

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 805 305**

51 Int. Cl.:

B01J 23/89 (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01)
B01J 37/03 (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01)
C07C 67/39 (2006.01)
C07C 69/54 (2006.01)
B01J 23/755 (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.10.2008** **E 12171514 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.06.2020** **EP 2500093**

54 Título: **Uso de un material de partículas compuestas soportadas, procedimiento de producción de dicho material y procedimiento para producir compuestos usando material de partículas compuestas soportadas como catalizador para síntesis química**

30 Prioridad:

26.10.2007 JP 2007279397

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

11.02.2021

73 Titular/es:

ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA (100.0%)
1-1-2 Yurakucho, Chiyoda-ku
Tokyo 100-0006, JP

72 Inventor/es:

SUZUKI, KEN y
YAMAGUCHI, TATSUO

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 805 305 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Uso de un material de partículas compuestas soportadas, procedimiento de producción de dicho material y procedimiento para producir compuestos usando material de partículas compuestas soportadas como catalizador para síntesis química

Campo técnico

La presente invención se refiere al uso de un material de partículas compuestas soportadas en el que la partícula compuesta formada de un níquel oxidado y X (en el que X representa al menos un tipo de elementos seleccionados del grupo que consiste en paladio, platino, rutenio, oro y plata) se soporta sobre un soporte, como catalizador en una reacción para formar ésteres de ácido carboxílico a partir de aldehídos y alcoholes. La presente invención también se refiere a un procedimiento para producir dicho material de partículas compuestas soportadas, y a un procedimiento para producir ésteres de ácido carboxílico usando el material de partículas compuestas soportadas como catalizador para síntesis química.

Antecedentes de la técnica

El níquel o los compuestos de níquel se usan ampliamente como catalizadores para síntesis química tal como en reacciones de oxidación, reacciones de reducción, reacciones de hidrogenación o similares. Los ejemplos convencionales del uso de níquel o compuestos de níquel en reacciones de oxidación pueden incluir: (1) una reacción de oxidación de alcoholes en la que se usa peróxido de níquel (NiO_2) como agente oxidante estequiométrico (documento no de patente 1), (2) una reacción de oxidación aerobia de alcoholes usando hidrotalcita de Ni-Al como catalizador (documento no de patente 2), (3) una reacción de oxidación aerobia de alcoholes usando hidrotalcita de Mg-Al que contiene Ni(II) como catalizador (documento no de patente 3) y (4) una reacción de oxidación aerobia de alcoholes usando nanopartículas de peróxido de níquel (NiO_2) como catalizador (documento no de patente 4).

Tal como se describe en (1) anterior, el peróxido de níquel altamente oxidado tiene un mayor nivel de poder oxidante que el óxido de níquel, y se sabe desde hace mucho que puede oxidar diversos alcoholes de manera estequiométrica. Este tipo de peróxido de níquel no se ha obtenido en forma pura o en forma de un anhídrido, existen muchos aspectos de su estructura que siguen siendo poco claros, y también se dice que es un óxido de níquel que ha adsorbido oxígeno. Sin embargo, dado que el peróxido de níquel es extremadamente útil como agente oxidante estequiométrico, si fuera posible generar de manera catalítica especies activas de oxidación activa usando oxígeno molecular como el agente oxidante, podría aplicarse a la oxidación aerobia de numerosos sustratos orgánicos.

En los últimos años se han realizado reacciones catalíticas de oxidación aerobia de alcoholes como resultado de diversas modificaciones y mejoras de los catalizadores a base de níquel. Los catalizadores a base de hidrotalcita de níquel descritos en (2) y (3) anteriores realizan una activación altamente eficiente de oxígeno molecular combinando Ni con elementos de metal distintos (tales como Al o Mg), logrando de ese modo una oxidación aerobia con un catalizador heterogéneo de níquel. En estos catalizadores, el Ni funciona como sitio de activación de oxígeno como resultado de la combinación de Ni con un elemento de metal distinto, y se piensa que da como resultado la formación de especies peroxidadas que sirven como especies reactivas sobre el Ni. Además, en el método descrito en (4) anterior que usa peróxido de níquel, se ha notificado que la reacción tiene lugar de manera catalítica como resultado de la formación de óxido de níquel en las nanopartículas.

En la industria química, el uso de níquel y compuestos de níquel no se limita a reacciones de oxidación de alcoholes, sino que también ha demostrado ser altamente eficaz en diversas reacciones tales como diversas reacciones de oxidación, reacciones de reducción y reacciones de hidrogenación, así como en catalizadores para la purificación de gas de escape de automóviles y en fotocatalizadores.

El documento US 2003/060655 da a conocer un material de partículas compuestas soportadas que comprende una partícula compuesta formada de níquel oxidado y oro y Ti-sílice sobre la que se soporta la partícula compuesta. El material de partículas compuestas soportadas se prepara mediante un procedimiento que comprende una primera etapa de obtener una mezcla a una temperatura de 70°C mezclando una suspensión acuosa ácida que contiene un portador de titanio-sílice, NaOH, acetato de níquel y ácido cloroáurico, y una segunda etapa de someter al tratamiento térmico el precursor contenido en la mezcla a 400°C.

Documento no de patente 1: J. Org. Chem., 27 (1962) 1597

Documento no de patente 2: Angew. Chem. Int. Ed., 40 (2001) 763

Documento no de patente 3: J. Mol. Catal., A236 (2005) 206

Documento no de patente 4: Appl. Catal., A282 (2005) 25

Divulgación de la invención

Problemas que van a resolverse mediante la invención

Sin embargo, los métodos conocidos descritos anteriormente no tienen necesariamente una selectividad del producto objetivo ni una actividad del catalizador adecuadas, y es poco probable que se consideren como métodos industrialmente ventajosos. Además, teniendo en cuenta el objetivo de realizar una reducción en la cantidad de componente activo usado y una alta reactividad, el níquel y los compuestos de níquel usados como catalizadores se usan generalmente dispersándolos y soportándolos sobre un soporte con el fin de aumentar el área superficial específica y potencia la eficiencia de uso durante el uso como componentes de catalizador. Aunque los soportes sobre los que se soportan el níquel o los compuestos de níquel son de diversos tipos dependiendo de las características de la reacción y de la aplicación, estos soportes presentan problemas tales como que no siempre pueden obtener una actividad de la reacción satisfactoria o que los componentes activos del catalizador son susceptibles de desprenderse del soporte dependiendo de la distribución de los componentes del catalizador dentro del soporte.

Los presentes inventores llevaron a cabo estudios extensivos sobre el material de partículas compuestas soportadas de la presente solicitud, en el que partículas compuestas que comprenden níquel oxidado y X (en el que X representa al menos uno de elementos seleccionados del grupo que consiste en paladio, platino, rutenio, oro y plata) se soportan sobre un soporte, basándose en la premisa de la aplicación práctica del mismo en un procedimiento industrial. Como resultado, en el caso de su uso como catalizador para síntesis química, dado que un material de partículas compuestas soportadas en el que las partículas compuestas se soportan de manera uniforme sobre el interior de un soporte inhibe la difusión de los materiales de partida de reacción y de los productos de reacción debido a la resistencia de los poros en el interior del soporte, las partículas compuestas soportadas en el interior de un soporte no se usan de manera eficaz, y se ha demostrado claramente que tal material de partículas compuestas soportadas previene la obtención de catalizadores que no son necesariamente satisfactorios desde el punto de vista de la actividad de la reacción. Además, se determinó que las partículas compuestas soportadas sobre la superficie exterior de las partículas del soporte presentaban problemas tales como una pérdida de actividad debido al enmascaramiento de los sitios activos debido a la adsorción de subproductos de reacción y la acumulación de sustancias tóxicas dependiendo del tipo de reacción o del tipo de aparato de reacción y similares, y una pérdida de la actividad del catalizador debido a partículas compuestas que se desprenden del soporte debido al desgaste provocado por colisiones entre las partículas del soporte y entre las partículas del soporte y las paredes del reactor, y similares.

En vista de lo anterior, un objeto de la presente invención es proporcionar un material de partículas compuestas soportadas para su uso como catalizador en una reacción para formar ésteres de ácido carboxílico a partir de aldehídos y alcoholes, material compuesto soportado que mantiene una alta reactividad durante un periodo de tiempo prolongado soportando de manera estable las partículas compuestas formadas de níquel oxidado y X (en el que X representa al menos uno de elementos seleccionados del grupo que consiste en paladio, platino, rutenio, oro y plata) sobre un soporte, un procedimiento para producir el material de partículas compuestas soportadas, y un procedimiento para producir compuestos usando el material de partículas compuestas soportadas como catalizador para síntesis química.

Medios para resolver los problemas

Como resultado de llevar a cabo estudios extensivos sobre los problemas mencionados anteriormente, los presentes inventores descubrieron que, en un material de partículas compuestas soportadas que comprende partículas compuestas formadas de níquel oxidado y X (en el que X representa al menos uno de elementos seleccionados del grupo que consiste en níquel, paladio, platino, rutenio, oro, plata y cobre) y un soporte sobre el que se soportan las partículas compuestas, controlando la distribución de las partículas compuestas dentro del soporte y formando una capa soportada en la que se ubican las partículas compuestas dentro de un intervalo específico, pueden resolverse los problemas mencionados anteriormente, lo que conduce de ese modo a la consecución de la presente invención.

Concretamente, la presente invención es tal como se describe a continuación:

[1] Uso de un material de partículas compuestas soportadas que comprende:

una partícula compuesta formada de un níquel oxidado y X, en el que X representa al menos uno de elementos seleccionados del grupo que consiste en paladio, platino, rutenio, oro y plata; y

un soporte sobre el que se soporta la partícula compuesta,

en el que el material de partículas compuestas soportadas comprende una capa soportada en la que se ubica la partícula compuesta, en el que dicha capa soportada es una región en el soporte en la que se concentran las partículas compuestas, y

en el que la capa soportada en la que se ubica la partícula compuesta está presente en una región que se extiende desde la superficie exterior del material de partículas compuestas soportadas en la dirección de una profundidad del 40% del diámetro equivalente del material de partículas compuestas soportadas, en el que el diámetro equivalente representa el diámetro de partículas esféricas, o en el caso de partículas con forma irregular, el diámetro de una esfera que tiene un volumen igual que las partículas o que tiene un área superficial igual al área superficial de las partículas y en el que el diámetro equivalente se mide midiendo el diámetro de partícula medio basado en volumen usando un aparato de medición de la distribución del tamaño de partícula mediante dispersión/difracción láser y usando el valor resultante como el diámetro equivalente o el diámetro de partícula promedio en número tal como se mide con un microscopio electrónico de barrido (SEM),

como catalizador en una reacción para formar ésteres de ácido carboxílico a partir de aldehídos y alcoholes.

[2] El uso del material de partículas compuestas soportadas según el punto 1, en el que el diámetro equivalente del material de partículas compuestas soportadas supera 200 μm , y la capa soportada en la que se ubica la partícula compuesta está presente en una región que se extiende en la dirección de una profundidad de 80 μm desde la superficie exterior del material de partículas compuestas soportadas.

[3] El uso del material de partículas compuestas soportadas según el punto 1, en el que el diámetro equivalente del material de partículas compuestas soportadas es de 200 μm o menos, y la capa soportada en la que se ubica la partícula compuesta está presente en una región que se extiende desde la superficie exterior del material de partículas compuestas soportadas en la dirección de una profundidad del 30% del diámetro equivalente del material de partículas compuestas soportadas.

[4] El uso del material de partículas compuestas soportadas según uno cualquiera de los puntos 1 a 3, que comprende una capa exterior sustancialmente libre de la partícula compuesta sobre el exterior de la capa soportada en la que se ubica la partícula compuesta.

[5] El uso del material de partículas compuestas soportadas según el punto 4, en el que la capa exterior está formada a un grosor de 0,01 a 15 μm desde la superficie exterior del soporte.

[6] El uso del material de partículas compuestas soportadas según uno cualquiera de los puntos 1 a 5, en el que la partícula compuesta tiene un diámetro de partícula medio de desde 2 hasta 10 nm.

[7] El uso del material de partículas compuestas soportadas según uno cualquiera de los puntos 1 a 6, en el que la razón composicional de níquel y X en la partícula compuesta, en cuanto a la razón atómica de Ni/X, es de desde 0,1 hasta 10.

[8] El uso del material de partículas compuestas soportadas según uno cualquiera de los puntos 1 a 7, en el que la partícula compuesta tiene un núcleo formado de X y el núcleo está recubierto con níquel oxidado.

[9] El uso del material de partículas compuestas soportadas según uno cualquiera de los puntos 1 a 8, en el que el soporte está formado de una composición a base de sílice que contiene aluminio que contiene sílice y alúmina.

[10] Un procedimiento para producir el material de partículas compuestas soportadas según el punto 1 usado como catalizador en una reacción para formar ésteres de ácido carboxílico a partir de aldehídos y alcoholes, comprendiendo dicho procedimiento:

una primera etapa de obtener una mezcla a una temperatura de al menos 60°C mezclando una suspensión acuosa que contiene un soporte sobre el que se soporta un óxido de al menos uno de metales básicos seleccionados del grupo que consiste en metales alcalinos, metales alcalinotérreos y metales de tierras raras, y una disolución acuosa ácida de una sal de metal soluble que contiene níquel y el X; y

una segunda etapa de someter al tratamiento térmico un precursor contenido en la mezcla, en el que el tratamiento térmico se lleva a cabo en una atmósfera de aire, una atmósfera oxidante o una atmósfera de gas inerte.

[11] El procedimiento para producir el material de partículas compuestas soportadas según el punto 10, en el que la suspensión acuosa comprende además una sal de al menos uno de metales básicos seleccionados del grupo que consiste en metales alcalinos, metales alcalinotérreos y metales de tierras raras.

[12] El procedimiento para producir el material de partículas compuestas soportadas según el punto 10 u 11, en el que la suspensión acuosa comprende además una sal de aluminio soluble.

[13] Un procedimiento para producir éster de ácido carboxílico que comprende: hacer reaccionar un aldehído y

un alcohol en presencia de oxígeno usando el material de partículas compuestas soportadas según uno cualquiera de los puntos 1 a 9 como catalizador.

5 [14] El procedimiento para producir éster de ácido carboxílico según el punto 13, en el que el aldehído se selecciona de acroleína, metacroleína o una mezcla de las mismas.

[15] El procedimiento para producir éster de ácido carboxílico según el punto 13 ó 14, en el que el alcohol es metanol.

10 Efectos ventajosos de la invención

El material de partículas compuestas soportadas para el uso según la presente invención (a continuación en el presente documento "la presente realización") puede mantener una alta reactividad a lo largo de un periodo de tiempo prolongado usando de manera eficaz las partículas compuestas al soportar de manera estable las partículas compuestas formadas de níquel oxidado y X (en el que X representa al menos uno de elementos seleccionados del grupo que consiste en paladio, platino, rutenio, oro y plata) sobre un soporte.

Breve descripción de los dibujos

20 La figura 1 muestra los resultados del análisis de rayos X usando una microsonda de rayos X de una sección transversal de la partícula del material de partículas compuestas soportadas del ejemplo 1;

la figura 2 muestra los resultados del análisis de rayos X usando una microsonda de rayos X de una sección transversal de la partícula del material de partículas compuestas soportadas del ejemplo 2;

25 la figura 3 muestra los resultados del análisis de rayos X usando una microsonda de rayos X de una sección transversal de la partícula del material de partículas compuestas soportadas del ejemplo comparativo 1; y

30 la figura 4 muestra los resultados del análisis de rayos X usando una microsonda de rayos X de una sección transversal de la partícula del material de partículas compuestas soportadas del ejemplo comparativo 2.

[Material de partículas compuestas soportadas]

35 El material de partículas compuestas soportadas según la presente realización comprende partículas compuestas formadas de un níquel oxidado y X (en el que X representa al menos uno de elementos seleccionados del grupo que consiste en paladio, platino, rutenio, oro y plata) y un soporte sobre el que se soportan las partículas compuestas, y tiene una capa soportada en la que se ubica la partícula compuesta.

40 El término "capa soportada en la que se ubican las partículas compuestas" usado en el presente documento se refiere a una región en el soporte en la que se concentran las partículas compuestas. En el material de partículas compuestas soportadas según la presente realización, dado que las partículas compuestas no se soportan al azar en el soporte, sino que se soportan de manera selectiva en una región fija, esta región se denomina de manera genérica "capa soportada en la que se ubican las partículas compuestas". En el material de partículas compuestas soportadas, dado que una región es una "capa soportada en la que se ubican las partículas compuestas" siempre que las partículas compuestas se concentren en una región fija en comparación con otras partes, puede determinarse qué región es una "capa soportada en la que se ubican las partículas compuestas" mediante un análisis por microsonda de rayos X que se describirá más adelante o a partir de imágenes reflejadas por electrones secundarios obtenidas con un microscopio electrónico de barrido de alta resolución. La capa soportada en la que se ubican las partículas compuestas está presente en una región que se extiende desde la superficie del material de partículas compuestas soportadas hasta el 40% del diámetro equivalente del material de partículas compuestas soportadas. Si la capa soportada en la que se ubican las partículas compuestas está presente en esta región, se reducen los efectos de las velocidades de difusión de los reactantes dentro del soporte, lo que tiende a mejorar la actividad de la reacción.

55 El material de partículas compuestas soportadas según la presente realización puede tener diversos tamaños y diversas formas, de modo que el grosor sustancial del diámetro de partícula esté en el orden de μm a cm . Los ejemplos específicos de la forma del material de partículas compuestas soportadas pueden incluir diversas formas tales como esferas, óvalos, cilindros, comprimidos, cilindros huecos, placas, varillas, láminas, panales o similares. La forma del material de partículas compuestas soportadas puede cambiarse de manera adecuada según la forma de reacción, y en una reacción de lecho fijo, por ejemplo, se seleccionan cilindros huecos o partículas con forma de panal debido a su pérdida de presión baja, mientras que normalmente se seleccionan partículas esféricas en condiciones de suspensión en una suspensión de fase líquida.

65 El término "diámetro equivalente" usado en el presente documento se refiere al diámetro de partículas esféricas, o en el caso de partículas con forma irregular, al diámetro de una esfera que tiene un volumen igual que las partículas o que tiene un área superficial igual al área superficial de las partículas. El diámetro equivalente se mide midiendo el

diámetro de partícula medio (basado en volumen) usando un aparato de medición de la distribución del tamaño de partícula mediante dispersión/difracción láser y usando el valor resultante como el diámetro equivalente. Alternativamente, también puede usarse el diámetro de partícula promedio en número tal como se mide con un microscopio electrónico de barrido (SEM) para representar el diámetro equivalente.

El grosor de la capa soportada en la que se ubican las partículas compuestas se selecciona en un intervalo óptimo según el grosor del soporte, el diámetro de partícula, el tipo de reacción y la forma de reacción. Además, dado que el “diámetro equivalente del material de partículas compuestas soportadas” es habitualmente el mismo que el “diámetro equivalente del soporte”, el “diámetro equivalente del material de partículas compuestas soportadas” puede determinarse a partir del diámetro equivalente del soporte.

Por ejemplo, en el caso de usar un soporte de un tamaño de modo que el grosor del soporte supere 200 μm (por ejemplo, varios mm o más), el material de partículas compuestas soportadas se usa generalmente en una reacción en fase líquida que tiene una velocidad de reacción comparativamente lenta o en una reacción en fase vapor. Por tanto, proporcionando una región en la que el componente activo en la forma de partículas compuestas se extienda desde la superficie del material de partículas compuestas soportadas en la dirección de una profundidad del 40% del diámetro equivalente del material de partículas compuestas soportadas, y una capa en la que las partículas compuestas se soportan hasta 80 μm desde la superficie exterior del material de partículas compuestas soportadas pero no se soportan en el interior del material de partículas compuestas soportadas, puede obtenerse un material de partículas compuestas soportadas que es resistente a los efectos de las velocidades de difusión de los reactantes. Como resultado, las partículas compuestas pueden usarse de manera eficaz.

Por otro lado, en el caso de que el grosor del soporte sea de 200 μm o menos, las partículas compuestas se soportan preferiblemente en una región que se extiende desde la superficie del material de partículas compuestas soportadas hasta el 30% del diámetro equivalente del material de partículas compuestas soportadas. En el caso de usarse en una reacción en fase líquida en particular, el soporte se diseñó de manera convencional para tener un diámetro de partícula pequeño en línea con la reacción debido a los efectos de la velocidad de reacción y las velocidades de difusión intraporos de los reactantes dentro del soporte. En la presente realización, puede obtenerse un material de partículas compuestas soportadas altamente activo sin reducir el diámetro de partícula del soporte reduciendo el grosor de la capa soportada en la que se ubican las partículas compuestas. Concretamente, según la presente realización, se vuelve más fácil separar el catalizador por sedimentación, dando como resultado de ese modo la ventaja de permitir que la separación se lleve a cabo usando un separador de volumen pequeño. Sin embargo, si el volumen de la porción de partículas compuestas en el material de partículas compuestas soportadas que no se soportan se vuelve excesivamente grande, aumenta el volumen no requerido por la reacción por recipiente, dando como resultado de ese modo un desperdicio. Por tanto, es preferible ajustar el diámetro de partícula del soporte, el grosor requerido de la capa soportada en la que se ubican las partículas compuestas y el grosor de la capa en la que no se soportan las partículas compuestas según la forma de reacción.

El material de partículas compuestas soportadas también puede tener una capa exterior sustancialmente libre de partículas compuestas sobre el exterior de la capa soportada en la que se ubican las partículas compuestas. La capa exterior se forma preferiblemente a un grosor de 0,01 a 15 μm desde la superficie exterior del soporte. Como resultado de proporcionar la capa exterior dentro de este intervalo, el material de partículas compuestas soportadas puede usarse como catalizador fuertemente resistente al envenenamiento del catalizador que inhibe la pérdida de partículas compuestas debido a la abrasión en reacciones que usan reactores tales como un lecho fluidizado, columna de burbujeo, reactor de agitación u otro reactor para el que existe el riesgo de fricción de las partículas de catalizador, y en reacciones en las que existe la acumulación de venenos catalíticos. Además, dado que puede controlarse que la capa exterior sea extremadamente delgada, pueden suprimirse grandes disminuciones en la actividad.

El grosor de la capa exterior sustancialmente libre de partículas compuestas se selecciona en un intervalo óptimo según las características de la reacción, las propiedades físicas del soporte, la carga de partículas compuestas y similares, y es preferiblemente de desde 0,01 hasta 15 μm , más preferiblemente desde 0,1 hasta 10 μm , e incluso más preferiblemente desde 0,2 hasta 5 μm . Si el grosor de la capa exterior (capa que no soporta partículas compuestas) supera 15 μm , aunque no hay cambio en el efecto de mejorar la vida útil del catalizador cuando se usan las partículas compuestas como catalizador, esto conduce a una disminución en la actividad del catalizador. Si el grosor de la capa exterior es de menos de 0,01 μm , la susceptibilidad a la pérdida de partículas de catalizador debido a la abrasión tiende a aumentar.

En la presente realización, el término “sustancialmente libre de partículas compuestas” usado en el presente documento se refiere a la ausencia sustancial de un pico que indica la distribución de níquel oxidado y X (en el que X representa al menos uno de elementos seleccionados del grupo que consiste en paladio, platino, rutenio, oro y plata) que tiene una intensidad relativa del 10% o más en un análisis por microsonda de rayos X que se describirá más adelante o en imágenes reflejadas por electrones secundarios obtenidas con un microscopio electrónico de barrido de alta resolución.

Las partículas compuestas de la presente realización son partículas formadas de un níquel oxidado y X (en el que X representa al menos uno de elementos seleccionados del grupo que consiste en paladio, platino, rutenio, oro y plata).

- 5 Los ejemplos preferibles del níquel oxidado pueden incluir óxidos de níquel formados mediante la unión de níquel y oxígeno (tal como Ni_2O , NiO , NiO_2 , Ni_3O_4 o Ni_2O_3), y óxidos compuestos que contienen níquel tales como compuestos de óxido de níquel formados mediante la unión de níquel y X y/o uno o más tipos de otros elementos de metal y oxígeno, o una disolución de sólidos o una mezcla de los mismos.
- 10 El término "óxido de níquel" usado en el presente documento se refiere a un compuesto que contiene níquel y oxígeno. Los óxidos de níquel pueden incluir Ni_2O , NiO , NiO_2 , Ni_3O_4 o Ni_2O_3 ejemplificados anteriormente o hidratos de los mismos, hidroperóxidos de níquel que contienen un grupo OOH, peróxidos de níquel que contienen un grupo O_2 y mezclas de los mismos.
- 15 Además, el término "óxido compuesto" usado en el presente documento se refiere a un óxido que contiene dos o más tipos de metales. El término "óxido compuesto" usado en el presente documento se refiere a un óxido en el que dos o más tipos de óxidos de metal forman un compuesto, y aunque incluye múltiples óxidos que no contienen un ion de un oxoácido como unidad estructural (tal como óxidos de pervoskita y óxidos espinela de níquel), se refiere a que tiene un contexto más amplio que múltiples óxidos, e incluye todos los óxidos en los que se combinan dos o
- 20 más tipos de metales. Los óxidos en los que dos o más tipos de óxidos de metal forman una disolución de sólidos también se encuentran dentro del alcance de los óxidos compuestos.

- 25 Los presentes inventores descubrieron que, en el caso de usar el material de partículas compuestas soportadas según la presente realización como catalizador para la síntesis de ésteres de ácido carboxílico, combinando óxido de níquel con X, puede sacarse a la luz la capacidad catalítica inherente de los óxidos de níquel que tienen actividad de esterificación oxidativa y puede demostrarse un nivel de rendimiento del catalizador notablemente alto, a diferencia de lo que ocurre con un catalizador formado de cada componente solo. Se piensa que esto es un efecto único demostrado como resultado de combinar un compuesto de níquel y X, que es el resultado de una acción catalítica novedosa completamente diferente de la demostrada por cada componente solo debido a un efecto
- 30 funcional dual entre ambos componentes de metales o a la formación de una nueva especie activa. Basándose en este concepto novedoso, en el caso de soportar níquel oxidado y X sobre un soporte en un estado altamente dispersado, pudo lograrse un asombroso rendimiento del catalizador que no pudo obtenerse con catalizadores convencionales.
- 35 Por ejemplo, si se selecciona oro para X y se soportan óxido de níquel y oro sobre un soporte en un estado altamente dispersado, aparece un rendimiento del catalizador notablemente alto. Se observó que este catalizador demostraba un alto grado de selectividad para éster de ácido carboxílico y una mejora considerable en la actividad a una razón compuesta específica de Ni/Au en comparación con soportar respectivamente óxido de níquel u oro solos sobre un soporte. El catalizador también demuestra una alta actividad catalítica por átomo de metal en comparación
- 40 con partículas del soporte formadas de cada componente solo, y la ocurrencia del rendimiento del catalizador como resultado de su combinación depende en gran medida de la composición soportada de níquel y oro. Se presume que esto es debido a la presencia de una razón óptima para la formación de un estado de oxidación del níquel que es óptimo para la reacción. De esta manera, se demuestran los efectos de combinación altamente prominentes, que no pueden predecirse a partir de la simple adición combinada de cada componente solo, como resultado de dispersar
- 45 dos componentes que comprenden el óxido de níquel y oro y soportarlos sobre un soporte.

- El material de partículas compuestas soportadas en el que se selecciona oro para X tiene el níquel oxidado y oro soportados sobre un soporte en un estado altamente dispersado, y se ha observado que ambos componentes se combinan a nivel nanométrico. Basándose en los resultados de observaciones por microscopio electrónico de
- 50 transmisión/microscopio electrónico de transmisión y barrido (TEM/STEM), se dispersan de manera uniforme nanopartículas casi esféricas que miden de 2 a 3 nm y se soportan sobre un soporte. Según un análisis elemental de las nanopartículas mediante espectrometría de rayos X de dispersión de energía (EDS), se observó que todas las partículas contenían níquel y oro, y se observó que el níquel recubría la superficie de las nanopartículas de oro. Además, también se observó que un componente de níquel solo estaba soportado sobre el soporte además de las
- 55 nanopartículas que contienen níquel y oro.

- Según los resultados de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y difracción de rayos X de polvo (XRD), aunque el oro está presente en forma de un metal cristalino, se presume que el níquel está presente en forma de un
- 60 óxido amorfo que tiene una bivalencia.

- Basándose en espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis), se determinó que un pico de absorción de plasmón superficial (a aproximadamente 530 nm) procedente de nanopartículas de oro observado en nanopartículas de oro de una única especie de metal desaparecía cuando se combinaban óxido de níquel y oro. El fenómeno, que implica la desaparición de este pico de absorción de plasmón superficial, no se observó en catalizadores formados de
- 65 combinaciones de oro y especies de óxido de metal distintas de óxido de níquel que no se observa que tienen un efecto sobre la reacción (incluyendo óxidos de metal tales como óxido de cromo, óxido de manganeso, óxido de

hierro, óxido de cobalto, óxido de cobre u óxido de zinc). Se piensa que la desaparición de este pico de absorción de plasmón superficial es el resultado de la formación de un estado electrónico mixto mediado por la superficie de contacto entre el níquel oxidado y el oro, o dicho de otro modo, el resultado de la hibridación de dos tipos de especies químicas metálicas.

5 La conversión en óxido de níquel altamente oxidado puede confirmarse mediante un cambio de color de un catalizador y espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis). Como resultado de la adición de oro a óxido de níquel, el óxido de níquel cambió de color de verde grisáceo a marrón, y el espectro de UV demostró absorbancia a lo largo de casi toda la región de luz visible. La forma del espectro de UV y el color del catalizador fueron similares a los de
10 óxido de níquel altamente oxidado (NiO_2) medido como muestra de referencia. Basándose en este hallazgo, se presume que el níquel se convierte en un óxido de níquel altamente oxidado mediante la adición de oro.

Basándose en los resultados anteriores, se cree que la estructura de las partículas compuestas en el caso de seleccionar oro para X es de tal manera que las partículas de oro sirven como el núcleo y la superficie del mismo
15 está recubierta con óxido de níquel altamente oxidado, sin ningún átomo de oro presente sobre la superficie de las partículas compuestas.

La composición soportada de níquel y X sobre un soporte se encuentra preferiblemente dentro de un intervalo de desde 0,20 hasta 0,99, más preferiblemente dentro de un intervalo de desde 0,30 hasta 0,90, e incluso más
20 preferiblemente dentro de un intervalo de desde 0,50 hasta 0,90, en cuanto a la razón atómica de $\text{Ni}/(\text{Ni} + \text{X})$. El término "razón atómica de $\text{Ni}/(\text{Ni} + \text{X})$ " usado en el presente documento se refiere a un razón del número de átomos de níquel soportados sobre el soporte con respecto al número total de átomos de níquel y X.

Las partículas compuestas se soportan preferiblemente sobre el soporte en un estado altamente dispersado. Las
25 partículas compuestas se soportan más preferiblemente dispersándose en forma de micropartículas o una película delgada, y el diámetro de partícula medio de las mismas es preferiblemente de desde 2 hasta 10 nm, más preferiblemente desde 2 hasta 8 nm, e incluso más preferiblemente desde 2 hasta 6 nm.

Si el diámetro de partícula medio de las partículas compuestas se encuentra dentro de los intervalos anteriores, se
30 forma una estructura de especies activas específica formada de níquel y X, y tiende a mejorar la actividad de la reacción. En este caso, el diámetro de partícula medio en la presente realización se refiere al diámetro de partícula promedio en número tal como se mide con un microscopio electrónico de transmisión (TEM). Más específicamente, en una imagen observada con un microscopio electrónico de transmisión, el área de contraste negro indica partículas compuestas, y el diámetro de partícula medio de las mismas puede calcularse midiendo el diámetro de
35 cada partícula para todas las partículas.

La composición de níquel y X en las partículas compuestas se encuentra preferiblemente dentro de un intervalo de desde 0,1 hasta 10, más preferiblemente dentro de un intervalo de desde 0,2 hasta 5,0 e incluso más
40 preferiblemente dentro de un intervalo de desde 0,3 hasta 3,0 en cuanto a la razón atómica de Ni/X . Si la razón atómica de Ni/X se encuentra dentro de los intervalos anteriores, se forman una estructura de especies reactivas específica formada de níquel y X y un estado oxidado de níquel óptimo para la reacción, y como resultado de lo mismo, la actividad y la selectividad tienden a ser mayores que un material de partículas compuestas soportadas formadas de níquel y X fuera de los intervalos anteriores.

Aunque no hay limitaciones particulares en la forma de las partículas compuestas siempre que ambos componentes
45 de níquel y X estén contenidos en las mismas, preferiblemente ambos componentes están presentes en las partículas, y las partículas están en una forma que tiene una estructura de fases, tal como una estructura de disolución de sólidos en la que las especies químicas ocupan al azar los sitios de cristal, una estructura de núcleo-carcasa en la que cada especie química está separada en forma de esferas concéntricas, una estructura de separación de fases anisotrópica en la que las fases están separadas de manera anisotrópica, o una estructura que
50 tiene afinidad por enlaces heteroatómicos en la que ambas especies químicas están presente adyacentes entre sí sobre la superficie de la partícula. Más preferiblemente, las partículas compuestas tienen una forma en la que tienen un núcleo formado de X y el níquel oxidado se recubre sobre la superficie de los núcleos. No hay limitaciones particulares en la forma de las partículas compuestas siempre que ambos componentes estén contenidos en las
55 mismas, y la forma puede ser esférica o hemisférica y similares.

Tal como se describió anteriormente, la microscopía electrónica de transmisión/microscopía electrónica de
transmisión y barrido (TEM/STEM), por ejemplo, es eficaz como técnica de análisis para observar la forma de las
60 partículas compuestas, y los análisis elementales dentro de las partículas y la extracción de imágenes de la distribución de elementos en las mismas son posibles irradiando las nanopartículas observadas mediante TEM/STEM con un haz de electrones. Las partículas compuestas de la presente realización contienen níquel y X en todas las partículas de las mismas, tal como se indicará en los ejemplos que se describirán más adelante, y se ha confirmado que tienen una forma en la que la superficie de X está recubierta con níquel. En el caso de tener una
65 forma de este tipo, la razón atómica de níquel y X varía según las ubicaciones de los puntos de análisis de la composición en las partículas, y el níquel se detecta en cantidades más grandes sobre los bordes de las partículas que en la parte central de las mismas. Por tanto, hay variaciones en la razón atómica de níquel y X dependiendo de

las ubicaciones de los puntos de análisis incluso entre partículas individuales, y el intervalo de las mismas se incluye en el intervalo de la razón atómica de Ni/X tal como se describió anteriormente.

- En el caso de haber seleccionado oro o plata para X, la espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis) es un medio eficaz de identificación de la estructura del mismo. En el caso de nanopartículas de oro o plata solo, el acoplamiento se produce entre el campo fotoeléctrico de la región visible-infrarrojo cercano y los electrones libres sobre la superficie del metal, dando lugar a la aparición de absorción de plasmón superficial. Por ejemplo, cuando un catalizador soportado con oro partículas se irradia con luz visible, se observa un espectro de absorción que se basa en resonancia de plasmón procedente de las partículas de oro a una longitud de onda de aproximadamente 530 nm.
- Sin embargo, en el material de partículas compuestas soportadas en el que el óxido de níquel y el oro se soportan según la presente realización, dado que la absorción de plasmón superficial de las mismas desaparece, puede considerarse que el oro no está presente sobre la superficie de las partículas compuestas de la presente realización.
- No hay limitaciones particulares en la forma sólida del níquel siempre que se obtenga la actividad prescrita, y está preferiblemente en una forma amorfa en la que no se observan picos de difracción en la difracción de rayos X. Como resultado de tener una forma de este tipo, en el caso de usarse como catalizador de una reacción de oxidación, se presume que la interacción con oxígeno aumenta, y dado que la superficie de contacto de la unión entre el níquel oxidado y X aumenta, tiende a obtenerse una actividad incluso mejor.
- En la presente realización, X es al menos uno de elementos seleccionados del grupo que consiste en paladio, platino, rutenio, oro y plata, y se selecciona más preferiblemente del grupo que consiste en paladio, rutenio, oro y plata.
- Aunque el estado químico de X puede ser un metal, un óxido, un hidróxido, un óxido compuesto que contiene X y níquel o uno o más tipos de otros elementos de metal, o una mezcla de los mismos, el estado químico de X es preferiblemente un metal o un óxido, y más preferiblemente un metal. Además, no hay limitaciones particulares en la forma sólida de X siempre que se obtenga la actividad prescrita, la forma puede ser o bien una forma cristalina o bien una forma amorfa.
- El término "otro elemento de metal" usado en el presente documento se refiere a un elemento constituyente de un soporte que se describirá más adelante, un tercer componente distinto de níquel oxidado y X contenido en el material de partículas compuestas soportadas, o un componente de metal tal como un metal alcalino, metal alcalinotérreo o metal de tierras raras.
- El material de partículas compuestas soportadas según la presente realización tiene níquel oxidado y X soportados sobre un soporte tal como se describió anteriormente, y demuestra efectos superiores como resultado de la formación de partículas compuestas formadas de níquel oxidado y X. Además, el término "partícula compuesta" usado en el presente documento se refiere a una partícula que contiene diferentes especies de metales binarios en una sola partícula. Los ejemplos de diferentes especies de metales binarios pueden incluir partículas de metales binarios en las que tanto el níquel como X son metales y partículas de metales que forman una aleación o un compuesto intermetálico de níquel y X, y en el caso de usar estas como catalizadores para síntesis química, la selectividad del producto objetivo y la actividad del catalizador tienden a ser más pequeñas que el material de partículas compuestas soportadas según la presente realización.
- El material de partículas compuestas soportadas según la presente realización contiene preferiblemente níquel oxidado solo sobre el soporte además de las partículas compuestas formadas de níquel oxidado y X. La presencia de níquel oxidado no combinado con X mejora adicionalmente la estabilidad estructural de las partículas soportadas e inhibe los aumentos del diámetro de poro provocados por reacciones prolongadas así como el crecimiento posterior de las partículas compuestas. Este efecto es particularmente notable en el caso de usar una composición a base de sílice que contiene aluminio que contiene sílice y alúmina para el soporte tal como se describirá más adelante.
- Lo siguiente proporciona una explicación del mecanismo que mejora la estabilidad estructural del material de partículas compuestas soportadas y que inhibe los aumentos del diámetro de poro provocados por reacciones prolongadas así como el crecimiento posterior de las partículas compuestas, teniendo níquel oxidado solo presente sobre un soporte.
- Tal como se describirá más adelante, en una reacción de síntesis de un éster de ácido carboxílico, al añadir un compuesto de un metal alcalino o metal alcalinotérreo al sistema de reacción para mantener un pH del sistema de reacción a de 6 a 9, y más preferiblemente a condiciones neutras (por ejemplo, pH de 6,5 a 7,5), concretamente lo más cerca posible a pH 7, es posible inhibir la producción de acetales y otros subproductos provocada por sustancias ácidas ejemplificadas por ácido metacrílico o ácido acrílico que son subproductos únicos de reacciones de producción de ésteres de ácido carboxílico.
- Según algunos estudios realizados por los presentes inventores, en el caso de llevar a cabo una reacción prolongada según el procedimiento de reacción descrito anteriormente usando un material de partículas de oro

soportadas en el que las partículas de oro de un solo componente se soportan sobre un soporte formado de una composición a base de sílice que contiene aluminio que contiene sílice y alúmina, se determinó que se producían cambios estructurales, aunque de manera gradual, en el material de partículas de oro soportadas. Se piensa que este fenómeno está provocado por un aumento del diámetro de poro del material de partículas soportadas debido a

5 que el material de partículas soportadas está expuesto de manera local y repetida a ácido y base, lo que provoca que una parte del Al en el soporte se disuelva y precipite, y dando como resultado una reorganización de la estructura reticulada de sílice-alúmina. Además de los cambios posteriores que provocan un aumento del diámetro de poro, se produce la sinterización de las partículas de oro, y se determinó que esto conducía a una disminución de la actividad del catalizador debido a una disminución en el área superficial.

10 Por otro lado, la presencia de partículas compuestas y níquel oxidado solo sobre el soporte mejoró la estabilidad estructural del material de partículas soportadas según el procedimiento de reacción descrito anteriormente, inhibiendo de ese modo los aumentos de diámetro de poro y el crecimiento de las partículas compuestas. Tal como se describió anteriormente, la formación de compuestos de óxido de níquel u óxidos compuestos que contienen

15 níquel en forma de una disolución de sólidos y similares como resultado de la reacción de níquel oxidado con elementos constituyentes del soporte se considera que es un factor detrás del motivo para esto, y como resultado de que tales compuestos de níquel actúan para estabilizar la estructura reticulada de sílice-alúmina, se piensa que los cambios estructurales en el material de partículas soportadas se han mejorado en gran medida. Los presentes inventores presumieron que la aparición de este efecto estabilizante de la estructura del soporte es atribuible al

20 níquel oxidado presente en el soporte. En consecuencia, aunque este efecto se obtiene de manera natural en el caso de que el níquel oxidado contenido en las partículas compuestas esté en contacto con el soporte, se piensa que se obtienen efectos estabilizantes incluso mayores en el caso de que el níquel oxidado esté presente solo sobre el soporte.

25 No hay limitaciones particulares en el soporte del material de partículas compuestas soportadas según la presente realización siempre que el níquel oxidado y X puedan soportarse sobre el soporte, y pueden usarse soportes de catalizador convencionales usados para síntesis química.

30 Los ejemplos de soportes pueden incluir diversos tipos de soportes tales como carbón activo, sílice, alúmina, sílice-alúmina, titanía, sílice-titanía, zircona, magnesita, sílice-magnesita, sílice-alúmina-magnesita, carbonato de calcio, óxido de zinc, zeolita, metalosilicato cristalino o similares. Los ejemplos preferibles de soportes pueden incluir carbón activo, sílice, alúmina, sílice-alúmina, sílice-magnesita, sílice-alúmina-magnesita, titanía, sílice-titanía y zircona. Los ejemplos más preferibles pueden incluir sílice-alúmina y sílice-alúmina-magnesita.

35 Además, uno o una pluralidad de tipos de componentes de metales seleccionados del grupo que consiste en metales alcalinos (Li, Na, K, Rb o Cs), metales alcalinotérreos (Be, Mg, Ca, Sr o Ba) y metales de tierras raras (La, Ce o Pr) pueden estar contenidos en el soporte. Los componentes de metales que se convierten en óxidos como resultado de coacción, tales como nitratos o acetatos, se usan preferiblemente como los componentes de metales soportados sobre el soporte.

40 Un soporte formado de una composición a base de sílice que contiene aluminio que contiene sílice y aluminio se usa preferiblemente para el soporte. El soporte tiene una mayor resistencia al agua que la sílice y una mayor resistencia al ácido que la alúmina. Además, el soporte se proporciona con propiedades superiores a los soportes usados normalmente en la técnica anterior, incluyendo una mayor dureza y una mayor resistencia mecánica que el carbón

45 activo, y también pueden soportar de manera estable los componentes activos en forma de níquel oxidado y X. Como resultado, la reactividad del material de partículas compuestas soportadas puede mantenerse a lo largo de un periodo de tiempo prolongado.

50 El material de partículas compuestas soportadas que tiene una razón atómica específica para níquel oxidado y X y que usa una composición a base de sílice que contiene aluminio para el soporte tiene una alta resistencia mecánica, es físicamente estable y satisface la resistencia a la corrosión con respecto a las propiedades líquidas únicas de la reacción a pesar de tener un gran área superficial adecuada para su uso como soporte de catalizador en el caso de usarlo como catalizador para síntesis química.

55 Lo siguiente proporciona una explicación de las características de un soporte formado de una composición a base de sílice que contiene alúmina que contiene sílice y alúmina de la presente realización que puede mejorar considerablemente la vida útil del catalizador. Los motivos para poder mejorar en gran medida la resistencia mecánica y la estabilidad química del soporte son tal como se describen a continuación.

60 El soporte formado de una composición a base de sílice que contiene aluminio contiene enlaces Si-O-Al-O-Si recién formados resultantes de la adición de aluminio (Al) a una cadena de sílice (Si-O) no reticulada de un gel de sílice, y como resultado de la formación de una estructura reticulada con Al sin ninguna pérdida de la estabilidad inherente a sustancias ácidas de la cadena de Si-O, se piensa que los enlaces Si-O están reforzados, dando como resultado de ese modo una mejora considerable en la estabilidad de la resistencia a la hidrólisis (que se denomina simplemente

65 "resistencia al agua"). Además, cuando se forma una estructura reticulada Si-O-Al-O-Si, el número de cadenas de Si-O no reticuladas disminuye en comparación con el caso de gel de sílice solo, y se piensa que esto aumenta la

resistencia mecánica. Concretamente, se presume que existe una correlación entre el número de estructuras Si-O-Al-O-Si formadas y la mejora de la resistencia mecánica y la resistencia al agua del gel de sílice resultante.

Uno de los motivos por los que es posible soportar de manera estable el níquel oxidado y X sobre un soporte durante un periodo de tiempo prolongado es que la resistencia mecánica y la estabilidad química del soporte se mejoran en gran medida tal como se describió anteriormente, lo que permite que se proporcione con propiedades físicas superiores en comparación con los soportes usados normalmente de la técnica anterior. Como resultado, es difícil que los componentes activos en la forma de níquel y X se separen del soporte, lo que se piensa que permite al níquel y a X que se soporten de manera estable a lo largo de un periodo de tiempo prolongado.

En el caso de soportes usados normalmente tales como sílice o sílice-titanio, se observa que los componentes de níquel eluyen del soporte, aunque de manera gradual, en reacciones prolongadas. En cambio, en el caso de usar el soporte descrito anteriormente, los presentes inventores descubrieron que se suprime la elución de componentes de níquel a lo largo de un periodo de tiempo prolongado. Basándose en los resultados de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), microscopía electrónica de transmisión (TEM/EDX) y fluorescencia de rayos X de alta resolución (HRXRF), en el caso de usar un soporte de sílice o sílice-titanio, se confirmó que los componentes de níquel eluidos eran óxido de níquel presente solo sobre el soporte. Dado que el óxido de níquel es un compuesto soluble en ácido, en el caso de usarse como catalizador para la síntesis de ésteres de ácido carboxílico, se presume que se eluye por sustancias ácidas ejemplificados por ácido metacrílico o ácido acrílico que son subproductos únicos de la reacción.

Basándose en los análisis del estado químico del níquel mediante fluorescencia de rayos X de alta resolución (HRXRF), se presume que el níquel en el material de partículas compuestas soportadas según la presente realización no contiene ningún compuesto en forma de óxido de níquel solo, sino que forma óxidos compuestos que contienen níquel tales como compuestos oxidados de níquel formados como resultado de la unión entre óxido de níquel y elementos de componentes constituyentes del soporte, o una disolución de sólidos o una mezcla de los mismos.

La fluorescencia de rayos X de alta resolución (HRXRF) tiene una resolución energética extremadamente alta y puede analizar el estado químico a partir de los niveles de energía (desplazamientos químicos) y de las formas del espectro resultante. En los espectros de $K\alpha$ de elementos de metales de transición del grupo 3d en particular, aparecen cambios en el desplazamiento químico y en la forma debido a cambios en la valencia o el estado electrónico, haciendo posible de ese modo analizar el estado químico en detalle. En el material de partículas compuestas soportadas según la presente realización, aparecen cambios en el espectro de $K\alpha$ del Ni, y se confirmó un estado químico para el níquel que difiere del de un compuesto individual en forma de óxido de níquel.

Por ejemplo, el aluminato de níquel, que se forma a partir de óxido de níquel y alúmina, es un compuesto que es insoluble en ácido. Como resultado de formar un compuesto de níquel de este tipo sobre un soporte, se presume que la elución de componentes de níquel se mejora en gran medida.

En una composición elemental preferible del soporte formado de una composición a base de sílice que contiene aluminio que contiene sílice y alúmina, la cantidad de aluminio es de desde el 1 hasta el 30% en moles, preferiblemente desde el 5 hasta el 30% en moles y más preferiblemente desde el 5 hasta el 25% en moles basándose en la cantidad total de moles de silicio y aluminio. Si la cantidad de aluminio se encuentra dentro de los intervalos anteriores, la resistencia al ácido y la resistencia mecánica tienden a ser satisfactorias.

Además, el soporte en el material de partículas compuestas soportadas según la presente realización contiene preferiblemente además un óxido de al menos uno de metales básicos seleccionados del grupo que consiste en metales alcalinos, metales alcalinotérreos y metales de tierras raras, además de sílice y alúmina, desde el punto de vista de mejorar adicionalmente la resistencia mecánica y la estabilidad química. Los ejemplos de metales alcalinos de los componentes de metales básicos pueden incluir Li, Na, K, Rb y Cs, los ejemplos de metales alcalinotérreos pueden incluir Be, Mg, Ca, Sr y Ba, mientras que los ejemplos de metales de tierras raras pueden incluir La, Ce y Pr.

En la composición elemental del soporte que contiene sílice, alúmina y al menos uno de metales básicos seleccionados del grupo que consiste en metales alcalinos, metales alcalinotérreos y metales de tierras raras, la cantidad de aluminio es de desde el 1 hasta el 30% en moles, preferiblemente desde el 5 hasta el 30% en moles y más preferiblemente desde el 5 hasta el 25% en moles basándose en la cantidad total de moles de silicio y aluminio. Además, la razón composicional de óxido de metal básico con respecto a alúmina, en cuanto a la razón atómica de $(\text{metal alcalino} + 1/2 \times \text{metal alcalinotérreo} + 1/3 \times \text{metal de tierras raras})/\text{Al}$, se encuentra preferiblemente dentro de un intervalo de desde 0,5 hasta 10, más preferiblemente dentro de un intervalo de desde 0,5 hasta 5,0, e incluso más preferiblemente dentro de un intervalo de desde 0,5 hasta 2,0. Si la composición elemental de sílice, alúmina y óxido de metal básico se encuentra dentro de los intervalos anteriores, el silicio, el aluminio y el óxido de metal básico forman una estructura de unión estable específica, y como resultado de lo mismo, la resistencia mecánica y la resistencia al agua del soporte tienden a ser satisfactorias.

Lo siguiente proporciona una explicación de un método preferible para preparar un soporte que tiene una

composición tal como se describió anteriormente.

No hay limitaciones particulares en el método para preparar un soporte formado de una composición a base de sílice que contiene aluminio que contiene sílice y alúmina, y puede prepararse una composición a base de sílice que contiene aluminio obtenida según cualquier de (1) a (5) a continuación mediante cocción en condiciones que se describirán más adelante.

(1) Usar una disolución de compuestos de sílice-alúmina disponibles comercialmente

(2) Hacer reaccionar un sol de sílice con una disolución de compuestos de aluminio

(3) Hacer reaccionar un sol de sílice con un compuesto de aluminio insoluble en agua

(4) Hacer reaccionar un gel de sílice con una disolución acuosa de un compuesto de aluminio soluble en agua

(5) Hacer reaccionar un gel de sílice y un compuesto de aluminio en una reacción en fase sólida

Lo siguiente proporciona una explicación detallada de los métodos de preparación del soporte mencionados en (2) a (5) anteriores.

En los métodos de (2) a (5) anteriores, se usa un sol de sílice o gel de sílice para la fuente de sílice. El gel de sílice es el que tiene sitios de Si no reticulados que reaccionan con Al, y no hay restricciones particulares en la longitud de la cadena de Si-O. Aunque son preferibles compuestos solubles en agua tales como aluminato de sodio, cloruro de aluminio hexahidratado, perclorato de aluminio hexahidratado, sulfato de aluminio, nitrato de aluminio nonahidratado o diacetato de aluminio como el compuesto de aluminio, también pueden usarse compuestos que son insolubles en agua tales como hidróxido de aluminio u óxido de aluminio, siempre que sean compuestos que reaccionan con Si no reticulado en el sol de sílice y el gel de sílice.

En el caso de los métodos de (2) y (3) que usan un sol de sílice como material de partida, después de obtener un sol mixto que contiene sol de sílice y un compuesto de aluminio mezclando el sol de sílice y un compuesto de aluminio, el sol mixto se somete a una reacción hidrotérmica a de 20 a 100°C durante de 1 a 48 horas y se seca para obtener un gel seguido por cocción a una temperatura, un tiempo y unas condiciones atmosféricas que se describirán más adelante. Alternativamente, se añade una disolución acuosa alcalina al sol mixto mencionado anteriormente seguido por coprecipitación de sílice y un compuesto de aluminio, realizando el secado y la cocción en condiciones que se describirán más adelante. Además, puede obtenerse un soporte formado de una composición a base de sílice que contiene aluminio que tiene un diámetro de partícula deseado o bien mediante pulverización del sol mixto mencionado anteriormente usando directamente un secador por pulverización o bien mediante una etapa en la que se seca el sol mixto seguido por granulación del gel.

En el caso del método de (3) en particular, aunque se hace reaccionar un sol de sílice con un compuesto de aluminio insoluble en agua, al mismo tiempo el compuesto de aluminio puede pulverizarse de antemano a un diámetro de partícula prescrito o puede pulverizarse de manera preliminar en forma gruesa. Después de mezclar y hacer reaccionar el sol de sílice y el compuesto de aluminio insoluble en agua y secar, la mezcla se cuece adicionalmente en condiciones que se describirán más adelante. El compuesto de sílice-alúmina cocido también puede pulverizarse a un diámetro de partícula prescrito sin pulverizar previamente el compuesto de aluminio.

En el caso del método de (4) que usa un gel de sílice como el material de partida, se hace reaccionar una disolución acuosa de un compuesto de aluminio soluble en agua con el gel de sílice, y el gel de sílice puede pulverizarse a un diámetro de partícula prescrito de antemano, o puede pulverizarse de manera preliminar en forma gruesa. Después de mezclar y hacer reaccionar el gel de sílice con el compuesto de aluminio soluble en agua a de 20 a 100°C durante de 1 a 48 horas, se seca la mezcla y se cuece adicionalmente durante de 1 a 48 horas en condiciones que se describirán más adelante. El compuesto de sílice-alúmina cocido también puede pulverizarse a un diámetro de partícula prescrito sin pulverizar previamente el gel de sílice.

El método de (5), que usa de manera similar un gel de sílice como el material de partida, implica la preparación de una composición de sílice que contiene aluminio haciendo reaccionar el gel de sílice con un compuesto de aluminio en una reacción en fase sólida. El Al se hace reaccionar en un estado de fase sólida con Si no reticulado. El gel de sílice y el compuesto de aluminio pueden pulverizarse a un diámetro de partícula prescrito de antemano. Además, también pueden pulverizarse de manera preliminar en forma gruesa. La pulverización puede llevarse a cabo para cada sustancia sola o puede llevarse a cabo después del mezclado de ambas sustancias. La cocción se lleva a cabo a una temperatura, un tiempo y unas condiciones atmosféricas que se describirán más adelante. Después de la reacción, la composición de sílice que contiene aluminio resultante también puede usarse después de la pulverización a un diámetro de partícula prescrito tras la reacción sin pulverización preliminar del gel de sílice y del compuesto de aluminio.

En un método para preparar un soporte que contiene sílice, alúmina y un óxido de al menos uno de metales básicos

seleccionados del grupo que consiste en metales alcalinos, metales alcalinotérreos y metales de tierras raras, el soporte puede prepararse mediante el secado de una suspensión obtenida mezclando un óxido de metal alcalino, un óxido de metal alcalinotérreo y/o un óxido de metal de tierras raras en componentes de sílice y aluminio y luego la cocción en condiciones que se describirán más adelante según el método mencionado anteriormente para preparar un soporte formado de una composición a base de sílice que contiene aluminio que contiene sílice y alúmina.

Puede usarse un compuesto disponible comercialmente atípico como materia prima del metal alcalino, del metal alcalinotérreo o del metal de tierras raras, de la misma manera que las materias primas de aluminio. La materia prima es preferiblemente un compuesto soluble en agua y más preferiblemente un hidróxido, un carbonato, un nitrato o un acetato.

En otro método de preparación que puede usarse, se adsorbe un componente de metal básico seleccionado del grupo que consiste en metales alcalinos, metales alcalinotérreos y metales de tierras raras sobre un soporte formado de una composición a base de sílice que contiene aluminio. Por ejemplo, pueden aplicarse un método que usa un método de inmersión en el que se añade un soporte a un líquido en el que se disuelve un compuesto de metal básico seguido por tratamiento de secado, o un método que usa un método de impregnación en el que se utiliza un compuesto de metal básico equivalente al volumen de poros en un soporte seguido por tratamiento de secado. Sin embargo, un método en el que el componente de metal básico se adsorbe más tarde requiere precaución, ya que el tratamiento de secado del líquido debe llevarse a cabo en condiciones suaves después de haberse dispersado altamente el componente de metal básico en el soporte.

Además, pueden añadirse sustancias inorgánicas o sustancias orgánicas a la suspensión mixta de cada una de las materias primas descritas anteriormente con el fin de controlar las propiedades de la suspensión y ajustar finamente la estructura de los poros u otras características del producto o las propiedades del soporte resultante.

Los ejemplos específicos de sustancias inorgánicas usadas pueden incluir ácidos inorgánicos tales como ácido nítrico, ácido clorhídrico o ácido sulfúrico, sales de metales tales como metales alcalinos tales como Li, Na, K, Rb o Cs o metales alcalinotérreos tales como Mg, Ca, Sr o Ba, compuestos solubles en agua tales como amoníaco o nitrato de amonio, y minerales arcillosos que forman una suspensión al dispersarse en agua. Además, los ejemplos específicos de sustancias orgánicas pueden incluir polímeros tales como polietilenglicol, metilcelulosa, poli(alcohol vinílico), ácido poliacrílico, poliacrilamida o similares.

Aunque existen diversos efectos al añadir sustancias inorgánicas o sustancias orgánicas, los principales efectos incluyen la formación de un soporte esférico y el control del diámetro de poro y el volumen de poro. Más específicamente, las propiedades del líquido de la suspensión mixta son un factor importante en la obtención de un soporte esférico. El ajuste de la viscosidad y el contenido de sólidos usando una sustancia inorgánica o una sustancia inorgánica permite alterar las propiedades del líquido para facilitar la obtención de un soporte esférico. Además, el diámetro de poro y el volumen de poro pueden controlarse seleccionando el compuesto orgánico óptimo que permanece en el interior del soporte en la etapa de moldeo, después de lo cual las sustancias residuales pueden eliminarse durante la cocción después del moldeo y mediante lavado.

El soporte puede producirse mediante secado por pulverización de la suspensión mixta de cada materia prima y aditivo descritos anteriormente. Puede usarse un dispositivo de pulverización conocido de, por ejemplo, un tipo de disco rotatorio, un tipo de boquilla para dos fluidos o un tipo de boquilla presurizada como el método para convertir la suspensión mixta en las gotitas de líquido.

Se requiere que el líquido que va a pulverizarse se use en un estado bien mezclado. Si el líquido no se mezcla de manera apropiada, afecta al rendimiento del soporte, tal como durabilidad disminuida provocada por la distribución no uniforme de componentes. Cuando se formulan las materias primas en particular, pueden producirse aumentos de la viscosidad de la suspensión o una gelificación parcial (condensación coloidal), dando como resultado el riesgo de la formación de partículas no uniformes. En consecuencia, además de tener en cuenta mezclar de manera gradual las materias primas mientras se agita, por ejemplo, puede ser preferible controlar el pH en una región semiestable del sol de sílice, tal como alrededor de pH 2, usando un método tal como la adición de ácido o álcali.

También se requiere que el líquido que va a pulverizarse tenga un determinado grado de viscosidad y contenido de sólidos. Si la viscosidad y el contenido de sólidos son excesivamente bajos, el cuerpo poroso obtenido mediante secado por pulverización no puede formar una esfera perfecta y, en su lugar, puede formar numerosas hendiduras en el mismo. Además, si la viscosidad y el contenido de sólidos son excesivamente altos, además de tener un efecto perjudicial sobre la dispersabilidad de los cuerpos porosos, no puede formarse gotitas estables dependiendo de las propiedades de los mismos. En consecuencia, la viscosidad se encuentra preferiblemente dentro de un intervalo de desde 5 hasta 10.000 mPa·s (cps) siempre que el líquido pueda pulverizarse, y en cuanto a la forma, tienden a ser preferibles mayores viscosidades siempre que el líquido pueda pulverizarse, mientras que teniendo en cuenta el equilibrio con la facilidad de manipulación, la viscosidad se selecciona para que se encuentre dentro de un intervalo de desde 10 hasta 1.000 mPa·s (cps). Además, es preferible un contenido de sólidos dentro de un intervalo de desde el 10 hasta el 50% en masa en cuanto a la forma y el diámetro de partícula. Además, como referencia general para de condiciones secado por pulverización, la temperatura del aire caliente en la entrada a la torre de secado del

secador por pulverización se encuentra preferiblemente dentro de un intervalo de desde 200 hasta 280°C, y la temperatura de salida de la torre de secado se encuentra preferiblemente dentro de un intervalo de desde 110 hasta 140°C.

- 5 La temperatura de cocción del soporte se selecciona normalmente para que se encuentre dentro de un intervalo de desde 200 hasta 800°C. Si el soporte se cuece a una temperatura por encima de 800°C, el área superficial específica tiende a disminuir considerablemente, haciendo de ese modo que sea indeseable. Además, aunque no hay limitaciones particulares en la atmósfera de cocción, la cocción se lleva a cabo normalmente en aire o nitrógeno. Además, aunque el tiempo de cocción puede determinarse según el área superficial específica después de la cocción, es generalmente de desde 1 hasta 48 horas. Dado que las condiciones de cocción provocan cambios en la porosidad y otras propiedades del soporte, es necesario seleccionar condiciones de temperatura y condiciones de calentamiento adecuadas. Si la temperatura de cocción es demasiado baja, tiende a ser difícil mantener la durabilidad como óxido compuesto, mientras que si la temperatura de cocción es demasiado alta, existe el riesgo de provocar una disminución del volumen de poro. Además, las condiciones de calentamiento son preferiblemente de modo que la temperatura se aumenta de manera gradual usando un programa de calentamiento y similares. En el caso de cocción en condiciones de temperatura extremadamente altas, la gasificación y la combustión de sustancias inorgánicas y sustancias orgánicas se vuelven violentas, exponiendo de ese modo el soporte a un estado de alta temperatura más allá de lo establecido y provocando la pulverización del soporte.
- 10
- 15
- 20 Desde los puntos de vista de la facilidad de soportar partículas compuestas, la actividad de la reacción en el caso de que se use como catalizador, la resistencia a la separación y la actividad de la reacción, el área superficial específica del soporte es preferiblemente de 10 m²/g o más, más preferiblemente 20 m²/g o más, e incluso más preferiblemente 50 m²/g o más, tal como se mide mediante adsorción nitrógeno BET. Aunque no hay limitaciones particulares en el área superficial específica desde el punto de vista de la actividad, desde los puntos de vista de la resistencia mecánica y la durabilidad, el área superficial específica es preferiblemente de 700 m²/g o menos, más preferiblemente 350 m²/g o menos, e incluso más preferiblemente 300 m²/g o menos.
- 25

La estructura de poros del soporte es una propiedad extremadamente importante en cuanto a estabilidad a largo plazo, incluyendo las características de soporte de los componentes de metales distintas de la resistencia mecánica, así como las características de la reacción. El diámetro de poro es un valor de propiedad física requerido para demostrar estas características. Si el diámetro de poro es más pequeño de 3 nm, aunque las propiedades de separación del metal soportado tienden a ser satisfactorias, en el caso de usarse como catalizador en una reacción en fase líquida y similares, el diámetro de poro es preferiblemente de 3 nm o más desde el punto de vista de no hacer que la resistencia a la difusión intraporos sea excesivamente grande de modo que el proceso de difusión del sustrato de reacción no sea limitante de la velocidad así como mantener la actividad de la reacción a un nivel alto. Por otro lado, el diámetro de poro es preferiblemente de 50 nm o menos desde los puntos de vista de resistencia al agrietamiento del material soportado y la resistencia a la separación del metal soportado. Por tanto, el diámetro de poro del soporte es preferiblemente de desde 3 hasta 50 nm, y más preferiblemente desde 3 hasta 30 nm. El volumen de poro se requiere para la presencia de poros que puedan soportar nanopartículas compuestas. Sin embargo, si el volumen de poro es excesivamente grande, se observa una tendencia de la resistencia mecánica a disminuir repentinamente. Por tanto, desde los puntos de vista de la resistencia mecánica y las características de soporte, el volumen de poro se encuentra preferiblemente dentro de un intervalo de desde 0,1 hasta 1,0 ml/g y más preferiblemente dentro de un intervalo de desde 0,1 hasta 0,5 ml/g. El soporte de la presente realización satisface preferiblemente los intervalos anteriores tanto para el diámetro de poro como para el volumen de poro.

30

35

40

La forma del soporte se selecciona según la forma de reacción, seleccionando un soporte cilíndrico hueco o una estructura de panal que da como resultado una pequeña pérdida de presión en el caso una reacción de lecho fijo, mientras que en condiciones de una suspensión en fase líquida, se selecciona generalmente una forma esférica después de seleccionar el diámetro de partícula óptimo teniendo en cuenta la reactividad y el método de separación. Por ejemplo, en el caso de emplear un procedimiento de separación de catalizador generalmente sencillo basado en separación por precipitación, se selecciona preferiblemente un diámetro de partícula de desde 10 hasta 20 µm, se selecciona más preferiblemente de desde 20 hasta 150 µm y se selecciona incluso más preferiblemente de desde 30 hasta 150 µm basándose en el equilibrio con las características de la reacción. En el caso de una reacción de filtro cruzado, son preferibles pequeñas partículas de 0,1 a 20 µm o menos dado que dan lugar a una mayor reactividad. Por tanto, el material de partículas compuestas soportadas puede usarse como catalizador para síntesis química cambiando el tipo y la forma del soporte según el fin de uso.

45

50

55

Aunque no hay limitaciones particulares en la carga de níquel oxidado sobre el soporte, la carga de níquel oxidado es generalmente de desde el 0,01 hasta el 20% en masa, preferiblemente desde el 0,1 hasta el 10% en masa, más preferiblemente desde el 0,2 hasta el 5% en masa e incluso más preferiblemente del 0,5 al 2% en masa como níquel basándose en el peso del soporte. La carga de X soportado sobre el soporte es generalmente de desde el 0,01 hasta el 10% en masa, preferiblemente desde el 0,1 hasta el 5% en masa, más preferiblemente desde el 0,2 hasta el 2% en masa, incluso más preferiblemente desde el 0,3 hasta el 1,5% en masa y, en particular, preferiblemente desde el 0,5 hasta el 1,0% en masa como metal basándose en el peso del soporte.

60

65

Además, en la presente realización, existe un intervalo preferible para la razón atómica entre el níquel y los

elementos constituyentes mencionados anteriormente del soporte. En el caso de usar el soporte formado de una composición a base de sílice que contiene aluminio que contiene sílice y alúmina en la presente realización, la razón composicional de níquel y alúmina en un catalizador en cuanto a la razón atómica de Ni/Al es preferiblemente de desde 0,01 hasta 1,0, más preferiblemente desde 0,02 hasta 0,8 e incluso más preferiblemente desde 0,04 hasta 0,6. Además, en el caso de usar un soporte que contiene sílice, alúmina y un óxido de al menos uno de metales básicos seleccionados del grupo que consiste en metales alcalinos, metales alcalinotérreos y metales de tierras raras, la razón atómica de níquel y alúmina en el material soportado en cuanto a la razón atómica de Ni/Al es preferiblemente de desde 0,01 hasta 1,0, más preferiblemente desde 0,02 hasta 0,8 e incluso más preferiblemente desde 0,04 hasta 0,6, y la razón composicional de níquel y el componente de metal alcalino en cuanto a la razón atómica de Ni/(metal alcalino + metal alcalinotérreo + metal de tierras raras) es preferiblemente de desde 0,01 hasta 1,2, más preferiblemente desde 0,02 hasta 1,0 e incluso más preferiblemente desde 0,04 hasta 0,6.

Si las razones atómicas de níquel con respecto a los elementos constituyentes del soporte en la forma de aluminio y óxido de metal básico se encuentran dentro de los intervalos anteriores, los efectos de mejora de la elución de níquel y los cambios estructurales en los materiales de partículas soportadas tienden a aumentar. Se piensa que esto es debido a que el níquel, el aluminio y el óxido de metal básico forman un óxido compuesto específico dentro los intervalos anteriores, formando de ese modo una estructura de unión estable.

El material de partículas compuestas soportadas según la presente realización también puede contener un tercer elemento constituyente además de los componentes activos en la forma de níquel oxidado y X. Los ejemplos de terceros elementos constituyentes que pueden estar contenidos pueden incluir titanio, vanadio, cromo, manganeso, plomo, cobalto, zinc, galio, zirconio, niobio, molibdeno, rodio, cadmio, indio, estaño, antimonio, telurio, hafnio, tántalo, wolframio, renio, osmio, iridio, mercurio, talio, plomo, bismuto, aluminio, boro, silicio y fósforo. El contenido de estos terceros elementos constituyentes es preferiblemente de desde el 0,01 hasta el 20% en masa y más preferiblemente desde el 0,05 hasta el 10% en masa en el material soportado. Además, al menos uno del componente de metal seleccionado del grupo que consiste en metales alcalinos, metales alcalinotérreos y metales de tierras raras también puede estar contenido en el material de partículas compuestas soportadas. El contenido de metal alcalino, metal alcalinotérreo o metal de tierras raras se selecciona preferiblemente para que se encuentre dentro de un intervalo del 15% en masa o menos en el material soportado.

Además, estos terceros elementos constituyentes o metal alcalino, metal alcalinotérreo o metal de tierras raras pueden estar contenidos en el material de partículas compuestas soportadas durante la producción o la reacción del material de partículas compuestas soportadas, o puede usarse un método en el que estén contenidos en el soporte de antemano.

El área superficial específica del material de partículas compuestas soportadas según la presente realización se encuentra preferiblemente dentro de un intervalo de desde 20 hasta 350 m²/g, más preferiblemente desde 50 hasta 300 m²/g e incluso más preferiblemente desde 100 hasta 250 m²/g, tal como se mide mediante adsorción de nitrógeno BET, desde los puntos de vista de la actividad de la reacción y la resistencia a la separación de componentes activos.

La estructura de poros del material de partículas compuestas soportadas es una propiedad extremadamente importante en cuanto a la estabilidad a largo plazo, incluyendo las características de soporte y la separación de componentes de metales, así como las características de la reacción, y el diámetro de poro es un valor de propiedad física requerido para demostrar estas características. Si el diámetro de poro es menor de 3 nm, aunque las propiedades de separación del componente de metal soportado tienden a ser satisfactorias, en el caso de usarse como catalizador en una reacción en fase líquida y similares, el diámetro de poro es preferiblemente de 3 nm o más desde el punto de vista de no hacer que la resistencia a la difusión intraporos sea excesivamente grande de modo que el proceso de difusión del sustrato de reacción no sea limitante de la velocidad así como mantener la actividad de la reacción a un nivel alto. Por otro lado, el diámetro de poro es preferiblemente de 50 nm o menos desde los puntos de vista de resistencia al agrietamiento del material soportado y la resistencia a la separación de las partículas compuestas soportadas. Por tanto, el diámetro de poro del material de partículas compuestas soportadas es preferiblemente de desde 3 hasta 50 nm, más preferiblemente desde 3 hasta 30 nm e incluso más preferiblemente desde 3 hasta 10 nm. Desde los puntos de vista de las características de soporte y las características de la reacción, el volumen de poro se encuentra preferiblemente dentro de un intervalo de desde 0,1 hasta 1,0 ml/g, más preferiblemente dentro de un intervalo de desde 0,1 hasta 0,5 ml/g e incluso más preferiblemente dentro de un intervalo de desde 0,1 hasta 0,3 ml/g. El material de partículas compuestas soportadas según la presente realización satisface preferiblemente los intervalos anteriores tanto para el diámetro de poro como para el volumen de poro.

[Procedimiento para producir el material de partículas compuestas soportadas]

No hay limitaciones particulares en el método usado para preparar el material de partículas compuestas soportadas según la presente realización siempre que se obtenga un material soportado tal como se describió anteriormente. Lo siguiente proporciona una explicación de un procedimiento típico para preparar el material de partículas compuestas soportadas según la presente realización.

En una primera etapa, una suspensión acuosa que contiene un soporte soportado con un óxido de al menos uno de metales básicos seleccionados del grupo que consiste en metales alcalinos, metales alcalinotérreos y metales de tierras raras se mezcla con una disolución acuosa ácida de una sal de metal soluble que contiene níquel y X (en el

- 5 que X representa al menos uno de elementos seleccionados del grupo que consiste en paladio, platino, rutenio, oro y plata). La temperatura de la mezcla de ambos líquidos se ajusta de manera que la temperatura de la misma sea de 60°C y por encima. Se forma un precursor de un material de partículas compuestas soportadas en el que el níquel y el componente de X han precipitado sobre el soporte en la mezcla.
- 10 A continuación, en una segunda etapa, el precursor obtenido en la primera etapa se enjuaga con agua y se seca según sea necesario seguido por someterlo a tratamiento térmico para obtener el material de partículas compuestas soportadas según la presente realización.

- 15 Según este procedimiento, puede obtenerse un material de partículas compuestas soportadas que tiene una capa soportada en la que se ubican las partículas compuestas, pero no contiene partículas compuestas en una región que incluye el centro del soporte.

- 20 Antes de la primera etapa, el soporte soportado con un óxido de al menos uno de los metales básicos seleccionados del grupo que consiste en metales alcalinos, metales alcalinotérreos y metales de tierras raras se envejece preferiblemente en agua. El envejecimiento del soporte de antemano permite la obtención de una capa que tiene una distribución aguda de partículas compuestas. Basándose en los resultados de la medición de la distribución de poros mediante adsorción de nitrógeno, se presume que el efecto producido por el envejecimiento del soporte es el resultado de una estructura de poros más uniforme y más aguda debido a la aparición de una realineación de la estructura de poros del soporte. Aunque el envejecimiento del soporte puede llevarse a cabo a temperatura ambiente, debido a la lenta velocidad de cambios en la estructura de poros del mismo, se selecciona preferiblemente una temperatura mayor que temperatura ambiente dentro de un intervalo de desde 60 hasta 150°C. En el caso de envejecimiento a presión normal, es preferible una temperatura dentro de un intervalo de desde 60 hasta 100°C. Además, aunque la duración del tratamiento de envejecimiento varía según las condiciones de temperatura, es preferiblemente de desde 1 minuto hasta 5 horas, más preferiblemente desde 1 hasta 60 minutos e incluso más
- 25 30 preferiblemente desde 1 hasta 30 minutos a una temperatura de 90°C, por ejemplo. En el procedimiento de la primera etapa, aunque el soporte puede usarse después de inicialmente secado y luego cocción después de envejecerse, se pone en contacto preferiblemente una suspensión en la que el soporte está dispersado en agua con la disolución acuosa ácida de una sal de metal soluble que contiene níquel y X seguido por fijación insoluble del níquel y X sobre el soporte.

- 35 Los ejemplos de sales de metal solubles que contienen níquel usadas para preparar un catalizador pueden incluir nitrato de níquel, acetato de níquel, cloruro de níquel, o similares. Además, los ejemplos de sales de metal solubles que contienen X pueden incluir cloruro de paladio, acetato de paladio, o similares en el caso de seleccionar paladio para X, cloruro de rutenio, nitrato de rutenio, o similares en el caso de seleccionar rutenio para X, ácido cloroáurico, tetracloroaurato de sodio, dicloroaurato de potasio, tricloruro de dietilamina y oro, cianuro de oro, o similares en el caso de seleccionar oro para X, y cloruro de plata, nitrato de plata, o similares en el caso de seleccionar plata para X.
- 40

- 45 Las concentraciones respectivas de disoluciones acuosas que contienen níquel y X se encuentran generalmente dentro de un intervalo de desde 0,0001 hasta 1,0 mol/l, preferiblemente desde 0,001 hasta 0,5 mol/l y más preferiblemente desde 0,005 hasta 0,2 mol/l. La razón de níquel y X en las disoluciones acuosas en cuanto a la razón atómica de Ni/X se encuentra preferiblemente dentro de un intervalo de desde 0,1 hasta 10, preferiblemente desde 0,2 hasta 5,0 y más preferiblemente desde 0,5 hasta 3,0.

- 50 La temperatura durante el contacto entre el níquel y la disolución acuosa ácida de una sal de metal soluble que contiene níquel y X es un factor importante para controlar la distribución de partículas compuestas, y aunque varía según la cantidad de óxido de al menos uno de metales básicos seleccionados del grupo que consiste en metales alcalinos, metales alcalinotérreos y metales de tierras raras soportado de antemano sobre el soporte, si la temperatura es excesivamente baja, la reacción se ralentiza y la distribución de partículas compuestas tiende a ensancharse. En el procedimiento de producción según la presente realización, la temperatura durante el contacto con la disolución acuosa ácida de una sal de metal soluble que contiene níquel y X, desde el punto de vista de obtener una capa soportada en la que se ubican de manera más aguda las partículas compuestas, es una temperatura a la que se obtiene el material de partículas compuestas soportadas a una velocidad de reacción alta, y es preferiblemente de 60°C o mayor, más preferiblemente 70°C o mayor, incluso más preferiblemente 80°C o mayor y, en particular, preferiblemente 90°C o mayor. Dado que la disolución acuosa ácida y la suspensión acuosa se mezclan de modo que la temperatura del líquido mixto de las mismas es de 60°C o mayor, la suspensión acuosa puede calentarse hasta un grado tal que el líquido mixto supera 60°C incluso después de que se añada la disolución acuosa ácida, o por el contrario puede calentarse sólo la disolución acuosa ácida. Tanto la disolución acuosa ácida como la suspensión acuosa pueden calentarse de manera natural hasta 60°C o mayor.
- 55 60 65

Aunque la reacción puede llevarse a cabo bajo una presión aplicada a una temperatura igual a o mayor que el punto

de ebullición del disolvente, basándose en la facilidad del procedimiento, en general, se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura igual a o menor que el punto de ebullición del disolvente. No hay limitaciones particulares en la duración de la fijación del níquel y los componentes de X, y aunque varía según condiciones tales como el tipo de soporte, la carga de níquel y X y la razón de los mismos, la duración se encuentra generalmente dentro de un intervalo de desde 1 minuto hasta 5 horas, preferiblemente desde 5 minutos hasta 3 horas y más preferiblemente desde 5 minutos hasta 1 hora.

El procedimiento de producción del material de partículas compuestas soportadas según la presente realización se basa en el principio de fijación insoluble del níquel y los componentes de X llevando a cabo una reacción química entre un óxido de al menos uno de los metales básicos seleccionados del grupo que consiste en metales alcalinos, metales alcalinotérreos y metales de tierras raras soportado de antemano sobre el soporte, y una sal de metal soluble que contiene níquel y X. Estos componentes se fijan preferiblemente de manera simultánea a partir de una disolución mixta que contiene ambos componentes con el fin de garantizar una combinación más adecuada del níquel y X.

Además, en el procedimiento de producción según la presente realización, la suspensión acuosa que contiene un soporte soportado con un óxido de al menos uno de los metales básicos seleccionados del grupo que consiste en metales alcalinos, metales alcalinotérreos y metales de tierras raras contiene preferiblemente una sal de al menos uno de los metales básicos seleccionados del grupo que consiste en metales alcalinos, metales alcalinotérreos y metales de tierras raras.

Como resultado, se inhibe la formación de negro de metal de X, se fomenta la combinación de níquel y X y la distribución de partículas compuestas puede controlarse de manera más precisa. Se presume que tales efectos están provocados por el control de la velocidad de la reacción química entre el óxido de metal básico soportado de antemano sobre el soporte y la sal de metal soluble que contiene níquel y X como resultado de añadir a la disolución acuosa una sal de al menos uno de los metales seleccionados del grupo que consiste en metales alcalinos, metales alcalinotérreos y metales de tierras raras.

Los ejemplos de sales de al menos uno de los metales básicos seleccionados del grupo que consiste en metales alcalinos, metales alcalinotérreos y metales de tierras raras que pueden usarse pueden incluir uno o más tipos seleccionados de sales solubles en agua de estos metales tales como sales de ácidos orgánicos, nitratos, cloruros, o similares.

La cantidad de la sal de al menos uno de los metales básicos seleccionados del grupo que consiste en metales alcalinos, metales alcalinotérreos y metales de tierras raras tal como se describió anteriormente varía según las cantidades y la razón del níquel y los componentes de X, y se determina según la cantidad de óxido de metal básico soportado de antemano sobre el soporte. Generalmente, la cantidad de la sal anterior es de desde 0,001 hasta 2 veces en moles y preferiblemente desde 0,005 hasta 1 vez en moles basándose en la cantidad de níquel y componentes de X en la disolución acuosa.

Además, la suspensión acuosa que contiene un soporte soportado con un óxido de al menos uno de los metales básicos seleccionados del grupo que consiste en metales alcalinos, metales alcalinotérreos y metales de tierras raras contiene preferiblemente una sal de aluminio soluble. Los ejemplos de sales de aluminio solubles que pueden usarse pueden incluir cloruro de aluminio y nitrato de aluminio.

La adición de una sal de aluminio soluble a la suspensión acuosa permite la formación de una capa exterior sustancialmente libre de partículas compuestas sobre el exterior de la capa soportada en la que se ubican las partículas compuestas. Esto también puede basarse en el principio de fijación insoluble tal como se describió anteriormente. Se usa cloruro de aluminio o nitrato de aluminio, y similares para la sal de aluminio soluble, se hace reaccionar el aluminio sobre la superficie exterior del soporte mediante una reacción química con el óxido de metal básico soportado de antemano sobre el soporte, consumiéndose de ese modo el níquel y X, y la capa exterior se fija mediante una reacción entre el óxido de metal básico en el interior y el níquel y X.

La cantidad de componente de aluminio varía según cuántos μm se ajusta el grosor de la capa no soportada con níquel o componente de X, y se determina según la cantidad de óxido de metal básico soportado de antemano sobre el soporte. Generalmente, la cantidad de componente de aluminio es de desde 0,001 hasta 2 veces en moles y preferiblemente desde 0,005 hasta 1 vez en moles basándose en la cantidad de óxido de metal básico soportado de antemano sobre el soporte.

Aunque hay muchos aspectos de los detalles del mecanismo mediante el cual se distribuyen el níquel y los componentes de X que permanecen poco claros, se presume que el equilibrio con la velocidad a la que los componentes se insolubilizan mediante una reacción química se logró eficazmente en las condiciones de la presente realización, haciendo posible de ese modo fijar las partículas compuestas en una región estrecha cercana a la superficie del soporte.

Además, en el caso de formar la capa exterior sustancialmente libre de partículas compuestas sobre la superficie

exterior del soporte, dado que se les permite reaccionar al aluminio y a un componente de metal básico cercanos a la superficie exterior del soporte, dando como resultado el consumo de componentes de metal básico que pueden reaccionar con níquel y componentes de X cercanos a la superficie exterior del soporte, y cuando el níquel y X se soportan a continuación, los componentes de metal básico reactivos cercanos a la superficie exterior del soporte ya se consumen, se presume que el níquel y X se fijan como resultado de la reacción con un compuesto de metal básico en el interior del soporte.

Lo siguiente proporciona una explicación de la segunda etapa.

10 El precursor del material de partículas compuestas soportadas se enjuaga con agua y se seca según sea necesario antes del tratamiento térmico de la segunda etapa. La temperatura a la que se calienta el precursor es generalmente de desde 40 hasta 900°C, preferiblemente desde 80 hasta 800°C, más preferiblemente desde 200 hasta 700°C e incluso más preferiblemente desde 300 hasta 600°C.

15 El tratamiento térmico se lleva a cabo en una atmósfera tal como aire (o aire atmosférico), una atmósfera oxidante (tal como oxígeno, ozono, óxidos de nitrógeno, dióxido de carbono, peróxido de hidrógeno, ácido hipocloroso o peróxidos inorgánicos u orgánicos) o una atmósfera de gas inerte (tal como helio, argón o nitrógeno). El tiempo de calentamiento se selecciona de manera adecuada según la temperatura de calentamiento y la cantidad de precursor. Además, el tratamiento término puede llevarse a cabo a presión normal, bajo presión aplicada o a presión reducida.

25 Tras la segunda etapa tal como se describió anteriormente, puede llevarse a cabo un tratamiento de reducción en una atmósfera reductora (tal como hidrógeno, hidrazina, formalina o ácido fórmico) según sea necesario. En este caso, se selecciona un método de tratamiento que evite que el níquel oxidado se reduzca por completo hasta un estado metálico. La temperatura y la duración del tratamiento de reducción se determinan de manera adecuada según el tipo de agente reductor, el tipo de X y la cantidad de catalizador.

30 Además, puede llevarse a cabo un tratamiento de oxidación tras el tratamiento térmico y el tratamiento de reducción mencionados anteriormente en aire (o aire atmosférico) o una atmósfera oxidante (tal como oxígeno, ozono, óxidos de nitrógeno, dióxido de carbono, peróxido de hidrógeno, ácido hipocloroso o peróxidos inorgánicos u orgánicos) según sea necesario. La temperatura y la duración en este caso se determinan de manera adecuada según el tipo de agente oxidante, el tipo de X y la cantidad de catalizador.

35 Puede añadirse un tercer elemento constituyente distinto de níquel y X durante la producción del material soportado o en condiciones de reacción. También puede añadirse el metal alcalino, el metal alcalinotérreo o el metal de tierras raras durante la preparación del catalizador o al sistema de reacción. Además, las materias primas del tercer elemento constituyente, del metal alcalino, del metal alcalinotérreo y del metal de tierras raras se seleccionan de sales de ácidos orgánicos, sales de ácidos inorgánicos, hidróxidos, y similares.

40 Tal como se ha descrito anteriormente, según el procedimiento de producción del material de partículas compuestas soportadas según la presente realización, puede obtenerse el material de partículas compuestas soportadas teniendo la capa soportada en la que se ubican las partículas compuestas formadas de níquel oxidado y X en una región superficial específica cercana a la superficie exterior del soporte, y según sea necesario, teniendo una capa sustancialmente libre de las partículas compuestas sobre la superficie exterior del soporte.

45 [Procedimiento para producir compuestos usando el material de partículas compuestas soportadas como catalizador para síntesis química]

50 El material de partículas compuestas soportadas según la presente realización puede usarse ampliamente como catalizador para síntesis química. Por ejemplo, puede usarse como catalizador o fotocatalizador de reacciones tales como reacciones para formar ésteres de ácido carboxílico a partir de aldehídos y alcoholes, reacciones para formar ésteres de ácido carboxílico a partir de alcoholes, reacciones de oxidación de alcanos, reacciones de oxidación de alcoholes, reacciones de oxidación de aldehídos, reacciones de oxidación de olefinas, reacciones de epoxidación de olefinas, reacciones de adición oxidativa de olefinas, reacciones de oxidación de aminas, reacciones de

55 hidrogenación de olefinas, reacciones de hidrogenación de cetonas α,β -insaturadas, reacciones para formar peróxido de hidrógeno a partir de hidrógeno y oxígeno, reacciones de oxidación de monóxido de carbono y reducción de NO_x.

60 El material de partículas compuestas soportadas según la presente realización demuestra efectos superiores particularmente en el caso del uso como catalizador de una reacción de oxidación. Además de los aldehídos y los alcoholes usados en la reacción para formar éster de ácido carboxílico tales como se indican en los ejemplos, otros ejemplos de sustratos de reacción usados en la presente realización pueden incluir diversos sustratos de reacción tales como alcanos, olefinas, alcoholes, cetonas, aldehídos, éteres, compuestos aromáticos, fenoles, compuestos de azufre, compuestos de fósforo, compuestos de nitrógeno que contienen oxígeno, aminas, monóxido de carbono y

65 agua. Estos sustratos de reacción pueden usarse solos, o pueden usarse dos o más tipos como una mezcla. A partir de estos sustratos de reacción se obtienen diversos compuestos que contienen oxígeno, productos de adición

oxidativa, productos de deshidrogenación oxidativa y otros productos de oxidación útiles industrialmente.

Los ejemplos específicos de sustratos de reacción en forma de alcanos pueden incluir alcanos alifáticos tales como metano, etano, propano, n-butano, isobutano, n-pentano, n-hexano, 2-metilpentano o 3-metilpentano, y alcanos alicíclicos tales como ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano o ciclooctano.

Los ejemplos de olefinas pueden incluir olefinas alifáticas tales como etileno, propileno, buteno, penteno, hexeno, hepteno, octeno, deceno, 3-metil-1-buteno, 2,3-dimetil-1-buteno o cloruro de alilo, olefinas alicíclicas tales como ciclopenteno, ciclohexeno, ciclohepteno, cicloocteno o ciclodeceno, y olefinas sustituidas aromáticas tales como estireno o α -metilestireno.

Los ejemplos de alcoholes pueden incluir alcoholes alifáticos saturados e insaturados tales como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, s-butanol, t-butanol, n-pentanol, n-hexanol, n-heptanol, alcohol alílico o alcohol crotilico, alcoholes alicíclicos saturados e insaturados tales como ciclopentanol, ciclohexanol, cicloheptanol, metilciclohexanol o ciclohexen-1-ol, alcoholes polivalentes alifáticos y alicíclicos tales como etilenglicol, propilenglicol, trimetilenglicol, 1,3-butanodiol, 1,2-ciclohexanodiol o 1,4-ciclohexanodiol, y alcoholes aromáticos tales como alcohol bencílico, alcohol salicílico o benzohidrol.

Los ejemplos de aldehídos pueden incluir aldehídos saturados alifáticos tales como formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, isobutilaldehído o glioxal, aldehídos α,β -insaturados alifáticos tales como acroleína, metacroleína o crotonaldehído, aldehídos aromáticos tales como benzaldehído, tolilaldehído, bencilaldehído o ftalaldehído, y derivados de estos aldehídos.

Los ejemplos de cetonas pueden incluir cetonas alifáticas tales como acetona, metil etil cetona, dietil cetona, dipropil cetona o metil propil cetona, cetonas alicíclicas tales como ciclopentanona, ciclohexanona, ciclooctanona, 2-metilciclohexanona o 2-etilciclohexanona, y cetonas aromáticas tales como acetofenona, propiofenona y benzofenona.

Los ejemplos de compuestos aromáticos pueden incluir benceno, tolueno, xileno, naftaleno, antraceno, y derivados de los mismos sustituidos con, por ejemplo, grupos alquilo, grupos arilo, halógenos o grupos sulfona.

Los ejemplos de fenoles pueden incluir fenol, cresol, xilenol, naftol, antrol (hidroxiantraceno), y derivados de los mismos (tales como aquellos en los que átomos de hidrógeno aromáticos están sustituidos con grupos alquilo, grupos arilo, átomos de halógeno o grupos sulfona).

Los ejemplos de compuestos de azufre pueden incluir mercaptanos tales como metilmercaptano, etilmercaptano, propilmercaptano, bencilmercaptano o tiofenol.

Los ejemplos de aminas pueden incluir aminas alifáticas tales como metilamina, etilamina, propilamina, isopropilamina, butilamina, dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, diisopropilamina, dibutilamina, trimetilamina, trietilamina, tripropilamina, tributilamina, alilamina o dialilamina, aminas alicíclicas tales como ciclopentilamina, ciclohexilamina, cicloheptilamina o ciclooctilamina, y aminas aromáticas tales como anilina, bencilamina o toluidina.

Estos sustratos de reacción pueden usarse solos, o pueden usarse dos o más tipos como una mezcla. Además, no se requiere que estos sustratos de reacción se purifiquen, y pueden estar en forma de mezclas con otros compuestos orgánicos.

Lo siguiente proporciona una explicación de un ejemplo de un procedimiento para producir éster de ácido carboxílico a partir de aldehído y alcohol en presencia de oxígeno mediante una reacción de esterificación oxidativa usando el material de partículas compuestas soportadas según la presente realización como catalizador.

Los ejemplos del aldehído usado como materia prima pueden incluir aldehídos alifáticos de C_1 a C_{10} tales como formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, isobutilaldehído, glioxal, o similares; aldehídos α,β -insaturados alicíclicos de C_3 a C_{10} tales como acroleína, metacroleína, crotonaldehído, o similares; aldehídos aromáticos de C_6 a C_{20} tales como benzaldehído, tolilaldehído, bencilaldehído, ftalaldehído, o similares; y derivados de estos aldehídos. Estos aldehídos pueden usarse solos, o pueden usarse cualesquiera dos o más tipos como una mezcla.

Los ejemplos de alcoholes pueden incluir alcoholes saturados alifáticos de C_1 a C_{10} tales como metanol, etanol, isopropanol, butanol, 2-etilhexanol, octanol, o similares; alcoholes alicíclicos de C_5 a C_{10} tales como ciclopentanol, ciclohexanol, o similares; dioles de C_2 a C_{10} tales como etilenglicol, propilenglicol, butanodiol, o similares; alcoholes insaturados alifáticos de C_3 a C_{10} tales como alcohol alílico, alcohol metalílico, o similares; alcoholes aromáticos de C_6 a C_{20} tales como alcohol bencílico, o similares; e hidroxioxetanos tales como 3-alkil-3-hidroximetiloxetano, o similares. Estos alcoholes pueden usarse solos, o pueden usarse cualesquiera dos o más tipos como una mezcla.

No hay limitaciones particulares en la razón en peso de aldehído con respecto a alcohol, y aunque la reacción puede llevarse a cabo a lo largo de un amplio intervalo de razones molares de aldehído/alcohol de desde 10 hasta 1/1.000,

la reacción se lleva a cabo generalmente dentro del intervalo de una razón molar de desde 1/2 hasta 1/50.

La cantidad de catalizador usada puede variarse considerablemente según, por ejemplo, los tipos de materias primas de reacción, la composición y el método de preparación del catalizador, las condiciones de reacción y la forma de reacción, y aunque no hay limitaciones particulares en la misma, en el caso de hacer reaccionar el catalizador en forma de una suspensión, la cantidad de catalizador en cuanto al contenido de sólidos en la suspensión se encuentra preferiblemente dentro del intervalo de desde el 1 hasta el 50% p/v, más preferiblemente desde el 3 hasta el 30% p/v e incluso más preferiblemente desde el 10 hasta el 25% p/v.

En la producción de éster de ácido carboxílico, la reacción puede llevarse a cabo o bien en lotes o bien de manera continua, usando un método arbitrario tal como una reacción en fase vapor, una reacción en fase líquida o una reacción a reflujo.

Aunque la reacción puede llevarse a cabo en ausencia de disolvente, también puede llevarse a cabo usando un disolvente que sea inerte con respecto a los componentes de la reacción tal como hexano, decano, benceno, dioxano, o similares.

Puede usarse una forma conocida tal como de tipo lecho fijo, de tipo lecho fluidizado o de tipo tanque agitado para la forma de reacción. Por ejemplo, cuando la reacción se lleva a cabo en fase líquida, puede usarse cualquier tipo de reactor, tal como un reactor de columna de burbujeo, un reactor de tipo tubo de aspiración, un reactor de tanque agitado, o similares.

El oxígeno usado para producir éster de ácido carboxílico puede ser oxígeno molecular, concretamente puede estar en forma de gas del propio oxígeno o un gas mixto en el que el gas de oxígeno se ha diluido con un diluyente que es inactivo en la reacción tal como gas de nitrógeno o de dióxido de carbono, y se usa preferiblemente aire para la materia prima de oxígeno desde los puntos de vista de facilidad de manipulación, economía, y similares.

Aunque la presión parcial de oxígeno varía según las materias primas de reacción tales como el tipo de aldehído o el tipo de alcohol, las condiciones de reacción o el tipo de reactor, y similares, la presión parcial de oxígeno a la salida del reactor se encuentra, por motivos prácticos, dentro del intervalo igual a o menor que el límite inferior del intervalo explosivo, y se controla preferiblemente hasta, por ejemplo, desde 20 hasta 80 kPa. Aunque la reacción puede llevarse a cabo a una presión de reacción que se extiende a lo largo de un amplio intervalo de presiones desde la despresurización hasta la presurización, la reacción se lleva a cabo normalmente a una presión dentro del intervalo de desde 0,05 hasta 2 MPa. Además, es preferible desde el punto de vista de seguridad ajustar la presión total de modo que la concentración de oxígeno del gas de flujo de salida del reactor no supere el límite explosivo (por ejemplo, una concentración del 8%).

En el caso de llevar a cabo una reacción de producción de éster de ácido carboxílico en fase líquida, el pH del sistema de reacción se mantiene preferiblemente a desde 6 hasta 9 mediante la adición de un compuesto de un metal alcalino o metal alcalinotérreo (tal como un óxido, un hidróxido, un carbonato o un carboxilato) al sistema de reacción. Estos compuestos de metal alcalino o metal alcalinotérreo pueden usarse solos, o puede usarse dos o más tipos en combinación.

Aunque la temperatura de reacción durante la producción de éster de ácido carboxílico es tal que la reacción puede llevarse a cabo a altas temperaturas por encima de 200°C, la temperatura de reacción es preferiblemente de desde 30 hasta 200°C, más preferiblemente desde 40 hasta 150°C e incluso más preferiblemente desde 60 hasta 120°C. No hay limitaciones particulares en el tiempo de reacción, y aunque no se determina de manera incondicional dado que varía según las condiciones establecidas, es generalmente de desde 1 hasta 20 horas.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos proporcionan una explicación más detallada de la presente realización a través de ejemplos y ejemplos comparativos de los mismos.

Además, en los ejemplos y ejemplos comparativos, la medición de las distribuciones de níquel y X en el material de partículas compuestas soportadas, la observación de la forma del soporte y del material de partículas compuestas soportadas, la medición del diámetro de partícula medio, la determinación de la carga de Ni y X y la razón atómica de Ni/(Ni + X), la determinación del contenido de elementos constituyentes del soporte (Si, Al, metal básico), el análisis de la estructura cristalina de las partículas compuestas, el análisis del estado químico de los elementos de metal de las partículas compuestas, el análisis del estado químico del níquel, la observación morfológica y el análisis elemental de las partículas compuestas, la medición de los espectros de ultravioleta-visible de las partículas compuestas y la medición de las propiedades físicas del soporte y del material de partículas compuestas soportadas (área superficial específica, diámetro de poro, volumen de poro) se llevaron a cabo según los métodos descritos a continuación.

[Medición de las distribuciones de níquel y X en el material de partículas compuestas soportadas]

- Se midió una muestra obtenida incrustando el material de partículas compuestas soportadas resultante en resina y puliendo a un voltaje de aceleración de 15 kV usando la microsonda de rayos X modelo 1600 de Shimadzu (EPMA). Se analizaron el Ni y X (Au) en la dirección de profundidad desde la superficie exterior basándose en imágenes reflejadas por electrones y análisis de rayos X (Ni - longitud de onda: 14,5829, cristal que se analiza: RAP; X (Au) - longitud de onda: 5,8419, cristal que se analiza: PET).
- [Observación morfológica del soporte y del material de partículas compuestas soportadas]
- 10 Se observaron el soporte y el material de partículas compuestas soportadas usando el sistema de microscopía electrónica de barrido (SEM) Hitachi X-650.
- [Medición del diámetro de partícula medio del soporte y del material de partículas compuestas soportadas]
- 15 Se midió el diámetro de partícula medio (basado en volumen) usando el sistema de medición de la distribución del tamaño de partícula mediante dispersión/difracción láser modelo LS230 de Beckman-Coulter.
- [Determinación de la carga de Ni y X y la razón atómica de Ni/(Ni+X)]
- 20 Se cuantificaron las concentraciones de níquel y X en el material de partículas compuestas soportadas usando el espectrómetro de emisión con ICP (ICP-AES, EM) modelo IRIS Intrepid III XDL ICP de Thermo Fisher Scientific.
- 25 Se prepararon las muestras pesando un material soportado en un recipiente de descomposición de teflón, añadiendo ácido nítrico y fluoruro de hidrógeno, y calentando y descomponiendo con el sistema de descomposición de microondas modelo ETOS-TC de Milestone General, seguido por evaporación hasta sequedad a lo largo de un calentador, adición de ácido nítrico y ácido clorhídrico al residuo precipitado, calentando bajo una presión aplicada con un sistema de descomposición de microondas, y usando una cantidad fija del producto de descomposición puro resultante como un líquido de prueba.
- 30 El método de cuantificación se llevó a cabo cuantificando con ICP-AES con un patrón interno y luego determinando el contenido de níquel y X en el catalizador sustrayendo un valor blanco determinado simultáneamente seguido del cálculo de la carga y la razón atómica.
- [Determinación del contenido de elementos constituyentes del soporte (Si, Al, metal básico)]
- 35 Se prepararon las muestras disolviendo el soporte con agua regia y disolviendo con sal de álcali fundida. Se midió el contenido de metal básico y/o Mg para la muestra disuelta con agua regia y se midió el contenido de Al y Si para la muestra disuelta con sal de álcali fundida usando el espectrómetro de emisión con ICP (ICP-AES) modelo JY-38P2 de Seiko Instruments seguido del cálculo de las razones atómicas a partir del contenido de metales resultante.
- 40 [Análisis de la estructura cristalina de las partículas compuestas]
- 45 Se analizó la estructura cristalina usando el sistema de difracción de rayos X de polvo (XRD) modelo Rint 2500 de Rigaku en condiciones de un tubo de Cu para la fuente de rayos X (40 kV, 200 mA), un intervalo de medición de 5 a 65 grados (0,02 grados/etapa), una velocidad de medición de 0,2 grados/min y anchuras de ranura (dispersión, divergencia, recepción) de 1 grado, 1 grado y 0,15 mm.
- 50 Se preparó la muestra pulverizando de manera uniforme sobre una placa de muestra no reflectante y fijando con caucho de neopreno.
- [Análisis del estado químico de los componentes de metal de las partículas compuestas]
- 55 Se analizó el estado químico de los componentes de metal de las partículas compuestas usando el sistema de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) modelo ESCALAB 250 de Thermo Electron en condiciones de Al K α a 15 kV x 10 mA para la fuente de excitación, área superficial analizada de aproximadamente 1 mm (forma: ovalada), usando un barrido de examen de 0 a 1.100 eV y un barrido estrecho de Ni2p para la región de captación.
- 60 Se prepararon las muestras de medición triturando el material de partículas compuestas soportadas con un mortero de ágata y una mano de almirez y colocándolas en una platina de muestras de polvo con propósitos especiales seguido por medición mediante XPS.
- [Análisis del estado químico del níquel]
- 65 Se midieron los espectros de K α del Ni con el sistema de espectroscopía de fluorescencia de rayos X de alta resolución (HRXRF) modelo XFRA190 de Technos, y se comparó cada uno de los parámetros resultantes con aquellos de las sustancias patrón (metal de níquel, óxido de níquel) para predecir el estado químico tal como la

valencia del níquel presente en el material soportado.

Se usaron las muestras de medición directamente para la medición. Se midió el espectro de $K\alpha$ del Ni en el modo espectral parcial. En ese momento, se usó Ge (220) para el cristal que se analiza, se usó una ranura que tenía un ángulo de divergencia vertical de 1 grado para la ranura, y se ajustaron la corriente y el voltaje de excitación a 80 mA y 35 kV, respectivamente. Luego se usó papel de filtro para el absorbedor en el caso de la muestra de referencia, se seleccionó el tiempo de recuento para cada muestra en el caso de muestras de material soportado, y se llevaron a cabo mediciones de modo que la intensidad de pico de los espectros de $K\alpha$ fue de 3.000 cps o menos y 10.000 cuentas o más. Se repitió la medición cinco veces para cada muestra, y se midieron las muestras de metal antes y después de cada medición repetida. Después de someter los espectros medidos a procesamiento de suavizado (método S-G, 7 puntos, 5 veces), se calcularon las ubicaciones de los picos, los valores a media altura (FWHM) y los índices de asimetría (AI), y se trataron las ubicaciones de los picos como desplazamiento químico (ΔE) a partir del valor medido de la muestra de metal medida antes y después de la medición de cada muestra.

[Observación morfológica y análisis elemental de las partículas compuestas]

Se midieron imágenes de campo claro mediante TEM, imágenes de campo oscuro mediante STEM y análisis composicionales mediante STEM-EDS (análisis de puntos, mapeo, análisis de líneas) usando el microscopio electrónico de transmisión/microscopio electrónico de transmisión y barrido (TEM/STEM) modelo 3100FEF de JEOL (voltaje de aceleración: 300 kV, con detector de rayos X de dispersión de energía (EDX)).

El software de análisis de datos contenía Digital Micrograph™ Ver. 1.70.16 de Gatan para los análisis de las imágenes de TEM y las imágenes de STEM (medición de longitud, análisis de la transformada de Fourier), y el Sistema NORAN SIX Ver. 2.0 de Thermo Fisher Scientific para los análisis de datos de EDS (procesamiento de imágenes de mapeo, cálculo y cuantificación composicional).

Se prepararon las muestras de medición triturando el material de partículas compuestas soportadas con un mortero y una mano de almirez seguido de dispersión en etanol. Después de someter a limpieza ultrasónica durante aproximadamente 1 minuto, se dejó caer el polvo sobre una microrrejilla de molibdeno y se secó al aire para obtener muestras de observación para TEM/STEM.

[Medición de los espectros de ultravioleta-visible de las partículas compuestas]

Se midieron los espectros de UV y visible usando el espectrofotómetro de ultravioleta-visible (UV-Vis) modelo V-550 de Jasco (con unidad de esferas integrada y soporte para muestras de polvo) a un intervalo de medición de 800 a 200 nm y una velocidad de barrido de 400 nm/min.

Se prepararon las muestras de medición triturando el material de partículas compuestas soportadas con un mortero de ágata y una mano de almirez y colocándolas en el soporte para muestras de polvo para la medición de los espectros de UV-Vis.

[Medición de las propiedades físicas del soporte y del material de partículas compuestas soportadas: área superficial específica, diámetro de poro, volumen de poro]

Se midieron las propiedades físicas con el sistema Yuasa Ionics 3MP AutoSorb usando gas de nitrógeno para el gas adsorbente (método de adsorción de nitrógeno). Se usó el método BET para determinar el área superficial específica, el método BJH para determinar el diámetro de poro y la distribución de poros, y se usó la cantidad de adsorción a P/P_0 máximo para determinar el volumen de poro.

[Ejemplo de referencia de producción del soporte]

Se hizo gotear de manera gradual una disolución acuosa en la que se disolvieron 3,75 kg de nitrato de aluminio nonahidratado, 2,56 kg de nitrato de magnesio y 540 g de ácido nítrico al 60% en 5,0 l de agua pura en 20,0 kg de una disolución de sol de sílice que tenía un diámetro de partícula coloidal de 10 a 20 nm mientras se agitaba y se mantenía a 15°C (Nissan Chemical Industries, Snowdex N-30, contenido de SiO_2 : el 30% en masa) para obtener una suspensión mixta de sol de sílice, nitrato de aluminio y nitrato de magnesio. Posteriormente, se envejeció la suspensión mixta manteniéndola a 50°C durante 24 horas. Después de enfriar hasta temperatura ambiente, se secó por pulverización la suspensión mixta con un secador por pulverización ajustado a una temperatura de salida de 130°C para obtener un sólido.

A continuación, se llenó el sólido resultante hasta un grosor de aproximadamente 1 cm en un recipiente de acero inoxidable que tenía una parte superior abierta seguido por calentamiento en un horno eléctrico desde temperatura ambiente hasta 300°C a lo largo del transcurso de 2 horas y manteniendo a esa temperatura durante 3 horas. Además, después del calentamiento hasta 600°C a lo largo del transcurso de 2 horas y manteniendo a esa temperatura durante 3 horas, se enfrió el sólido para obtener un soporte. El soporte resultante contenía el 83,3% en moles, el 8,3% en moles y el 8,3% en moles de silicio, aluminio y magnesio, respectivamente, basándose en la

cantidad total de moles de silicio, aluminio y magnesio. El área superficial específica tal como se determina mediante adsorción de nitrógeno fue de 149 m²/g, el volumen de poro fue de 0,27 ml/g y el diámetro de poro medio fue de 8 nm. El diámetro de partícula medio del soporte fue de 60 µm basándose en los resultados de medición de la distribución del tamaño de partícula mediante dispersión/difracción láser. Además, se determinó que la forma del soporte era casi esférica basándose en observaciones usando un microscopio electrónico de barrido (SEM).

[Ejemplo 1]

Se dispersaron 300 g del soporte obtenido en el ejemplo de referencia de producción del soporte en 1,0 l de agua calentada hasta 90°C seguido por agitación durante 15 minutos a 90°C. A continuación, se preparó una disolución acuosa que contenía 16,35 g de nitrato de níquel hexahidratado y 12 ml de una disolución acuosa 1,3 mol/l de ácido cloroáurico seguido por calentamiento hasta 90°C, adición de la suspensión del soporte mencionada anteriormente y continuar la agitación durante 30 minutos a 90°C para fijar de manera insoluble el componente de níquel y oro sobre el soporte.

A continuación, después de retirar el sobrenadante dejando reposar sin interrupciones y lavando varias veces con agua destilada, se filtró el sobrenadante lavado. Después de secar durante 10 horas a 105°C con un secador, se coció el producto durante 5 horas a 450°C en aire en un horno de mufla para obtener un material de partículas compuestas soportadas (NiO₂/SiO₂-Al₂O₃-MgO) soportado con el 1,05% en masa de níquel y el 0,91% en masa de oro. La razón atómica de Ni/(Ni + Au) del material soportado así obtenido fue de 0,80.

Se sometió una muestra obtenida incrustando el material de partículas compuestas soportadas resultante en resina y puliendo a análisis de rayos X de una sección transversal de una partícula usando una microsonda de rayos X (EPMA). Los resultados se muestran en la figura 1. Tal como resulta evidente a partir de la figura 1, el material de partículas compuestas soportadas tenía una capa exterior sustancialmente libre de níquel y oro en una región a una profundidad de 0,5 µm desde la superficie más exterior del soporte, el níquel y el oro estaban soportados en una región que se extendía hasta una profundidad de 10 µm desde la superficie y se confirmó que las partículas compuestas no estaban presentes dentro del soporte.

A continuación, cuando se observó la forma del material de partículas compuestas soportadas mencionado anteriormente con un microscopio electrónico de transmisión (TEM/STEM), se confirmó que nanopartículas esféricas distribuidas de manera extensiva dentro de un diámetro de partícula de 2 a 3 nm (diámetro de partícula promedio en número: 3,0 nm) estaban soportadas sobre el soporte. La observación de las nanopartículas con un aumento mayor reveló una franja reticular correspondiente al espaciado interplanar de Au (111) en las nanopartículas. El análisis puntual composicional de nanopartículas individuales mediante STEM-EDS indicó que se detectaron níquel y oro en todas las partículas. El valor medio de la razón atómica de níquel/oro de las nanopartículas (cantidad calculada: 50) fue de 1,05. Además, el análisis de las regiones nanométricas de las partículas observadas reveló que la razón atómica Ni/Au en las partes centrales de las partículas era de 0,90, mientras que en los bordes de las partículas era de 2,56. Sólo se detectaron cantidades traza de níquel en partes distintas de las partículas. Como resultado de llevar a cabo cincuenta mediciones similares, se detectó níquel en grandes cantidades en los bordes de todas las partículas. Se observó que la distribución de níquel y oro era casi uniforme basándose en los resultados del mapeo elemental mediante EDS. Además, se descubrió que la magnitud de la distribución de níquel era un nivel mayor que la de la distribución de oro en todas las direcciones de barrido basándose en los resultados de los perfiles de línea composicionales.

Basándose en los resultados de difracción de rayos X de polvo (XRD), no se observó ningún patrón de difracción atribuible al níquel, y se confirmó que el níquel estaba presente en un estado amorfo. Por otro lado, aunque no bien definido, estaba presente un pico ancho correspondiente a cristales de oro. Aunque el valor es próximo al límite de detección de difracción de rayos X de polvo (2 nm), el diámetro medio de la unidad cristalina del mismo era de aproximadamente 3 nm tal como se calcula según la ecuación de Scherrer. Con respecto al estado químico del níquel, se confirmó que el níquel era bivalente basándose en los resultados de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

También se predijo que el estado químico del níquel era tal que el níquel estaba en un estado de alto espín y tenía una valencia de 2 basándose en los resultados de fluorescencia de rayos X de alta resolución (HRXRF), y se determinó que tenía un estado químico diferente de un compuesto individual en forma de óxido de níquel debido a diferencias en los espectros de K α del Ni. El valor de anchura a media altura (FWHM) del espectro de K α del Ni del catalizador resultante basándose en el espectro medida fue de 3,470 y el desplazamiento químico (ΔE) fue de 0,335. El valor de anchura a media altura (FWHM) del espectro de K α del Ni del óxido de níquel medido como sustancia de referencia fue de 3,249 mientras que el desplazamiento químico (ΔE) fue de 0,344.

Además, como resultado de la investigación de cambios en los estados de excitación de los electrones del material de partículas compuestas soportadas mediante espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis), no apareció ningún pico de absorción de plasmón superficial procedente de las nanopartículas de oro próximo a 530 nm, mientras que se observó una amplia absorción atribuible a NiO₂ en el intervalo de longitud de onda de 200 a 800 nm.

Basándose en estos resultados, se predijo que la microestructura de las partículas compuestas tenía una forma en la que las superficies de las nanopartículas de oro estaban cubiertas por níquel oxidado.

5 [Ejemplo 2]

Se calentó 1,0 l de una disolución acuosa en la que se disolvieron 2,90 g de cloruro de magnesio hasta 80°C y se agitó seguido por la adición de 300 g del soporte obtenido en el ejemplo de referencia de producción del soporte y agitación adicional durante 15 minutos a 80°C. A continuación, se preparó una disolución acuosa que contenía 37,16 g de nitrato de níquel hexahidratado y 35 ml de una disolución acuosa 2,0 mol/l de cloruro de paladio seguido por la adición de eso calentado hasta 80°C a la suspensión del soporte mencionada anteriormente y continuar agitando durante 30 minutos a 80°C para fijar de manera insoluble el níquel y el componente de paladio sobre el soporte.

A continuación, después de retirar el sobrenadante dejando reposar sin interrupciones y lavando varias veces con agua destilada, se filtró el sobrenadante lavado. Después de secar durante 10 horas a 105°C, se coció el producto durante 5 horas a 500°C en aire. A continuación, se sometió el material soportado así obtenido a tratamiento reductor a temperatura ambiente durante 2 horas en una atmósfera de hidrógeno para obtener un material de partículas compuestas soportadas (NiOPd/ α -alúmina) soportado con el 2,48% en masa de níquel y el 2,30% en masa de paladio. La razón atómica de Ni/(Ni + Pd) del material soportado así obtenido fue de 0,66.

Se sometió una muestra obtenida incrustando el material de partículas compuestas soportadas resultante en resina y puliendo a análisis de rayos X de una sección transversal de una partícula usando una microsonda de rayos X (EPMA). Los resultados se muestran en la figura 2. Tal como resulta evidente a partir de la figura 2, se confirmó que el níquel y el paladio estaban soportados en una región a una profundidad de 17 μm desde la superficie del soporte mientras que estaban ausentes en el interior.

A continuación, basándose en los resultados de difracción de rayos X de polvo (XRD) del material de partículas compuestas soportadas, no se observó ningún patrón de difracción atribuible al níquel, y se confirmó que el níquel estaba presente en un estado amorfo. Por otro lado, aunque no bien definido, estaba presente un pico ancho correspondiente a cristales de paladio. El diámetro medio de la unidad cristalina del mismo era de aproximadamente 5 nm tal como se calcula según la ecuación de Scherrer. Con respecto al estado químico del Ni, se confirmó que el níquel era bivalente basándose en los resultados de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

Además, cuando se observó el estado de las especies activas del material soportado con un microscopio electrónico de transmisión (TEM/STEM), se confirmó que las nanopartículas distribuidas de manera extensiva dentro de un diámetro de partícula de 4 a 5 nm (diámetro de partícula promedio en número: 4,8 nm) estaban soportadas sobre el soporte. Luego se llevaron a cabo análisis elementales (20 puntos) en nanopartículas individuales observadas con el detector de rayos X de dispersión de energía (EDX) proporcionado, y se confirmó que el níquel y el paladio estaban contenidos en todas las partículas. La razón atómica de níquel/paladio (valor medio) de estas partículas compuestas era de 0,8.

[Ejemplo 3]

Se calentó 1,0 l de una disolución acuosa en la que se disolvieron 3,66 g de nitrato de aluminio nonahidratado hasta 80°C y se agitó seguido por la adición de 300 g del soporte obtenido en el ejemplo de referencia de producción del soporte y agitación adicional durante 10 minutos a 80°C. A continuación, se preparó una disolución acuosa que contenía 25,78 g de nitrato de níquel hexahidratado y 37 ml de una disolución acuosa 1,3 mol/l de ácido cloroáurico seguido por la adición de eso calentado hasta 80°C a la suspensión del soporte mencionada anteriormente y continuar agitando durante 15 minutos a 80°C para fijar de manera insoluble el componente de níquel y oro sobre el soporte.

A continuación, después de retirar el sobrenadante dejando reposar sin interrupciones y lavando varias veces con agua destilada, se filtró el sobrenadante lavado. Después de secar durante 10 horas a 105°C, se coció el producto durante 5 horas a 400°C en aire para obtener un material de partículas compuestas soportadas (NiOAu/SiO₂-Al₂O₃-MgO) soportado con el 2,20% en masa de níquel y el 1,96% en masa de oro. La razón atómica de Ni/(Ni + Au) del material soportado así obtenido fue de 0,79.

Se sometió una muestra obtenida incrustando el material de partículas compuestas soportadas resultante en resina y puliendo a análisis de rayos X de una sección transversal de una partícula usando una microsonda de rayos X (EPMA). Como resultado, se confirmó que el material de partículas compuestas soportadas tenía una capa exterior sustancialmente libre de níquel y oro en una región que se extendía hasta una profundidad de 2,0 μm desde la superficie más exterior del soporte, y el níquel y oro estaban soportados en una región que se extendía hasta una profundidad de 15 μm desde la superficie, mientras que estaban ausentes en el interior.

A continuación, basándose en los resultados de difracción de rayos X de polvo (XRD) del material de partículas compuestas soportadas, no se observó ningún patrón de difracción atribuible al níquel, y se confirmó que el níquel

estaba presente en un estado amorfo. Por otro lado, aunque no bien definido, estaba presente un pico ancho correspondiente a cristales de oro. El diámetro medio de la unidad cristalina del mismo era de aproximadamente 4 nm tal como se calcula según la ecuación de Scherrer. Con respecto al estado químico del Ni, se confirmó que el níquel era bivalente basándose en los resultados de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

Además, cuando se observó el estado de las especies activas del material soportado con un microscopio electrónico de transmisión (TEM/STEM), se confirmó que las nanopartículas distribuidas de manera extensiva dentro de un diámetro de partícula de 3 a 4 nm (diámetro de partícula promedio en número: 3,8 nm) estaban soportadas sobre el soporte. Luego se llevaron a cabo análisis elementales (20 puntos) en nanopartículas individuales observadas con el detector de rayos X de dispersión de energía (EDX) proporcionado, y se confirmó que el níquel y el oro estaban contenidos en todas las partículas. La razón atómica de níquel/oro (valor medio) de estas partículas compuestas era de 1,10.

[Ejemplo 4]

Se obtuvo un material de partículas compuestas soportadas ($\text{NiO}/\text{Au}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$) soportado con el 1,02% en masa de níquel y el 0,89% en masa de oro preparándolo de la misma manera que el ejemplo 1 con la excepción de no envejecer el soporte y agitar la suspensión del soporte y la disolución acuosa que contiene níquel y oro durante 15 minutos a 60°C. La razón atómica de $\text{Ni}/(\text{Ni} + \text{Au})$ del material soportado así obtenido fue de 0,79.

Se sometió una muestra obtenida incrustando el material de partículas compuestas soportadas resultante en resina y puliendo a análisis de rayos X de una sección transversal de una partícula usando una microsonda de rayos X (EPMA). Como resultado, se confirmó que el níquel y el oro estaban soportados en una región que se extendía hasta una profundidad de 25 μm desde la superficie del soporte, mientras que estaban ausentes en el interior.

A continuación, basándose en los resultados de difracción de rayos X de polvo (XRD) del material de partículas compuestas soportadas, no se observó ningún patrón de difracción atribuible al níquel, y se confirmó que el níquel estaba presente en un estado amorfo. Por otro lado, aunque no bien definido, estaba presente un pico ancho correspondiente a cristales de oro. El diámetro medio de la unidad cristalina del mismo era de aproximadamente 3 nm tal como se calcula según la ecuación de Scherrer. Con respecto al estado químico del Ni, se confirmó que el níquel era bivalente basándose en los resultados de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

Además, cuando se observó el estado de las especies activas del material soportado con un microscopio electrónico de transmisión (TEM/STEM), se confirmó que las nanopartículas distribuidas de manera extensiva dentro de un diámetro de partícula de 3 a 4 nm (diámetro de partícula promedio en número: 3,5 nm) estaban soportadas sobre el soporte. Luego se llevaron a cabo análisis elementales (20 puntos) en nanopartículas individuales observadas con el detector de rayos X de dispersión de energía (EDX) proporcionado, y se confirmó que el níquel y el oro estaban contenidos en todas las partículas. La razón atómica de níquel/oro (valor medio) de estas partículas compuestas era de 1,02.

[Ejemplo 5]

Se impregnó una sílice disponible comercialmente (Fuji Silysia Chemical, Cariat Q-10, diámetro de partícula: 150 μm) con el 4% en masa de lantano seguido por cocción en aire durante 5 horas a 600°C. A continuación, se calentó 1,0 l de una disolución acuosa en la que se disolvieron 8,91 g de nitrato de aluminio nohidratado hasta 70°C y se agitó seguido por la adición de 300 g del soporte de sílice mencionado anteriormente y agitación adicional durante 30 minutos a 70°C. A continuación, se preparó una disolución acuosa que contenía 17,84 g de nitrato de níquel hexahidratado y 14 ml de una disolución acuosa 1,3 mol/l de ácido cloroáurico seguido por la adición de eso calentado hasta 70°C a la suspensión del soporte y continuar agitando adicionalmente durante 30 minutos a 70°C para fijar de manera insoluble el componente de níquel y oro sobre el soporte.

A continuación, después de retirar el sobrenadante dejando reposar sin interrupciones y lavando varias veces con agua destilada, se filtró el sobrenadante lavado. Después de secar durante 10 horas a 105°C, se coció el producto durante 3 horas a 550°C en aire para obtener un material de partículas compuestas soportadas ($\text{NiO}/\text{Au}/\text{SiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$) soportado con el 1,10% en masa de níquel y el 1,02% en masa de oro. La razón atómica de $\text{Ni}/(\text{Ni} + \text{Au})$ del material soportado así obtenido fue de 0,78.

Se sometió una muestra obtenida incrustando el material de partículas compuestas soportadas resultante en resina y puliendo a análisis de rayos X de una sección transversal de una partícula usando una microsonda de rayos X (EPMA). Como resultado, se confirmó que el material de partículas compuestas soportadas tenía una capa exterior sustancialmente libre de níquel y oro en una región que se extendía hasta una profundidad de 5,0 μm desde la superficie más exterior del soporte, y el níquel y el oro estaban soportados en una región que se extendía hasta una profundidad de 30 μm desde la superficie, mientras que estaban ausentes en el interior.

A continuación, basándose en los resultados de difracción de rayos X de polvo (XRD) del material de partículas compuestas soportadas, no se observó ningún patrón de difracción atribuible al níquel, y se confirmó que el níquel

estaba presente en un estado amorfo. Por otro lado, aunque no bien definido, estaba presente un pico ancho correspondiente a cristales de oro. Aunque próximo al límite de detección de difracción de rayos X de polvo (2 nm), el diámetro medio de la unidad cristalina del mismo era de aproximadamente 3 nm tal como se calcula según la ecuación de Scherrer. Con respecto al estado químico del Ni, se confirmó que el níquel era bivalente basándose en los resultados de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

Además, cuando se observó el estado de las especies activas del material soportado con un microscopio electrónico de transmisión (TEM/STEM), se confirmó que las nanopartículas distribuidas de manera extensiva dentro de un diámetro de partícula de 2 a 3 nm (diámetro de partícula promedio en número: 3,2 nm) estaban soportadas sobre el soporte. Luego se llevaron a cabo análisis elementales (20 puntos) en nanopartículas individuales observadas con el detector de rayos X de dispersión de energía (EDX) proporcionado, y se confirmó que el níquel y el oro estaban contenidos en todas las partículas. La razón atómica de níquel/oro (valor medio) de estas partículas compuestas era de 1,02.

[Ejemplo 6]

Se impregnó una alúmina esférica disponible comercialmente (Sumitomo Chemical, KHD, diámetro de partícula: 3 mm) con el 5% en masa de potasio seguido por cocción en aire durante 5 horas a 600°C. A continuación, se dispersaron 300 g del soporte de alúmina resultante en 1,0 l de agua calentada hasta 90°C y se agitó durante 15 minutos a 90°C. A continuación, se preparó una disolución acuosa que contenía 38,65 g de nitrato de níquel hexahidratado y 30 ml de una disolución acuosa 1,3 mol/l de ácido cloroáurico seguido por la adición de eso calentado hasta 90°C a la suspensión del soporte y continuar agitando adicionalmente durante 30 minutos a 90°C para fijar de manera insoluble el componente de níquel y oro sobre el soporte.

A continuación, después de retirar el sobrenadante dejando reposar sin interrupciones y lavando varias veces con agua destilada, se filtró el sobrenadante lavado. Después de secar durante 10 horas a 105°C, se coció el producto durante 5 horas a 400°C en aire para obtener un material de partículas compuestas soportadas (NiOAu/Al₂O₃-K) soportado con el 2,50% en masa de níquel y el 2,46% en masa de oro. La razón atómica de Ni/(Ni + Au) del material soportado así obtenido fue de 0,77.

Se sometió una muestra obtenida incrustando el material de partículas compuestas soportadas resultante en resina y puliendo a análisis de rayos X de una sección transversal de una partícula usando una microsonda de rayos X (EPMA), y la medición de la distribución de níquel y oro pudo confirmar que el níquel y el oro estaban soportados en una región que se extendía hasta 50 µm desde la superficie del soporte, mientras que estaban ausentes en el interior.

A continuación, basándose en los resultados de difracción de rayos X de polvo (XRD) del material de partículas compuestas soportadas, no se observó ningún patrón de difracción atribuible al níquel, y se confirmó que el níquel estaba presente en un estado amorfo. Por otro lado, aunque no bien definido, estaba presente un pico ancho correspondiente a cristales de oro. El diámetro medio de la unidad cristalina del mismo era de aproximadamente 4 nm tal como se calcula según la ecuación de Scherrer. Con respecto al estado químico del Ni, se confirmó que el níquel era bivalente basándose en los resultados de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

Además, cuando se observó el estado de las especies activas del material soportado con un microscopio electrónico de transmisión (TEM/STEM), se confirmó que las nanopartículas distribuidas de manera extensiva dentro de un diámetro de partícula de 3 a 4 nm (diámetro de partícula promedio en número: 3,6 nm) estaban soportadas sobre el soporte. Luego se llevaron a cabo análisis elementales (20 puntos) en nanopartículas individuales observadas con el detector de rayos X de dispersión de energía (EDX) proporcionado, y se confirmó que el níquel y el oro estaban contenidos en todas las partículas. La razón atómica de níquel/oro (valor medio) de estas partículas compuestas era de 0,94.

[Ejemplo comparativo 1]

Se calentó 1,0 l de una disolución acuosa que contenía 16,35 g de nitrato de níquel hexahidratado y 12 ml de una disolución acuosa 1,3 mol/l de ácido cloroáurico hasta 40°C. Se obtuvo un material de partículas compuestas soportadas (NiOAu/SiO₂-Al₂O₃-MgO) soportado con el 1,07% en masa de níquel y el 0,90% en masa de oro mediante preparación usando el mismo procedimiento que el ejemplo 1 con la excepción de añadir 300 g del soporte obtenido en el ejemplo de referencia de producción del soporte a esta disolución acuosa, continuar agitando durante 30 minutos mientras se mantiene a 40°C y fijar de manera insoluble el componente de níquel y oro sobre el soporte. La razón atómica de Ni/(Ni + Au) del material soportado así obtenido fue de 0,80.

Se sometió una muestra obtenida incrustando el material soportado así obtenido en resina y puliendo a análisis de rayos X de una sección transversal de una partícula usando una microsonda de rayos X (EPMA). Los resultados se muestran en la figura 3. Basándose en la figura 3, puede observarse que el níquel y el oro que estaban soportados distribuyéndose de manera uniforme desde la superficie hasta el interior.

A continuación, basándose en los resultados de difracción de rayos X de polvo (XRD) del material de partículas compuestas soportadas, no se observó ningún patrón de difracción atribuible al níquel, y se confirmó que el níquel estaba presente en un estado amorfo. Por otro lado, aunque no bien definido, estaba presente un pico ancho correspondiente a cristales de oro. Aunque próximo al límite de detección de difracción de rayos X de polvo (2 nm), el diámetro medio de la unidad cristalina del mismo era de aproximadamente 3 nm tal como se calcula según la ecuación de Scherrer. Con respecto al estado químico del Ni, se confirmó que el níquel era bivalente basándose en los resultados de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

Además, cuando se observó el estado de las especies activas del material soportado con un microscopio electrónico de transmisión (TEM/STEM), se confirmó que las nanopartículas distribuidas de manera extensiva dentro de un diámetro de partícula de 2 a 3 nm (diámetro de partícula promedio en número: 3,2 nm) estaban soportadas sobre el soporte. Luego se llevaron a cabo análisis elementales (20 puntos) en nanopartículas individuales observadas con el detector de rayos X de dispersión de energía (EDX) proporcionado, y se confirmó que el níquel y el oro estaban contenidos en todas las partículas. La razón atómica de níquel/oro (valor medio) de estas partículas compuestas era de 0,97.

[Ejemplo comparativo 2]

Se obtuvo un material de partículas de oro soportadas (Au/SiO₂-Al₂O₃-MgO) soportado con el 0,90% en masa de oro mediante preparación de un material soportado usando el mismo procedimiento que el ejemplo 1 con la excepción de no añadir nitrato de níquel hexahidratado.

Se sometió una muestra obtenida incrustando el material de partículas de oro soportadas resultante en resina y puliendo a análisis de rayos X de una sección transversal de una partícula usando una microsonda de rayos X (EPMA). Los resultados se muestran en la figura 5. Basándose en la figura 5, puede observarse que el oro estaba soportado distribuyéndose de manera uniforme desde la superficie hasta el interior.

A continuación, basándose en los resultados de difracción de rayos X de polvo (XRD), estaba presente un pico ancho correspondiente a cristales de oro. El diámetro medio de la unidad cristalina del mismo era de aproximadamente 3 nm tal como se calcula según la ecuación de Scherrer. Cuando se observó el estado del material de partículas de oro soportadas con un microscopio electrónico de transmisión (TEM), se confirmó que partículas de oro que tenían un diámetro de partícula medio de 2,9 nm estaban soportadas sobre el soporte. Además, como resultado de investigar el estado de excitación de los electrones de este material de partículas de oro soportadas mediante espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis), se observó un pico de absorción de plasmón superficial precedente de las partículas de oro (a aproximadamente 530 nm).

La tabla 1 muestra las propiedades físicas del material de partículas compuestas soportadas de los ejemplos 1 a 6 y los ejemplos comparativos 1 y 2.

Tabla 1

N.º	Material de partículas compuestas soportadas	Diámetro de partícula del soporte	Temperatura de adsorción (°C)	Carga de Ni y X (%)		Diámetro de partícula compuesta (nm)	Razón atómica Ni/X (mol/mol)	Región de distribución de partículas compuestas (µm)	
				Ni	X			Capa de partículas compuestas	Capa exterior
Ejemplo 1	NiOAu/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -MgO	60 µm	90	1,05	0,91	3	1,05	10	0,5
Ejemplo 2	NiOPd/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -MgO	60 µm	80	2,48	2,3	4,8	0,8	17	-
Ejemplo 3	NiOAu/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -MgO	60 µm	80	2,2	1,96	3,8	1,1	15	3
Ejemplo 4	NiOAu/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -MgO	60 µm	60	1,02	0,89	3,5	1,02	25	-
Ejemplo 5	NiOAu/SiO ₂ -La ₂ O ₃	150 µm	70	1,1	1,02	3,2	1,02	30	5
Ejemplo 6	NiOAu/Al ₂ O ₃ -K	3 mm	90	2,5	2,46	3,6	0,94	50	-

Ej. comp. 1	NiOAu/SiO ₂ - Al ₂ O ₃ -MgO	60 µm	40	1,07	0,9	3,2	0,97	Distribuida en el interior	
Ej. comp. 2	Au/SiO ₂ - Al ₂ O ₃ -MgO	60 µm	90	-	0,9	2,9	-	Distribuida en el interior	

[Ejemplo 7]

Se cargaron 240 g del material de partículas compuestas soportadas del ejemplo 1 en un reactor de acero inoxidable agitado equipado con un separador de catalizador y que tenía una parte de fase líquida de 1,2 litros, seguido por llevar a cabo una reacción oxidativa de formación de éster de ácido carboxílico a partir de aldehído y alcohol mientras se agitaba el contenido a una velocidad en cuanto a la velocidad de la punta del agitador de 4 m/s. Se suministró de manera continua al reactor el 36,7% en masa de disolución de metacroleína/metanol a 0,6 litros/h y una disolución de NaOH/metanol a del 1 al 4% en masa a 0,06 litros/h, se insufló aire a una temperatura de reacción de 80°C y una presión de reacción de 0,5 MPa de modo que la concentración de oxígeno de salida era del 4,0% en volumen (equivalente a una presión parcial de oxígeno de 0,02 MPa), y se controló la concentración de NaOH suministrado al reactor de modo que el pH del sistema de reacción era de 7. Se extrajo de manera continua el producto de reacción a partir de la salida del reactor por sobreflujo y se investigó la reactividad analizando mediante cromatografía de gases.

A las 500 horas después del inicio de la reacción, la tasa de conversión de metacroleína era del 75,4%, la tasa de selección de metacrilato de metilo era del 97,2% y la actividad de formación de metacrilato de metilo basándose en la masa unitaria del material soportado era del 9,568 mol/h/kg-cat. La reactividad después de que transcurrieran 2000 horas indicó una tasa de conversión de la metacroleína del 75,1%, una tasa de selección de metacrilato de metilo del 97,1% y una actividad de formación de metacrilato de metilo de 9,520 mol/h/kg-cat, mostrando de ese modo apenas ningún cambio en la reactividad. Cuando se recuperó el material de partículas compuestas soportadas y se comparó la carga de níquel y oro después de 2000 horas con la carga inicial de los mismos, las pérdidas de níquel y oro fueron del 0,1% o menos, respectivamente, confirmando de ese modo que se inhibió la separación y la elución de los componentes activos en forma de níquel y oro.

A continuación, cuando se observó el material de partículas compuestas soportadas recuperado con un microscopio electrónico de transmisión (TEM/STEM), se confirmó que las partículas compuestas distribuidas de manera extensiva dentro de un diámetro de partícula de 2 a 3 nm (diámetro de partícula promedio en número: 3,2 nm) estaban soportadas sobre el soporte. El análisis puntual composicional de partículas compuestas individuales mediante STEM-EDS confirmó que el níquel y el oro estaban contenidos en todas las partículas. El valor medio de la razón atómica de níquel/oro de las partículas compuestas (cantidad calculada: 50) fue de 1,10. Además, como resultado de investigar cambios en los estados de excitación de los electrones del material soportado mediante espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis), no se observó ningún pico de absorción de plasmón superficial procedente de las partículas de oro próximo a 530 nm.

[Ejemplo comparativo 3]

Se llevó a cabo una reacción en las mismas condiciones de operación que el ejemplo 1 usando el material de partículas compuestas soportadas del ejemplo comparativo 1. Como resultado, a las 500 horas después del inicio de la reacción, la tasa de conversión de metacroleína era del 63,4%, la tasa de selección de metacrilato de metilo era del 95,8% y la actividad de formación de metacrilato de metilo basándose en la masa unitaria del material soportado era de 6,608 mol/h/kg-cat. La reactividad después de que transcurrieran 2000 horas indicó una tasa de conversión de metacroleína del 58,7%, una tasa de selección de metacrilato de metilo del 95,7% y una actividad de formación de metacrilato de metilo de 6,111 mol/h/kg-cat, mostrando de ese modo disminuciones en la actividad y la selectividad de la reacción. Cuando se recuperó el material de partículas compuestas soportadas y se comparó la carga de níquel y oro después de 2000 horas con la carga inicial de los mismos, las pérdidas de níquel y oro fueron del 3,0% y el 2,0%, respectivamente. El diámetro de partícula promedio en número de las partículas compuestas tal como se determina con un microscopio electrónico de transmisión (TEM) fue de 3,8 nm, y se observó sinterización de las partículas.

[Ejemplo comparativo 4]

Se llevó a cabo una reacción en las mismas condiciones de operación que el ejemplo 1 usando el material de partículas compuestas soportadas del ejemplo comparativo 2. Como resultado, a las 200 horas después del inicio de la reacción, la tasa de conversión de metacroleína era del 25,1%, la tasa de selección de metacrilato de metilo era del 81,5% y la actividad de formación de metacrilato de metilo basándose en la masa unitaria del material soportado era de 2,671 mol/h/kg-cat. La reactividad después de que transcurrieran 700 horas indicó una tasa de conversión de metacroleína del 18,3%, una tasa de selección de metacrilato de metilo del 79,1% y una actividad de formación de metacrilato de metilo de 1,89 mol/h/kg-cat, mostrando de ese modo disminuciones en la actividad y la selectividad de la reacción. Cuando se recuperó el material de partículas compuestas soportadas y se comparó la carga de oro después de 700 horas con la carga inicial del mismo, la pérdida de oro fue del 8,5%. El diámetro de partícula

promedio en número de las partículas de oro tal como se determina con un microscopio electrónico de transmisión (TEM) fue de 4,8 nm, y se observó sinterización de las partículas de oro.

5 Basándose en los resultados anteriores, se confirmó que el material de partículas compuestas soportadas de la presente realización mantenía un nivel de reactividad extremadamente alto durante un periodo de tiempo prolongado y se confirmó que la estructura de las partículas compuestas del mismo no cambiaba ni antes ni después de la reacción en el caso de usarse como catalizador de una reacción de formación de éster de ácido carboxílico tal como se describió anteriormente. Además, como resultado de estar provisto de una capa exterior sustancialmente libre de las partículas compuestas, se obtiene un material de partículas compuestas soportadas en el que puede inhibirse la
10 pérdida de componente de níquel y oro provocada por fricción y similares. Tal como se observa en los ejemplos de reacción descritos anteriormente, cuando las partículas compuestas están soportadas cerca de la superficie del soporte, aumenta la actividad de la reacción y disminuye la pérdida de componente de metal. Por tanto, en comparación con materiales soportados convencionales, puede obtenerse una mejora considerable en economía no sólo en esta reacción específica, sino también en general en un intervalo más amplio de numerosas otras
15 reacciones.

Aplicabilidad industrial

20 El material de partículas compuestas soportadas según la presente invención tiene aplicabilidad industrial como catalizador para síntesis química tal como una reacción de formación de éster de ácido carboxílico entre un aldehído y un alcohol.

REIVINDICACIONES

1. Uso de un material de partículas compuestas soportadas que comprende:
 - 5 una partícula compuesta formada de un níquel oxidado y X, en el que X representa al menos uno de elementos seleccionados del grupo que consiste en paladio, platino, rutenio, oro y plata; y
 - un soporte sobre el que se soporta la partícula compuesta,
 - 10 en el que el material de partículas compuestas soportadas comprende una capa soportada en la que se ubica la partícula compuesta, en el que dicha capa soportada es una región en el soporte en la que se concentran las partículas compuestas, y
 - 15 en el que la capa soportada en la que se ubica la partícula compuesta está presente en una región que se extiende desde la superficie exterior del material de partículas compuestas soportadas en la dirección de una profundidad del 40% del diámetro equivalente del material de partículas compuestas soportadas,
 - 20 en el que el diámetro equivalente representa el diámetro de partículas esféricas, o en el caso de partículas con forma irregular, el diámetro de una esfera que tiene un volumen igual que las partículas o que tiene un área superficial igual al área superficial de las partículas, y
 - 25 en el que el diámetro equivalente se mide midiendo el diámetro de partícula medio basado en volumen usando un aparato de medición de la distribución del tamaño de partícula mediante dispersión/difracción láser y usando el valor resultante como el diámetro equivalente o el diámetro de partícula promedio en número tal como se mide con un microscopio electrónico de barrido (SEM),
 - como catalizador en una reacción para formar ésteres de ácido carboxílico a partir de aldehídos y alcoholes.
2. Uso del material de partículas compuestas soportadas según la reivindicación 1, en el que el diámetro equivalente del material de partículas compuestas soportadas supera 200 μm , y la capa soportada en la que se ubica la partícula compuesta está presente en una región que se extiende en la dirección de una profundidad de 80 μm desde la superficie exterior del material de partículas compuestas soportadas.
3. Uso del material de partículas compuestas soportadas según la reivindicación 1, en el que el diámetro equivalente del material de partículas compuestas soportadas es de 200 μm o menos, y la capa soportada en la que se ubica la partícula compuesta está presente en una región que se extiende desde la superficie exterior del material de partículas compuestas soportadas en la dirección de una profundidad del 30% del diámetro equivalente del material de partículas compuestas soportadas.
4. Uso del material de partículas compuestas soportadas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende una capa exterior sustancialmente libre de la partícula compuesta sobre el exterior de la capa soportada en la que se ubica la partícula compuesta.
5. Uso del material de partículas compuestas soportadas según la reivindicación 4, en el que la capa exterior está formada a un grosor de 0,01 a 15 μm desde la superficie exterior del soporte.
6. Uso del material de partículas compuestas soportadas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la partícula compuesta tiene un diámetro de partícula medio de desde 2 hasta 10 nm.
7. Uso del material de partículas compuestas soportadas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la razón composicional de níquel y X en la partícula compuesta, en cuanto a la razón atómica de Ni/X, es de desde 0,1 hasta 10.
8. Uso del material de partículas compuestas soportadas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la partícula compuesta tiene un núcleo formado de X y el núcleo está recubierto con níquel oxidado.
9. Uso del material de partículas compuestas soportadas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el soporte está formado de una composición a base de sílice que contiene aluminio que contiene sílice y alúmina.
10. Procedimiento para producir el material de partículas compuestas soportadas según la reivindicación 1 usado como catalizador en una reacción para formar ésteres de ácido carboxílico a partir de aldehídos y alcoholes, comprendiendo dicho procedimiento:
 - 65 una primera etapa de obtener una mezcla a una temperatura de al menos 60°C mezclando una

suspensión acuosa que contiene un soporte sobre el que se soporta un óxido de al menos uno de metales básicos seleccionados del grupo que consiste en metales alcalinos, metales alcalinotérreos y metales de tierras raras, y una disolución acuosa ácida de una sal de metal soluble que contiene níquel y el X; y

5

una segunda etapa de someter al tratamiento térmico un precursor contenido en la mezcla, en el que el tratamiento térmico se lleva a cabo en una atmósfera de aire, una atmósfera oxidante o una atmósfera de gas inerte.

- | | | |
|----|-----|---|
| 10 | 11. | Procedimiento para producir el material de partículas compuestas soportadas según la reivindicación 10, en el que la suspensión acuosa comprende además una sal de al menos uno de metales básicos seleccionados del grupo que consiste en metales alcalinos, metales alcalinotérreos y metales de tierras raras. |
| 15 | 12. | Procedimiento para producir el material de partículas compuestas soportadas según la reivindicación 10 u 11, en el que la suspensión acuosa comprende además una sal de aluminio soluble. |
| 20 | 13. | Procedimiento para producir éster de ácido carboxílico que comprende: hacer reaccionar un aldehído y un alcohol en presencia de oxígeno usando el material de partículas compuestas soportadas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 como catalizador. |
| | 14. | Procedimiento para producir éster de ácido carboxílico según la reivindicación 13, en el que el aldehído se selecciona de acroleína, metacroleína o una mezcla de las mismas. |
| 25 | 15. | Procedimiento para producir éster de ácido carboxílico según la reivindicación 13 ó 14, en el que el alcohol es metanol. |

FIG. 1

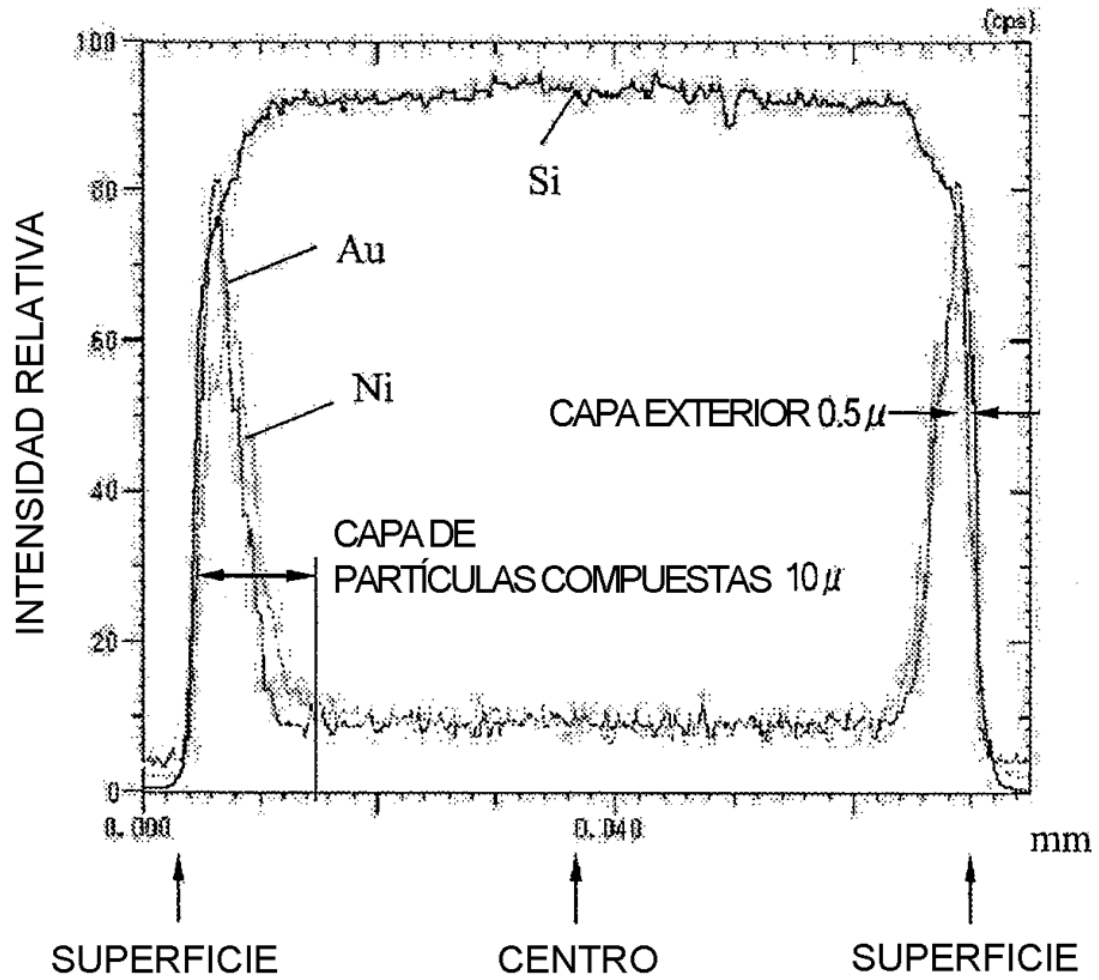


FIG. 2

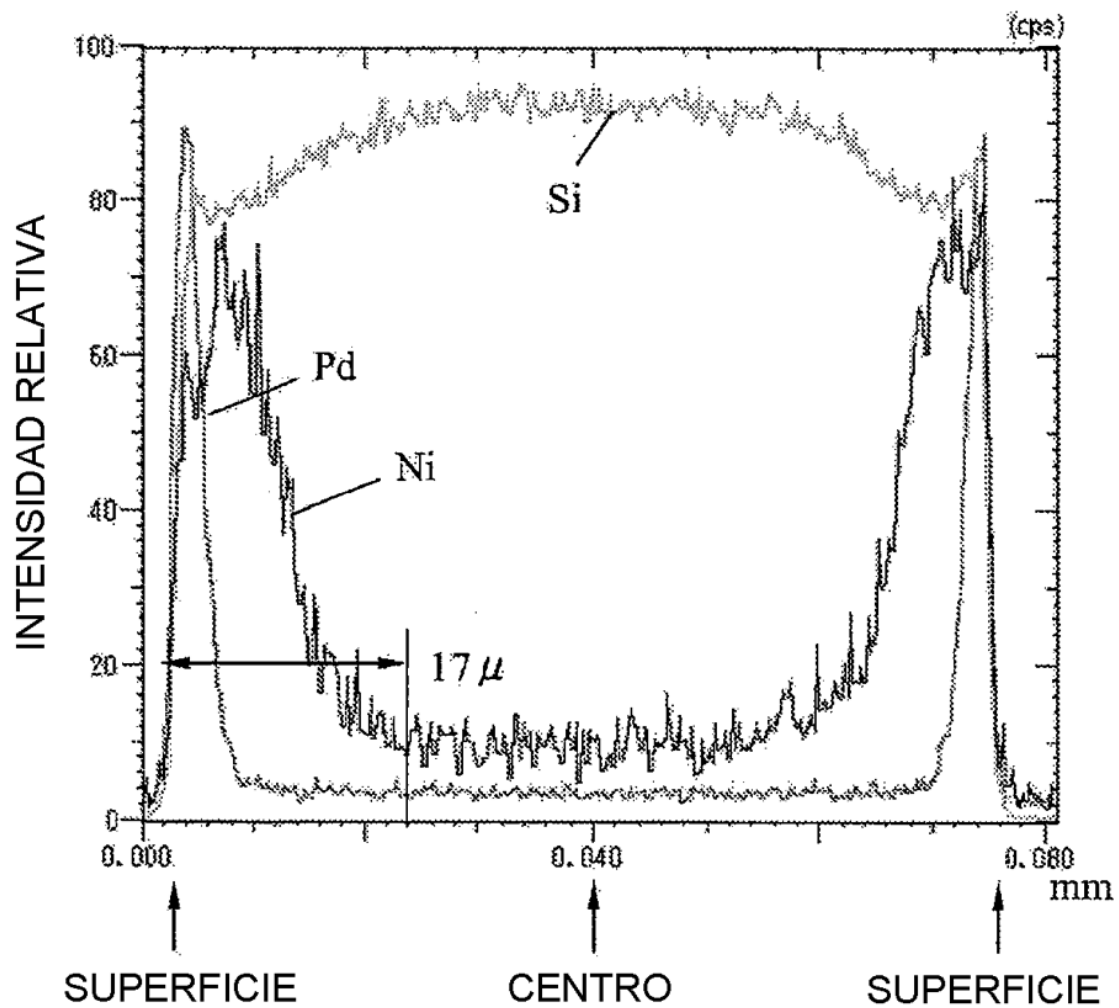


FIG. 3

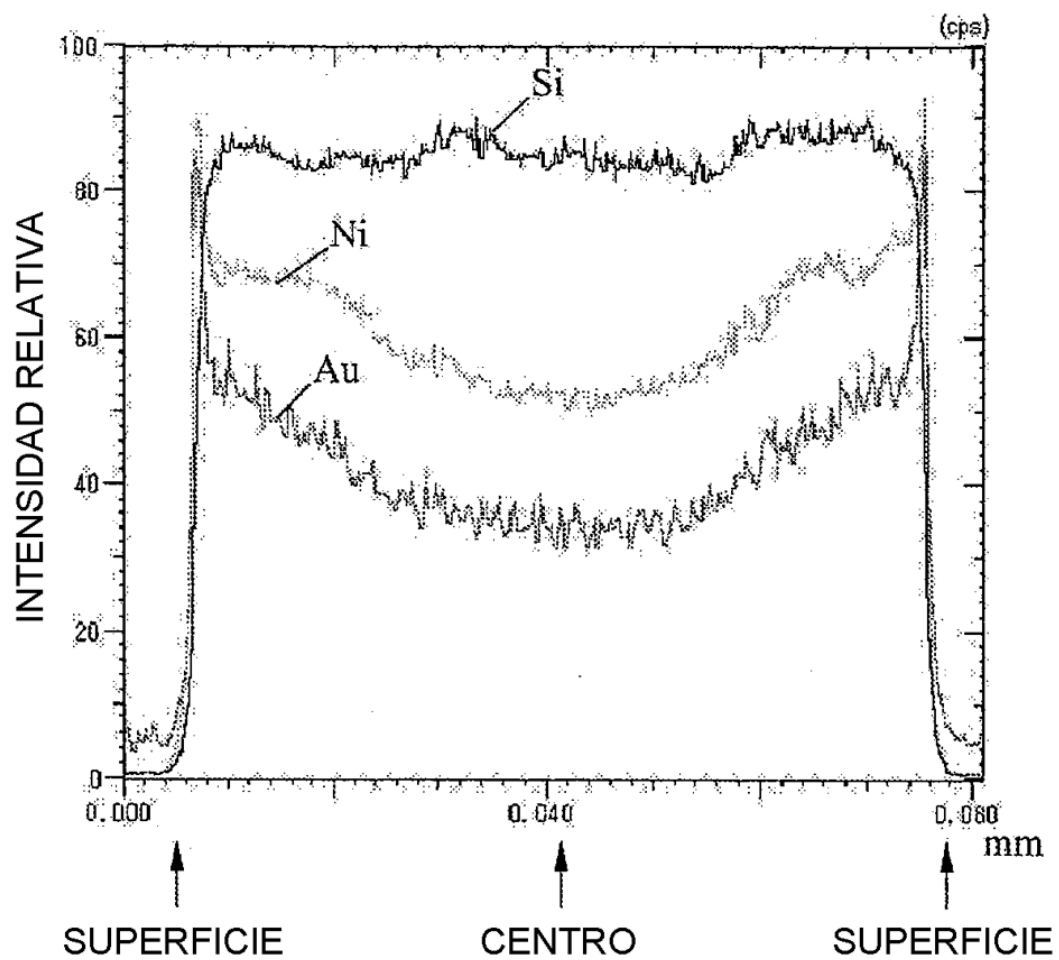


FIG. 4

