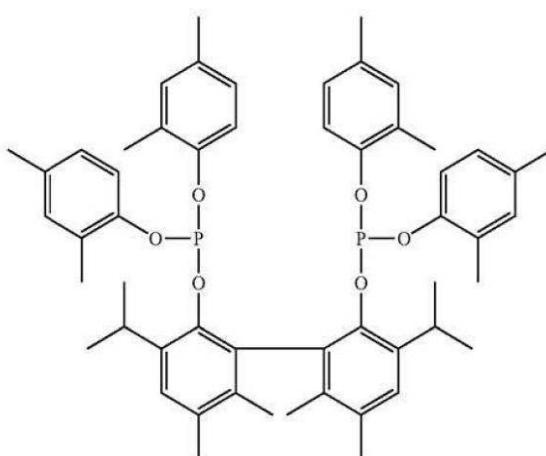
配位子Aは、当技術分野で周知の任意の適切な合成方法によって調製することができる。例えば、3,3'-ジイソプロピル-5,5',6,6'-テトラメチル-2,2'-ビフェノールは、4-メチルチモールが銅クロロヒドロキシド-TMEDA錯体（TMEDAは、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミンである）及び空気の存在下で置換ビフェノールへの酸化カップリングを受けることができる米国特許出願公開第2003/0100802号明細書に開示されている手順によって調製される。2,4-キシレノールのホスホロクロリダイト、 $[(CH_3)_2C_6H_3O]_2PCl$ 、は、米国特許出願公開第2004/0106815号明細書に開示されている手順によって調製することができる。この手順は、温度制御された条件下で適切な溶媒中に溶解された $PCl_3$ に、制御されたやり方で、別々に、そして同時に加えられる無水のトリエチルアミン及び2,4-キシレノールからのホスホロクロリダイトの選択的形成を提供する。望ましい配位子Aを形成するこのホスホロクロリダイトの3,3'-ジイソプロピル-5,5',6,6'-テトラメチル-2,2'-ビフェノールとの反応は、例えば、米国特許第6,069,267号明細書に開示されている方法に従って実施することができる。ホスホロクロリダイトは、有機塩基の存在下で3,3'-ジイソプロピル-5,5',6,6'-テトラメチル-2,2'-ビフェノールと接触すると配位子Aを与える。この配位子は、当技術分野では周知の、例えば、米国特許第6,069,267号明細書にも記載されている技法に従って単離される。配位子Aは、式Iの化合物（上記参照）の一例である。

20

【0078】

30

【化2】



配位子A

40

【0079】

さらなる二座配位子、配位子錯体、並びにそのような配位子及び錯体を作製する方法は、その全体が参照により本明細書に組み込まれている米国特許第6,171,996号明細書に開示されている。

50

## 【0080】

以下の実施例において、ニッケル金属試料の反応性は、活性度として表現される。そのような活性度は、ニッケル金属試料の標準反応性と比較した反応性の大きさとして表すことができる。しかしながら、より高い活性度は、より早い可溶性のニッケル-配位子錯体を形成する反応速度を示す。

## 【0081】

塩基性炭酸ニッケル (BNC) は、高温で水素により直接ニッケル金属に転化させることができ、以後これを一段階プロセスと呼ぶ。別法では、第一の焼成ステップが高温でBNCに適用され、酸化ニッケル (NiO) の形成を伴う。高温での水素による還元を含む第二ステップは、ニッケル金属を提供する。以後焼成の後に還元が続く場合を二段階プロセスと呼ぶ。両方の方法とも反応性ニッケル金属を提供することができる。

10

## 【0082】

以後の実施例の全てにおいて、焼成は、焼成雰囲気として空気を使用するマッフル炉で行われる。還元は、全て、電気的に加熱された管型流動床反応器中で、流れる水素を還元ガスとして使用して行われる。

## 【0083】

実施例1から25で使用される塩基性炭酸ニッケル (BNC) は、Kingswarter & Ebel, Chemische Fabrik GmbH, Im Ennepetal 19-21、D-58135 Hagen、ドイツから入手される。

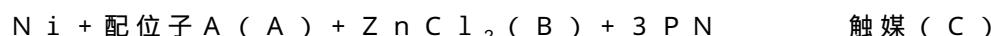
20

## 【0084】

ニッケル調製品がリン含有配位子と錯体を形成する能力を評価するために、手順は、一般に次の通りである：反応瓶に、3-ペンテンニトリル (3PN) 溶媒中の5重量%の配位子Aの溶液80グラム、ニッケル金属 (Ni(0)) 3.2グラム、及び無水ZnCl<sub>2</sub>0.5グラムを仕込む。加熱後この瓶中の反応混合物は60であり、濾過した液体試料が、時間に応じて回収され、可溶性ニッケルの濃度について分析される。ニッケルの活性度は、時間に応じての可溶性ニッケル錯体の濃度を化学分析によって測定することによって決定される。

## 【0085】

触媒調製検定におけるNi溶解に対する経験反応速度式が、次の反応：



30

においてニッケルの活性度（配位子Aと可溶性の触媒錯体になる能力）を示す数値を提供するために使用される。

次の方程式は、ニッケル-配位子A触媒形成の速度を表している：

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

式中、

a' = ニッケルの活性度

w<sub>Ni</sub> = ニッケルの重量負荷（ニッケルの重量 / 溶液の重量）

k' = アレニウス速度定数：

$$[(Ni \text{のミリモル数 / リットル})^{0.5} / hr] = 1.539 \times 10^{10} \text{ exp} [-6832.1 / T (K)]$$

40

C<sub>A</sub> = 配位子Aの濃度 (mmol/L)

C<sub>A0</sub> = 配位子Aの初期濃度 (mmol/L)

C<sub>B</sub> = ZnCl<sub>2</sub>の濃度 (mmol/L)

a' = 配位子A = 0に対する反応次数

b = ZnCl<sub>2</sub> = 0.5に対する反応次数

K<sub>eq</sub> = 化学反応に対する平衡定数

$$[リットル / ミリモル] = \text{exp} [11555 / T (K) - 35.231]$$

T = 絶対温度での温度

## 【0086】

50

3 - ペンテンニトリルははるかに過剰な状態であることが想定され、そのため 3 - ペンテンニトリル分解の速度に関するその反応次数はゼロとみなされる。ニッケル負荷による反応次数は 1 であるとみなされる。

【0087】

速度定数  $k'$  は、純粋な水素の下 400 でニッケルに還元される標準の  $\text{M e t C h e m B N C}$  に対して定義される。しかしながら、異なる特性を有し得るニッケルのその他の供給源について説明するためには、ニッケル分解の活性度と称される要因が適用される。その「活性度」の数値は、400 でニッケルに還元され、モル比が 0.8 の  $\text{ZnCl}_2$  / 配位子 A 及び分解が 98.0 ppm の Ni / 時間の速度である 4 重量 % のニッケル負荷を有する触媒調製品溶液中に 80 で溶解される  $\text{M e t C h e m B N C}$  の特定の条件に対して 1 であるように選択された。原則として、より高い活性度は、本質的により高い速度定数が与えられたニッケルに特有である。それぞれのタイプのニッケルに対して速度定数を別々に測定することから遠ざかるために、活性度の用語がこの課題を切り抜けるために定義される。

10

【0088】

ここで注意すべきは、再結晶した配位子 A が検定で使用された場合、測定されたニッケルの活性度は、抽出された（例えば、再生利用された）配位子 A 調製品が使用された場合よりも高いことである。活性度の差は、約 2 倍である。

20

【0089】

実施例 1 ~ 4

一連の実験において、BNC は、200 と 500 の間の温度における 0.5 リットル / 分の水素の流れの中で直接還元される。200 での還元プロセスは、6 時間行われる。全てのその他の温度では、2 時間の還元時間が使用される。ニッケル金属試料の活性度は、以下の通りである：

実施例	1	2	3	4
温度 ( )	200	300	400	500
活性度	5.1	6.4	4.3	2.5

【0090】

結果は、最大の活性度が、300 での BNC の直接還元に対して得られることを示している。

30

【0091】

実施例 5 ~ 8

一連の実験において、BNC は、最初に、200 と 500 の間の温度でマッフル炉を用いる空气中で焼成される。200 での焼成は、18 時間にわたって行われる。全てのその他の温度では、焼成は 1 時間にわたって行われる。200 で焼成した試料はいくらかの未反応の BNC を含み、一方、より高い温度で焼成された BNC は、残留 BNC を含有しない。焼成中に形成された酸化ニッケルは、0.5 リットル / 分で流れる水素中、焼成のために使用されるのと同じ温度でその後還元される（例えば、300 で焼成された BNC は、300 で還元される）。200 で還元ステップは、6 時間行われる。2 時間の還元時間が、全てのその他の温度で使用される。ニッケル金属試料の活性度は、以下の通りである：

40

実施例	5	6	7	8
温度 ( )	200	300	400	500
活性度	8.2	8.3	5.4	1.7

【0092】

これらの活性度は、可溶性ニッケル錯体の形成に向けたニッケル金属の反応性が、温度が 300 より上に上がると下降することを示唆している。200 で調製した試料中には望ましくない残留 BNC が存在するので、300 での焼成及び還元が使用された種類の装置を用いる最適な温度の組合せであり得る。300 で達成される活性度は、一段階法についてはより大きいことが観察される。

50

## 【0093】

## 実施例 9 ~ 16

この一連の実験は、空気中 300 での BNC の焼成によって調製された酸化ニッケルに対する最適な還元温度を示すために設計されている。BNC は、マッフル炉を 300 度の温度で用いて、最初に空気中で 1 時間焼成される。焼成によってそのようにして形成された酸化ニッケルは、赤外分析法によって測定しても残留 BNC を含んでいなかった。焼成中に形成された酸化ニッケルは、150 から 600 までの温度で 0.5 リットル/分の水素の流れの中でその後還元される。還元は、150 では 6 時間、200 及び 250 では 4 時間にわたって行われ、一方、全てのその他の温度では 2 時間の還元時間が使用される。ニッケル金属試料の活性度は、以下の通りである：

実施例	9	10	11	12	13	14	15	16
温度( )	150	200	250	300	350	400	500	600
活性度	0.0	7.0	8.3	8.3	6.4	3.9	2.5	0.4

10

## 【0094】

これらの結果は、形成されたニッケル金属の活性度が、300 より上及び 250 より下の温度で還元に対して低下することを示している。還元が 300 でより速く、最大の活性度が得られるために、それは採用された装置を用いて 300 で調製された酸化ニッケルに対して好ましい還元温度である。

## 【0095】

## 実施例 17 ~ 21

この一連の実験は、BNC に対する最適な焼成温度を示すために設計されている。BNC の試料は、下に示されている温度のマッフル炉内の空気中で焼成される。200 での焼成は、16 時間行われる。その他の温度では全て、試料は 1 時間焼成される。200 で焼成された試料は、酸化ニッケル中に残留 BNC を有しており、一方残りの試料は検出可能な BNC 残渣を有さない。焼成後、全ての酸化ニッケル試料は 300 の水素の流れの中で 2 時間にわたって還元される。試料の活性度は、以下の通りである：

実施例	17	18	19	20	21
温度( )	200	300	400	500	600
活性度	7.1	8.3	7.9	10.1	13.0

20

## 【0096】

これらの結果は、高められた焼成温度が、増大されたニッケルの活性度レベルを与えることを示している。

## 【0097】

以下の実施例において、ニッケル金属粉末は、空気との接触を避けるために当業者には周知の方法によって取り扱われる。一般的な試験手順は、磁気攪拌棒を備えた反応瓶を準備し、その中に反応物を仕込み、それと同時に、乾燥窒素雰囲気と共に作動しているグローブボックス中に入れることで構成される。この瓶には、3-ペンテンニトリル (3PN) 溶媒中の 10 重量% の配位子 A 溶液 80 グラムが、ニッケル金属粉末 3.2 グラムが、及び無水 ZnCl<sub>2</sub> 1.0 グラムが加えられる。反応瓶中の反応混合物は、60 に加熱される。反応混合物から濾過された液体試料が、1 時間の間隔で反応瓶から除去され、24 時間後に最後の試料が採取される。不溶性のニッケルが検出されるような例において、反応が、可溶性ニッケルを配位子 A の可溶性ニッケル錯体の形で生成するのは、約 20 ~ 50 ppm 未満であるものと判断される。

30

## 【0098】

## 実施例 22 (比較例)

比較例においては、エイト (8) ポンドの塩基性炭酸ニッケル (BNC) が、6" の直径の流動床反応器に仕込まれる。反応器は閉じられ、空気流が 45 フィート/分の速度で確立され、反応器は、床温度が 400 に達するまで 15 / 分の割合で加熱される。これらの焼成条件は、1 時間にわたって保持され、BNC を二酸化炭素及び水の発生と共に酸化ニッケルに転化させる。反応器は、次に、実質的に全ての酸素を除去するように窒素

40

50

で一掃される。反応器にガス組成物が20%の水素及び80%の窒素となるような割合で、水素ガスが反応器に導入される。そのように形成された酸化ニッケルは、これらの条件下で2時間にわたって還元される。水素流が次に停止され、反応器は窒素で浄化される。ニッケル生成物を反応器から排出管により除去する試みがなされる。ニッケル金属を除去することはできなかった。反応器は、次に室温まで冷却され、反応器が開かれる。ニッケル金属生成物は、凝集した流動性のない塊からなり、配位子Aによるさらなる試験のため又はニッケル-配位子触媒錯体を発生させるためには役に立たないものであった。

## 【0099】

## 実施例23

実施例22が、容積で20%の水素、20%の水蒸気、及び60%の窒素の組成物を生じるように還元ガスに水蒸気と同じ水の気体を加えることを除いて同じやり方で繰り返される。ニッケル金属の粉末は、自由に流れる粉末として、排出管を用いて反応器から容易に除去される。このNi金属粉末は、可溶性のニッケル-配位子錯体が形成されるよう、望ましい有機リンニッケル触媒の形成においてよく反応する。

10

## 【0100】

## 実施例24

塩基性炭酸ニッケル(BNC)が、組成物を反応器中に押し込むための回転オーガーを含む管型反応器に供給される。反応器は、外部の電気抵抗ストリップヒーターにより300と400の間の温度に加熱される。塩基性炭酸ニッケル及び純粋な水素が、反応器の前部に供給され、並流流動様式で反応器中を移動する。塩基性炭酸ニッケルの水素との反応が反応器の長さに沿って起こり、気相中にニッケル金属粉末を形成し、水蒸気及び二酸化炭素を発生させた。そのようにして形成されたニッケル金属生成物は、自由に流れ、ニッケル触媒錯体を形成するためによく反応する。

20

## 【0101】

運転の理論にとらわれることを望むわけではないが、前述の実施例は、水蒸気の形の水の気体がこれらの熱的に誘導されるプロセスに対して有益な効果を示していると考えられる。とりわけ水素による還元ステップ中に、自由に流れるニッケル粉末が、特に水蒸気が存在するときに提供され、ニッケル粉末は、均一な有機リンニッケル触媒を調製するため有用である。

30

## 【0102】

## 実施例26

Procedureの直径14インチの流動床反応器が、異なる供給源からのさまざまな塩基性炭酸ニッケル(BNC)試料の流動化特性を評価するために使用される。表2に示されているように、3つの異なる商業的供給源からのBNCは、異なるタップ密度及び流動化特性を示す。

## 【0103】

## 【表2】

表2

特性	BNC-2	BNC-6	BNC-8
最小流動化速度(フィート/分)	85	74	24
最小流動化での床膨張	53%	58%	114%
タップ密度(ポンド/立方フィート)	33	42.3	27.4
40×48インチ反応器に対する仕込み容量(ポンド)	857	1062	509
バッチ当たりの生成物(ポンド)	360	446	214

40

## 【0104】

異なる供給源からのBNCの最適な流動化のための条件は、それ故、流動化特性が、粒度分布、粒子密度、粒子の形状などの粒子の性質に依存するために変動し得る。異なる供給源からのBNCについての流動化特性の違いは、表2に示されているようにバッチ生産性に対して影響を有する。一貫性のある流動化特性を有するBNC材料の使用は、流動化条件のバッチ間の調整を回避することができ、そして流動化条件が異なるバッチ特性に合わせるために適切に調整されないときの無駄を回避することができる。

## 【0105】

## 実施例27

BNCの異なる供給源をさらに評価するために、焼成中のBNCの最大転化率に対する時間が、異なる温度(300 - 350 - 400)で測定される。BNCの転化の割合は、放出される合計のCO<sub>2</sub>ガスの割合を観察することによって観測される。図2は、BNC焼成の度合いは、与えられた一定時間に対して温度が下がると減少することを示している。一般に、BNC焼成は、少なくとも1時間以上が最適である。しかしながら、図2は、焼成速度が、異なるBNC供給源に対して同一ではないことを示している。

10

## 【0106】

## 実施例28

異なる供給源のBNCが、還元がこれらの異なるBNC源において同じ条件下で起こるかどうかを判断するために試験される。BNCの還元は、BNC試料により温度に応じて消費される水素ガスを観測することによって観察される。

20

## 【0107】

図3に示されているように、水素が最大限に消費される温度は異なるBNC材料によって変化する。焼成したBNC試料#2、5、7、及び8による水素吸収量のパターンは、400 ~ 450付近で単一の幅広の水素吸収極大を示す。このパターンは、2つの吸収のピークが見られる図4中の焼成したBNC試料#3、4、及び6に示されている水素吸収のパターンと異なる。したがって、BNCの処理条件に対する応答と生成したNiの微粒子型の活性との間には相関関係がある。

## 【0108】

アウトライアのBNC試料#1は、最小活性の試料である。図3に示されているように、BNC試料#1が還元されるとき、水素吸収の二重の極大が見られ、そのような還元は、BNC試料#2、5、7、及び8について見られる最大時の温度より幾分か低い温度で起こる。

30

## 【0109】

## 実施例29

実施例28で評価された供給源のBNCが、焼成及び還元後のニッケル金属の反応性について試験される。ニッケル金属の反応性は、BNC試料番号2 ~ 8の焼成及び還元後に、本明細書に記載されている手順を用いて評価される。しかしながら、MetChem(アメリカのBNCの販売業者)により供給される上記表2中にBNC#1として記載されているBNCの試料は、焼成なしで還元される。50グラムのBNC#1材料が、0.5リットルのH<sub>2</sub>/分の流速の水素中、400で4時間還元される。還元は、温度制御された管状炉中で行われる。還元管は、ドライボックス中に取り込まれ、その中身が瓶に移される。結果として生じる粉末は、磁性があり、ニッケル金属が還元によって生じたことを示す。

40

## 【0110】

BNC試料#2 ~ 8は、焼成の前処理もまた用いられることを除いて、同様のやり方で処理される。

## 【0111】

BNC試料#1 ~ 8からのそれぞれのニッケル試料が、ゼロ価のニッケルリン配位子調製について評価される。窒素雰囲気下で、反応瓶に、3PN溶媒中の5重量%の配位子Aの溶液80グラム、選択された焼成され還元されたBNC(例えば、ニッケル金属(Ni

50

(0)を含む試料)3.2グラム、及び無水ZnCl<sub>2</sub>0.5グラムが仕込まれる。反応瓶内の反応混合物が、60~80に加熱された後で、濾過された液体試料が引抜かれて分析される。高濃度の可溶性ニッケルの存在は、ニッケル金属含有試料がよく反応することを示す。表3は、どのBNC試料が還元後に活性なニッケル調製品を生ずるかを示している。

【0112】

【表3】

表3:ニッケル試料の活性度

BNC番号	活性なNi
1	はい
2	はい
3	いいえ
4	いいえ
5	はい
6	いいえ
7	はい
8	はい

10

20

30

【0113】

表3において、「活性なNi」とは、対応するBNCから還元によって調製されたNi金属が、BNC試料#1、即ちMetChemのBNCから一段階還元法(即ち、焼成の前処理を含まない)によって得られたニッケル粉末より良好な配位子錯体を形成することを意味する。試料1は、ヒドロシアン化触媒として使用するために適するゼロ価のニッケルリン配位子錯体の効果的な調製を可能にするのに辛うじて足りるニッケルの活性度を有する。したがって、BNC試料#3、#4及び#6は、BNC試料#2、#5、#7及び#8が活性なニッケル金属調製品を提供する焼成/還元条件下で反応性が不十分なニッケル金属をもたらす。

【0114】

これをさらに評価するために、不十分な反応性のニッケル調製品をもたらすBNC試料が、酸化ニッケル含有試料を生ずるように焼成される。これらの酸化ニッケル含有試料の還元中の水素の消費が、次に、二酸化炭素も放出されるかどうかを同時に観察しながら温度に応じて観察される。図4に示されているように、不十分な反応性のニッケル金属を生じさせるBNC源は、水素による還元中にかなりの二酸化炭素を放出し、これらのBNC試料の焼成が完全ではない可能性があることを示している。

【0115】

実施例30(比較例)

40

実施例29が、焼成及び還元後に受け入れ可能な反応性を有するニッケル金属を提供するBNCのその他の供給源を用いて繰り返される。図5に示されているように、これらの受け入れ可能に反応するBNC試料によって生成されたNiOは、ニッケル金属への還元中に少なめの二酸化炭素を一般に放出する。

【0116】

本発明の態様を説明するステートメント

本発明のさまざまなステートメントが、例示的な特徴として以下に記載される:

【0117】

ステートメント1は、ニッケル(II)含有組成物からニッケル金属(Ni(0))を製造するための方法であって、

50

(a) ニッケル(II)含有組成物及びガスを流動床反応器に供給するステップであり、ガスが、組成物からの固体を流し、しっかりと支えているステップと、

(b) ニッケル(II)含有組成物中のニッケルを還元して、それによってニッケル(II)含有組成物からニッケル金属(Ni(0))を生成させるステップとを含み、

組成物が、塩基性炭酸ニッケル、炭酸ニッケル、重炭酸ニッケル、シュウ酸ニッケル、ギ酸ニッケル、スクアリン酸ニッケル、酸化ニッケル及び水酸化ニッケルからなる群から選択されるニッケル(II)含有物質を含む上記方法を提供する。

## 【0118】

ステートメント2は、ニッケル(II)含有組成物からニッケル金属(Ni(0))を製造するための方法であって、

(a) ニッケル(II)含有組成物及びガスを流動床反応器に供給するステップであり、ガスが水蒸気を含み、ガスが、組成物からの固体を流し、しっかりと支えているステップと、

(b) ニッケル(II)含有組成物中のニッケルを還元して、それによってニッケル(II)含有組成物からニッケル金属(Ni(0))を生成させるステップとを含む上記方法を提供する。

## 【0119】

ステートメント3は、ニッケルを還元する前にニッケル(II)含有組成物を焼成するステップをさらに含む、ニッケル(II)含有組成物からニッケル金属(Ni(0))を製造するためのステートメント1又は2のいずれかの方法を提供する。

## 【0120】

ステートメント4は、ニッケル(II)含有組成物を焼成するステップをさらに含み、焼成が焼成条件下で実施される、ニッケル(II)含有組成物からニッケル金属(Ni(0))を製造するためのステートメント1から3のいずれかの方法を提供する。

## 【0121】

ステートメント5は、流動床反応器に酸素を含むガスを供給することを含む焼成条件下でニッケル(II)含有組成物を焼成するステップをさらに含む、ニッケル(II)含有組成物からニッケル金属(Ni(0))を製造するためのステートメント1から4のいずれかの方法を提供する。

## 【0122】

ステートメント6は、流動床反応器に空気を含むガスを供給することを含む焼成条件下でニッケル(II)含有組成物を焼成するステップをさらに含む、ニッケル(II)含有組成物からニッケル金属(Ni(0))を製造するためのステートメント1から5のいずれかの方法を提供する。

## 【0123】

ステートメント7は、ニッケル(II)含有組成物内に酸化ニッケルを生ずるための十分な時間及び温度で流動床を操作することを含む焼成条件下でニッケル(II)含有組成物を焼成するステップをさらに含む、ステートメント1から6のいずれかの方法を提供する。

## 【0124】

ステートメント8は、ニッケル(II)含有組成物を、約250から約600の温度で焼成するステップをさらに含む、ニッケル(II)含有組成物からニッケル金属(Ni(0))を製造するためのステートメント1から7のいずれかの方法を提供する。

## 【0125】

ステートメント9は、ニッケル(II)含有組成物を、約10分から6時間の間焼成するステップをさらに含む、ニッケル(II)含有組成物からニッケル金属(Ni(0))を製造するためのステートメント1から8までのいずれかの方法を提供する。

## 【0126】

10

20

30

40

50

ステートメント10は、ニッケル(II)含有組成物を、1未満の炭素：ニッケルの原子比率を有する焼成された生成物を生ずるように焼成するステップをさらに含む、ニッケル(II)含有組成物からニッケル金属(Ni(0))を製造するためのステートメント1から9のいずれかの方法を提供する。

## 【0127】

ステートメント11は、ニッケル(II)含有組成物からニッケル金属(Ni(0))を製造するためのステートメント1から10のいずれかの方法であって、ニッケルを還元するステップが、流動床内の条件を、還元条件を含むように適合させることを含む上記方法を提供する。

## 【0128】

ステートメント12は、ニッケル(II)含有組成物からニッケル金属(Ni(0))を製造するためのステートメント1から11のいずれかの方法であって、ニッケルを還元するステップが、流動床内の条件を、ニッケル(II)含有組成物中のニッケル(II)をニッケル(0)金属に還元するための十分な時間及び温度で流動床反応器を操作することを含む還元条件を含むように適合させることを含む上記方法を提供する。

## 【0129】

ステートメント13は、ニッケル(II)含有組成物からニッケル金属(Ni(0))を製造するためのステートメント1から12のいずれかの方法であって、ニッケルを還元するステップが、流動床内の条件を、ガス中に還元剤を導入することを含む還元条件を含むように適合させることを含む上記方法を提供する。

## 【0130】

ステートメント14は、ニッケル(II)含有組成物からニッケル金属(Ni(0))を製造するためのステートメント1から13のいずれかの方法であって、ニッケルを還元するステップが、流動床内の条件を、水素を含む還元剤ガスを導入することを含む還元条件を含むように適合させることを含む上記方法を提供する。

## 【0131】

ステートメント15は、ニッケル(II)含有組成物からニッケル金属(Ni(0))を製造するためのステートメント1から14のいずれかの方法であって、ニッケルを還元するステップが、流動床内の条件を、約250から約450の温度に合わせることを含む上記方法を提供する。

## 【0132】

ステートメント16は、ニッケル(II)含有組成物からニッケル金属(Ni(0))を製造するためのステートメント1から15のいずれかの方法であって、ニッケルを還元するステップが、流動床内の条件を、約250から約350の温度に合わせることを含む上記方法を提供する。

## 【0133】

ステートメント17は、ニッケル(II)含有組成物からニッケル金属(Ni(0))を製造するためのステートメント1から16のいずれかの方法であって、ニッケルを還元するステップが、流動床内の条件を、約10分から約4時間の時間にわたる還元条件を含むように適合させることを含む上記方法を提供する。

## 【0134】

ステートメント18は、ニッケル(II)含有組成物が、水に溶解したニッケル(II)イオンを、炭酸イオン、重炭酸イオン、又は炭酸イオンと重炭酸イオンの組合せと接触させることによって調製される塩基性炭酸ニッケルを含む、ステートメント1から17のいずれかの方法を提供する。

## 【0135】

ステートメント19は、1～20バッチのニッケル含有組成物が、ニッケル金属(Ni(0))を製造するために処理される、ニッケル(II)含有組成物からニッケル金属(Ni(0))を製造するためのステートメント1から18のいずれかの方法を提供する。

## 【0136】

10

20

30

40

50

ステートメント20は、ニッケル(II)含有組成物からニッケル金属(Ni(0))を製造するためのステートメント1から19のいずれかの方法であって、流動床反応器が、約200から約600の温度で少なくとも約10時間保持される上記方法を提供する。

【0137】

ステートメント21は、ニッケル(II)含有組成物からニッケル金属(Ni(0))を製造するためのステートメント1から20のいずれかの方法であって、ガスが、自由に流れるNi(0)金属粉末を生ずるための十分な水蒸気を含む上記方法を提供する。

【0138】

ステートメント22は、ニッケル(II)含有組成物からニッケル金属(Ni(0))を製造するためのステートメント1から21のいずれかの方法であって、ガスが、原位置で発生される水蒸気を含む上記方法を提供する。

【0139】

ステートメント23は、ニッケル(II)含有組成物からニッケル金属(Ni(0))を製造するためのステートメント1から22のいずれかの方法であって、ガスが、約0.1%から約50容積パーセントの水蒸気を含む上記方法を提供する。

【0140】

ステートメント24は、ニッケル(II)含有組成物からニッケル金属(Ni(0))を製造するためのステートメント1から23のいずれかの方法であって、ガスが、外部からガスに加えられる約0.1%から20容積パーセントの水蒸気を含む上記方法を提供する。

【0141】

ステートメント25は、ニッケル(II)含有組成物からニッケル金属(Ni(0))を製造するためのステートメント1から24のいずれかの方法であって、ガスが、外部からガスに加えられる約5%から約20%の水蒸気を含む上記方法を提供する。

【0142】

ステートメント26は、ステートメント1から25のいずれかの方法によって作製されたニッケル金属(Ni(0))調製品を提供する。

【0143】

ステートメント27は、ニッケル金属(Ni(0))と1つ又は複数のリン含有配位子との錯体を作製するための方法であって、1つ又は複数のリン含有配位子をステートメント1から25のいずれかの方法によって作製されたニッケル金属(Ni(0))と接触させることを含む上記方法を提供する。

【0144】

ステートメント28は、ニッケル金属(Ni(0))と1つ又は複数のリン含有配位子との錯体を作製するための方法であって、1つ又は複数のリン含有配位子を、ニッケル金属(Ni(0))であって、流動床反応器中でニッケル(II)含有組成物から製造されるニッケル金属(Ni(0))と溶媒中で接触させることを含む上記方法を提供する。

【0145】

ステートメント29は、ニッケル錯体中のニッケル金属(Ni(0))の少なくとも一部が、

ニッケル(II)含有組成物及びガスを流動床反応器に供給するステップであり、ガスが、組成物中で固体を流し、しっかりと支えているステップと、

ニッケル(II)含有組成物中のニッケルを還元して、それによってニッケル含有組成物からニッケル金属(Ni(0))を生成させるステップと  
を含む方法によって製造される、錯体を作製するためのステートメント28の方法を提供する。

【0146】

ステートメント30は、錯体を作製するためのステートメント28又は29のいずれかの方法であって、流動床反応器が、水蒸気含有ガスを含む上記方法を提供する。

10

20

30

40

50

## 【0147】

ステートメント31は、錯体を作製するためのステートメント28から30のいずれかの方法であって、流動床反応器が、約0.1%から約50容積%の水蒸気を含むガスを含む上記方法を提供する。

## 【0148】

ステートメント32は、錯体を作製するためのステートメント28から31のいずれかの方法であって、流動床反応器が、約0.2%から約20容積%の水蒸気を含むガスを含む上記方法を提供する。

## 【0149】

ステートメント33は、錯体を作製するためのステートメント28から32のいずれかの方法であって、流動床反応器が、約5%から約20%の水蒸気を含むガスを含む上記方法を提供する。

10

## 【0150】

ステートメント34は、ニッケル錯体を作製するためのステートメント28から33のいずれかの方法であって、

ニッケル錯体中のニッケル金属(Ni(0))の少なくとも一部が、ニッケル(II)を含む第一のニッケル(II)含有組成物から製造され、第一のニッケル(II)含有組成物が、還元段階が後に続く焼成段階を含む2つの段階でニッケル金属(Ni(0))に転化され、

20

焼成段階が、第一のニッケル(II)含有組成物を加熱し、それによってニッケル(I)を含む第二のニッケル(II)含有組成物を発生させることを含み、

還元段階が、第二のニッケル(II)含有組成物を還元してニッケル金属(Ni(0))を生成することを含む

ニッケル錯体を作製するための上記方法を提供する。

## 【0151】

ステートメント35は、ステートメント34の方法であって、第一のニッケル(II)含有組成物が、塩基性炭酸ニッケル、炭酸ニッケル、重炭酸ニッケル、シウウ酸ニッケル、ギ酸ニッケル、スクアリン酸ニッケル、水酸化ニッケル、酸化ニッケル及びそれらの組合せを含むニッケル(II)含有組成物を含む上記方法を提供する。

30

## 【0152】

ステートメント36は、ステートメント34又は35のいずれかの方法であって、第一のニッケル(II)含有組成物が、水に溶解したニッケル(II)イオンを、炭酸イオン、重炭酸イオン、又は炭酸イオンと重炭酸イオンの組合せと接触させることによって調製される上記方法を提供する。

## 【0153】

ステートメント37は、ステートメント34から36のいずれかの方法であって、第二のニッケル(II)含有組成物が、水酸化ニッケル(II)、酸化ニッケル(II)及びそれらの組合せを含む上記方法を提供する。

## 【0154】

ステートメント38は、ステートメント34から37のいずれかの方法であって、第一のニッケル(II)含有組成物を加熱するステップが、炭素：ニッケルの原子比率1未満を有する第二のニッケル組成物を生ずる上記方法を提供する。

40

## 【0155】

ステートメント39は、塩基性炭酸ニッケル試験試料が、2時間以内に1つ又は複数のリン含有配位子との錯体形成の平衡に到達するニッケル原子によるニッケル微粒子型を生じるかどうかを確認する方法であって、その方法は、

(a) 塩基性炭酸ニッケル試験試料を焼成するステップ、及び

(b) 前記試験試料が対照の塩基性炭酸ニッケル試料と比較して多いか又は少ない二酸化炭素を出すかどうかを観察するステップ

を含み、

50

還元と同時に、塩基性炭酸ニッケル試験試料が、その塩基性炭酸ニッケル試験試料が、対照の塩基性炭酸ニッケルより少ない二酸化炭素を出すときに、約2時間以内に1つ又は複数のリン含有配位子との錯体形成の平衡に到達するニッケル原子による活性なニッケル微粒子型を生じ、

還元と同時に、対照の塩基性ニッケルが、約2時間以内に、1つ又は複数のリン含有配位子との錯体形成の平衡に到達しないニッケル原子によるニッケル微粒子型を生ずる、上記方法を提供する。

#### 【0156】

ステートメント40は、塩基性炭酸ニッケル試験試料が、2時間以内に1つ又は複数のリン含有配位子との錯体形成の平衡に到達するニッケル原子によるニッケル微粒子型を生じるかどうかを確認する方法であって、その方法は、

- (a) 塩基性炭酸ニッケル試験試料を焼成して焼成生成物を生成するステップ、
- (b) 焼成生成物中のニッケル(II)をニッケル金属(Ni(0))に還元するステップ、及び
- (c) 焼成生成物が、還元中に二酸化炭素を出すかどうかを観察するステップを含み、

塩基性炭酸ニッケル試験試料が、塩基性炭酸ニッケル試験試料から誘導された焼成生成物が還元中に対照の焼成生成物より少ない二酸化炭素を出すときに、約2時間以内に1つ又は複数のリン含有配位子との錯体形成の平衡に到達するニッケル原子による活性なニッケル微粒子型を生じ、

対照の焼成生成物が、約2時間以内に1つ又は複数のリン含有配位子との錯体形成の平衡に到達しないニッケル原子によるニッケル微粒子型を生ずる、上記方法を提供する。

#### 【0157】

ステートメント41は、ニッケル試験試料が、2時間以内に1つ又は複数のリン含有配位子との錯体形成の平衡に到達するニッケル原子によるニッケル微粒子型を生じるかどうかを確認する方法であって、その方法は、

- (a) ニッケル試験試料を水素で還元するステップ、及び
- (b) ニッケル試験試料が、還元中に約350と450の間で水素吸収の単一のピークを示すかどうかを観察するステップを含み、

ニッケル試験試料が、そのニッケル試験試料が、還元中に約350と450の間で水素吸収の単一のピークを示すときに、2時間以内で1つ又は複数のリン含有配位子との錯体形成の平衡に到達するニッケル原子による活性なニッケル微粒子型を生ずる、上記方法を提供する。

#### 【0158】

ステートメント42は、ステートメント41の方法であって、ニッケル試験試料が、塩基性炭酸ニッケル、酸化ニッケル、水酸化ニッケル、又はそれらの混合物である上記方法を提供する。

#### 【0159】

ステートメント43は、ステートメント39から42のいずれかの方法であって、塩基性炭酸ニッケル試験試料又はニッケル試験試料が、1時間以内で1つ又は複数のリン含有配位子との錯体形成の平衡に到達するニッケル原子による活性なニッケル微粒子型を生ずる上記方法を提供する。

#### 【0160】

ステートメント44は、ステートメント39から43のいずれかの方法であって、塩基性炭酸ニッケル試験試料又はニッケル試験試料が、30分以内で1つ又は複数のリン含有配位子との錯体形成の平衡に到達するニッケル原子による活性なニッケル微粒子型を生ずる上記方法を提供する。

#### 【0161】

10

20

30

40

50

ステートメント45は、ステートメント39から44のいずれかの方法であって、活性なニッケル微粒子型のニッケル原子と1つ又は複数のリン含有配位子との間に錯体を形成してヒドロシアン化触媒を生ずることをさらに含む上記方法を提供する。

【0162】

ステートメント46は、

(a) 塩基性炭酸ニッケル試験試料を焼成するステップ、  
(b) 試験試料が、焼成中の対照の塩基性炭酸ニッケル試料と比較してより多いか又はより少ない二酸化炭素を出すかどうかを観察するステップ、及び

(c) 試験試料が対照の塩基性炭酸ニッケル試料と比較して焼成中により少ない二酸化炭素を出す場合に、塩基性炭酸ニッケル試験試料の供給源から誘導されたニッケル原子からのニッケル-配位子錯体を任意的に調製するステップ  
を含む無駄を回避する方法であって、

還元後に、塩基性炭酸ニッケル試験試料が、その塩基性炭酸ニッケル試験試料が、焼成中に対照の塩基性炭酸ニッケルより多い二酸化炭素を出すときに、約2時間以内に1つ又は複数のリン含有配位子との錯体の形成の平衡に到達するニッケル原子による活性なニッケル微粒子型を生ずることなく、

還元後に、対照の塩基性炭酸ニッケルが、有機ニトリル溶媒中で混合後約2時間以内に、1つ又は複数のリン含有配位子との錯体形成の平衡に到達しないニッケル原子によるニッケル調製品を生ずる、

上記の無駄を回避する方法を提供する。

【0163】

ステートメント47は、ステートメント46の方法であって、塩基性炭酸ニッケル試験試料が焼成中に対照の塩基性炭酸ニッケルより多い二酸化炭素を出すことを確認すること、及びヒドロシアン化触媒で使用するためのニッケル微粒子型を作製するために塩基性炭酸ニッケル試験試料が得られた塩基性炭酸ニッケル源を使用しないことによって無駄が回避される上記方法を提供する。

【0164】

ステートメント48は、

(a) ニッケル試験試料を水素により還元するステップと、  
(b) ニッケル試験試料が、還元中に約350と450の間で水素吸収の単一のピークを示すかどうかを観察するステップと、

(c) 試験試料が、還元中に約350と450の間で水素吸収の単一のピークを示す場合は、任意の方法でニッケル試験試料の供給源に由来するニッケル原子からのニッケル-配位子錯体を調製するステップと

を含む無駄を回避する方法を提供する。

【0165】

ステートメント49は、ステートメント48の方法であって、ニッケル試験試料が還元中に約350と450の間で水素吸収の単一のピークを示すかどうかを観察すること、及びニッケル試験試料が、還元中に約350と450の間で水素吸収の単一のピークを示さない場合は、ヒドロシアン化触媒で使用するためのニッケル微粒子型を作製するために試験ニッケル試料が得られた供給源を使用しないことによって無駄が回避される上記方法を提供する。

【0166】

ステートメント50は、

(a) 試験焼成生成物を用意するために塩基性炭酸ニッケル試験試料を焼成するステップ、

(b) 試験焼成生成物中のニッケル(II)を還元してニッケル金属(Ni(0))にするステップ、及び

(c) 試験焼成生成物が、対照の焼成生成物と比較して還元中により多いか又はより少ない二酸化炭素を出すかどうかを観察するステップ、

10

20

30

40

50

(d) 試験焼成生成物が、対照の焼成生成物と比較して還元中により少ない二酸化炭素を出す場合に、任意の方法で塩基性炭酸ニッケル試験試料の供給源に由来するニッケル原子からのニッケル-配位子錯体を調製するステップを含む無駄を回避する方法であって、

塩基性炭酸ニッケル試験試料が、その試験焼成生成物が対照の焼成生成物よりも還元中により多い二酸化炭素を出すとき、約2時間以内に1つ又は複数のリン含有配位子との錯体の形成の平衡に到達するニッケル原子による活性なニッケル微粒子型を生じない、上記の無駄を回避する方法を提供する。

【0167】

ステートメント51は、ステートメント50の方法であって、対照の焼成生成物よりも多い二酸化炭素を出す試験焼成生成物を確認すること、及びヒドロシアン化触媒で使用するためのニッケル微粒子型を作製するために試験焼成生成物が得られた塩基性炭酸ニッケル源を使用しないことによって無駄が回避される上記方法を提供する。

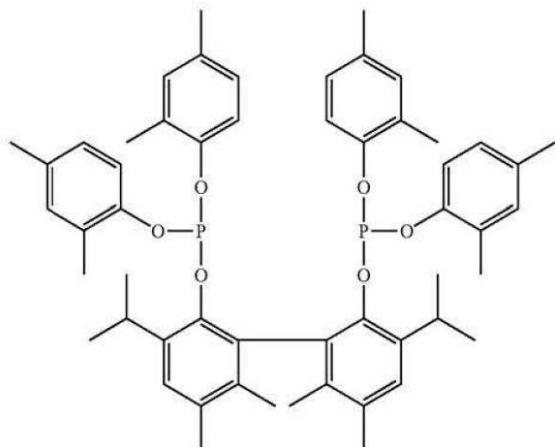
10

【0168】

ステートメント52は、ステートメント39から51のいずれかの方法であって、1つ又は複数のリン含有配位子が配位子A

【0169】

【化3】



20

30

配位子A

である上記方法を提供する。

【0170】

ステートメント53は、ステートメント39から52のいずれかの方法であって、錯体形成の平衡が、塩基性炭酸ニッケルから得られた約4重量%のニッケル又はニッケル試験試料が、有機ニトリル溶媒中で、二座のリン含有配位子のモル当り約0.5から2.5モルのルイス酸と共に約60から80で混合されるときに、約2時間以内に到達する上記方法を提供する。

40

【0171】

ステートメント54は、ステートメント39から53のいずれかの方法であって、錯体形成の平衡が、塩基性炭酸ニッケルから得られた約4重量%のニッケル又はニッケル試験試料が、有機ニトリル溶媒中で、二座のリン含有配位子のモル当り約0.5から2.5モルのルイス酸と共に約60から80で混合されるときに、約1時間以内に到達する上記方法を提供する。

【0172】

ステートメント55は、ステートメント39から54のいずれかの方法であって、錯体形成の平衡が、塩基性炭酸ニッケルから得られた約4重量%のニッケル又はニッケル試験試料が、有機ニトリル溶媒中で、二座のリン含有配位子のモル当り約0.5から2.5モル

50

ルのルイス酸と共に約 60 から 80 で混合されるときに、約 30 分以内に到達する上記方法を提供する。

【 0173 】

ステートメント 56 は、使用するため又はそこから選択するために利用できるように、列挙された全ての要素又は選択肢が任意的に構成された、ステートメント 1 から 55 のいずれか又は任意の組合せの組成物又は方法を提供する。

【 0174 】

本明細書に参照文献として引用されている又は言及されている全ての特許及び出版物は、本発明が関係する技術分野の当業者の熟練度を示しており、それぞれのそのような参照文献として引用されている特許又は出版物は、あたかもそれが一つ一つ全体として参照により組み込まれているか、全体として本明細書に説明されているのと同じ程度まで、本明細書に特に参照により組み込まれる。出願人らは、任意の上記引用した特許又は出版物からの任意の及び全ての材料及び情報をこの明細書中に物理的に組み込む権利を留保する。

10

【 0175 】

本明細書に記載されている特定の組成物及び方法は、典型的、例示的であり、本発明の範囲に対する限定として意図されてはいない。その他の目的、態様、及び特徴が、当業者にはこの明細書について熟考したときに思い当たり、それらは特許請求の範囲によって定義されている本発明の精神の中に包含される。変動する置き換え及び修正が、本発明の範囲及び精神から逸脱することなく本明細書に開示されている本発明に対してなされることは、当業者には見てすぐにわかるであろう。使用されている用語及び表現は、説明のためであって限定のためではなく使用されており、そのような用語及び表現の使用には、示されており、説明されているものと同等のどんな特徴も又はそれらの一部たりとも排除する意図はなく、しかし、特許請求されている本発明の範囲内でさまざまな修正が可能であることは認められる。したがって、当然のことながら、本発明は、態様及び任意的な特徴によって具体的に開示されてきたが、本明細書に開示された概念の修正及び変化は、当業者によって採用されることはあり得、そのような修正及び変化は、添付の特許請求の範囲及び本発明のステートメントによって明示されている本発明の範囲内であると考えられる。

20

【 0176 】

本明細書に例示的に記載されている本発明は、必要なものとして本明細書に具体的に開示されていない任意の要素又は要素類、或いは制限又は制限類がないときは、実施することができる。本明細書に例示的に記載されている方法及びプロセスは、ステップの異なる順序で実施することができ、その方法及びプロセスは、本明細書又は特許請求の範囲に示されているステップの順序に必ずしも限定されない。

30

【 0177 】

本明細書及び添付の特許請求の範囲において使用される単数形「 a 」、「 a n 」及び「 the 」は、その文脈がはっきりと別途示していない限り、複数の言及を含む。したがって、例えば、「 a compound ( 化合物 ) 」又は「 a catalyst ( 触媒 ) 」又は「 a ligand ( 配位子 ) 」という言及は、複数のそのような化合物、触媒又は配位子を含み、その他いろいろである。この文書において、別段の断りのない限り、「 A or B ( A 又は B ) 」は、「 B ではなくて A 」、「 A ではなくて B 」及び「 A と B 」を含むように、用語の「 or 」は非排他の or を指す。

40

【 0178 】

いかなる場合も、本特許は、本明細書に具体的に開示されている特定の例又は特徴又は方法に限定されると解釈されることはあり得ない。いかなる場合も、本特許は、特許商標庁の任意の審査官又は任意のその他の役人又は従業員によってなされた任意の発言によって制限されると解釈されることは、そのような発言が、明確に、そして限定なしで又は条件なしで出願人による応答書中にはっきりと承認されない限りあり得ない。

【 0179 】

本発明は、本明細書に、広くそして一般的に記載されている。その一般的な開示に入る

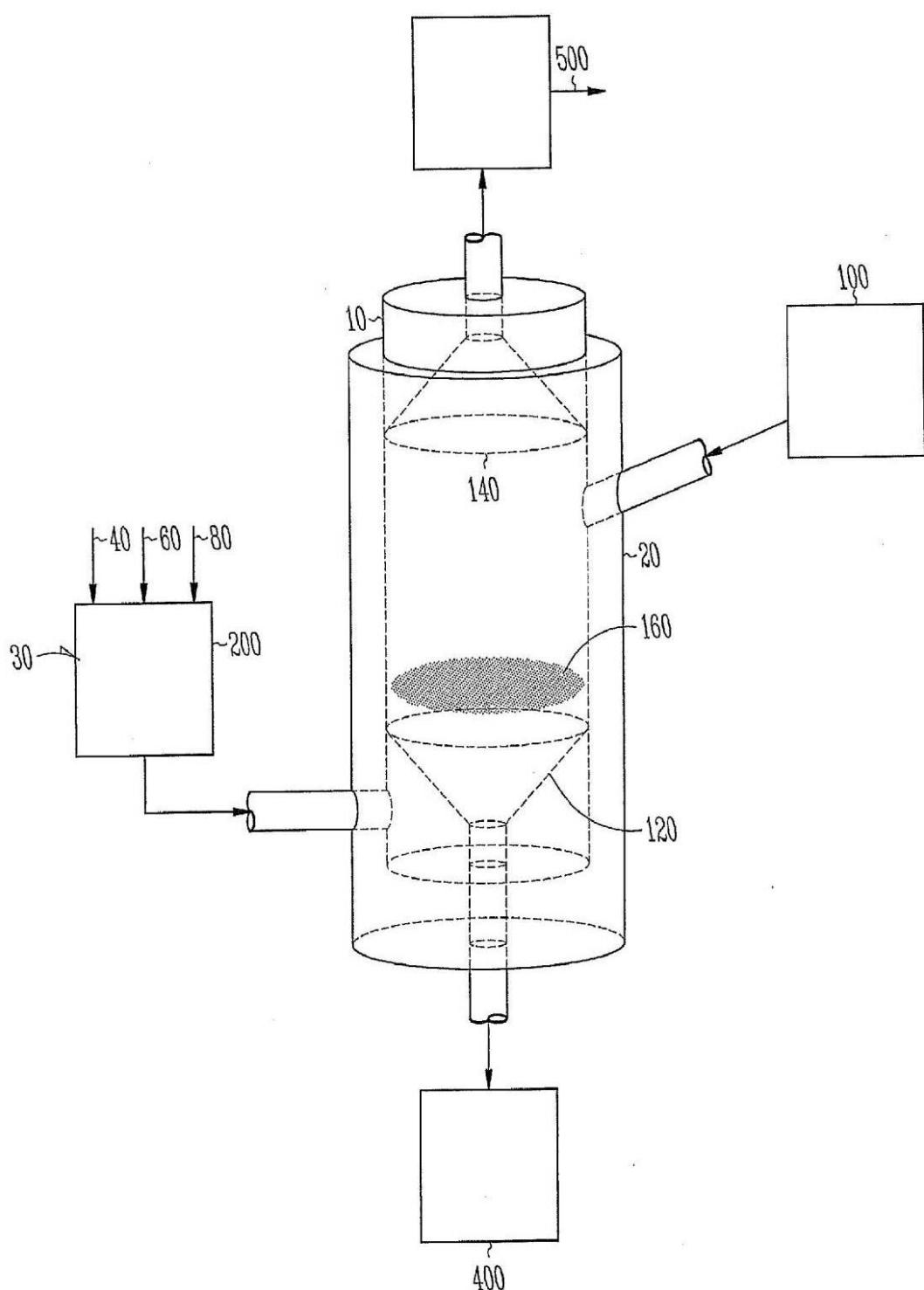
50

より狭い種類及びやや一般的な群も、同様に本発明の一部を形成する。これは、本発明の一般的な記述を、削除された材料が明確に本明細書に列挙されていてもいなくても、条件付き又は任意の対象を種から取り除く消極的な限定付きで含む。加えて本発明の特徴又は態様が、マーカッシュ群に関して記載されている場合、当業者は、本発明が、それによつてマーカッシュ群の任意の個々のメンバー又はメンバーのサブグループに関する記載されることを認めるであろう。

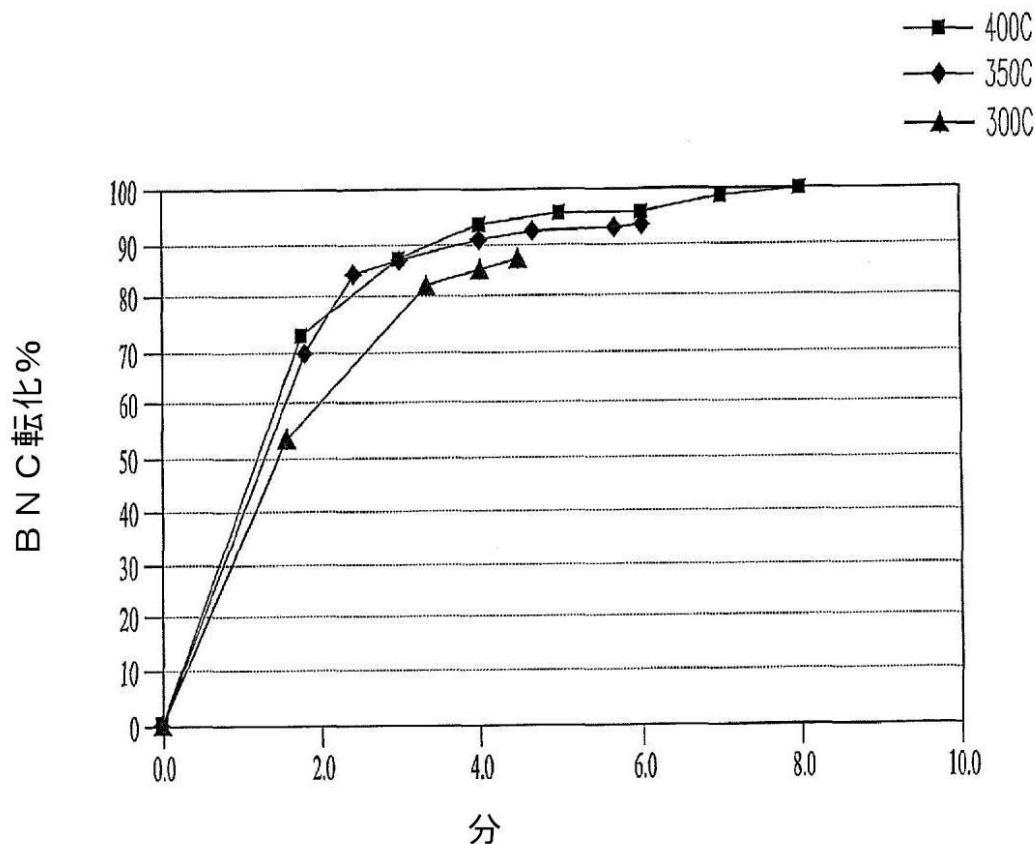
【 0 1 8 0 】

要約は、読者が技術の開示の性質及び要点を素早く確かめることを可能にするために 37 C . F . R . § 1 . 7 2 ( b ) に従つて提供されている。要約は、それが、特許請求の範囲の範疇又は意味を説明又は限定するために使用されないという理解に従つている。

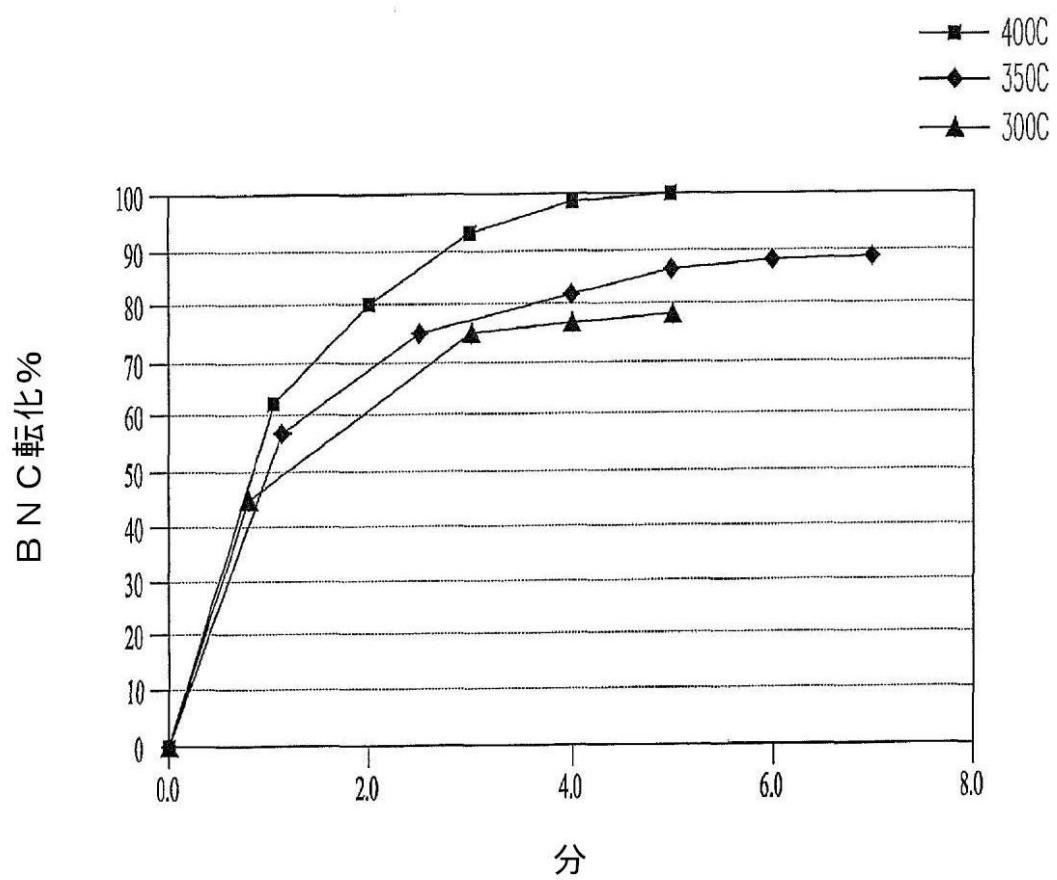
【図1】



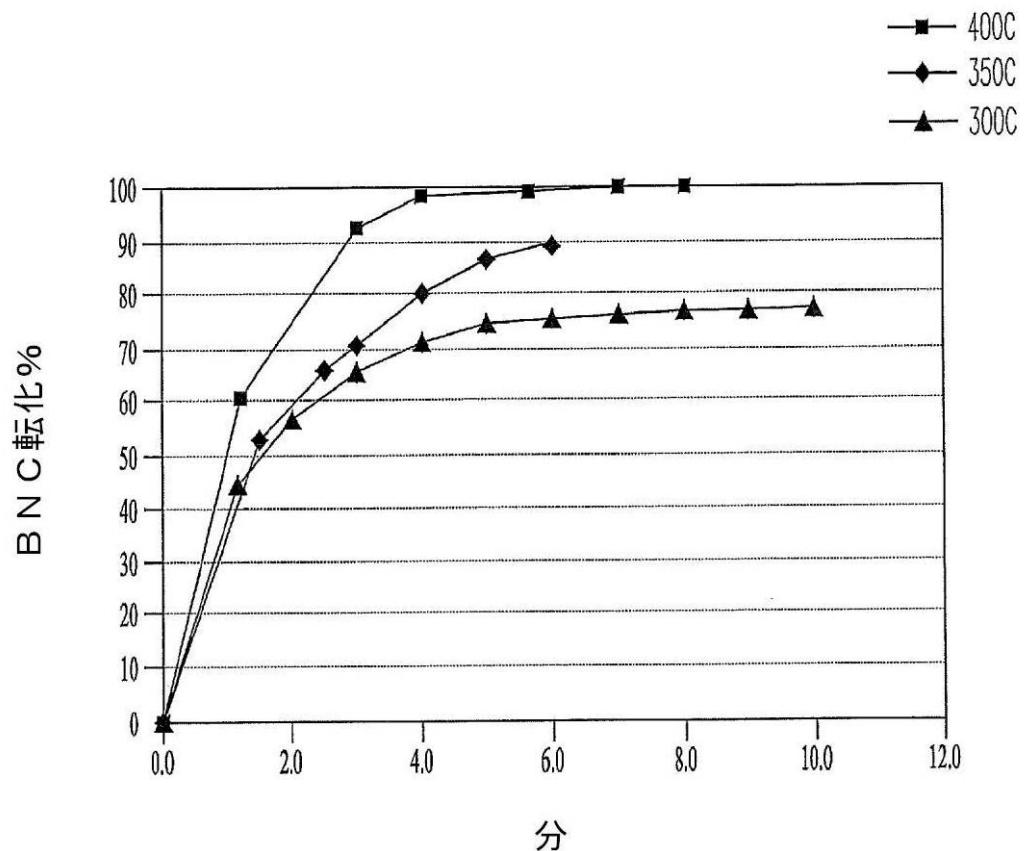
【図 2 A】



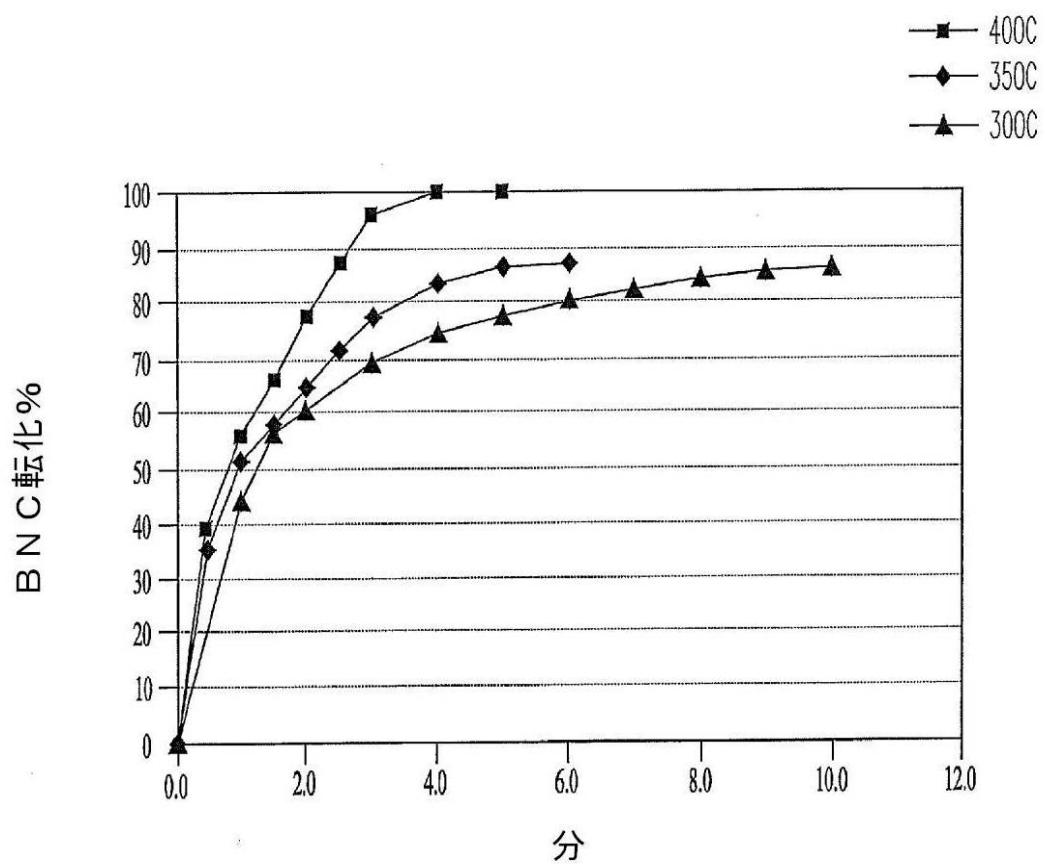
【図 2 B】



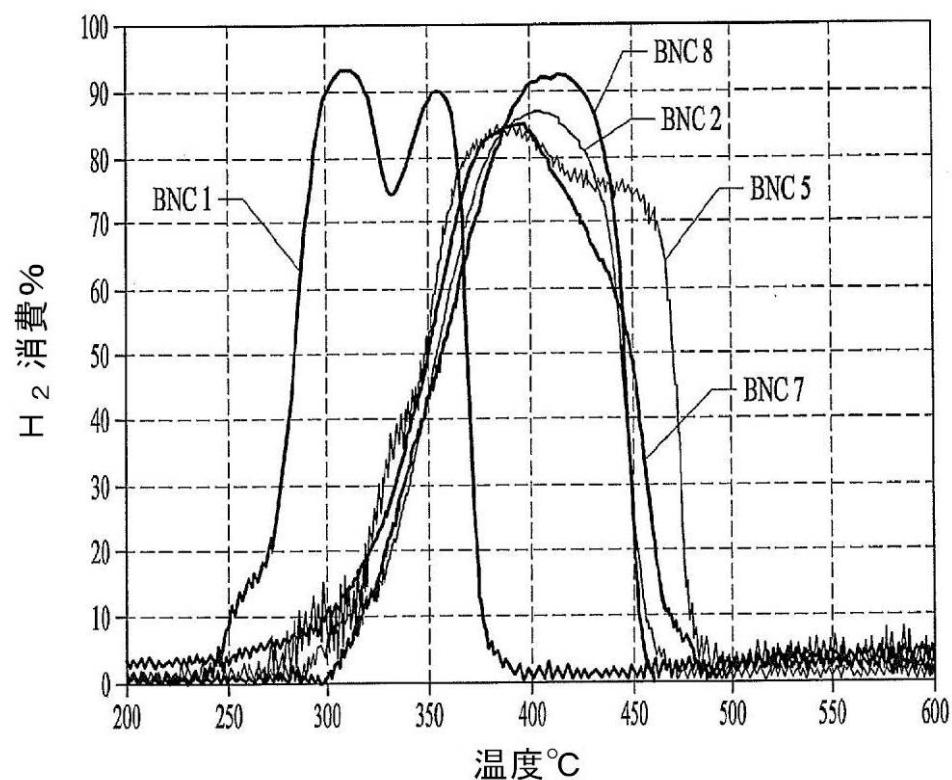
【図2C】



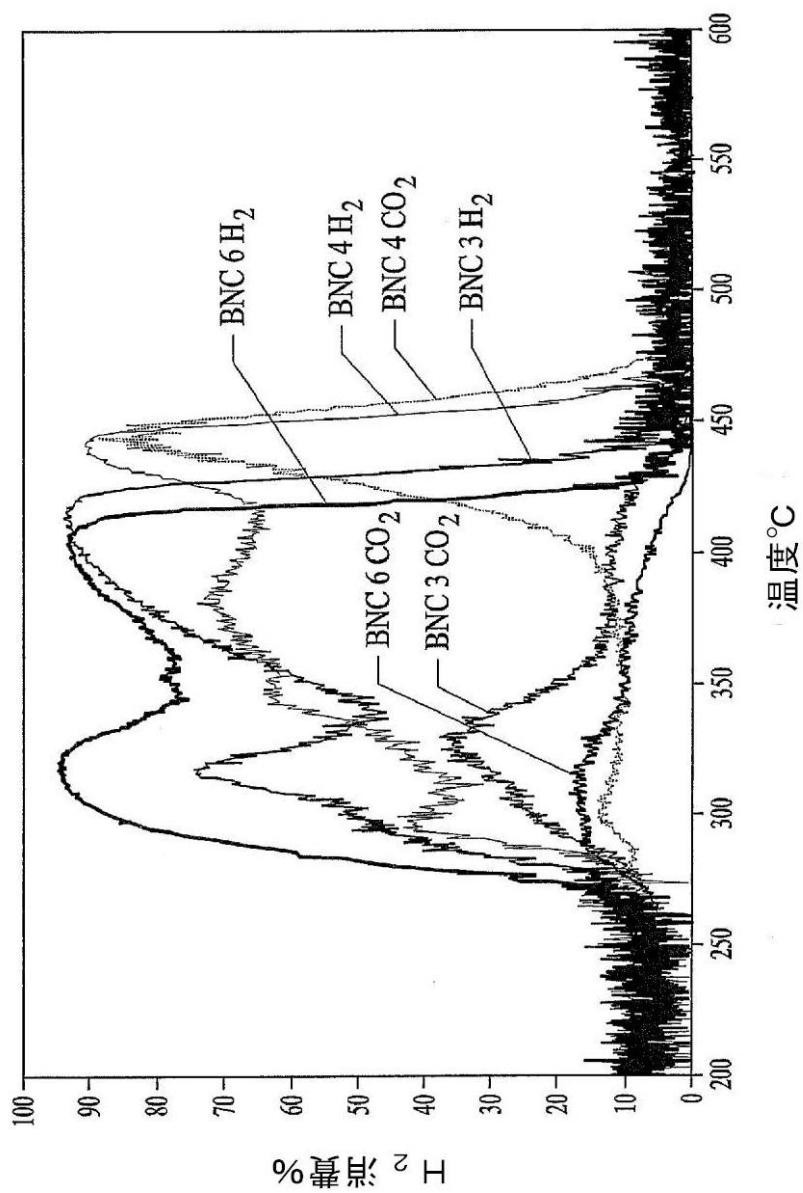
【図2D】



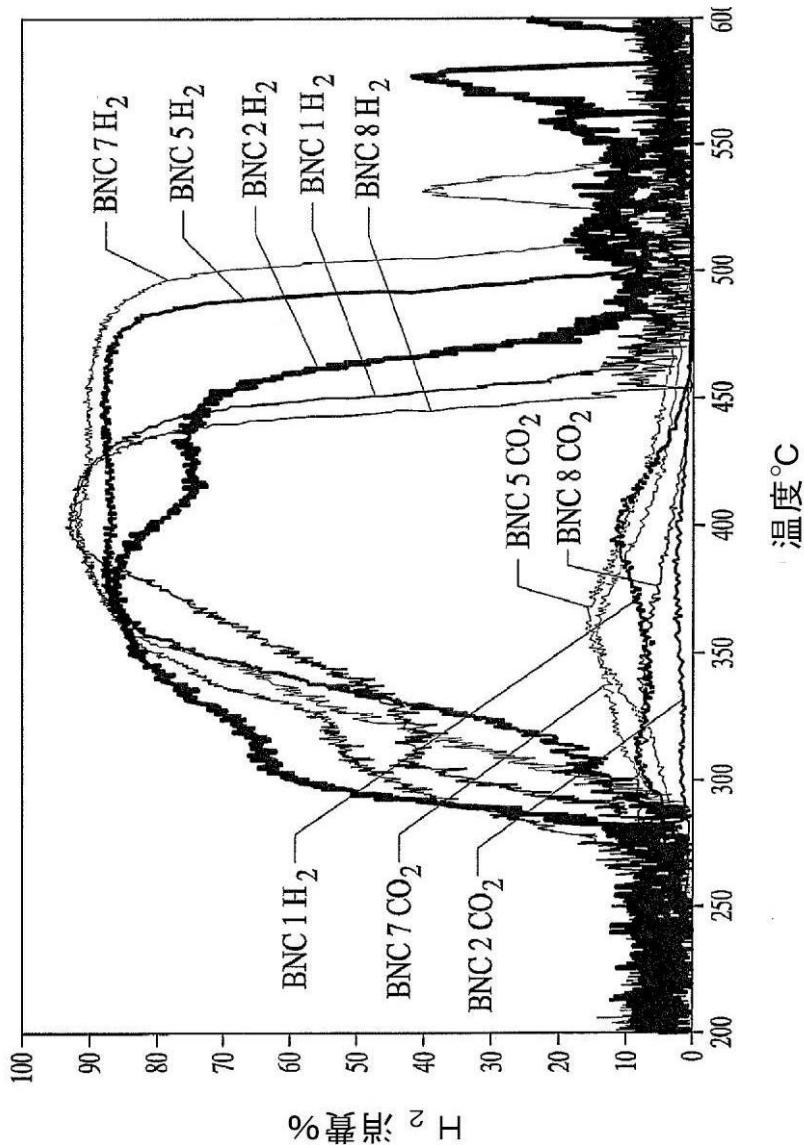
【図3】



【図4】



【図5】



## 【手続補正書】

【提出日】平成25年6月17日(2013.6.17)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

## 【補正の内容】

【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

ニッケル(II)含有組成物からニッケル金属(Ni(0))を製造するための方法であって、

ニッケル(II)含有組成物及びガスを流動床反応器に供給するステップであり、前記ガスが、前記組成物からの固体を流し、しっかりと支えており、

前記ガスが、水蒸気を含むステップと、

前記ニッケル(II)含有組成物中のニッケルを還元して、それによって前記ニッケル(II)含有組成物からニッケル金属(Ni(0))を生成させるステップとを含み、

前記組成物が、塩基性炭酸ニッケル、炭酸ニッケル、重炭酸ニッケル、シュウ酸ニッケル、ギ酸ニッケル、スクアリン酸ニッケル、酸化ニッケル及び水酸化ニッケルからなる群

から選択されるニッケル(II)含有物質を含む上記方法。

【請求項2】

前記ニッケルを還元する前に前記ニッケル(II)含有組成物を焼成するステップをさらに含む、ニッケル(II)含有組成物からニッケル金属(Ni(0))を製造する請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記ニッケル(II)含有組成物を焼成条件下で焼成するステップをさらに含む、ニッケル(II)含有組成物からニッケル金属(Ni(0))を製造する請求項1に記載の方法。

【請求項4】

前記流動床反応器に酸素を含むガスを供給することを含む方法によって前記ニッケル(II)含有組成物を焼成するステップをさらに含む、ニッケル(II)含有組成物からニッケル金属(Ni(0))を製造する請求項1から3のいずれかに記載の方法。

【請求項5】

前記ニッケル(II)含有組成物内に酸化ニッケルを生ずるための十分な時間及び温度で流動床を操作することを含む方法によって前記ニッケル(II)含有組成物を焼成するステップをさらに含む、請求項1から4のいずれかに記載の方法。

【請求項6】

前記ニッケル(II)含有組成物を、1未満の炭素：ニッケルの原子比率を有する焼成された生成物を生ずる焼成条件を用いて焼成するステップをさらに含む、請求項1から5のいずれかに記載の方法。

【請求項7】

前記ニッケル(II)含有組成物を、250から600の温度で焼成するステップをさらに含む、請求項1から6のいずれかに記載の方法。

【請求項8】

前記ニッケル(II)含有組成物を、10分から6時間の間焼成するステップをさらに含む、請求項1から7のいずれかに記載の方法。

【請求項9】

ニッケルを還元するステップが、還元剤を前記ガス中に導入することを含む、請求項1から8のいずれかに記載の方法。

【請求項10】

ニッケルを還元するステップが、水素を含む還元剤を前記ガス中に導入することを含む、請求項1から9のいずれかに記載の方法。

【請求項11】

ニッケルを還元するステップが、前記ニッケル(II)含有組成物中のニッケル(II)をニッケル(0)金属に還元するための十分な時間及び温度で前記流動床反応器を操作することを含む、請求項1から10のいずれかに記載の方法。

【請求項12】

ニッケルを還元するステップが、前記流動床反応器を250から350まであるニッケル(II)を還元するための十分な温度で操作することを含む、請求項1から11のいずれかに記載の方法。

【請求項13】

ニッケルを還元するステップが、前記流動床反応器を10分から4時間にわたって操作することを含む、請求項1から12のいずれかに記載の方法。

【請求項14】

前記ガスが、原位置で発生される水蒸気を含む、請求項1から13のいずれかに記載の方法。

【請求項15】

前記ガスが、前記反応器中に外部源から仕込まれた追加の水蒸気を含む、請求項1から

14のいずれかに記載の方法。

【請求項16】

前記ガスが、自由に流れるニッケル金属(Ni(0))を生成する十分な水蒸気を含む、請求項1から15のいずれかに記載の方法。

【請求項17】

前記ガスが、1から50容積パーセントの水蒸気を含む、請求項1から16のいずれかに記載の方法。

【請求項18】

前記ガスが、還元剤としての水素及び1から20容積パーセントの外部源から反応器中に仕込まれた追加の水蒸気を含む、請求項1から17のいずれかに記載の方法。

【請求項19】

前記ニッケル(II)含有組成物が、水に溶解したニッケル(II)イオンを、炭酸イオン、重炭酸イオン、又は炭酸イオンと重炭酸イオンの組合せと接触させることによって調製される塩基性炭酸ニッケルを含む、請求項1から18のいずれかに記載の方法。

【請求項20】

前記流動床反応器が、200から600の温度で少なくとも10時間保持される、請求項1から19のいずれかに記載の方法。

【請求項21】

1~20バッチの前記ニッケル含有組成物が、ニッケル金属(Ni(0))を製造するために処理される、ニッケル(II)含有組成物からニッケル金属(Ni(0))を製造する請求項1から20のいずれかに記載の方法。

【請求項22】

ニッケル金属(Ni(0))とリン含有配位子との錯体を作製するための方法であって、

前記リン含有配位子を、ニッケル金属(Ni(0))と接触させることを含み、前記ニッケル金属(Ni(0))の少なくとも一部が、

ニッケル(II)含有組成物及びガスを流動床反応器に供給するステップであり、前記ガスが、前記組成物中で固体を流し、しっかりと支えているステップと、

前記ニッケル(II)含有組成物中のニッケルを還元して、それによって前記ニッケル含有組成物からニッケル金属(Ni(0))を生成させるステップとを含み、

前記流動床反応器中の前記ガスが水蒸気を含み、

前記組成物が、塩基性炭酸ニッケル、炭酸ニッケル、重炭酸ニッケル、シュウ酸ニッケル、ギ酸ニッケル、スクアリン酸ニッケル及び水酸化ニッケルからなる群から選択されるニッケル(II)含有物質を含む、

方法によって製造される

上記方法。

【請求項23】

前記ガスが、原位置で発生される水蒸気を含む、請求項22に記載の方法。

【請求項24】

前記ガスが、前記反応器中に外部源から仕込まれた追加の水蒸気を含む、請求項22又は23に記載の方法。

【請求項25】

前記ガスが、自由に流れるニッケル金属(Ni(0))を生成する十分な水蒸気を含む、請求項22から24のいずれかに記載の方法。

【請求項26】

前記ガスが、0.1%から50容積パーセントの水蒸気を含む、請求項22から25のいずれかに記載の方法。

【請求項27】

前記ガスが、還元剤としての水素及び1から20容積パーセントの外部源から反応器中

に仕込まれた追加の水蒸気を含む、請求項 22 から 26 のいずれかに記載の方法。

【請求項 28】

ニッケル錯体を作製するための請求項 22 から 27 のいずれかに記載の方法であって、前記ニッケル錯体中のニッケル金属（Ni（0））の少なくとも一部が、ニッケル（II）を含む第一のニッケル（II）含有組成物から製造され、前記第一のニッケル（II）含有組成物が、

還元段階が後に続く焼成段階  
を含む 2 つの段階で前記ニッケル金属（Ni（0））に転化され、

前記焼成段階が、前記第一のニッケル（II）含有組成物を加熱し、それによってニッケル（II）を含む第二のニッケル（II）含有組成物を発生させることを含み、

前記還元段階が、前記第二のニッケル（II）含有組成物を還元して前記ニッケル金属（Ni（0））を生成することを含む

ニッケル錯体を作製するための上記方法。

【請求項 29】

前記第一のニッケル（II）含有組成物が、塩基性炭酸ニッケル、炭酸ニッケル、重炭酸ニッケル、シュウ酸ニッケル、ギ酸ニッケル、スクアリン酸ニッケル、水酸化ニッケル、酸化ニッケル及びそれらの組合せを含むニッケル（II）含有組成物を含む、請求項 28 に記載の方法。

【請求項 30】

前記第一のニッケル（II）含有組成物が、水に溶解したニッケル（II）イオンを、炭酸イオン、重炭酸イオン、又は炭酸イオンと重炭酸イオンの組合せと接触させることによって調製される、請求項 28 または 29 に記載の方法。

【請求項 31】

前記第二のニッケル（II）含有組成物が、水酸化ニッケル（II）、酸化ニッケル（II）及びそれらの組合せを含む、請求項 28 から 30 のいずれかに記載の方法。

【請求項 32】

前記第一のニッケル（II）含有組成物を加熱するステップが、炭素：ニッケルの原子比率 1 未満を有する第二のニッケル（II）含有組成物を生ずる、請求項 28 から 31 のいずれかに記載の方法。

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		
		International application No PCT/US2012/041107
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. B01J31/18 B01J37/18 C22B5/14 C22B23/02 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPO		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B01J C22B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  EPO-Internal, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 6 171 996 B1 (GARNER JAMES MICHAEL [US] ET AL) 9 January 2001 (2001-01-09) cited in the application the whole document -----	24-34
X	US 3 914 124 A (O'NEILL CHARLES EDWARD ET AL) 21 October 1975 (1975-10-21)	1-7, 9-11,13, 14, 16-18, 20-23
Y	column 2, lines 26-31 column 2, lines 54-67	8,24,25, 27-34
A	column 7, lines 57-65 column 8, lines 9-12 claims 1,6-9,30,33,36; examples I,VII -----	12,15, 19,26
		-/-
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See parent family annex.
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
21 January 2013	15/03/2013	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.O. 5618 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040 Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Goebel, Matthias	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/US2012/041107

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 3 903 120 A (SHOOK JR HOWARD E ET AL) 2 September 1975 (1975-09-02) column 1, lines 11-25 column 3, lines 10-27 -----	24,31,32
Y	"Nickel, Palladium and Platinum" In: Greenwood N N; Earnshaw A: "CHEMISTRY OF THE ELEMENTS (1ST EDITION)", 1 January 1984 (1984-01-01), PERGAMON PRESS, OXFORD (GB), XP002688978, ISBN: 0-08-022057-6 page Page 1355, the whole document -----	24
Y	US 3 672 873 A (HUGGINS DAVID ANTHONY ET AL) 27 June 1972 (1972-06-27) column 3, line 74 - column 4, line 18; claims 1,2,22,25; example V -----	12,13,19
Y	RICHARDSON Y ET AL: "In situ generation of Ni metal nanoparticles as catalyst for H <sub>2</sub> -rich syngas production from biomass gasification", APPLIED CATALYSIS A: GENERAL, ELSEVIER SCIENCE, AMSTERDAM, NL, vol. 382, no. 2, 1 June 2010 (2010-06-01), pages 220-230, XP027095644, ISSN: 0926-860X, DOI: 10.1016/j.apcata.2010.04.047 [retrieved on 2010-06-01] abstract -----	24
Y	EP 0 985 448 A1 (ENGELHARD CORP [US]) 15 March 2000 (2000-03-15) A paragraph [0005]; claim 8; examples 2,3; table 1 -----	8,12,13, 19,30-34 2,4-7,11
Y	Lothar Formanek et al.: "Iron, 3. Direct Reduction Processes" In: "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 1 January 2000 (2000-01-01), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, XP002690668, vol. 19, pages 711-726, DOI: 10.1002/14356007.014_002, pages 719-722 -----	1,15,24, 26
A	----- -/-	18,29

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/US2012/041107

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Keith Lascelles: "Nickel Compounds" In: "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 15 October 2005 (2005-10-15), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, XP002690669, vol. 24, pages 117-131, DOI: 10.1002/14356007.a17_235.pub2, pages 117-118 pages 120-122 ----- Derek g. e. kerfoot: "Nickel" In: "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 15 June 2000 (2000-06-15), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, DE, XP002690670, pages 37-101, section 4.4.2; pages 56-57; figure 7 ----- NICHOLAS J. TAYLOR: "Synthesis and crystal structure of the novel cyclometalophosphine complex Re4C12(CO)15{MePP(Me)PMe}", JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, CHEMICAL COMMUNICATIONS, no. 8, 1 January 1985 (1985-01-01), page 476, XP055049285, ISSN: 0022-4936, DOI: 10.1039/c39850000476 see single-cross footnote; page 476	1,15,24, 26,31,32 1,15,24, 26 24
T	WO 2012/170297 A2 (INVISTA TECH SRL [CH]; FRAGA-DUBREUIL JOAN [GB]; MEDHEKAR VINAY [US];) 13 December 2012 (2012-12-13) the whole document -----	1-34
T	WO 2012/170300 A2 (INVISTA TECH SRL [CH]; FRAGA-DUBREUIL JOAN [GB]; MEDHEKAR VINAY [US];) 13 December 2012 (2012-12-13) the whole document -----	1-34

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No  
PCT/US2012/041107

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 6171996	B1	09-01-2001	DE	69829562 D1		04-05-2005
			DE	69829562 T2		16-02-2006
			EP	1000022 A1		17-05-2000
			MY	124170 A		30-06-2006
			TW	1285194 B		11-08-2007
			US	6127567 A		03-10-2000
			US	6171996 B1		09-01-2001
			WO	9906358 A1		11-02-1999
			ZA	9806376 A		17-01-2000
<hr/>						
US 3914124	A	21-10-1975	AU	477280 B2		21-10-1976
			AU	6726274 A		02-10-1975
			BE	813400 A1		08-10-1974
			CA	988306 A1		04-05-1976
			FR	2224548 A1		31-10-1974
			GB	1458903 A		15-12-1976
			JP	50011922 A		06-02-1975
			JP	55009932 B		13-03-1980
			PH	11225 A		28-10-1977
			US	3914124 A		21-10-1975
<hr/>						
US 3903120	A	02-09-1975	CA	1022931 A1		20-12-1977
			DE	2429091 A1		23-01-1975
			FR	2234307 A1		17-01-1975
			GB	1454865 A		03-11-1976
			IT	1015165 B		10-05-1977
			NL	7408156 A		23-12-1974
			US	3903120 A		02-09-1975
<hr/>						
US 3672873	A	27-06-1972	BE	747771 A1		21-09-1970
			CA	879003 A		24-08-1971
			DE	2009905 A1		30-12-1971
			FI	51934 B		31-01-1977
			FR	2039867 A5		15-01-1971
			GB	1286590 A		23-08-1972
			JP	49041011 B		06-11-1974
			NL	7004073 A		30-09-1970
			NO	130467 B		09-09-1974
			SE	360640 B		01-10-1973
			US	3672873 A		27-06-1972
<hr/>						
EP 0985448	A1	15-03-2000	AT	279980 T		15-11-2004
			AU	5534799 A		21-03-2000
			DE	69921347 D1		25-11-2004
			DE	69921347 T2		03-11-2005
			EP	0985448 A1		15-03-2000
			EP	1117481 A1		25-07-2001
			ES	2232164 T3		16-05-2005
			JP	4473450 B2		02-06-2010
			JP	2002523230 A		30-07-2002
			US	6524994 B1		25-02-2003
			WO	0012210 A1		09-03-2000
<hr/>						
WO 2012170297	A2	13-12-2012	WO	2012170297 A2		13-12-2012
			WO	2012170300 A2		13-12-2012
<hr/>						
WO 2012170300	A2	13-12-2012	WO	2012170297 A2		13-12-2012
			WO	2012170300 A2		13-12-2012

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No  
PCT/US2012/041107

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
-----			

---

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,R,S,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RW,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA

(72)発明者 メデカー, ヴィネイ

アメリカ合衆国 77713 テキサス州, ピューモント, ノース メジャー ドライブ 437  
5, アパートメント 224

(72)発明者 オスターマイアー, ジョン ジェイ.

アメリカ合衆国 77630-2144 テキサス州, オレンジ, カントリー クラブ ドライブ  
2807

(72)発明者 クイン,マイケル,シー.ザ サード

アメリカ合衆国 77345 テキサス州, キングウッド, ティール アーバー レーン 180  
3

(72)発明者 スラテン, コリン エス.

アメリカ合衆国 77632 テキサス州, オレンジ, ベント ウォーター ドライブ 6317  
F ターム(参考) 4G169 AA06 BA21B BA27A BA27B BC68A BC68B BE29A BE29B CB70 CB76  
DA02  
4K001 AA19 BA05 DB19 GA09 HA09