

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 431 791**

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: **31.07.2008 E 08791982 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.07.2013 EP 2177267**

54 Título: **Catalizador para la producción de éster del ácido carboxílico, procedimiento de producción del mismo y procedimiento para la producción de éster del ácido carboxílico**

30 Prioridad:

**13.08.2007 JP 2007210962**  
**11.10.2007 JP 2007265375**  
**26.10.2007 JP 2007279411**  
**14.04.2008 JP 2008105103**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**28.11.2013**

73 Titular/es:

**ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION**  
**(100.0%)**  
**1-105, Kanda Jinbocho Chiyoda-ku**  
**Tokyo 101-8101, JP**

72 Inventor/es:

**SUZUKI, KEN y**  
**YAMAGUCHI, TATSUO**

74 Agente/Representante:

**DURÁN MOYA, Carlos**

ES 2 431 791 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

Catalizador para la producción de ester del ácido carboxílico, procedimiento de producción del mismo y procedimiento para la producción de ester del ácido carboxílico.

Sector técnico

La presente invención se refiere a un catalizador para utilizar en la preparación de ésteres de ácidos carboxílicos mediante la reacción de un aldehído y un alcohol, o uno o más tipos de alcoholes, en presencia de oxígeno, a un procedimiento para la preparación del catalizador, y a un procedimiento para la preparación de ésteres de ácidos carboxílicos que utiliza el catalizador.

Antecedentes de la técnica

Un procedimiento para preparar industrialmente ésteres de ácidos carboxílicos útiles, en el caso de metacrilato de metilo, por ejemplo, puede incluir un procedimiento en el que se prepara ácido metacrílico mediante la oxidación de metacroleína con oxígeno seguido por la reacción del ácido metacrílico con metanol para producir metacrilato de metilo. Sin embargo, el catalizador de heteropoliácido utilizado en una etapa para la obtención de ácido metacrílico mediante la oxidación de metacroleína tiene problemas con la estabilidad térmica, y se descompone gradualmente bajo las condiciones de temperatura de la reacción. Además, el rendimiento sigue sin ser adecuado, dejando así margen para la mejora como catalizador industrial.

Por otro lado, el procedimiento directo para la preparación de metacrilato de metilo o acrilato de metilo en una etapa única mediante la reacción de metacroleína o acroleína con metanol y oxígeno molecular es un procedimiento simple que no requiere separación del ácido metacrílico o del ácido acrílico fácilmente polimerizables, y actualmente está atrayendo la atención debido a su mayor rendimiento en metacrilato de metilo en comparación con el procedimiento anterior.

En dicho procedimiento, se utiliza un catalizador que contiene principalmente paladio como catalizador. Sin embargo, durante la preparación de metacrilato de metilo o acrilato de metilo en una etapa única mediante la reacción de metacroleína o acroleína con metanol y oxígeno molecular, dado que la metacroleína o acroleína es un aldehído insaturado, se forman como subproductos numerosos acetales de formas de aldehído insaturado y alcoxi, resultantes de la adición de alcohol a los enlaces insaturados, mientras que también resulta en el problema de la generación de gas dióxido de carbono, que es el producto final de la oxidación (véase el documento de patente 1).

Por lo tanto, se han llevado a cabo modificaciones en el catalizador para superar estos problemas. Por ejemplo, se ha informado que se han resuelto los problemas anteriores con respecto a la formación de subproductos y se ha informado que es posible preparar el éster de ácido carboxílico con un alto rendimiento mediante la utilización de un catalizador que contiene un compuesto intermetálico que contiene paladio y, como mínimo, un elemento seleccionado del grupo que comprende plomo, mercurio, bismuto y talio, o un catalizador que contiene un compuesto de metal alcalino o un compuesto de metal alcalinotérreo (véase el documento de patente 2).

Por otro lado, aunque durante mucho tiempo se pensó que se requiere la presencia de un catalizador que contiene paladio para los catalizadores utilizados en este procedimiento, más recientemente, se ha informado que se han utilizado catalizadores que comprenden la carga de un metal noble tales como rutenio u oro sobre un soporte. Ejemplos específicos de dichos procedimientos incluyen la utilización de un catalizador en el que se carga oro sobre un soporte (véase el documento de patente 3) o la utilización de un catalizador compuesto de rutenio (véase el documento de patente 4) durante la preparación de éster de ácido carboxílico mediante la reacción de aldehído y alcohol en presencia de un gas que contiene oxígeno.

Documento de patente 1: publicación de patente japonesa No. S45-34368

Documento de patente 2: publicación de patente japonesa No. S62-7902

Documento de patente 3: solicitud de patente japonesa expuesta a inspección pública No. 2000-154164

Documento de patente 4: solicitud de patente japonesa expuesta a inspección pública No. 2001-220367

El documento EP-A-1358935 da a conocer un catalizador de níquel-paladio, un catalizador de níquel-cobre y un catalizador de níquel-plata.

El documento FR-A-2882531 da a conocer un catalizador en el que óxido de níquel y paladio están soportados sobre alúmina.

El documento US-A-2006/084830 da a conocer un catalizador de óxido de níquel-cobre soportado sobre alúmina y un catalizador de óxido de níquel-paladio soportado sobre alúmina.

El documento DE-A-102005041532 da a conocer un catalizador de níquel-platino y un catalizador de níquel-cobre.

Tanto el documento WO-A-2005/037768 como el documento EP-A1518600 dan a conocer un catalizador de níquel-platino.

El documento WO-A-00/43121 da a conocer un catalizador de óxido de níquel-rutenio que comprende además lantano.

El documento WO-A-2007/015620 da a conocer un catalizador de óxido de níquel-rutenio.

El documento DE-A-102007004558 da a conocer un catalizador de óxido de níquel-cobre que comprende además rutenio.

El documento JP-A-2003053188 da a conocer un catalizador de níquel-oro.

Características de la invención

Problemas a resolver por la invención

Sin embargo, en cada uno de los procedimientos conocidos descritos anteriormente, la selectividad de los ésteres de ácidos carboxílicos resultantes y la actividad del catalizador son inadecuadas, y dado que se utilizan metales nobles costosos tales como paladio, rutenio y oro mediante su carga en un soporte en grandes cantidades, la carga económica resultante del aumento de los costes de preparación del catalizador es grande, por lo que es difícil considerar que estos procedimientos sean procedimientos industrialmente ventajosos.

Además, dado que el paladio, rutenio y oro que se utilizan en los procedimientos de preparación anteriores son tipos de metales nobles, que son caros, y cuando se utilizan como componente catalizador, se utilizan con frecuencia mediante la dispersión y carga sobre un soporte, con lo que la selección de un soporte es extremadamente importante en dichos casos.

En el supuesto de poner en uso práctico un procedimiento industrial, como resultado de llevar a cabo extensos estudios sobre catalizadores cargados con nanopartículas compuestas que contienen níquel oxidado y X (en el que X representa oro), los inventores de la presente invención llegaron claramente a la conclusión de que no se ha obtenido necesariamente un catalizador satisfactorio, desde el punto de vista de la vida del catalizador, en el caso de utilizar como soporte de carbón activado, carbonato de calcio, alúmina, sílice o sílice-óxido de titanio. A saber, en el caso de hacer reaccionar un catalizador en forma de una suspensión en un reactor industrial de tanque con agitación comúnmente utilizado o reactor de torre de burbujas y similares, la resistencia mecánica era inadecuada y se observó exfoliación de níquel y componente X, que son los componentes del catalizador, en el caso del carbón activado. Además, aunque la alúmina tiene alta resistencia mecánica, la resistencia del soporte disminuye debido a la corrosión por sustancias ácidas, por ejemplo, por los subproductos de reacción característicos, ácido metacrílico y ácido acrílico, lo que resulta en el inconveniente de una mayor facilidad de exfoliación de níquel y componente X, que son los componentes del catalizador. La utilización de carbonato de calcio como soporte resulta incluso en una mayor susceptibilidad a la aparición de la corrosión por sustancias ácidas que en el caso de la alúmina, con lo que lo que es inadecuado para su utilización industrial. En el caso de la sílice o de sílice-óxido de titanio, una parte de la sílice se erosiona gradualmente por el agua introducida en el procedimiento o por el agua producida como un subproducto de la reacción, lo que resulta en el fenómeno de la elución de la sílice, mientras que también se observan simultáneamente la exfoliación y la elución de níquel y componente X, que son los componentes del catalizador. Por consiguiente, existen problemas en cuanto a si estas sustancias permanecerán estables durante el curso de su utilización a larga duración. Además, también existen los problemas de resistencia mecánica siendo más baja que la alúmina mencionada anteriormente.

Por otro lado, se ha informado de estudios sobre procedimientos para la preparación de gel de sílice y estudios sobre la utilización de sinterización a altas temperaturas para modificar el gel de sílice con el propósito de mejorar la resistencia mecánica y la resistencia a la corrosión de la sílice. Sin embargo, no se ha informado de ejemplos de mejoras de forma satisfactoria de la resistencia mecánica y la estabilidad a la hidrólisis sin perjudicar el rendimiento propio del catalizador. Por ejemplo, el cuarzo, que es un tipo de sustancia a base de sílice, es conocido por ser duro, tener alta resistencia mecánica y tener una alta resistencia a la hidrólisis. Sin embargo, en el caso de utilizar cuarzo como soporte, aunque la resistencia mecánica y la resistencia a la corrosión se mejoran notablemente, ello también conduce a una disminución en el área superficial específica ( $1 \text{ m}^2/\text{g}$  o menos), y puesto que esto evita que el catalizador de metal se cargue en forma de partículas finas en un estado muy disperso, el problema se traduce en la reactividad extremadamente baja del catalizador resultante.

Sobre la base de estos antecedentes tal como se describe anteriormente, en la actualidad existe una necesidad de un soporte de catalizador que tenga una alta resistencia mecánica y sea físicamente estable, a la vez que también tenga una área superficial elevada, adecuado para utilizar como soporte de catalizador, que demuestre resistencia a la corrosión satisfactoria con respecto a la naturaleza líquida característica de la reacción en forma de una reacción de síntesis de éster de ácido carboxílico en presencia de oxígeno, y que sea capaz de cargar níquel y componente X de forma estable, que son los componentes activos del catalizador, durante un largo período de tiempo.

Teniendo en cuenta lo anterior, un objetivo de la presente invención es dar a conocer un catalizador para utilizar en la preparación de éster de ácido carboxílico mediante la reacción de aldehído y el alcohol, o uno o más tipos de alcoholes, en presencia de oxígeno, en el que se mantiene un alto nivel de reactividad mediante la utilización de elementos metálicos estables como componentes de catalizador principales que tienen reactividad superior, en lugar de los costosos metales nobles convencionales, dar a conocer un procedimiento para la preparación del catalizador, y dar a conocer un procedimiento para la preparación de ésteres de ácidos carboxílicos utilizando el catalizador.

Medios para resolver los problemas

Como resultado de llevar a cabo extensos estudios para resolver los problemas mencionados anteriormente, los inventores de la presente invención han descubierto que los problemas anteriores pueden resolverse mediante un catalizador para preparar éster de ácido carboxílico en el que se carga níquel oxidado y X (en el que, X representa oro) en un soporte dentro del intervalo de una proporción atómica de  $Ni/(Ni + X)$ , de 0,20 a 0,90.

Es decir, la presente invención es tal como se describe a continuación.

[1] Un catalizador para su utilización en la preparación de un éster de ácido carboxílico mediante la reacción de (a) un aldehído y un alcohol, o (b) uno o más tipos de alcoholes, en presencia de oxígeno, que comprende: níquel oxidado; y X (en el que X representa oro) cargado en un soporte en el intervalo de una proporción atómica de  $Ni/(Ni + X)$  de 0,20 a 0,99.

[2] El catalizador para su utilización en la preparación de un éster de ácido carboxílico, según el punto [1], que comprende una nanopartícula compuesta formada por níquel oxidado y X (en el que X representa oro).

[3] El catalizador para su utilización en la preparación de un éster de ácido carboxílico, según el punto [2], en el que la nanopartícula compuesta es una partícula que tiene X en el núcleo de la misma y la superficie del núcleo está recubierta con el níquel oxidado.

[4] El catalizador para su utilización en la preparación de un éster de ácido carboxílico, según el punto [2] o [3], en el que el níquel oxidado se carga adicionalmente de forma independiente sobre el soporte, además de la nanopartícula compuesta.

[5] El catalizador para su utilización en la preparación de un éster de ácido carboxílico, según cualquiera de los puntos [1] a [4], en el que el níquel oxidado es un óxido de níquel y/o un óxido compuesto que contiene níquel.

[6] El catalizador para su utilización en la preparación de un éster de ácido carboxílico, según cualquiera de los puntos [1] a [5], en el que el soporte es una composición a base de sílice que contiene aluminio que contiene sílice y alúmina, y una cantidad de aluminio se encuentra en el intervalo del 1 al 30% molar, basado en la cantidad molar total de silicio y aluminio.

[7] El catalizador para su utilización en la preparación de un éster de ácido carboxílico, según el punto [6], en el que el soporte además comprende, como mínimo, una especie de componente de metal de base seleccionado del grupo que comprende un metal alcalino, un metal alcalinotérreo y un metal de tierras raras.

[8] El catalizador para su utilización en la preparación de un éster de ácido carboxílico, según el punto [6] o [7], en el que la proporción en la composición de níquel con respecto a alúmina es de 0,01 a 1,0 en términos de una proporción atómica de  $Ni/Al$ .

[9] El catalizador para su utilización en la preparación de un éster de ácido carboxílico, según el punto [7] u [8], en el que una proporción en la composición de níquel con respecto al componente de metal de base es de 0,01 a 1,2 en términos de una proporción atómica de  $Ni/(\text{metal alcalino} + \text{metal alcalinotérreo} + \text{metal de tierras raras})$ .

[10] El catalizador para su utilización en la preparación de un éster de ácido carboxílico, según cualquiera de los puntos [1] a [9], en el que el soporte es una composición de sílice-alúmina-magnesia que contiene sílice, alúmina y magnesia, y comprende silicio del 42 al 90% molar, aluminio del 5,5 al 38% molar y magnesio del 4 al 38% molar, basado en una cantidad molar total de silicio, aluminio y magnesio.

[11] El catalizador para su utilización en la preparación de un éster de ácido carboxílico, según el punto [10], en el que la proporción de composición de níquel con respecto a alúmina es de 0,01 a 1,0 en términos de la proporción atómica de  $Ni/Al$ , y la proporción de composición de níquel con respecto a magnesia es de 0,01 a 1,2 en términos de la proporción atómica de  $Ni/Mg$ .

[12] El catalizador para su utilización en la preparación de un éster de ácido carboxílico, según cualquiera de los puntos [1] a [11], en el que el área de superficie específica es de 20 a 350  $m^2/g$ , la frecuencia máxima del diámetro

de los poros es de 3 a 50 nm, el volumen de poros es de 0,1 a 1,0 ml/g, y el diámetro de partícula es de 10 a 200  $\mu\text{m}$ .

[13] Un procedimiento para preparar el catalizador, tal como se define en el punto [1] comprendiendo dicho procedimiento:

una primera etapa de obtención de un precursor de catalizador mediante precipitación de níquel y un componente X (en el que X representa oro) sobre un soporte mediante la neutralización de una solución ácida de una sal de metal soluble que contiene níquel y X; y

una segunda etapa de oxidación del níquel mediante tratamiento térmico del precursor de catalizador obtenido.

[14] Un procedimiento para preparar un éster de ácido carboxílico que comprende una etapa de hacer reaccionar el catalizador para su utilización en la preparación de éster de ácido carboxílico, según cualquiera de los puntos [1] a [12], con (a) aldehído y alcohol, o (b) uno o más tipos de alcoholes, en presencia de oxígeno.

[15] El procedimiento para preparar un éster de ácido carboxílico, según el punto [14], en el que el aldehído es un compuesto seleccionado entre acroleína, metacroleína y una mezcla de los mismos.

[16] El procedimiento para preparar un éster de ácido carboxílico, según el punto [14], en el que el aldehído es un compuesto seleccionado entre acroleína, metacroleína y una mezcla de los mismos, y el alcohol es metanol.

[17] El procedimiento para preparar un éster de ácido carboxílico, según el punto [14], en el que un tipo de alcohol es etilenglicol, y otro tipo de alcohol es metanol.

Efectos ventajosos de la invención

Según la presente invención, se pueden proporcionar un catalizador para utilizar en la preparación de éster de ácido carboxílico, que mantiene un alto nivel de reactividad mediante la utilización como componente principal del catalizador de un compuesto de níquel estable que tiene reactividad superior en lugar de los costosos metales nobles convencionales, un procedimiento para preparar el catalizador, y un procedimiento para producir éster de ácido carboxílico que utiliza el catalizador.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 muestra una microfotografía obtenida con un microscopio electrónico de transmisión (TEM imagen de campo brillante) de un catalizador para utilizar en la preparación de éster de ácido carboxílico del ejemplo 4;

La figura 2 muestra una microfotografía ampliada de la figura. 1 y una imagen de la misma obtenido por transformación rápida de Fourier (FFT);

La figura 3 muestra una microfotografía obtenida con un microscopio electrónico de transmisión de barrido (STEM imagen de campo brillante) del catalizador para preparar éster de ácido carboxílico del ejemplo 4 junto con los resultados de un análisis de puntos de composición por espectroscopia de rayos X de dispersión de energía;

La figura 4 muestra microfotografías obtenidas con el microscopio electrónico de transmisión de barrido (STEM imagen de campo brillante) del catalizador para preparar éster de ácido carboxílico del ejemplo 4 junto con los resultados de un perfil de línea de la composición de los mismos obtenidos por espectroscopia de rayos X de dispersión de energía; y

La figura 5 muestra un gráfico que muestra los análisis por espectroscopia ultravioleta-visible del catalizador para preparar éster de ácido carboxílico del ejemplo 4.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

A continuación se presenta una explicación detallada del mejor modo de llevar a cabo la presente invención (en lo sucesivo "la presente realización"). Además, la presente invención no se limita a las siguientes realizaciones, sino más bien se puede llevar a cabo mediante la modificación de varias maneras dentro del alcance de la presente invención.

El catalizador para utilizar en la preparación de éster de ácido carboxílico, según la presente realización, es un catalizador para utilizar en la preparación de éster de ácido carboxílico mediante la reacción de (a) aldehído y alcohol, o (b) uno o más tipos de alcoholes, en presencia de oxígeno, en el que níquel oxidado y X (en el que X representa oro) se cargan en un soporte en el intervalo de una proporción atómica de  $\text{Ni}/(\text{Ni} + \text{X})$  de 0,20 - 0,90.

El catalizador para utilizar en la preparación de éster de ácido carboxílico, según la presente realización,

preferentemente comprende además nanopartículas compuestas que contienen níquel oxidado y X (en las que X representa oro).

Preferentemente, el níquel oxidado es un óxido de níquel formado por la unión de níquel y oxígeno (tales como  $\text{Ni}_2\text{O}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{NiO}_2$ ,  $\text{Ni}_3\text{O}_4$  o  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ ), o un óxido compuesto que contiene níquel, tales como un compuesto de óxido de níquel, solución sólida o mezcla de los mismos, formado por la unión de níquel y X y/o uno o más tipos de otro elemento metálico y oxígeno.

El término "óxido de níquel", tal como se utiliza en el presente documento, se refiere a un compuesto que contiene níquel y oxígeno. El óxido de níquel incluye  $\text{Ni}_2\text{O}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{NiO}_2$ ,  $\text{Ni}_3\text{O}_4$  o  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ , o hidratos de los anteriores, hidroperóxidos de níquel que contienen un grupo OOH o peróxidos de níquel que contienen un grupo  $\text{O}_2$ , o una mezcla de los anteriores, y similares.

Además, el término "óxido compuesto", tal como se utiliza en el presente documento, se refiere a un óxido que contiene dos o más tipos de metales. El término "óxido compuesto" se refiere a un óxido en el que dos o más tipos de óxidos de metal forman un compuesto, y aunque esto incluye óxidos dobles en los que los iones de oxoácidos no están presentes como unidades estructurales (tales como óxidos de perovskita u óxidos de tipo espinela de níquel), también incluye todos los óxidos en un sentido más amplio que los óxidos dobles en los que se mezclan dos o más tipos de metales. Los óxidos en los que dos o más tipos de óxidos de metal forman una solución sólida también caen dentro del alcance de los óxidos compuestos.

A continuación se presenta una explicación de la acción por la cual se demuestra el rendimiento extremadamente alto del catalizador mediante la carga de níquel oxidado y X (en el que X representa oro) sobre un soporte en el intervalo de una proporción atómica de  $\text{Ni}/(\text{Ni} + \text{X})$  de 0,20 a 0,90.

Los inventores de la presente invención descubrieron que la actividad intrínseca del catalizador de óxidos de níquel que tienen actividad de esterificación oxidativa se logra mezclando el óxido de níquel y X, y se demuestra rendimiento de catalizador notablemente elevado que no se demuestra con catalizadores compuestos por cada componente individual. Esto es atribuible a un efecto único demostrado como resultado de la mezcla de óxido de níquel y X, y se cree que es el resultado de la creación de una nueva acción catalítica que es completamente diferente a la de los catalizadores constituidos por cada componente individual debido, por ejemplo, a la formación de un catalizador funcional binario o unas nuevas especies activas entre ambos componentes metálicos. Sobre la base de este concepto novedoso, en el caso de la carga de níquel oxidado y X sobre el soporte en un estado muy disperso, fue capaz de llevar a cabo un rendimiento revolucionario del catalizador, en particular, a diferencia del obtenido con los catalizadores de la técnica anterior.

En los últimos años, las nanopartículas, que han atraído considerable atención debido a los avances hechos en la tecnología de síntesis de partículas ultrafinas, se reconoce que son un material básico en el sector de la nanotecnología, y la investigación al respecto está avanzando en todo el mundo. Las nanopartículas que tiene un diámetro de partícula de 100 nm o menos difieren de las partículas a granel en que tienen una alta proporción de elemento de superficie de metal entre los elementos metálicos que constituyen las nanopartículas, lo que resulta en que el área de la superficie del elemento de metal por unidad de masa aumenta rápidamente mientras más pequeño es el tamaño de partículas. Los ejemplos de nanopartículas conocidas en el sector de los materiales catalíticos pueden incluir nanopartículas de metal, tales como nanopartículas de platino, paladio, rutenio, rodio, oro, plata y cobre, o nanopartículas de óxido de metal tales como óxido de hierro, óxido de cobalto, óxido de níquel, óxido de zinc, óxido de titanio, óxido de circonio, óxido de indio, óxido de aluminio y sílice, y estas nanopartículas están centrando la atención como materiales catalizadores heterogéneos. Es decir, una de las razones para que se centre la atención cada vez más en la aplicación de las nanopartículas a materiales catalíticos es que, dado que lo que contribuye a la acción catalítica se limita al elemento de metal presente en la superficie de la misma, cuando se aplica en el nivel nano, el área de superficie por unidad de masa del elemento metálico que participa en una reacción (área de superficie específica) aumenta, mejorando de este modo la actividad del catalizador por masa del elemento metálico. Los cambios en la acción catalítica atribuibles al tamaño de partículas de las nanopartículas de esta manera son ampliamente conocidos en forma de "efectos del tamaño de partículas".

Por otro lado, también hay casos en los que se demuestran nuevos efectos en además de estos efectos del tamaño de partículas. Por ejemplo, se sabe que la acción de las nanopartículas de metal binarias es uno de los factores que tienen un efecto significativo sobre la acción catalítica de las nanopartículas. Esta acción se refiere a un efecto que no son capaces de demostrar las especies metálicas individuales, y sólo se demuestra como resultado de la mezcla. Las aleaciones que se refieren en la técnica anterior son un ejemplo conocido de esta (nanopartículas de metal binarias se refiere no sólo al caso en que las especies elementales son un metal, sino también se refiere a los casos en los que se combinan compuestos de metal o metales y compuestos metálicos). Aunque el tamaño de partículas y la forma son principalmente los parámetros a ser controlados en el caso de las nanopartículas constituidas por un único elemento, en el caso que las nanopartículas están compuestas por dos o más tipos de especies elementales, los parámetros de control adicionales incluyen la composición, estructura cristalina y estructura de fase (tales como la estructura de la aleación o de la solución sólida en la que los sitios de cristal están ocupados al azar por especies químicas, la estructura de núcleo-corteza en la que cada especie química se separa en forma de esferas

concéntricas, la estructura de fase anisotrópica en el que las fases se separan de forma anisotrópica, y la estructura de unión heterofílica ("heterobondphilic"), en la que ambas especies químicas están presentes adyacentes entre sí en la superficie de las partículas). Es decir, como resultado de emplear una estructura de compuesto binario, se producen cambios en la masa de las especies de metal, lo que resulta en la demostración de que las propiedades químicas y electrónicas son claramente diferentes de las nanopartículas individuales. De esta manera, se descubrió que las nanopartículas de metal binarias muestran nuevas propiedades catalíticas, magnéticas y ópticas que no se encuentran en las nanopartículas compuestas de especies de un solo elemento de metal, y sus aplicaciones se están desarrollando en diversos sectores, tales como materiales electrónicos, medicina y biotecnología, además de los catalizadores.

Los inventores de la presente invención llevaron a cabo una búsqueda amplia de materiales con el fin de desarrollar catalizadores con alta selectividad y actividad de éster de ácido carboxílico al mismo tiempo que tengan como componentes principales de los mismos un elemento de metal de bajo coste que tenga reactividad superior para ocupar el lugar de costosos metales nobles de la técnica anterior. La atención se centró en el níquel como elemento que tiene propiedades que se asemejan a las de los metales nobles, y se llevó a cabo una extensa investigación sobre la corproporción entre el estado químico y la reactividad del mismo, lo que condujo a la finalización de la presente invención. A saber, como se ha descrito anteriormente, el catalizador de la presente realización tiene níquel oxidado y X como una especie metaloquímica binaria (en el que X representa oro) cargado sobre un soporte en el intervalo de una proporción atómica de  $\text{Ni}/(\text{Ni} + \text{X})$  de 0,20 a 0,90. Preferentemente, el catalizador de la presente realización comprende además nanopartículas compuestas del níquel oxidado y X (en las que X representa oro). A continuación se presenta una explicación más detallada del mismo.

Cuando los inventores de la presente invención utilizaron óxidos de níquel, que centra actualmente la atención como catalizador de oxidación de alcohol, como catalizador, se descubrió por primera vez que a pesar de tener un bajo nivel de actividad, incluso óxido de níquel ( $\text{NiO}$ ) solo demostró actividad de formación de éster de ácido carboxílico. Además, como resultado de llevar a cabo investigaciones adicionales, los inventores de la presente invención demostraron claramente que el peróxido de níquel altamente oxidado ( $\text{NiO}_2$ ) demuestra un mayor rendimiento que el de óxido de níquel. Por otro lado, no se observó actividad en el caso de la utilización de metal de níquel ( $\text{Ni}$ ) por sí solo.

Sobre la base de estos descubrimientos, se sugirió la posibilidad de que un elemento de metal de bajo coste, el níquel, se puede utilizar como el componente principal de un catalizador. A continuación, los inventores de la presente invención examinaron la adición de diversos elementos de metal al óxido de níquel cambiando el estado oxidado del níquel basado en el enfoque de aumentar aún más el rendimiento del catalizador mediante el control del estado oxidado del níquel y la carga de un componente activo sobre un soporte en un estado muy disperso. Como resultado, los inventores de la presente invención han descubierto que mediante la carga de níquel oxidado y oro sobre un soporte en un estado muy disperso en el intervalo de una proporción atómica de  $\text{Ni}/(\text{Ni} + \text{X})$ , de 0,20 a 0,90, el óxido de níquel se transforma de un estado oxidado normal a un óxido de níquel altamente oxidado, lo que mejora drásticamente la actividad y la selectividad en comparación con catalizadores compuestos por cada elemento solo o catalizadores en los que la proporción atómica de  $\text{Ni}/(\text{Ni} + \text{X})$  está fuera del intervalo anterior.

Según la presente invención, se selecciona oro para X y el óxido de níquel y el oro se cargan sobre un soporte en un estado altamente disperso y se demuestra una actividad catalizadora notablemente alta. Se observó que este catalizador demuestra una mayor selectividad por el éster de ácido carboxílico en comparación con los catalizadores en los que se carga óxido de níquel u oro por sí solos sobre un soporte, y se observó una mejora considerable de la actividad para una proporción de composición específica de  $\text{Ni}/(\text{Ni} + \text{Au})$ . Con respecto a la actividad del catalizador por átomo de metal, la actividad de formación de éster de ácido carboxílico de  $(\text{Ni} + \text{Au})$  demuestra una mayor actividad que los catalizadores de compuestos de cada componente por sí solos, y la función de catalizador atribuible a la mezcla de los mismos depende en gran medida de la composición de níquel y oro que se ha cargado. Esto se presume que es debido a que está presente en una proporción óptima para la formación de un estado de níquel oxidado óptimo para la reacción. De esta manera, como resultado de los dos componentes de óxido de níquel y oro que se cargan a la vez que se dispersan sobre un soporte, se demuestran de la efectos notables de la mezcla que eran imposibles de predecir a partir de la simple adición de los efectos producidos por cada uno de los componentes por separado.

En el catalizador anterior, níquel oxidado y oro se cargan sobre un soporte en un estado altamente disperso, y ambos componentes se mezclan a nivel nano. Sobre la base de los resultados de las observaciones con un microscopio electrónico de transmisión/microscopio electrónico de transmisión de barrido (TEM/STEM), se cargaron nanopartículas casi esféricas que tienen una distribución de diámetro de partículas de 2 a 3 nm uniformemente dispersas sobre el soporte. Basado en un análisis elemental de las nanopartículas por espectroscopia de rayos X de energía dispersa (EDS), tanto el níquel como el oro están presentes en todas las partículas, y se observó que estaban en forma de níquel recubierto sobre la superficie de las nanopartículas de oro. Además, se observó componente de níquel solo cargado sobre el soporte, además de las nanopartículas que contienen níquel y oro.

De acuerdo con los resultados de la espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) y difracción de rayos X en polvo (XRD en polvo), aunque el oro está presente en forma de metal cristalino, se presume que el níquel está

presente en forma de un óxido amorfo que tiene una valencia de 2.

Sobre la base de la espectroscopia de ultravioleta-visible (UV-Vis) capaz de observar los cambios en los estados de excitación de los electrones, el compuesto de óxido de níquel oxidado y oro se determinó que provoca la desaparición de un pico de absorción de plasmón de superficie (aproximadamente a 530 nm) que se origina a partir de las nanopartículas de oro observado en las nanopartículas de oro compuestas de una sola especie de oro. La desaparición de este pico de absorción de plasmón de superficie no se observó en las combinaciones de oro y de las especies de óxido de metal distintas a óxido de níquel, por ejemplo, óxido de cromo, óxido de manganeso, óxido de hierro, óxido de cobalto, óxido de cobre u óxido de zinc, cuyas combinaciones se observan que no tienen ningún efecto en la reacción. Se cree que la desaparición de este pico de absorción de plasmón de superficie es el resultado de la mezcla de estados de electrones a través de la interfaz de contacto entre el níquel oxidado y el oro, o en otras palabras, debido a la hibridación de dos tipos de especies metaloquímicas.

La conversión a óxido de níquel altamente oxidado se puede observar mediante un cambio de color en el catalizador y espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis). Como resultado de la adición de oro al óxido de níquel, el óxido de níquel cambió de color verde-grisáceo a marrón, y el espectro de UV demostró absorbancia a lo largo de casi todo el rango visible. La forma y el color del espectro UV se parecían a las del peróxido de níquel altamente oxidado ( $\text{NiO}_2$ ) medido como una muestra de referencia. Sobre la base de este descubrimiento, se presume que el óxido de níquel se convierte en óxido de níquel altamente oxidado mediante la adición de oro.

Sobre la base de estos resultados, se cree que la estructura de las nanopartículas compuestas es tal que las nanopartículas de oro se encuentran en el núcleo y la superficie de las nanopartículas de oro están recubiertas por óxido de níquel altamente oxidado, y los átomos de oro no están presentes en la superficie de las nanopartículas compuestas.

[Principio de Acción Supuesto]

A continuación, se presenta una explicación del principio de acción supuesto de los catalizadores, según la presente realización, mediante el ejemplo de modificación y mejora de los compuestos de níquel en los que se ha llevado a cabo investigaciones para su utilización como catalizadores y materiales electrónicos.

Los ejemplos de aplicación de los compuestos de níquel heterogéneos a reacciones de oxidación de la técnica anterior pueden incluir (1) un procedimiento de oxidación de alcohol que utiliza peróxido de níquel ( $\text{NiO}_2$ ) como agente oxidante estequiométrico (J. Org. Chem. 27 (1962) 1597), (2) una reacción de oxidación de alcohol a base de oxígeno que utiliza hidrotalcita Ni-Al como catalizador (Angew. Chem. Int. Ed. 40 (2001) 763), (3) una reacción de oxidación de alcohol a base de oxígeno que utiliza hidrotalcita Mg-Al que contiene Ni (II) como catalizador (J. Mol. Catal. A 236 (2005) 206), (4) una reacción de oxidación de alcohol a base de oxígeno que utiliza nanopartículas de peróxido de níquel ( $\text{NiO}_2$ ) como un catalizador (Appl. Catal. A 282 (2005) 25) y similares.

Aunque el peróxido de níquel altamente oxidado tiene un poder de oxidación superior al óxido de níquel ordinario, y durante mucho tiempo ha sido conocido por ser capaz de oxidar diversos alcoholes estequiométricamente, como resultado de las diversas modificaciones y mejoras a los catalizadores de níquel en los últimos años, se han llevado a cabo reacciones de oxidación catalítica de alcohol con oxígeno molecular. Los catalizadores basados en hidrotalcita-níquel permiten que el níquel funcione como sitios de activación de oxígeno mediante la mezcla de níquel y disímiles elementos metálicos (tales como Al o Mg), y se cree que resulta en la formación de especies peroxo que actúan como una especie reactiva sobre el níquel. Además, en los procedimientos que utilizan nanopartículas de peróxido de níquel, se han descrito reacciones que avanzan de forma catalítica como resultado de la formación de peróxido de níquel en las nanopartículas.

El óxido de níquel se utiliza como material electrocromático, por ejemplo, en el sector de los materiales electrónicos, distintos de los catalizadores. Con el fin de mejorar la velocidad de respuesta a la fotoabsorción de películas de óxido de níquel, se ha llevado a cabo investigación sobre (5) una película de compuesto de NiO-Me (en la que, Me representa Au, Ag, Cu, Ni, Pd o Pt) en el que el metal (Me) está dopado con óxido de níquel (J. Phys. D: Appl. Phys. 36 (2003) 2386). Los metales dopados con óxido de níquel actúan como agujeros, y se cree que la velocidad de coloreado de la oxidación se mejora cuando el óxido de níquel se convierte en un óxido de níquel altamente oxidado.

Dichos ejemplos de aplicación de los compuestos de níquel dan sugerencias importantes en términos de la comprensión de la expresión de la función de catalizador demostrada por el catalizador de la presente realización. Aunque los inventores de la presente invención descubrieron que el peróxido de níquel demuestra actividad en las reacciones de síntesis de ésteres de ácidos carboxílicos, el nivel de la actividad del catalizador era bajo. El peróxido de níquel puro y anhídridos del mismo todavía tienen que ser obtenidos, hay muchos aspectos de su estructura que siguen sin estar claros, y también se considera que es una forma de óxido de níquel (divalente) que ha adsorbido oxígeno. Sin embargo, dado que el peróxido de níquel es extremadamente útil como agente oxidante estequiométrico, fué posible generar una especie activa oxidante catalíticamente activa mediante la utilización de oxígeno molecular para el agente oxidante, el peróxido de níquel se podría aplicar a la oxidación de sustratos orgánicos con oxígeno molecular. Una investigación pionera en este sector se describe en (2) mencionado



anteriormente, esta investigación resultó en la consecución por primera vez en el mundo la oxidación de oxígeno mediante catalizador de níquel heterogéneo como resultado de la realización de la activación altamente eficiente de oxígeno molecular mediante la mezcla de níquel y un elemento de metal diferente. Además, tal como se describe en (4) mencionado anteriormente, un informe que indica que el peróxido de níquel actúa como catalizador mediante la conversión a nanopartículas lo que indica la importancia del control de la estructura geométrica en términos de expresión de especies activas de catalizador.

Además, los ejemplos de un método para controlar el estado oxidado del óxido de níquel utilizado como material electrocrómico pueden incluir la combinación de un metal del Grupo 8 y un metal del grupo 1 B, tal como se indica en (5) mencionado anteriormente, mejorando de este modo la velocidad de conversión a óxido de níquel altamente oxidado. Esto sugiere que, también en las reacciones catalíticas, controlar el estado electrónico del níquel oxidado es posible mediante la mezcla con un metal específico, y esto se aplica también al concepto básico del catalizador de la presente realización.

Tal como se ha descrito anteriormente, se supone que la estructura de las nanopartículas compuesta de la presente realización comprenden partículas de X que actúan como núcleo con óxido de níquel altamente oxidado que cubre la superficie de la misma. Sobre la base de (1) a (5) mencionados anteriormente, en las nanopartículas compuestas de la presente realización, puesto que el níquel oxidado y X interactúan en el nivel atómico, el estado electrónico del óxido de níquel se convierte en un estado altamente oxidado, y los cambios en la estructura geométrica de los sitios activos de los mismos, así como los cambios en las propiedades electrónicas se puede considerar que se reflejan en su acción catalítica. Además, se prevé que se forma una nueva especie activa mediada por los átomos de oxígeno en la interfaz de contacto entre el óxido de níquel y X, y se cree que esto resulta en la creación de una nueva función de catalizador completamente diferente que en el caso de la utilización de cada componente por separado.

Es decir, el catalizador para utilizar en la preparación de éster de ácido carboxílico, según la presente realización, es claramente diferente de los catalizadores de metales convencionales compuestos por una sola especie de metal, catalizadores de metales binarios tales como aleaciones o compuestos intermetálicos, y catalizadores binarios compuestos por combinaciones de óxidos de metales distintos del níquel y elementos de metal, y se presume que el cambio de estado en los sitios activos expresados específicamente debido a la composición del níquel oxidado y X resulta en el rendimiento revolucionario del catalizador que no se puede obtener con los catalizadores de la técnica anterior.

[Detalles de catalizador para utilizar en la preparación de éster de ácido carboxílico]

El catalizador a utilizar en la preparación de éster de ácido carboxílico, según la presente realización, es un catalizador en el que níquel oxidado y X (en el que X representa oro) se cargan en un soporte en un intervalo de proporción atómica de Ni/(Ni + X) de 0,20 a 0,90.

El catalizador, según la presente realización, preferentemente comprende además nanopartículas compuestas formadas por níquel oxidado y X (en las que X representa oro).

El níquel oxidado y X se cargan preferentemente sobre el soporte en un estado altamente disperso. El níquel oxidado y X se cargan más preferentemente mientras se dispersa en forma de partículas finas o una película delgada, y el diámetro promedio de partículas de cada una es preferentemente de 2 a 15 nm, más preferentemente de 2 a 10 nm, y aún más preferentemente de 2 a 6 nm. En el presente documento, el diámetro promedio de partículas que se indica en la presente realización se refiere al diámetro promedio de partículas en número, según se mide con un microscopio electrónico de transmisión (TEM).

La composición cargada de níquel y X es de modo que la proporción atómica de Ni/(Ni + X) está en el intervalo de 0,20 a 0,90, preferentemente en el intervalo de 0,30 a 0,90 y más preferentemente en el intervalo de 0,50 a 0,90. La proporción atómica de Ni/(Ni + X) a que se refiere el presente documento es la proporción del número de átomos de níquel cargados sobre el soporte con respecto al número total de átomos de níquel y X. Si la proporción atómica de Ni/(Ni + X) está en los intervalos anteriores, se forman una estructura de especie activa específica compuesta de níquel y X y un estado de níquel oxidado adecuado para la reacción, y como resultado de ello, la actividad y la selectividad tienden a ser mayores que las de los catalizadores en los que la proporción atómica está fuera de estos intervalos.

En el caso que las nanopartículas compuestas formadas por níquel oxidado y X están contenidas en un catalizador, que el catalizador no se limita a aquél en el que las nanopartículas sólo se cargan en un soporte, sino más bien también se incluyen catalizadores en los que se carga níquel oxidado solo sobre el soporte, además de las nanopartículas compuestas.

Las nanopartículas compuestas se refiere a una nanopartículas que contienen níquel oxidado y X (en las que X representa oro).

Aunque no hay limitaciones particulares sobre la forma de las nanopartículas compuestas proporcionadas siempre

que ambos componentes estén contenidos en las mismas, preferentemente ambos componentes están presentes en las nanopartículas, y la forma preferentemente adopta una estructura de fase tal como una estructura de solución sólida, en la que los sitios del cristal están ocupados al azar por especies químicas, una estructura de núcleo-corteza en la que cada especie química está separada en forma de esferas concéntricas, una estructura de fase anisotrópica en la que las fases están separadas anisotrópicamente, y una estructura de unión heterofílica ("heterobondphilic"), en la que ambas especies químicas están presentes adyacentes una a la otra en la superficie de las partículas. Más preferentemente, X sirve como núcleo, y el níquel oxidado se recubre sobre la superficie del mismo. No existen limitaciones particulares para la forma de las nanopartículas compuestas siempre que ambos componentes estén contenidos en las mismas, y pueden tener cualquier forma, tales como esferas o hemisferas.

La composición de níquel y X en las nanopartículas compuestas es de manera que la proporción atómica de Ni/X está preferentemente en el intervalo de 0,1 a 10, más preferentemente en el intervalo de 0,2 a 5,0 y aún más preferentemente en el intervalo de 0,3 a 3,0.

El intervalo del diámetro promedio de partículas de las nanopartículas compuestas es preferentemente de 2 a 15 nm, más preferentemente de 2 a 10 nm, y aún más preferentemente de 2 a 6 nm.

En el caso que las nanopartículas compuestas están en forma que tienen X en el núcleo y tienen níquel oxidado que recubre la superficie del mismo, el diámetro promedio de partículas de X está preferentemente en el intervalo de 1,5 a 12 nm, más preferentemente en el intervalo de 2 a 10 nm, y aún más preferentemente en el intervalo de 2 a 6 nm en consideración del equilibrio entre la expresión de la actividad y la estabilidad. El espesor de la capa de níquel de la superficie, que consiste en una o más capas de moléculas de níquel oxidado, y cambia según factores tales como la composición de níquel y X cargada, la proporción atómica y el diámetro de partículas de níquel y X en las nanopartículas compuestas, y la manera en que se prepara el catalizador. El espesor de la capa de níquel en términos de moléculas de níquel oxidado es preferentemente aproximadamente de 1 a 5 capas, y más preferentemente aproximadamente de 1 a 3 capas. Además, se puede formar un óxido compuesto dentro de las nanopartículas compuestas que tienen especies químicamente unidas tales como Ni-O-X en la interfaz en la que están en contacto ambos componentes níquel y X.

La razón para que existan intervalos preferentes para la composición cargada de níquel y X y la proporción atómica de níquel y X en las nanopartículas compuestas, y la razón para permitir un margen, son que la proporción de átomos de la superficie difiere según el diámetro de partícula de X. Por ejemplo, al citar el ejemplo del oro, a un diámetro de partícula de oro de 10 nm, el número total de átomos formados es aproximadamente de  $2,1 \times 10^4$ , y la proporción del número de átomos de la superficie es aproximadamente del 15%. Si el diámetro de partícula es de 2 nm, el número total de átomos formados es aproximadamente de 150, y la proporción del número de átomos de la superficie es aproximadamente del 63%. Por lo tanto, en caso de considerar una forma en la que la superficie de X está cubierta con níquel, se puede fácilmente suponer que la proporción atómica de níquel y X difiere dependiendo del diámetro de partícula de X.

Tal como se ha descrito anteriormente, un microscopio electrónico de transmisión/microscopio electrónico de transmisión de barrido (TEM/STEM) es un método analítico eficaz para la observación de la morfología de las nanopartículas compuestas, y la irradiación de imágenes de nanopartículas observadas por TEM/STEM con un haz de electrones hace posible analizar elementos dentro de las nanopartículas y extraer una imagen de la distribución de esos elementos. Tal como se indica en los ejemplos que se describirán más adelante, las nanopartículas compuestas, según la presente realización, se ha confirmado que tienen una forma en la que el níquel y X están contenidos en todas las partículas y la superficie de X está recubierta por el níquel. En caso de adoptar dicha forma, la proporción atómica de níquel y X difiere según la ubicación del sitio de análisis de la composición de las nanopartículas, y se detectan mayores cantidades de níquel en el borde de las partículas que en el centro de las partículas. Por lo tanto, se asigna un margen para la proporción atómica de níquel y X en función de la ubicación del sitio de análisis incluso para las nanopartículas individuales, y el intervalo de este margen está incluido en los intervalos de la proporción atómica de Ni/X, tal como se describió anteriormente.

En el caso de haber seleccionado oro, plata o cobre para X, la espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis) es un medio eficaz para la identificación de la estructura del mismo. En el caso de las nanopartículas que contienen oro, plata o cobre solamente, el campo fotoeléctrico de la banda de infrarrojos cercano visible se acopla con los electrones libres de superficie del metal, lo que resulta en la absorción de plasmón de superficie. Por ejemplo, cuando un catalizador cargado con nanopartículas de oro se irradia con luz visible, se observa un espectro de absorción basado en la resonancia de plasmón procedente de las nanopartículas de oro a una longitud de onda aproximadamente de 530 nm. Sin embargo, en el caso de un catalizador cargado con óxido de níquel y oro, según la presente realización, la absorción de plasmón de superficie del mismo desaparece, lo que sugiere la ausencia de oro sobre la superficie del catalizador, según la presente realización.

Los ejemplos preferentes del níquel oxidado pueden incluir óxidos de níquel formados por la unión de níquel y oxígeno (tales como  $\text{Ni}_2\text{O}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{NiO}_2$ ,  $\text{Ni}_3\text{O}_4$  o  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ ), y óxidos compuestos que contienen níquel, tales como compuestos de óxido de níquel, soluciones sólidas o mezclas de los mismos, formados por la unión de níquel y X/o uno o más tipos de otros elementos metálicos y oxígeno.

No hay limitaciones particulares en la forma sólida del níquel, siempre que éste permita obtener la actividad del catalizador prevista, y está preferentemente en un estado amorfo, en el que no se observan picos de difracción por difracción de rayos-X. Como resultado del empleo de dicha forma, puesto que la interacción con el oxígeno se presume que es mayor y la interfaz de unión entre el níquel oxidado y X aumenta, se tiende a obtener incluso mejor actividad del catalizador.

Aunque el estado químico de X puede ser metal, óxido, hidróxido, compuesto de material compuesto que contiene X y níquel o de uno o más tipos de otros elementos metálicos, o cualquier mezcla de los mismos, el estado químico preferente es un metal u óxido, y más preferentemente un metal. Además, no hay limitaciones particulares sobre la forma sólida de X siempre que permita la obtención de la actividad del catalizador prevista, y puede ser cristalina o amorfa.

Otro elemento de metal que, tal como se hace referencia en el presente documento, indica un elemento constitutivo del soporte que se describirá a continuación, un tercer elemento constitutivo contenido en el catalizador además del níquel oxidado y X, o un componente de metal tales como un metal alcalino, metal alcalinotérreo o metal de tierras raras.

El catalizador, según la presente realización tiene níquel oxidado y X cargado sobre un soporte tal como se describió anteriormente, y preferentemente muestra efectos superiores mediante la formación de nanopartículas compuestas formadas por níquel oxidado y X. Además, la nanopartícula compuesta a la que se hace referencia en la presente realización se refiere a una partícula en el nivel nano que contiene diferentes especies metálicas binarias dentro de una sola partícula. Aunque los ejemplos de diferentes especies metálicas binarias pueden incluir partículas metálicas binarias en las que tanto el níquel y los componentes de X son metales, y partículas de metal en las que se forma una aleación o compuesto intermetálico de níquel y X, en el caso de la utilización de éstos como catalizadores para la preparación de éster de ácido carboxílico, la selectividad y la actividad del catalizador para el producto diana son bajas en comparación con el catalizador según la presente invención, con lo que éstos serían indeseables.

El catalizador, según la presente realización, comprende preferentemente níquel oxidado sobre el soporte de forma independiente, además de las nanopartículas compuestas formadas por níquel oxidado y X. La presencia de níquel oxidado mezclado con X sirve para mejorar aún más la estabilidad estructural de las partículas del catalizador, así como inhibir el aumento del diámetro de los poros causada por reacciones de larga duración y el crecimiento acompañante de las nanopartículas compuestas. Este efecto es notable en el caso de la utilización de una composición a base de sílice que contiene aluminio que contiene sílice y aluminio o una composición de sílice-alúmina-magnesia para el soporte, tal como se describirá más adelante.

A continuación se presenta una explicación de la acción por la cual se mejora la estabilidad estructural de las partículas de catalizador y se inhibe el aumento del diámetro de los poros causado por reacciones a larga duración, junto con el crecimiento asociado acompañante de las nanopartículas de material compuesto debido a la presencia de níquel oxidado libre en el soporte.

Tal como se describirá más adelante, la producción de acetales y similares atribuibles a las sustancias ácidas, representadas por los subproductos característicos de las reacciones para la preparación de ésteres de ácidos carboxílicos, ácido metacrílico o ácido acrílico, se puede inhibir por el mantenimiento del pH del sistema de reacción de 6 a 9, y más preferentemente en condiciones neutras (tales como pH 6,5 a 7,5), o, en otras palabras, mediante el mantenimiento a un pH lo más cercano a pH 7 como sea posible, mediante la adición de un compuesto de un metal alcalino o metal alcalinotérreo al sistema de reacción.

Según los estudios realizados por los inventores de la presente invención, en el caso de llevar a cabo una reacción de larga duración, según el procedimiento descrito anteriormente, utilizando un catalizador en el que las nanopartículas de oro de un solo componente se cargan en un soporte de la presente realización, se determinó que las partículas del catalizador experimentan cambios estructurales de forma gradual. Este fenómeno se cree que es el resultado de que las partículas de catalizador en varias ocasiones son expuestas localmente a ácidos y bases debido al procedimiento de reacción descrito anteriormente, provocando de este modo que una parte del Al en el soporte se disuelva y se precipite, lo que resulta en el reordenamiento de la estructura reticulada sílice-alúmina, que a su vez provoca un aumento del diámetro del poro de las partículas de catalizador. Además, de forma simultánea al aumento del diámetro de los poros, el crecimiento de partículas es promovido por la sinterización de las partículas de oro, lo que se determinó que disminuye la actividad del catalizador.

Por otro lado, la presencia de nanopartículas compuestas y de níquel oxidado solo en el soporte sirvió para mejorar la estabilidad estructural de las partículas de catalizador debido al procedimiento descrito anteriormente, mientras que también inhibe el aumento del diámetro de los poros y el crecimiento de las nanopartículas compuestas. Tal como se ha descrito anteriormente, se cree que la razón para esto es que la reacción entre el níquel oxidado y los elementos constitutivos del soporte resulta en la formación de compuestos de óxidos de níquel u óxidos compuestos que contienen níquel, tales como soluciones en solución, y como resultado de dichos compuestos de níquel que actúan para estabilizar la estructura reticulada de sílice-alúmina, la estabilidad estructural de las partículas de

catalizador se mejora en gran medida. El rendimiento de dichos efectos estabilizadores estructurales del catalizador se presume por los inventores de la presente invención que es atribuible al níquel oxidado presente en el soporte. Por consiguiente, estos efectos se obtienen de forma natural en el caso que el níquel oxidado contenido en las nanopartículas de compuestas está en contacto con el soporte, y se cree que los efectos máximos de estabilización se obtienen si está presente níquel oxidado sobre el soporte.

[Soporte]

No hay limitaciones particulares para el soporte del catalizador para la preparación de éster de ácido carboxílico, según la presente realización, siempre que sea capaz de ser cargado con níquel oxidado y X, y se puede utilizar un soporte de catalizador de la técnica anterior utilizado para la síntesis de éster de ácido carboxílico.

Los ejemplos de este soporte pueden incluir diversos tipos de soportes, tales como carbón activado, sílice, alúmina, sílice-alúmina, óxido de titanio, sílice-óxido de titanio, zirconia, magnesia, sílice-magnesia, sílice-alúmina-magnesia, carbonato de calcio, óxido de zinc, zeolita y metalosilicato cristalino. Los ejemplos preferentes de los mismos pueden incluir carbón activado, sílice, alúmina, sílice-alúmina, sílice-magnesia, sílice-alúmina-magnesia, óxido de titanio, sílice-óxido de titanio y zirconia. Los ejemplos más preferentes pueden incluir sílice-alúmina y sílice-alúmina-magnesia.

Además, también pueden estar comprendidos en el soporte uno o varios tipos de componentes de metal seleccionados del grupo que comprende metales alcalinos (Li, Na, K, Rb, Cs), metales alcalinotérreos (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) y metales de tierras raras (La, Ce, Pr). Un componente de metal cargado es preferentemente un óxido obtenido por horneado, por ejemplo, un nitrato o acetato.

Preferentemente, se utiliza para el soporte una composición a base de sílice que contiene aluminio que comprende sílice y aluminio o una composición de sílice-alúmina-magnesia. Este tipo de soporte tiene una mayor resistencia al agua que la sílice y mayor resistencia al ácido que la alúmina. Además, también está provisto de propiedades físicas superiores en comparación con los soportes utilizados habitualmente en la técnica anterior, además de ser más duro y que tiene mayor resistencia mecánica que el carbón activado, a la vez que también permite la carga estable de níquel oxidado y X, que son componentes activos del catalizador (en el que X representa oro). Por consiguiente, el catalizador es capaz de mantener un alto nivel de reactividad durante un largo período de tiempo.

Un catalizador para la preparación de éster de ácido carboxílico, en el que el níquel oxidado y X tienen una proporción atómica específica, y se utiliza para el soporte una composición a base de sílice que contiene aluminio o composición de sílice-alúmina-magnesia, demuestra una elevada resistencia mecánica y estabilidad física a la vez que tiene una elevada área de superficie adecuada para la utilización como soporte del catalizador, y también satisface la resistencia a la corrosión con respecto a la naturaleza líquida característica de la reacción en forma de una reacción de síntesis de éster de ácido carboxílico en presencia de oxígeno.

A continuación, se presenta una explicación de las propiedades del soporte de la presente realización que permite una mejora considerable de la vida del catalizador. Se presume que la razón de ser capaz de mejorar significativamente la resistencia mecánica y la estabilidad química del soporte es la siguiente.

En un soporte a base de sílice que contiene aluminio, los enlaces Si-O-Al-O-Si son recién formados mediante la adición de aluminio (Al) a las cadenas de sílice no reticuladas (Si-O) del gel de sílice. Dado que las estructuras reticuladas-Al se forman sin perder la estabilidad intrínseca de las cadenas Si-O con respecto a las sustancias ácidas, se fortalecen los enlaces Si-O y se cree que la estabilidad a la hidrólisis (en lo sucesivo denominada simplemente como "resistencia al agua") se mejora de manera significativa. Además, cuando se forman las estructuras reticuladas Si-O-Al-O-Si, el número de cadenas Si-O no reticuladas disminuye en comparación con el gel de sílice solo, que se cree que resulta también en un aumento de la resistencia mecánica. Es decir, se presume que la cantidad de estructuras Si-O-Al-O-Si formadas se correlaciona con la mejora de la resistencia mecánica y la resistencia al agua del gel de sílice resultante.

En un soporte de sílice-aluminio-magnesia, como resultado de estar presente la magnesia además de sílice y alúmina, la estabilización de carga se promueve como resultado de la neutralización compensatoria por Mg (divalente) de las diferencias en la carga resultantes de las diferencias en la valencias entre Si (tetravalente) y Al (trivalente) causados por la formación de las estructuras reticuladas Si-O-Al-O-Si. Además, dado que el equilibrio de carga se obtiene a través de la utilización de un sistema de tres componentes, se presume que la estabilidad estructural es aún mayor. Por consiguiente, en contraste con un soporte solo de sílice-alúmina que demuestra acidez, un soporte que contiene sílice, alúmina y magnesia es casi neutro, y se cree que esto conduce a la inhibición de la formación de acetales prominentes en condiciones ácidas.

Una de las razones para que sea posible para cargar de forma estable níquel oxidado y X sobre un soporte durante un largo período de tiempo, es que la resistencia mecánica y la estabilidad química del soporte se mejoran significativamente tal como se describió anteriormente, proporcionando de este modo al soporte propiedades físicas superiores en comparación con los soportes habitualmente utilizados en la técnica anterior. Como resultado, el

níquel y X, que son componentes activos del catalizador, son resistentes a la exfoliación, lo que permite que sean cargados de manera estable durante un largo período de tiempo.

El componente de níquel de los soportes comúnmente utilizados, tales como sílice o sílice-alúmina, se ha observado que se eluye gradualmente durante el curso de las reacciones de larga duración. En contraste, en el caso de la utilización del soporte mencionado anteriormente, los inventores de la presente invención han descubierto que la elución del componente de níquel se inhibe durante un largo período de tiempo. Sobre la base de los resultados de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS), microscopía electrónica de transmisión (TEM/EDX) y fluorescencia de rayos X de alta resolución (HRXRF), en el caso de la utilización de un soporte de sílice o sílice-óxido de titanio, se confirmó que la elución del componente de níquel era óxido de níquel presente solo en el soporte. Dado que el óxido de níquel es un compuesto soluble en ácido, se presume que se eluye por los subproductos característicos de esta reacción en forma de sustancias ácidas representadas por el ácido metacrílico y el ácido acrílico.

Sobre la base del análisis del estado químico del níquel mediante fluorescencia de rayos X de alta resolución (HRXRF), el níquel del catalizador, según la presente realización se presume que no sólo es óxido de níquel, que es un compuesto único, sino que también está presente debido a la formación de óxidos compuestos que contienen níquel, tales como compuestos de óxido de níquel, soluciones sólidas o mezclas de los mismos, formados por la unión entre el níquel y un elemento constitutivo del soporte.

El análisis de fluorescencia de rayos de alta resolución (HRXRF) hace que sea posible el análisis del estado químico basado en ubicaciones de energía (desplazamientos químicos) y la forma del espectro resultante debido a su extremadamente alta resolución de energía. En el caso de los espectros de K de los elementos de metales de transición 3d, en particular, se producen cambios en el desplazamiento químico y la forma debido a los cambios en el estado de valencia y electrónico, y se puede analizar el estado químico en detalle. En el catalizador, según la presente realización, se produjeron cambios en el espectro K de Ni, lo que confirma que el estado químico del níquel difiere del óxido de níquel, que es un compuesto único.

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 la formación de dicho compuesto de níquel sobre un soporte, se presume que se mejora considerablemente la elución del componente de níquel.

A continuación se presenta una explicación de dos soportes preferentes para mejorar significativamente la vida del catalizador, según la presente realización, a saber, un soporte que contiene sílice y alúmina y un soporte de sílice-alúmina-magnesia.

La composición elemental de un soporte que contiene sílice y alúmina es tal que la cantidad de aluminio es de 1 a 30% molar, preferentemente de 5 a 30% molar y más preferentemente de 5 a 25% molar basado en la cantidad molar total de silicio y aluminio. Si la cantidad de aluminio está dentro de este intervalo, la resistencia al ácido y la resistencia mecánica tienden a ser favorables.

Además, es preferible que contenga también, como mínimo, un tipo de componente de metal de base seleccionado del grupo que comprende metales alcalinos, metales alcalinotérreos y metales de tierras raras en el soporte del catalizador, según la presente realización, además de sílice y alúmina desde el punto de vista de mejorar aún más la resistencia mecánica y la estabilidad química. Los ejemplos de metales alcalinos de este componente de metal de base pueden incluir Li, Na, K, Rb y Cs, los ejemplos de metales alcalinotérreos pueden incluir Be, Mg, Ca, Sr y Ba, y los ejemplos de metales de tierras raras pueden incluir La, Ce y Pr.

La composición elemental de un soporte que contiene sílice, alúmina y, como mínimo, un tipo de componente de metal de base seleccionado del grupo que comprende metales alcalinos, metales alcalinotérreos y metales de tierras raras es tal que la cantidad de aluminio se encuentra en el intervalo del 1 al 30% molar, preferentemente del 5 al 30% molar y más preferentemente del 5 al 25% molar basado en la cantidad molar total de silicio y aluminio. Además, la proporción de composición del componente de metal de base y alúmina en términos de la proporción atómica de (metal alcalino +  $1/2$  x metal alcalinotérreo +  $1/3$  x metal de tierras raras)/Al preferentemente se encuentra en el intervalo de 0,5 a 10, más preferentemente de 0,5 a 5,0 y aún más preferentemente de 0,5 a 2,0. Si la composición elemental de la sílice, alúmina y el componente de metal de base se encuentra en el intervalo anterior, el silicio, el aluminio y el elemento de metal de base forman una estructura unida estable específica, y como resultado, la resistencia mecánica y la resistencia al agua del soporte tienden a ser favorables.

Además, un soporte que contiene sílice, alúmina y magnesia preferentemente comprende del 42 al 90% molar de silicio, del 5,5 al 38% molar de aluminio y del 4 al 38% molar de magnesio, y más preferentemente del 75 al 90% molar de silicio, del 5,5 al 15% molar de alúmina y del 4 al 10% molar de magnesia, sobre la base de la cantidad molar total de silicio, aluminio y magnesio desde el punto de vista de la resistencia mecánica y la resistencia al agua del soporte. Esto se presume que es debido a que el silicio, el aluminio y el magnesio forman una estructura unida estable específica si se encuentran en estos intervalos.

A continuación, se presenta una explicación de un procedimiento para la preparación de los dos tipos de soportes preferentes utilizados en la presente realización que tiene las composiciones descritas anteriormente.

5 No hay limitaciones particulares en el proceso utilizado para preparar un soporte que contiene sílice y alúmina, y una composición a base de sílice que contiene aluminio obtenidos según, por ejemplo, los procedimientos de los puntos (1) a (5) indicados a continuación, se pueden preparar por horneado en las condiciones que se describirán más adelante.

- 10 (1) Utilización de una composición de sílice-alúmina disponible comercialmente.  
 (2) Reacción de un sol de sílice con una solución del compuesto de aluminio.  
 (3) Reacción de un sol de sílice con una composición de aluminio insoluble en agua.  
 (4) Reacción de un sol de sílice con una solución acuosa de un compuesto de aluminio soluble en agua.  
 (5) Reacción en fase sólida de un gel de sílice y un compuesto de aluminio.

15 A continuación, se presenta una explicación detallada de los procedimientos para la preparación de un soporte indicado en los puntos (2) a (5) anteriores.

20 En los procedimientos de los puntos (2) a (5) anteriores, se utiliza un sol de sílice o un gel de sílice como fuente de sílice. No hay limitaciones particulares sobre la longitud de la cadena de Si-O del gel de sílice, siempre que tenga sitios de Si reticulados que reaccionan con Al. Aunque los ejemplos preferibles de los compuestos de aluminio pueden incluir compuestos solubles en agua, tales como aluminato de sodio, cloruro de aluminio hexahidratado, perclorato de aluminio hexahidratado, sulfato de aluminio, nitrato de aluminio noahidratado o diacetato de aluminio, también se pueden utilizar compuestos insolubles tales como hidróxido de aluminio u óxido de aluminio siempre que sean compuestos que reaccionan con el Si no reticulado en el sol de sílice o en el gel de sílice.

25 En el caso de la utilización de los procedimientos de los puntos (2) y (3) que utilizan una sol de sílice como material de partida, el sol de sílice se mezcla con un compuesto de aluminio para obtener un sol mixto que contiene sol de sílice y compuesto de aluminio, seguido de llevar a cabo una reacción hidrotérmica durante 1 a 48 horas de 20 a 100°C y secado para obtener un gel, y, a continuación, horneado a la temperatura, tiempo y condiciones atmosféricas que se describirán más adelante. De forma alternativa, se añade una solución acuosa alcalina a la solución mixta mencionada anteriormente para precipitar de forma simultánea sílice y un compuesto de aluminio, seguido de secado y, a continuación, horneado en las condiciones que se describirán más adelante. Además, el sol mixto mencionado anteriormente se puede convertir en partículas finas directamente utilizando un secador por pulverización, o el sol mixto se puede secar para formar un gel y, a continuación, se granula para obtener un soporte que contiene sílice y aluminio que tiene el diámetro de partículas deseado.

30 En el caso del procedimiento del punto (3) en particular, aunque se hace reaccionar un sol de sílice con un compuesto de aluminio que es insoluble en agua, en este momento el compuesto de aluminio se pueden triturar a un tamaño de partículas determinado con anterioridad o se tritura preliminarmente de forma gruesa. Después de haber mezclado y hecho reaccionar el sol de sílice y el compuesto de aluminio insoluble en agua, se seca la mezcla seguido por horneado en las condiciones que se describirán más adelante. El compuesto de sílice-alúmina se puede triturar a un tamaño de partículas determinado después del horneado sin triturar el compuesto de aluminio con antelación.

35 En el caso del procedimiento del punto (4), en el que se utiliza un sol de sílice como material de partida, una solución acuosa de un compuesto de aluminio soluble en agua se hace reaccionar en el gel de sílice, y el gel de sílice puede o bien ser triturado a un tamaño de partículas determinado con antelación o triturado preliminarmente de forma gruesa. Después de mezclar y hacer reaccionar el gel de sílice y una solución acuosa de un compuesto de aluminio soluble en agua durante de 1 a 48 horas de 20 a 100°C, la mezcla se seca seguido de horneado de 1 a 48 horas en las condiciones que se describirán más adelante. El compuesto de sílice-alúmina se puede triturar a un tamaño de partículas determinado después de la horneado sin triturar el gel de sílice con antelación.

40 Del mismo modo, en el procedimiento del punto (5), que también utiliza un gel de sílice como material de partida, se prepara una mezcla haciendo reaccionar el gel de sílice con un compuesto de aluminio en fase sólida. El Al se hace reaccionar en la fase sólida con Si no reticulado. El gel de sílice y el compuesto de aluminio se pueden triturar a un tamaño de partículas determinado con antelación, o se pueden triturar previamente de forma gruesa. La trituración puede llevarse a cabo de forma independiente para cada sustancia o ambas sustancias se pueden triturar después del mezclado. La horneado se lleva a cabo en las condiciones de temperatura, tiempo y condiciones atmosféricas que se describirán más adelante. La mezcla de gel de sílice y el compuesto de aluminio se puede utilizar mediante la trituración a un tamaño de partículas deseado después de la reacción sin trituración con antelación.

45 Con respecto a un procedimiento para la preparación de un soporte que contiene sílice, alúmina y, como mínimo, un tipo de componente de metal de base seleccionado del grupo que comprende metales alcalinos, metales alcalinotérreos y metales de tierras raras, el soporte se puede preparar mediante el secado de una suspensión que comprende una mezcla de sílice, alúmina y un compuesto de metal alcalino, compuesto de metal alcalinotérreo y/o compuesto de metal de tierras raras, según el procedimiento de preparación de un soporte que contiene sílice y

alúmina tal como se describe anteriormente, seguido por horneado en las condiciones que se describirán más adelante.

Se pueden utilizar los compuestos disponibles comercialmente habituales similares al material de partida de aluminio como material de partida del metal alcalino, metal alcalinotérreo y metal de tierras raras. Preferentemente, la material de partida es un compuesto soluble en agua, y más preferentemente un hidróxido, carbonato, sulfato o acetato.

Otro ejemplo de un procedimiento de preparación que se puede utilizar puede incluir la adsorción de un componente de metal de base seleccionado del grupo que comprende metales alcalinos, metales alcalinotérreos y metales de tierras raras sobre un soporte que contiene sílice y alúmina. Por ejemplo, se puede aplicar un procedimiento de inmersión, en el que se añade un soporte a una solución en la que se ha disuelto un compuesto de metal de base seguido por tratamiento térmico, o un procedimiento de impregnación, en el que se incorpora una cantidad de un compuesto de base igual al volumen de poros en un soporte seguido por tratamiento de secado. Sin embargo, un procedimiento en el que se adsorbe un compuesto de metal alcalino requiere más tarde precaución porque el tratamiento de secado del líquido se lleva a cabo bajo condiciones suaves, en consideración de la alta dispersión del componente de metal de base sobre el soporte.

A continuación, se presenta una explicación de un procedimiento para la preparación de un soporte que contiene sílice, alúmina y magnesia. Un soporte de sílice-alúmina-magnesia obtenido según los procedimientos de los puntos (1) a (5) a continuación, por ejemplo, se puede preparar por horneado en las condiciones que se describen más adelante.

(1) Formación preliminar de un gel de sílice-alúmina seguido de la adición de magnesia.

(2) Reacción de un sol de sílice, compuesto de aluminio y compuesto de magnesio.

(3) Reacción de un sol de sílice, compuesto de aluminio insoluble en agua y compuesto de magnesio insoluble en agua.

(4) Reacción de un gel de sílice, compuesto de aluminio soluble en agua y compuesto de magnesio soluble en agua.

(5) Reacción en fase sólida de un gel de sílice, compuesto de aluminio y compuesto de magnesio.

En los procedimientos de los puntos (1) a (5) anteriores, se utiliza una solución de sílice, vidrio de agua o gel de sílice como fuente de sílice. No hay limitaciones particulares para la longitud de la cadena de Si-O del gel de sílice siempre que tenga sitios de Si no reticulados que reaccionan con Al. Aunque los ejemplos preferentes de los compuestos de aluminio pueden incluir compuestos solubles en agua, tales como aluminato de sodio, cloruro de aluminio hexahidrato, perclorato de aluminio hexahidratado, sulfato de aluminio, nitrato de aluminio noahidratado o diacetato de aluminio, también se pueden utilizar compuestos insolubles tales como hidróxido de aluminio u óxido de aluminio siempre que sean compuestos que reaccionan con Si no reticulado en la solución de sílice o el gel de sílice. Los ejemplos de compuestos de magnesio que se pueden utilizar pueden incluir óxido de magnesio, hidróxido de magnesio, acetato de magnesio, nitrato de magnesio, cloruro de magnesio y sulfato de magnesio.

En el caso del procedimiento del punto (1), en el que se utiliza gel de sílice-alúmina como material de partida, en primer lugar se añade ácido sulfúrico al vidrio de agua para preparar un hidrogel de sílice que tiene un pH de 8 a 10,5, seguido por la adición una solución de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  a la misma (pH 2 o menor) y la adición de aluminato de sodio (pH 5 a 5,5) para preparar un hidrogel de sílice-alúmina. A continuación, se ajusta el contenido de humedad del gel de 10 a 40% mediante secado por pulverización y similares, seguido de la adición de magnesia, llevar a cabo una reacción hidrotérmica durante 1 a 5 horas de 50 a 90°C, secado y, a continuación, horneado en las condiciones que se describen más adelante para obtener un soporte.

En el caso de los procedimientos de los puntos (2) y (3), que utilizan sol de sílice como material de partida, se mezclan un sol de sílice, el compuesto de aluminio y el compuesto de magnesio para obtener una solución mixta que contiene la solución de sílice, el compuesto de aluminio y el compuesto de magnesio, y se lleva a cabo una reacción hidrotérmica durante 1 a 48 horas de 20 a 100°C seguido de secado para obtener un gel, después de lo cual el gel se hornea en condiciones de temperatura, tiempo y condiciones atmosféricas que se describirán más adelante. De forma alternativa, se añade una solución acuosa alcalina, se añade una solución acuosa alcalina a la solución mixta mencionada anteriormente a la sílice, compuesto de aluminio y compuesto de magnesio coprecipitados, seguido de secado y, a continuación, horneado en las condiciones que se describirán más adelante. Además, la solución mixta mencionada anteriormente se puede convertir en partículas finas directamente utilizando un secador por pulverización, o la solución mixta se puede secar para formar un gel y, a continuación, se granula para obtener un soporte que contiene sílice, aluminio, magnesia que tiene el diámetro de partículas deseado.

En el caso del procedimiento del punto (3), en particular, aunque se hace reaccionar una solución de sílice con un compuesto de aluminio y compuesto de magnesio que son insolubles en agua, en este momento el compuesto de aluminio y el compuesto de magnesio se pueden triturar a un tamaño de partículas determinado por adelantado o se trituran preliminarmente de forma gruesa. Después de haber mezclado y hecho reaccionar la solución de sílice, el compuesto de aluminio insoluble en agua y el compuesto de magnesio insoluble en agua, se seca la mezcla seguido por horneado en las condiciones que se describirán más adelante. El compuesto de sílice-alúmina-magnesia puede

triturrarse a un tamaño de partículas determinado después de la horneado sin triturar el compuesto de aluminio y el compuesto de magnesio con antelación.

En el procedimiento del punto (4), que utiliza un gel de sílice como material de partida, se hace reaccionar una solución acuosa de un compuesto de aluminio soluble en agua y un compuesto de magnesio soluble en agua en gel de sílice, y el gel de sílice puede o bien ser triturado a un determinado tamaño de partículas con antelación o preliminarmente triturado de forma gruesa. Después de mezclar y hacer reaccionar el gel de sílice y una solución acuosa del compuesto de aluminio soluble en agua y el compuesto de magnesio soluble en agua durante de 1 a 48 horas de 20 a 100°C, la mezcla se seca seguido por horneado de 1 a 48 horas en las condiciones que se describirán más adelante. El compuesto de sílice-alúmina-magnesia puede triturarse a un tamaño de partículas determinado después del horneado sin triturar el gel de sílice con antelación.

Del mismo modo, en el procedimiento del punto (5) que también utiliza un gel de sílice como material de partida, se prepara una mezcla haciendo reaccionar el gel de sílice con un compuesto de aluminio y un compuesto de magnesio en fase sólida. El gel de sílice, el compuesto de aluminio y el compuesto de magnesio pueden ser triturados a un tamaño de partículas determinado con antelación, o pueden ser previamente triturados de forma gruesa. La trituración puede llevarse a cabo de forma independiente para cada sustancia o las tres sustancias pueden ser trituradas después de la mezcla. La horneado se lleva a cabo bajo condiciones de temperatura, tiempo y condiciones atmosféricas que se describirán más adelante. La mezcla de gel de sílice, compuesto de aluminio y compuesto de magnesio se puede utilizar mediante trituración a un tamaño de partículas deseado después de la reacción sin triturar con antelación.

Además, se pueden añadir sustancias inorgánicas y orgánicas a una suspensión mixta de cada una de las materias primas anteriores para el control de las propiedades de la suspensión o ajustar con precisión propiedades tales como la estructura de poros del producto o las propiedades del soporte resultante.

Los ejemplos específicos de sustancias inorgánicas utilizadas pueden incluir ácidos inorgánicos tales como ácido nítrico, ácido clorhídrico o ácido sulfúrico, sales metálicas de 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 sulfato de amonio, y minerales de arcilla que forman suspensiones por dispersión en agua. Además, los ejemplos específicos de sustancias orgánicas pueden incluir polímeros tales como polietilenglicol, metil celulosa, alcohol polivinílico, ácido poliacrílico o poliacrilamida.

Aunque se producen diversos efectos de la adición de sustancias inorgánicas y orgánicas, estos efectos pueden incluir principalmente la formación de un soporte esférico, así como el control del diámetro de los poros y el volumen de poro, y más específicamente, las propiedades del líquido de la suspensión mixta son un factor importante en la obtención de un soporte esférico. Las propiedades del líquido se pueden cambiar para facilitar la obtención de un soporte esférico mediante el ajuste de la viscosidad y la concentración de sólidos con una sustancia inorgánica u orgánica. Además, el control del diámetro de poros y el volumen de poros se puede llevar a cabo mediante la selección del compuesto orgánico óptimo que permanece dentro del soporte en la etapa de formación y se puede retirar por horneado o procedimientos de lavado y después de la formación.

Se puede preparar un soporte mediante secado por pulverización de una suspensión mixta de cada una de las materias primas y aditivos mencionados anteriormente. Se puede utilizar un aparato de pulverización conocido, tales como de tipo disco giratorio, de tipo boquilla de doble líquido o de tipo boquilla a presión para licuar la suspensión mixta.

Se requiere que el líquido pulverizado sea utilizado en un estado bien mezclado. Si el líquido no está bien mezclado, el líquido afecta el comportamiento del soporte, provocando, por ejemplo, una disminución en la durabilidad debido a la distribución desigual de la composición. Al formular las materias primas, en particular, dado que hay casos de aparición de aumento de viscosidad de la suspensión o gelificación parcial (condensación del coloide), existe preocupación por la formación de partículas no uniformes. Por consiguiente, hay casos en los que es preferente controlar una solución de sílice aproximadamente a pH 2 en un intervalo semiestable, por ejemplo, mediante el empleo de un método tal como la adición de ácido o base, mientras que también se adoptan consideraciones adicionales, tales como el mezclado gradual de los materiales de partida a la vez que se agita.

Es necesario que el líquido pulverizado tenga un cierto grado de viscosidad y concentración de sólidos. Si la viscosidad y la concentración de sólidos son excesivamente bajas, muchos de los cuerpos porosos obtenidos mediante secado por pulverización adoptan forma de esferas distorsionadas en lugar de esferas perfectas. Además, si la viscosidad y la concentración de sólidos son excesivamente altas, además de tener un efecto perjudicial en la capacidad de dispersión de los cuerpos porosos, no es posible formar gotitas estables en función de las propiedades del líquido. En consecuencia, la viscosidad se encuentra preferentemente en el intervalo de 5 a 10.000 cps siempre que el líquido se pueda pulverizar a esa viscosidad, y una viscosidad pulverizable mayor tiende a ser preferente con respecto a la forma, y se basa en el equilibrio entre la viscosidad y la facilidad de manipulación, la viscosidad se selecciona preferentemente en el intervalo de 10 a 1000 cp. Además, una concentración de sólidos en el intervalo del 10 al 50% en peso es preferente desde los puntos de vista de la forma y diámetro de las partículas. Por otra



parte, son preferentes una temperatura del aire caliente en la entrada de la columna de secado del secador por pulverización de 200 a 280°C y una temperatura de salida de la columna de secado en el intervalo de 110 a 140°C como indicadores generales de condiciones de secado por pulverización.

5 La temperatura de horneado del soporte se selecciona habitualmente en el intervalo de 200 a 800°C. La sinterización a una temperatura mayor de 800°C causa una disminución notable en el área de superficie específica, con lo que es indeseable. Además, aunque no hay limitaciones particulares en la atmósfera de horneado, el horneado se lleva a cabo habitualmente en aire o nitrógeno. Además, aunque el tiempo de horneado se puede determinar en función del área de superficie específica después del horneado, es habitualmente de 1 a 48 horas.

10 Dado las propiedades físicas del soporte cambian, tal como la porosidad, es necesario seleccionar la temperatura adecuada y condiciones de calentamiento para las condiciones de horneado. Si la temperatura de horneado es excesivamente baja, se hace difícil mantener la durabilidad como un óxido compuesto, mientras que si la temperatura de horneado es excesivamente alta, resulta en una disminución en el volumen de poros. Además, las condiciones de calentamiento preferentemente pueden incluir elevar gradualmente la temperatura mediante la utilización de calentamiento programado y similares. En el caso de horneado en condiciones de manera que la temperatura se eleva rápidamente, la gasificación y la combustión de sustancias orgánicas e inorgánicas se hace violenta, haciendo que éstas sean expuestas a temperaturas por encima de la temperatura ajustada o causar pulverización, por lo que es indeseable.

20 El área de superficie específica del soporte, tal como se mide utilizando el método de adsorción de nitrógeno BET, es preferentemente de 10 m<sup>2</sup>/g o más, más preferentemente de 20 m<sup>2</sup>/g o más y aún más preferentemente de 50 m<sup>2</sup>/g o más, desde los puntos de vista de la facilidad de carga de las nanopartículas de material compuesto, la actividad catalítica y la resistencia a la exfoliación. Además, aunque no es particularmente requerido desde el punto de vista de la actividad del catalizador, el área de superficie específica del soporte es preferentemente de 700 m<sup>2</sup>/g o menos, más preferentemente de 350 m<sup>2</sup>/g o menos y aún más preferentemente de 300 m<sup>2</sup>/g o menos, desde los puntos de vista de la resistencia mecánica y la durabilidad.

La estructura de poros del soporte es una propiedad física muy importante con respecto a las propiedades de carga de los componentes de metal distinta a la resistencia, estabilidad a larga duración, incluyendo la exfoliación, y las propiedades de reacción, y el diámetro de los poros es un valor físico que se requiere para demostrar estas propiedades. Si el diámetro de los poros es menor de 3 nm, aunque las propiedades de exfoliación del metal cargado son favorables, en el caso de utilizar el catalizador en una reacción en fase líquida y similares, el diámetro de los poros es preferentemente de 3 nm o más, desde el punto de vista del mantenimiento de alta reactividad sin hacer resistencia a la difusión intraporos excesivamente grande de manera que la etapa de difusión del sustrato de reacción no es la etapa limitante. Por otro lado, el diámetro de los poros es preferentemente de 50 nm o menos, desde el punto de vista de la resistencia del catalizador a las fisuras y la resistencia a la exfoliación del metal cargado. Por lo tanto, el diámetro de los poros es preferentemente de 3 a 50 nm, y más preferentemente de 3 a 30 nm. El volumen de poros se requiere para permitir la presencia de poros para la carga de las nanopartículas compuestas. Sin embargo, si el volumen de poro se hace excesivamente grande, la resistencia tiende a disminuir rápidamente. Por lo tanto, es preferente un volumen de poros en el intervalo de 0,1 a 1,0 ml/g, mientras que es más preferente en el intervalo de 0,1 a 0,5 ml/g, desde el punto de vista de la resistencia. El soporte de la presente realización preferentemente satisface los intervalos anteriores de diámetro de los poros y volumen de poros.

La forma del soporte se selecciona entre una forma cilíndrica hueca o de forma de panal de abejas que es una estructura que demuestra una baja pérdida de presión en un lecho fijo según el tipo de reacción, y en condiciones de suspensión en fase líquida, la suspensión es habitualmente esférica y la forma del soporte se selecciona de manera que permite el soporte a ser utilizado al seleccionar el diámetro de los poros óptimo basado en la reactividad y el método de separación. Por ejemplo, en el caso de emplear un procedimiento de separación de catalizador que utiliza el sencillo método habitual de separación por precipitación, preferentemente se selecciona un diámetro de partícula de 10 a 200 µm, más preferentemente se selecciona de 20 a 150 µm, y aún más preferentemente se selecciona de 30 a 150 µm basado en el equilibrio con las propiedades de reacción. En el caso de emplear un método de filtración, son preferentes partículas pequeñas que tienen un diámetro de partícula de 0,1 a 20 µm o menos debido a su alta reactividad. Por lo tanto, el catalizador para la preparación de éster de ácido carboxílico, según la presente realización, se puede utilizar mediante el cambio del tipo y la forma del soporte, según el propósito de utilización.

Aunque no hay limitaciones particulares sobre la cantidad de níquel oxidado cargado en el soporte, que es generalmente de 0,1 a 20% en peso, preferentemente de 0,2 a 10% en peso, más preferentemente de 0,2 a 5% en peso y aún más preferentemente de 0,5 a 2% en peso como níquel basado en el peso de soporte. La cantidad de X cargado en el soporte es generalmente de 0,1 a 10% en peso, preferentemente de 0,2 a 5% en peso, más preferentemente de 0,2 a 2% en peso, aún más preferentemente de 0,3 a 1,5% en peso y particularmente preferente de 0,5 a 1,0% en peso como metal basado en el peso del soporte.

Por otra parte, en la presente realización, existe un intervalo preferente para la proporción atómica entre el níquel y la composición elemental del soporte. En el caso de la utilización de un soporte de la presente realización que contiene sílice y alúmina, la proporción de composición de níquel y alúmina en el catalizador en términos de la

proporción atómica de Ni/Al es preferentemente de 0,01 a 1,0, más preferentemente de 0,02 a 0,8 y aún más preferentemente de 0,04 a 0,6. Además, en el caso de la utilización de un soporte que contiene sílice, alúmina y, como mínimo, un tipo de componente de metal de base seleccionado del grupo que comprende metales alcalinos, metales alcalinotérreos y metales de tierras raras, la proporción de composición de níquel y alúmina en el catalizador en términos de la proporción atómica de Ni/Al es preferentemente de 0,01 a 1,0, más preferentemente de 0,02 a 0,8 y aún más preferentemente de 0,04 a 0,6, mientras que la proporción de composición de níquel y el componente de metal de base en términos de la proporción atómica de Ni/(metal alcalino + metal alcalinotérreo + metal de tierras raras) es preferentemente de 0,01 a 1,2, más preferentemente de 0,02 a 1,0 y aún más preferentemente de 0,04 a 0,6.

Por otra parte, también existen intervalos preferentes para la proporción atómica entre el níquel y los elementos constitutivos del soporte, de aluminio y de magnesio en el caso de un soporte de sílice-alúmina-magnesia. La proporción de composición de níquel y alúmina en el catalizador en términos de la proporción atómica de Ni/Al es preferentemente de 0,01 a 1,0, más preferentemente de 0,02 a 0,8 y aún más preferentemente de 0,04 a 0,6. Además, la proporción de composición de níquel y magnesio en términos de la proporción atómica de Ni/Mg es preferentemente de 0,01 a 1,2, más preferentemente de 0,02 a 1,0 y aún más preferentemente de 0,04 a 0,6.

Si la proporción atómica de níquel y aluminio, que es un elemento constitutivo del soporte, elemento de metal de base o magnesio se encuentra en los intervalos anteriores, tienden a ser mejorados los efectos resultantes en la mejora de la elución de níquel y los cambios estructurales en las partículas de catalizador. Se cree que esto es el resultado de que el níquel, el aluminio, componente de metal de base y el magnesio forman de un óxido compuesto específico que se encuentra en estos intervalos, formando de ese modo una estructura unida estable.

El catalizador para su utilización en la preparación de éster de ácido carboxílico, según la presente realización, también puede comprender un tercer elemento constitutivo como componente activo del catalizador, además del níquel oxidado y X. Los ejemplos de elementos que pueden estar contenidos pueden incluir titanio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, cinc, galio, circonio, niobio, molibdeno, rodio, cadmio, indio, estaño, antimonio, telurio, hafnio, tántalo, tungsteno, renio, osmio, iridio, mercurio, talio, plomo, bismuto, aluminio, boro, silicio y fósforo. El contenido de este tercer elemento constitutivo es de 0,01 a 20% en peso y preferentemente de 0,05 a 10% en peso por catalizador. Además, como mínimo, un tipo de componente de metal seleccionado del grupo que comprende metales alcalinos, metales alcalinotérreos y metales de tierras raras también puede estar contenido en el catalizador. El contenido de estos metales alcalinos, metales alcalinotérreos o metales de tierras raras se selecciona en un intervalo de 15% en peso o menos por catalizador.

Se debe observar que estos terceros elementos constitutivos o metales alcalinos, metales alcalinotérreos y metales de tierras raras pueden estar contenidos en el catalizador durante la preparación y reacción del catalizador, o se puede utilizar un procedimiento en el que están contenidos en el soporte con antelación.

[Forma del catalizador]

El área de superficie específica del catalizador, según la presente realización, medido mediante el método de adsorción de nitrógeno BET, se encuentra preferentemente en el intervalo de 20 a 350 m<sup>2</sup>/g, más preferentemente de 50 a 300 m<sup>2</sup>/g y aún más preferentemente de 100 a 250 m<sup>2</sup>/g, desde los puntos de vista de la actividad catalítica y la resistencia a la exfoliación de los componentes activos.

La estructura de poros del catalizador es una propiedad física muy importante con respecto a las propiedades de carga de los componentes de metal, estabilidad de larga duración incluyendo la exfoliación, propiedades de reacción, y el diámetro de los poros es un valor físico que se requiere para demostrar estas propiedades. Si el diámetro de los poros es menor de 3 nm, aunque las propiedades de exfoliación del metal cargado son favorables, en el caso de utilizar el catalizador en una reacción en fase líquida y similares, el diámetro de los poros es preferentemente 3 nm o más, desde el punto de vista del mantenimiento de la alta reactividad sin hacer excesivamente grande resistencia a la difusión intraporos para que la etapa de difusión del sustrato de reacción no sea la etapa limitante. Por otro lado, el diámetro de los poros es preferentemente de 50 nm o menos, desde el punto de vista de la resistencia del catalizador a las fisuras y la resistencia a la exfoliación del metal de cargado. Por lo tanto, el diámetro de los poros es preferentemente de 3 a 50 nm, más preferentemente de 3 a 30 nm, y aún más preferentemente de 3 a 10 nm. El volumen de poros se encuentra preferentemente en el intervalo de 0,1 a 1,0 ml/g, más preferentemente de 0,1 a 0,5 ml/g y aún más preferentemente de 0,1 a 0,3 ml/g, desde los puntos de vista de las propiedades de carga y las propiedades de reacción. El catalizador según la presente realización, preferentemente, satisface los intervalos anteriores de diámetro de los poros y volumen de poros.

El diámetro de los poros del catalizador se puede seleccionar adecuadamente en función del tipo de reacción. Por ejemplo, cuando se utiliza en un estado de suspensión en fase líquida, por ejemplo, diámetro de los poros varía según el procedimiento utilizado para separar el catalizador, y en el caso de la separación por sedimentación espontánea, es preferentemente de 10 a 200 µm, más preferentemente de 20 a 150 µm y aún más preferentemente de 20 a 100 µm.

[Procedimiento para preparar el catalizador para utilizar en la preparación de éster de ácido carboxílico]

No hay limitaciones particulares para el procedimiento de preparación del catalizador, según la presente realización, siempre que se obtenga un catalizador tal como se describió anteriormente, y se puede aplicar un procedimiento de preparación comúnmente utilizado para la carga del catalizador, ejemplos de los cuales pueden incluir procedimientos de impregnación (tales como adsorción, llenado de poros, evaporación a sequedad o pulverización), procedimientos de precipitación (tales como precipitación simultánea, depósito por precipitación o amasado), intercambio iónico y depósito por vapor. En la presente realización, son preferentes los procedimientos de impregnación y precipitación, mientras que se utilizan más preferentemente los procedimientos de precipitación.

A continuación se presenta una explicación de un procedimiento típico para preparar el catalizador, según la presente realización, utilizando el ejemplo de precipitación. En una primera etapa, por ejemplo, se obtiene un precursor de catalizador por precipitación de níquel y el componente X sobre un soporte mediante la neutralización de una solución ácida acuosa de una sal de metal soluble que contiene níquel y X. En esta etapa, se precipitan los componentes de níquel y X (tal como hidróxido) y se fijan sobre el soporte debido a la reacción de neutralización entre el níquel y los iones de X en la solución acuosa. El mezclado del níquel y el componente X se hace preferentemente, para que sea más adecuado, mediante precipitación simultánea de una solución acuosa mixta de ambos componentes.

A continuación, en una segunda etapa, el catalizador, según la presente realización se puede obtener por aclarado y secado del precursor de catalizador obtenido en la primera etapa, según sea necesario, seguido por tratamiento térmico.

Los ejemplos de sales metálicas solubles que contienen níquel utilizadas para preparar el catalizador pueden incluir nitrato de níquel, acetato de níquel y cloruro de níquel. Además, ejemplos de sales metálicas solubles que contienen X pueden incluir ácido cloroáurico, tetracloroaurato de sodio, dicloroaurato de potasio, tricloruro de oro dietilamina y cianuro de oro, en el caso que se seleccione oro para X.

Los ejemplos de bases utilizadas para preparar el catalizador pueden incluir hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, carbonato de sodio, carbonato de potasio y amoníaco. Además, pueden estar contenidos en el soporte uno o varios tipos de componentes de base de metales seleccionados del grupo que comprende metales alcalinos (tales como Li, Na, K, Rb o Cs), metales alcalinotérreos (tales como Be, Mg, Ca, Sr o Ba) y metales de tierras raras (tales como La, Ce o Pr).

En la primera etapa, una solución ácida acuosa de una sal metálica soluble que contiene níquel y X se mezcla con un soporte y, a continuación, se neutraliza con una base mientras se agita para precipitar un precipitado de níquel y componente X sobre un soporte. Las condiciones tales como la concentración de la solución acuosa que contiene níquel y X, la base, el pH de la solución acuosa y la temperatura se seleccionan adecuadamente durante la precipitación del níquel y el componente X.

La concentración de cada componente de la solución acuosa que contiene níquel y X generalmente se encuentra en el intervalo de 0,0001 a 1,0 mol/L, preferentemente de 0,001 a 0,5 mol/L y más preferentemente de 0,005 a 0,2 mol/L. La proporción de níquel y X en la solución acuosa en términos de la proporción atómica de Ni/X preferentemente se encuentra en el intervalo de 0,1 a 10, más preferentemente de 0,2 a 5,0 y aún más preferentemente de 0,5 a 3,0.

Además, el pH de la solución acuosa se ajusta con la base mencionada anteriormente con el fin que se encuentre generalmente en el intervalo de 5 a 10 y preferentemente en el intervalo de 6 a 8. La temperatura de la solución se encuentra generalmente en el intervalo de 0 a 100°C, preferentemente de 30 a 90°C y más preferentemente de 60 a 90°C.

Además, no hay limitaciones particulares sobre la cantidad de tiempo durante la precipitación del níquel y del componente X, y aunque este tiempo difiere en función de factores tales como las especies cargadas, las cantidades de níquel y X cargadas y la proporción de níquel y X, se encuentra generalmente en el intervalo de 1 minuto a 5 horas, preferentemente de 5 minutos a 3 horas y más preferentemente de 5 minutos a 1 hora.

La temperatura durante el tratamiento térmico del precursor de catalizador en la segunda etapa generalmente es de 40 a 900°C, preferentemente de 80 a 800°C, más preferentemente de 200 a 700°C y aún más preferentemente de 300 a 600°C. El tratamiento térmico se lleva a cabo en una atmósfera tal como aire (o aire atmosférico), atmósfera oxidante (tal como oxígeno, ozono, óxido de nitrógeno, dióxido de carbono, peróxido de hidrógeno, ácido hipocloroso o peróxido inorgánico/orgánico) o atmósfera de gas inerte (tal como helio, argón o nitrógeno). La duración del tratamiento térmico se selecciona adecuadamente según la temperatura del tratamiento térmico y la cantidad de precursor del catalizador.

Después de la segunda etapa mencionada anteriormente, se puede llevar a cabo un tratamiento de reducción en una atmósfera reductora según sea necesario (tal como hidrógeno, hidrazina, formalina o ácido fórmico). En este

caso, la reducción se lleva a cabo mediante la selección de un método de tratamiento en el que el níquel oxidado no se reduce completamente a un estado de metal. La temperatura y la duración del tratamiento de reducción se seleccionan adecuadamente según el tipo de agente reductor, el tipo de X y la cantidad de catalizador.

5 Por otra parte, también se puede llevar a cabo un tratamiento de oxidación según sea necesario en aire (o aire atmosférico) o una atmósfera oxidante (tal como oxígeno, ozono, óxido de nitrógeno, dióxido de carbono, peróxido de hidrógeno, ácido hipocloroso o peróxido inorgánico/orgánico) seguido del tratamiento térmico o tratamiento de reducción, tal como se describió anteriormente.

10 Un tercer elemento constituyente, además del níquel y X, se puede añadir durante la preparación del catalizador o en las condiciones de reacción. También se pueden añadir metales alcalinos, metales alcalinotérreos o metales de tierras raras durante la preparación del catalizador o al sistema de reacción. Además, las materias primas del tercer elemento constitutivo, metal alcalino, metal alcalinotérreo y metal de tierras raras se seleccionan entre sales de ácidos orgánicos, sales de ácidos inorgánicos, hidróxidos y similares.

15 [Procedimiento para preparar éster de ácido carboxílico]

El éster de ácido carboxílico se puede preparar a partir de (a) aldehído y alcohol o (b) uno o más tipos de alcoholes en presencia de oxígeno utilizando el catalizador para su utilización en la preparación de éster de ácido carboxílico, según la presente realización.

Aunque no hay limitaciones particulares sobre la cantidad de catalizador utilizado, y se puede variar en un amplio intervalo, por ejemplo, según los tipos de materias primas de la reacción, la composición del catalizador y el procedimiento de preparación, las condiciones de reacción o tipo de reacción, en el caso de hacer reaccionar el catalizador en estado de suspensión, el catalizador se puede utilizar preferentemente de manera que la concentración de sólidos en la suspensión se encuentra en el intervalo del 1 al 50% peso/volumen, preferentemente del 3 al 30% peso/volumen y más preferentemente del 10 al 25% peso/volumen.

30 Los ejemplos de aldehídos que se pueden utilizar como materia prima pueden incluir aldehídos alifáticos saturados de C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> tales como formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, isobutirilaldehído o glioxal; aldehídos α-β-insaturados alifáticos de C<sub>3</sub> a C<sub>10</sub> tales como acroleína, metacroleína o crotonaldehído; aldehídos aromáticos de C<sub>6</sub> a C<sub>20</sub> tales como benzaldehído, tolilaldehído, bencilaldehído o ftalaldehído, y derivados de estos aldehídos. Estos aldehídos se pueden utilizar solos o como una mezcla de cualquiera de dos o más tipos de los mismos.

35 Los ejemplos de alcoholes que se pueden utilizar pueden incluir alcoholes alifáticos saturados de C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, tales como metanol, etanol, isopropanol, butanol, 2-etilhexanol o octanol; alcoholes alicíclicos de C<sub>5</sub> a C<sub>10</sub> tales como ciclopentanol o ciclohexanol; dioles de C<sub>2</sub> a C<sub>10</sub> tales como etilenglicol, propilenglicol o butanodiol; alcoholes insaturados alifáticos de C<sub>3</sub> a C<sub>10</sub> tales como alcohol alílico o alcohol metalílico; alcoholes aromáticos de C<sub>6</sub> a C<sub>20</sub>, tales como alcohol bencílico, e hidroxioxetanos tales como 3-alkuil-3-hidroximetiloxetano. Estos alcoholes se pueden utilizar solos o en forma de una mezcla de dos o más tipos de los mismos.

En el procedimiento de preparación, según la presente realización, (a) se puede preparar un éster de ácido carboxílico correspondiente por reacción de aldehído y alcohol, o (b) se puede preparar un éster de ácido carboxílico correspondiente por reacción de uno o más tipos de alcoholes.

45 En el caso de la preparación de éster de ácido carboxílico a partir de aldehído y alcohol, no hay limitaciones particulares sobre la proporción en peso de aldehído y alcohol, y aunque la preparación puede llevarse a cabo en un amplio intervalo de proporciones de peso, tales como una proporción molar de aldehído con respecto a alcohol de 10 a 1/1,000, la preparación se lleva a cabo habitualmente a una proporción molar en el intervalo de 1/2 a 1/50.

50 En el caso de la preparación de éster de ácido carboxílico a partir de dos tipos de alcoholes, tampoco hay limitaciones particulares en las proporciones en peso de los tipos de alcoholes, y la preparación se puede llevar a cabo con una proporción molar de un tipo de alcohol con respecto a otro tipo de alcohol de 10 a 1/1000 y preferentemente de 1/2 a 1/50.

55 La producción de éster de ácido carboxílico se puede llevar a cabo o bien por lotes o de forma continua utilizando cualquier método arbitrario tal como una reacción en fase vapor, reacción en fase líquida o reacción irrigante.

60 Aunque la reacción puede llevarse a cabo en ausencia de disolvente, también puede llevarse a cabo utilizando un disolvente que es inerte con respecto a los componentes de la reacción, tales como hexano, decano, benceno o dioxano.

Aunque la reacción puede llevarse a cabo utilizando un tipo de reacción conocido en la técnica anterior, tal como una reacción de lecho fijo, reacción lecho de fluido o tanque de reacción agitado, cuando se lleva a cabo la reacción en fase líquida, por ejemplo, la reacción puede llevarse a cabo utilizando cualquier tipo de recipiente de reacción, tal como un reactor de columna de burbujas, reactor de tubo de tiro o reactor de tanque con agitación.

El oxígeno utilizado en la preparación de éster de ácido carboxílico puede estar en forma de oxígeno molecular, es decir, oxígeno gaseoso de por sí o un gas mixto en el que se diluye oxígeno gaseoso con un diluyente que es inerte en la reacción, tal como nitrógeno o dióxido de carbono gaseoso, y se utiliza preferentemente aire como material de partida de oxígeno basado en la facilidad del procedimiento, economía y similares.

Aunque la presión parcial de oxígeno varía según el tipo de aldehído, el tipo de alcohol y otros materiales de la reacción, las condiciones de reacción o el tipo de recipiente de reacción y similares, en consideración del uso práctico, la presión parcial de oxígeno en la salida del recipiente de reacción se encuentra en el intervalo que está por debajo de la concentración límite inferior del intervalo explosivo del mismo, y se controla preferentemente, por ejemplo, de 20 a 80 kPa. Aunque la reacción puede llevarse a cabo en un amplio intervalo de presiones de reacción arbitrarias, desde la despresurización a la presurización, la reacción se lleva a cabo generalmente una presión de 0,05 a 2 MPa. Es preferente, desde el punto de vista de la seguridad, establecer la presión total de manera que la concentración de oxígeno del gas de salida del recipiente de reacción no exceda el límite de explosión (concentración de oxígeno, por ejemplo, del 8%).

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

Aunque la preparación de éster de ácido carboxílico se puede llevar a cabo a una temperatura elevada de 200°C y superior para la temperatura de reacción, la temperatura de reacción preferentemente es de 30 a 200°C, más preferentemente de 40 a 150°C y aún más preferentemente de 60 a 120°C. No hay limitaciones particulares sobre el tiempo de reacción, y aunque no puede ser definido sin condiciones, ya que varía según las condiciones establecidas, generalmente es de 1 a 20 horas.

#### [Ejemplos]

Aunque a continuación se presenta una explicación más detallada de la presente realización a través de ejemplos de la misma, la presente realización no está limitada a estos ejemplos. Una persona con experiencia ordinaria en la técnica es capaz de llevar a cabo los siguientes ejemplos, así como diversas variaciones de los mismos, y dichas variaciones también están incluidas en el alcance de las reivindicaciones de la patente.

Además, en los ejemplos y ejemplos comparativos, la determinación de las cantidades cargadas de Ni y X y la proporción atómica de Ni/(Ni + X), la determinación de los contenidos de elementos constitutivos cargados (Si, Al, metal de base, Mg), la determinación de las proporciones de composición de níquel y elementos constitutivos cargados, el análisis de la estructura cristalina de las nanopartículas, el análisis del estado químico de los componentes de metal del catalizador, la observación morfológica y análisis elemental de las nanopartículas, la medición de los espectros ultravioleta-visible de los catalizadores, el análisis del estado químico de níquel, la medición de las propiedades físicas del soporte y el catalizador (área superficial específica, diámetro de los poros, volumen de poros), la observación de la forma del soporte y el catalizador y la medición del diámetro promedio de partículas se llevaron a cabo según los métodos descritos a continuación.

[Determinación de cantidades cargadas de Ni y X y proporción atómica de Ni/(Ni + X)]

Las concentraciones de níquel y X en el catalizador se cuantificaron utilizando el Analizador de Emisión IRIS Intrepid II Modelo XDL ICP (ICP-AES, MS), fabricado por Thermo Fisher Scientific K.K.

Las muestras se prepararon colocando el catalizador pesado en un recipiente de descomposición de teflón, se añadieron ácido sulfúrico y fluoruro de hidrógeno, se descompuso por calentamiento con el aparato de descomposición por microondas ETHOS TC (fabricado por Milestone general KK) y se evaporó a sequedad en un calentador seguido por la adición de ácido nítrico y ácido clorhídrico al residuo precipitado, la descomposición por calentamiento con un aparato de descomposición por microondas, y la utilización de un volumen fijo puro del líquido de descomposición resultante para la muestra.

El método de cuantificación se llevó a cabo por cuantificación utilizando el método de patrón interno por ICP-AES y restando el valor de un blanco de procedimiento ensayado de forma simultánea para determinar los contenidos de níquel y X en el catalizador y calcular las cantidades cargadas y la proporción atómica.

[Determinación del contenido de los elementos constitutivos cargados (Si, Al, metal de base, Mg)]

Se prepararon muestras obtenidas por disolución del soporte con silicato de sodio y muestras obtenidas por disolución con la sal alcalina fundida. El contenido de metal de base y/o Mg se midió en las muestras obtenidas por disolución con silicato de sodio, mientras que los contenidos de Al y Si se midieron en las muestras disueltas con sal

alcalina fundida utilizando el analizador de emisión JY-38P2 ICP (ICP-AES ) fabricado por Seiko Electronics Industry Co., Ltd., seguido por el cálculo de las proporciones atómicas de los contenidos metálicos resultantes.

[Determinación de las proporciones de composición de níquel y elementos constitutivos del soporte]

Las proporciones atómicas se calcularon a partir de los contenidos de Ni, Al, Mg y metal de base, tal como se miden anteriormente.

[Análisis de la estructura cristalina de las nanopartículas]

El análisis de la estructura cristalina de las nanopartículas se llevó a cabo utilizando el sistema de difracción de rayos X en polvo (DRX) Rint2500 fabricado por Rigaku Corp. bajo las condiciones de la utilización de un tubo de cobre como fuente de rayos X (40 kV, 200 mA), la medición del intervalo de 5 a 65 grados (0,02°/paso), velocidad de medición de 0,2 grados/min y anchuras de hendidura (dispersión, divergencia, recepción) de 1 grado, 1 grado y 0,15 mm.

Las muestras de catalizador se dispersaron uniformemente sobre una placa de muestra no reflectante y se fijaron con una lámina de neopreno.

[Análisis del estado químico de los componentes de metal del catalizador]

El análisis del estado químico de los componentes de metal del catalizador se llevó a cabo utilizando el sistema de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) Escalab 250 fabricado por Thermo Electron Corp. bajo las condiciones de la utilización de Al K $\alpha$  (15 kV x 10 mA) como fuente de excitación, se analizó el área superficial de aproximadamente 1 mm (forma: ovalada), utilizando un barrido de reconocimiento (de 0 a 1, 100 eV) y barrido estrecho (Ni2p) para las regiones de absorción.

Las muestras de medición se prepararon para la medición de XPS por trituración de las partículas del catalizador con un mortero de ágata y una maza y se realizó un muestreo de una muestra de polvo dedicada.

[Observación morfológica y análisis elemental de las nanopartículas]

Las imágenes de campo brillante TEM, imágenes de campo oscuro STEM y análisis de composición STEM-EDS (análisis de punto, mapeo, distribución lineal) se midieron utilizando el microscopio electrónico de transmisión/microscopio electrónico de transmisión de barrido (TEM/STEM) Modelo 3100FEF fabricado por JEOL (tensión de aceleración: 300 kV, equipado con detector de rayos X de dispersión de energía (EDX)).

El programa de análisis de datos consistió en Digital Micrograph™ Ver. 1.70.16 (Gatan) para las imágenes analíticas de TEM y STEM (medición de la longitud, análisis de transformada de Fourier), y el Sistema NORAN SIX Ver. 2.0 (Thermo Fisher Scientific) para el análisis de los datos EDS (procesamiento de imágenes de mapeo, cálculos cuantitativos de la composición).

Las muestras de medición se prepararon por trituración de las partículas de catalizador con un mortero y maza, se dispersaron en etanol y se sometieron a limpieza por ultrasonidos durante aproximadamente 1 minuto, seguido por goteo sobre una microrred de molibdeno (Mo) y la exposición al aire para obtener muestras de observación TEM/STEM.

[Medición del espectro ultravioleta-visible del catalizador]

La medición del espectro UV-Vis del catalizador se llevó a cabo utilizando el espectrofotómetro ultravioleta-visible (UV-Vis) Modelo V-550 fabricado por JASCO Corporation (que integra la unidad de esfera con soporte para muestras en polvo) en un intervalo de medición de 800 a 200 nm y a una velocidad de barrido de 400 nm/min.

Las muestras de medición se prepararon por trituración de las partículas de catalizador con un mortero y maza, colocación en el soporte de la muestra en polvo y aplicación a la medición de UV-Vis.

[Análisis del estado químico del níquel]

Los espectros K $\alpha$  de Ni se midieron con fluorescencia de rayos X de alta resolución (HRXRF) Modelo XFRA-190 fabricado por Technos Corp., y cada uno de los tipos de los parámetros resultantes se compararon con los de las sustancias estándar (metal de níquel, óxido de níquel) para estimar el estado químico de la valencia del níquel y similares en los catalizadores.

Las muestras de medición se utilizaron para la medición sin modificación. La medición de los espectros K $\alpha$  de Ni se llevó a cabo en un modo espectral parcial. En ese momento, se utilizó una hendidura de Ge (220) que tiene un ángulo vertical de divergencia de 1° como el cristal de análisis, y el voltaje de excitación y la corriente se

establecieron en 35 kV y 80 mA, respectivamente. Se utilizó papel de filtro como absorbedor en las muestras estándar, se seleccionó el tiempo de recuento para cada muestra en las muestras de catalizador, y las mediciones se llevaron a cabo de manera que la intensidad del pico del espectro  $K\alpha$  era de 3.000 cps o menos y el tiempo de recuento era de 10.000 recuentos o más. Las mediciones se repitieron cinco veces en cada muestra, y se midió una muestra de metal antes y después de cada medición repetida. Después de realizar el procedimiento de suavizado (método SG, 7 puntos, 5 ciclos) en los espectros medidos, se calcularon la ubicación del pico, la anchura a media altura máxima (FWHM) y el coeficiente de asimetría (AI), y la ubicación del pico se trató en forma de desplazamiento, o desplazamiento químico ( $\Delta E$ ), a partir del valor medido de la muestra de metal medida antes y después de la medición de la muestra.

[Propiedades físicas del soporte y del catalizador: área de superficie específica, diámetro de los poros, volumen de poros]

Las mediciones se llevaron a cabo con Autosorp 3MP fabricado por Yuasa Ionics Inc. utilizando nitrógeno como gas adsorbente (método de adsorción de nitrógeno). El área de superficie específica se midió utilizando el método BET, el diámetro de los poros y distribución del tamaño de poros se midieron utilizando el método BJH, y volumen de poros se midió mediante el empleo de la cantidad adsorbida en la proporción  $P/P_0$  máxima.

[Observación de la forma del soporte y del catalizador]

El soporte y las partículas de catalizador se observaron utilizando el microscopio electrónico de barrido (SEM) Modelo X-650 fabricado por Hitachi, Ltd.

[Medición del diámetro promedio de partículas del soporte y del catalizador]

El diámetro promedio de las partículas (basado en el volumen) se midió utilizando el analizador de tamaño de partículas por difracción láser Modelo LS230 fabricado por Beckman-Coulter, Inc.

[Ejemplo de Referencia 1]

Utilizando 0,5 g de óxido de níquel de tipo comercial (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) como catalizador, se cargaron 1,0 g de metacroleína y 10 ml de metanol en un recipiente de reacción de tipo autoclave de alta presión (volumen total: 120 mL) hecho de SUS316 provisto de un agitador magnético. Después de cerrar el autoclave y sustituir el interior del sistema con un gas de nitrógeno, se introdujo un gas mixto de nitrógeno que contiene 7% en volumen de oxígeno en una unidad de fase vapor y la presión total en el interior del sistema se aumentó a 3,0 MPa. A continuación, el recipiente de reacción se inmovilizó en un baño de aceite y la reacción se llevó a cabo durante 2 horas a una temperatura de reacción de 80°C mientras se agitaba. Después de enfriar, la presión residual se liberó y se abrió el autoclave seguido por eliminación por filtración del catalizador y análisis del filtrado por cromatografía de gases. Como resultado, la cantidad de metacrilato de metilo formada fue de 1,0  $\mu\text{mol}$ .

[Ejemplo de referencia 2]

Se llevó a cabo una reacción de la misma manera que en el ejemplo de referencia 1, con la excepción de la utilización de peróxido de níquel hidratado (Aldrich Corp.) como catalizador en lugar de óxido de níquel. Como resultado, la cantidad de metacrilato de metilo formado fue de 5,3  $\mu\text{mol}$ .

[Ejemplo de referencia 3]

Se llevó a cabo una reacción de la misma manera que en el ejemplo de referencia 1, con la excepción de la utilización de metal de níquel (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) como catalizador en lugar de óxido de níquel. Como resultado, no se pudo confirmar la formación de metacrilato de metilo.

[Ejemplo 1] (como referencia, no según la presente invención)

#### (1) Preparación de Catalizador

Se añadieron 30 g de  $\gamma$ -alúmina de tipo comercial (Neobead, Mizusawa Industrial Chemicals, Ltd.) a un recipiente de vidrio que contiene 100 ml de agua destilada seguido por el goteo de cantidades determinadas de una solución de nitrato de níquel acuosa y solución de cloruro de paladio acuosa a la vez que se agitaba a 60°C, la adición de una solución 0,5 N de hidróxido de sodio acuoso para ajustar el pH de las soluciones acuosas a 8, que se continúan agitando durante 1 hora, dejando reposar sin perturbaciones, eliminar el sobrenadante, lavar con agua destilada hasta que ya no se detecta  $\text{Cl}^-$ , secar durante 16 horas a 105°C y horneado en aire durante 5 horas a 600°C. A continuación, el catalizador resultante se sometió a un tratamiento de reducción durante 1 hora a temperatura ambiente en una atmósfera de hidrógeno para obtener un catalizador cargado con 1,5% en peso de níquel y 0,5% en peso de paladio ( $\text{NiOPd}/\gamma$ -alúmina). La proporción atómica de  $\text{Ni}/(\text{Ni} + \text{Pd})$  del catalizador resultante fue de 0,84. Sobre la base de los resultados de difracción de rayos X (XRD), no se observaron los patrones de difracción

atribuibles al níquel, confirmando así que el níquel estaba presente en un estado amorfo. Por otro lado, aunque no se definió como un pico bien definido, estaba presente un pico ancho correspondiente a los cristales de paladio. Aunque el valor de este pico estaba cerca del límite de detección de difracción de rayos X en polvo (2 nm), el cálculo del tamaño promedio de los cristales utilizando la fórmula de Scherrer dio un valor aproximadamente de 3 nm. Con respecto al estado químico del Ni, la valencia se confirmó que era 2 sobre la base de los resultados de la espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS).

Además, la observación de la forma de la especie activa del catalizador con un microscopio electrónico de transmisión (TEM/STEM) confirmó que se cargaron en el soporte nanopartículas que tienen una distribución de diámetro máximo de partículas de 3 a 4 nm (diámetro de partículas promedio en número: 3,8 nm). Se llevó a cabo un análisis elemental (20 puntos) en cada nanopartícula observada por espectroscopía de rayos X de energía dispersiva auxiliar (EDX), y se confirmó que había níquel y paladio en todas las partículas. La proporción atómica de níquel con respecto a paladio de estas partículas compuestas (valor promedio) era de 1,24.

## (2) Síntesis de éster de ácido carboxílico

Se cargaron 0,2 g del catalizador obtenido en el punto (1) anterior, 1,0 g de metacroleína y 10 ml de metanol en un recipiente de reacción de tipo autoclave de alta presión (volumen total: 120 ml) hecho de SUS316 y provisto de un agitador magnético. Después de cerrar el autoclave y sustituir el interior del sistema con nitrógeno, se introdujo un gas de nitrógeno mixto que contiene 7% en volumen de oxígeno en una unidad de fase vapor y la presión dentro del sistema se aumentó a 3,0 MPa.

A continuación, el recipiente de reacción se inmovilizó en un baño de aceite y se llevó a cabo una reacción durante 1 hora a una temperatura de reacción de 80°C mientras se agitaba. Después de enfriar, se liberó la presión residual y se abrió el autoclave seguido por eliminación por filtración del catalizador y análisis del filtrado por cromatografía de gases. Como resultado, la tasa de conversión de metacroleína fue de 18,2% y la selectividad de metacrilato de metilo fue del 74,5%.

## [Ejemplo 2] (no según la presente invención)

Se preparó un catalizador de la misma manera que en el punto (1) del ejemplo 1 con la excepción de la utilización de una solución acuosa de nitrato de plata en lugar de una solución acuosa de cloruro de paladio. Las cantidades cargadas de níquel y plata del catalizador resultante fueron del 1,6% en peso y del 1,3% en peso, respectivamente (NiOAg/ $\gamma$ -alúmina). Además, la proporción atómica de Ni/(Ni + Ag) fue de 0,69. Sobre la base de los resultados de difracción de rayos X en polvo (XRD), estaba presente un pico ancho que corresponde a los cristales de plata. El cálculo del tamaño promedio de los cristales del mismo según la fórmula de Scherrer dio un valor aproximadamente de 4 nm. Por otro lado, no se observó un patrón de difracción atribuible al níquel, lo que confirma que el níquel estaba presente en un estado amorfo. Con respecto al estado químico del Ni, la valencia se confirmó que era de 2 sobre la base de los resultados de la espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS).

La observación de la forma de las especies activas del catalizador con un microscopio electrónico de transmisión (TEM/STEM) confirmó que se cargaron en el soporte nanopartículas que tienen una distribución de diámetro máximo de partículas de 4 a 5 nm (diámetro de partículas promedio en número: 4,2 nm). Se llevó a cabo un análisis elemental (20 puntos) en cada nanopartícula observada por espectroscopía de rayos X de energía dispersiva auxiliar (EDX), y se confirmó que había níquel y plata en todas las partículas. La proporción atómica de níquel con respecto a plata de estas partículas compuestas (valor promedio) fue de 0,81.

Además, como resultado de la investigación de los cambios en el estado de excitación de los electrones de este catalizador por espectroscopia de ultravioleta-visible (UV-Vis), no se observaron picos de absorción de plasmones superficiales procedentes de las nanopartículas de plata en las proximidades de 405 nm, mientras que se observó amplia absorbancia atribuible a NiO<sub>2</sub> en un intervalo de longitud de onda de 200-800 nm.

Se llevó a cabo una reacción de la misma manera que en el punto (2) del ejemplo 1 utilizando este catalizador. Como resultado, la tasa de conversión de metacroleína fue del 6,2% y la selectividad de metacrilato de metilo fue del 55,1%.

## [Ejemplo 3] (no según la presente invención)

Se preparó un catalizador de la misma manera que en el punto (1) del ejemplo 1 con la excepción de la utilización de una solución acuosa de ácido cloroáurico en lugar de una solución acuosa de cloruro de paladio. Las cantidades cargadas de níquel y oro del catalizador resultante fueron del 1,4% en peso y del 0,4% en peso, respectivamente (NiOAu/ $\gamma$ -alúmina). Además, la proporción atómica de Ni/(Ni + Au) fue de 0,92. Sobre la base de los resultados de difracción de rayos X en polvo (XRD), no se observó un patrón de difracción atribuible al níquel, lo que confirma que el níquel estaba presente en un estado amorfo. Por otra parte, aunque no se definió como un pico bien definido, estaba presente un pico ancho correspondiente a los cristales de oro. Aunque el valor de este pico estaba cerca del límite de detección de difracción de rayos X en polvo (2 nm), el cálculo del tamaño promedio de los cristales



utilizando la fórmula de Scherrer dio un valor aproximadamente de 3 nm. Con respecto al estado químico del Ni, la valencia se confirmó que era 2 sobre la base de los resultados de la espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS).

La observación de la forma de las especies activas del catalizador con un microscopio electrónico de transmisión (TEM/STEM) confirmó que se cargaron en el soporte nanopartículas que tienen una distribución de diámetro máximo de partículas de 2 a 3 nm (diámetro de partículas promedio en número: 3,2 nm). Se llevó a cabo un análisis elemental (20 puntos) en cada nanopartícula observada por espectroscopía de rayos X de energía dispersiva auxiliar (EDX), y se confirmó que había níquel y oro en todas las partículas. La proporción atómica de níquel con respecto a oro de estas partículas compuestas (valor promedio) fue de 1,14.

Como resultado de la investigación de los cambios en el estado de excitación de los electrones de este catalizador por espectroscopia de ultravioleta-visible (UV-Vis), no se observaron picos de absorción de plasmones superficiales procedentes de las nanopartículas de oro en las proximidades de 530 nm, mientras que se observó amplia absorción atribuible a  $\text{NiO}_2$  en un intervalo de longitud de onda de 200-800 nm.

Se llevó a cabo una reacción de la misma manera que en el punto (2) del ejemplo 1 utilizando este catalizador. Como resultado, la tasa de conversión de metacroleína fue del 22,4% y la selectividad de metacrilato de metilo fue del 92,4%.

[Ejemplo de referencia 4]

Se obtuvo un catalizador cargado con 1,5% en peso de níquel ( $\text{NiO}/\gamma$ -alúmina) mediante la preparación de un catalizador de la misma manera que en el punto (1) del ejemplo 1 con la excepción de que no se añadió una solución acuosa de cloruro de paladio y no se llevó a cabo la reducción con hidrógeno.

Se llevó a cabo una reacción de la misma manera que en el punto (2) del ejemplo 1 utilizando este catalizador. Como resultado, la tasa de conversión de metacroleína fue del 3,1% y la selectividad de metacrilato de metilo fue del 35,2%.

[Ejemplo comparativo 1]

Se obtuvo un catalizador cargado con 0,5% en peso de paladio ( $\text{Pd}/\gamma$ -alúmina) mediante la preparación de un catalizador de la misma manera que en el punto (1) del ejemplo 1 con la excepción de que no se añadió nitrato de níquel. Sobre la base de los resultados de difracción de rayos X en polvo (XRD), estaba presente un pico ancho correspondiente a los cristales de paladio. El cálculo del tamaño promedio de los cristallitos del mismo según la fórmula de Scherrer dio un valor aproximadamente de 3 nm.

Se llevó a cabo una reacción de la misma manera que en el punto (2) del ejemplo 1 utilizando este catalizador. Como resultado, la tasa de conversión de metacroleína fue del 10,3% y la selectividad de metacrilato de metilo fue del 52,4%.

[Ejemplo Comparativo 2]

Se obtuvo un catalizador cargado con 1,5% en peso de plata ( $\text{Ag}/\gamma$ -alúmina) mediante la preparación de un catalizador de la misma manera que en el punto (1) del ejemplo 1 con la excepción de que se utilizó una solución de nitrato de plata en lugar de una solución acuosa de cloruro de paladio y no se añadió nitrato de níquel. Sobre la base de los resultados de difracción de rayos X en polvo (XRD), estaba presente un pico ancho correspondiente a los cristales de plata. El cálculo del tamaño promedio de los cristallitos del mismo según la fórmula de Scherrer dio un valor aproximadamente de 5 nm. Como resultado de la investigación de los cambios en el estado de excitación de los electrones de este catalizador por espectroscopia de ultravioleta-visible (UV-Vis), se observaron picos de absorción de plasmones superficiales procedentes de las nanopartículas de plata en las proximidades de 405 nm.

Se llevó a cabo una reacción de la misma manera que en el punto (2) del ejemplo 1 utilizando este catalizador. Como resultado, la tasa de conversión de metacroleína fue del 2,1% y la selectividad de metacrilato de metilo fue del 25,3%.

[Ejemplo Comparativo 3]

Se obtuvo un catalizador cargado con 1,5% en peso de níquel y 1,4% en peso de plata ( $\text{NiAg}/\gamma$ -alúmina) mediante la preparación de un catalizador de la misma manera que en el punto (1) del ejemplo 1, con la excepción de que se utilizó una solución de nitrato de plata en lugar de una solución acuosa de cloruro de paladio y se cambió la atmósfera del tratamiento térmico de aire a hidrógeno.

Sobre la base de los resultados de difracción de rayos X en polvo (XRD), se confirmó que el níquel había sido reducido a un estado de metal, y se confirmó que se había formado una aleación de níquel y plata.

Se llevó a cabo una reacción de la misma manera que en el punto (2) del ejemplo 1 utilizando este catalizador. Como resultado, la tasa de conversión de metacroleína fue del 1,5% y la selectividad de metacrilato de metilo fue del 5,1%.

La tabla 1 muestra las propiedades físicas y resultados de la reacción para los catalizadores para la preparación de éster de ácido carboxílico de los ejemplos 1 a 3, ejemplo de referencia 4 y ejemplos comparativos 1 a 3.

Tabla 1

No.	Nanopartículas compuestas cargadas	Cantidades cargadas de Ni y X (% en peso)		Proporción atómica Ni/(Ni + X) (% molar)	Resultados de la reacción	
		Ni	X		Tasa de conversión (%)	Selectividad de MMA (%)
Ejemplo 1	NiOPd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,5	0,5	0,84	18,2	74,5
Ejemplo 2	NiOAg/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,6	1,3	0,69	6,2	55,1
Ejemplo 3*	NiOAu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,4	0,4	0,92	22,4	92,4
Ejemplo de referencia 4	NiO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,5	0	-	3,1	35,2
Ejemplo comparativo 1	Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0,5	-	10,3	52,4
Ejemplo comparativo 2	Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	1,5	-	2,1	25,3
Ejemplo comparativo 3	NiAg/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,5	1,4	-	1,5	5,1

\*no según la presente invención

[Ejemplo 4]

Un compuesto de magnesio se impregnó y se cargó sobre sílice de tipo comercial (CARIACT Q-15, Fuji Silysia química, Ltd.) en un baño de agua caliente utilizando una solución acuosa que contiene acetato de magnesio.

A continuación, el producto impregnado resultante se secó durante 12 horas a 120°C, seguido por horneado en aire durante 6 horas a 600°C. Como resultado, se obtuvo un soporte de sílice-magnesia (SiO<sub>2</sub>-MgO) que contenía un 5% en peso de óxido de magnesio como Mg.

A continuación, se calentaron 100 ml de una solución acuosa que contiene cantidades prescritas de una solución acuosa de nitrato de níquel y una solución acuosa de ácido cloroáurico a 80°C. Se añadieron 30 g del soporte de sílice-magnesia obtenido anteriormente a esta solución seguido de agitación durante una hora mientras se mantiene esta mezcla en agitación, precipitando así los componentes de níquel y oro sobre el soporte. A continuación, esta mezcla se dejó reposar y se eliminó el sobrenadante seguido de lavado con agua destilada hasta que ya no se detectaron iones Cl. A continuación, esta mezcla se filtró y se secó durante 16 horas a 105°C y se horneó durante 3 horas en aire a 500°C para obtener un catalizador cargado con el 1,0% en peso de níquel y el 0,8% en peso de oro (NiOAu/SiO<sub>2</sub>-MgO). La proporción atómica de Ni/(Ni + Au) del catalizador resultante fue de 0,81.

Según los resultados de difracción de rayos X en polvo (XRD) del catalizador descrito anteriormente, se observó un pico de difracción ancho atribuible al oro, y el cálculo del tamaño promedio de los cristales basado en la difusión de la anchura de la línea del pico de difracción atribuible a la superficie de Au (111) dio un valor de 3 nm. Por otro lado, dado que no habían patrones de difracción que se originan a partir de níquel, se presumió que el níquel estaba presente en fase amorfa. Con respecto al estado químico del níquel, se confirmó que la valencia era 2 sobre la base de los resultados de la espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS).

La microestructura del catalizador anterior se observó utilizando un microscopio electrónico de transmisión (TEM/STEM). Tal como se muestra en la figura 1, las partículas esféricas que tienen un diámetro de partículas de 2 a 3 nm se cargan de manera uniforme sobre la superficie del soporte. El diámetro de partículas promedio en número de las nanopartículas fue de 3,0 nm (número de nanopartículas utilizadas para el cálculo: 100). Se observó que las nanopartículas tienen un patrón reticular en otras imágenes ampliadas de las nanopartículas (figura 2). Como resultado del análisis por la transformada de Fourier, un patrón reticulado correspondiente al espaciado reticular de Au (200) (d = 2,039 Å) es intersectado a 90°C, indicando así que se trata de la imagen reticulada de Au (200). Por lo tanto, las nanopartículas comprendían oro cristalino. También se observaron patrones reticulados correspondientes al espaciado reticular de Au (200) y Au (111) en otras partículas.

A continuación, el análisis de los puntos de composición por STEM-EDS para cada nanopartícula indicó que se detectaron níquel y oro en cada partícula. El valor promedio de la proporción de los átomos de níquel/oro de las nanopartículas (número de nanopartículas utilizadas para el cálculo: 50) fue de 0,82. Sólo se detectaron trazas de níquel en los puntos de análisis que no son las nanopartículas. Además, cuando se analizaron las nanoregiones de

las partículas observadas (figura 3), la proporción atómica de Ni/Au en el centro de las partículas (punto de medición 1) fue de 0,73, mientras que en el borde de las partículas (punto de medición 2) fue de 2,95. Sólo se detectaron trazas de níquel en otras porciones de las partículas (punto de medición 3). Como resultado de llevar a cabo mediciones similares 20 veces, se detectaron grandes cantidades de níquel alrededor de los bordes de todas las partículas. Se observó la distribución de níquel y oro estaba casi completamente de acuerdo con esto, sobre la base de los resultados de mapeo de elementos EDS. Además, el níquel se distribuyó en una circunferencia más grande que la distribución de oro en todas las direcciones de exploración (1, 2) sobre la base de los perfiles de línea de composición (figura 4). De esta manera, dado que el níquel se distribuye en el oro y el níquel se detecta en cantidades más grandes alrededor de los bordes de las partículas, se considera que las nanopartículas contenidas en el catalizador mencionado anteriormente tienen una forma en la que las superficies de las nanopartículas de oro están cubiertas con níquel.

La figura 5 muestra los espectros de absorción de las partículas de catalizador NiOAu/SiO<sub>2</sub>-MgO utilizando espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis). La muestra de Au/SiO<sub>2</sub>-MgO tiene nanopartículas de oro cargadas sobre el mismo soporte (catalizador preparado en el ejemplo comparativo 4 que se describirá más adelante), y la superficie de absorción de plasmón procedente de las nanopartículas de oro aparece en las proximidades de 530 nm. La muestra de NiO/MgO-SiO<sub>2</sub> (catalizador preparado en el ejemplo de referencia 5 que se describirá más adelante) y la muestra de NiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>-MgO (sintetizado sometiendo la muestra preparada en el ejemplo de referencia 5 a tratamiento oxidante con ácido hipocloroso) tienen partículas finas de NiO y NiO<sub>2</sub> cargadas sobre el mismo soporte, y la amplia absorbancia en un intervalo de longitud de onda de 200 a 800 nm observada con NiO<sub>2</sub>/MgO-SiO<sub>2</sub> ya no se observó con NiO/SiO<sub>2</sub>-MgO. Este resultado significa que la amplia absorbancia en el intervalo de longitud de onda de 200 a 800 nm se demostró en el caso del óxido de níquel altamente oxidado (NiO<sub>2</sub>). Por el contrario, la absorción de plasmón superficial de oro en las proximidades de 530 nm no aparece en el caso de NiOAu/SiO<sub>2</sub>-MgO, y se observa la amplia absorbancia atribuible a NiO<sub>2</sub> en el intervalo de longitud de onda de 200 a 800 nm.

Sobre la base de estos resultados, se cree que los catalizadores NiOAu/SiO<sub>2</sub>-MgO son de una forma en la que los átomos de oro no están presentes en la superficie del mismo, sino más bien las superficies de las nanopartículas de oro están cubiertas con óxido de níquel altamente oxidado.

Se cargaron 0,3 g del catalizador obtenido anteriormente, 1,0 g de metacroleína y 10 ml de metanol en un recipiente de reacción de tipo autoclave de alta presión (volumen total: 120 ml) construido en SUS316 y provisto de un agitador magnético, y después de cerrar el autoclave y sustituir el interior del sistema con nitrógeno gaseoso, se introdujo un gas mixto que contiene nitrógeno 7% en volumen de oxígeno en una unidad de fase vapor seguido por el aumento de la presión dentro del sistema a 5,0 MPa.

A continuación, el recipiente de reacción se inmovilizó en un baño de aceite y se llevó a cabo una reacción durante 2 horas a una temperatura de reacción de 60°C mientras se agitaba. Después de enfriar, se liberó la presión residual y se abrió el autoclave seguido por eliminación por filtración del catalizador y análisis del filtrado por cromatografía de gases.

Como resultado, la tasa de conversión de metacroleína fue del 61,3% y la selectividad de metacrilato de metilo fue del 95,7%.

[Ejemplo de referencia 5]

Se obtuvo un catalizador cargado con 1,0% en peso de níquel (Ni/SiO<sub>2</sub>-MgO) mediante la preparación de la misma manera que en el ejemplo 4 con la excepción de que no se añadió solución acuosa de ácido cloroáurico.

Se llevó a cabo una reacción de la misma manera que en el ejemplo 4 utilizando este catalizador. Como resultado, la tasa de conversión de metacroleína fue del 3,2% y la selectividad de metacrilato de metilo fue del 30,1%.

[Ejemplo comparativo 4]

Se obtuvo un catalizador cargado con 0,9% en peso de oro (Au/SiO<sub>2</sub>-MgO) mediante la preparación de la misma manera que en el ejemplo 4 con la excepción de que no se añadió nitrato de níquel. El tamaño promedio de los cristales, calculado por difracción de rayos X en polvo (XRD) fue de 3nm.

Se llevó a cabo una reacción de la misma manera que en el ejemplo 4 utilizando este catalizador. Como resultado, la tasa de conversión de metacroleína fue del 9,7% y la selectividad de metacrilato de metilo fue del 75,0%.

[Ejemplo comparativo 5]

Se obtuvo un catalizador cargado con 1,0% en peso de níquel y 0,9% en peso de oro (NiAu/SiO<sub>2</sub>-MgO) mediante la preparación de la misma manera que en el ejemplo 4 con la excepción de que se cambió la atmósfera del tratamiento térmico de aire a hidrógeno. Sobre la base de los resultados de difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) de este catalizador, el níquel se redujo a un estado de metal, y

se confirmó que se había formado una aleación de níquel y oro.

Se llevó a cabo una reacción de la misma manera que en el ejemplo 4 utilizando este catalizador. Como resultado, la tasa de conversión de metacroleína fue del 11,3% y la selectividad de metacrilato de metilo fue del 62,4%.

[Ejemplo comparativo 6]

Se obtuvo un catalizador cargado con 1,1% en peso de hierro y 0,9% en peso de oro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{Au/SiO}_2\text{-MgO}$ ) mediante la preparación de la misma manera que en el ejemplo 4 con la excepción de que se utilizó nitrato de hierro en lugar de nitrato de níquel. La proporción atómica de  $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Au})$  del catalizador resultante fue de 0,81.

Sobre la base de los resultados de la medición del espectro ultravioleta-visible (UV-Vis) de este catalizador, se observó absorción de plasmón de superficie procedente de las nanopartículas de oro (aproximadamente a 530 nm).

Se llevó a cabo una reacción de la misma manera que en el ejemplo 4 utilizando este catalizador. Como resultado, la tasa de conversión de metacroleína fue del 10,4% y la selectividad de metacrilato de metilo fue del 55,2%.

[Ejemplo comparativo 7]

Se obtuvo un catalizador cargado con 1,2% en peso de cobalto y 0,8% en peso de oro ( $\text{Co}_3\text{O}_4\text{Au/SiO}_2\text{-MgO}$ ) mediante la preparación de la misma manera que en el ejemplo 4 con la excepción de que se utilizó nitrato de cobalto en lugar de nitrato de níquel. La proporción atómica de  $\text{Co}/(\text{Co} + \text{Au})$  del catalizador resultante fue de 0,83.

Sobre la base de los resultados de la medición del espectro ultravioleta-visible (UV-Vis) de este catalizador, se observó absorción de plasmón de superficie procedente de las nanopartículas de oro (aproximadamente a 530 nm).

Se llevó a cabo una reacción de la misma manera que en el ejemplo 4 utilizando este catalizador. Como resultado, la tasa de conversión de metacroleína fue del 2,6% y la selectividad de metacrilato de metilo fue del 45,8%.

[Ejemplo comparativo 8]

Se obtuvo un catalizador cargado con 1,0% en peso de cobre y 0,8% en peso de oro ( $\text{CuOAu/SiO}_2\text{-MgO}$ ) mediante la preparación de la misma manera que en el ejemplo 4 con la excepción de que se utilizó nitrato de cobre en lugar de nitrato de níquel. La proporción atómica de  $\text{Cu}/(\text{Cu} + \text{Au})$  del catalizador resultante fue de 0,79.

Sobre la base de los resultados de la medición del espectro ultravioleta-visible (UV-Vis) de este catalizador, se observó absorción de plasmón de superficie procedente de las nanopartículas de oro (aproximadamente a 530 nm).

Se llevó a cabo una reacción de la misma manera que en el ejemplo 4 utilizando este catalizador. Como resultado, la tasa de conversión de metacroleína fue del 9,2% y la selectividad de metacrilato de metilo fue del 58,1%.

La tabla 2 muestra las propiedades físicas y resultados de la reacción para los catalizadores para la preparación de éster de ácido carboxílico del ejemplo 4, ejemplo de referencia 5 y los ejemplos comparativos 4 a 8.

Tabla 2

No.	Nanopartículas compuestas cargadas	Cantidades cargadas de Ni y Au (% en peso)		Proporción atómica $\text{Ni}/(\text{Ni} + \text{Au})$ (% molar)	Resultados de la reacción	
		Ni	Au		Tasa de conversión (%)	Selectividad de MMA (%)
Ejemplo 4	$\text{NiOAu/SiO}_2\text{-MgO}$	1,0	0,8	0,81	61,3	95,7
Ejemplo de referencia 5	$\text{NiO/SiO}_2\text{-MgO}$	1,0	0	1,00	3,2	30,1
Ejemplo comparativo 4	$\text{Au/SiO}_2\text{-MgO}$	0	0,9	-	9,7	75,0
Ejemplo comparativo 5	$\text{NiAu/SiO}_2\text{-MgO}$	1,0	0,8	0,81	11,3	62,4
Ejemplo comparativo 6	$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{Au/SiO}_2\text{-MgO}$	1,1 <sup>1)</sup>	0,9	0,81 <sup>4)</sup>	10,4	55,2
Ejemplo comparativo 7	$\text{Co}_3\text{O}_4\text{Au/SiO}_2\text{-MgO}$	1,2 <sup>2)</sup>	0,8	0,83 <sup>5)</sup>	2,6	45,8

No.	Nanopartículas compuestas cargadas	Cantidades cargadas de Ni y Au (% en peso)		Proporción atómica Ni/(Ni + Au) (% molar)	Resultados de la reacción	
		Ni	Au		Tasa de conversión (%)	Selectividad de MMA (%)
Ejemplo comparativo 8	CuOAu/SiO <sub>2</sub> -MgO	1,0 <sup>3)</sup>	0,8	0,79 <sup>6)</sup>	9,2	58,1
<sup>1)</sup> cantidad cargada de Fe, <sup>2)</sup> cantidad cargada de Co, <sup>3)</sup> cantidad cargada de Cu, <sup>4)</sup> proporción atómica de Fe/(Fe + Au), <sup>5)</sup> proporción atómica de Co/(Co + Au), <sup>6)</sup> proporción atómica de Cu/(Cu + Au)						

[Ejemplos 5 a 10, ejemplo de referencia 6, ejemplo eomparativo 9]

5 Se añadieron 2 kg de solución de sílice (Snowtex N-30 fabricada por Nissan Chemical Industries, Ltd. (contenido de SiO<sub>2</sub>: 30% en peso)) a 128 g de solución de óxido de titanio (STS-018 fabricada por Ishihara Techno Co., Ltd. (contenido de TiO<sub>2</sub>: 30% en peso)) y se mezclaron seguido del mantenimiento de la suspensión durante 24 horas a 15°C y secado por pulverización con un secador por pulverización ajustado a una temperatura de salida del gas de 130°C para obtener un sólido.

10 A continuación, se obtuvo un soporte de sílice-óxido de titanio por horneado durante 2 horas en aire a 300°C y, a continuación, durante 3 horas a 600°C. La proporción de sílice/óxido de titanio en forma de óxidos fue de 93,6/6,0. El área superficial específica determinada por el método de adsorción de nitrógeno fue de 236 m<sup>2</sup>/g, y el volumen de poros fue de 0,26 ml/g. El diámetro promedio de partículas del soporte fue de 60 µm sobre la base de los resultados obtenidos con un analizador de tamaño de partículas de difracción láser. Además, la forma del soporte se determinó

15 que era casi esférica sobre la base de las observaciones realizadas con un microscopio electrónico de barrido (SEM).

A continuación, se añadieron 30 g del soporte de sílice-óxido de titanio obtenido anteriormente a un recipiente de vidrio que contiene 100 ml de agua destilada, seguido, mientras se agitaba a 90°C, de goteo en cantidades

20 prescritas de una solución acuosa de nitrato de níquel y una solución acuosa de ácido cloroáurico, ajustando el pH de la solución acuosa a 7 mediante la adición de solución de hidróxido de sodio 0,5 N acuosa y se continúa agitando durante 1 hora. Posteriormente, la solución acuosa se dejó reposar y se eliminó el sobrenadante seguido de lavado con agua destilada hasta que los iones Cl ya no se detectaron, secado durante 16 horas a 105°C y horneado durante 3 horas a 400°C en aire para preparar un catalizador en el que la proporción atómica de Ni/(Ni + Au) cambió

25 en el intervalo de 0 a 1,0 (mientras que la cantidad total de níquel y oro se mantuvo constante), después de lo cual se llevó a cabo una reacción de la misma manera que en el ejemplo 4. La tabla 3 muestra las propiedades físicas de los catalizadores resultantes, junto con la actividad de formación de metacrilato de metilo por cantidades molares unitarias de níquel y oro (MMA mol/h/ mol-Ni + Au).

30 Tabla 3

No.	Nanopartículas compuestas cargadas	Cantidades cargadas de Ni y Au (% en peso)		Proporción atómica Ni/(Ni + Au) (% molar)	Actividad de formación de MMA (MMA mol/h/mol-Ni+Au)
		Ni	Au		
Ejemplo 5*	NiOAu/ SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	1,2	0,4	0,91	25,2
Ejemplo 6	NiOAu/ SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	1,1	0,7	0,83	41,3
Ejemplo 7	NiOAu/SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	0,9	1,3	0,70	63,5
Ejemplo 8	NiOAu/SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	0,8	1,7	0,61	52,1
Ejemplo 9	NiOAu/SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	0,7	2,1	0,53	43,7
Ejemplo 10	NiOAu/SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	0,3	3,5	0,22	14,0
Ejemplo de referencia 6	NiO/SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	1,3	0	1,00	0,4
Ejemplo comparativo 9	Au/SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	0	4,3	0	8,3
*no según la presente invención					

[Ejemplo 11]

35 Se llevó a cabo una reacción de formación de acrilato de metilo utilizando el mismo procedimiento y condiciones de reacción que en el ejemplo 4 con la excepción de utilizar el catalizador preparado en el ejemplo 4 (NiOAu/SiO<sub>2</sub>-MgO) y se hace reaccionar acroleína en lugar de metacroleína.

Como resultado, la tasa de conversión de acroleína fue del 71,3% y la selectividad de acrilato de metilo fue del 96,8%.

## [Ejemplo 12]

Se llevó a cabo una reacción de formación de acrilato de etilo utilizando el mismo procedimiento y condiciones de reacción que en el ejemplo 4 con la excepción de utilizar el catalizador preparado en el ejemplo 4 ( $\text{NiOAu/SiO}_2\text{-MgO}$ ), y se hace reaccionar acroleína en lugar de metacroleína, y se hace reaccionar etanol en lugar de metanol.

Como resultado, la tasa de conversión de acroleína fue del 81,5% y la selectividad de acrilato de etilo fue del 96,2%.

## [Ejemplo 13]

Se llevó a cabo una reacción de formación de benzoato de etilo utilizando el mismo procedimiento y condiciones de reacción que en el ejemplo 4 con la excepción de utilizar el catalizador preparado en el ejemplo 4 ( $\text{NiOAu/SiO}_2\text{-MgO}$ ), y se hace reaccionar benzaldehído en lugar de metacroleína, y se hace reaccionar etanol en lugar de metanol.

Como resultado, la tasa de conversión de benzaldehído fue del 88,2% y la selectividad del benzoato de etilo fue del 98,2%.

## [Ejemplo 14]

Se llevó a cabo una reacción de formación de metacrilato de metilo utilizando el mismo procedimiento y condiciones de reacción que en el ejemplo 4 con la excepción de utilizar el catalizador preparado en el ejemplo 4 ( $\text{NiOAu/SiO}_2\text{-MgO}$ ) y se hace reaccionar alcohol metilico en lugar de metacroleína.

Como resultado, la tasa de conversión de alcohol metilico fue del 59,2% y la selectividad de acrilato de metilo fue del 94,1%.

## [Ejemplo 15]

Se llevó a cabo una reacción de formación de acetato de etilo se llevó a cabo utilizando el mismo procedimiento y condiciones de reacción que en el ejemplo 4 con la excepción de utilizar el catalizador preparado en el ejemplo 4 ( $\text{NiOAu/SiO}_2\text{-MgO}$ ), y se hace reaccionar etanol en lugar de metacroleína y metanol a una temperatura de reacción de 80°C.

Como resultado, la tasa de conversión de etanol fue del 30,4% y la selectividad de acetato de etilo fue del 91,2%.

## [Ejemplo 16]

Se llevó a cabo una reacción de formación de glicolato de metilo utilizando el mismo procedimiento y condiciones de reacción que en el ejemplo 4 con la excepción de utilizar el catalizador preparado en el ejemplo 4 ( $\text{NiOAu/SiO}_2\text{-MgO}$ ) y se hace reaccionar etilenglicol en lugar de metacroleína.

Como resultado, la tasa de conversión de etilenglicol fue del 42,4% y la selectividad de glicolato de metilo fue del 90,5%.

## [Ejemplo 17]

## (1) Preparación del soporte

Se disolvió una solución acuosa en la que se disolvieron 4,16 kg de nitrato de aluminio nonahidrato y 540 g de ácido nítrico al 60% en 5,0 L de agua pura, se goteó gradualmente en 20,0 kg de una solución de sílice agitada que tiene un diámetro de partículas del coloide de 10 de 20 nm se mantuvo a 15°C (Snowtex N-30 fabricado por Nissan Chemical Industries, Ltd. (contenido de  $\text{SiO}_2$ : 30% en peso)) para obtener una suspensión mixta de solución de sílice y nitrato de aluminio. Posteriormente, la suspensión mixta se envejeció manteniéndola a 50°C durante 24 horas. Después de enfriar a temperatura ambiente, la suspensión mixta se secó por pulverización con un secador por pulverización ajustado a una temperatura de salida de 130°C para obtener un sólido.

A continuación, el sólido resultante se utilizó para llenar, hasta un espesor aproximadamente de 1 cm un recipiente de acero inoxidable con la parte superior abierta seguido por calentamiento en un horno eléctrico de temperatura ambiente a 300°C en el transcurso de 2 horas y, a continuación, se mantuvo esa temperatura durante 3 horas. Después de un calentamiento adicional a 600°C en el transcurso de 2 horas, seguido por el mantenimiento a esa temperatura durante 3 horas, el sólido se enfrió gradualmente para obtener un soporte de sílice-alúmina. La cantidad de aluminio en el soporte resultante fue del 10% molar basado en la cantidad total molar de silicio y de aluminio. El área superficial específica determinada según el método de adsorción de nitrógeno fue de 145  $\text{m}^2/\text{g}$ , el volumen de poros fue de 0,27  $\text{ml/g}$ , y diámetro de los poros promedio fue de 8 nm. El diámetro promedio de partículas del

soporte sobre la base de los resultados de la medición con un analizador de tamaño de partículas de difracción láser fue de 62  $\mu\text{m}$ . Además, se encontró que la forma del soporte era casi esférica sobre la base de observaciones con un microscopio electrónico de barrido (SEM).

## 5 (2) Preparación del catalizador

Se calentó 1,0 L de una solución que contiene 22,30 g de nitrato de níquel hexahidratado y 20 ml de una solución de ácido cloroáurico acuosa a 1,3 mol/L a 80°C. Se colocaron 300 g del soporte de sílice-alúmina obtenido anteriormente en esta solución acuosa seguido por el ajuste del pH de la solución acuosa a 7 por adición de solución de hidróxido de sodio acuoso 0,5 N mientras se mantiene a 80°C y se agita y se continúa agitando durante 1 hora para depositar el níquel y los componentes de oro sobre el soporte.

A continuación, después de dejar reposar, eliminar el sobrenadante y lavar varias veces con agua destilada, se filtró el líquido. Después de secar el filtrado durante 16 horas a 105°C, el producto se horneó durante 5 horas a 450°C en aire para obtener un catalizador cargado con 1,43% en peso de níquel y 1,45% en peso de oro ( $\text{NiO}\cdot\text{Au}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). La proporción atómica de Ni/(Ni + Au) del catalizador resultante fue de 0,768, y la proporción atómica de Ni/Al fue de 0,144. El área superficial específica determinada por el método de adsorción de nitrógeno fue de 150  $\text{m}^2/\text{g}$ , el volumen de poros fue de 0,28 ml/g, y el diámetro de los poros promedio fue de 8 nm. El diámetro promedio de partículas del catalizador sobre la base de los resultados de la medición con un analizador de tamaño de partículas por difracción láser fue de 61  $\mu\text{m}$ . Además, se encontró que la forma del catalizador era casi esférica sobre la base de observaciones con un microscopio electrónico de barrido (SEM).

Sobre la base de los resultados de difracción de rayos X en polvo (XRD), no se observó un patrón de difracción procedente de níquel, y se confirmó que el níquel está presente en un estado amorfo. Por otro lado, aunque no fue capaz de definirse como un pico bien definido, estaba presente un pico amplio correspondiente a los cristales de oro. Aunque el valor de este pico estaba cerca del límite de detección de la difracción de rayos X en polvo (2 nm), el cálculo del tamaño promedio de los cristales utilizando la fórmula de Scherrer dio un valor aproximadamente de 3 nm.

Con respecto al estado químico del Ni, se confirmó que la valencia era de 2 sobre la base de los resultados de la espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS). Además, se presume que el estado químico del níquel es níquel divalente de alto espín sobre la base de los resultados de fluorescencia de rayos X de alta resolución (HRXRF), y se determinó que tiene un estado químico diferente al del óxido de níquel, que es un solo compuesto, sobre la base de las diferencias en los espectros  $K\alpha$  de Ni. La anchura total a la mitad del máximo (FWHM) del espectro  $K\alpha$  de Ni del catalizador tal como se obtiene a partir del espectro medido fue de 3,458 y el desplazamiento químico ( $\Delta E$ ) fue de 0,331. La anchura total a la mitad del máximo (FWHM) del espectro  $K\alpha$  de Ni de óxido de níquel medida como una sustancia estándar fue de 3,249 y el desplazamiento químico ( $\Delta E$ ) fue de 0,344.

Además, la observación de la forma de las especies activas del catalizador con un microscopio electrónico de transmisión (TEM/STEM) confirmó que se cargaron sobre el soporte nanopartículas que tienen una distribución de diámetro de partículas máxima de 2 a 3 nm (diámetro de partículas promedio en número: 3,2 nm). La observación de las imágenes ampliadas de las nanopartículas demostró que las nanopartículas tenían un patrón de reticulación correspondiente al espaciado reticular de Au (111). El análisis de los puntos de composición por STEM-EDS para cada nanopartícula confirmó que níquel y oro estaban contenidos en cada partícula. El valor promedio de la proporción de átomos de níquel/oro de las nanopartículas compuestas (número de nanopartículas utilizadas para el cálculo: 50) fue de 0,83. Además, cuando se analizaron nanoregiones de las partículas observadas, el níquel se distribuye sobre el oro en todas las partículas, y se detectaron grandes cantidades de níquel cerca de los bordes de las partículas.

A continuación, como resultado de la investigación de los cambios en el estado de excitación de los electrones de este catalizador por espectroscopia de ultravioleta-visible (UV-Vis), no se observaron picos de absorción de plasmones superficiales procedentes de las nanopartículas de oro en las proximidades de 530 nm, mientras que se observó amplia absorbancia atribuible a  $\text{NiO}_2$  en un intervalo de longitud de onda de 200-800 nm.

Sobre la base de estos resultados, se confirmó que las nanopartículas contenidas en el catalizador, según la presente invención tienen una forma en la que la superficie de las nanopartículas de oro están cubiertas por níquel, y tienen un estado de electrones de superficie diferente a las nanopartículas de oro que comprenden una sola especie de metal.

## 60 (3) Síntesis de éster de ácido carboxílico

Se cargaron 200 g del catalizador obtenido anteriormente ( $\text{NiO}\cdot\text{Au}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) en un recipiente de reacción con agitación de acero inoxidable que tiene una unidad de fase líquida de 1,2 litros y provisto de un separador de catalizador. A continuación, se llevó a cabo una reacción de formación de éster de ácido carboxílico oxidativa utilizando aldehído y alcohol o uno o más tipos de alcoholes, mientras se agitaba el contenido del recipiente de reacción a una velocidad punta del agitador de 4 m/s. Se suministró una solución de metacroleína/metanol al 36,7%

en peso continuamente al recipiente de reacción a un caudal de 0,6 litros/hora, mientras que se suministró una solución de NaOH/metanol del 1 al 4% en peso continuamente a un caudal de 0,06 litros/hora, se sopló aire de tal manera que la temperatura de reacción fue de 80°C y la concentración de oxígeno de salida a una presión de reacción de 0,5 MPa fue del 4,0% en volumen (equivalente a la presión parcial de oxígeno de 0,02 MPa), y la concentración del NaOH suministrado al recipiente de reacción se controló de modo que el pH del sistema de reacción era de 7. El producto de reacción se extrajo continuamente de la salida del recipiente de reacción por desbordamiento, y se investigó la reactividad mediante el análisis por cromatografía de gases.

Después de 200 horas desde el inicio de la reacción, la tasa de conversión metacroleína fue del 61,5%, la selectividad de metacrilato de metilo fue del 94,6%, y la actividad de formación de metacrilato de metilo por unidad de peso del catalizador fue de 7,60 mol/h/kg-cat. La reactividad después de haber transcurrido 500 horas no cambió significativamente, produciendo una tasa de conversión de metacroleína del 61,7%, selectividad de metacrilato de metilo del 94,7% y actividad de formación de metacrilato de metilo por unidad de 7,628 mol/h/kg-cat.

Además, cuando se analizaron las concentraciones de iones Ni, Au y Si en la solución de reacción mediante ICP-MS a 200 y 500 horas después del inicio de la reacción, Ni y Au fueron de 0,1 ppm o menos en ambos momentos y Si fue de 1 ppm o menos en ambos momentos, lo que confirma que se inhibieron la exfoliación y la elución de Ni y Au, que son especies activas de catalizador, así como la elución de Si, que es el componente de soporte. Cuando se extrajo el catalizador después de reaccionar durante 500 horas y se investigó con un microscopio electrónico de barrido (SEM), casi no se observó ningún agrietamiento o astillado de las partículas de catalizador. Además, el volumen de poros del catalizador tal como se determina por el método de adsorción de nitrógeno fue de 0,28 ml/g y el diámetro de los poros promedio fue de 8 nm.

A continuación, la observación del catalizador tras la reacción, con un microscopio electrónico de transmisión (TEM/STEM), confirmó que se cargaron sobre el soporte nanopartículas que tienen una distribución de diámetro de partículas máxima de 2 a 3 nm (diámetro de partículas promedio en número: 3,0 nm). El análisis de los puntos de composición por STEM-EDS para cada nanopartícula confirmó que níquel y oro estaban contenidos en cada partícula. El valor promedio de la proporción de átomos de níquel/oro de las nanopartículas compuestas (número de nanopartículas utilizadas para el cálculo: 50) fue de 0,85. Además, cuando se analizaron nanoregiones de las partículas observadas, el níquel se distribuye sobre el oro en todas las partículas, y se detectaron grandes cantidades de níquel cerca de los bordes de las partículas. Además, como resultado de la investigación de los cambios en el estado de excitación de los electrones de este catalizador por espectroscopia de ultravioleta-visible (UV-Vis), no se observaron picos de absorción de plasmones superficiales procedentes de las nanopartículas de oro en las proximidades de 530 nm.

Sobre la base de estos resultados, se confirmó que las propiedades físicas del catalizador y la estructura de las nanopartículas de la presente invención no habían cambiado antes y después de la reacción.

[Ejemplo 18]

Se obtuvo un soporte de sílice-alúmina que tiene un área de superficie específica de 110 m<sup>2</sup>/g siguiendo el mismo procedimiento que en el punto (1) del ejemplo 17 con la excepción de la adición de nitrato de aluminio, de manera que la cantidad de aluminio era del 15% molar, basado en la cantidad molar total de silicio y aluminio, y el establecimiento de la temperatura de horneado a 700°C.

A continuación, se preparó un catalizador de la misma manera que en el punto (2) del ejemplo 17 con la excepción de la utilización del soporte anterior y se utilizaron 4,46 g de nitrato de níquel hexahidrato.

Las cantidades cargadas de níquel y oro del catalizador resultante fueron de 0,25% en peso y de 1,43% en peso, respectivamente. Además, la proporción atómica de Ni/(Ni + Au) fue de 0,370 y la proporción atómica de Ni/Al fue de 0,017.

Un pico ancho que corresponde a los cristales de oro estuvo presente basado en los resultados de difracción de rayos X en polvo (DRX). El tamaño promedio de los cristales del mismo tal como se calcula según la fórmula de Scherrer fue aproximadamente de 3 nm. Por otra parte, no se observaron patrones de difracción procedentes del níquel, confirmando, por lo tanto, que el níquel está presente en un estado amorfo.

Se presume que el estado químico del níquel es níquel divalente de alto espín sobre la base de los resultados de fluorescencia de rayos X de alta resolución (HRXRF), y se determinó que tiene un estado químico diferente al del óxido de níquel, que es un solo compuesto, sobre la base de las diferencias en los espectros K $\alpha$  de Ni. La anchura total a la mitad del máximo (FWHM) del espectro K $\alpha$  de Ni del catalizador tal como se obtiene a partir del espectro medido fue de 3,452 y el desplazamiento químico ( $\Delta E$ ) fue de 0,341. La anchura total a la mitad del máximo (FWHM) del espectro K $\alpha$  de Ni de óxido de níquel medida como una sustancia estándar fue de 3,249 y el desplazamiento químico ( $\Delta E$ ) fue de 0,344.

Además, la observación de la forma de las especies activas del catalizador con un microscopio electrónico de



transmisión (TEM/STEM) confirmó que se cargaron sobre el soporte nanopartículas que tienen una distribución de diámetro máximo de partículas de 2 a 3 nm (diámetro de partículas promedio en número: 3,2 nm). Se llevó a cabo un análisis elemental (20 puntos) en cada nanopartícula observada por un detector de rayos X de dispersión de energía auxiliar (EDX), y se confirmó que níquel y oro estaban contenidos todas las partículas. La proporción atómica de níquel con respecto a oro de estas partículas compuestas (valor promedio) fue de 0,81.

Además, como resultado de la investigación de los cambios en el estado de excitación de los electrones de este catalizador por espectroscopia de ultravioleta-visible (UV-Vis), no se observaron picos de absorción de plasmones superficiales procedentes de las nanopartículas de oro (aproximadamente a 530 nm).

Se llevó a cabo una reacción de la misma manera que en el punto (3) del ejemplo 17 utilizando este catalizador. Como resultado, la tasa de conversión de metacroleína después de reaccionar durante 200 horas fue del 58,4%, la selectividad de metacrilato de metilo fue del 94,7%, y la actividad de formación de metacrilato de metilo por unidad de peso del catalizador fue de 7,220 moles/h/kg-cat. La reactividad después de haber transcurrido 500 horas no cambió significativamente, produciendo una tasa de conversión de metacroleína del 58,6%, selectividad de metacrilato de metilo del 94,9% y actividad de formación de metacrilato de metilo de 7,260 mol/h/kg-cat.

Además, cuando se analizaron las concentraciones de iones Ni, Au y Si en la solución de reacción mediante ICP-MS a 200 y 500 horas después del inicio de la reacción, Ni y Au fueron de 0,1 ppm o menos en ambos momentos y Si fue de 1 ppm o menos en ambos momentos. Cuando se extrajo el catalizador después de reaccionar durante 500 horas y se investigó con un microscopio electrónico de barrido (SEM), casi no se observó ningún agrietamiento o astillado de las partículas de catalizador. Además, el diámetro promedio de partículas en número de las nanopartículas compuestas, tal como se determina con un microscopio electrónico de transmisión (TEM) fue de 3,4 nm, demostrando de esta manera que casi no hubo ningún cambio antes y después de la reacción.

[Ejemplo 19] (no según la presente invención)

Se añadieron 300 g de sílice de tipo comercial (CARIACT Q-10, Fuji Silysia química, Ltd.) a un recipiente de vidrio que contiene 500 ml de agua destilada seguido por la adición gradual de 98,5 g de nitrato de aluminio nonahidrato como fuente de aluminio a una solución de gel de sílice, se disuelve en la solución de gel de sílice y se evapora hasta sequedad en un baño de agua caliente.

El sólido resultante se utilizó para llenar hasta un espesor aproximadamente de 1 cm un recipiente de acero inoxidable con la parte superior abierta seguido por calentamiento en un horno eléctrico de temperatura ambiente a 300° en el transcurso de 2 horas y, a continuación, manteniendo esa temperatura durante 3 horas. Después de un calentamiento adicional a 600°C en el transcurso de 2 horas, seguido por mantenimiento a esa temperatura durante 3 horas, el sólido se enfrió gradualmente para obtener un soporte de sílice-alúmina. La cantidad de aluminio en el soporte resultante fue del 5% molar basado en la cantidad molar total de silicio y aluminio. El área superficial específica determinada según el método de adsorción de nitrógeno fue de 183 m<sup>2</sup>/g.

A continuación, se preparó un catalizador de la misma manera que en el punto (2) del ejemplo 17 con la excepción de la utilización del soporte anterior y con una cantidad de nitrato de níquel hexahidratado de 66,89 g.

Las cantidades cargadas de níquel y oro del catalizador resultante fueron de 4,50% en peso y de 1,44% en peso, respectivamente. Además, la proporción atómica de Ni/(Ni + Au) fue de 0,913 y la proporción atómica de Ni/Al fue de 0,914.

Un pico ancho que corresponde a los cristales de oro estuvo presente basado en los resultados de difracción de rayos X en polvo (DRX). El tamaño promedio de los cristales del mismo tal como se calcula según la fórmula de Scherrer, fue aproximadamente de 3 nm. Por otra parte, no se observaron patrones de difracción procedentes del níquel, confirmando, por lo tanto, que el níquel está presente en un estado amorfo.

Se presume que el estado químico del níquel es níquel divalente de alto espín sobre la base de los resultados de fluorescencia de rayos X de alta resolución (HRXRF), y se determinó que tiene un estado químico diferente al del óxido de níquel, que es un solo compuesto, sobre la base de la diferencias en los espectros K $\alpha$  de Ni. La anchura total a la mitad del máximo (FWHM) del espectro K $\alpha$  de Ni del catalizador tal como se obtiene a partir del espectro medido fue de 3,403 y el desplazamiento químico ( $\Delta E$ ) fue de 0,336. La anchura total a la mitad del máximo (FWHM) del espectro K $\alpha$  de Ni de óxido de níquel medido como una sustancia estándar fue de 3,249 y el desplazamiento químico ( $\Delta E$ ) fue de 0,344.

Además, la observación de la forma de las especies activas del catalizador con un microscopio electrónico de transmisión (TEM/STEM) confirmó que se cargaron sobre el soporte nanopartículas que tienen una distribución de diámetro de partículas máxima de 2 a 3 nm (diámetro de partículas promedio en número: 2,9 nm). Se llevó a cabo un análisis elemental (20 puntos) en cada nanopartícula observada por un detector de rayos X de dispersión de energía auxiliar (EDX), y se confirmó que níquel y oro estaban contenidos todas las partículas. La proporción atómica de níquel con respecto a oro de estas partículas compuestas (valor promedio) fue de 0,85.

Además, como resultado de la investigación de los cambios en el estado de excitación de los electrones de este catalizador por espectroscopia de ultravioleta-visible (UV-Vis), no se observaron picos de absorción de plasmones superficiales procedentes de las nanopartículas de oro (aproximadamente a 530 nm).

Se llevó a cabo una reacción de la misma manera que en el punto (3) del ejemplo 17 utilizando este catalizador. Como resultado, la tasa de conversión de metacroleína después de reaccionar durante 200 horas fue del 57,6%, la selectividad de metacrilato de metilo fue del 93,6%, y la actividad de formación de metacrilato de metilo por unidad de peso del catalizador fue de 7,038 moles/h/kg-cat. La reactividad después de haber transcurrido 500 horas no cambió significativamente, produciendo una tasa de conversión de metacroleína del 57,1%, selectividad de metacrilato de metilo del 93,8% y actividad de formación de metacrilato de metilo de 6,992 mol/h/kg-cat.

Además, cuando se analizaron las concentraciones de iones Ni, Au y Si en la solución de reacción mediante ICP-MS a 200 y 500 horas después del inicio de la reacción, Ni y Au fueron de 0,1 ppm o menos en ambos momentos y Si fue de 1 ppm o menos en ambos momentos. Cuando se extrajo el catalizador después de reaccionar durante 500 horas y se investigó con un microscopio electrónico de barrido (SEM), casi no se observó ningún agrietamiento o astillado de las partículas de catalizador. Además, el diámetro promedio de partículas en número de las nanopartículas compuestas, tal como se determina con un microscopio electrónico de transmisión (TEM) fue de 3,1 nm, demostrando de esta manera que casi no hubo ningún cambio antes y después de la reacción.

[Ejemplo 20]

Un compuesto de sílice-alúmina de tipo comercial (N631HN fabricado por Nikki Chemical Co., Ltd., cantidad de alúmina basada en la cantidad molar total de silicio y aluminio: 30% molar)) se utilizó para rellenar con un espesor aproximadamente de 1 cm en un recipiente de acero inoxidable con la parte superior abierta seguido por calentamiento en un horno eléctrico de temperatura ambiente a 300° en el transcurso de 2 horas y, a continuación, manteniendo esa temperatura durante 3 horas. Después de un calentamiento adicional a 800°C en el transcurso de 2 horas, seguido por mantenimiento a esa temperatura durante 3 horas, el sólido se enfrió gradualmente para obtener la sustancia deseada. El área superficial específica determinada según el método de adsorción de nitrógeno fue de 348 m<sup>2</sup>/g.

A continuación, se preparó un catalizador de la misma manera que en el punto (2) del ejemplo 17 con la excepción de la utilización del soporte anterior. Las cantidades cargadas de níquel y oro del catalizador resultante fueron de 1,40% en peso y de 1,42% en peso, respectivamente. Además, la proporción atómica de Ni/(Ni + Au) fue de 0,768 y la proporción atómica de Ni/Al fue de 0,046.

Un pico ancho que corresponde a los cristales de oro estuvo presente basado en los resultados de difracción de rayos X en polvo (DRX). El tamaño promedio de los cristales del mismo tal como se calcula según la fórmula de Scherrer fue aproximadamente de 3 nm. Por otra parte, no se observaron patrones de difracción procedentes del níquel, confirmando, por lo tanto, que el níquel está presente en un estado amorfo.

Se presume que el estado químico del níquel es níquel divalente de alto espín sobre la base de los resultados de fluorescencia de rayos X de alta resolución (HRXRF), y se determinó que tiene un estado químico diferente al del óxido de níquel, que es un solo compuesto, sobre la base de la diferencias en los espectros K $\alpha$  de Ni. La anchura total a la mitad del máximo (FWHM) del espectro K $\alpha$  de Ni del catalizador tal como se obtiene a partir del espectro medido fue de 3,492 y el desplazamiento químico ( $\Delta E$ ) fue de 0,329. La anchura total a la mitad del máximo (FWHM) del espectro K $\alpha$  de Ni de óxido de níquel medido como una sustancia estándar fue de 3,249 y el desplazamiento químico ( $\Delta E$ ) fue de 0,344.

Además, la observación de la forma de las especies activas del catalizador con un microscopio electrónico de transmisión (TEM/STEM) confirmó que se cargaron sobre el soporte nanopartículas que tienen una distribución de diámetro de partículas máxima de 2 a 3 nm (diámetro de partículas promedio en número: 3,0 nm). Se llevó a cabo un análisis elemental (20 puntos) en cada nanopartícula observada por un detector de rayos X de dispersión de energía auxiliar (EDX), y se confirmó que níquel y oro estaban contenidos todas las partículas. La proporción atómica de níquel con respecto a oro de estas partículas compuestas (valor promedio) fue de 0,80.

Además, como resultado de la investigación de los cambios en el estado de excitación de los electrones de este catalizador por espectroscopia de ultravioleta-visible (UV-Vis), no se observaron picos de absorción de plasmones superficiales procedentes de las nanopartículas de oro (aproximadamente a 530 nm).

Se llevó a cabo una reacción de la misma manera que en el punto (3) del ejemplo 17 con la excepción que se utilizó este catalizador. Como resultado, la tasa de conversión de metacroleína después de reaccionar durante 200 horas fue del 60,4%, la selectividad de metacrilato de metilo fue del 94,3%, y la actividad de formación de metacrilato de metilo por unidad de peso del catalizador fue de 7,436 moles/h/kg-cat. La reactividad después de haber transcurrido 500 horas no cambió significativamente, produciendo una tasa de conversión de metacroleína del 61,0%, selectividad de metacrilato de metilo del 94,2% y actividad de formación de metacrilato de metilo de 7,501

mol/h/kg-cat.

Además, cuando se analizaron las concentraciones de iones Ni, Au y Si en la solución de reacción mediante ICP-MS a 200 y 500 horas después del inicio de la reacción, Ni y Au fueron de 0,1 ppm o menos en ambos momentos y Si fue de 1 ppm o menos en ambos momentos. Cuando se extrajo el catalizador después de reaccionar durante 500 horas y se investigó con un microscopio electrónico de barrido (SEM), casi no se observó ningún agrietamiento o astillado de las partículas de catalizador. Además, el diámetro promedio de partículas en número de las nanopartículas compuestas, tal como se determina con un microscopio electrónico de transmisión (TEM) fue de 3,2 nm, demostrando de esta manera que casi no hubo ningún cambio antes y después de la reacción.

[Ejemplo 21]

Una solución acuosa en la que se disolvieron 4,86 kg de nitrato de aluminio nonahidrato y 1,53 kg de nitrato de rubidio en 5,0 L de agua pura se vertió gradualmente en 20,0 kg de un sol de sílice agitada que tiene un diámetro de partícula coloidal de 10 a 20 nm y se mantuvo a 15°C (TX11561 fabricado por Nalco Co., Ltd. (contenido de SiO<sub>2</sub>: 30% en peso)) para obtener una suspensión mixta de sol de sílice, nitrato de aluminio y nitrato de rubidio. A continuación, la suspensión mixta fue envejecida mediante el mantenimiento a temperatura ambiente durante 24 horas. Posteriormente, la suspensión mixta se secó por pulverización con un secador por pulverización ajustado a una temperatura de salida de 130°C para obtener un sólido. A continuación, el sólido resultante se utilizó para rellenar hasta un espesor aproximadamente de 1 cm un recipiente de acero inoxidable con la parte superior abierta seguido por calentamiento en un horno eléctrico de temperatura ambiente a 400°C en el transcurso de 2 horas y, a continuación, manteniendo esa temperatura durante 3 horas. Después de un calentamiento adicional a 580°C en el transcurso de 2 horas, seguido por el mantenimiento a esa temperatura durante 3 horas, el sólido se enfrió gradualmente para obtener un soporte de sílice-alumina-rubidio. La cantidad de aluminio era del 11,5% molar basado en la cantidad molar total de silicio y aluminio, y la proporción atómica de (metal alcalino + 1/2 x metal alcalinotérreo + 1/3 x metal de tierras raras)/Al fue de 0,80. El área superficial específica determinada según el método de adsorción de nitrógeno fue de 127 m<sup>2</sup>/g. El diámetro promedio de partículas del soporte sobre la base de los resultados de la medición con un analizador de tamaño de partículas de difracción láser fue de 64 µm. Además, se encontró que la forma del soporte era casi esférica sobre la base de las observaciones con un microscopio electrónico de barrido (SEM).

A continuación, se calentaron 1,0 L de una solución que contiene 14,9 g de nitrato de níquel hexahidratado y 13 ml de una solución acuosa de ácido cloroáurico a 1,3 mol/L a 90°C. Se colocaron 300 g del soporte de sílice-alúmina-rubidio obtenido anteriormente en esta solución acuosa seguido por el mantenimiento a 90°C mientras se agitaba y se continúa agitando durante 1 hora para depositar los componentes de níquel y oro sobre el soporte.

A continuación, después de dejar reposar, eliminar el sobrenadante y lavar varias veces con agua destilada, se filtró el líquido. Después de secar el filtrado durante 16 horas a 105°C, el producto se horneó durante 3 horas a 500°C en aire para obtener un catalizador cargado con 0,97% en peso de níquel y 0,95% en peso de oro (NiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Rb<sub>2</sub>O). La proporción atómica de Ni/(Ni + Au) del catalizador resultante fue de 0,774, y la proporción atómica de Ni/Al fue de 0,11, mientras que la proporción atómica de Ni/Rb fue de 0,137. Sobre la base de los resultados de difracción de rayos X en polvo (XRD), no se observó un patrón de difracción procedente del níquel, lo que confirma que el níquel está presente en un estado amorfo. Aunque amplio tal como se describió anteriormente, estaba presente un pico correspondiente a los cristales de oro, y el tamaño medio de los cristales fue de 3,0 nm.

Se presume que el estado químico del níquel es níquel divalente de alto espín sobre la base de los resultados de fluorescencia de rayos X de alta resolución (HRXRF), y se determinó que tiene un estado químico diferente al del óxido de níquel, que es un solo compuesto, sobre la base de la diferencias en los espectros K $\alpha$  de Ni. La anchura total a la mitad del máximo (FWHM) del espectro K $\alpha$  de Ni del catalizador tal como se obtiene a partir del espectro medido fue de 3,432 y el desplazamiento químico ( $\Delta E$ ) fue de 0,345. La anchura total a la mitad del máximo (FWHM) del espectro K $\alpha$  de Ni de óxido de níquel medido como una sustancia estándar fue de 3,249 y el desplazamiento químico ( $\Delta E$ ) fue de 0,344.

Además, la observación de la forma de las especies activas del catalizador con un microscopio electrónico de transmisión (TEM/STEM) confirmó que se cargaron sobre el soporte nanopartículas que tienen una distribución de diámetro máximo de partículas de 2 a 3 nm (diámetro de partículas promedio en número: 2,8 nm). Se llevó a cabo un análisis elemental (20 puntos) en cada nanopartícula observada por un detector de rayos X de dispersión de energía auxiliar (EDX), y se confirmó que níquel y oro estaban contenidos todas las partículas. La proporción atómica de níquel con respecto a oro de estas partículas compuestas (valor promedio) fue de 1,02.

Además, como resultado de la investigación de los cambios en el estado de excitación de los electrones de este catalizador por espectroscopia de ultravioleta-visible (UV-Vis), no se observaron picos de absorción de plasmones superficiales procedentes de las nanopartículas de oro (aproximadamente a 530 nm).

Se llevó a cabo una reacción de la misma manera que en el punto (3) del ejemplo 17 con la excepción de la utilización de este catalizador y con una cantidad de catalizador de 240 g. Como resultado, la tasa de conversión de

metacroleína después de reaccionar durante 200 horas fue del 55,3%, la selectividad de metacrilato de metilo fue del 95,1%, y la actividad de formación de metacrilato de metilo por unidad de peso del catalizador fue de 5,721 moles/h/kg-cat. La reactividad después de haber transcurrido 500 horas no cambió significativamente, produciendo una tasa de conversión de metacroleína del 54,9%, selectividad de metacrilato de metilo del 95,3% y actividad de formación de metacrilato de metilo de 5,692 mol/h/kg-cat.

Además, cuando se analizaron las concentraciones de iones Ni, Au y Si en la solución de reacción mediante ICP-MS a 200 y 500 horas después del inicio de la reacción, Ni y Au fueron de 0,1 ppm o menos en ambos momentos y Si fue de 1 ppm o menos en ambos momentos. Cuando se extrajo el catalizador después de reaccionar durante 500 horas y se investigó con un microscopio electrónico de barrido (SEM), casi no se observó ningún agrietamiento o astillado de las partículas de catalizador. Además, el diámetro promedio de partículas en número de las nanopartículas compuestas, tal como se determina con un microscopio electrónico de transmisión (TEM) fue de 3,2 nm, demostrando de esta manera que casi no hubo ningún cambio antes y después de la reacción.

[Ejemplo 22] (no según la presente invención)

Se preparó un soporte de sílice-alúmina-estroncio de la misma manera que el ejemplo 21 con la excepción de la utilización de 2,90 kg de nitrato de estroncio en lugar de nitrato de rubidio. La cantidad de aluminio fue del 11,5% molar basado en la cantidad molar total de silicio y aluminio, y la proporción atómica de (metal alcalino +  $1/2 \times$  metal alcalinotérreo +  $1/3 \times$  metal de tierras raras)/Al fue de 0,53. El área superficial específica determinada según el método de adsorción de nitrógeno fue de 138 m<sup>2</sup>/g. El diámetro promedio de partículas del soporte sobre la base de los resultados de la medición con un analizador de tamaño de partículas de difracción láser fue de 62 µm. Además, se encontró que la forma del soporte era casi esférica sobre la base de las observaciones con un microscopio electrónico de barrido (SEM).

A continuación, se obtuvo un catalizador cargado con 3,98% en peso de níquel y 0,97% en peso de oro (NiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SrO) mediante la preparación de un catalizador de la misma manera que en el ejemplo 21 con la excepción de la utilización del soporte anterior y con la cantidad de nitrato de níquel hexahidratado de 59,46 g.

La proporción atómica de Ni/(Ni + Au) del catalizador resultante fue de 0,932, y la proporción atómica de Ni/Al fue de 0,421, mientras que la proporción atómica de Ni/Sr fue de 0,398.

Sobre la base de los resultados de difracción de rayos X en polvo (XRD), estaba presente un pico amplio que corresponde a los cristales de oro. El tamaño promedio de los cristales tal como se calcula según la fórmula de Scherrer fue de 3 nm. Por otra parte, no se observó un patrón de difracción que proviene el níquel, lo que confirma así que el níquel está presente en un estado amorfo.

Se presume que el estado químico del níquel es níquel divalente de alto espín sobre la base de los resultados de fluorescencia de rayos X de alta resolución (HRXRF), y se determinó que tiene un estado químico diferente al del óxido de níquel, que es un solo compuesto, sobre la base de la diferencias en los espectros K $\alpha$  de Ni. La anchura total a la mitad del máximo (FWHM) del espectro K $\alpha$  de Ni del catalizador tal como se obtiene a partir del espectro medido fue de 3,464 y el desplazamiento químico ( $\Delta E$ ) fue de 0,339. La anchura total a la mitad del máximo (FWHM) del espectro K $\alpha$  de Ni de óxido de níquel medido como una sustancia estándar fue de 3,249 y el desplazamiento químico ( $\Delta E$ ) fue de 0,344.

Además, la observación de la forma de las especies activas del catalizador con un microscopio electrónico de transmisión (TEM/STEM) confirmó que se cargaron sobre el soporte nanopartículas que tienen una distribución de diámetro de partículas máxima de 2 a 3 nm (diámetro de partículas promedio en número: 3,0 nm). Se llevó a cabo un análisis elemental (20 puntos) en cada nanopartícula observada por un detector de rayos X de dispersión de energía auxiliar (EDX), y se confirmó que níquel y oro estaban contenidos todas las partículas. La proporción atómica de níquel con respecto a oro de estas partículas compuestas (valor promedio) fue de 1,1.

Además, como resultado de la investigación de los cambios en el estado de excitación de los electrones de este catalizador por espectroscopia de ultravioleta-visible (UV-Vis), no se observaron picos de absorción de plasmones superficiales procedentes de las nanopartículas de oro (aproximadamente a 530 nm).

Se llevó a cabo una reacción de la misma manera que en el punto (3) del ejemplo 17 con la excepción de la utilización de este catalizador y con una cantidad de catalizador de 240 g. Como resultado, la tasa de conversión de metacroleína después de reaccionar durante 200 horas fue del 52,5%, la selectividad de metacrilato de metilo fue del 95,0%, y la actividad de formación de metacrilato de metilo por unidad de peso del catalizador fue de 5,426 moles/h/kg-cat. La reactividad después de haber transcurrido 500 horas no cambió significativamente, produciendo una tasa de conversión de metacroleína del 52,8%, selectividad de metacrilato de metilo del 94,9% y actividad de formación de metacrilato de metilo de 5,451 mol/h/kg-cat.

Además, cuando se analizaron las concentraciones de iones Ni, Au y Si en la solución de reacción mediante ICP-MS a 200 y 500 horas después del inicio de la reacción, Ni y Au fueron de 0,1 ppm o menos en ambos momentos y Si

fue de 1 ppm o menos en ambos momentos. Cuando se extrajo el catalizador después de reaccionar durante 500 horas y se investigó con un microscopio electrónico de barrido (SEM), casi no se observó ningún agrietamiento o astillado de las partículas de catalizador. Además, el diámetro promedio de partículas en número de las nanopartículas compuestas, tal como se determina con un microscopio electrónico de transmisión (TEM) fue de 3,2 nm, demostrando de esta manera que casi no hubo ningún cambio antes y después de la reacción.

#### [Ejemplo 23]

Se preparó un soporte de sílice-alúmina-magnesio-lantano de la misma manera que el ejemplo 21 con la excepción de que la cantidad de nitrato de aluminio nonahidrato fue de 1,88 kg, y la adición de 3,5 kg de nitrato de magnesio y 1,0 kg de hidrato de sal de cloruro de lantano en lugar de nitrato de rubidio. La cantidad de aluminio fue del 4,8% molar basado en la cantidad molar total de silicio y aluminio, y la proporción atómica de (metal alcalino +  $1/2 \times$  metal alcalinotérreo +  $1/3 \times$  metal de tierras raras)/Al fue de 1,514. El área superficial específica determinada según el método de adsorción de nitrógeno fue de  $115 \text{ m}^2/\text{g}$ . El diámetro promedio de partículas del soporte sobre la base de los resultados de la medición con un analizador de tamaño de partículas de difracción láser fue de  $62 \text{ }\mu\text{m}$ . Además, se encontró que la forma del soporte era casi esférica sobre la base de las observaciones con un microscopio electrónico de barrido (SEM).

A continuación, se preparó un catalizador de la misma manera que en el ejemplo 21 con la excepción de la utilización del soporte anterior y con la cantidad de nitrato de níquel hexahidratado de 4,46 g.

Las cantidades cargadas de níquel y oro del catalizador resultante fueron del 0,25% en peso y del 1,02% en peso, respectivamente. Además, la proporción atómica de Ni/(Ni + Au) del catalizador resultante fue de 0,451, y la proporción atómica de Ni/Al fue de 0,064, mientras que la proporción atómica de Ni/(Mg + La) fue de 0,061.

Sobre la base de los resultados de difracción de rayos X en polvo (XRD), estaba presente un pico amplio que corresponde a los cristales de oro. El tamaño promedio de los cristales tal como se calcula según la fórmula de Scherrer fue de 3 nm. Por otra parte, no se observó un patrón de difracción que proviene el níquel, lo que confirma así que el níquel está presente en un estado amorfo.

Se presume que el estado químico del níquel es níquel divalente de alto espín sobre la base de los resultados de fluorescencia de rayos X de alta resolución (HRXRF), y se determinó que tiene un estado químico diferente al del óxido de níquel, que es un solo compuesto, sobre la base de la diferencias en los espectros K $\alpha$  de Ni. La anchura total a la mitad del máximo (FWHM) del espectro K $\alpha$  de Ni del catalizador tal como se obtiene a partir del espectro medido fue de 3,493 y el desplazamiento químico ( $\Delta E$ ) fue de 0,335. La anchura total a la mitad del máximo (FWHM) del espectro K $\alpha$  de Ni de óxido de níquel medido como una sustancia estándar fue de 3,249 y el desplazamiento químico ( $\Delta E$ ) fue de 0,344.

Además, la observación de la forma de las especies activas del catalizador con un microscopio electrónico de transmisión (TEM/STEM) confirmó que se cargaron sobre el soporte nanopartículas que tienen una distribución de diámetro de partículas máxima de 2 a 3 nm (diámetro de partículas promedio en número: 3,2 nm). Se llevó a cabo un análisis elemental (20 puntos) en cada nanopartícula observada por un detector de rayos X de dispersión de energía auxiliar (EDX), y se confirmó que níquel y oro estaban contenidos todas las partículas. La proporción atómica de níquel con respecto a oro de estas partículas compuestas (valor promedio) fue de 1,09.

Además, como resultado de la investigación de los cambios en el estado de excitación de los electrones de este catalizador por espectroscopia de ultravioleta-visible (UV-Vis), no se observaron picos de absorción de plasmones superficiales procedentes de las nanopartículas de oro (aproximadamente a 530 nm).

Se llevó a cabo una reacción de la misma manera que en el punto (3) del ejemplo 17 con la excepción de la utilización de este catalizador y con una cantidad de catalizador de 240 g. Como resultado, la tasa de conversión de metacroleína después de reaccionar durante 200 horas fue del 53,6%, la selectividad de metacrilato de metilo fue del 95,3%, y la actividad de formación de metacrilato de metilo por unidad de peso del catalizador fue de 5,557 moles/h/kg-cat. La reactividad después de haber transcurrido 500 horas no cambió significativamente, produciendo una tasa de conversión de metacroleína del 53,3%, selectividad de metacrilato de metilo del 95,2% y actividad de formación de metacrilato de metilo de 5,520 mol/h/kg-cat.

Además, cuando se analizaron las concentraciones de iones Ni, Au y Si en la solución de reacción mediante ICP-MS a 200 y 500 horas después del inicio de la reacción, Ni y Au fueron de 0,1 ppm o menos en ambos momentos y Si fue de 1 ppm o menos en ambos momentos. Cuando se extrajo el catalizador después de reaccionar durante 500 horas y se investigó con un microscopio electrónico de barrido (SEM), casi no se observó ningún agrietamiento o astillado de las partículas de catalizador. Además, el diámetro promedio de partículas en número de las nanopartículas compuestas, tal como se determina con un microscopio electrónico de transmisión (TEM) fue de 3,2 nm, demostrando de esta manera que casi no hubo ningún cambio antes y después de la reacción.

La tabla 4 muestra las propiedades físicas de los catalizadores para la preparación de ésteres de ácidos carboxílicos

de los ejemplos 17 a 23.

Tabla 4

No.	Catalizador	Composiciones de sílice y alúmina (% molar)		Cantidades cargadas de Ni y Au (% en peso)		Proporciones de elementos constitutivos del catalizador (proporciones atómicas)		
		Si	Al	Ni	Au	Ni/(Ni+Au)	Ni/Al	Ni/metal de base
Ejemplo 17	NiOAu/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	90,0	10,0	1,43	1,45	0,768	0,144	-
Ejemplo 18	NiOAu/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	85,0	15,0	0,25	1,43	0,370	0,017	-
Ejemplo 19*	NiOAu/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	95,0	5,0	4,50	1,44	0,913	0,914	-
Ejemplo 20	NiOAu/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	70,0	30,0	1,40	1,42	0,768	0,046	-
Ejemplo 21	NiOAu/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Rb <sub>2</sub> O	88,5	11,5	0,97	0,95	0,774	0,110	0,137
Ejemplo 22*	NiOAu/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SrO	88,5	11,5	3,98	0,97	0,932	0,421	0,398
Ejemplo 23	NiOAu/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	95,2	4,8	0,25	1,02	0,451	0,064	0,061

\* no según la presente invención

#### 5 [Ejemplo 24]

Se llevó a cabo una reacción de formación de acrilato de etilo utilizando el mismo procedimiento y bajo las mismas condiciones de reacción que en el punto (3) del ejemplo 17, con la excepción de la utilización del catalizador preparado en el punto (2) del ejemplo 17 (NiOAu/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y de hacer reaccionar acroleína en lugar de metacroleína y de hacer reaccionar etanol en lugar de metanol.

Como resultado, la tasa de conversión de acroleína después de reaccionar durante 200 horas fue del 71,2%, la selectividad de acrilato de etilo fue del 96,2%, y la actividad de formación de acrilato de etilo por unidad de peso del catalizador fue de 8,942 mol/h/kg-cat. La reactividad después de haber transcurrido 500 horas no cambió significativamente, resultando en una tasa de conversión de acroleína del 71,5%, selectividad de acrilato de etilo fue del 96,1% y actividad de formación de acrilato de etilo de 8,970 mol/h/kg-cat.

Además, cuando se analizaron las concentraciones de iones Ni, Au y Si en la solución de reacción mediante ICP-MS a 200 y 500 horas después del inicio de la reacción, Ni y Au fueron de 0,1 ppm o menos en ambos momentos y Si fue de 1 ppm o menos en ambos momentos. Cuando se extrajo el catalizador después de reaccionar durante 500 horas y se investigó con un microscopio electrónico de barrido (SEM), casi no se observó ningún agrietamiento o astillado de las partículas de catalizador. Además, el diámetro promedio de partículas en número de las nanopartículas compuestas, tal como se determina con un microscopio electrónico de transmisión (TEM) fue de 3,4 nm, demostrando de esta manera que casi no hubo ningún cambio antes y después de la reacción.

#### 25 [Ejemplo 25]

##### (1) Preparación del soporte

Se disolvió una solución acuosa en la que se disolvieron 3,75 kg de nitrato de aluminio noahidratado y 2,56 kg de nitrato de magnesio y 540 g de ácido nítrico al 60% en 5,0 L de agua pura, se vertió gradualmente en 20,0 kg de un sol de sílice agitada que tiene un diámetro de partículas del coloide de 10 de 20 nm se mantuvo a 15°C (Snowtex N-30 fabricado por Nissan Chemical Industries, Ltd. (contenido de SiO<sub>2</sub>: 30% en peso)) para obtener una suspensión mixta de sol de sílice, nitrato de aluminio y nitrato de magnesio. Posteriormente, la suspensión mixta se envejeció manteniéndola a 50°C durante 24 horas. Después de enfriar a temperatura ambiente, la suspensión mixta se secó por pulverización con un secador por pulverización ajustado a una temperatura de salida de 130°C para obtener un sólido.

A continuación, el sólido resultante se utilizó para rellenar hasta un espesor aproximadamente de 1 cm un recipiente de acero inoxidable con la parte superior abierta seguido por calentamiento en un horno eléctrico de temperatura ambiente a 300°C en el transcurso de 2 horas y, a continuación, se mantuvo esa temperatura durante 3 horas. Después de un calentamiento adicional a 600°C en el transcurso de 2 horas, seguido por el mantenimiento a esa temperatura durante 3 horas, el sólido se enfrió gradualmente para obtener un soporte. Las cantidades de silicio, aluminio y magnesio en el soporte resultante fueron de 83,3% molar, 8,3% molar y 8,3% molar, respectivamente, basado en la cantidad total molar de silicio, aluminio y magnesio. El área superficial específica determinada según el método de adsorción de nitrógeno fue de 148 m<sup>2</sup>/g, el volumen de poros fue de 0,26 ml/g, y el diámetro de los poros promedio fue de 8 nm. El diámetro promedio de partículas del soporte sobre la base de los resultados de la medición con un analizador de tamaño de partículas de difracción láser fue de 64 µm. Además, se encontró que la forma del soporte era casi esférica sobre la base de observaciones con un microscopio electrónico de barrido (SEM).

## (2) Preparación del catalizador

Se calentó 1,0 L de una solución que contiene 23,78 g de nitrato de níquel hexahidratado y 19 ml de una solución de ácido cloroáurico acuosa a 1,3 mol/L a 90°C. Se colocaron 300 g del soporte de sílice-alúmina-magnesio obtenido anteriormente en esta solución acuosa seguido por el mantenimiento a 90°C y agitación y, a continuación, se continúa agitando durante 1 hora para depositar los componentes de níquel y oro sobre el soporte.

A continuación, después de dejar reposar, se elimina el sobrenadante y se lava varias veces con agua destilada, se filtra el líquido. Después de secar el filtrado durante 16 horas a 105°C, el producto se horneó durante 3 horas a 500°C en aire para obtener un catalizador cargado con 1,52% en peso de níquel y 1,49% en peso de oro (NiOAu/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO). La proporción atómica de Ni/(Ni + Au) del catalizador resultante fue de 0,774, y la proporción atómica de Ni/Al fue de 0,179, y la proporción atómica de Ni/Mg fue de 0,179. El área superficial específica determinada por el método de adsorción de nitrógeno fue de 150 m<sup>2</sup>/g, el volumen de poros fue de 0,28 ml/g, y el diámetro de los poros promedio fue de 5 nm.

El diámetro promedio de partículas del catalizador sobre la base de los resultados de la medición con un analizador de tamaño de partículas de difracción láser fue de 65 µm. Además, se encontró que la forma del catalizador era casi esférica sobre la base de observaciones con un microscopio electrónico de barrido (SEM).

Sobre la base de los resultados de difracción de rayos X en polvo (XRD), no se observó un patrón de difracción procedente de níquel, y se confirmó que el níquel está presente en un estado amorfo. Por otro lado, aunque no fue capaz de definirse como un pico bien definido, estaba presente un pico amplio correspondiente a los cristales de oro. Aunque el valor de este pico estaba cerca del límite de detección de la difracción de rayos X en polvo (2 nm), el cálculo del tamaño promedio de los cristales utilizando la fórmula de Scherrer dio un valor aproximadamente de 3 nm.

Con respecto al estado químico del Ni, se confirmó que la valencia era de 2 sobre la base de los resultados de la espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS). Además, se presume que el estado químico del níquel es níquel divalente de alto espín sobre la base de los resultados de fluorescencia de rayos X de alta resolución (HRXRF), y se determinó que tiene un estado químico diferente al del óxido de níquel, que es un solo compuesto, sobre la base de las diferencias en los espectros K $\alpha$  de Ni. La anchura total a la mitad del máximo (FWHM) del espectro K $\alpha$  de Ni del catalizador tal como se obtiene a partir del espectro medido fue de 3,489 y el desplazamiento químico ( $\Delta E$ ) fue de 0,340. La anchura total a la mitad del máximo (FWHM) del espectro K $\alpha$  de Ni de óxido de níquel medida como una sustancia estándar fue de 3,249 y el desplazamiento químico ( $\Delta E$ ) fue de 0,344.

Además, la observación de la forma de las especies activas del catalizador con un microscopio electrónico de transmisión (TEM/STEM) confirmó que se cargaron sobre el soporte nanopartículas que tienen una distribución de diámetro máximo de partículas de 2 a 3 nm (diámetro de partículas promedio en número: 3,0 nm). La observación de las imágenes ampliadas de las nanopartículas demostró que las nanopartículas tenían un patrón de reticulación correspondiente al espaciado reticular de Au (111). El análisis de los puntos de composición por STEM-EDS para cada nanopartícula confirmó que níquel y oro estaban contenidos en cada partícula. El valor promedio de la proporción de átomos de níquel/oro de las nanopartículas compuestas (número de nanopartículas utilizadas para el cálculo: 50) fue de 0,85. Además, cuando se analizaron nanoregiones de las partículas observadas, el níquel se distribuye sobre el oro en todas las partículas, y se detectaron grandes cantidades de níquel cerca de los bordes de las partículas.

A continuación, como resultado de la investigación de los cambios en el estado de excitación de los electrones de este catalizador por espectroscopía de ultravioleta-visible (UV-Vis), no se observaron picos de absorción de plasmones superficiales procedentes de las nanopartículas de oro en las proximidades de 530 nm, mientras que se observó amplia absorbanza atribuible a NiO<sub>2</sub> en un intervalo de longitud de onda de 200-800 nm.

Sobre la base de estos resultados, se confirmó que las nanopartículas contenidas en el catalizador, según la presente invención tienen una forma en la que la superficie de las nanopartículas de oro están cubiertas por óxido de níquel, y tienen un estado de electrones de superficie diferente a las nanopartículas de oro que comprenden una sola especie de metal.

## (3) Síntesis de éster de ácido carboxílico

Se llevó a cabo una reacción de la misma manera que en el punto (3) del ejemplo 17, utilizando el catalizador obtenido anteriormente (NiOAu/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO). Como resultado, la tasa de conversión de metacroleína después de reaccionar durante 200 horas fue del 65,3%, la selectividad de metacrilato de metilo fue del 96,1%, y la actividad de formación de metacrilato de metilo por unidad de peso del catalizador fue de 8,192 mol/h/kg-cat. La reactividad después de 500 horas no cambió significativamente, resultando en una tasa de conversión de metacroleína del 65,1%, selectividad de metacrilato de metilo del 96,0% y actividad de formación de metacrilato de metilo de 8,159 mol/h/kg-cat.

Además, cuando se analizaron las concentraciones de iones Ni, Au y Si en la solución de reacción mediante ICP-MS a 200 y 500 horas después del inicio de la reacción, Ni y Au fueron de 0,1 ppm o menos en ambos momentos y Si fue de 1 ppm o menos en ambos momentos, lo que confirma que se inhibió la exfoliación y elución de níquel y oro, que son especies activas del catalizador, así como la elución de sílice, que es un componente del soporte. Cuando se extrajo el catalizador después de reaccionar durante 500 horas y se investigó con un microscopio electrónico de barrido (SEM), casi no se observó ningún agrietamiento o astillado de las partículas de catalizador. Además, el volumen de poros del catalizador tal como se determina según el método de absorción de nitrógeno fue de 0,27 mL/g y diámetro de los poros promedio fue de 5 nm. Además, la observación del catalizador tras la reacción con un microscopio electrónico de transmisión (TEM/STEM) confirmó que se cargaron sobre el soporte nanopartículas que tienen una distribución de diámetro de partículas máxima de 2 a 3 nm (diámetro de partículas promedio en número: 3,2 nm). El análisis de los puntos de composición por STEM-EDS para cada nanopartícula confirmó que níquel y oro estaban contenidos en cada partícula. El valor promedio de la proporción de átomos de níquel/oro de las nanopartículas compuestas (número de nanopartículas utilizadas para el cálculo: 50) fue de 0,82. Además, cuando se analizaron nanoregiones de las partículas observadas, el níquel se distribuye sobre el oro en todas las partículas, y se detectaron grandes cantidades de níquel cerca de los bordes de las partículas. Además, como resultado de la investigación de los cambios en el estado de excitación de los electrones de este catalizador por espectroscopia de ultravioleta-visible (UV-Vis), no se observaron picos de absorción de plasmones superficiales procedentes de las nanopartículas de oro en las proximidades de 530 nm.

Sobre la base de estos resultados, se confirmó que las propiedades físicas del catalizador y la estructura de las nanopartículas de la presente invención no habían cambiado antes y después de la reacción.

[Ejemplo 26]

Se obtuvo un soporte que tiene una superficie específica de 155 m<sup>2</sup>/g de la misma manera que en el punto (1) del ejemplo 25 con la excepción de la adición de nitrato de aluminio y nitrato de magnesio a un sol de sílice de tal manera que las cantidades de aluminio y magnesio contenidas en el soporte eran de 13,6% molar y 4,3% molar, respectivamente, basado en la cantidad molar total de silicio, aluminio y magnesio, y con una temperatura de horneado de 700°C.

A continuación, se preparó un catalizador de la misma manera que en el punto (2) del ejemplo 25 con la excepción de utilizar el soporte anterior y con una cantidad de nitrato de níquel hexahidrato de 3,72 g.

Las cantidades cargadas de níquel y oro del catalizador resultante fueron de 0,20% en peso y 1,48% en peso, respectivamente. Además, la proporción atómica de Ni/(Ni + Au) fue de 0,312, y la proporción atómica de Ni/Al fue de 0,014, mientras que la proporción atómica de Ni/Mg fue de 0,046. Sobre la base de los resultados de difracción de rayos X en polvo (XRD), no se observó un patrón de difracción procedente de níquel, y confirmando así que el níquel está presente en un estado amorfo. Aunque amplio tal como se describió anteriormente, estaba presente un pico correspondiente a los cristales de oro, y el tamaño promedio de los cristales se calculó que era de 3,0 nm.

Se presume que el estado químico del níquel es níquel divalente de alto espín sobre la base de los resultados de fluorescencia de rayos X de alta resolución (HRXRF), y se determinó que tiene un estado químico diferente al del óxido de níquel, que es un solo compuesto, sobre la base de la diferencias en los espectros K $\alpha$  de Ni. La anchura total a la mitad del máximo (FWHM) del espectro K $\alpha$  de Ni del catalizador tal como se obtiene a partir del espectro medido fue de 3,480 y el desplazamiento químico ( $\Delta E$ ) fue de 0,334. La anchura total a la mitad del máximo (FWHM) del espectro K $\alpha$  de Ni de óxido de níquel medida como una sustancia estándar fue de 3,249 y el desplazamiento químico ( $\Delta E$ ) fue de 0,344.

Además, la observación de la forma de las especies activas del catalizador con un microscopio electrónico de transmisión (TEM/STEM) confirmó que se cargaron sobre el soporte nanopartículas que tienen una distribución de diámetro máximo de partículas de 2 a 3 nm (diámetro de partículas promedio en número: 3,3 nm). Se llevó a cabo un análisis elemental (20 puntos) en cada nanopartícula observada por un detector de rayos X de dispersión de energía auxiliar (EDX), y se confirmó que níquel y oro estaban contenidos todas las partículas. La proporción atómica de níquel con respecto a oro de estas partículas compuestas (valor promedio) fue de 0,79.

Además, como resultado de la investigación de los cambios en el estado de excitación de los electrones de este catalizador por espectroscopia de ultravioleta-visible (UV-Vis), no se observaron picos de absorción de plasmones superficiales procedentes de las nanopartículas de oro (aproximadamente a 530 nm).

Se llevó a cabo una reacción de la misma manera que en el punto (3) del ejemplo 17 con la excepción de la utilización de este catalizador. Como resultado, la tasa de conversión de metacroleína después de reaccionar durante 200 horas fue del 64,4%, la selectividad de metacrilato de metilo fue del 95,8%, y la actividad de formación de metacrilato de metilo por unidad de peso del catalizador fue de 8,054 moles/h/kg-cat. La reactividad después de 500 horas no cambió significativamente, produciendo una tasa de conversión de metacroleína del 64,6%, selectividad de metacrilato de metilo del 95,7% y actividad de formación de metacrilato de metilo de 8,071 mol/h/kg-



cat.

Además, cuando se analizaron las concentraciones de iones Ni, Au y Si en la solución de reacción mediante ICP-MS a 200 y 500 horas después del inicio de la reacción, Ni y Au fueron de 0,1 ppm o menos en ambos momentos y Si fue de 1 ppm o menos en ambos momentos. Cuando se extrajo el catalizador después de reaccionar durante 500 horas y se investigó con un microscopio electrónico de barrido (SEM), casi no se observó ningún agrietamiento o astillado de las partículas de catalizador. Además, el diámetro promedio de partículas en número de las nanopartículas compuestas, tal como se determina con un microscopio electrónico de transmisión (TEM) fue de 3,4 nm, demostrando de esta manera que casi no hubo ningún cambio antes y después de la reacción.

[Ejemplo 27] (no según la presente invención)

Se obtuvo un soporte que tiene un área de superficie específica de  $138 \text{ m}^2/\text{g}$  de la misma manera que en el punto (1) del ejemplo 25 con la excepción de la adición de nitrato de aluminio y nitrato de magnesio a un sol de sílice de tal manera que las cantidades de aluminio y magnesio contenidas en el soporte eran de 22,3% molar y 5,6% molar, respectivamente, basado en la cantidad molar total de silicio, aluminio y magnesio, y con una temperatura de horneado de  $800^\circ\text{C}$ .

A continuación, se preparó un catalizador de la misma manera que en el punto (2) del ejemplo 25 con la excepción de utilizar el soporte anterior y con una cantidad de nitrato de níquel hexahidrato de 77,29 g.

Las cantidades cargadas de níquel y oro del catalizador resultante fueron de 5,0% en peso y 1,49% en peso, respectivamente. Además, la proporción atómica de  $\text{Ni}/(\text{Ni} + \text{Au})$  fue de 0,918, y la proporción atómica de  $\text{Ni}/\text{Al}$  fue de 0,217, mientras que la proporción atómica de  $\text{Ni}/\text{Mg}$  fue de 0,858.

Sobre la base de los resultados de difracción de rayos X en polvo (XRD), estaba presente un pico amplio correspondiente a los cristales de oro. El tamaño promedio de los cristales tal como se calcula según la fórmula de Scherrer fue de 3,0 nm. Por otra parte, no se observó un patrón de difracción procedente del níquel, confirmando así que el níquel estaba presente en estado amorfo.

Se presume que el estado químico del níquel es níquel divalente de alto espín sobre la base de los resultados de fluorescencia de rayos X de alta resolución (HRXRF), y se determinó que tiene un estado químico diferente al del óxido de níquel, que es un solo compuesto, sobre la base de la diferencias en los espectros  $\text{K}\alpha$  de Ni. La anchura total a la mitad del máximo (FWHM) del espectro  $\text{K}\alpha$  de Ni del catalizador tal como se obtiene a partir del espectro medido fue de 3,479 y el desplazamiento químico ( $\Delta E$ ) fue de 0,327. La anchura total a la mitad del máximo (FWHM) del espectro  $\text{K}\alpha$  de Ni de óxido de níquel medida como una sustancia estándar fue de 3,249 y el desplazamiento químico ( $\Delta E$ ) fue de 0,344.

Además, la observación de la forma de las especies activas del catalizador con un microscopio electrónico de transmisión (TEM/STEM) confirmó que se cargaron sobre el soporte nanopartículas que tienen una distribución de diámetro máximo de partículas de 2 a 3 nm (diámetro de partículas promedio en número: 3,1 nm). Se llevó a cabo un análisis elemental (20 puntos) en cada nanopartícula observada por un detector de rayos X de dispersión de energía auxiliar (EDX), y se confirmó que níquel y oro estaban contenidos todas las partículas. La proporción atómica de níquel con respecto a oro de estas partículas compuestas (valor promedio) fue de 0,93.

Además, como resultado de la investigación de los cambios en el estado de excitación de los electrones de este catalizador por espectroscopia de ultravioleta-visible (UV-Vis), no se observaron picos de absorción de plasmones superficiales procedentes de las nanopartículas de oro (aproximadamente a 530 nm).

Se llevó a cabo una reacción de la misma manera que en el punto (3) del ejemplo 17 con la excepción de la utilización de este catalizador. Como resultado, la tasa de conversión de metacroleína después de reaccionar durante 200 horas fue del 64,1%, la selectividad de metacrilato de metilo fue del 95,6%, y la actividad de formación de metacrilato de metilo por unidad de peso del catalizador fue de 8,0 moles/h/kg-cat. La reactividad después de 500 horas no cambió significativamente, produciendo una tasa de conversión de metacroleína del 63,9%, la selectividad de metacrilato de metilo del 95,7% y actividad de formación de metacrilato de metilo de 7,983 mol/h/kg-cat.

Además, cuando se analizaron las concentraciones de iones Ni, Au y Si en la solución de reacción mediante ICP-MS a 200 y 500 horas después del inicio de la reacción, Ni y Au fueron de 0,1 ppm o menos en ambos momentos y Si fue de 1 ppm o menos en ambos momentos. Cuando se extrajo el catalizador después de reaccionar durante 500 horas y se investigó con un microscopio electrónico de barrido (SEM), casi no se observó ningún agrietamiento o astillado de las partículas de catalizador. Además, el diámetro promedio de partículas en número de las nanopartículas compuestas, tal como se determina con un microscopio electrónico de transmisión (TEM) fue de 3,2 nm, demostrando de esta manera que casi no hubo ningún cambio antes y después de la reacción.

## [Ejemplo 28]

Se obtuvo un soporte que tiene un área de superficie específica de  $123 \text{ m}^2/\text{g}$  de la misma manera que en el punto (1) del ejemplo 25 con la excepción de la adición de nitrato de aluminio y nitrato de magnesio a un sol de sílice de tal manera que las cantidades de aluminio y magnesio contenidas en el soporte eran de 36,6% molar y 17,2% molar, respectivamente, basado en la cantidad molar total de silicio, aluminio y magnesio, y con una temperatura de horneado de  $800^\circ\text{C}$ .

A continuación, se preparó un catalizador de la misma manera que en el punto (2) del ejemplo 25 con la excepción de utilizar el soporte anterior y con una cantidad de nitrato de níquel hexahidrato de 16,35 g y con una cantidad de solución acuosa de ácido cloroáurico 1,3 mol/L de 13 mL.

Las cantidades cargadas de níquel y oro del catalizador resultante fueron de 1,0% en peso y 0,90% en peso, respectivamente. Además, la proporción atómica de  $\text{Ni}/(\text{Ni} + \text{Au})$  fue de 0,789, y la proporción atómica de  $\text{Ni}/\text{Al}$  fue de 0,025, mientras que la proporción atómica de  $\text{Ni}/\text{Mg}$  fue de 0,053.

Sobre la base de los resultados de difracción de rayos X en polvo (XRD), estaba presente un pico amplio correspondiente a los cristales de oro. El tamaño promedio de los cristales tal como se calcula según la fórmula de Scherrer fue de 3 nm. Por otra parte, no se observó un patrón de difracción procedente del níquel, confirmando así que el níquel estaba presente en un estado amorfo.

Se presume que el estado químico del níquel es níquel divalente de alto espín sobre la base de los resultados de fluorescencia de rayos X de alta resolución (HRXRF), y se determinó que tiene un estado químico diferente al del óxido de níquel, que es un solo compuesto, sobre la base de la diferencias en los espectros  $K\alpha$  de Ni. La anchura total a la mitad del máximo (FWHM) del espectro  $K\alpha$  de Ni del catalizador tal como se obtiene a partir del espectro medido fue de 3,487 y el desplazamiento químico ( $\Delta E$ ) fue de 0,344. La anchura total a la mitad del máximo (FWHM) del espectro  $K\alpha$  de Ni de óxido de níquel medida como una sustancia estándar fue de 3,249 y el desplazamiento químico ( $\Delta E$ ) fue de 0,344.

Además, la observación de la forma de las especies activas del catalizador con un microscopio electrónico de transmisión (TEM/STEM) confirmó que se cargaron sobre el soporte nanopartículas que tienen una distribución de diámetro máximo de partículas de 2 a 3 nm (diámetro de partículas promedio en número: 2,8 nm). Se llevó a cabo un análisis elemental (20 puntos) en cada nanopartícula observada por un detector de rayos X de dispersión de energía auxiliar (EDX), y se confirmó que níquel y oro estaban contenidos todas las partículas. La proporción atómica de níquel con respecto a oro de estas partículas compuestas (valor promedio) fue de 1,03.

Además, como resultado de la investigación de los cambios en el estado de excitación de los electrones de este catalizador por espectroscopia de ultravioleta-visible (UV-Vis), no se observaron picos de absorción de plasmones superficiales procedentes de las nanopartículas de oro (aproximadamente a 530 nm).

Se llevó a cabo una reacción de la misma manera que en el punto (3) del ejemplo 17 con la excepción de la utilización de este catalizador y con una cantidad de catalizador de 240 g. Como resultado, la tasa de conversión de metacroleína después de reaccionar durante 200 horas fue del 63,4%, la selectividad de metacrilato de metilo fue del 95,3%, y la actividad de formación de metacrilato de metilo por unidad de peso del catalizador fue de 6,573 moles/h/kg-cat. La reactividad después de 500 horas no cambió significativamente, produciendo una tasa de conversión de metacroleína del 63,6%, la selectividad de metacrilato de metilo del 95,4% y actividad de formación de metacrilato de metilo de 6,601 mol/h/kg-cat.

Además, cuando se analizaron las concentraciones de iones Ni, Au y Si en la solución de reacción mediante ICP-MS a 200 y 500 horas después del inicio de la reacción, Ni y Au fueron de 0,1 ppm o menos en ambos momentos y Si fue de 1 ppm o menos en ambos momentos. Cuando se extrajo el catalizador después de reaccionar durante 500 horas y se investigó con un microscopio electrónico de barrido (SEM), casi no se observó ningún agrietamiento o astillado de las partículas de catalizador. Además, el diámetro promedio de partículas en número de las nanopartículas compuestas, tal como se determina con un microscopio electrónico de transmisión (TEM) fue de 3,0 nm, demostrando de esta manera que casi no hubo ningún cambio antes y después de la reacción.

## [Ejemplo 29] (no según la presente invención)

Se añadió ácido sulfúrico a 10 kg de solución de silicato de sodio no. 3 ( $\text{SiO}_2$ : de 28 a 30% en peso,  $\text{Na}_2\text{O}$ : de 9 a 10% en peso) para ajustar el pH a 9 seguido por la adición de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  para ajustar el pH a 2. Por otra parte, se añadió a continuación aluminato de sodio para ajustar el pH de 5 a 5,5 después de lo cual una parte del mismo se deshidrató para obtener un hidrogel que contiene aproximadamente el 10% en peso de sílice-alúmina. Después del secado por pulverización con un secador por pulverización a  $130^\circ\text{C}$ , el hidrogel se lavó hasta que el contenido de  $\text{Na}_2\text{O}$  fue de 0,02% en peso y el contenido de  $\text{SO}_4$  fue de 0,5% en peso o menos. A continuación, ésta se mezcló con 300 g de  $\text{MgO}$  en forma de una suspensión, se calentó durante 3 horas a  $80^\circ\text{C}$ , se filtró y se lavó seguido de secado durante 6 horas a  $110^\circ\text{C}$ , se calentó durante 3 horas a  $700^\circ\text{C}$ , manteniendo a esa temperatura durante 3

horas y, a continuación, se enfrió gradualmente. El soporte resultante contenía el 79,1% molar, el 14,7% molar y el 6,3% molar de silicio, aluminio y magnesio, respectivamente, basado en la cantidad molar total de silicio, aluminio y magnesio. El área superficial específica determinada según el método de adsorción de nitrógeno fue de 223 m<sup>2</sup>/g. El diámetro promedio de partículas del soporte fue de 60 µm sobre la base de los resultados obtenidos con un analizador de tamaño de partículas de difracción láser. Por la observación con un microscopio electrónico de barrido (SEM), se encontró que el soporte era casi esférico.

A continuación, se preparó un catalizador de la misma manera que en el punto (2) del ejemplo 25 con la excepción de utilizar el soporte anterior y con una cantidad de nitrato de níquel hexahidrato de 47,56 g y con una cantidad de solución acuosa de ácido cloroáurico 1,3 mol/L de 13 mL.

Las cantidades cargadas de níquel y oro del catalizador resultante fueron de 3,02% en peso y 0,95% en peso, respectivamente. Además, la proporción atómica de Ni/(Ni + Au) fue de 0,914, y la proporción atómica de Ni/Al fue de 0,202, mientras que la proporción atómica de Ni/Mg fue de 0,471.

Sobre la base de los resultados de difracción de rayos X en polvo (XRD), estaba presente un pico amplio correspondiente a los cristales de oro. El tamaño promedio de los cristales tal como se calcula según la fórmula de Scherrer fue de 3 nm. Por otra parte, no se observó un patrón de difracción procedente del níquel, confirmando así que el níquel estaba presente en un estado amorfo.

Se presume que el estado químico del níquel es níquel divalente de alto espín sobre la base de los resultados de fluorescencia de rayos X de alta resolución (HRXRF), y se determinó que tiene un estado químico diferente al del óxido de níquel, que es un solo compuesto, sobre la base de la diferencias en los espectros K $\alpha$  de Ni. La anchura total a la mitad del máximo (FWHM) del espectro K $\alpha$  de Ni del catalizador tal como se obtiene a partir del espectro medido fue de 3,490 y el desplazamiento químico ( $\Delta E$ ) fue de 0,336. La anchura total a la mitad del máximo (FWHM) del espectro K $\alpha$  de Ni de óxido de níquel medida como una sustancia estándar fue de 3,249 y el desplazamiento químico ( $\Delta E$ ) fue de 0,344.

Además, la observación de la forma de las especies activas del catalizador con un microscopio electrónico de transmisión (TEM/STEM) confirmó que se cargaron sobre el soporte nanopartículas que tienen una distribución de diámetro máximo de partículas de 2 a 3 nm (diámetro de partículas promedio en número: 2,9 nm). Se llevó a cabo un análisis elemental (20 puntos) en cada nanopartícula observada por un detector de rayos X de dispersión de energía auxiliar (EDX), y se confirmó que níquel y oro estaban contenidos todas las partículas. La proporción atómica de níquel con respecto a oro de estas partículas compuestas (valor promedio) fue de 1,12.

Además, como resultado de la investigación de los cambios en el estado de excitación de los electrones de este catalizador por espectroscopia de ultravioleta-visible (UV-Vis), no se observaron picos de absorción de plasmones superficiales procedentes de las nanopartículas de oro (aproximadamente a 530 nm).

Se llevó a cabo una reacción de la misma manera que en el punto (3) del ejemplo 17 con la excepción de la utilización de este catalizador y con una cantidad de catalizador de 240 g. Como resultado, la tasa de conversión de metacroleína después de reaccionar durante 200 horas fue del 66,2%, la selectividad de metacrilato de metilo fue del 95,8%, y la actividad de formación de metacrilato de metilo por unidad de peso del catalizador fue de 6,899 mol/h/kg-cat. La reactividad después de 500 horas no cambió significativamente, produciendo una tasa de conversión de metacroleína del 66,1%, la selectividad de metacrilato de metilo del 95,9% y actividad de formación de metacrilato de metilo de 6,896 mol/h/kg-cat.

Además, cuando se analizaron las concentraciones de iones Ni, Au y Si en la solución de reacción mediante ICP-MS a 200 y 500 horas después del inicio de la reacción, Ni y Au fueron de 0,1 ppm o menos en ambos momentos y Si fue de 1 ppm o menos en ambos momentos. Cuando se extrajo el catalizador después de reaccionar durante 500 horas y se investigó con un microscopio electrónico de barrido (SEM), casi no se observó ningún agrietamiento o astillado de las partículas de catalizador. Además, el diámetro promedio de partículas en número de las nanopartículas compuestas, tal como se determina con un microscopio electrónico de transmisión (TEM) fue de 3,0 nm, demostrando de esta manera que casi no hubo ningún cambio antes y después de la reacción.

[Ejemplo 30]

Se obtuvo un soporte que tiene una superficie específica de 167 m<sup>2</sup>/g de la misma manera que en el punto (1) del ejemplo 25 con la excepción de la adición de nitrato de aluminio e hidróxido de magnesio a un sol de sílice de tal manera que las cantidades de aluminio y magnesio contenidos en el soporte eran de 10,2% molar y 7,2% molar, respectivamente, basado en la cantidad molar total de silicio, aluminio y magnesio, y con una temperatura de horneado 600°C.

A continuación, se preparó un catalizador de la misma manera que en el punto (2) del ejemplo 25 con la excepción de utilizar el soporte anterior, con una cantidad de nitrato de níquel hexahidrato de 112,97 g y con una cantidad de solución acuosa de ácido cloroáurico 1,3 mol/L de 38 mL.

Las cantidades cargadas de níquel y oro del catalizador resultante fueron de 7,50% en peso y 3,10% en peso, respectivamente. Además, la proporción atómica de Ni/(Ni + Au) fue de 0,89, y la proporción atómica de Ni/Al fue de 0,724, mientras que la proporción atómica de Ni/Mg fue de 1,0.

Sobre la base de los resultados de difracción de rayos X en polvo (XRD), estaba presente un pico amplio correspondiente a los cristales de oro. El tamaño promedio de los cristales tal como se calcula según la fórmula de Scherrer fue de 5 nm. Por otra parte, no se observó un patrón de difracción procedente del níquel, confirmando así que el níquel estaba presente en un estado amorfo.

Se presume que el estado químico del níquel es níquel divalente de alto espín sobre la base de los resultados de fluorescencia de rayos X de alta resolución (HRXRF), y se determinó que tiene un estado químico diferente al del óxido de níquel, que es un solo compuesto, sobre la base de la diferencias en los espectros K $\alpha$  de Ni. La anchura total a la mitad del máximo (FWHM) del espectro K $\alpha$  de Ni del catalizador tal como se obtiene a partir del espectro medido fue de 3,487 y el desplazamiento químico ( $\Delta E$ ) fue de 0,333. La anchura total a la mitad del máximo (FWHM) del espectro K $\alpha$  de Ni de óxido de níquel medida como una sustancia estándar fue de 3,249 y el desplazamiento químico ( $\Delta E$ ) fue de 0,344.

Además, la observación de la forma de las especies activas del catalizador con un microscopio electrónico de transmisión (TEM/STEM) confirmó que se cargaron sobre el soporte nanopartículas que tienen una distribución de diámetro máximo de partículas de 4 a 5 nm (diámetro de partículas promedio en número: 4,2 nm). Se llevó a cabo un análisis elemental (20 puntos) en cada nanopartícula observada por un detector de rayos X de dispersión de energía auxiliar (EDX), y se confirmó que níquel y oro estaban contenidos todas las partículas. La proporción atómica de níquel con respecto a oro de estas partículas compuestas (valor promedio) fue de 0,71.

Además, como resultado de la investigación de los cambios en el estado de excitación de los electrones de este catalizador por espectroscopia de ultravioleta-visible (UV-Vis), no se observaron picos de absorción de plasmones superficiales procedentes de las nanopartículas de oro (aproximadamente a 530 nm).

Se llevó a cabo una reacción de la misma manera que en el punto (3) del ejemplo 17 con la excepción de la utilización de este catalizador y con una cantidad de catalizador de 100 g. Como resultado, la tasa de conversión de metacroleína después de reaccionar durante 200 horas fue del 63,4%, la selectividad de metacrilato de metilo fue del 95,2%, y la actividad de formación de metacrilato de metilo por unidad de peso del catalizador fue de 15,759 mol/h/kg-cat. La reactividad después de 500 horas no cambió significativamente, produciendo una tasa de conversión de metacroleína del 63,2%, la selectividad de metacrilato de metilo del 94,9% y actividad de formación de metacrilato de metilo de 15,66 mol/h/kg-cat.

Además, cuando se analizaron las concentraciones de iones Ni, Au y Si en la solución de reacción mediante ICP-MS a 200 y 500 horas después del inicio de la reacción, Ni y Au fueron de 0,1 ppm o menos en ambos momentos y Si fue de 1 ppm o menos en ambos momentos. Cuando se extrajo el catalizador después de reaccionar durante 500 horas y se investigó con un microscopio electrónico de barrido (SEM), casi no se observó ningún agrietamiento o astillado de las partículas de catalizador. Además, el diámetro promedio de partículas en número de las nanopartículas compuestas, tal como se determina con un microscopio electrónico de transmisión (TEM) fue de 4,2 nm, demostrando de esta manera que casi no hubo ningún cambio antes y después de la reacción.

#### [Ejemplo 31]

Se obtuvo un soporte que tiene una superficie específica de 134 m<sup>2</sup>/g de la misma manera que en el punto (1) del ejemplo 25 con la excepción de la adición de nitrato de aluminio e hidróxido de magnesio a un sol de sílice de tal manera que las cantidades de aluminio y magnesio contenidos en el soporte eran de 15,1% molar y 37,5% molar, respectivamente, basado en la cantidad molar total de silicio, aluminio y magnesio, y con una temperatura de horneado 650°C.

A continuación, se preparó un catalizador de la misma manera que en el punto (2) del ejemplo 25 con la excepción de utilizar el soporte anterior, con una cantidad de nitrato de níquel hexahidrato de 46,0 g y con una cantidad de solución acuosa de ácido cloroáurico 1,3 mol/L de 38 mL.

Las cantidades cargadas de níquel y oro del catalizador resultante fueron de 3,0% en peso y 2,99% en peso, respectivamente. Además, la proporción atómica de Ni/(Ni + Au) fue de 0,771, y la proporción atómica de Ni/Al fue de 0,174, mientras que la proporción atómica de Ni/Mg fue de 0,07.

Sobre la base de los resultados de difracción de rayos X en polvo (XRD), estaba presente un pico amplio correspondiente a los cristales de oro. El tamaño promedio de los cristales tal como se calcula según la fórmula de Scherrer fue de 5 nm. Por otra parte, no se observó un patrón de difracción procedente del níquel, confirmando así que el níquel estaba presente en un estado amorfo.

Se presume que el estado químico del níquel es níquel divalente de alto espín sobre la base de los resultados de fluorescencia de rayos X de alta resolución (HRXRF), y se determinó que tiene un estado químico diferente al del óxido de níquel, que es un solo compuesto, sobre la base de la diferencias en los espectros K $\alpha$  de Ni. La anchura total a la mitad del máximo (FWHM) del espectro K $\alpha$  de Ni del catalizador tal como se obtiene a partir del espectro medido fue de 3,478 y el desplazamiento químico ( $\Delta E$ ) fue de 0,334. La anchura total a la mitad del máximo (FWHM) del espectro K $\alpha$  de Ni de óxido de níquel medida como una sustancia estándar fue de 3,249 y el desplazamiento químico ( $\Delta E$ ) fue de 0,344.

Además, la observación de la forma de las especies activas del catalizador con un microscopio electrónico de transmisión (TEM/STEM) confirmó que se cargaron sobre el soporte nanopartículas que tienen una distribución de diámetro máximo de partículas de 4 a 6 nm (diámetro de partículas promedio en número: 5,2 nm). Se llevó a cabo un análisis elemental (20 puntos) en cada nanopartícula observada por un detector de rayos X de dispersión de energía auxiliar (EDX), y se confirmó que níquel y oro estaban contenidos todas las partículas. La proporción atómica de níquel con respecto a oro de estas partículas compuestas (valor promedio) fue de 0,65.

Además, como resultado de la investigación de los cambios en el estado de excitación de los electrones de este catalizador por espectroscopia de ultravioleta-visible (UV-Vis), no se observaron picos de absorción de plasmones superficiales procedentes de las nanopartículas de oro (aproximadamente a 530 nm).

Se llevó a cabo una reacción de la misma manera que en el punto (3) del ejemplo 17 con la excepción de la utilización de este catalizador y con una cantidad de catalizador de 100 g. Como resultado, la tasa de conversión de metacroleína después de reaccionar durante 200 horas fue del 61,3%, la selectividad de metacrilato de metilo fue del 95,4%, y la actividad de formación de metacrilato de metilo por unidad de peso del catalizador fue de 15,269 mol/h/kg-cat. La reactividad después de 500 horas no cambió significativamente, produciendo una tasa de conversión de metacroleína del 61,2%, la selectividad de metacrilato de metilo del 95,6% y actividad de formación de metacrilato de metilo de 15,276 mol/h/kg-cat.

Además, cuando se analizaron las concentraciones de iones Ni, Au y Si en la solución de reacción mediante ICP-MS a 200 y 500 horas después del inicio de la reacción, Ni y Au fueron de 0,1 ppm o menos en ambos momentos y Si fue de 1 ppm o menos en ambos momentos. Cuando se extrajo el catalizador después de reaccionar durante 500 horas y se investigó con un microscopio electrónico de barrido (SEM), casi no se observó ningún agrietamiento o astillado de las partículas de catalizador. Además, el diámetro promedio de partículas en número de las nanopartículas compuestas, tal como se determina con un microscopio electrónico de transmisión (TEM) fue de 5,1 nm, demostrando de esta manera que casi no hubo ningún cambio antes y después de la reacción.

[Ejemplo 32]

Se obtuvo un soporte que tiene una superficie específica de 144 m<sup>2</sup>/g de la misma manera que en el punto (1) del ejemplo 25, con la excepción de la adición de nitrato de aluminio e hidróxido de magnesio a un sol de sílice de tal manera que las cantidades de aluminio y magnesio contenidos en el soporte eran de 5,6% molar y 4,4% molar, respectivamente, basado en la cantidad molar total de silicio, aluminio y magnesio.

A continuación, se preparó un catalizador de la misma manera que en el punto (2) del ejemplo 25 con la excepción de utilizar el soporte anterior, con una cantidad de nitrato de níquel hexahidrato de 5,94 g y con una cantidad de solución acuosa de ácido cloroáurico 1,3 mol/L de 12 mL.

Las cantidades cargadas de níquel y oro del catalizador resultante fueron de 0,30% en peso y 0,90% en peso, respectivamente. Además, la proporción atómica de Ni/(Ni + Au) fue de 0,528, y la proporción atómica de Ni/Al fue de 0,053, mientras que la proporción atómica de Ni/Mg fue de 0,069.

Sobre la base de los resultados de difracción de rayos X en polvo (XRD), estaba presente un pico amplio correspondiente a los cristales de oro. El tamaño promedio de los cristales tal como se calcula según la fórmula de Scherrer fue de 3 nm. Por otra parte, no se observó un patrón de difracción procedente del níquel, confirmando así que el níquel estaba presente en un estado amorfo.

Se presume que el estado químico del níquel es níquel divalente de alto espín sobre la base de los resultados de fluorescencia de rayos X de alta resolución (HRXRF), y se determinó que tiene un estado químico diferente al del óxido de níquel, que es un solo compuesto, sobre la base de la diferencias en los espectros K $\alpha$  de Ni. La anchura total a la mitad del máximo (FWHM) del espectro K $\alpha$  de Ni del catalizador tal como se obtiene a partir del espectro medido fue de 3,411 y el desplazamiento químico ( $\Delta E$ ) fue de 0,331. La anchura total a la mitad del máximo (FWHM) del espectro K $\alpha$  de Ni de óxido de níquel medida como una sustancia estándar fue de 3,249 y el desplazamiento químico ( $\Delta E$ ) fue de 0,344.

Además, la observación de la forma de las especies activas del catalizador con un microscopio electrónico de transmisión (TEM/STEM) confirmó que se cargaron sobre el soporte nanopartículas que tienen una distribución de diámetro de partículas máxima de 2 a 3 nm (diámetro de partículas promedio en número: 2,8 nm). Se llevó a cabo

un análisis elemental (20 puntos) en cada nanopartícula observada por un detector de rayos X de dispersión de energía auxiliar (EDX), y se confirmó que níquel y oro estaban contenidos todas las partículas. La proporción atómica de níquel con respecto a oro de estas partículas compuestas (valor promedio) fue de 1,15.

- 5 Además, como resultado de la investigación de los cambios en el estado de excitación de los electrones de este catalizador por espectroscopia de ultravioleta-visible (UV-Vis), no se observaron picos de absorción de plasmones superficiales procedentes de las nanopartículas de oro (aproximadamente a 530 nm).

- 10 Se llevó a cabo una reacción de la misma manera que en el punto (3) del ejemplo 17 con la excepción de la utilización de este catalizador y con una cantidad de catalizador de 240 g. Como resultado, la tasa de conversión de metacroleína después de reaccionar durante 200 horas fue del 62,1%, la selectividad de metacrilato de metilo fue del 95,2%, y la actividad de formación de metacrilato de metilo por unidad de peso del catalizador fue de 6,432 mol/h/kg-cat. La reactividad después de 500 horas no cambió significativamente, produciendo una tasa de conversión de metacroleína del 62,3%, la selectividad de metacrilato de metilo del 95,1% y actividad de formación de metacrilato de metilo de 6,445 mol/h/kg-cat.

- 20 Además, cuando se analizaron las concentraciones de iones Ni, Au y Si en la solución de reacción mediante ICP-MS a 200 y 500 horas después del inicio de la reacción, Ni y Au fueron de 0,1 ppm o menos en ambos momentos y Si fue de 1 ppm o menos en ambos momentos. Cuando se extrajo el catalizador después de reaccionar durante 500 horas y se investigó con un microscopio electrónico de barrido (SEM), casi no se observó ningún agrietamiento o astillado de las partículas de catalizador. Además, el diámetro promedio de partículas en número de las nanopartículas compuestas, tal como se determina con un microscopio electrónico de transmisión (TEM) fue de 3,0 nm, demostrando de esta manera que casi no hubo ningún cambio antes y después de la reacción.

- 25 La tabla 5 muestra las propiedades físicas de los catalizadores para la preparación de ésteres de ácidos carboxílicos de los ejemplos 25 a 32.

Tabla 5

No.	Catalizador	Composición elemental del soporte (% molar)			Cantidades cargadas de Ni y Au (% en peso)		Proporciones de elementos constitutivos del catalizador (proporciones atómicas)		
		Si	Al	Mg	Ni	Au	Ni/(Ni+Au)	Ni/Al	Ni/Mg
Ejemplo 25	NiOAu/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO	83,3	8,3	8,3	1,52	1,49	0,774	0,179	0,179
Ejemplo 26	NiOAu/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO	82,0	13,6	4,3	0,20	1,48	0,312	0,014	0,046
Ejemplo 27*	NiOAu/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO	72,0	22,3	5,6	5,00	1,49	0,918	0,217	0,858
Ejemplo 28	NiOAu/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO	46,2	36,6	17,2	1,00	0,90	0,789	0,025	0,053
Ejemplo 29	NiOAu/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO	79,1	14,7	6,3	3,02	0,95	0,914	0,202	0,471
Ejemplo 30	NiOAu/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO	82,6	10,2	7,2	7,50	3,10	0,890	0,724	1,030
Ejemplo 31	NiOAu/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO	47,4	15,1	37,5	3,00	2,99	0,771	0,174	0,070
Ejemplo 32	NiOAu/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO	90,0	5,6	4,4	0,30	0,90	0,528	0,053	0,069

\* no según la presente invención

- 30 [Ejemplo 33]

- 35 Se llevó a cabo una reacción de formación de acrilato de etilo utilizando el mismo procedimiento y condiciones de reacción que en el punto (3) del ejemplo 17 con la excepción de la utilización del catalizador preparado en el ejemplo 25 (NiOAu/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO), haciendo reaccionar acroleína en lugar de metalocroleína y haciendo reaccionar etanol en lugar de metanol.

- 40 Como resultado, la tasa de conversión de acroleína después de reaccionar durante 200 horas fue del 75,4%, la selectividad de acrilato de etilo fue del 97,3%, y la actividad de formación de acrilato de etilo por unidad de peso del catalizador fue de 9,577 mol/h/kg-cat. La reactividad después de haber transcurrido 500 horas no cambió significativamente, produciendo una tasa de conversión de acroleína del 75,2%, selectividad de acrilato de etilo del 97,4% y actividad de formación de acrilato de etilo de 9,562 mol/h/kg-cat.

Además, cuando se analizaron las concentraciones de iones Ni, Au y Si en la solución de reacción mediante ICP-MS a 200 y 500 horas después del inicio de la reacción, Ni y Au fueron de 0,1 ppm o menos en ambos momentos y Si fue de 1 ppm o menos en ambos momentos. Cuando se extrajo el catalizador después de reaccionar durante 500 horas y se investigó con un microscopio electrónico de barrido (SEM), casi no se observó ningún agrietamiento o astillado de las partículas de catalizador. Además, el diámetro promedio de partículas en número de las nanopartículas compuestas, tal como se determina con un microscopio electrónico de transmisión (TEM) fue de 3,1 nm, demostrando de esta manera que casi no hubo ningún cambio antes y después de la reacción.

#### [Ejemplo 34]

Se llevó a cabo una reacción de formación de glicolato de metilo utilizando el mismo procedimiento y condiciones de reacción que en el punto (3) del ejemplo 17 con la excepción de la utilización del catalizador preparado en el ejemplo 25 (NiOAu/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO), haciendo reaccionar etilenglicol en lugar de metalocreína.

Como resultado, la tasa de conversión de etilenglicol después de reaccionar durante 200 horas fue del 52,4%, la selectividad de glicolato de metilo fue del 92,4%, y la actividad de formación de glicolato de metilo por unidad de peso del catalizador fue de 6,321 mol/h/kg-cat. La reactividad después de haber transcurrido 500 horas no cambió significativamente, produciendo una tasa de conversión de etilenglicol del 52,6%, selectividad de glicolato de metilo del 92,3% y actividad de formación de glicolato de metilo de 6,33 mol/h/kg-cat.

Además, cuando se analizaron las concentraciones de iones Ni, Au y Si en la solución de reacción mediante ICP-MS a 200 y 500 horas después del inicio de la reacción, Ni y Au fueron de 0,1 ppm o menos en ambos momentos y Si fue de 1 ppm o menos en ambos momentos. Cuando se extrajo el catalizador después de reaccionar durante 500 horas y se investigó con un microscopio electrónico de barrido (SEM), casi no se observó ningún agrietamiento o astillado de las partículas de catalizador. Además, el diámetro promedio de partículas en número de las nanopartículas compuestas, tal como se determina con un microscopio electrónico de transmisión (TEM) fue de 3,2 nm, demostrando de esta manera que casi no hubo ningún cambio antes y después de la reacción.

#### [Ejemplo 35]

Se obtuvo un catalizador cargado con 1,45% en peso de níquel y 1,44% en peso de oro (NiOAu/SiO<sub>2</sub>/K) mediante la preparación de un catalizador de la misma manera que en el punto (2) del ejemplo 17 con la excepción de la utilización de un soporte en el que se impregnó un 4% en peso de potasio en sílice comercialmente disponible (CARiACT Q-10, Fuji Silysia Chemical, Ltd.) y horneado a 600°C. La proporción atómica de Ni/(Ni + Au) del catalizador resultante fue de 0,772. Basado en los resultados de difracción de rayos X en polvo (XRD) de este catalizador, no se observó un patrón de difracción que corresponde al níquel, confirmando así que el níquel está presente en un estado amorfo. Por otra parte, estaba presente un pico que corresponde a los cristales de oro, y el diámetro promedio de los cristales tal como se calcula según la fórmula de Scherrer fue aproximadamente de 3 nm.

Se presume que el estado químico del níquel es níquel divalente de alto espín sobre la base de los resultados de fluorescencia de rayos X de alta resolución (HRXRF), y el espectro K $\alpha$  de Ni casi coincide con el del óxido de níquel, que es un solo compuesto. La anchura total a la mitad del máximo (FWHM) del espectro K $\alpha$  de Ni del catalizador tal como se obtiene a partir del espectro medido fue de 0,325 y el desplazamiento químico ( $\Delta E$ ) fue de 0,331. La anchura total a la mitad del máximo (FWHM) del espectro K $\alpha$  de Ni de óxido de níquel medido como una sustancia estándar fue de 0,324 y el desplazamiento químico ( $\Delta E$ ) fue de 0,344.

Además, la observación de la forma de las especies activas del catalizador con un microscopio electrónico de transmisión (TEM/STEM) confirmó que se cargaron sobre el soporte nanopartículas que tienen una distribución de diámetro máximo de partículas de 2 a 3 nm (diámetro de partículas promedio en número: 3,2 nm). Se llevó a cabo un análisis elemental (20 puntos) en cada nanopartícula observada por un detector de rayos X de dispersión de energía auxiliar (EDX), y se confirmó que níquel y oro estaban contenidos todas las partículas. La proporción atómica de níquel con respecto a oro de estas partículas compuestas (valor promedio) fue de 0,86.

Además, como resultado de la investigación de los cambios en el estado de excitación de los electrones de este catalizador por espectroscopia de ultravioleta-visible (UV-Vis), no se observaron picos de absorción de plasmones superficiales procedentes de las nanopartículas de oro (aproximadamente a 530 nm).

Se llevó a cabo una reacción de la misma manera que en el punto (3) del ejemplo 17 utilizando este catalizador. Como resultado, la tasa de conversión de metacroleína después de reaccionar durante 200 horas fue del 45,2%, la selectividad de metacrilato de metilo fue del 92,5%, y la actividad de formación de metacrilato de metilo por unidad de peso del catalizador fue de 5,458 moles/h/kg-cat. La reactividad después de haber transcurrido 500 horas mostró una disminución en actividad y selectividad de la reacción, produciendo una tasa de conversión de metacroleína del 40,4%, selectividad de metacrilato de metilo del 91,4% y actividad de formación de metacrilato de metilo de 4,821 mol/h/kg-cat.

Además, cuando se analizaron las concentraciones de iones Ni, Au y Si en la solución de reacción mediante ICP-MS

a 200 y 500 horas después del inicio de la reacción, las concentraciones de Ni fueron de 5 ppm y 3 ppm, las de Au fueron de 1 ppm y 0,6 ppm, y las de Si fueron de 10 ppm y 7 ppm, lo que demuestra la exfoliación y elución de Ni, Au y Si. Cuando se extrajo el catalizador después de reaccionar durante 500 horas y se investigó con un microscopio electrónico de barrido (SEM), se observó agrietamiento y astillado en una parte del catalizador.

Además, el diámetro promedio de partículas en número de las nanopartículas compuestas, tal como se determina con un microscopio electrónico de transmisión (TEM) fue de 4,6 nm, observando de esta manera la sinterización de las nanopartículas compuestas.

#### [Ejemplo 36]

Se obtuvo un catalizador cargado con 1,49% en peso de níquel y 1,51% en peso de oro ( $\text{NiO Au}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ ) mediante la preparación de un catalizador de la misma manera que en el punto (2) del ejemplo 17 con la excepción de la utilización de  $\gamma$ -alúmina comercialmente disponible (Neobead, Mizusawa Industrial Chemicals, Ltd.). La proporción atómica de Ni/(Ni + Au) del catalizador resultante fue de 0,768. Basado en los resultados de difracción de rayos X en polvo (XRD) de este catalizador, no se observó un patrón de difracción que corresponde al níquel, confirmando así que el níquel está presente en un estado amorfo. Por otra parte, estaba presente un pico que corresponde a los cristales de oro, y el diámetro promedio de los cristales tal como se calcula según la fórmula de Scherrer fue aproximadamente de 3 nm.

Se presume que el estado químico del níquel es níquel divalente de alto espín sobre la base de los resultados de fluorescencia de rayos X de alta resolución (HRXRF), y se determinó que tenía un estado químico diferente al del óxido de níquel, que es un solo compuesto, sobre la base de las diferencias en los espectros  $K\alpha$  de Ni. La anchura total a la mitad del máximo (FWHM) del espectro  $K\alpha$  de Ni del catalizador tal como se obtiene a partir del espectro medido fue de 0,350 y el desplazamiento químico ( $\Delta E$ ) fue de 0,334. La anchura total a la mitad del máximo (FWHM) del espectro  $K\alpha$  de Ni de óxido de níquel medido como una sustancia estándar fue de 3,249 y el desplazamiento químico ( $\Delta E$ ) fue de 0,344.

Además, la observación de la forma de las especies activas del catalizador con un microscopio electrónico de transmisión (TEM/STEM) confirmó que se cargaron sobre el soporte nanopartículas que tienen una distribución de diámetro máximo de partículas de 2 a 3 nm (diámetro de partículas promedio en número: 3,1 nm). Se llevó a cabo un análisis elemental (20 puntos) en cada nanopartícula observada por un detector de rayos X de dispersión de energía auxiliar (EDX), y se confirmó que níquel y oro estaban contenidos todas las partículas. La proporción atómica de níquel con respecto a oro de estas partículas compuestas (valor promedio) fue de 0,89.

Además, como resultado de la investigación de los cambios en el estado de excitación de los electrones de este catalizador por espectroscopia de ultravioleta-visible (UV-Vis), no se observaron picos de absorción de plasmones superficiales procedentes de las nanopartículas de oro (aproximadamente a 530 nm).

Se llevó a cabo una reacción de la misma manera que en el punto (3) del ejemplo 17 utilizando este catalizador. Como resultado, la tasa de conversión de metacroleína después de reaccionar durante 200 horas fue del 47,2%, la selectividad de metacrilato de metilo fue del 92,8%, y la actividad de formación de metacrilato de metilo por unidad de peso del catalizador fue de 5,718 moles/h/kg-cat. La reactividad después de haber transcurrido 500 horas mostró una disminución en actividad y selectividad de la reacción, produciendo una tasa de conversión de metacroleína del 41,4%, selectividad de metacrilato de metilo del 91,5% y actividad de formación de metacrilato de metilo de 4,945 mol/h/kg-cat.

Además, cuando se analizaron las concentraciones de iones Ni, Au y Si en la solución de reacción mediante ICP-MS a 200 y 500 horas después del inicio de la reacción, las concentraciones de Ni fueron de 3 ppm y 2 ppm, las de Au fueron de 0,9 ppm y 0,7 ppm, y las de Al fueron de 10 ppm y 8 ppm, lo que demuestra la exfoliación y elución de Ni, Au y Al. Cuando se extrajo el catalizador después de reaccionar durante 500 horas y se investigó con un microscopio electrónico de barrido (SEM), se observó agrietamiento y astillado en una parte del catalizador. Además, el diámetro promedio de partículas en número de las nanopartículas compuestas, tal como se determina con un microscopio electrónico de transmisión (TEM) fue de 4,2 nm, observando de esta manera la sinterización de las nanopartículas compuestas.

#### [Ejemplo 37]

Se obtuvo un catalizador cargado con 1,50% en peso de níquel y 1,52% en peso de oro ( $\text{NiO Au}/\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ ) mediante la preparación de un catalizador de la misma manera que en el punto (2) del ejemplo 17 con la excepción de la utilización como soporte de la sílice-óxido de titanio utilizada como soporte en el ejemplo 5. La proporción atómica de Ni/(Ni + Au) del catalizador resultante fue de 0,768. Basado en los resultados de difracción de rayos X en polvo (XRD) de este catalizador, no se observó un patrón de difracción que corresponde al níquel, confirmando así que el níquel está presente en un estado amorfo. Por otra parte, estaba presente un pico que corresponde a los cristales de oro, y el diámetro promedio de los cristales tal como se calcula según la fórmula de Scherrer fue aproximadamente de 3 nm.



Se presume que el estado químico del níquel es níquel divalente de alto espín sobre la base de los resultados de fluorescencia de rayos X de alta resolución (HRXRF), y el espectro K $\alpha$  de Ni casi coincide con el del óxido de níquel, que es un solo compuesto. La anchura total a la mitad del máximo (FWHM) del espectro K $\alpha$  de Ni del catalizador tal como se obtiene a partir del espectro medido fue de 3,252 y el desplazamiento químico ( $\Delta E$ ) fue de 0,330. La anchura total a la mitad del máximo (FWHM) del espectro K $\alpha$  de Ni de óxido de níquel medido como una sustancia estándar fue de 3,249 y el desplazamiento químico ( $\Delta E$ ) fue de 0,344.

Además, la observación de la forma de las especies activas del catalizador con un microscopio electrónico de transmisión (TEM/STEM) confirmó que se cargaron sobre el soporte nanopartículas que tienen una distribución de diámetro máximo de partículas de 2 a 3 nm (diámetro de partículas promedio en número: 3,2 nm). Se llevó a cabo un análisis elemental (20 puntos) en cada nanopartícula observada por un detector de rayos X de dispersión de energía auxiliar (EDX), y se confirmó que níquel y oro estaban contenidos todas las partículas. La proporción atómica de níquel con respecto a oro de estas partículas compuestas (valor promedio) fue de 0,81.

Además, como resultado de la investigación de los cambios en el estado de excitación de los electrones de este catalizador por espectroscopia de ultravioleta-visible (UV-Vis), no se observaron picos de absorción de plasmones superficiales procedentes de las nanopartículas de oro (aproximadamente a 530 nm).

Se llevó a cabo una reacción de la misma manera que en el punto (3) del ejemplo 17 utilizando este catalizador. Como resultado, la tasa de conversión de metacroleína después de reaccionar durante 200 horas fue del 55,3%, la selectividad de metacrilato de metilo fue del 92,8%, y la actividad de formación de metacrilato de metilo por unidad de peso del catalizador fue de 6,699 moles/h/kg-cat. La reactividad después de haber transcurrido 500 horas mostró una disminución en actividad y selectividad de la reacción, produciendo una tasa de conversión de metacroleína del 48,8%, selectividad de metacrilato de metilo del 92,1% y actividad de formación de metacrilato de metilo de 5,867 mol/h/kg-cat.

Además, cuando se analizaron las concentraciones de iones Ni, Au y Si en la solución de reacción mediante ICP-MS a 200 y 500 horas después del inicio de la reacción, las concentraciones de Ni fueron de 8,0 ppm y 3,0 ppm, las de Au fueron de 1,3 ppm y 0,9 ppm, y las de Si fueron de 8,0 ppm y 6,0 ppm, lo que demuestra la exfoliación y elución de Ni, Au y Si. Cuando se extrajo el catalizador después de reaccionar durante 500 horas y se investigó con un microscopio electrónico de barrido (SEM), se observó agrietamiento y astillado en una parte del catalizador. Además, el volumen de poros del catalizador tal como se determina según el método de adsorción de nitrógeno fue de 0,46 mL/g y el diámetro promedio de poros fue de 15 nm. El diámetro promedio de partículas en número de las nanopartículas compuestas, tal como se determina con un microscopio electrónico de transmisión (TEM) fue de 4,4 nm, demostrando de esta manera el aumento del diámetro de los poros del catalizador y la sinterización de las nanopartículas compuestas.

[Ejemplo comparativo 10]

Se obtuvo un catalizador cargado con 1,48% en masa de oro (Au/ SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO) mediante la preparación de un catalizador de la misma manera que en el punto (2) del ejemplo 17, con la excepción de la utilización del soporte de sílice-alúmina preparado en el punto (1) del ejemplo 17 como soporte y sin añadir nitrato de níquel hexahidratado. Sobre la base de los resultados de difracción de rayos X en polvo (XRD) de este catalizador, estaba presente un pico ancho que corresponde a los cristales de oro. El tamaño promedio de los cristales, calculado según la fórmula de Scherrer, fue aproximadamente de 3 nm. Cuando se observó la forma de las partículas de oro con un microscopio electrónico de transmisión (TEM), se confirmó que se cargaron en el soporte partículas de oro que tienen un diámetro promedio de partícula de 3,5 nm. Además, el área superficial específica del catalizador fue de 148 m<sup>2</sup>/g, el volumen de poros del catalizador, tal como se determinó mediante el método de adsorción de nitrógeno fue de 0,29 ml/g, y el diámetro promedio de los poros fue de 8 nm. Por otra parte, como resultado de la investigación de los cambios en el estado de excitación de electrones de este catalizador por espectroscopia de ultravioleta-visible (UV-Vis), se observó un pico de absorción de plasmón de superficie procedente de las nanopartículas de oro (aproximadamente a 530 nm).

Se llevó a cabo una reacción de la misma manera que en el punto (3) del ejemplo 17 utilizando este catalizador. Como resultado, la velocidad de conversión de metacroleína después de reaccionar durante 200 horas fue del 25,3%, la selectividad de metacrilato de metilo fue del 80,5%, y la actividad de formación de metacrilato de metilo por peso unitario de catalizador fue de 2,659 mol/h/kg-cat. La reactividad después de haber transcurrido 500 horas demostró una disminución en la actividad y la selectividad de reacción, obteniéndose una velocidad de conversión de metacroleína del 17,8%, selectividad de metacrilato de metilo selectividad del 78,3% y actividad de formación de metacrilato de metilo de 1,819 mol/h/kg-cat.

Además, cuando se analizaron las concentraciones de los iones Au y Si en la solución de reacción mediante ICP-MS a 200 y 500 horas después del inicio de la reacción, las concentraciones de Au fueron de 0,1 ppm o menos en ambos momentos y las concentraciones de Si eran de 1 ppm o menos en ambos momentos. Cuando se extrajo el catalizador después de reaccionar durante 500 horas y se investigó con un microscopio electrónico de barrido

(SEM), no se observó casi ningún agrietamiento o astillado de las partículas de catalizador. Además, el volumen de poros del catalizador, tal como se determinó según el método de adsorción de nitrógeno fue de 0,41 ml/g y el diámetro medio de poros fue de 13 nm. El diámetro de partículas promedio en número de las nanopartículas de oro tal como se determinó con un microscopio electrónico de transmisión (TEM) fue de 5,3 nm, y se observó el aumento del diámetro de los poros del catalizador y sinterización de las nanopartículas de oro.

[Ejemplo comparativo 11]

Se obtuvo un catalizador cargado con 1,48% en masa de oro (Au/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO) mediante la preparación de un catalizador de la misma manera que en el punto (2) del ejemplo 25, con la excepción de la utilización del soporte de sílice-alúmina-magnesia preparado en el punto (1) del ejemplo 25 como soporte y sin añadir nitrato de níquel hexahidratado. Sobre la base de los resultados de difracción de rayos X en polvo (XRD) de este catalizador, estaba presente un pico ancho que corresponde a los cristales de oro. El tamaño promedio de los cristales, calculado según la fórmula de Scherrer, fue aproximadamente de 3 nm. Cuando se observó la forma de las partículas de oro con un microscopio electrónico de transmisión (TEM), se confirmó que se cargaron en el soporte partículas de oro que tienen un diámetro promedio de las partículas de 3,4 nm. Además, el área superficial específica del catalizador fue de 152 m<sup>2</sup>/g, el volumen de poros del catalizador, tal como se determinó mediante el método de adsorción de nitrógeno fue de 0,25 ml/g, y el diámetro promedio de los poros fue de 5 nm. Por otra parte, como resultado de la investigación de los cambios en el estado de excitación de electrones de este catalizador por espectroscopia de ultravioleta-visible (UV-Vis), se observó un pico de absorción de plasmón de superficie procedente de las nanopartículas de oro (aproximadamente a 530 nm).

Se llevó a cabo una reacción de la misma manera que en el punto (3) del ejemplo 17 utilizando este catalizador. Como resultado, la velocidad de conversión de metacroleína después de reaccionar durante 200 horas fue del 29,3%, la selectividad de metacrilato de metilo fue del 82,3%, y la actividad de formación de metacrilato de metilo por peso unitario de catalizador fue de 3,148 mol/h/kg-cat. La reactividad después de haber transcurrido 500 horas demostró una disminución en la actividad y la selectividad de reacción, obteniéndose una velocidad de conversión de metacroleína del 23,5%, selectividad de metacrilato de metilo selectividad del 80,1% y actividad de formación de metacrilato de metilo de 2,457 mol/h/kg-cat.

Además, cuando se analizaron las concentraciones de los iones Au y Si en la solución de reacción mediante ICP-MS a 200 y 500 horas después del inicio de la reacción, las concentraciones de Au fueron de 0,1 ppm o menos en ambos momentos y las concentraciones de Si eran de 1 ppm o menos en ambos momentos. Cuando se extrajo el catalizador después de reaccionar durante 500 horas y se investigó con un microscopio electrónico de barrido (SEM), no se observó casi ningún agrietamiento o astillado de las partículas de catalizador. Además, el volumen de poros del catalizador, tal como se determinó según el método de adsorción de nitrógeno fue de 0,37 ml/g y el diámetro medio de poros era de 10 nm. El diámetro de partículas promedio en número de las nanopartículas de oro tal como se determinó con un microscopio electrónico de transmisión (TEM) fue de 5,4 nm, y se observó el aumento del diámetro de los poros del catalizador y sinterización de las nanopartículas de oro.

Sobre la base de los resultados descritos anteriormente, el catalizador para utilizar en la preparación de éster de ácido carboxílico, según la presente realización, produce de manera eficiente ésteres de ácidos carboxílicos con una alta selectividad a partir de un aldehído y alcohol o uno o más tipos de alcoholes, y demuestra resistencia mecánica y estabilidad química del soporte superiores sin la aparición de agrietamiento o astillado del catalizador incluso después que ha transcurrido un largo período de tiempo. Además, no hay casi ninguna ocurrencia de exfoliación o elución de níquel y componente X, que son componentes activos del catalizador, aumento del diámetro de los poros del catalizador o sinterización de las nanopartículas compuestas, permitiendo de este modo que el catalizador mantenga un alto nivel de reactividad, incluso después que ha transcurrido un largo período de tiempo.

Aplicabilidad industrial

La presente invención tiene el potencial para utilización industrial como catalizador utilizado para preparar éster de ácido carboxílico mediante la reacción de un aldehído y alcohol, o uno o más tipos de alcoholes, en presencia de oxígeno.

## REIVINDICACIONES

1. Catalizador para su utilización en la preparación de un éster de ácido carboxílico mediante la reacción de (a) un aldehído y un alcohol, o (b) uno o más tipos de alcoholes, en presencia de oxígeno, que comprende:
  - 5 níquel oxidado; y
  - X (en el que X representa oro) cargado en un soporte en el intervalo de una proporción atómica de Ni/(Ni + X) de 0,20 a 0,90.
2. Catalizador para su utilización en la preparación de un éster de ácido carboxílico, según la reivindicación 1, que
  - 10 comprende una nanopartícula compuesta formada por níquel oxidado y X (en el que X representa oro).
3. Catalizador para su utilización en la preparación de un éster de ácido carboxílico, según la reivindicación 2, en
  - 15 el que la nanopartícula compuesta es una partícula que tiene X en el núcleo de la misma y la superficie del núcleo está cubierta con el níquel oxidado.
4. Catalizador para su utilización en la preparación de un éster de ácido carboxílico, según la reivindicación 2 ó 3,
  - 20 en el que el níquel oxidado se carga adicionalmente de forma independiente sobre el soporte, además de la nanopartícula compuesta.
5. Catalizador para su utilización en la preparación de un éster de ácido carboxílico, según cualquiera de las
  - 25 reivindicaciones 1 a 4, en el que el níquel oxidado es un óxido de níquel y/o un óxido compuesto que contiene níquel.
6. Catalizador para su utilización en la preparación de un éster de ácido carboxílico, según cualquiera de las
  - 30 reivindicaciones 1 a 5, en el que el soporte es una composición a base de sílice que contiene aluminio que contiene sílice y alúmina, y la cantidad de aluminio se encuentra en el intervalo del 1 al 30% molar, basado en la cantidad molar total de silicio y aluminio.
7. Catalizador para su utilización en la preparación de un éster de ácido carboxílico, según la reivindicación 6, en
  - 35 el que el soporte además comprende, como mínimo, una especie de componente de metal de base seleccionado del grupo que comprende un metal alcalino, un metal alcalinotérreo y un metal de tierras raras.
8. Catalizador para su utilización en la preparación de un éster de ácido carboxílico, según la reivindicación 6 ó 7,
  - 40 en el que la proporción de la composición de níquel con respecto a alúmina es de 0,01 a 1,0 en términos de una proporción atómica de Ni/Al.
9. Catalizador para su utilización en la preparación de un éster de ácido carboxílico, según la reivindicación 7 u 8,
  - 45 en el que una proporción de la composición de níquel con respecto al componente de metal de base es de 0,01 a 1,2 en términos de una proporción atómica de Ni/(metal alcalino + metal alcalinotérreo + metal de tierras raras).
10. Catalizador para su utilización en la preparación de un éster de ácido carboxílico, según cualquiera de las
  - 50 reivindicaciones 1 a 9, en el que el soporte es una composición de sílice-alúmina-magnesia que contiene sílice, alúmina y magnesia, y comprende silicio del 42 al 90% molar, aluminio del 5,5 al 38% molar y magnesio del 4 al 38% molar, basado en una cantidad molar total de silicio, aluminio y magnesio.
11. Catalizador para su utilización en la preparación de un éster de ácido carboxílico, según la reivindicación 10, en
  - 55 el que la proporción de composición de níquel con respecto a la alúmina es de 0,01 a 1,0 en términos de la proporción atómica de Ni/Al, y la proporción de composición de níquel con respecto a magnesia es de 0,01 a 1,2 en términos de la proporción atómica de Ni/Mg.
12. Catalizador para su utilización en la preparación de un éster de ácido carboxílico, según cualquiera de las
  - 60 reivindicaciones 1 a 11, en el que el área de superficie específica es de 20 a 350 m<sup>2</sup>/g, la frecuencia máxima del diámetro de los poros es de 3 a 50 nm, el volumen de poros es de 0,1 a 1,0 ml/g, y el diámetro de las partículas es de 10 a 200 µm.
13. Procedimiento para preparar el catalizador, según la reivindicación 1, comprendiendo dicho procedimiento:
  - 65 una primera etapa de obtención de un precursor de catalizador mediante precipitación de níquel y un componente X (en el que X representa oro) sobre un soporte mediante la neutralización de una solución ácida de una sal de metal soluble que contiene níquel y X; y
  - una segunda etapa de oxidación del níquel mediante tratamiento térmico del precursor de catalizador obtenido.
14. Procedimiento para preparar un éster de ácido carboxílico que comprende una etapa de hacer reaccionar el
  - 70 catalizador para su utilización en la preparación de éster de ácido carboxílico, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, con (a) aldehído y alcohol, o (b) uno o más tipos de alcoholes, en presencia de oxígeno.

15. Procedimiento para preparar un éster de ácido carboxílico, según la reivindicación 14, en el que el aldehído es un compuesto seleccionado entre acroleína, metacroleína y una mezcla de los mismos.
- 5 16. Procedimiento para preparar un éster de ácido carboxílico, según la reivindicación 14, en el que el aldehído es un compuesto seleccionado entre acroleína, metacroleína y una mezcla de los mismos, y el alcohol es metanol.
17. Procedimiento para preparar un éster de ácido carboxílico, según la reivindicación 14, en el que un tipo de alcohol es etilenglicol, y otro tipo de alcohol es metanol.

FIG. 1

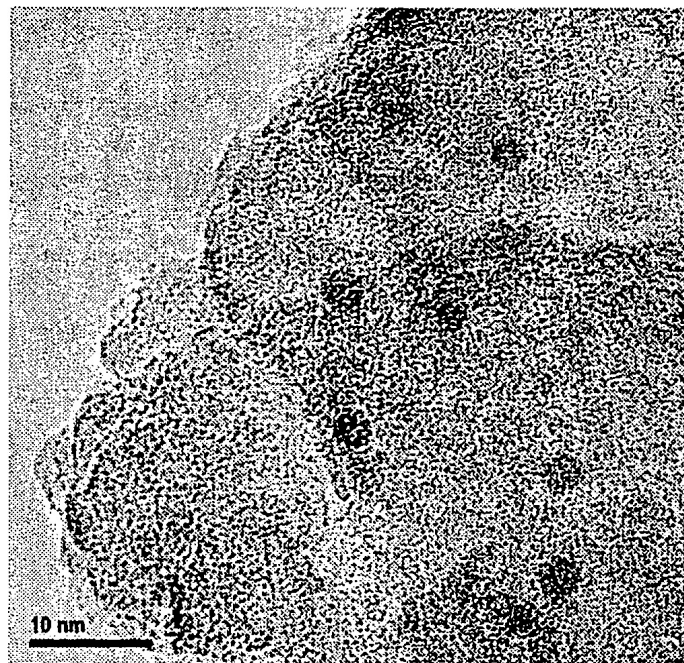


FIG. 2

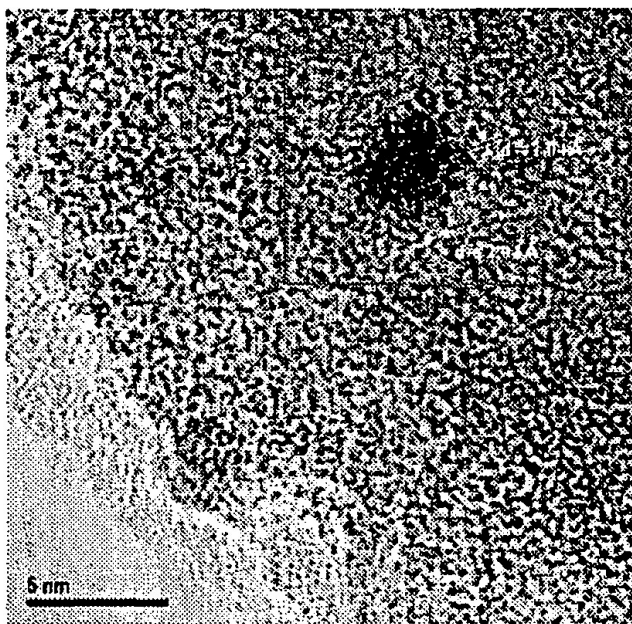


Imagen FFT

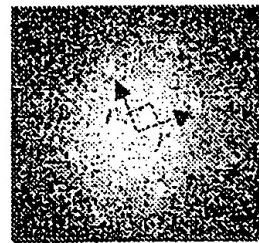
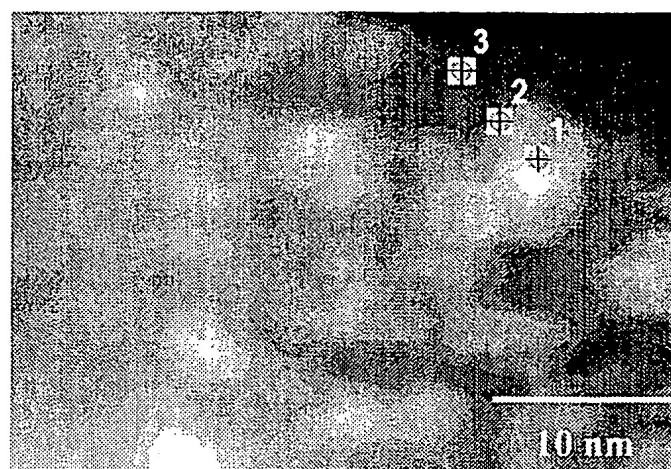


FIG. 3



PUNTO DE MEDICIÓN	PROPORCIÓN ATÓMICA DE Ni/Au
1	0,73
2	2,95
3	DETECCIÓN SOLO DE CANTIDADES TRAZA DE Ni

FIG. 4

(1)



(2)

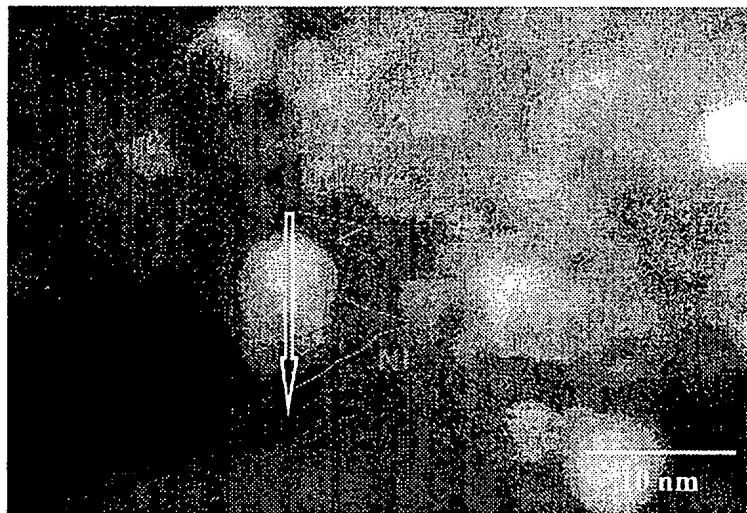




FIG. 5

