

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: **2 778 904**

51) Int. Cl.:

C01B 33/26	(2006.01) <i>B01J 23/78</i>	(2006.01)
B01J 23/60	(2006.01) <i>B01J 37/02</i>	(2006.01)
B01J 23/89	(2006.01) <i>B01J 35/00</i>	(2006.01)
C07C 51/25	(2006.01) <i>B01J 23/889</i>	(2006.01)
C07C 57/045	(2006.01) <i>B01J 37/18</i>	(2006.01)
C07C 67/39	(2006.01) <i>B01J 37/10</i>	(2006.01)
C07C 69/54	(2006.01)	
<i>B01J 37/03</i>	(2006.01)	
<i>B01J 21/08</i>	(2006.01)	
<i>B01J 21/12</i>	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.09.2010 PCT/JP2010/066084**
- 87) Fecha y número de publicación internacional: **22.03.2012 WO12035637**
- 96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.09.2010 E 10857271 (0)**
- 97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.02.2020 EP 2617679**

54) Título: **Material a base de sílice, proceso de fabricación para el mismo, material portador de metal noble y proceso de fabricación de ácido carboxílico usando el mismo como catalizador**

45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.08.2020

73) Titular/es:

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

72) Inventor/es:

**SUZUKI, KEN;
YAMAGUCHI, TATSUO y
IITSUKA, CHIHIRO**

74) Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 778 904 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

Material a base de sílice, proceso de fabricación para el mismo, material portador de metal noble y proceso de fabricación de ácido carboxílico usando el mismo como catalizador

5

Campo técnico

La presente invención se refiere a un material a base de sílice y a un proceso para producir el mismo, y a un material soportado de metal noble y a un proceso para producir ácidos carboxílicos usando el mismo como catalizador.

10

Técnica anterior

Los materiales a base de sílice se han utilizado para una variedad de usos como materiales con sus características aplicadas. Son ejemplos de usos una carga para cromatografía líquida, una base para cosméticos, un catalizador, un soporte de catalizador, un ajustador de flujo y un diluyente. Como uno de los medios para lograr propiedades físicas, tales como un área superficial específica alta, que cumplan con los requisitos para estos usos, un material a base de sílice puede modificarse para ser poroso, pero en este caso, la resistencia mecánica del material a base de sílice se reduce. Por otro lado, cuando un precursor de un material a base de sílice se calcina a una temperatura alta para aumentar la resistencia mecánica del material a base de sílice, su área superficial específica se reduce. De esta manera, es difícil obtener un material a base de sílice que satisfaga propiedades físicas conflictivas, es decir, alta resistencia mecánica y un área superficial específica alta, y todavía no se ha obtenido un material a base de sílice que cumpla estos dos requisitos.

15

20

25

30

El cuarzo, es decir, uno de los materiales a base de sílice, se sabe que es duro y tiene una alta resistencia mecánica. Aunque el cuarzo es generalmente superior en resistencia mecánica, sin embargo, tiene un área superficial específica pequeña (de 1 m²/g o menos) y, por ello, no puede usarse para un uso que requiera un área superficial específica alta. Aunque un material a base de sílice puede sintetizarse para lograr un área superficial específica alta para usarse como soporte catalítico en algunos casos, la resistencia mecánica se sacrifica en tales casos, y ningún material a base de sílice muestra un área superficial específica alta y alta resistencia mecánica en estos casos.

35

La bibliografía de patentes 1 describe, como un soporte de catalizador para uso en la producción de éster de ácido carboxílico, sílice-alúmina-magnesia que incluye de 5 a 40 % en peso de aluminio en términos de Al₂O₃, de 3 a 30 % en peso de magnesio en términos de MgO y de 50 a 92 % en peso de silicio en términos de SiO₂.

El documento EP 2177267 divulga un material a base de sílice que comprende:

40

- de 42 a 90 % en moles de Si;
- de 5,5 a 38 % en moles de Al;
- de 4 a 38 % en moles de magnesio; y
- 0,01 <Ni/Al (mol/mol) <1,0 y 0,01 <Ni/Mg (mol/mol) <1,0.

45

También divulga un material a base de sílice que comprende 1,52 % en peso de Ni, 1,49 % en peso de Au y un material que comprende 83,3 % en moles de Si, 8,3 % en moles de Al y 8,3 % en moles de Mg.

50

Además, divulga un proceso para producir el material a base de sílice mencionado anteriormente, comprendiendo el proceso las etapas de obtener una composición que incluye Si, Al, Mg, Ni y obtener un material sólido por calcinación (cocido durante 3 horas a 500 °C en aire) una sustancia secada de la composición.

55

El documento EP 2210664 divulga un material de partículas combinado soportado que comprende: una partícula combinada formada por un níquel oxidado y X (en el que X representa al menos uno de los elementos seleccionados del grupo que consiste en níquel, paladio, platino, rutenio, oro, plata y cobre); y un soporte sobre el cual está soportada la partícula combinada, en el que el material de partículas combinado soportado comprende una capa soportada en la que se localiza la partícula combinada. También divulga un proceso para producir dicho material de partículas combinado soportado.

60

Lista de citasBibliografía de patentes

65

Bibliografía de patentes 1: Publicación de patente no examinada japonesa n.º9-52044

Sumario de la invención

5 Problema técnico

El soporte de sílice-alúmina-magnesia descrito en la bibliografía de patentes 1 tiene características de alta resistencia mecánica y un área superficial específica alta, así como alta resistencia al agua en comparación con sílice y alta resistencia a los ácidos en comparación con alúmina. Sin embargo, cuando el soporte se usa como soporte de catalizador para usar en la producción de éster de ácido carboxílico, aunque se puede lograr una resistencia mecánica satisfactoria en condiciones generales de uso, puede surgir un problema de rotura o agrietamiento en una reacción en condiciones de mezcla vigorosa o similar debido a la fricción o similar causada entre partículas o entre partículas y cuchillas de agitación, por ejemplo, en una reacción de suspensión realizada bajo condiciones intensas.

Además, los presentes inventores han encontrado mediante examen que, en el caso de que se efectúe una reacción durante un largo período de tiempo usando un catalizador que incluye el soporte descrito en la bibliografía de patentes 1, se causa el aumento del tamaño de poro y el cambio estructural de una partícula de catalizador derivados del crecimiento de partículas, aunque gradualmente. El aumento del tamaño de poro parece estar causado por la siguiente razón: Dado que las partículas de catalizador se exponen localmente a un ácido y una base repetidamente mediante la producción secundaria de un componente ácido y la adición de un componente alcalino particular de la reacción, parte del silicio y aluminio incluidos en el soporte de sílice-alúmina-magnesia se disuelve y precipita y, por ello, se reorganiza una estructura reticulada de sílice y alúmina, lo que probablemente aumenta el tamaño de poro. También se ha encontrado que el crecimiento de partículas se produce mediante la sinterización de un metal noble soportado simultáneamente con el aumento del tamaño de poro, lo que da como resultado una disminución de la actividad catalítica.

La presente invención se ha conseguido teniendo en cuenta las circunstancias anteriormente mencionadas, y es un objeto de la invención proporcionar un material a base de sílice que tenga una alta resistencia mecánica y un área superficial específica alta y una excelente resistencia a ácidos y bases, un proceso para producir el mismo y un material soportado de metal noble que incluye el material a base de sílice.

Solución al problema

Desde el punto de vista de mejorar la estabilidad química y la resistencia mecánica de un gel de sílice, los presentes inventores han prestado atención a una estructura específica de una cadena de sílice (-Si-O-) que construye un gel de sílice y han estudiado seriamente la correlación entre la estructura y las propiedades físicas. Como resultado, se ha encontrado inesperadamente que un material a base de sílice compuesto de un óxido combinado que comprende silicio; aluminio; al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en hierro, cobalto, níquel y cinc; y al menos un elemento básico seleccionado del grupo que consiste en elementos metálicos alcalinos, elementos metálicos alcalinotérreos y elementos de tierras raras tiene una excelente resistencia a ácidos y bases y puede resolver los problemas anteriormente mencionados al superar las diversas desventajas descritas anteriormente del material a base de sílice convencional, y así, se ha completado la presente invención.

Específicamente, la presente invención proporciona lo siguiente:

[1] Un material a base de sílice que comprende:

50 silicio;

aluminio;

55 al menos un elemento del cuarto período seleccionado del grupo que consiste en hierro, cobalto, níquel y cinc; y

al menos un elemento básico seleccionado del grupo que consiste en elementos metálicos alcalinos, elementos metálicos alcalinotérreos y elementos de tierras raras,

60 en el que el material a base de sílice comprende de 42 a 90 % en moles de silicio, de 3 a 38 % en moles de aluminio, de 0,5 a 20 % en moles de elemento del cuarto período y de 2 a 38 % en moles del elemento básico, basado en los moles totales de silicio, aluminio, elemento del cuarto período y elemento básico;

65 y en el que el intervalo de distribución de los valores medidos del elemento del cuarto período está dentro del 10 %, determinado observando la sección transversal del material a base de sílice observado mediante microanálisis con sonda electrónica (EPMA).

[2] El material a base de sílice según [1],

en el que es una relación de composición del elemento del cuarto período con respecto al aluminio de 0,02 a 2,0 en una base molar.

[3] El material a base de sílice según [1] o [2],

en el que es una relación de composición del elemento del cuarto período con respecto al elemento básico de 0,02 a 2,0 en una base molar.

[4] El material a base de sílice según cualquiera de [1] a [3],

en el que el elemento del cuarto período es níquel, el elemento básico es magnesio, y el material a base de sílice comprende de 42 a 90 % en moles de silicio, de 3 a 38 % en moles de aluminio, de 0,5 a 20 % en moles de níquel y de 2 a 38 % en moles del magnesio, basado en los moles totales de silicio, aluminio, níquel y magnesio.

[5] Un proceso para producir el material a base de sílice como se define en uno cualquiera de [1] a [4] que comprende silicio, aluminio, al menos un elemento del cuarto período seleccionado del grupo que consiste en hierro, cobalto, níquel y cinc y al menos un elemento básico seleccionado del grupo que consiste en elementos metálicos alcalinos, elementos metálicos alcalinotérreos y elementos de tierras raras, y que comprende de 42 a 90 % en moles de silicio, de 3 a 38 % en moles de aluminio, de 0,5 a 20 % en moles del elemento del cuarto período de 2 a 38 % en moles del elemento básico, basado en los moles totales de silicio, aluminio, elemento del cuarto período y elemento básico, comprendiendo el proceso las etapas de:

obtener una composición que incluye sílice, un compuesto de aluminio, al menos un compuesto de elementos del cuarto período seleccionados del grupo que consiste en hierro, cobalto, níquel y cinc, y al menos un compuesto de elementos básicos seleccionados del grupo que consiste en elementos metálicos alcalinos, elementos metálicos alcalinotérreos y elementos de tierras raras; y

obtener un material sólido calcinando la composición o una sustancia secada de la composición.

[6] El proceso para producir el material a base de sílice según [5], que comprende además una etapa de someter el material sólido a un tratamiento hidrotérmico de inmersión del material sólido en agua o una solución que incluye agua y mantenimiento del material sólido en el mismo durante 1 a 48 horas a 60 a 90 °C.

[7] Un proceso para producir el material a base de sílice como se define en uno cualquiera de [1] a [4] que comprende silicio, aluminio, al menos un elemento del cuarto período seleccionado del grupo que consiste en hierro, cobalto, níquel y cinc y al menos un elemento básico seleccionado del grupo que consiste en elementos metálicos alcalinos, elementos metálicos alcalinotérreos y elementos de tierras raras, y que comprende de 42 a 90 % en moles de silicio, de 3 a 38 % en moles de aluminio, de 0,5 a 20 % en moles del elemento del cuarto período de 2 a 38 % en moles del elemento básico, basado en los moles totales de silicio, aluminio, elemento del cuarto período y elemento básico, comprendiendo el proceso las etapas de:

obtener un material sólido mediante la calcinación de una composición que incluye sílice, un compuesto de aluminio y al menos un compuesto de elementos básicos seleccionados del grupo que consiste en elementos metálicos alcalinos, elementos metálicos alcalinotérreos y elementos de tierras raras, o una sustancia secada de la composición;

neutralizar una mezcla del material sólido y una solución acuosa ácida de una sal metálica soluble que incluye al menos un elemento del cuarto período seleccionado del grupo que consiste en hierro, cobalto, níquel y cinc, para causar que un componente que incluya el elemento del cuarto período se deposite sobre el material sólido;

someter el material sólido sobre el que se ha depositado el elemento del cuarto período a un tratamiento hidrotérmico de inmersión del material sólido en agua o una solución que incluye agua y mantenimiento del material sólido en el mismo durante 1 a 48 horas a 60 a 90 °C; y

someter el material sólido que ha sido sometido al tratamiento hidrotérmico a un tratamiento térmico.

[8] Un material soportado de metal noble que comprende:

un material a base de sílice según uno cualquiera de [1] a [4]; y

al menos un componente de metal noble soportado sobre el material a base de sílice y seleccionado del grupo que consiste en rutenio, rodio, paladio, plata, renio, osmio, iridio, platino y oro.

[9] El material soportado de metal noble según [8],

en el que el componente de metal noble tiene un tamaño medio de partícula de 2 a 10 nm.

[10] Un proceso para producir un éster de ácido carboxílico que comprende hacer reaccionar aldehído con alcohol en presencia del material soportado de metal noble según [8] o [9] y oxígeno.

[11] El proceso para producir el éster de ácido carboxílico según [10],

en el que el aldehído es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en acroleína, metacroleína y una mezcla de acroleína y metacroleína.

[12] El proceso para producir el éster de ácido carboxílico según [10],

en el que el aldehído es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en acroleína, metacroleína y una mezcla de acroleína y metacroleína, y el alcohol es metanol.

[13] Un proceso para producir un ácido carboxílico que comprende oxidar aldehído en presencia del material soportado de metal noble según [8] o [9].

[14] El proceso para producir el ácido carboxílico según [13],

en el que el aldehído es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en acroleína, metacroleína y una mezcla de acroleína y metacroleína.

Efectos ventajosos de la invención

Según la presente invención, se puede proporcionar un material a base de sílice que tiene una alta resistencia mecánica y un área superficial específica alta y una excelente resistencia a ácidos y bases, y se puede proporcionar un material soportado de metal noble que incluye el material a base de sílice.

Descripción de una realización

Ahora se describirá en detalle una realización para practicar la presente invención (en lo sucesivo, simplemente denominada la "presente realización").

Un material a base de sílice de la presente realización está compuesto de un óxido combinado que comprende silicio, aluminio, al menos un elemento del cuarto período seleccionado del grupo que consiste en hierro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni) y cinc (Zn), y al menos un elemento básico seleccionado del grupo que consiste en elementos metálicos alcalinos, elementos metálicos alcalinotérreos y elementos de tierras raras, y es lo que se llama un material combinado de sílice.

Ahora se describirán las características del material a base de sílice de la presente realización. En la presente realización, la resistencia a ácidos y bases y la resistencia mecánica del material a base de sílice mejoran en gran medida probablemente por la siguiente razón:

En el material a base de sílice de la presente realización, dado que el aluminio (Al) coexiste en sílice que tiene una cadena de sílice no reticulada (Si-O) como un gel de sílice, parece formarse recientemente una estructura reticulada de la cadena de Si-O mediante Al, como un enlace Si-O-Al-O-Si, (en adelante denominado a veces "estructura reticulada de sílice y alúmina"), de modo que la estructura reticulada mediante Al puede formarse sin perder estabilidad frente a una sustancia ácida particular de la cadena de Si-O. Como resultado, parece que no solo se potencia el enlace de Si-O, sino que también se mejora notablemente la estabilidad frente a la hidrólisis (en lo sucesivo, a veces denominada simplemente "resistencia al agua"). Además, cuando se forma la estructura reticulada de sílice y alúmina, la cantidad de cadena sin reticular de Si-O probablemente se reduce en comparación con la de sílice simple, lo que también puede mejorar la resistencia mecánica. En otras palabras, se supone que existe una correlación entre la cantidad de estructura reticulada de sílice y alúmina que se forma y la mejora en la resistencia mecánica y la resistencia al agua del material a base de sílice resultante.

A medida que se produce la estructura reticulada de sílice y alúmina, la carga se vuelve inestable debido a la diferencia de valencia entre Si (con una valencia de 4) y Al (con una valencia de 3). Por lo tanto, en el material a base de sílice de la presente realización, además del silicio y el aluminio, coexiste al menos un elemento básico seleccionado del grupo que consiste en elementos metálicos alcalinos, elementos metálicos alcalinotérreos y elementos de tierras raras. Así, la carga se estabiliza mediante la neutralización de compensación causada por el elemento básico con una valencia de 1 a 3. Además, se supone que la estabilidad de la estructura se mejora aún más porque está mejor equilibrada en términos de carga mediante el empleo de un sistema de tres componentes. Como uno de los motivos de la suposición, la sílice-alúmina-magnesia es sustancialmente neutra, mientras que la sílice-alúmina es ácida.

El material a base de sílice de la presente realización incluye además, además de los tres elementos componentes, al menos un elemento del cuarto período seleccionado del grupo que consiste en hierro, cobalto, níquel y cinc, y por lo tanto, la resistencia a ácidos y bases mejora en comparación con uno que no incluye dicho elemento del cuarto período. En consecuencia, incluso bajo una condición de oscilación del pH donde el material se expone repetidamente a un ácido y una base, se puede lograr una alta estabilidad estructural, y se puede suprimir el aumento del tamaño de poro y la disminución del área superficial específica.

Según el examen realizado por los presentes inventores, se ha revelado que cuando la sílice-alúmina o la sílice-alúmina-magnesia se exponen repetidamente a un ácido y una base, la estructura de dicho material a base de sílice cambia aunque gradualmente. Este fenómeno parece ser causado de la siguiente manera: Como dicho material a base de sílice se expone localmente a un ácido y una base repetidamente, parte del silicio y aluminio incluidos en el material a base de sílice se disuelve y precipita, y por ello, la estructura reticulada de sílice y alúmina se reorganiza para aumentar el tamaño de poro del material a base de sílice, lo que causa el cambio estructural. Además, en un material soportado de metal que incluye un metal noble soportado por el material a base de sílice anteriormente mencionado, se ha encontrado que se causa la sinterización en el metal noble soportado a medida que aumenta el tamaño de poro mediante la oscilación de pH, lo que reduce el área superficial específica del metal noble para disminuir la actividad catalítica.

Por otro lado, en el material a base de sílice de la presente realización, parece que el elemento del cuarto período reacciona con aluminio y/o un elemento básico incluido en el material a base de sílice para producir un óxido combinado que incluye el elemento del cuarto período. La producción de dicho compuesto parece afectar la estabilidad de la estructura reticulada de sílice y alúmina, lo que da como resultado la mejora de la resistencia a ácidos y bases del material a base de sílice y la mejora en gran medida del cambio estructural.

El término "óxido combinado" en el presente documento significa un óxido que incluye dos o más metales. Específicamente, el "óxido combinado" incluye un óxido doble (como un óxido de perovskita o un óxido de espinela de níquel) que es un óxido formado como compuesto por dos o más óxidos metálicos y no incluye iones de oxoácido como una unidad estructural del mismo. Sin embargo, el término tiene un concepto más amplio que el doble óxido e implica a todos los óxidos en los que se combinan dos o más metales. Un óxido formado como una solución sólida por dos o más óxidos metálicos también pertenece a la categoría de "óxido combinado".

Por ejemplo, el níquel se selecciona como el elemento del cuarto período y el magnesio se selecciona como el elemento básico, para obtener un material a base de sílice compuesto de un óxido combinado que comprende silicio-aluminio-níquel-magnesio, y cuando se analiza el estado químico del níquel en este material a base de sílice mediante espectroscopía de fluorescencia de rayos X de alta resolución (HRXRF), el níquel incluido en el material a base de sílice de la presente realización no está presente como un único compuesto de óxido de níquel. El níquel está presente como un óxido combinado que incluye níquel, tal como un compuesto de óxido o una solución sólida de níquel producidos mediante un enlace de óxido de níquel, alúmina y/o magnesio, o una mezcla del compuesto y la solución sólida.

La espectroscopía de fluorescencia de rayos X de alta resolución (HRXRF) tiene una resolución de energía extremadamente alta y puede analizar el estado químico de un elemento en función de una posición energética (desplazamiento químico) o la forma de un espectro obtenido. En particular, en un espectro de $K\alpha$ de un elemento metálico de transición 3d, el desplazamiento químico o la forma espectral cambian de acuerdo con el cambio de una valencia o un estado electrónico, y así, el estado químico del elemento puede analizarse en detalle. El material a base de sílice de la presente realización es diferente en un espectro de $NiK\alpha$ en comparación con el del óxido de níquel, y por lo tanto, se encuentra un estado químico del níquel diferente del de un único compuesto de óxido de níquel.

Se supone que el níquel está presente, en el material a base de sílice de la presente realización, por ejemplo, como aluminato de níquel ($NiAl_2O_4$), es decir, un compuesto de espinela de óxido de níquel y alúmina, o una solución sólida de óxido de níquel y magnesio ($NiO \cdot MgO$). En cuanto a cada uno de los elementos del cuarto período distintos del níquel, parece que un óxido del mismo forma un compuesto de espinela con alúmina o una solución sólida con un óxido metálico básico, para estabilizar la estructura reticulada de sílice y alúmina, lo que da como resultado lograr una alta estabilidad química.

El material a base de sílice de la presente realización no está particularmente limitado en su área superficial específica, pero cuando se usa como soporte, el área superficial específica es preferiblemente de 20 a 500 m^2/g , más preferiblemente de 50 a 400 m^2/g y más preferiblemente aún de 50 a 350 m^2/g . El área superficial específica del material a base de sílice es preferiblemente de 20 m^2/g o más desde el punto de vista de la facilidad para soportar un componente soportado, tal como un metal noble, cuando el material a base de sílice se usa como soporte y desde el punto de vista de la actividad catalítica cuando el material de soporte de metal se usa como catalizador. Además, el área superficial específica del material a base de sílice es preferiblemente de 500 m^2/g o menos desde el punto de vista de la resistencia mecánica y la resistencia al agua.

5 Cuando el material a base de sílice se usa como soporte de catalizador, el tamaño de poro es preferiblemente de 3 a 50 nm, más preferiblemente de 3 a 30 nm y aún más preferiblemente de 3 a 10 nm. Cuando el catalizador se usa en una reacción en fase líquida, el tamaño de poro es preferiblemente de 3 nm o más desde el punto de vista de retener una alta actividad de reacción sin aumentar excesivamente la resistencia a la difusión dentro de los poros para no hacer el proceso de difusión de una matriz de reacción determinante de la velocidad. Por otro lado, el tamaño de poro es preferiblemente de 50 nm o menos desde el punto de vista de que el catalizador sea difícil de romper y un componente soportado tal como un metal noble sea difícil de despegar.

10 El material a base de sílice tiene un volumen de poro preferiblemente de 0,1 a 1,0 ml/g y más preferiblemente de 0,1 a 0,5 ml/g desde el punto de vista de la resistencia y las características de soporte. Los poros formados en el material a base de sílice son necesarios para soportar un componente a soportar. El material a base de sílice de la presente realización tiene preferiblemente un área superficial específica, un tamaño de poro y un volumen de poro dentro de los intervalos anteriormente mencionados desde el punto de vista de la resistencia mecánica y la resistencia al agua. El área superficial específica, el tamaño de poro y el volumen de poro del material a base de sílice se miden de acuerdo con los procedimientos descritos más adelante.

20 El material a base de sílice compuesto de óxido combinado que comprende silicio, aluminio, el elemento del cuarto período y el elemento básico incluye de 42 a 90 % en moles de silicio, de 3 a 38 % en moles de aluminio, de 0,5 a 20 % en moles del elemento del cuarto período y de 2 a 38 % en moles del elemento básico, basado en los moles totales de silicio, aluminio, elemento del cuarto período y elemento básico. Cuando las cantidades de silicio, aluminio, elemento del cuarto período y elementos básicos caen dentro de los intervalos anteriormente mencionados, los átomos de silicio, aluminio, elemento del cuarto período, elemento básico y oxígeno forman juntos una estructura de unión estable específica, y además, la estructura de unión puede formarse fácilmente en un estado disperso homogéneamente dentro del material a base de sílice. El material a base de sílice incluye preferiblemente de 70 a 90 % en moles de silicio, de 5 a 30 % en moles de aluminio, de 0,75 a 15 % en moles del elemento del cuarto período y de 2 a 30 % en moles del elemento básico, y más preferiblemente incluye de 75 a 90 % en moles de silicio, de 5 a 15 % en moles de aluminio, de 1 a 10 % en moles del elemento del cuarto período y de 2 a 15 % en moles del elemento básico. Particularmente, cuando la relación de composición del elemento del cuarto período es de 0,75 % en moles o más y los componentes respectivos se dispersan homogéneamente en todo el material, las porciones mínimas dentro de la estructura carecen del elemento del cuarto período y, por ello, puede obtenerse un material a base de sílice capaz de mostrar resistencia incluso cuando el material se expone repetidamente a un ácido y/o una base (es decir, que tiene alta resistencia a ácidos y bases). Desde el punto de vista de obtener un material a base de sílice que tenga una alta resistencia mecánica y un área superficial específica alta, las cantidades del elemento del cuarto período y el elemento básico son preferiblemente de 10 % en moles o menos y de 30 % en moles o menos, respectivamente. Las relaciones de composición de silicio y aluminio se establecen en intervalos adecuados desde el punto de vista de la resistencia a ácidos y bases y la resistencia al agua del material a base de sílice. La relación de composición de silicio a aluminio (silicio/aluminio) es preferiblemente de 2 a 4. Cuando la relación (silicio/aluminio) está por debajo de este intervalo, la resistencia a ácidos y bases es susceptible de disminuir. Cuando la relación (silicio/aluminio) está más allá del intervalo, la resistencia al agua es susceptible de disminuir.

45 Son ejemplos de los elementos metálicos alcalinos del elemento básico litio (Li), sodio (Na), potasio (K), rubidio (Rb) y cesio (Cs), son ejemplos de los elementos metálicos alcalinotérreos berilio (Be), magnesio (Mg), calcio (Ca), estroncio (Sr) y bario (Ba), y son ejemplos de los elementos de tierras raras lantano (La), cerio (Ce) y praseodimio (Pr).

50 En la presente realización, hay un intervalo adecuado de relación de composición entre el elemento del cuarto período y el aluminio o el elemento básico. Es una relación de composición (elemento del cuarto período/aluminio) de elemento del cuarto período a aluminio preferiblemente de 0,02 a 2,0, más preferiblemente de 0,05 a 1,75 y aún más preferiblemente de 0,1 a 1,2 en una base molar. Además, es una relación de composición (elemento del cuarto período/elemento básico) de elemento del cuarto período a elemento básico preferiblemente de 0,02 a 2,0, más preferiblemente de 0,05 a 1,75 y aún más preferiblemente de 0,1 a 1,2 en una base molar. Cuando las relaciones de composición de elemento del cuarto período con respecto a aluminio o a elemento básico caen dentro de los intervalos anteriormente mencionados, el efecto de mejorar la elución del aluminio y el cambio estructural del material a base de sílice es susceptible de aumentar. Esto se debe probablemente a que el elemento del cuarto período, el aluminio y el elemento básico juntos forman un óxido combinado específico para lograr una estructura de unión estable cuando las relaciones de composición caen dentro de estos intervalos. En otras palabras, cuando la proporción de elemento del cuarto período a elemento básico o aluminio es demasiado baja en el material a base de sílice, aunque se forme localmente una estructura preferible, puede no formarse necesariamente sobre todo el material a base de sílice en una densidad existente suficiente. Por el contrario, cuando se satisfacen las relaciones de composición anteriormente mencionadas, particularmente la relación (cuarto elemento del período/aluminio) de 0,05 a 1,75 y la relación (cuarto elemento del período/elemento básico) de 0,05 a 1,75, parece que la estructura preferible puede estar presente hasta el punto de contribuir a la estabilización de todo el material.

En el caso en que el elemento del cuarto período sea níquel y el elemento básico sea magnesio, un material a base de sílice compuesto de un óxido combinado que comprende silicio, aluminio, níquel y magnesio incluye, desde el punto de vista de la resistencia a ácidos y bases, la resistencia mecánica y la resistencia al agua, preferiblemente de 42 a 90 % en moles de silicio, de 3 a 38 % en moles de aluminio, de 0,5 a 20 % en moles de níquel y de 2 a 38 % en moles de magnesio, basado en los moles totales de silicio, aluminio, níquel y magnesio. Más preferiblemente, incluye de 70 a 90 % en moles de silicio, de 5 a 30 % en moles de aluminio, de 0,75 a 15 % en moles de níquel y de 2 a 30 % en moles de magnesio, y más preferiblemente, incluye de 75 a 90 % en moles de silicio, de 5 a 15 % en moles de aluminio, de 1 a 10 % en moles de níquel y de 2 a 15 % en moles de magnesio. Cuando las composiciones elementales de silicio, aluminio, níquel y magnesio caen dentro de los intervalos descritos anteriormente, el silicio, el aluminio, el níquel y el magnesio forman fácilmente una estructura de unión estable específica. En particular, cuando las relaciones de composición caen dentro del intervalo más preferible, incluso suponiendo que la estructura de unión estable se dispersa homogéneamente en el material a base de sílice, se espera que se forme en una densidad existente suficiente para contribuir a la estabilización de todo el material a base de sílice. Como resultado, el material a base de sílice es susceptible de mostrar resistencia a ácidos y bases y resistencia mecánica suficientemente alta para resistir usos repetidos.

La forma sólida del material a base de sílice de la presente realización no está particularmente limitada en la medida en que pueda alcanzar las propiedades físicas prescritas.

El estado de dispersión del elemento del cuarto período en el material a base de sílice de la presente realización no está particularmente limitado, pero desde el punto de vista de estabilizar la estructura de todo el material a base de sílice, preferiblemente se dispersa uniformemente en todo el material. Según la invención reivindicada actualmente, el elemento del cuarto período está presente en sustancialmente la misma concentración en todas las porciones de observación en una sección transversal del material a base de sílice observado por microanálisis con sonda electrónica (EPMA). En tal estado de dispersión, la estructura de unión estable específica formada por silicio, aluminio, el elemento del cuarto período y el elemento básico está presente en una medida en que contribuye a la estabilización de todo el material y la resistencia a ácidos y bases es susceptible de retenerse incluso mediante el uso repetido a largo plazo. En este punto, el término "sustancialmente la misma concentración" significa un estado donde el intervalo de distribución de valores medidos está dentro del 10 %.

El grosor o tamaño de partícula sustancial del material a base de sílice puede tener diversas amplitudes en el orden de μm a cm , y su forma tampoco está particularmente limitada. Son ejemplos específicos de la forma del material a base de sílice una esfera, una elipse, un cilindro, un comprimido, un cilindro hueco, una placa, una barra, una lámina y un panel. Cuando se usa como catalizador o soporte de catalizador, la forma del material a base de sílice de la presente realización se puede cambiar de manera apropiada de acuerdo con el sistema de reacción a emplear. Cuando el material a base de sílice se usa, por ejemplo, en una reacción de lecho fijo, preferiblemente tiene la forma de un cilindro hueco o un panel que causa una pequeña pérdida de presión, y cuando se usa bajo una condición de suspensión de suspensión densa en fase líquida, se emplea preferiblemente generalmente la forma esférica. En particular, cuando el material a base de sílice se usa como soporte para un catalizador usado en una reacción de lecho fluido, preferiblemente tiene la forma de partículas esféricas que tienen un tamaño medio de partícula preferiblemente de 1 a 200 μm , más preferiblemente de 10 a 200 μm , y aún más preferiblemente de 30 a 150 μm . Cuando el material a base de sílice se usa así en forma de partículas, los excelentes efectos de la presente invención se pueden ocasionar de manera más eficaz y definitiva. El tamaño medio de partícula del material a base de sílice se mide de acuerdo con un procedimiento descrito más adelante.

El material a base de sílice compuesto de un óxido combinado que comprende silicio, aluminio, el elemento del cuarto período y el elemento básico tiene mayor resistencia al agua que la sílice y mayor resistencia a los ácidos que la alúmina. Además, el material a base de sílice tiene excelentes propiedades físicas, tales como una mayor resistencia mecánica que la sílice. Además, el material a base de sílice es químicamente estable de forma extremadamente alta en comparación con sílice-alúmina o sílice-alúmina-magnesia, y es posible suprimir el cambio estructural, tal como el aumento del tamaño de poro y la disminución del área superficial específica causados de otro modo por la disolución y elución de parte del silicio y aluminio, por ejemplo, bajo la condición de oscilación de pH en que se expone a un ácido y una base repetidamente.

Ahora se describirá un proceso para producir el material a base de sílice de la presente realización que tiene la composición mencionada anteriormente.

El proceso para producir un material a base de sílice compuesto de un óxido combinado que comprende silicio, aluminio, el elemento del cuarto período y el elemento básico no está particularmente limitado, sino que incluye una etapa de obtención de una composición que incluye sílice, un compuesto de aluminio, un compuesto de un elemento del cuarto período y un compuesto de un elemento básico mediante, por ejemplo, cualquiera de los siguientes procedimientos (1) a (6); una etapa de obtención de una sustancia secada secando la composición si es necesario; y una etapa de calcinación de la sustancia secada o la composición en las condiciones descritas más adelante.

(1) Se hacen reaccionar una composición de sílice-alúmina disponible comercialmente, un compuesto de un elemento del cuarto período y un compuesto de un elemento básico.

5 (2) Se forma preliminarmente un gel de sílice-alúmina, y se añaden un compuesto de un elemento del cuarto período y un compuesto de un elemento básico al gel para reaccionar.

(3) Se hacen reaccionar un sol de sílice, un compuesto de aluminio, un compuesto de un elemento del cuarto período y un compuesto de un elemento básico.

10 (4) Se hacen reaccionar un sol de sílice, un compuesto de aluminio insoluble en agua, un compuesto de un elemento del cuarto período insoluble en agua y un compuesto de un elemento básico insoluble en agua.

15 (5) Se hacen reaccionar un gel de sílice y una solución acuosa de un compuesto de aluminio soluble en agua, un compuesto de un elemento del cuarto período soluble en agua y un compuesto de un elemento básico soluble en agua.

(6) Se hacen reaccionar un gel de sílice, un compuesto de aluminio, un compuesto de un elemento del cuarto período y un compuesto de un elemento básico en una fase sólida.

20 Ahora, se describirán en detalle los procesos de preparación para el material a base de sílice empleando los procedimientos (1) a (6).

25 Al emplear el procedimiento (1), se mezclan un compuesto que incluye un elemento del cuarto período y un compuesto que incluye un elemento básico con una composición de sílice-alúmina disponible comercialmente, para dar una suspensión densa. La suspensión se seca y luego se calcina en las condiciones descritas más adelante, y así, se puede preparar un material a base de sílice. Como compuesto que incluye un elemento del cuarto período y compuesto que incluye un elemento básico, se usan preferiblemente compuestos solubles en agua representados por cloruros, carbonatos, nitratos y acetatos. Sin embargo, se pueden usar compuestos insolubles en agua tales como hidróxidos y óxidos.

30 Al emplear los procedimientos (2) a (6) como fuente de sílice, por ejemplo, se pueden usar un sol de sílice, un vidrio de agua o un gel de sílice. El gel de sílice no está limitado siempre que tenga un sitio de Si no reticulado para reaccionar con Al, y la longitud de la cadena de Si-O no está particularmente limitada. Como compuesto de aluminio, se prefieren los compuestos solubles en agua representados por aluminato de sodio, cloruro de aluminio hexahidratado, perclorato de aluminio hexahidratado, sulfato de aluminio, nitrato de aluminio nonahidratado y diacetato de aluminio. Sin embargo, se pueden usar compuestos insolubles en agua tales como hidróxido de aluminio y óxido de aluminio, y se puede usar cualquier compuesto que pueda reaccionar con Si no reticulado en un sol de sílice o un gel de sílice para la preparación del material a base de sílice. Son ejemplos de los compuestos que incluyen un elemento del cuarto período o un elemento básico un óxido, un hidróxido, un cloruro, un carbonato, un sulfato, un nitrato y un acetato de tal elemento.

45 Al emplear el procedimiento (2) que usa un gel de sílice-alúmina, se prepara preliminarmente un hidrogel de sílice con un pH de 8 a 10,5 añadiendo ácido sulfúrico al vidrio de agua, se añade una solución de $Al_2(SO_4)_3$ con pH 2 o menos al gel y se añade adicionalmente al mismo aluminato de sodio con pH de 5 a 5,5, con lo que se prepara un hidrogel de sílice-alúmina. Posteriormente, se ajusta el contenido de agua incluido en el hidrogel de 10 a 40 % por secado por pulverización o similar, y se añaden al mismo un compuesto de un elemento del cuarto período y un compuesto de un elemento básico, para dar una composición. Luego, la composición se seca, y luego se calcina en las condiciones descritas más adelante, y así, se puede obtener un material a base de sílice.

50 Al emplear los procedimientos (3) y (4) que usan un sol de sílice como material de partida, se mezclan un compuesto de aluminio, un compuesto de un elemento del cuarto período y un compuesto de un elemento básico con el sol de sílice, para dar un sol mixto, es decir, una composición que incluye el sol de sílice, el compuesto de aluminio, el compuesto del elemento del cuarto período y el compuesto del elemento básico, y posteriormente, el sol mixto se seca para obtener un gel, y el gel se calcina bajo condiciones de temperatura, tiempo y atmósfera descritas más adelante. Como alternativa, se añade una solución acuosa alcalina al sol mixto, para coprecipitar sílice, el compuesto de aluminio, el compuesto del elemento del cuarto período y el compuesto del elemento básico, y la sustancia coprecipitada así obtenida se seca y luego se calcina bajo condiciones descritas más adelante. Además, se puede obtener un material a base de sílice que tenga un tamaño de partícula deseado mediante una etapa en la que el sol mixto se seca usando un secador por pulverización y se pulveriza, o se granula un gel obtenido al secar el sol mixto.

65 Al emplear el procedimiento (4), el sol de sílice se hace reaccionar con un compuesto de aluminio insoluble en agua, un compuesto de un elemento del cuarto período insoluble en agua y un compuesto de un elemento básico insoluble en agua, y en este punto, cada uno de o una mezcla del compuesto de aluminio, el compuesto del elemento del cuarto período y el compuesto del elemento básico pueden triturarse preliminarmente a un tamaño de partícula prescrito o pueden triturarse preliminarmente en bruto. Después de mezclar y hacer reaccionar el sol

de sílice con el compuesto de aluminio insoluble en agua, el compuesto del elemento del cuarto período insoluble en agua y el compuesto del elemento básico insoluble en agua, el reactivo resultante se seca y luego se calcina en las condiciones descritas más adelante. Incidentalmente, sin triturar preliminarmente o triturar preliminarmente en bruto el compuesto de aluminio, el compuesto del elemento del cuarto período y el compuesto del elemento básico, la composición de sílice-alúmina-elemento del cuarto período-elemento básico obtenida después de la calcinación puede triturarse a un tamaño de partícula prescrito.

Al emplear el procedimiento (5) usando un gel de sílice como material de partida, el gel de sílice se hace reaccionar con un compuesto de aluminio soluble en agua, un compuesto de un elemento del cuarto período soluble en agua y un compuesto de un elemento básico soluble en agua, y en este punto, el gel de sílice puede triturarse preliminarmente a un tamaño de partícula prescrito o triturarse preliminarmente en bruto. Al emplear el procedimiento (5), después de obtener una suspensión mezclando el gel de sílice con una solución acuosa del compuesto de aluminio soluble en agua, una solución acuosa del compuesto del elemento del cuarto período soluble en agua y una solución acuosa del compuesto del elemento básico soluble en agua, la suspensión densa se seca y luego se calcina durante 1 a 48 horas en las condiciones descritas más adelante. Como alternativa, sin triturar preliminarmente o triturar preliminarmente en bruto el gel de sílice, la composición de sílice-alúmina-elemento del cuarto período-elemento básico obtenida después de la calcinación puede triturarse a un tamaño de partícula prescrito.

Al emplear el procedimiento (6) también usando un gel de sílice como material de partida, el gel de sílice, un compuesto de aluminio, un compuesto de un elemento del cuarto período y un compuesto de un elemento básico se hacen reaccionar en una fase sólida, con lo que se obtiene una composición como reactante. En este caso, el Al reacciona con Si no reticulado en un estado de fase sólida. El gel de sílice, el compuesto de aluminio, el compuesto del elemento del cuarto período y el compuesto del elemento básico pueden triturarse preliminarmente a un tamaño de partícula prescrito, o pueden triturarse preliminarmente en bruto. En este punto, los compuestos respectivos pueden triturarse individualmente, o puede triturarse una mezcla de los mismos. El reactante obtenido mediante la reacción en fase sólida se seca si es necesario, y luego se calcina. La calcinación se efectúa preferiblemente en condiciones de temperatura, tiempo y atmósfera descritas más adelante. Sin trituración preliminar o trituración preliminar en bruto del gel de sílice, el compuesto de aluminio, el compuesto del elemento del cuarto período y el compuesto del elemento básico, el reactante obtenido mediante la reacción puede triturarse a un tamaño de partícula deseado.

Como otro proceso de preparación para una composición que incluye sílice, un compuesto de aluminio, un compuesto de un elemento del cuarto período y un compuesto de un elemento básico, puede emplearse un proceso en el que un componente de un elemento básico se adsorbe sobre un material a base de sílice compuesto de un óxido combinado que comprende silicio, aluminio y un elemento del cuarto período. En este caso, por ejemplo, se puede aplicar un procedimiento que emplea inmersión para añadir el material a base de sílice a un líquido de un compuesto del elemento básico disuelto en el mismo y secar el material resultante, o un procedimiento que emplea impregnación para impregnar el material a base de sílice con un compuesto del elemento básico en una cantidad correspondiente al volumen de poro y secar el material a base de sílice resultante.

Se puede emplear un procedimiento en el que un componente que incluye un elemento del cuarto período se adsorbe sobre un material a base de sílice compuesto de un óxido combinado que comprende silicio, aluminio y un elemento básico. En este caso, por ejemplo, se puede aplicar un procedimiento que emplea inmersión para añadir el material a base de sílice a un líquido de un compuesto de un elemento del cuarto período disuelto en el mismo y secar el material resultante, o un procedimiento que emplea impregnación para impregnar el material a base de sílice con un compuesto que incluye un elemento del cuarto período en una cantidad correspondiente al volumen de poro y secar el material a base de sílice resultante. Al emplear el procedimiento en el que un componente que incluye un elemento básico o un componente que incluye un elemento del cuarto período se adsorbe posteriormente, sin embargo, es necesario prestar atención a realizar el proceso de secado en condiciones suaves para una alta dispersión del componente que incluye el elemento básico o el componente que incluye el elemento del cuarto período en el material a base de sílice.

A la suspensión densa que incluye las respectivas materias primas obtenidas como se describe anteriormente, se puede añadir una sustancia inorgánica o una sustancia orgánica para controlar las propiedades de la suspensión densa y ajustar finalmente las características tales como la estructura porosa de un producto y las propiedades físicas que se obtendrán. Son ejemplos específicos de la sustancia inorgánica ácidos minerales tales como ácido nítrico, ácido clorhídrico y ácido sulfúrico; sales metálicas que incluyen metales alcalinos tales como Li, Na, K, Rb y Cs, y metales alcalinotérreos tales como Mg, Ca, Sr y Ba; compuestos solubles en agua tales como amoníaco y nitrato de amonio; y minerales arcillosos dispersados en agua para producir suspensiones. Son ejemplos específicos de la sustancia orgánica polímeros tales como polietilenglicol, metilcelulosa, poli(alcohol vinílico), poli(ácido acrílico) y poli(acrilamida).

Se pueden lograr diversos efectos al añadir una sustancia inorgánica y una sustancia orgánica, y los efectos principales son la formación del material a base de sílice en una forma esférica y el control del tamaño de poro y

el volumen de poro del mismo. Más específicamente, la propiedad líquida de la suspensión densa mixta es un factor significativo para obtener un material esférico a base de sílice. Cuando se añade una sustancia inorgánica o una sustancia orgánica para ajustar la viscosidad y la concentración de contenido sólido de la suspensión densa, la propiedad líquida se puede cambiar para obtener fácilmente un material esférico a base de sílice. Además, para controlar el tamaño de poro y el volumen de poro, se selecciona un compuesto orgánico óptimo que permanece dentro del material a base de sílice durante su conformación y puede eliminarse mediante operaciones de calcinación y lavado realizadas después de la conformación.

Posteriormente, se seca la composición tal como la suspensión densa o el gel que incluye diversas materias primas y aditivos, o el reactante. El procedimiento para el secado no está particularmente limitado, pero el secado por pulverización se emplea preferiblemente desde el punto de vista de controlar el tamaño de partícula del material a base de sílice. En este caso, como un procedimiento para cambiar la suspensión densa mezclada a gotas, puede usarse un procedimiento que usa un atomizador conocido de tipo de disco giratorio, de tipo de boquilla de dos fluidos, de tipo de boquilla presurizada o similar.

El líquido (suspensión densa) a pulverizar debe estar en un estado bien mezclado. Cuando está en un estado mal mezclado, el rendimiento del material a base de sílice se ve perjudicado, por ejemplo, la durabilidad se degrada, debido a una distribución desigual de la composición. Puede causarse el aumento de la viscosidad o la gelificación parcial (condensación del coloide) en la suspensión, particularmente al mezclar las materias primas respectivas, lo que puede generar temor de que puedan formarse partículas no uniformes. Por lo tanto, en algunos casos, la suspensión densa mezclada se prepara preferiblemente mientras se controla la mezcla que se colocará, por ejemplo, en un estado metaestable de un sol de sílice cerca de pH 2, por ejemplo, mezclando cuidadosa y gradualmente las materias primas con agitación, así como añadiendo un ácido o un álcali.

El líquido a pulverizar tiene preferiblemente una viscosidad y una concentración de contenido sólido, respectivamente, en los intervalos prescritos. Cuando la viscosidad y la concentración del contenido sólido están por debajo de los intervalos prescritos, los cuerpos porosos obtenidos mediante el secado por pulverización pueden no tener una forma esférica perfecta, sino que muchos de los cuerpos porosos es susceptible que se formen con una forma esférica deprimida. Como alternativa, cuando están más allá de los intervalos prescritos, la capacidad de dispersión de los cuerpos porosos puede verse perjudicada y, además, las gotas pueden no formarse de manera estable dependiendo de las propiedades del líquido. Por lo tanto, la viscosidad del líquido a pulverizar está preferiblemente en un intervalo de 5 a 10000 cp a la temperatura en el momento de la pulverización en la medida en que el líquido pueda pulverizarse. Además, desde el punto de vista de la forma, es susceptible de preferirse una viscosidad más alta dentro de un intervalo pulverizable, y la viscosidad está más preferiblemente en el intervalo de 10 a 1000 cp en consideración del equilibrio con la operabilidad. Además, la concentración de contenido sólido está preferiblemente en un intervalo de 10 a 50 % en masa desde el punto de vista de la forma y el tamaño de partícula. Incidentalmente, como estándar para las condiciones de secado por pulverización, se prefiere que la temperatura del aire caliente a la entrada de una cámara de secado de un secador por pulverización sea de 200 a 280 °C y la temperatura a la salida de la cámara de secado sea de 110 a 140 °C.

A continuación, se calcina la composición obtenida después del secado de la sustancia resultante de cualquiera de los procedimientos (1) a (5) o el reactante obtenido por el procedimiento (6), para dar un material sólido. La temperatura de calcinación generalmente está en un intervalo de 200 a 800 °C. Cuando la composición se calcina a una temperatura de 800 °C o menos, el área superficial específica del material a base de sílice puede aumentarse, y cuando la composición se calcina a una temperatura de 200 °C o más, la reacción de deshidratación y condensación entre los geles pueden causarse de manera más suficiente y, por ello, el aumento del volumen de poros y el aumento de volumen pueden suprimirse aún más. Una temperatura de calcinación en un intervalo de 300 a 600 °C es preferible desde el punto de vista del equilibrio en las propiedades físicas, la operabilidad y similares. Sin embargo, cuando la composición incluye un nitrato, la composición se calcina preferiblemente a una temperatura que supera la temperatura de descomposición del nitrato. Las propiedades físicas del material a base de sílice, como la porosidad, pueden variar de acuerdo con la temperatura de calcinación y la tasa de aumento de temperatura, y se seleccionan la temperatura de calcinación y la condición de aumento de temperatura adecuadas de acuerdo con las propiedades físicas deseadas. En otras palabras, cuando la temperatura de calcinación se establece en una condición apropiada, la composición puede retener bien la durabilidad como un óxido combinado y se puede suprimir la disminución del volumen de poros. Además, como condición de aumento de temperatura, preferiblemente la temperatura se aumenta gradualmente utilizando un aumento de temperatura programado o similar. De esta manera, es posible evitar el problema de que una sustancia inorgánica o una sustancia orgánica se gasifica o quema vigorosamente y, por ello, la composición es susceptible de exponerse a una temperatura alta que supera el ajuste o es susceptible de tener grietas, y se tritura como resultado.

La atmósfera para la calcinación no está particularmente limitada, pero la calcinación generalmente se realiza en el aire o en nitrógeno. Además, el tiempo para la calcinación puede determinarse de acuerdo con el área superficial específica del material a base de sílice logrado después de la calcinación, y generalmente es de 1 a 48 horas. Las propiedades físicas tales como la porosidad del material a base de sílice pueden cambiarse

también de acuerdo con estas condiciones de calcinación, y las condiciones de calcinación pueden seleccionarse de acuerdo con las propiedades físicas deseadas.

5 El material sólido obtenido mediante la etapa de calcinación como se describe anteriormente puede usarse como el material a base de sílice de la presente realización, pero el material sólido preferiblemente se somete adicionalmente a un tratamiento hidrotérmico. Mediante una etapa de tratamiento hidrotérmico, se puede obtener un material a base de sílice que tenga una estructura porosa uniforme en la que los tamaños de poro de la mayoría de los poros caigan en un intervalo notablemente estrecho de 3 a 5 nm y que tenga un área superficial específica alta y una alta resistencia mecánica.

10 El "tratamiento hidrotérmico" en el presente documento significa una operación para sumergir el material sólido en agua o una solución que incluye agua y mantener el material sólido en la misma durante un período de tiempo prescrito mientras se calienta. Los presentes inventores suponen que puede estar así presente una cantidad suficiente de agua en los poros del material sólido y se causa la transferencia de masa, con el agua usada como medio para reconstituir los poros. Por consiguiente, desde el punto de vista de acelerar la transferencia de masa rápida, la temperatura para el tratamiento hidrotérmico es preferiblemente de 60 °C o más, más preferiblemente de 70 °C o más, más preferiblemente de 80 °C o más y con particular preferencia de 90 °C o más. Aunque la temperatura del tratamiento hidrotérmico puede ser tan alta como 100 °C o más, es necesario usar un dispositivo de presión en este caso para no permitir una evaporación excesiva de la humedad. Como alternativa, aunque el material a base de sílice de la presente realización puede obtenerse cuando la temperatura del tratamiento hidrotérmico es tan baja como de menos de 60°C, el tiempo necesario para el tratamiento es susceptible de ser largo en este caso. Además, como es obvio por la descripción anterior, el tratamiento hidrotérmico realizado a una temperatura que supera el punto de ebullición de la solución bajo presión aumentada es ventajoso para lograr los efectos en poco tiempo. Sin embargo, desde el punto de vista de la facilidad para realizar la operación, el tratamiento hidrotérmico se realiza preferiblemente a una temperatura más alta dentro de un intervalo por debajo del punto de ebullición en general. El tiempo de tratamiento hidrotérmico varía según las condiciones, tales como las clases de metales incluidos en el material sólido, las cantidades de los metales, las proporciones de composición de los metales y la temperatura de tratamiento, pero es preferiblemente de 1 minuto a 5 horas, más preferiblemente 5 minutos a 3 horas y aún más preferiblemente de 5 minutos a 1 hora.

30 La razón por la cual la distribución de poros se estrecha mediante del tratamiento hidrotérmico no está clara y aún no se ha examinado suficientemente en detalle, pero los presentes inventores actualmente suponen la siguiente razón: Cuando se moldea, seca y calcina una composición que incluye sílice como se describe anteriormente, se produce una reacción de reticulación entre partículas en la composición, y se forma primero una estructura (un material sólido) que tiene una distribución de poros de 2 a 10 nm. Mediante la etapa de secado o la etapa de calcinación, se produce la deshidratación y la reticulación entre geles calentando en una atmósfera de gas, pero dado que estas reacciones son reacciones en fase sólida, el material a base de sílice resultante no siempre logra una distribución uniforme de poros. Sin embargo, cuando el material sólido se somete adicionalmente a tratamiento hidrotérmico, se produce una reacción de hidrólisis y nueva reticulación del material sólido, lo que probablemente causa la recombinación de la estructura. Además, teniendo en cuenta que el volumen de poro así logrado está cerca del volumen vacío logrado por el empaquetamiento más cercano de partículas, se supone que la estructura cambia a una estructura de empaquetamiento termodinámicamente estable mediante una reacción hidrotérmica causada por el tratamiento hidrotérmico, lo que da como resultado la obtención de un material a base de sílice que tiene una distribución de poros en un intervalo estrecho de tamaño de poro de 3 a 5 nm.

45 A continuación, se describirá otro proceso preferible para producir el material a base de sílice de la presente realización. Este proceso de producción incluye una etapa de obtención de un material sólido mediante la calcinación de una composición que incluye sílice, un compuesto de aluminio y un compuesto de al menos un elemento básico seleccionado del grupo que consiste en elementos metálicos alcalinos, elementos metálicos alcalinotérreos y elementos de tierras raras o la calcinación de una sustancia seca de la composición (una primera etapa); una etapa de causar que un elemento del cuarto período se deposite sobre el material sólido neutralizando una mezcla del material sólido y una solución acuosa ácida de una sal metálica soluble que incluye al menos un elemento del cuarto período seleccionado del grupo que consiste en hierro, cobalto, níquel y cinc (una segunda etapa); una etapa de someter el material sólido que tiene el elemento del cuarto período depositado sobre el mismo a un tratamiento hidrotérmico (una tercera etapa); y una etapa de tratamiento térmico del material sólido que ha sido sometido al tratamiento hidrotérmico (una cuarta etapa).

60 En la primera etapa, se prepara una suspensión densa que incluye sílice, un compuesto de aluminio y un compuesto del elemento básico, se seca y luego se calcina, para dar un material sólido. La suspensión densa se puede preparar de la misma manera que en el procedimiento descrito anteriormente de la presente realización, excepto que no se incluye un compuesto de un elemento del cuarto período. Además, la temperatura de calcinación puede ser la misma que en el procedimiento descrito anteriormente de la presente realización.

65 A continuación, en la segunda etapa, se neutraliza una mezcla del material sólido obtenido en la primera etapa y una solución acuosa ácida que incluye el elemento del cuarto período, con lo que se causa que un componente

que incluye el elemento del cuarto período se deposita sobre el material sólido. En este punto, el material sólido a mezclar con la solución acuosa ácida puede estar en un estado de suspensión densa acuosa obtenida dispersando el material sólido en agua. En esta etapa, mediante una reacción de neutralización causada entre los iones del elemento del cuarto período y las bases en la solución acuosa, se deposita el componente que incluye el elemento del cuarto período y se fija sobre el material sólido en forma de, por ejemplo, un hidróxido del elemento del cuarto período.

Son ejemplos de la base usada en la neutralización en la segunda etapa hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, carbonato de sodio, carbonato de potasio y amoníaco. Además, el material sólido o la suspensión densa acuosa que incluye el material sólido puede incluir un componente que contiene uno o dos o más elementos básicos seleccionados del grupo que consiste en elementos metálicos alcalinos (Li, Na, K, Rb, Cs), elementos metálicos alcalinotérreos (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) y elementos de tierras raras (La, Ce, Pr). Son ejemplos del componente que contiene tal elemento básico hidróxido de potasio, hidróxido de rubidio, óxido de magnesio, óxido de estroncio, óxido de lantano y óxido de cerio.

En la segunda etapa, por ejemplo, se mezcla una solución acuosa ácida de una sal metálica soluble que incluye un elemento del cuarto período con el material sólido y la mezcla se neutraliza con una base con agitación, para causar que un componente del elemento del cuarto período se deposita sobre el material sólido. Al causar que se deposita el componente del elemento del cuarto período, se pueden seleccionar apropiadamente condiciones tales como una concentración de la solución acuosa ácida que incluye el elemento del cuarto período, la base, el pH de la solución acuosa y la temperatura.

La concentración del elemento del cuarto período en la solución acuosa ácida (en caso de incluir dos o más elementos del cuarto período, la concentración de cada uno de los elementos del cuarto período) es preferiblemente de 0,0001 a 1,0 mol/l, más preferiblemente de 0,001 a 0,5 mol/l, y aún más preferiblemente de 0,005 a 0,2 mol/l.

Cuando la neutralización está causada por el uso de una base, la cantidad de la base puede ajustarse de modo que el pH de la solución acuosa pueda ser preferiblemente de 5 a 10 y más preferiblemente de 6 a 8. La temperatura de la solución acuosa es preferiblemente de 0 a 100 °C, más preferiblemente de 30 a 90 °C y aún más preferiblemente de 60 a 90 °C.

El tiempo requerido para causar la deposición del componente que incluye el elemento del cuarto período depende de los contenidos de alúmina, elemento del cuarto período y elemento básico y de las condiciones de temperatura y similares, y es preferiblemente de 1 minuto a 5 horas, más preferiblemente de 5 minutos a 3 horas y aún más preferiblemente de 5 minutos a 1 hora.

Posteriormente, en la tercera etapa, el material sólido que tiene el componente que incluye el elemento del cuarto período depositado sobre el mismo se somete al tratamiento hidrotérmico, con lo que se obtiene una mezcla. Cuando el material sólido se somete al tratamiento hidrotérmico, se produce la hidrólisis y la nueva reticulación del gel de sílice, y se causa la recombinación de la estructura y, al mismo tiempo, se produce la complejación del compuesto del elemento del cuarto período.

El tratamiento hidrotérmico puede ser el mismo que el descrito en la presente realización, y la solución neutralizada usada en la segunda etapa puede calentarse directamente para el tratamiento hidrotérmico. El tratamiento hidrotérmico se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de 60 °C o más durante 1 a 48 horas. Aunque el tratamiento hidrotérmico se puede realizar a una temperatura baja por debajo de 60 °C, el tiempo de tratamiento es susceptible de ser largo en este caso. Desde el punto de vista de la operabilidad y el tiempo de tratamiento, el tratamiento hidrotérmico se lleva a cabo preferiblemente a 60 a 90 °C.

Además, el material sólido incluido en la mezcla obtenida en la tercera etapa se lava con agua si es necesario y se seca, y luego se trata con calor en la cuarta etapa. De esta manera, se puede obtener el material a base de sílice de la presente realización.

La temperatura de tratamiento térmico para el material sólido en la cuarta etapa es preferiblemente de 40 a 900°C, más preferiblemente de 80 a 800 °C, aún más preferiblemente de 200 a 700 °C y con particular preferencia de 300 a 600 °C.

En cuanto a la atmósfera, el tratamiento térmico se realiza, por ejemplo, en el aire (o en la atmósfera), en una atmósfera oxidativa (que incluye oxígeno, ozono, óxido de nitrógeno, dióxido de carbono, peróxido de hidrógeno, ácido hipocloroso, un producto inorgánico/orgánico peróxido o similar), o en una atmósfera de gas inerte (incluyendo helio, argón, nitrógeno o similar). El tiempo de tratamiento térmico puede seleccionarse apropiadamente de acuerdo con la temperatura de tratamiento térmico y la cantidad de material sólido.

El material a base de sílice de la presente realización puede usarse adecuadamente para un pigmento, una carga, un abrasivo, una base para cosméticos, un soporte para un plaguicida, un soporte de catalizador, un adsorbente, un material para una estructura de película y similares.

5 Ahora, se describirán diversos usos específicamente. Primero, se requiere que un pigmento sea un polvo fino insoluble en agua, aceite, un disolvente orgánico y similares y que tenga una alta resistencia mecánica. Las partículas esféricas del material a base de sílice de la presente realización tienen una alta resistencia mecánica y tienen excelente resistencia al agua, resistencia al aceite y resistencia a disolventes orgánicos, y por lo tanto, pueden usarse adecuadamente como pigmento. Además, se usan generalmente como pigmento las partículas
10 más pequeñas y, por ello, un tamaño medio de partícula es preferiblemente de 10 μm o menos y más preferiblemente de 5 μm o menos.

Una carga de sílice sintética usada convencionalmente como carga tiene una densidad aparente tan baja como 0,04 a 0,2 g/cm^3 , y por ello, es inconveniente para el transporte y la manipulación. La densidad aparente del material a base de sílice de la presente realización puede aumentarse hasta 0,9 a 1,2 g/cm^3 , y por ello, la desventaja de la carga de sílice sintético convencional puede ser superada. Además, dado que este material a base de sílice tiene una alta resistencia mecánica, es útil como agente de refuerzo para aumentar la resistencia de un polímero. Además, este material a base de sílice también es útil como agente de aplanamiento o modificador de la viscosidad para un prepolímero de una pasta de cloruro de vinilo, una resina epoxídica o una resina de poliéster.
15
20

El material a base de sílice de la presente realización tiene resistencia a la abrasión, medida de acuerdo con un procedimiento descrito más adelante, preferiblemente de 1,0 % en masa/15 h o menos, y por lo tanto es útil como abrasivo. Como abrasivo, la forma y la propiedad geométrica de la densidad aparente son significativas. En comparación con la arena de sílice, la piedra pómez, la tierra de diatomeas o similares, el material a base de sílice de la presente realización tiene una alta resistencia mecánica, tiene una forma esférica y una alta densidad aparente y, por lo tanto, tiene excelentes propiedades como abrasivo. Además, es necesario unificar el tamaño de partícula de un abrasivo de acuerdo con el objetivo a desgastar, y dado que el material a base de sílice tiene una alta resistencia mecánica, se rompe mínimamente o similar, incluso mediante la clasificación, y puede conformarse en una sustancia de partículas esféricas con un tamaño de partícula adecuado para el objetivo a desgastar. Cuando se usa como abrasivo, el tamaño medio de partícula puede establecerse en diversos intervalos de acuerdo con un objetivo a desgastar, y es preferiblemente de 1 a 300 μm en general, y se emplea un tamaño de partícula óptimo para su uso. El material a base de sílice de la presente realización puede usarse como un abrasivo útil para pulir vidrio o madera, eliminar óxido, eliminar manchas, acabar trabajos manuales de metales, madera o hueso tales como marfil, y dar brillo a artesanías artísticas, cerámicas o metales blandos.
25
30
35

Se requiere que una base para cosméticos tenga una alta estabilidad frente al cuerpo humano y una alta usabilidad. Dado que el material a base de sílice de la presente realización tiene excelente resistencia al agua, resistencia al aceite y resistencia a los disolventes orgánicos, tiene una alta estabilidad frente al cuerpo humano, y cuando está en forma esférica, proporciona una sensación suave y tiene alta usabilidad y, por lo tanto, es útil como base para cosméticos.
40

Las partículas usadas como soporte para un plaguicida tienen preferiblemente una distribución uniforme del tamaño de partícula, y las partículas de 10 μm o menos se eliminan preferiblemente mediante un tratamiento tal como clasificación. Cuando se eliminan las partículas de 10 μm o menos, las propiedades físicas de un material en polvo, tales como la pulverulencia, capacidad de dispersión, dispersabilidad y estabilidad a lo largo del tiempo, pueden mejorarse notablemente.
45

El material a base de sílice de la presente realización puede controlarse para que el tamaño de poro caiga en un intervalo de 3 a 5 nm, y dado que tiene una distribución estrecha de tamaño de poro, puede usarse eficazmente como un adsorbente de tinta para papel de impresora de chorro de tinta. Además, dado que el material a base de sílice de la presente realización tiene un pequeño volumen de poro y una alta densidad aparente, se puede superar la desventaja del relleno de sílice sintético convencional, y dado que tiene una alta resistencia mecánica, es útil como agente de refuerzo para aumentar la resistencia de un polímero. Además, el material a base de sílice de la presente realización es útil también como agente de aplanamiento o modificador de la viscosidad para un prepolímero de una pasta de cloruro de vinilo, una resina epoxídica o una resina de poliéster.
50
55

El material a base de sílice puede soportar diversos iones metálicos y puede usarse como soporte catalítico. Cuando se usa como soporte de catalizador, se soporta un componente catalítico activo sobre el material a base de sílice, y el componente catalítico activo se selecciona apropiadamente de acuerdo con la reacción objetivo. Un componente metálico que se soportará como componente activo es preferiblemente al menos un componente de metal noble seleccionado del grupo que consiste en rutenio, rodio, paladio, plata, renio, osmio, iridio, platino y oro. El más preferible entre los componentes de metales nobles es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en rutenio, paladio, platino y oro. Se puede usar uno de los componentes de metales nobles individualmente o se puede usar una combinación de dos o más de ellos. El estado químico del componente de metal noble puede ser cualquiera de un metal único, un óxido, un hidróxido, un compuesto combinado que
60
65

incluye dos o más elementos metálicos nobles y una mezcla de ellos, y es un estado químico preferido un metal único o un óxido metálico.

5 Las partículas metálicas nobles se soportan preferiblemente sobre un soporte en un estado altamente disperso. Específicamente, las partículas de metal noble se soportan preferiblemente en un estado donde las partículas no se superponen entre sí en una dirección de apilamiento sobre el soporte, y se soportan para dispersarse más preferiblemente en un estado particulado (es decir, un estado donde las partículas no están en contacto entre sí) o en un estado de película fina (es decir, un estado donde las partículas no se superponen entre sí en la dirección de apilamiento sobre el soporte aunque estén en contacto entre sí). Las partículas de metal noble 10 tienen un tamaño medio de partícula preferiblemente de 2 a 10 nm, más preferiblemente de 2 a 8 nm, y aún más preferiblemente de 2 a 6 nm.

15 Cuando el tamaño medio de partícula de las partículas de metales nobles cae en el intervalo anteriormente mencionado, se forma una estructura de especie activa específica, y por ello, la actividad de reacción es susceptible de mejorar. El término "tamaño medio de partícula" en el presente documento significa un tamaño medio de partícula numérico medido usando un microscopio electrónico de transmisión (TEM). Específicamente, en una imagen observada con un microscopio electrónico de transmisión, las porciones de contraste negro corresponden a partículas combinadas, y se miden los diámetros de todas las partículas dentro de la imagen para calcular el tamaño medio de partícula como una media de los valores medidos. 20

25 El material soportado de metal noble puede incluir un segundo elemento componente además del componente de metal noble. El segundo elemento componente es al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en elementos que pertenecen al grupo IV al XVI de los períodos cuarto, quinto y sexto de la tabla periódica. Son ejemplos específicos del segundo elemento componente titanio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, cinc, galio, circonio, niobio, molibdeno, cadmio, indio, estaño, antimonio, telurio, hafnio, tungsteno, iridio, mercurio, talio, plomo y bismuto. Además, como segundo elemento componente, se pueden incluir metales alcalinos, metales alcalinotérreos y metales de tierras raras.

30 Se puede usar uno de estos elementos metálicos individualmente o se puede usar una combinación de dos o más de ellos. El estado químico de tal elemento metálico puede ser cualquiera de un metal único, un óxido, un hidróxido, un compuesto combinado que incluye dos o más elementos metálicos o una mezcla de ellos, y es un estado químico preferible un metal único o un óxido metálico.

35 La cantidad de cada componente de metal noble a soportar no está particularmente limitada. En el caso de que esté soportado al menos un elemento de metal noble seleccionado del grupo que consiste en rutenio, rodio, paladio, plata, renio, osmio, iridio, platino y oro, la cantidad de estos metales a soportar es preferiblemente de 0,1 a 20 % en masa en total y más preferiblemente de 1 a 10 % en masa en total basada en 100 % en masa del soporte. El componente de metal noble puede ser un único metal noble o un compuesto (tal como un óxido o un hidróxido) del elemento metálico noble. 40

45 En el caso donde está soportado al menos un elemento metálico seleccionado del grupo que consiste en elementos que pertenecen al grupo IV a XVI de los períodos cuarto, quinto y sexto de la tabla periódica y/o un compuesto de dicho elemento metálico, la cantidad del elemento a soportar es preferiblemente de 0,01 a 20 % en masa en total y más preferiblemente del 0,05 a 10 % en masa por masa del material soportado de metal noble. En el caso de que se soporten metales alcalinos, metales alcalinotérreos y metales de tierras raras, la cantidad de estos metales a soportar es preferiblemente de 0,5 a 30 % en masa en total y más preferiblemente de 1 a 15 % en masa por masa del material soportado de metal noble.

50 El material soportado de metal noble de la presente realización tiene un área superficial específica, medida mediante un procedimiento de adsorción de nitrógeno BET, preferiblemente de 20 a 500 m²/g, más preferiblemente de 50 a 400 m²/g y aún más preferiblemente de 100 a 350 m²/g desde el punto de vista de que la actividad de reacción mejora y que los componentes activos se liberan mínimamente.

55 La estructura de poros del material soportado de metal noble de la presente realización es una de propiedades físicas extremadamente significativas desde el punto de vista de las características para soportar componentes de metal noble, estabilidad a largo plazo que incluye estabilidad frente al desprendimiento y características de reacción obtenidas cuando se usa como catalizador, y el tamaño de poro es una propiedad física correspondiente a un indicador para desarrollar estas características. Cuando el tamaño de poro es inferior a 3 nm, es probable que la propiedad de desprendimiento para un componente de metal noble soportado sea buena, pero cuando se usa en una reacción en fase líquida o similar como catalizador, aumenta la resistencia a la difusión de una matriz de reacción dentro de los poros, el proceso de difusión de la matriz de reacción se convierte fácilmente en determinante de la velocidad y, por ello, es susceptible de disminuir la actividad de reacción. Por lo tanto, el tamaño de poro es preferiblemente de 3 nm o más. Por otro lado, el tamaño de poro es preferiblemente de 50 nm o menos desde el punto de vista de que el soporte sea difícil de romper y que las partículas de metal noble soportadas sean difíciles de desprender. Por consiguiente, el tamaño de poro del material soportado de metal noble es preferiblemente de 3 nm a 50 nm, más preferiblemente de 3 nm a 30 nm y 65

aún más preferiblemente de 3 nm a 10 nm. El volumen de poro está, desde el punto de vista de las características de soporte y las características de reacción, en un intervalo preferiblemente de 0,1 a 1,0 ml/g, más preferiblemente de 0,1 a 0,5 ml/g y aún más preferiblemente de 0,1 a 0,3 ml/g. El material soportado de metal noble de la presente realización tiene preferiblemente un tamaño de poro y un volumen de poro que cumplen ambos los intervalos anteriormente mencionados.

El procedimiento para causar que el material a base de sílice soporte un componente de metal noble no está particularmente limitado en la medida en que se pueda obtener el soporte anteriormente mencionado, y puede aplicarse un proceso de producción generalmente empleado para un material de soporte de metal, tal como impregnación (incluyendo adsorción, llenado de poro, evaporación a sequedad y pulverización), precipitación (incluyendo coprecipitación, deposición y amasado), intercambio iónico y deposición de vapor. Aunque se pueden añadir componentes metálicos distintos de un metal noble durante la preparación del material de soporte de metal noble, cuando el material de soporte de metal noble se usa como catalizador, los componentes metálicos se pueden añadir a un sistema de reacción usando el catalizador.

En el caso de que se incluya un segundo elemento componente además de un componente de metal noble, el segundo elemento componente se puede añadir al material de soporte de metal noble durante la preparación o la reacción del material de soporte de metal noble o se puede incluir preliminarmente en el soporte. Se observa que la estructura de un segundo elemento componente dentro del material de soporte de metal noble no está particularmente limitada, y puede formar, junto con las partículas de metal noble, una aleación o un compuesto intermetálico, o puede estar soportado sobre el soporte por separado de las partículas de metales nobles. También se puede permitir que un compuesto de metal alcalino o un compuesto de metal alcalinotérreo coexista preliminarmente durante la preparación del material de soporte de metal noble, o se puede añadir durante la preparación del material de soporte de metal noble o al sistema de reacción. Como materia prima metálica usada en la preparación del catalizador, se puede usar un compuesto tal como compuestos inorgánicos o compuestos orgánicos de los metales descritos anteriormente, y son ejemplos preferidos haluros metálicos, óxidos metálicos, hidróxidos metálicos, nitratos metálicos, sulfatos metálicos, acetatos metálicos, fosfatos metálicos, carbonilo metálico, acetilacetato metálico, porfirinas metálicas y ftalocianinas metálicas.

[Proceso para preparar material de soporte de metal noble que incluye el segundo elemento componente además del componente de metal noble]

A continuación se describirá un proceso para preparar un material de soporte de metal noble que incluye un segundo elemento componente además de un componente de metal noble ejemplificando la precipitación. Primero, como primera etapa, por ejemplo, se neutraliza una solución acuosa ácida de una sal metálica soluble que incluye un segundo componente y un metal noble para depositar el segundo componente y el componente de metal noble sobre el material a base de sílice, con lo que se obtiene un precursor de un material de soporte de metal noble. En este paso, se depositan el segundo componente y el componente de metal noble (tal como un hidróxido) y se fijan sobre el material a base de sílice mediante la reacción de neutralización causada entre los iones del segundo componente y el metal noble con una base dentro de la solución acuosa. Posteriormente, en una segunda etapa, el precursor del material de soporte de metal noble obtenido en la primera etapa se lava con agua si es necesario y se seca, y luego, se somete a un tratamiento térmico, para dar el material de soporte de metal noble.

Son ejemplos de la sal metálica soluble que incluye el segundo elemento componente usado en la preparación del material de soporte de metal noble nitrato, acetato y cloruro del segundo elemento componente. Además, son ejemplos de la sal metálica soluble que incluye el componente de metal noble, cuando se selecciona paladio como metal noble, cloruro de paladio y acetato de paladio, cuando se selecciona rutenio, cloruro de rutenio y nitrato de rutenio, cuando se selecciona oro, ácido cloroaurico, cloruro de oro y sodio, dicianoaurato de potasio, tricloruro de dietilamina y oro cianuro de oro, y cuando se selecciona plata, cloruro de plata y nitrato de plata.

Como base para usar en la preparación del material de soporte de metal noble, se usan hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, amoníaco y similares. Además, el soporte puede incluir uno o una pluralidad de componentes metálicos básicos seleccionados entre los metales alcalinos (Li, Na, K, Rb, Cs), los metales alcalinotérreos (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) y los metales de tierras raras (La, Ce, Pr).

En la primera etapa, se mezcla la solución acuosa ácida de una sal metálica soluble que incluye un segundo elemento componente y un metal noble con el material a base de sílice, y la mezcla resultante se neutraliza con una base con agitación, para depositar el precipitado del segundo elemento componente y el componente de metal noble sobre el material a base de sílice. Al depositar el segundo elemento componente y el elemento metálico noble, pueden seleccionarse apropiadamente condiciones tales como la concentración de la solución acuosa que incluye el segundo elemento componente y el elemento metálico noble, la base, el pH de la solución acuosa, la temperatura y similares.

Las concentraciones del segundo elemento componente y el metal noble en la solución acuosa son generalmente de 0,0001 a 1,0 mol/l, preferiblemente de 0,001 a 0,5 mol/l, más preferiblemente de 0,005 a 0,2

mol/l. La relación entre el segundo elemento componente y el metal noble en la solución acuosa está en un intervalo preferiblemente de 0,1 a 10, más preferiblemente de 0,2 a 5,0 y aún más preferiblemente de 0,5 a 3,0 en términos de una relación atómica de segundo elemento componente/metal noble.

5 El pH de la solución acuosa puede ajustarse usando la base para estar en un intervalo generalmente de 5 a 10 y preferiblemente 6 a 8. La temperatura de la solución acuosa es generalmente de 0 a 100 °C, preferiblemente de 30 a 90 °C y más preferiblemente de 60 a 90 °C.

10 El tiempo para la deposición del segundo elemento componente y el componente de metal noble no está particularmente limitado y varía dependiendo de la clase de material a base de sílice, las cantidades del segundo elemento componente y el metal noble a soportar y la relación entre ellos, y similares, y es generalmente de 1 minuto a 5 horas, preferiblemente de 5 minutos a 3 horas y más preferiblemente de 5 minutos a 1 hora.

15 La temperatura de tratamiento térmico para el precursor del material de soporte de metal noble empleado en la segunda etapa es generalmente de 40 a 900 °C, preferiblemente de 80 a 800 °C, más preferiblemente de 200 a 700 ° y aún más preferiblemente de 300 a 600 °C.

20 En cuanto a la atmósfera, el tratamiento térmico se realiza en el aire (o en la atmósfera), en una atmósfera oxidativa (que incluye oxígeno, ozono, óxido de nitrógeno, dióxido de carbono, peróxido de hidrógeno, ácido hipocloroso, un producto inorgánico/orgánico peróxido o similar), o en una atmósfera de gas inerte (incluyendo helio, argón, nitrógeno o similar). El tiempo para el tratamiento térmico puede seleccionarse apropiadamente de acuerdo con la temperatura del tratamiento térmico y la cantidad del precursor del material de soporte de metal noble.

25 Después de la segunda etapa descrita anteriormente, se puede realizar un tratamiento de reducción en una atmósfera reductora (que incluye hidrógeno, hidrazina, formalina, ácido fórmico o similares) si es necesario. La temperatura y el tiempo del tratamiento de reducción pueden seleccionarse apropiadamente de acuerdo con la clase de agente reductor, la clase de metal noble y la cantidad de material de soporte de metal noble.

30 Después del tratamiento térmico o el tratamiento de reducción, se puede realizar un tratamiento de oxidación en el aire (o en la atmósfera) o en una atmósfera oxidativa (que incluye oxígeno, ozono, óxido de nitrógeno, dióxido de carbono, peróxido de hidrógeno, ácido hipocloroso, un producto inorgánico/peróxido orgánico o similar) si es necesario. En este caso, la temperatura y el tiempo pueden seleccionarse apropiadamente de acuerdo con la clase de oxidante, la clase de metal noble y la cantidad de material de soporte de metal noble.

35 [Proceso para preparar el compuesto usando material de soporte de metal noble como catalizador]

40 El material de soporte de metal noble de la presente realización se usa como catalizador ampliamente para la síntesis química. El material de soporte de metal noble se usa como, por ejemplo, un catalizador de síntesis química para la oxidación de alcanos, oxidación de alcohol, oxidación de aldehídos, oxidación de carbonilo, oxidación de alquenos, epoxidación de alquenos, adición oxidativa de alquenos, esterificación oxidativa de aldehído y alcohol, esterificación oxidativa de alcohol, esterificación oxidativa de glicol y alcohol, hidrogenación de alqueno, hidrogenación de alquino, hidrogenación de fenoles, una reacción de hidrogenación selectiva de cetona α,β -insaturada, una reacción de hidrogenación de nitro, olefina, carbonilo, un anillo aromático o similar, aminación, síntesis directa de peróxido de hidrógeno a partir de hidrógeno y oxígeno, oxidación de monóxido de carbono, una reacción de desplazamiento de gas de agua o similar, o como un catalizador de reducción para Nox, o un fotocatalizador.

50 Ahora, se describirá a modo de ejemplo un proceso para producir éster de ácido carboxílico a partir de aldehído y alcohol mediante una reacción de esterificación oxidativa realizada en presencia de oxígeno usando el material de soporte de metal noble de la presente realización como catalizador.

55 Son ejemplos del aldehído usado como materia prima los aldehídos alifáticos saturados C1-C10 tales como formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, isobutilaldehído y glioxal; aldehídos alifáticos C3-C10 α,β -insaturados tales como acroleína, metacroleína y crotonaldehído; aldehídos aromáticos C6-C20 tales como benzaldehído, tolilaldehído, bencilaldehído y ftalaldehído; y derivados de estos aldehídos. Se usa uno de estos aldehídos individualmente o se usa una mezcla de dos o más de ellos. Cuando el aldehído es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en acroleína, metacroleína y una mezcla de ellos, el material de soporte de metal noble de la presente realización se puede usar de manera más eficaz como catalizador.

60 Son ejemplos del alcohol los alcoholes alifáticos saturados C1-C10 tales como metanol, etanol, isopropanol, butanol, 2-etilhexanol y octanol; alcoholes alicíclicos C5-C10 tales como ciclopentanol y ciclohexanol; dioles C2-C10 tales como etilenglicol, propilenglicol y butanodiol; alcoholes alifáticos insaturados C3-C10 tales como alcohol alílico y alcohol metílico; alcoholes aromáticos C6-C20 tales como alcohol bencílico; e hidroxioxetanos
65 tales como 3-alkil-3-hidroximetiloxetano. Se usa uno de estos alcoholes individualmente o se usa una mezcla de dos o más de ellos. El alcohol es preferiblemente metanol entre estos ejemplos porque así, el material de

soporte de metal noble de la presente realización puede usarse adicionalmente de forma eficaz como catalizador.

5 La relación de contenido entre el aldehído y el alcohol no está particularmente limitada y, por ejemplo, una relación (aldehído/alcohol) del aldehído al alcohol en una base molar puede estar en un amplio intervalo de 10 a 1/1000, pero generalmente es de 1/2 a 1/50.

10 El uso del catalizador puede variar en gran medida dependiendo de los tipos de materias primas de reacción, la composición y el proceso de preparación del catalizador, las condiciones de reacción, el tipo de reacción y similares, y no está particularmente limitado. En el caso de que el catalizador reaccione en un estado de suspensión densa, el catalizador se usa en una concentración de contenido sólido, en la suspensión densa, preferiblemente de 1 a 50 % en masa/volumen, más preferiblemente de 3 a 30 % en masa/volumen y aún más preferiblemente de 10 a 25 % en masa/vol.

15 La producción de éster de ácido carboxílico puede realizarse empleando un procedimiento arbitrario tal como una reacción en fase gaseosa, una reacción en fase líquida o una reacción por goteo y empleando cualquiera de un sistema de producción por lotes y un sistema de producción en serie.

20 La reacción puede realizarse sin un disolvente, pero puede realizarse con un disolvente inerte a los componentes de la reacción (de una matriz de reacción, un producto de reacción y un catalizador), tal como hexano, decano, benceno y dioxano.

25 El tipo de reacción puede ser cualquiera de los tipos conocidos convencionalmente, tales como el tipo de lecho fijo, el tipo de lecho fluido, el tipo de tanque agitado y similares. Cuando la reacción se efectúa, por ejemplo, en una fase líquida, se puede emplear un reactor de tipo arbitrario tal como un reactor de columna de burbujas, un reactor de tipo tubo difusor o un reactor de tanque agitado.

30 El oxígeno usado en la producción de éster de ácido carboxílico puede estar en forma de oxígeno molecular, es decir, un gas de oxígeno en sí mismo o un gas mixto obtenido al diluir un gas de oxígeno con un diluyente inerte a la reacción, tal como nitrógeno o dióxido de carbono. Como materia prima de oxígeno, se usa el aire preferiblemente desde el punto de vista de operabilidad, economía y similares.

35 La presión parcial de oxígeno varía dependiendo de las materias primas de reacción de las especies de aldehído, las especies de alcohol y similares, las condiciones de reacción o el tipo de reactor y similares, y en la práctica, la presión parcial de oxígeno en una salida de un reactor se establece para caer en un intervalo de concentración por debajo del límite inferior de un intervalo explosivo, y preferiblemente se controla para que sea, por ejemplo, de 20 a 80 kPa. Una presión de reacción puede estar en un intervalo amplio arbitrario desde presión reducida a presión aumentada, y está en un intervalo, por ejemplo, de 0,05 a 2 MPa. Además, la presión total se establece preferiblemente de modo que la concentración de oxígeno en un gas que fluye fuera del reactor no pueda superar el límite explosivo (de modo que la concentración de oxígeno puede ser, por ejemplo, de 8 %) desde el punto de vista de la seguridad.

45 Cuando la reacción de producción para el éster de ácido carboxílico se efectúa en una fase líquida o similar, el pH del sistema de reacción se mantiene preferiblemente en 6 a 9 mediante la adición de compuestos (tales como óxidos, hidróxidos, carbonatos y carboxilatos) de metales alcalinos o metales alcalinotérreos al sistema de reacción. Se usa uno de tales compuestos de metales alcalinos o metales alcalinotérreos individualmente, o se usa una combinación de dos o más de ellos.

50 La temperatura de reacción en la producción de éster de ácido carboxílico puede ser una temperatura alta que supere 200 °C pero es preferiblemente de 30 a 200 °C, más preferiblemente de 40 a 150 °C y aún más preferiblemente de 60 a 120 °C. El tiempo de reacción no está particularmente limitado y no puede determinarse de manera única porque depende de las condiciones establecidas, y generalmente es de 1 a 20 horas.

55 A continuación, se describirá a modo de ejemplo un proceso para producir ácido carboxílico mediante la oxidación de aldehído en una fase líquida que incluye agua usando el material de soporte de metal noble de la presente realización como catalizador.

60 El agua incluida en la fase líquida no está particularmente limitada, y son ejemplos agua blanda, agua industrial purificada y agua de intercambio iónico. Se puede usar cualquier agua siempre que tenga una calidad de agua general, pero una que incluya una gran cantidad de impurezas (como iones de Fe, Ca, Mg y similares) no es preferible. Son ejemplos del aldehído usado en la producción de ácido carboxílico aldehídos alifáticos saturados C1-C10 tales como formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, isobutilaldehído y glioxal; aldehídos alifáticos C3-C10 α,β -insaturados tales como acroleína, metacroleína y crotonaldehído; aldehídos aromáticos C6-C20 tales como benzaldehído, tolilaldehído, bencilaldehído y ftalaldehído; y derivados de estos aldehídos. Entre estos aldehídos, se prefieren la metacroleína y la acroleína. Se puede usar uno de estos aldehídos individualmente o se puede usar una combinación arbitraria de dos o más de ellos.

La relación de contenido entre el aldehído y el agua no está particularmente limitada, y la relación molar de aldehído/agua puede estar en un amplio intervalo, por ejemplo, de 1/10 a 1/1000, pero generalmente está en el intervalo de 1/2 a 1/100.

5

Es posible oxidar el aldehído en una fase líquida mixta que incluye el aldehído y el agua, es decir, en condiciones sin disolvente, pero se puede añadir un disolvente al líquido mezclado del aldehído y el agua para obtener un líquido mezclado de aldehído, agua y disolvente. Como disolvente, por ejemplo, se pueden usar cetonas, nitrilos, alcoholes, ésteres orgánicos, hidrocarburos, ácidos orgánicos y amidas. Son ejemplos de cetonas acetona, metiletilcetona y metilisobutilcetona. Son ejemplos de nitrilos acetonitrilo y propionitrilo. Son ejemplos de alcoholes butanol terciario y ciclohexanol. Son ejemplos de ésteres de ácidos orgánicos acetato de etilo y propionato de metilo. Son ejemplos de hidrocarburos hexano, ciclohexano y tolueno. Son ejemplos de ácidos orgánicos ácido acético, ácido propiónico, ácido n-butírico, ácido isobutírico, ácido n-pentanoico y ácido isovalérico. Son ejemplos de amidas N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, N,N-dimetilpropionamida y hexametilfosforamida. Además, se puede usar un solo disolvente o se puede usar un disolvente mixto compuesto de dos o más disolventes. En el caso de que el agua y el disolvente se mezclen, la relación de mezcla no está particularmente limitada porque puede variar en gran medida dependiendo de la clase de aldehído usado como materia prima de reacción, la composición y el proceso de preparación del catalizador, las condiciones de reacción, el tipo de reacción y similares, pero desde el punto de vista de producir ácido carboxílico a partir de aldehído con alta selectividad y alta productividad, la cantidad de disolvente es preferiblemente de 8 a 65 % en masa y más preferiblemente de 8 a 55 % en masa basada en la masa del agua. El líquido mezclado de aldehído y agua o el líquido mezclado de aldehído, agua y disolvente son preferiblemente homogéneos pero pueden usarse en un estado no homogéneo.

10

15

20

25

30

El uso del catalizador puede variar en gran medida dependiendo de la clase de materia prima de reacción, la composición y el proceso de preparación del catalizador, las condiciones de reacción, el tipo de reacción y similares, y no está particularmente limitado, pero cuando el catalizador reacciona en un estado de suspensión densa, se usa en un intervalo preferiblemente de 4 a 50 % en masa/volumen, más preferiblemente de 4 a 30 % en masa/volumen y aún más preferiblemente de 10 a 25 % en masa/volumen en términos de una concentración de catalizador en la suspensión densa. En otras palabras, el catalizador se usa de modo que la relación de masa (kg) del catalizador a volumen (l) del componente líquido puede caer en un intervalo preferiblemente de 4 a 50 %, más preferiblemente de 4 a 30 % y aún más preferiblemente del 10 a 25 %.

35

La producción de ácido carboxílico en una fase líquida puede realizarse empleando cualquiera de los sistemas de producción en serie y sistemas de producción por lotes, pero el sistema de producción en serie se prefiere industrialmente en consideración de la productividad.

40

Como fuente de oxígeno para la oxidación, se puede suministrar un gas de oxígeno mismo a un reactor, o se puede suministrar un gas mixto obtenido al diluir un gas de oxígeno con un diluyente inerte para la reacción, tal como nitrógeno o dióxido de carbono, y el aire se usa adecuadamente como fuente de oxígeno desde el punto de vista de la operabilidad, la economía y similares.

45

Se varía la presión parcial de oxígeno preferible dependiendo de la especie de aldehído, la especie de disolvente, las condiciones de reacción o el tipo de reactor y similares, y en la práctica, se establece una presión parcial de oxígeno en la salida de un reactor para que caiga en un intervalo de concentración por debajo del límite inferior de un intervalo explosivo, y preferiblemente se controla para que sea, por ejemplo, de 20 a 80 kPa. La presión de reacción puede estar en un amplio intervalo arbitrario desde presión reducida a presión aumentada, y generalmente es de 0,05 a 5 MPa. Desde el punto de vista de la seguridad, la presión total se establece preferiblemente de modo que la concentración de oxígeno en un gas que fluye fuera del reactor no pueda superar el límite explosivo (8 %).

50

La temperatura de reacción para la producción de ácido carboxílico es preferiblemente de 30 a 200°C, más preferiblemente de 40 a 150°C y aún más preferiblemente de 60 a 120°C. El tiempo de reacción no está particularmente limitado y generalmente es de 1 a 20 horas.

55

Incidentalmente, se pueden llevar a cabo la determinación del contenido de elementos componentes del material a base de sílice (Si, Al, un elemento del cuarto período y un elemento básico), la determinación de la relación de composición del elemento del cuarto período con respecto al aluminio o el elemento básico, la medición del área superficial específica, tamaño de poro y volumen de poro, la observación de la forma, la medición del tamaño medio de partícula, la medición de la densidad aparente (CBD), la medición de la resistencia a la abrasión, el análisis de la estructura cristalina, el análisis del estado químico del elemento del cuarto período y la observación de la forma del material de soporte de metal noble de la siguiente manera:

60

[Determinación del contenido de elementos componentes del material a base de sílice y material de soporte de metal noble]

65

Se determinan las concentraciones de Si, Al, un elemento del cuarto período y un elemento básico en un material a base de sílice usando "IRIS Intrepid II XDL" (nombre comercial), es decir, un analizador espectrofotométrico de emisiones ICP (ICP-AES, MS) fabricado por Thermo Fisher Scientific Inc.

5 Se prepara una muestra de la siguiente manera: Primero, se pesa un material a base de sílice en un recipiente de descomposición de teflón (marca registrada), y se añaden ácido nítrico y fluoruro de hidrógeno al mismo. La solución así obtenida se descompone térmicamente mediante "ETHOS TC" (nombre comercial), es decir, un aparato de descomposición por microondas fabricado por Milestone General KK, y luego, la sustancia así descompuesta se evapora a sequedad en un calentador. Posteriormente, se añaden ácido nítrico y ácido clorhídrico al residuo así depositado, la mezcla resultante se descompone a presión mediante el aparato de descomposición de microondas, se añade agua pura a la solución descompuesta así obtenida en un volumen dado, y la solución resultante se usa como muestra.

15 La muestra se determina cuantitativamente mediante un procedimiento estándar interno usando el ICP-AES y se obtienen los contenidos de Si, Al, un elemento del cuarto período y un elemento básico en un material a base de sílice y el contenido de elementos metálicos en un material de soporte de metal noble restando el valor en blanco de medición obtenido simultáneamente, para calcular la relación de composición (en una base molar) y la cantidad de metal soportado.

20 [Determinación de la relación de composición]

Sobre la base del contenido de Al, el elemento del cuarto período y el elemento básico medido como se describe en "Determinación del contenido de elementos componentes de material a base de sílice y material de soporte de metal noble", se calculan la relación de composición (X/Al) de elemento del cuarto período a aluminio y la relación de composición (X/B) de elemento del cuarto período a elemento básico.

[Medición del área superficial específica, tamaño de poro y volumen de poro]

30 Se miden áreas superficiales específicas, tamaños de poro y volúmenes de poro de un material a base de sílice y un material de soporte de metal noble, usando nitrógeno como gas de adsorción, con "Autosorb 3MP" (nombre comercial), es decir, un aparato de medición de la adsorción de gas fabricado por Yuasa Ionics Inc. (procedimiento de adsorción de nitrógeno). Se obtiene el área superficial específica mediante el procedimiento BET, se obtiene el tamaño de poro y la distribución de poros mediante el procedimiento BJH, y se obtiene el volumen de poro a partir de la cantidad de adsorción lograda a P/P₀ al máx.

35 [Observación de la forma]

Se usa un microscopio electrónico de barrido X-650 (SEM) fabricado por Hitachi, Ltd. para observar partículas de un material a base de sílice (un soporte) y un material soportado de metal noble (un catalizador).

40 [Medición del tamaño medio de partícula]

Los tamaños medios de partículas (en base al volumen) de un material a base de sílice y un material soportado de metal noble se miden usando un analizador del tamaño de partículas de dispersión por difracción láser LS230 fabricado por Beckman-Coulter, Inc.

45 [Medición de la densidad aparente (CBD)]

Como pretratamiento, se recogen primero aproximadamente 120 g de un material a base de sílice en un crisol de acero inoxidable y se calinan en un horno de mufla a 500 °C durante 1 hora. El material a base de sílice calcinado se coloca en un desecador (que contiene un gel de sílice) para enfriarlo a temperatura ambiente. Se recoge el material a base de sílice así pretratado en 100,0 g, se transfiere a un cilindro de medición de 250 ml y se llena con el material a base de sílice el cilindro de medición mientras se golpea durante 15 minutos usando un agitador. Se retira el cilindro de medición del agitador, se alisa la superficie del material a base de sílice en el cilindro de medición y se lee el volumen empaquetado. La densidad aparente es el valor obtenido dividiendo la masa del material a base de sílice por el volumen empaquetado.

[Medición de la resistencia a la abrasión]

60 Se pesan con precisión aproximadamente 50 g de un material a base de sílice y se introducen en un tubo vertical con un diámetro interno de 1,5 pulgadas (38,1 mm) que tiene, en su parte inferior, un disco perforado con tres orificios de 1/64 pulgada (0,4 mm). Se insufla aire externamente en el tubo vertical a través del disco perforado a una tasa de 15 CF (pies cúbicos)/h (0,4 m³/h), para hacer fluir con fuerza las partículas del material a base de sílice en el tubo. Se obtiene la relación (% en masa) de la cantidad total de partículas de material a base de sílice que se han refinado por dispersión y pérdida desde la porción superior del tubo vertical a la cantidad introducida inicialmente como "resistencia a la abrasión" en 5 a 20 horas después de insuflar el aire al tubo vertical.

[Análisis de la estructura cristalina]

- 5 Se analiza la estructura cristalina de un material a base de sílice usando "Rint 2500" (nombre comercial), es decir, un difractómetro de rayos X en polvo (XRD) fabricado por Rigaku Corporation en condiciones de una fuente de rayos X de un tubo de Cu (40 kV, 200 mA), un intervalo de medición de 5 a 65 grados. (0,02 grad/etapa), una tasa de medición de 0,2 grad/min y anchuras de ranura (para dispersión, divergencia y recepción) de 1 grad, 1 grad y 0,15 mm.
- 10 Para la medición, una muestra se extiende uniformemente sobre un soporte de muestra libre de reflejos y se fija con goma de neopreno.

[Análisis del estado químico del elemento del cuarto período (níquel)]

- 15 Se mide un espectro de NiK α de un material a base de sílice mediante un analizador de fluorescencia de rayos X de alta resolución XFRA190 (HRXRF) fabricado por Technos Corp., se comparan diversos parámetros así obtenidos con los de los materiales de referencia estándar (níquel metálico y óxido de níquel) para estimar el estado químico, tal como la valencia del níquel incluido en el material a base de sílice.
- 20 Como muestra para la medición, se usa directamente un material a base de sílice preparado. El espectro de NiK α se mide en un modo espectral parcial. En este punto, se usa Ge(220) como cristal dispersivo, se usa una ranura con un ángulo de divergencia vertical de 1° y se ajustan el voltaje y la corriente de excitación respectivamente a 35 kV y 80 mA. Además, se usa papel de filtro como absorbente para una muestra estándar y se selecciona el tiempo de recuento para cada muestra de material a base de sílice, de modo que el espectro de K α tiene una intensidad de pico de 3000 cps o menos y 10000 recuentos o más en la medición. Cada muestra se somete repetidamente a la medición cinco veces, y antes y después de la medición repetida, se mide el níquel metálico. Después de someter los espectros medidos realmente al procesamiento de suavizado (un procedimiento de SG, 7 puntos, 5 veces), se calculan las posiciones de pico, anchura a media altura (FWHM) e índices de asimetría (AI), y se trata cada una de las posiciones de pico como un desplazamiento, un desplazamiento químico (ΔE), a partir de los valores medidos del níquel metálico obtenidos antes y después de la medición de cada muestra.
- 25
- 30

[Observación del estado de dispersión del elemento del cuarto período]

- 35 Se analiza una sección transversal de un material a base de sílice usando EPMA 1600, fabricado por Shimadzu Corporation, a un voltaje de aceleración de 20 KeV.

[Observación de la forma del material soportado de metal]

- 40 Se observa una imagen de campo brillante de TEM con un microscopio electrónico de transmisión 3100 FEF (TEM) fabricado por JEOL Ltd. [de un voltaje de aceleración de 300 kV, equipado con una espectroscopía de rayos X dispersiva de energía (EDX)].
- 45 Para preparar una muestra, se muele un material soportado de metal noble con un mortero, se dispersa en etanol y se somete a limpieza ultrasónica durante aproximadamente 1 minuto, y el resultado se deja caer sobre una microrred de Mo y se seca al aire.

Ejemplos

- 50 La presente invención se describirá ahora con más detalle por medio de ejemplos. Incidentalmente, se llevan a cabo la determinación del contenido de los elementos componentes de un material a base de sílice, la determinación de la relación de composición de un elemento del cuarto período con respecto a aluminio o un elemento básico, la medición del área superficial específica, tamaño de poro y volumen de poro, la observación de la forma, la medición del tamaño medio de partícula, la medición de la densidad aparente, la medición de la resistencia a la abrasión, el análisis de la estructura cristalina, el análisis del estado químico del elemento del cuarto período y la observación de la forma de un material soportado de metal noble como se describe anteriormente en cada uno de los ejemplos y ejemplos comparativos.
- 55

[Ejemplo 1]

- 60 Se preparó una solución acuosa de 1,5 kg de nitrato de aluminio nonahidratado, 0,24 kg de nitrato de níquel hexahidratado, 0,98 kg de nitrato de magnesio hexahidratado y 0,27 kg de ácido nítrico al 60 % disueltos en 3,0 l de agua pura. La solución acuosa se añadió gradualmente gota a gota a 10,0 kg de una solución de sol de sílice (nombre comercial "Snowtex N-30" fabricada por Nissan Chemical Industries Ltd., contenido de SiO₂: 30 % en masa) mantenida a 15 °C con agitación y con un tamaño de partícula coloidal de 10 a 20 nm, para dar una suspensión densa mixta de un sol de sílice, nitrato de aluminio, nitrato de níquel y nitrato de magnesio.
- 65

Posteriormente, la suspensión densa mixta se secó por pulverización con un secador por pulverización con una temperatura de salida establecida en 130°C para obtener un material sólido.

Posteriormente, con el material sólido así obtenido se llenó hasta un grosor de aproximadamente 1 cm un recipiente de acero inoxidable con una tapa abierta, y se calentó en un horno eléctrico con una temperatura aumentada desde la temperatura ambiente a 300 °C durante 2 horas y se mantuvo a 300 °C durante 3 horas. La temperatura se aumentó aún más a 600 °C durante 2 horas y se mantuvo a 600 °C durante 3 horas para la calcinación. Posteriormente, el material sólido se enfrió lentamente para obtener un material a base de sílice compuesto de un óxido combinado que comprende silicio-aluminio-níquel-magnesio.

Se encontró que el material a base de sílice obtenido incluía 85,3 % en moles de silicio, 6,8 % en moles de aluminio, 1,4 % en moles de níquel y 6,5 % en moles de magnesio basado en los moles totales de silicio, aluminio, níquel y magnesio. La relación de composición de Ni(X)/Al era 0,21 en una base molar y la relación de composición de Ni(X)/Mg (B) era 0,22 en una base molar.

El área superficial específica medida mediante el procedimiento de adsorción de nitrógeno era 223 m²/g, el volumen de poro era 0,26 ml/g y el tamaño medio de poro era 5,1 nm. La densidad aparente era 0,97 CBD y la resistencia a la abrasión era 0,1 % en masa. Se encontró que el tamaño medio de partícula era 62 µm sobre la base del resultado de la medición de la distribución del tamaño de partícula por dispersión láser. Además, se encontró que el material a base de sílice estaba libre de roturas o grietas y tenía una forma sustancialmente esférica en base a la observación con un microscopio electrónico de barrido (SEM). En cuanto a la forma del material sólido, se obtuvo un patrón amorfo similar al de un gel de sílice como resultado de la difracción de rayos X en polvo (DRX).

Se suponía que el estado químico del níquel incluido en el material a base de sílice, sobre la base del resultado de la espectroscopía de fluorescencia de rayos X de alta resolución (HRXRF), era un estado de alto espín del níquel con una valencia de 2 y se encontró, a partir de la diferencia en el espectro de NiK α , que era diferente del estado químico del óxido de níquel, es decir, un único compuesto. La anchura a media altura (FWHM) del espectro de NiK α del material a base de sílice obtenido a partir de un espectro realmente medido era 3,474, y el desplazamiento químico (ΔE) era 0,331. En cuanto al óxido de níquel medido como material de referencia estándar, la anchura a media altura (FWHM) del espectro de NiK α era 3,249 y el desplazamiento químico (ΔE) era 0,344.

En cuanto al estado de dispersión de níquel en el material a base de sílice, se encontró, a partir del resultado del microanálisis con sonda electrónica (EPMA), que el níquel estaba presente sustancialmente en la misma concentración en todas las porciones.

A continuación, para evaluar la resistencia a los ácidos y las bases del material a base de sílice, se realizó una prueba de oscilación del pH de la siguiente manera:

Después de añadir 10 g del material a base de sílice obtenido como se describe anteriormente a 100 ml de una solución tampón de pH 4 contenida en un recipiente de vidrio, la solución resultante se agitó durante 10 minutos a 90 °C y luego se dejó en reposo para eliminar el sobrenadante, y el precipitado así obtenido se lavó con agua y se decantó. El material sólido así obtenido se añadió a 100 ml de una solución tampón de pH 10 contenida en un recipiente de vidrio, la solución resultante se agitó durante 10 minutos a 90 °C y luego se dejó en reposo para eliminar el sobrenadante, y el precipitado así obtenido se lavó con agua y se decantó. Con esta operación considerada como un ciclo, se realizó un proceso de oscilación del pH de 50 ciclos en total. Como resultado, después del proceso de oscilación del pH, el material a base de sílice tenía un área superficial específica de 220 m²/g, un volumen de poro de 0,27 ml/g y un tamaño medio de poro de 5,2 nm, lo que revela que la estructura del material a base de sílice no había cambiado mediante el proceso de oscilación del pH.

[Ejemplo 2]

Se obtuvo un material a base de sílice que incluye 69,7 % en moles de silicio, 15,0 % en moles de aluminio, 0,5 % en moles de cinc y 14,9 % en moles de potasio de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usaron 4,0 kg de nitrato de aluminio noahidratado en lugar de 1,5 kg de nitrato de aluminio noahidratado, se usaron 0,11 kg de nitrato de cinc hexahidratado en lugar de 0,24 kg de nitrato de níquel hexahidratado y 1,1 kg de nitrato de potasio en lugar de 0,98 kg de nitrato de magnesio hexahidratado. La relación de composición de Zn(X)/Al era 0,03 en una base molar y la relación de composición de Zn(X)/K (B) era 0,03 en una base molar. El área superficial específica medida mediante el procedimiento de adsorción de nitrógeno era 170 m²/g, el volumen de poro era 0,27 ml/g y el tamaño medio de poro era 5,3 nm. La densidad aparente era 0,95 CBD y la resistencia a la abrasión era 0,1 % en masa. Se encontró que el tamaño medio de partícula era 64 µm en base al resultado de la medición de la distribución del tamaño de partícula por dispersión láser. Además, se encontró que el material a base de sílice estaba libre de roturas o grietas y tenía una forma sustancialmente esférica en base a la observación con un microscopio electrónico de barrido (SEM). En cuanto a la forma del material sólido, se obtuvo un patrón amorfo similar al de un gel de sílice como resultado de la difracción de rayos X en polvo (DRX).

A continuación, para evaluar la resistencia a ácidos y bases del material a base de sílice obtenido como se describe anteriormente, se realizó la prueba de oscilación del pH de la misma manera que en el Ejemplo 1. Como resultado, después del proceso de oscilación del pH, el material a base de sílice tenía un área superficial específica de 169 m²/g, un volumen de poro de 0,26 ml/g y un tamaño medio de poro de 5,7 nm, lo que revela que la estructura del material a base de sílice había cambiado mínimamente mediante el proceso de oscilación del pH.

[Ejemplo 3]

Se obtuvo un material a base de sílice que incluye 82,7 % en moles de silicio, 8,8 % en moles de aluminio, 4,3 % en moles de cobalto y 4,3 % en moles de rubidio de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usaron 2,0 kg de nitrato de aluminio nohidratado en lugar de 1,5 kg de nitrato de aluminio nohidratado, se usaron 0,75 kg de nitrato de cobalto hexahidratado en lugar de 0,24 kg de nitrato de níquel hexahidratado y 0,38 kg de nitrato de rubidio en lugar de 0,98 kg de nitrato de magnesio hexahidratado. La relación de composición de Co(X)/Al era 0,49 en una base molar y la relación de composición de Co (X)/Rb (B) era 0,99 en una base molar. El área superficial específica medida mediante el procedimiento de adsorción de nitrógeno era 196 m²/g, el volumen de poro era 0,26 ml/g y el tamaño medio de poro era 5,1 nm. La densidad aparente era 0,96 CBD y la resistencia a la abrasión era 0,1 % en masa. Se encontró que el tamaño medio de partícula era 62 μm en base al resultado de la medición de la distribución del tamaño de partícula por dispersión láser. Además, se encontró que el material a base de sílice estaba libre de roturas o grietas y tenía una forma sustancialmente esférica en base a la observación con un microscopio electrónico de barrido (SEM). En cuanto a la forma del material sólido, se obtuvo un patrón amorfo similar al de un gel de sílice como resultado de la difracción de rayos X en polvo (DRX).

En cuanto al estado de dispersión de cobalto en el material a base de sílice, se encontró, a partir del resultado del microanálisis con sonda electrónica (EPMA), que el cobalto estaba presente sustancialmente en la misma concentración en todas las porciones.

A continuación, para evaluar la resistencia a ácidos y bases del material a base de sílice obtenido como se describe anteriormente, se realizó la prueba de oscilación del pH de la misma manera que en el Ejemplo 1. Como resultado, después del proceso de oscilación del pH, el material a base de sílice tenía un área superficial específica de 198 m²/g, un volumen de poro de 0,26 ml/g y un tamaño medio de poro de 5,0 nm, lo que revela que la estructura no había cambiado mediante el proceso de oscilación del pH.

[Ejemplo 4]

Se obtuvo un material a base de sílice que incluye 89,9 % en moles de silicio, 7,2 % en moles de aluminio, 0,9 % en moles de hierro y 2,0 % en moles de lantano de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usaron 0,2 kg de nitrato de hierro nohidratado en lugar de 0,24 kg de nitrato de níquel hexahidratado y 0,48 kg de nitrato de lantano nohidratado en lugar de 0,98 kg de nitrato de magnesio hexahidratado. La relación de composición de Fe(X)/Al era 0,12 en una base molar y la relación de composición de Fe(X)/La(B) era 0,45 en una base molar. El área superficial específica medida mediante el procedimiento de adsorción de nitrógeno era 232 m²/g, el volumen de poro era 0,28 ml/g y el tamaño medio de poro era 5,0 nm. La densidad aparente era 0,98 CBD y la resistencia a la abrasión era 0,1 % en masa. Se encontró que el tamaño medio de partícula era 64 μm en base al resultado de la medición de la distribución del tamaño de partícula por dispersión láser. Además, se encontró que el material a base de sílice estaba libre de roturas o grietas y tenía una forma sustancialmente esférica en base a la observación con un microscopio electrónico de barrido (SEM). En cuanto a la forma del material sólido, se obtuvo un patrón amorfo similar al de un gel de sílice como resultado de la difracción de rayos X en polvo (DRX).

A continuación, para evaluar la resistencia a ácidos y bases del material a base de sílice obtenido como se describe anteriormente, se realizó la prueba de oscilación del pH de la misma manera que en el Ejemplo 1. Como resultado, después del proceso de oscilación del pH, el material a base de sílice tenía un área superficial específica de 230 m²/g, un volumen de poro de 0,27 ml/g y un tamaño medio de poro de 5,3 nm, lo que revela que la estructura no había cambiado mediante el proceso de oscilación del pH.

[Ejemplo 5]

Se añadió ácido sulfúrico a 10 kg de vidrio de agua n. ° 3 (contenido de SiO₂: 28 a 30 % en masa, contenido de Na₂O: 9 a 10 % en masa) hasta que se logró el pH 9, y posteriormente se añadió sulfato de aluminio al mismo para lograr el pH 2. Luego, se añadió más aluminato de sodio al mismo para lograr un pH de 5 a 5,5, y la solución resultante se deshidrató parcialmente para obtener un hidrogel que incluye aproximadamente 10 % en masa de sílice-alúmina. Este hidrogel se secó por pulverización a 130 °C mediante un secador por pulverización, y se lavó el resultado hasta incluir 0,02 % en masa o menos de Na₂O y 0,5 % en masa o menos de SO₄. Al resultado, se añadieron 0,83 kg de óxido de magnesio y 1,8 kg de óxido de níquel y el resultado se mezcló para dar una suspensión densa. Después de filtrar y lavar, la suspensión resultante se secó a 110 °C durante 6 horas,

se calentó posteriormente con una temperatura aumentada hasta 700 °C durante 3 horas y se mantuvo a 700 °C durante 3 horas para la calcinación. Posteriormente, la sustancia así obtenida se enfrió lentamente para obtener un material a base de sílice.

5 Se encontró que el material a base de sílice así obtenido incluía 42,2 % en moles de silicio, 20,4 % en moles de aluminio, 19,8 % en moles de níquel y 17,6 % en moles de magnesio basado los moles totales de silicio, aluminio, níquel y magnesio. La relación de composición de Ni(X)/Al era 0,97 en moles y la relación de composición de Ni(X)/Mg (B) era 1,13 en moles.

10 El área superficial específica medida mediante el procedimiento de adsorción de nitrógeno era 73 m²/g, el volumen de poro era 0,26 ml/g y el tamaño medio de poro era 5,4 nm. La densidad aparente era 1,05 CBD y la resistencia a la abrasión era 0,1 % en masa. Se encontró que el tamaño medio de partícula era 63 μm en base al resultado de la medición de distribución de tamaño de partícula por dispersión láser. Además, se encontró que el material a base de sílice estaba libre de roturas o grietas y tenía una forma sustancialmente esférica en base a la observación con un microscopio electrónico de barrido (SEM). En cuanto a la forma del material sólido, se obtuvo un patrón amorfo similar al de un gel de sílice como resultado de la difracción de rayos X en polvo (DRX).

15 A continuación, para evaluar la resistencia a ácidos y bases del material a base de sílice obtenido como se describe anteriormente, se realizó la prueba de oscilación del pH de la misma manera que en el Ejemplo 1. Como resultado, después del proceso de oscilación del pH, el material a base de sílice tenía un área superficial específica de 72 m²/g, un volumen de poro de 0,27 ml/g y un tamaño medio de poro de 5,3 nm, lo que revela que la estructura no había cambiado mediante el proceso de oscilación del pH.

[Ejemplo 6]

25 Se obtuvo un material a base de sílice que incluía 42,9 % en moles de silicio, 37,0 % en moles de aluminio, 10,9 % en moles de níquel y 9,1 % en moles de magnesio de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usaron 4,4 kg de óxido de aluminio en lugar de 1,5 kg de nitrato de aluminio nonahidratado, se usaron 0,93 kg de óxido de níquel en lugar de 0,24 kg de nitrato de níquel hexahidratado y se usaron 0,42 kg de óxido de magnesio en lugar de 0,98 kg de nitrato de magnesio hexahidratado y la temperatura de calcinación se cambió de 600 °C a 800 °C. La relación de composición de Ni(X)/Al era 0,30 en una base molar y la relación de composición de Ni(X)/Mg(B) era 1,20 en una base molar. El área superficial específica medida mediante el procedimiento de adsorción de nitrógeno era 78 m²/g, el volumen de poro era 0,27 ml/g y el tamaño medio de poro era 5,2 nm. La densidad aparente era 1,02 CBD y la resistencia a la abrasión era 0,1 % en masa. Se encontró que el tamaño medio de partícula era 62 μm en base al resultado de la medición de la distribución del tamaño de partícula por dispersión láser. Además, se encontró que el material a base de sílice estaba libre de roturas o grietas y tenía una forma sustancialmente esférica en base a la observación con un microscopio electrónico de barrido (SEM). En cuanto a la forma del material sólido, se obtuvo un patrón amorfo similar al de un gel de sílice como resultado de la difracción de rayos X en polvo (DRX).

40 A continuación, para evaluar la resistencia a ácidos y bases del material a base de sílice obtenido como se describe anteriormente, se realizó la prueba de oscilación del pH de la misma manera que en el Ejemplo 1. Como resultado, después del proceso de oscilación del pH, el material a base de sílice tenía un área superficial específica de 77 m²/g, un volumen de poro de 0,27 ml/g y un tamaño medio de poro de 5,2 nm, lo que revela que la estructura no había cambiado mediante el proceso de oscilación del pH.

[Ejemplo 7]

50 Se obtuvo un material a base de sílice que incluye 57,6 % en moles de silicio, 3,1 % en moles de aluminio, 2,8 % en moles de níquel y 36,6 % en moles de magnesio de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó 1,0 kg de nitrato de aluminio nonahidratado en lugar de 1,5 kg de nitrato de aluminio nonahidratado, se usaron 0,23 kg de hidróxido de níquel en lugar de 0,24 kg de nitrato de níquel hexahidratado y 1,9 kg de hidróxido de magnesio en lugar de 0,98 kg de nitrato de magnesio hexahidratado y la temperatura de calcinación se cambió de 600 °C a 650 °C. La relación de composición de Ni(X)/Al era 0,91 en una base molar y la relación de composición de Ni(X)/Mg(B) era 0,08 en una base molar. El área superficial específica medida mediante el procedimiento de adsorción de nitrógeno era 92 m²/g, el volumen de poro era 0,28 ml/g y el tamaño medio de poro era 5,1 nm. La densidad aparente era 0,99 CBD y la resistencia a la abrasión era 0,1 % en masa. Se encontró que el tamaño medio de partícula era 62 μm en base al resultado de la medición de la distribución del tamaño de partícula por dispersión láser. Además, se encontró que el material a base de sílice estaba libre de roturas o grietas y tenía una forma sustancialmente esférica en base a la observación con un microscopio electrónico de barrido (SEM). En cuanto a la forma del material sólido, se obtuvo un patrón amorfo similar al de un gel de sílice como resultado de la difracción de rayos X en polvo (DRX).

65 A continuación, para evaluar la resistencia a ácidos y bases del material a base de sílice obtenido como se describe anteriormente, se realizó la prueba de oscilación del pH de la misma manera que en el Ejemplo 1. Como resultado, después del proceso de oscilación del pH, el material a base de sílice tenía un área superficial

específica de 94 m²/g, un volumen de poro de 0,27 ml/g y un tamaño medio de poro de 5,0 nm, lo que revela que la estructura no había cambiado mediante el proceso de oscilación del pH.

[Ejemplo 8]

5 Se realizó un tratamiento hidrotérmico introduciendo 100 g del material a base de sílice, es decir, el material sólido, obtenido en el Ejemplo 1, en 1,0 l de agua destilada calentada a 90 °C y manteniendo el material a base de sílice a 90 °C. durante 1 hora con agitación.

10 Posteriormente, la mezcla resultante del tratamiento hidrotérmico se dejó en reposo para eliminar el sobrenadante, el precipitado así obtenido se lavó varias veces con agua destilada y se filtró, y el material sólido así obtenido se secó a 105 °C durante 16 horas. El material a base de sílice así obtenido tenía un área superficial específica de 240 m²/g, un volumen de poro de 0,27 ml/g y un tamaño medio de poro de 3,9 nm. Se encontró que el tamaño medio de partícula del material a base de sílice era 62 µm en base al resultado de la medición de la distribución del tamaño de partícula por dispersión láser. Además, se encontró que el material a base de sílice estaba libre de roturas o grietas y tenía una forma sustancialmente esférica en base a la observación con un microscopio electrónico de barrido (SEM). Se obtuvo un patrón amorfo similar al de un gel de sílice como resultado de la difracción de rayos X en polvo (DRX).

20 A continuación, para evaluar la resistencia a ácidos y bases del material a base de sílice obtenido como se describe anteriormente, se realizó la prueba de oscilación del pH de la misma manera que en el Ejemplo 1. Como resultado, después del proceso de oscilación del pH, el material a base de sílice tenía un área superficial específica de 242 m²/g, un volumen de poro de 0,26 ml/g y un tamaño medio de poro de 4,0 nm, lo que revela que la estructura no había cambiado mediante el proceso de oscilación del pH.

25 [Ejemplo 9]

30 Se preparó una solución acuosa de 2,0 kg de nitrato de aluminio nohidratado, 1,5 kg de nitrato de magnesio y 0,27 kg de ácido nítrico al 60 % disuelto en 3,0 l de agua pura. La solución acuosa se añadió gradualmente gota a gota a 10,0 kg de una solución de sol de sílice (nombre comercial "Snowtex N-30" fabricada por Nissan Chemical Industries Ltd., contenido de SiO₂: 30 % en masa) mantenida a 15 °C con agitación y con un tamaño de partícula coloidal de 10 a 20 nm, para dar una suspensión densa mixta de un sol de sílice, nitrato de aluminio y nitrato de magnesio. Posteriormente, la suspensión mezclada se mantuvo a 50 °C durante 24 horas para el envejecimiento. La suspensión densa mixta envejecida se enfrió a temperatura ambiente y se secó por pulverización con un secador por pulverización con una temperatura de salida establecida en 130°C para obtener una sustancia secada.

40 Posteriormente, con la sustancia secada obtenida se llenó hasta un grosor de aproximadamente 1 cm un recipiente de acero inoxidable con una tapa abierta, y se calentó en un horno eléctrico con una temperatura aumentada desde la temperatura ambiente a 300 °C durante 2 horas y se mantuvo a 300 °C durante 3 horas. La temperatura se aumentó aún más a 600 °C durante 2 horas y se mantuvo a 600 °C durante 3 horas para la calcinación. Posteriormente, la sustancia resultante se enfrió lentamente, para obtener un material sólido de sílice-alúmina-magnesia.

45 A continuación, se calentó a 90 °C 1,0 l de una solución acuosa que incluye 27 g de nitrato de níquel hexahidratado. En esta solución acuosa, se introdujeron 300 g del material sólido de sílice-alúmina-magnesia obtenido como se describe anteriormente, y la solución resultante se mantuvo a 90 °C durante 1 hora con agitación, para permitir que un componente de níquel se deposite sobre el material sólido. Posteriormente, la mezcla así obtenida se dejó en reposo para eliminar el sobrenadante, el precipitado resultante se lavó varias veces con agua destilada y se filtró, y el material sólido así obtenido se secó a 105 °C durante 16 horas y luego se calcinó a 600 °C en el aire durante 5 horas. De esta manera, se obtuvo un material a base de sílice que incluía 80,3 % en moles de silicio, 8,7 % en moles de aluminio, 1,5 % en moles de níquel y 9,5 % en moles de magnesio. La relación de composición de Ni(X)/Al era 0,18 en una base molar y la relación de composición de Ni(X)/Mg(B) era 0,16 en una base molar.

55 El área superficial específica medida mediante el procedimiento de adsorción de nitrógeno era 245 m²/g, el volumen de poro era 0,26 ml/g y el tamaño medio de poro era 4,0 nm. La densidad aparente era 0,99 CBD y la resistencia a la abrasión era 0,1 % en masa. Se encontró que el tamaño medio de partícula era 62 µm en base al resultado de la medición de la distribución del tamaño de partícula por dispersión láser. Además, se encontró que el material a base de sílice estaba libre de roturas o grietas y tenía una forma sustancialmente esférica en base a la observación con un microscopio electrónico de barrido (SEM). En cuanto a la forma del material sólido, se obtuvo un patrón amorfo similar al de un gel de sílice como resultado de la difracción de rayos X en polvo (DRX).

65 A continuación, para evaluar la resistencia a ácidos y bases del material a base de sílice obtenido como se describe anteriormente, se realizó la prueba de oscilación del pH de la misma manera que en el Ejemplo 1. Como resultado, después del proceso de oscilación del pH, el material a base de sílice tenía un área superficial

específica de 243 m²/g, un volumen de poro de 0,27 ml/g y un tamaño medio de poro de 4,1 nm, lo que revela que la estructura del material a base de sílice no había cambiado mediante el proceso de oscilación del pH.

[Ejemplo 10]

5 Se preparó una solución acuosa de 188 g de nitrato de aluminio nonahidratado, 145 g de nitrato de níquel hexahidratado, 128 g de nitrato de magnesio hexahidratado y 46 g de ácido nítrico al 60 % disuelto en 552 ml de agua pura. La solución acuosa se añadió gradualmente gota a gota a 993 g de una solución de sol de sílice (nombre comercial "Snowtex N-30" fabricado por Nissan Chemical Industries Ltd., contenido de SiO₂: 30 % en masa) mantenida a 15 °C con agitación y con un tamaño de partícula coloidal de 10 a 20 nm, para dar una suspensión densa mixta de un sol de sílice, nitrato de aluminio, nitrato de níquel y nitrato de magnesio. Posteriormente, la suspensión densa mixta se secó por pulverización con un secador por pulverización con una temperatura de salida establecida en 130°C para obtener un material sólido.

15 El material sólido se calentó/calcinó posteriormente y se enfrió lentamente de la misma manera que en el Ejemplo 1, con lo que se obtuvo un material a base de sílice que incluye 76,9 % en moles de silicio, 7,7 % en moles de aluminio, 7,7 % en moles de níquel y 7,7 % en moles de magnesio. La relación de composición de Ni(X)/Al era 1,0 en una base molar y la relación de composición de Ni(X)/Mg(B) era 1,0 en una base molar. El área superficial específica medida mediante el procedimiento de adsorción de nitrógeno era 130 m²/g, el volumen de poro era 0,25 ml/g y el tamaño medio de poro era 7,8 nm. La densidad aparente era 0,96 CBD y la resistencia a la abrasión era 0,1 % en masa. Se encontró que el tamaño medio de partícula era 62 µm en base al resultado de la medición de la distribución del tamaño de partícula por dispersión láser. Además, se encontró que el material a base de sílice estaba libre de roturas o grietas y tenía una forma sustancialmente esférica en base a la observación con un microscopio electrónico de barrido (SEM).

25 A continuación, para evaluar la resistencia a ácidos y bases del material a base de sílice obtenido como se describe anteriormente, se realizó la prueba de oscilación del pH de la misma manera que en el Ejemplo 1. Como resultado, después del proceso de oscilación del pH, el material a base de sílice tenía un área superficial específica de 131 m²/g, un volumen de poro de 0,26 ml/g y un tamaño medio de poro de 7,9 nm, lo que revela que la estructura del material a base de sílice había cambiado mínimamente mediante el proceso de oscilación del pH.

[Ejemplo 11]

35 Se obtuvo un material a base de sílice que incluye 74,1 % en moles de silicio, 7,4 % en moles de aluminio, 11,1 % en moles de níquel y 7,4 % en moles de magnesio de la misma manera que en el Ejemplo 10, excepto que se usaron 218 g de nitrato de níquel en lugar de 145 g de nitrato de níquel hexahidratado y 704 ml de agua pura en lugar de 552 ml de agua pura. La relación de composición de Ni(X)/Al era 1,5 en una base molar y la relación de composición de Ni(X)/Mg (B) era 1,5 en una base molar. El área superficial específica medida mediante el procedimiento de adsorción de nitrógeno era 100 m²/g, el volumen de poro era 0,20 ml/g y el tamaño medio de poro era 8,2 nm. La densidad aparente era 0,95 CBD y la resistencia a la abrasión era 0,1 % en masa. Se encontró que el tamaño medio de partícula era 63 µm en base al resultado de la medición de distribución de tamaño de partícula por dispersión láser. Además, se encontró que el material a base de sílice estaba libre de roturas o grietas y tenía una forma sustancialmente esférica en base a la observación con un microscopio electrónico de barrido (SEM).

45 A continuación, para evaluar la resistencia a ácidos y bases del material a base de sílice obtenido como se describe anteriormente, se realizó la prueba de oscilación del pH de la misma manera que en el Ejemplo 1. Como resultado, después del proceso de oscilación del pH, el material a base de sílice tenía un área superficial específica de 99 m²/g, un volumen de poro de 0,20 ml/g y un tamaño medio de poro de 8,3 nm, lo que revela que la estructura del material a base de sílice había cambiado mínimamente mediante el proceso de oscilación del pH.

[Ejemplo 12]

55 A 100 ml de agua destilada contenida en un recipiente de vidrio, se añadieron 30 g del material a base de sílice obtenido en el Ejemplo 9, se añadió adicionalmente gota a gota al mismo una cantidad prescrita de una solución acuosa de cloruro de paladio con agitación a 60°C, y a esto se añadió adicionalmente una solución acuosa de hidróxido de sodio 0,5 N para ajustar la solución acuosa a pH 8. Después de agitar sucesivamente el líquido mezclado así obtenido durante 1 hora más, se dejó reposar el líquido mezclado para eliminar el sobrenadante, el precipitado así obtenido se lavó con agua destilada hasta que no se detectaron iones Cl y el material sólido así obtenido se secó a 105 °C durante 16 horas y luego se calcinó en el aire a 300 °C durante 5 horas. Posteriormente, el material sólido resultante se sometió a un tratamiento de reducción en una atmósfera de hidrógeno a 400 °C durante 3 horas, por el que se obtuvo un material soportado de metal noble que soportaba 65 2,4 % en masa de paladio.

En cuanto al material soportado de metal noble, el área superficial específica medida mediante el procedimiento de adsorción de nitrógeno era 247 m²/g, el volumen de poro era 0,26 ml/g y el tamaño medio de poro era 4,0 nm. Se encontró que el tamaño medio de partícula del material soportado de metal noble obtenido era 62 µm sobre la base del resultado de la medición de distribución de tamaño de partícula por dispersión láser. Además, se encontró que el material soportado de metal noble estaba libre de roturas o grietas y tenía una forma sustancialmente esférica en base a la observación con un microscopio electrónico de barrido (SEM).

La forma del material soportado de metal noble se observó con un microscopio electrónico de transmisión (TEM), dando como resultado el hallazgo de que se soportaban partículas de paladio que tienen una distribución máxima en un tamaño de partícula de 4 a 5 nm (tamaño medio de partícula numérico: 4,3 nm (calculados en base a 100 partículas)) sobre el material a base de sílice que funcionaba como soporte.

A continuación, para evaluar la resistencia a ácidos y bases del material soportado de metal noble obtenido como se describe anteriormente, se realizó la prueba de oscilación del pH de la misma manera que en el Ejemplo 1. Como resultado, después del proceso de oscilación del pH, el material soportado de metal noble tenía un área superficial específica de 245 m²/g, un volumen de poro de 0,26 ml/g y un tamaño medio de poro de 4,1 nm, lo que revela que la estructura no había cambiado mediante el proceso de oscilación del pH. Además, el tamaño medio de partícula de las partículas de paladio obtenido con un microscopio electrónico de transmisión (TEM) era 4,4 nm (calculado en base a 100 partículas) y se observó mínimamente sinterización de las partículas de paladio.

[Ejemplo 13]

A 100 ml de agua destilada contenida en un recipiente de vidrio, se añadieron 30 g del material a base de sílice obtenido en el Ejemplo 4, se añadió adicionalmente gota a gota al mismo una cantidad prescrita de una solución acuosa de cloruro de rutenio con agitación a 80°C, y a esto se añadió adicionalmente una solución acuosa de hidróxido de sodio 0,5 N para ajustar la solución acuosa a pH 8. Después de agitar sucesivamente el líquido mezclado así obtenido durante 1 hora más, se dejó reposar el líquido mezclado para eliminar el sobrenadante, el precipitado así obtenido se lavó con agua destilada hasta que no se detectaron iones Cl y el material sólido así obtenido se secó a 105 °C durante 16 horas y luego se calcinó en el aire a 300 °C durante 3 horas. Posteriormente, el material sólido resultante se sometió a un tratamiento de reducción en una atmósfera de hidrógeno a 350 °C durante 3 horas, con lo que se obtiene un material soportado de metal noble que soportaba 2,1 % en masa de rutenio.

En cuanto al material soportado de metal noble, el área superficial específica medida mediante el procedimiento de adsorción de nitrógeno era 241 m²/g, el volumen de poro era 0,27 ml/g y el tamaño medio de poro era 3,9 nm. Se encontró que el tamaño medio de partícula del material soportado de metal noble obtenido era 62 µm sobre la base del resultado de la medición de distribución de tamaño de partícula por dispersión láser. Además, se encontró que el material soportado de metal noble estaba libre de roturas o grietas y tenía una forma sustancialmente esférica en base a la observación con un microscopio electrónico de barrido (SEM).

La forma del material soportado de metal noble se observó con un microscopio electrónico de transmisión (TEM), dando como resultado el hallazgo de que se soportaban partículas de rutenio que tienen una distribución máxima en un tamaño de partícula de 4 a 5 nm (tamaño medio de partícula numérico: 4,4 nm (calculados en base a 100 partículas)) sobre el material a base de sílice que funcionaba como soporte.

A continuación, para evaluar la resistencia a ácidos y bases del material soportado de metal noble obtenido como se describe anteriormente, se realizó la prueba de oscilación del pH de la misma manera que en el Ejemplo 1. Como resultado, después del proceso de oscilación del pH, el material soportado de metal noble tenía un área superficial específica de 240 m²/g, un volumen de poro de 0,26 ml/g y un tamaño medio de poro de 4,2 nm, lo que revela que la estructura no había cambiado mediante el proceso de oscilación del pH. Además, el tamaño medio de partícula de las partículas de rutenio obtenido con un microscopio electrónico de transmisión (TEM) era 4,7 nm (calculado en base a 100 partículas) y se observó mínimamente sinterización de las partículas de rutenio.

[Ejemplo 14]

A 100 ml de agua destilada contenida en un recipiente de vidrio, se añadieron 30 g del material a base de sílice obtenido en el Ejemplo 2, se añadió adicionalmente gota a gota al mismo una cantidad prescrita de una solución acuosa de ácido cloroáurico con agitación a 80°C, y a esto se añadió adicionalmente una solución acuosa de hidróxido de sodio 0,5 N para ajustar la solución acuosa a pH 8. Después de agitar sucesivamente el líquido mezclado así obtenido durante 1 hora más, se dejó reposar el líquido mezclado para eliminar el sobrenadante, el precipitado así obtenido se lavó con agua destilada hasta que no se detectaron iones Cl y el material sólido así obtenido se secó a 105 °C durante 16 horas y luego se calcinó en el aire a 400 °C durante 3 horas, con lo que se obtuvo un material soportado de metal noble que soporta 1,8 % en masa de oro.

En cuanto al material soportado de metal noble, el área superficial específica medida mediante el procedimiento de adsorción de nitrógeno era 175 m²/g, el volumen de poro era 0,27 ml/g y el tamaño medio de poro era 4,0 nm.

Se encontró que el tamaño medio de partícula del material soportado de metal noble obtenido era 62 µm sobre la base del resultado de la medición de distribución de tamaño de partícula por dispersión láser. Además, se encontró que el material soportado de metal noble estaba libre de roturas o grietas y tenía una forma sustancialmente esférica en base a la observación con un microscopio electrónico de barrido (SEM).

La forma del material soportado de metal noble se observó con un microscopio electrónico de transmisión (TEM), dando como resultado el hallazgo de que se soportaban partículas de oro que tienen una distribución máxima en un tamaño de partícula de 3 a 4 nm (tamaño medio de partícula numérico: 3,5 nm (calculados en base a 100 partículas)) sobre el material a base de sílice que funcionaba como soporte.

A continuación, para evaluar la resistencia a ácidos y bases del material soportado de metal noble obtenido como se describe anteriormente, se realizó la prueba de oscilación del pH de la misma manera que en el Ejemplo 1. Como resultado, después del proceso de oscilación del pH, el material soportado de metal noble tenía un área superficial específica de 173 m²/g, un volumen de poro de 0,26 ml/g y un tamaño medio de poro de 4,5 nm, lo que revela que la estructura había cambiado mínimamente mediante el proceso de oscilación del pH. Además, el tamaño medio de partícula de las partículas de oro obtenido con un microscopio electrónico de transmisión (TEM) era 4,9 nm (calculado en base a 100 partículas) y se observó mínimamente sinterización de las partículas de oro.

Las propiedades físicas de los materiales basados en sílice de los Ejemplos 1 a 11 y los materiales soportados de metal noble de los Ejemplos 12 a 14 se muestran en la Tabla 1.

[Tabla 1]

Ejemplo	X	Base (B)	Composición (% en moles)				X/A	X/B	Superficie específica (m ² /g)	Volumen de poros (ml/g)	Tamaño de poro (nm)
			Si	Al	X	Base (B)					
1	Ni	Mg	85,3	6,8	1,4	6,5	0,21	0,22	223	0,26	5,1
2	Zn	K	69,7	15,0	0,5	14,9	0,03	0,03	170	0,27	5,3
3	Co	Rb	82,7	8,8	43	43	0,49	0,99	196	0,26	5,1
4	Fe	La	89,9	7,2	0,9	2,0	0,12	0,45	232	0,28	5,0
5	Ni	Mg	42,2	20,4	19,8	17,6	0,97	1,13	73	0,26	5,4
6	Ni	Mg	42,9	37,0	10,9	9,1	0,30	1,20	78	0,27	5,2
7	Ni	Mg	57,6	3,1	2,8	36,6	0,91	0,08	92	0,28	5,1
8	Ni	Mg	85,3	6,8	1,4	6,5	0,21	0,22	240	0,27	3,9
9	Ni	Mg	80,3	8,7	1,5	9,5	0,18	0,16	245	0,26	4,0
10	Ni	Mg	76,9	7,7	7,7	7,7	1,0	1,0	130	0,25	7,8
11	Ni	Mg	74,1	7,4	11,1	7,4	1,5	1,5	100	0,20	8,2
12	Ni	Mg	80,3	8,7	1,5	9,5	0,18	0,16	247	0,26	4,0
13	Fe	La	89,9	7,2	0,9	2,0	0,12	0,45	241	0,27	3,9
14	Zn	K	69,7	15,0	0,5	14,9	0,03	0,03	175	0,27	4,0

[Ejemplo comparativo 1]

Se obtuvo un material sólido de la misma manera que en el Ejemplo 1 realizando procedimientos hasta el secado por pulverización de la suspensión mezclada con un secador por pulverización, excepto que la solución de sol de sílice usada como materia prima con el nombre comercial de "Snowtex N- 30" fabricada por Nissan Chemical Industries, Ltd. se reemplazó por una con el nombre comercial "Snowtex N-40" (contenido de SiO₂: 40 % en masa) fabricada por la misma empresa y que se empleó una composición que incluye sílice sola y que no incluye nada de nitrato de aluminio, nitrato de níquel y nitrato de magnesio. A continuación, el material sólido obtenido se calentó en un horno rotatorio con una temperatura aumentada de la temperatura ambiente a 300 °C durante 2 horas y se mantuvo a 300 °C durante 1 hora. Después de aumentar aún más la temperatura a 600 °C durante 2 horas, el material sólido se mantuvo a 600 °C durante 1 hora para la calcinación. Posteriormente, el material sólido resultante se enfrió lentamente para obtener sílice.

El área superficial específica medida mediante el procedimiento de adsorción de nitrógeno era 215 m²/g, el volumen de poro era 0,26 ml/g y el tamaño medio de poro era 5,5 nm. La densidad aparente era 0,55 CBD y la resistencia a la abrasión era 3,3 % en masa. Se encontró que el tamaño medio de partícula era 66 µm en base al

resultado de la medición de la distribución del tamaño de partícula por dispersión láser. Además, se descubrió que la sílice presentaba algunas roturas o grietas sobre la base de la observación con un microscopio electrónico de barrido (SEM). La sílice tenía una forma sustancialmente esférica. En cuanto a la forma del material sólido, se obtuvo un patrón amorfo como resultado de la difracción de rayos X en polvo (DRX).

5

A continuación, para evaluar la resistencia a ácidos y bases de la sílice obtenida como se describe anteriormente, se realizó la prueba de oscilación del pH de la misma manera que en el Ejemplo 1. Como resultado, después del proceso de oscilación del pH, la sílice tenía un área superficial específica de 198 m²/g, un volumen de poro de 0,27 ml/g y un tamaño medio de poro de 9,8 nm, lo que revela que la estructura había cambiado mediante el proceso de oscilación del pH.

10

[Ejemplo comparativo 2]

Se obtuvo una composición de sílice-alúmina que incluía 93,0 % en moles de silicio y 7,0 % en moles de aluminio de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que no se usó nada de nitrato de níquel y nitrato de magnesio. El área superficial específica medida mediante el procedimiento de adsorción de nitrógeno era 220 m²/g, el volumen de poro era 0,30 ml/g y el tamaño medio de poro era 5,2 nm. La densidad aparente era 0,94 CBD y la resistencia a la abrasión era 0,2 % en masa. Se encontró que el tamaño medio de partícula de la composición de sílice-alúmina era 62 μm en base al resultado de la medición de la distribución del tamaño de partícula por dispersión láser. Además, se descubrió que la composición de sílice-alúmina estaba libre de roturas o grietas y tenía una forma sustancialmente esférica en base a la observación con un microscopio electrónico de barrido (SEM). En cuanto a la forma del material sólido, se obtuvo un patrón amorfo como resultado de la difracción de rayos X en polvo (DRX).

15

20

25

A continuación, para evaluar la resistencia a ácidos y bases de la composición de sílice-alúmina obtenida como se describe anteriormente, se realizó la prueba de oscilación del pH de la misma manera que en el Ejemplo 1. Como resultado, después del proceso de oscilación del pH, el material a base de sílice tenía un área superficial específica de 210 m²/g, un volumen de poro de 0,32 ml/g y un tamaño medio de poro de 9,5 nm, lo que revela que la estructura había cambiado mediante el proceso de oscilación del pH.

30

[Ejemplo comparativo 3]

Se obtuvo una composición de sílice-alúmina-magnesia que incluía 86,5 % en moles de silicio, 6,9 % en moles de aluminio y 6,6 % en moles de magnesio de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que no se usó nitrato de níquel. El área superficial específica medida mediante el procedimiento de adsorción de nitrógeno era 213 m²/g, el volumen de poro era 0,27 ml/g y el tamaño medio de poro era 5,1 nm. La densidad aparente era 0,96 CBD y la resistencia a la abrasión era 0,1 % en masa. Se encontró que el tamaño medio de partícula de la composición de sílice-alúmina-magnesia era 62 μm en base al resultado de la medición de la distribución del tamaño de partícula por dispersión láser. Además, se descubrió que la composición de sílice-alúmina-magnesia estaba libre de roturas o grietas y tenía una forma sustancialmente esférica en base a la observación con un microscopio electrónico de barrido (SEM). En cuanto a la forma del material sólido, se obtuvo un patrón amorfo similar al de un gel de sílice como resultado de la difracción de rayos X en polvo (DRX).

35

40

A continuación, para evaluar la resistencia a ácidos y bases de la composición de sílice-alúmina-magnesia obtenida como se describe anteriormente, se realizó la prueba de oscilación del pH de la misma manera que en el Ejemplo 1. Como resultado, después del proceso de oscilación del pH, la sílice-alúmina-magnesia tenía un área superficial específica de 204 m²/g, un volumen de poro de 0,26 ml/g y un tamaño medio de poro de 8,5 nm, lo que revela que la estructura había cambiado mediante el proceso de oscilación del pH.

45

50

[Ejemplo comparativo 4]

Se obtuvo una composición de sílice-alúmina-óxido de níquel-magnesia que incluye 37,3 % en moles de silicio, 46,2 % en moles de aluminio, 10,1 % en moles de níquel y 6,5 % en moles de magnesio de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usaron 2,3 kg de nitrato de aluminio noahidratado en lugar de 1,5 kg de nitrato de aluminio noahidratado, 0,37 kg de nitrato de níquel hexahidratado en lugar de 0,24 kg de nitrato de níquel hexahidratado, 0,21 kg de nitrato de magnesio hexahidratado en lugar de 0,98 kg de nitrato de magnesio hexahidratado y se reemplazaron 10,0 kg de la solución de sol de sílice (fabricada por Nissan Chemical Industries Ltd., nombre comercial "Snowtex N-30", contenido de SiO₂: 30 % en masa) por 1,0 kg de la misma solución de sol de sílice. La relación de composición de Ni(X)/Al era 0,22 en una base molar y la relación de composición de Ni(X)/Mg (B) era 1,56 en una base molar. El área superficial específica medida mediante el procedimiento de adsorción de nitrógeno era 195 m²/g, el volumen de poro era 0,3 ml/g y el tamaño medio de poro era 5,3 nm. La densidad aparente era 0,85 CBD y la resistencia a la abrasión era 0,5 % en masa. Se encontró que el tamaño medio de partícula era 64 μm en base al resultado de la medición de la distribución del tamaño de partícula por dispersión láser. Además, se descubrió que la composición de sílice-alúmina-óxido de níquel-magnesia tenía algunas roturas o grietas en base a la observación con un microscopio electrónico de

55

60

65

barrido (SEM). La forma era sustancialmente esférica. En cuanto a la forma del material sólido, se obtuvo un patrón cristalino derivado de alúmina como resultado de la difracción de rayos X en polvo (DRX).

A continuación, para evaluar la resistencia a los ácidos y las bases de la composición de sílice-alúmina-óxido de níquel-magnesia obtenida como se describe anteriormente, se realizó la prueba de oscilación del pH de la misma manera que en el Ejemplo 1. Como resultado, después del proceso de oscilación del pH, la composición de sílice-alúmina-óxido de níquel-magnesia tenía un área superficial específica de 180 m²/g, un volumen de poro de 0,29 ml/g y un tamaño medio de poro de 8,7 nm, lo que revela que la estructura había cambiado mediante el proceso de oscilación del pH.

[Ejemplo comparativo 5]

Se obtuvo una composición de sílice-alúmina-óxido de níquel-magnesia que incluye 93,1 % en moles de silicio, 5,0 % en moles de aluminio, 0,3 % en moles de níquel y 1,6 % en moles de magnesio de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usaron 1,0 kg de nitrato de aluminio nohidratado en lugar de 1,5 kg de nitrato de aluminio nohidratado, 0,05 kg de nitrato de níquel hexahidratado en lugar de 0,24 kg de nitrato de níquel hexahidratado y 0,23 kg de nitrato de magnesio hexahidratado en lugar de 0,98 kg de nitrato de magnesio hexahidratado. La relación de composición de Ni(X)/Al era 0,07 en una base molar y la relación de composición de Ni(X)/Mg (B) era 0,22 en una base molar. El área superficial específica medida mediante el procedimiento de adsorción de nitrógeno era 210 m²/g, el volumen de poro era 0,27 ml/g y el tamaño medio de poro era 5,4 nm. La densidad aparente era 0,9 CBD y la resistencia a la abrasión era 2,0 % en masa. Se encontró que el tamaño medio de partícula era 65 µm en base al resultado de la medición de la distribución del tamaño de partícula por dispersión láser. Además, se descubrió que la composición de sílice-alúmina-óxido de níquel-magnesia tenía algunas roturas o grietas en base a la observación con un microscopio electrónico de barrido (SEM). La forma era sustancialmente esférica. En cuanto a la forma del material sólido, se obtuvo un patrón amorfo similar al de un gel de sílice como resultado de la difracción de rayos X en polvo (DRX).

A continuación, para evaluar la resistencia a los ácidos y las bases de la composición de sílice-alúmina-óxido de níquel-magnesia obtenida como se describe anteriormente, se realizó la prueba de oscilación del pH de la misma manera que en el Ejemplo 1. Como resultado, después del proceso de oscilación del pH, la composición de sílice-alúmina-óxido de níquel-magnesia tenía un área superficial específica de 195 m²/g, un volumen de poro de 0,27 ml/g y un tamaño medio de poro de 8,5 nm, lo que revela que la estructura había cambiado mediante el proceso de oscilación del pH.

[Ejemplo comparativo 6]

Se obtuvo una composición de sílice-alúmina-óxido de manganeso-magnesia que incluía 85,3 % en moles de silicio, 6,8 % en moles de aluminio, 1,4 % en moles de manganeso y 6,5 % en moles de magnesio de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usaron 0,24 kg de nitrato de manganeso hexahidratado en lugar de 0,24 kg de nitrato de níquel hexahidratado. El área superficial específica medida mediante el procedimiento de adsorción de nitrógeno era 220 m²/g, el volumen de poro era 0,27 ml/g y el tamaño medio de poro era 5,1 nm. La densidad aparente era 0,98 CBD y la resistencia a la abrasión era 0,1 % en masa. Se encontró que el tamaño medio de partícula era 62 µm en base al resultado de la medición de la distribución del tamaño de partícula por dispersión láser. Además, se encontró que la forma era sustancialmente esférica sobre la base de la observación con un microscopio electrónico de barrido (SEM). En cuanto a la forma del material sólido, se obtuvo un patrón amorfo similar al de un gel de sílice como resultado de la difracción de rayos X en polvo (DRX).

A continuación, para evaluar la resistencia a los ácidos y las bases de la composición de sílice-alúmina-óxido de manganeso-magnesia obtenida como se describe anteriormente, se realizó la prueba de oscilación del pH de la misma manera que en el Ejemplo 1. Como resultado, después del proceso de oscilación del pH, la composición de sílice-alúmina-óxido de manganeso-magnesia tenía un área superficial específica de 210 m²/g, un volumen de poro de 0,27 ml/g y un tamaño medio de poro de 8,1 nm, lo que revela que la estructura había cambiado mediante el proceso de oscilación del pH.

[Ejemplo comparativo 7]

Se obtuvo un material soportado de metal noble en el que se soportaba paladio sobre una composición de sílice-alúmina-magnesia de la misma manera que en el Ejemplo 12, excepto que no se usó nitrato de níquel. Se encontró que el material soportado de metal noble así obtenido incluía 81,7 % en moles de silicio, 8,8 % en moles de aluminio y 9,5 % en moles de magnesio en base a los moles totales de silicio, aluminio y magnesio. La cantidad de paladio soportado allí era 2,1 % en masa.

El área superficial específica medida mediante el procedimiento de adsorción de nitrógeno era 243 m²/g, el volumen de poro era 0,27 ml/g y el tamaño medio de poro era 4,1 nm. Se encontró que el tamaño medio de partícula del material soportado de metal noble era 62 µm sobre la base del resultado de la medición de distribución de tamaño de partícula por dispersión láser. Además, se encontró que el material soportado de metal

noble estaba libre de roturas o grietas y tenía una forma sustancialmente esférica en base a la observación con un microscopio electrónico de barrido (SEM).

5 La forma del material soportado de metal noble se observó con un microscopio electrónico de transmisión (TEM), dando como resultado el hallazgo de que se soportaban partículas de paladio que tienen una distribución máxima en un tamaño de partícula de 4 a 5 nm (tamaño medio de partícula numérico: 4,2 nm (calculado en base a 100 partículas)) sobre el soporte.

10 A continuación, para evaluar la resistencia a ácidos y bases del material soportado de metal noble obtenido como se describe anteriormente, se realizó la prueba de oscilación del pH de la misma manera que en el Ejemplo 1. Como resultado, después del proceso de oscilación del pH, el material soportado de metal noble tenía un área superficial específica de 224 m²/g, un volumen de poro de 0,28 ml/g y un tamaño medio de poro de 8,4 nm, lo que revela que la estructura había cambiado mediante el proceso de oscilación del pH. Además, el tamaño
15 era 6,7 nm (calculado en base a 100 partículas) y se observaron no solo aumento del tamaño de poro del material soportado de metal noble sino también sinterización de las partículas de paladio.

[Ejemplo 15]

20 A 1 l de agua destilada contenida en un recipiente de vidrio, se añadieron 300 g del material a base de sílice obtenido en el Ejemplo 1 y se añadió rápidamente gota a gota al mismo una cantidad prescrita de una solución acuosa de ácido cloroáurico con agitación a 60°C. Posteriormente, se añadió a esto adicionalmente una solución acuosa de hidróxido de sodio 0,5 N para ajustar la solución acuosa a pH 8 y se agitó sucesivamente la solución durante 1 hora más. Posteriormente, el recipiente de vidrio se dejó reposar para eliminar el sobrenadante para
25 recoger un precipitado, el precipitado se lavó con agua destilada hasta que no se detectaron iones Cl y la sustancia lavada se secó a 105 °C durante 16 horas y luego se calcinó en el aire a 400 °C durante 5 horas, con lo que se obtuvo un material soportado de metal noble que soporta 2,0 % en masa de Au (un óxido combinado de Au/Si-Al-Ni-Mg al 2 %).

30 En cuanto al material soportado de metal noble, el área superficial específica medida mediante el procedimiento de adsorción de nitrógeno era 242 m²/g, el volumen de poro era 0,27 ml/g y el tamaño medio de poro era 3,9 nm. Se encontró que el tamaño medio de partícula era 62 μm en base al resultado de la medición de la distribución del tamaño de partícula por dispersión láser. Además, se encontró que el material soportado de metal noble estaba libre de roturas o grietas y tenía una forma sustancialmente esférica en base a la observación con un
35 microscopio electrónico de barrido (SEM).

Según el resultado de la difracción de rayos X en polvo (DRX) del material soportado de metal noble, se observó un pico de difracción derivado de Au. Se observó la estructura fina del material soportado de metal noble con un microscopio electrónico de transmisión (TEM), lo que dio como resultado el hallazgo de que las partículas de Au que tenían un tamaño de partícula de 2 a 3 nm estaban soportadas uniformemente sobre la superficie del
40 soporte. Las partículas de Au tenían un tamaño medio de partícula de 3,1 nm (calculado en base a 100 partículas).

45 A continuación, para evaluar la resistencia a ácidos y bases del material soportado de metal noble, se realizó la prueba de oscilación del pH de la misma manera que en el Ejemplo 1. Como resultado, después del proceso de oscilación del pH, el material soportado de metal noble tenía un área superficial específica de 243 m²/g, un volumen de poro de 0,27 ml/g y un tamaño medio de poro de 3,9 nm, lo que revela que la estructura del material soportado de metal noble no había cambiado mediante el proceso de oscilación del pH. Además, el tamaño
50 medio de partícula de las partículas de Au obtenido con un microscopio electrónico de transmisión (TEM/STEM) era 3,2 nm (calculado en base a 100 partículas) y se observó mínimamente sinterización de las partículas de Au.

Como catalizador, se cargaron 240 g del material soportado de metal noble (el óxido combinado de Au/Si-Al-Ni-Mg al 2 %) en un reactor de agitación de acero inoxidable equipado con un separador de catalizador y que tiene una parte en fase líquida de 1,2 litros. Mientras se agitaba el contenido a una tasa de velocidad de la punta de la paleta de agitación del reactor de 4 m/s, se llevó a cabo una reacción de producción oxidativa de éster de ácido
55 carboxílico a partir de aldehído y alcohol. Se suministraron continuamente una solución de metacroleína/metanol de 36,7 % en masa y una solución de NaOH/metanol de 1 al 4 % al reactor, respectivamente, a 0,6 l/h y 0,06 l/h. Se insufló aire a una temperatura de reacción de 80 °C y una presión de reacción de 0,5 MPa para que la concentración de oxígeno de salida pudiera ser 4,0 % vol (correspondiente a una presión parcial de oxígeno de 0,02 MPa), y se ajustó la concentración de NaOH suministrada al reactor se ajustó para que el pH del sistema de
60 reacción llegara a 7. El producto de reacción obtenido se extrajo continuamente por una tubería de rebose desde una salida del reactor, y su composición se analizó mediante cromatografía de gases para examinar la reactividad.

65 En la medición realizada 500 horas después del comienzo de la reacción, el grado de conversión de metacroleína era 45,8 %, la selectividad de metacrilato de metilo era 87,5 % y la actividad para producir

metacrilato de metilo por unidad de masa del catalizador era 4,36 mol/h/kg de cat. En la medición realizada 1000 horas después del inicio de la reacción, el grado de conversión de metacroleína era 45,5 %, la selectividad de metacrilato de metilo era 87,4 % y la actividad para producir metacrilato de metilo era 4,33 mol/h/kg de cat, y la actividad de reacción cambió mínimamente.

El catalizador se extrajo, 1000 horas después del comienzo de la reacción, para examinarlo con un microscopio electrónico de barrido (SEM), lo que dio como resultado el hallazgo de que se causaban mínimamente roturas o grietas en las partículas del catalizador. Además, el catalizador tenía un área superficial específica medida mediante el procedimiento de adsorción de nitrógeno de 243 m²/g, un volumen de poro de 0,27 ml/g y un tamaño medio de poro de 4,0 nm.

A continuación, el catalizador extraído 1000 horas después del inicio de la reacción se observó con un microscopio electrónico de transmisión (TEM/STEM), lo que dio como resultado el hallazgo de que se soportaban nanopartículas que tienen una distribución máxima en un tamaño de partícula de 2 a 3 nm (tamaño medio de partícula numérico: 3,3 nm) sobre el soporte, y no se observó sinterización de las partículas de Au.

[Ejemplo 16]

A 1 l de agua destilada contenida en un recipiente de vidrio, se añadieron 300 g del soporte obtenido en el Ejemplo 1, y se añadieron rápidamente gota a gota al mismo una solución de cloruro de paladio en ácido clorhídrico diluido y una solución acuosa de nitrato de plomo, respectivamente, en cantidades que corresponden al 2,5 % en masa de Pd y Pb con agitación a 60 °C. Posteriormente, se dejó agitar el contenido del recipiente de vidrio durante 1 hora, y se añadió al mismo hidrazina en una cantidad 1,2 veces mayor que la cantidad estequiométrica para la reducción. Se eliminó el sobrenadante por decantación del contenido resultante de la reducción para recoger un precipitado, el precipitado se lavó con agua destilada hasta que no se detectaron iones Cl y la sustancia lavada se secó a 60 °C a vacío, con lo que se obtuvo un material soportado de metal noble que soporta 2,5 % en masa de Pd y 2,5 % en masa de Pb (un óxido combinado de PdPb/Si-Al-Ni-Mg).

En cuanto al material soportado de metal noble, el área superficial específica medida mediante el procedimiento de adsorción de nitrógeno era 240 m²/g, el volumen de poro era 0,26 ml/g y el tamaño medio de poro era 4,0 nm. Se encontró que el tamaño medio de partícula era 62 μm en base al resultado de la medición de la distribución del tamaño de partícula por dispersión láser. Además, se encontró que el material soportado de metal noble estaba libre de roturas o grietas y tenía una forma sustancialmente esférica en base a la observación con un microscopio electrónico de barrido (SEM).

Según el resultado de la difracción de rayos X en polvo (DRX) del material soportado de metal noble, se observó un pico de difracción ($2\theta = 38,6^\circ, 44,8^\circ, 65,4^\circ, 78,6^\circ$) derivado de un compuesto intermetálico de Pd₃Pb₁. Se observó la estructura fina del material soportado de metal noble con un microscopio electrónico de transmisión (TEM), lo que dio como resultado el hallazgo de que las partículas de PdPb que tenían un tamaño de partícula de 5 a 6 nm estaban soportadas uniformemente sobre la superficie del soporte. Las partículas de PdPb tenían un tamaño medio de partícula numérico de 5,5 nm (calculado en base a 100 partículas).

A continuación, para evaluar la estabilidad química del material soportado de metal noble obtenido como se describe anteriormente, se realizó la prueba de oscilación del pH de la misma manera que en el Ejemplo 1. Como resultado, después del proceso de oscilación del pH, el material soportado de metal noble tenía un área superficial específica de 241 m²/g, un volumen de poro de 0,27 ml/g y un tamaño medio de poro de 4,0 nm, lo que revela que la estructura no había cambiado mediante el proceso de oscilación del pH. Además, el tamaño medio de partícula de las partículas de PdPb obtenido con un microscopio electrónico de transmisión (TEM) era 5,1 nm (calculado en base a 100 partículas) y se observó mínimamente crecimiento de partículas de las partículas de PdPb.

Se produjo metacrilato de metilo a partir de metacroleína de la misma manera que en el Ejemplo 15, excepto que se usaron como catalizador 240 g del material soportado de metal noble (el óxido combinado PdPb/Si-Al-Ni-Mg) obtenido como se describe anteriormente.

En la medición realizada 500 horas después del comienzo de la reacción, el grado de conversión de metacroleína era 44,2 %, la selectividad de metacrilato de metilo era 91,5 % y la actividad para producir metacrilato de metilo por unidad de masa del catalizador era 4,40 mol/h/kg de cat. En la medición realizada 1000 horas después del inicio de la reacción, el grado de conversión de metacroleína era 44,5 %, la selectividad de metacrilato de metilo era 91,3 % y la actividad para producir metacrilato de metilo era 4,43 mol/h/kg de cat, y la actividad de reacción cambió mínimamente.

El catalizador se extrajo, 1000 horas después del comienzo de la reacción, para examinarlo con un microscopio electrónico de barrido (SEM), lo que dio como resultado el hallazgo de que se causaban mínimamente roturas o grietas en las partículas del catalizador. Además, el catalizador tenía un área superficial específica medida

mediante el procedimiento de adsorción de nitrógeno de 241 m²/g, un volumen de poro de 0,27 ml/g y un tamaño medio de poro de 4,1 nm.

5 A continuación, el catalizador extraído 1000 horas después del inicio de la reacción se observó con un microscopio electrónico de transmisión (TEM/STEM), lo que dio como resultado el hallazgo de que las nanopartículas tienen una distribución máxima en un tamaño de partícula de 5 a 6 nm (tamaño medio de partícula numérico: 5,2 nm) sobre el soporte, y no se observó sinterización de las partículas de PdPb.

10 [Ejemplo 17]

Se produjo metacrilato de metilo a partir de metacroleína de la misma manera que en el Ejemplo 15, excepto que se usaron como catalizador 240 g del material soportado de metal noble obtenido en el Ejemplo 14 (el óxido combinado Au/Si-Al-Zn-K).

15 En la medición realizada 500 horas después del comienzo de la reacción, el grado de conversión de metacroleína era 33,5 %, la selectividad de metacrilato de metilo era 86,7 % y la actividad para producir metacrilato de metilo por unidad de masa del catalizador era 3,16 mol/h/kg de cat. En la medición realizada 1000 horas después del comienzo de la reacción, el grado de conversión de metacroleína era 33,2 %, la selectividad del metacrilato de metilo era 86,5 % y la actividad para producir metacrilato de metilo era 3,12 mol/h/kg de cat, y
20 la actividad de reacción cambiaba mínimamente.

El catalizador se extrajo, 1000 horas después del comienzo de la reacción, para examinarlo con un microscopio electrónico de barrido (SEM), lo que dio como resultado el hallazgo de que se causaban mínimamente roturas o grietas en las partículas del catalizador. Además, el catalizador tenía un área superficial específica medida
25 mediante el procedimiento de adsorción de nitrógeno de 171 m²/g, un volumen de poro de 0,26 ml/g y un tamaño medio de poro de 4,7 nm.

A continuación, el catalizador extraído 1000 horas después del inicio de la reacción se observó con un microscopio electrónico de transmisión (TEM/STEM), lo que dio como resultado el hallazgo de que las nanopartículas tienen una distribución máxima en un tamaño de partícula de 3 a 4 nm (tamaño medio de partícula numérico: 4,1 nm) sobre el soporte, y se observó mínimamente sinterización de las partículas de Au.
30

[Ejemplo comparativo 8]

35 Se obtuvo un material soportado de metal noble que soporta 2,0 % en masa de Au (Au/SiO₂-Al₂O₃-MgO al 2 %) de la misma manera que en el Ejemplo 15, excepto que se usó el material a base de sílice obtenido en el Ejemplo Comparativo 3 como soporte

40 En cuanto al material soportado de metal noble, el área superficial específica medida mediante el procedimiento de adsorción de nitrógeno era 232 m²/g, el volumen de poro era 0,28 ml/g y el tamaño medio de poro era 4,0 nm. Se encontró que el tamaño medio de partícula era 62 μm en base al resultado de la medición de la distribución del tamaño de partícula por dispersión láser. Además, se encontró que el material soportado de metal noble estaba libre de roturas o grietas y tenía una forma sustancialmente esférica en base a la observación con un microscopio electrónico de barrido (SEM).
45

Se observó la estructura fina del material soportado de metal noble con un microscopio electrónico de transmisión (TEM), lo que dio como resultado el hallazgo de que las partículas de Au que tenían un tamaño de partícula de 3 a 4 nm estaban soportadas uniformemente sobre la superficie del soporte. Las partículas de Au tenían un tamaño medio de partícula de 3,4 nm (calculado en base a 100 partículas).
50

A continuación, para evaluar la resistencia a ácidos y bases del material soportado de metal noble, se realizó la prueba de oscilación del pH de la misma manera que en el Ejemplo 1. Como resultado, después del proceso de oscilación del pH, el material soportado de metal noble tenía un área superficial específica de 242 m²/g, un volumen de poro de 0,27 ml/g y un tamaño medio de poro de 8,2 nm, lo que revela que la estructura había cambiado mediante el proceso de oscilación del pH. Además, el tamaño medio de partícula de las partículas de Au obtenido con un microscopio electrónico de transmisión (TEM) era 5,6 nm (calculado en base a 100 partículas) y se observó el crecimiento de partículas de las partículas de Au.
55

La reacción se efectuó de la misma manera que en el Ejemplo 15, excepto que se usó el material soportado de metal noble (Au/SiO₂-Al₂O₃-MgO al 2 %). Como resultado, en la medición realizada 500 horas después del comienzo de la reacción, el grado de conversión de metacroleína era 39,4 %, la selectividad de metacrilato de metilo era 82,1 % y la actividad para producir metacrilato de metilo por unidad de masa del catalizador era 3,52 mol/h/kg de cat. En la medición realizada 1000 horas después del comienzo de la reacción, el grado de conversión de metacroleína era 31,1 %, la selectividad del metacrilato de metilo era 78,2 % y la actividad para producir metacrilato de metilo era 2,39 mol/h/kg de cat, y se encontró que la actividad de reacción se reducía.
60
65

El catalizador se extrajo, 1000 horas después del comienzo de la reacción, para examinarlo con un microscopio electrónico de barrido (SEM), lo que dio como resultado el hallazgo de que se causaban mínimamente roturas o grietas en las partículas del catalizador. Además, el catalizador tenía un área superficial específica medida mediante el procedimiento de adsorción de nitrógeno de 212 m²/g, un volumen de poro de 0,27 ml/g y un tamaño medio de poro de 8,2 nm, y así, se encontró que la estructura del catalizador había cambiado.

A continuación, el catalizador extraído 1000 horas después del inicio de la reacción se observó con un microscopio electrónico de transmisión (TEM), lo que dio como resultado el hallazgo de que las partículas de Au tenían un tamaño medio de partícula numérico de 5,5 nm, y no solo se observó un aumento del tamaño de poro sino también la sinterización de las partículas de Au.

[Ejemplo 18]

Se cargó un reactor de tipo autoclave de alta presión (volumen total: 120 ml) compuesto de acero inoxidable SUS316 equipado con un agitador magnético con 0,5 g del mismo material soportado de metal noble (óxido combinado de Au/Si-Al-Ni-Mg al 2 %) como el del Ejemplo 15, 0,5 g de metacroleína, 6,3 g de agua y 3,2 g de acetonitrilo que sirven como disolvente, se cerró el autoclave, se reemplazó la atmósfera en un sistema por gas de nitrógeno y, a continuación, se introdujo un gas mixto de nitrógeno que incluía 7 % en volumen de oxígeno en una parte de fase gaseosa, con lo que aumentó la presión total dentro del sistema hasta 3,0 MPa.

Posteriormente, el reactor se fijó en un baño de aceite y se efectuó una reacción durante 4 horas con agitación a una temperatura de reacción de 100 °C. Después de enfriar, se eliminó la presión residual y se abrió el autoclave, se filtró el catalizador y se analizó el filtrado por cromatografía de gases. Como resultado, el grado de conversión de metacroleína era 49,7 %, la selectividad de ácido metacrílico era 95,3 % y el rendimiento de ácido metacrílico era 47,4 %.

[Ejemplo 19]

Se produjo ácido metacrílico a partir de metacroleína usando el mismo material soportado de metal noble (óxido combinado de Au/Si-Al-Ni-Mg al 2%) que el del Ejemplo 15 de la misma manera que en el Ejemplo 18, excepto que se usó acetona como disolvente. Como resultado, el grado de conversión de metacroleína era 61,1 %, la selectividad del ácido metacrílico era 96,6 % y el rendimiento de ácido metacrílico era 59,0 %.

[Ejemplos 20]

Se produjo ácido metacrílico a partir de metacroleína usando el mismo material soportado de metal noble (óxido combinado de Au/Si-Al-Ni-Mg al 2%) que el del Ejemplo 15 de la misma manera que en el Ejemplo 18, excepto que se usó butanol terciario como disolvente. Como resultado, el grado de conversión de metacroleína era 64,7 %, la selectividad de ácido metacrílico era 96,8 % y el rendimiento de ácido metacrílico era 62,6 %.

[Ejemplo 21]

Se calentó 1,0 l de una solución acuosa que incluye cantidades prescritas de una solución acuosa de ácido cloraurico y nitrato de níquel hexahidratado a 90 °C. En esta solución acuosa, se introdujeron 300 g del material a base de sílice obtenido en el Ejemplo 1, y el líquido mezclado resultante se agitó durante 1 hora con la temperatura mantenida a 90 °C, para causar la deposición de un componente de oro y un componente de níquel sobre el material a base de sílice.

Posteriormente, la solución se dejó reposar para eliminar el sobrenadante, el precipitado así obtenido se lavó varias veces con agua destilada y se filtró. El resultante se secó a 105 °C durante 16 horas y luego se calcinó al aire a 500 °C durante 3 horas, con lo que se obtuvo un material soportado de metal noble que portaba 1,5 % en masa de oro y 1,5 % en masa de níquel (un óxido combinado de AuNiO/Si-Al-Ni-Mg).

En cuanto al material soportado de metal noble, el área superficial específica medida mediante el procedimiento de adsorción de nitrógeno era 227 m²/g, el volumen de poro era 0,26 ml/g y el tamaño medio de poro era 4,9 nm. Se encontró que el tamaño medio de partícula era 65 µm en base al resultado de la medición de la distribución del tamaño de partícula por dispersión láser. Además, se encontró que el material soportado de metal noble estaba libre de roturas o grietas y tenía una forma sustancialmente esférica en base a la observación con un microscopio electrónico de barrido (SEM).

Se observó la estructura fina del material soportado de metal noble con un microscopio electrónico de transmisión (TEM), lo que dio como resultado el hallazgo de que las partículas metálicas que tenían un tamaño de partícula de 2 a 3 nm estaban soportadas uniformemente sobre la superficie del material a base de sílice. Las partículas metálicas tenían un tamaño medio de partícula numérico de 3,0 nm (calculado en base a 100 partículas).

A continuación, para evaluar la estabilidad química del material soportado de metal noble obtenido como se describe anteriormente, se realizó la prueba de oscilación del pH de la misma manera que en el Ejemplo 1. Como resultado, después del proceso de oscilación del pH, el material soportado de metal noble tenía un área superficial específica de 229 m²/g, un volumen de poro de 0,27 ml/g y un tamaño medio de poro de 4,9 nm, lo que revela que la estructura no había cambiado mediante el proceso de oscilación del pH. Además, el tamaño medio de partícula de las partículas metálicas obtenido con un microscopio electrónico de transmisión (TEM) era 3,0 nm (calculado en base a 100 partículas) y se observó mínimamente crecimiento de partículas de las partículas metálicas.

Se produjo ácido metacrílico a partir de metacroleína usando el material soportado de metal noble (el óxido combinado de AuNiO/Si-Al-Ni-Mg) de la misma manera que en el Ejemplo 16. Como resultado, el grado de conversión de metacroleína era 59,9 %, la selectividad del ácido metacrílico era 9616 % y el rendimiento de ácido metacrílico era 57,6 %.

[Ejemplo 22]

Se cargó un autoclave de tipo agitación (15 l) compuesto de acero inoxidable SUS316 con 50 g del mismo material soportado de metal noble (el óxido combinado de AuNiO/Si-Al-Ni-Mg) que el del Ejemplo 21, 100 g de metacroleína, 580 g de agua y 320 g de acetona que sirven como disolvente, se cerró el autoclave, se reemplazó la atmósfera en un sistema por gas de nitrógeno y, a continuación, se introdujo un gas mixto de nitrógeno que incluía 7 % en volumen de oxígeno en un parte de la fase gaseosa, con lo que aumentó la presión total dentro del sistema hasta 3,0 MPa.

Después de efectuar la reacción durante 8 horas a una temperatura de reacción de 110 °C, el autoclave se enfrió, se eliminó la presión residual y se abrió el autoclave, y la solución de reacción así obtenida se analizó por cromatografía de gases. Como resultado, el grado de conversión de metacroleína era 53,7 %, la selectividad del ácido metacrílico era 95,9 % y el rendimiento de ácido metacrílico era 51,5 %.

[Ejemplo 23]

Se obtuvo un soporte que incluía 42,9 % en moles de silicio, 37,0 % en moles de aluminio, 10,9 % en moles de níquel y 9,1 % en moles de magnesio de la misma manera que en (1) del Ejemplo 1, excepto que se usaron 4,4 kg de óxido de aluminio en lugar de 1,5 kg de nitrato de aluminio nonahidratado, se usaron 0,93 kg de óxido de níquel en lugar de 0,24 kg de nitrato de níquel hexahidratado, se usaron 0,42 kg de óxido de magnesio en lugar de 0,98 kg de nitrato de magnesio hexahidratado y la temperatura de calcinación cambió de 600 °C a 800 °C. La relación de composición de Ni(X)/Al era 0,30 en una base molar y la relación de composición de Ni(X)/Mg(B) era 1,20 en una base molar. El área superficial específica medida mediante el procedimiento de adsorción de nitrógeno era 78 m²/g, el volumen de poro era 0,27 ml/g y el tamaño medio de poro era 5,2 nm. La densidad aparente era 1,02 CBD y la resistencia a la abrasión era 0,1 % en masa. Se encontró que el tamaño medio de partícula era 62 μm en base al resultado de la medición de la distribución del tamaño de partícula por dispersión láser. Además, se encontró que el soporte estaba libre de roturas o grietas y tenía una forma sustancialmente esférica en base a la observación con un microscopio electrónico de barrido (SEM). En cuanto a la forma del material sólido, se obtuvo un patrón amorfo similar al de un gel de sílice como resultado de la difracción de rayos X en polvo (DRX).

A 1 l de agua destilada contenida en un recipiente de vidrio, se añadieron 300 g del material a base de sílice obtenido como anteriormente, y se añadió rápidamente gota a gota al mismo una cantidad prescrita de una solución de ácido clorhídrico diluida de una solución acuosa de ácido cloroáurico y nitrato de níquel hexahidratado con agitación a 60°C. Posteriormente, se añadió a esto adicionalmente una solución acuosa de hidróxido de sodio 0,5 N para ajustar la solución acuosa a pH 8 y se agitó sucesivamente el líquido mixto durante 1 hora más. Posteriormente, se añadió hidrazina en una cantidad 1,2 veces mayor que la cantidad estequiométrica al contenido del recipiente de vidrio para la reducción. Se eliminó el sobrenadante por decantación del contenido resultante de la reducción para recoger un precipitado, se lavó el precipitado con agua destilada hasta que no se detectaron iones Cl y la sustancia lavada se secó al vacío a 60 °C, con lo que se obtuvo un material soportado de metal noble que soporta 3,0 % en masa de Au y 3,0 % en masa de Ni (un óxido combinado de AuNi/Si-Al-Ni-Mg).

En cuanto al material soportado de metal noble, el área superficial específica medida mediante el procedimiento de adsorción de nitrógeno era 105 m²/g, el volumen de poro era 0,27 ml/g y el tamaño medio de poro era 4,0 nm. Se encontró que el tamaño medio de partícula era 62 μm en base al resultado de la medición de la distribución del tamaño de partícula por dispersión láser. Además, se encontró que el material soportado de metal noble estaba libre de roturas o grietas y tenía una forma sustancialmente esférica en base a la observación con un microscopio electrónico de barrido (SEM).

Se observó la estructura fina del material soportado de metal noble con un microscopio electrónico de transmisión (TEM), lo que dio como resultado el hallazgo de que las partículas metálicas que tenían un tamaño

de partícula de 4 a 5 nm estaban soportadas uniformemente sobre la superficie del soporte. Las partículas metálicas tenían un tamaño medio de partícula numérico de 4,5 nm (calculado en base a 100 partículas).

5 A continuación, para evaluar la estabilidad química del material soportado de metal noble obtenido como se describe anteriormente, se realizó la prueba de oscilación del pH de la misma manera que en el Ejemplo 1. Como resultado, después del proceso de oscilación del pH, el material soportado de metal noble tenía un área superficial específica de 107 m²/g, un volumen de poro de 0,27 ml/g y un tamaño medio de poro de 4,1 nm, lo que revela que la estructura no había cambiado mediante el proceso de oscilación del pH. Además, el tamaño medio de partícula de las partículas metálicas obtenidas con un microscopio electrónico de transmisión (TEM) era 4,7 nm (calculado en base a 100 partículas) y se observó mínimamente crecimiento de partículas de las partículas metálicas.

10 Se produjo ácido metacrílico a partir de metacroleína usando el material soportado de metal noble (el óxido combinado de AuNi/Si-Al-Ni-Mg) de la misma manera que en el Ejemplo 18. Como resultado, el grado de conversión de metacroleína era 38,9 %, la selectividad del ácido metacrílico era 94,9 % y el rendimiento de ácido metacrílico era 36,7 %.

[Ejemplo 24]

20 A 1 l de agua destilada contenida en un recipiente de vidrio, se añadieron 300 g del soporte obtenido en el Ejemplo 2, y se añadió rápidamente gota a gota a la misma una cantidad prescrita de un ácido clorhídrico diluyente de una solución acuosa de ácido cloroaúrico y ácido cloroplatínico con agitación a 60 °C. Posteriormente, se añadió una solución acuosa de hidróxido de sodio 0,5 N al mismo para ajustar la solución acuosa a pH 8 y el líquido mezclado se agitó sucesivamente durante 1 hora más. Posteriormente, se añadió hidrazina en una cantidad 1,2 veces mayor que la cantidad estequiométrica al contenido del recipiente de vidrio para la reducción. Se eliminó el sobrenadante por decantación del contenido resultante de la reducción para recoger un precipitado, se lavó el precipitado con agua destilada hasta que no se detectaron iones Cl y la sustancia lavada se secó al vacío a 60 °C, con lo que se obtuvo un material soportado de metal noble que soporta 2,0 % en masa de Au y 2,0 % en masa de Pt (un óxido combinado de AuPt/Si-Al-Zn-K).

25 En cuanto al material soportado de metal noble, el área superficial específica medida mediante el procedimiento de adsorción de nitrógeno era 220 m²/g, el volumen de poro era 0,27 ml/g y el tamaño medio de poro era 3,9 nm. Se encontró que el tamaño medio de partícula era 62 µm en base al resultado de la medición de la distribución del tamaño de partícula por dispersión láser. Además, se encontró que el material soportado de metal noble estaba libre de roturas o grietas y tenía una forma sustancialmente esférica en base a la observación con un microscopio electrónico de barrido (SEM).

30 Se observó la estructura fina del material soportado de metal noble con un microscopio electrónico de transmisión (TEM), lo que dio como resultado el hallazgo de que las partículas metálicas que tenían un tamaño de partícula de 3 a 4 nm estaban soportadas uniformemente sobre la superficie del soporte. Las partículas metálicas tenían un tamaño medio de partícula numérico de 3,5 nm (calculado en base a 100 partículas).

35 A continuación, para evaluar la estabilidad química del material soportado de metal noble obtenido como se describe anteriormente, se realizó la prueba de oscilación del pH de la misma manera que en el Ejemplo 1. Como resultado, después del proceso de oscilación del pH, el material soportado de metal noble tenía un área superficial específica de 217 m²/g, un volumen de poro de 0,27 ml/g y un tamaño medio de poro de 4,0 nm, lo que revela que la estructura no había cambiado mediante el proceso de oscilación del pH. Además, el tamaño medio de partícula de las partículas metálicas obtenido con un microscopio electrónico de transmisión (TEM) era 3,7 nm (calculado en base a 100 partículas) y se observó mínimamente crecimiento de partículas de las partículas metálicas.

40 Se produjo ácido metacrílico a partir de metacroleína usando el material soportado de metal noble (el óxido combinado de AuPt/Si-Al-Zn-K) de la misma manera que en el Ejemplo 18. Como resultado, el grado de conversión de metacroleína era 63,1 %, la selectividad del ácido metacrílico era 96,3 % y el rendimiento de ácido metacrílico era 60,8 %.

[Ejemplo 25]

45 Se produjo ácido metacrílico a partir de metacroleína usando el mismo material soportado de metal noble (el óxido combinado de Pd/Si-Al-Ni-Mg) que el del Ejemplo 12 de la misma manera que en el Ejemplo 18. Como resultado, el grado de conversión de metacroleína era 6,0 %, la selectividad del ácido metacrílico era 66,6 % y el rendimiento de ácido metacrílico era 4,0 %.

[Ejemplo 26]

Se cargó un reactor de agitación de acero inoxidable que tenía una parte en fase líquida de 0,5 litros con 10 g del mismo material soportado de metal noble (el óxido combinado de Pd/Si-Al-Ni-Mg) que el del Ejemplo 12 usado como catalizador y una solución acuosa de etilenglicol al 10 % en masa. Mientras se agitaba el contenido a una velocidad de la punta de la paleta de agitación del reactor de 1,5 m/s, se llevó a cabo una reacción de oxidación de etilenglicol. La temperatura de reacción se estableció en 50 °C y el aire se insufló a una tasa de 350 ml/min a presión normal, y mientras se suministraba al reactor una solución acuosa de NaOH al 2,5 % en masa para ajustar el pH del sistema de reacción a 8 a 10, se llevó a cabo la reacción durante 4 horas, y por lo tanto, el catalizador se filtró, y el filtrado así obtenido se evaporó a sequedad con un evaporador rotativo, para dar 63 g de un polvo blanco de hidroxiacetato de sodio.

[Ejemplo 27]

Se cargó un reactor de agitación (500 ml) compuesto de acero inoxidable con 1 g del mismo material soportado de metal noble (el óxido combinado de Pd/Si-Al-Ni-Mg) que el del Ejemplo 12 usado como catalizador y 150 g de fenol líquido. Después de reemplazar la atmósfera en el sistema por gas de nitrógeno, se introdujo gas de hidrógeno en una parte de fase gaseosa, con lo que aumentó la presión total dentro del sistema hasta 2,5 MPa. Con la temperatura de reacción establecida en 140 °C y con agitación del contenido a una velocidad de la punta de la paleta de agitación de 1,5 m/seg, se llevó a cabo una reacción de hidrogenación de fenol a ciclohexanona. Se enfrió el resultado después de efectuar la reacción durante 1 hora, se eliminó la presión residual y se abrió el autoclave, se filtró el catalizador y se analizó el filtrado así obtenido por cromatografía de gases. Como resultado, el grado de conversión a fenol era 99,7 % y la selectividad de ciclohexanona era 91,3 %.

[Ejemplo 28]

A 100 ml de agua destilada contenida en un recipiente de vidrio, se añadieron 30 g del material a base de sílice obtenido en el Ejemplo 4, y se añadieron gota a gota cantidades prescritas de una solución acuosa de cloruro de rutenio y una solución acuosa de nitrato de cinc con agitación a 80 °C, y además, a esto se añadió adicionalmente una solución acuosa de hidróxido de sodio 0,5 N para ajustar la solución acuosa a pH 8. Después de agitar sucesivamente el líquido mezclado durante 1 hora más, se dejó reposar el líquido mezclado resultante para eliminar el sobrenadante, el precipitado así obtenido se lavó con agua destilada hasta que no se detectaron iones Cl y el material sólido así obtenido se secó a 105 °C durante 16 horas y luego se calcinó en el aire a 300 °C durante 3 horas. Posteriormente, el material sólido resultante se sometió a un tratamiento de reducción a 350 °C durante 3 horas en una atmósfera de hidrógeno, con lo que se obtuvo un material soportado de metal noble que soportaba 10,4 % en masa de rutenio y cinc en una relación atómica de zinc/rutenio de 0,11 (un óxido combinado de RuZn/Si-Al-Fe-La).

Se cargó un autoclave Hastelloy de 1 litro con 0,5 g del material soportado de metal noble (el óxido combinado de RuZn/Si-Al-Fe-La) y 280 ml de una solución acuosa de nitrato de zinc al 10 % en masa, la atmósfera en el autoclave se reemplazó por hidrógeno mientras se agitaba, la temperatura se aumentó a 150 °C y se mantuvo durante 22 horas, con lo que se realizó un pretratamiento para una suspensión densa de catalizador. Posteriormente, se inyectaron 140 ml de benceno, y se llevó a cabo una reacción de hidrogenación parcial de benceno a una presión total de 5 MPa con agitación rápida. La solución de reacción así obtenida se extrajo con el tiempo, y se analizó la composición de la fase líquida por cromatografía de gases, dando como resultado el hallazgo de que la selectividad del ciclohexeno a un grado de conversión de benceno del 50 % era 81,5 %.

[Ejemplo 29]

A 100 ml de agua destilada contenida en un recipiente de vidrio, se añadieron gota a gota 30 g del material a base de sílice obtenido en el Ejemplo 1, una cantidad prescrita de una solución de clorhidrato diluida de cloruro de rutenio, ácido cloroplatínico y cloruro de estaño, con agitación, a 80 °C, y además, a esto se añadió una solución acuosa de hidróxido de sodio 0,5 N para ajustar la solución acuosa a pH 8. Después de agitar sucesivamente el líquido mezclado durante 1 hora más, se dejó reposar el líquido mezclado resultante para eliminar el sobrenadante, el precipitado así obtenido se lavó con agua destilada hasta que no se detectaron iones Cl y el material sólido así obtenido se secó a 105 °C durante 16 horas y luego se calcinó en el aire a 300 °C durante 3 horas. Posteriormente, el material sólido resultante se sometió a un tratamiento de reducción a 350 °C durante 3 horas en una atmósfera de hidrógeno, con lo que se obtuvo un material soportado de metal noble que soporta 6,1 % en masa de rutenio, 5,0 % en masa de estaño y 3,4 % en masa de platino (un óxido combinado de RuSnPt/Si-Al-Ni-Mg).

Se cargó un autoclave de 30 ml con 0,15 g del material soportado de metal noble (el óxido combinado de RuSnPt/Si-Al-Ni-Mg), 5 g de agua y 2,1 g de una mezcla de ácido succínico, ácido glutárico y ácido adípico que incluye 23 % en masa de ácido succínico, 60 % en masa de ácido glutárico y 17 % en masa de ácido adípico, y la atmósfera en el autoclave se reemplazó por nitrógeno a temperatura ambiente, y por lo tanto, se introdujo un gas de hidrógeno en una parte en fase gaseosa para aumentar la presión total dentro del sistema a 2,0 MPa y la temperatura se incrementó a 180 °C. Cuando la temperatura alcanzó 180 °C, se introdujo un gas de hidrógeno para aumentar la presión total dentro del sistema a 15 MPa, y luego, se llevó a cabo una reacción de reducción

5 de hidrogenación durante 10 horas. Después de completar la reacción, el catalizador se separó por decantación y el catalizador se lavó con agua con intercambio iónico. Se analizó una mezcla de la solución de reacción separada por decantación y el líquido usado para lavar el catalizador mediante cromatografía líquida y cromatografía de gases para determinar los grados de conversión de los respectivos ácidos dicarboxílicos y los rendimientos de dioles, lo que dio como resultado el hallazgo de que los grados de conversión del ácido succínico, ácido glutárico y ácido adípico eran respectivamente 93 %, 93 % y 95 %, y los rendimientos de 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol y 1,6-hexanodiol eran respectivamente 51 %, 75 % y 61 %.

10 Aplicabilidad industrial

La presente invención puede proporcionar un material a base de sílice que tiene una alta resistencia mecánica y un área superficial específica alta y una excelente resistencia a ácidos y bases, y un material soportado de metal noble que incluye el material a base de sílice.

REIVINDICACIONES

1. Un material a base de sílice que comprende:
- 5 silicio,
aluminio,
al menos un elemento del cuarto período seleccionado del grupo que consiste en hierro, cobalto, níquel y cinc, y
10 al menos un elemento básico seleccionado del grupo que consiste en elementos metálicos alcalinos, elementos metálicos alcalinotérreos y elementos de tierras raras;
15 en el que el material a base de sílice comprende de 42 a 90 % en moles de silicio, de 3 a 38 % en moles de aluminio, de 0,5 a 20 % en moles de elemento del cuarto período y de 2 a 38 % en moles del elemento básico, basado en los moles totales de silicio, aluminio, elemento del cuarto período y elemento básico; y
20 en el que el intervalo de distribución de los valores medidos del elemento del cuarto período está dentro del 10 %, determinado observando la sección transversal del material a base de sílice observado mediante microanálisis con sonda electrónica (EPMA).
2. El material a base de sílice según la reivindicación 1, en el que es una relación de composición del elemento del cuarto período con respecto al aluminio de 0,02 a 2,0 en una base molar.
- 25 3. El material a base de sílice según la reivindicación 1 o 2, en el que es una relación de composición del elemento del cuarto período con respecto al elemento básico de 0,02 a 2,0 en una base molar.
4. El material a base de sílice según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el elemento del cuarto período es níquel, el elemento básico es magnesio, y el material a base de sílice comprende de 42 a 90 % en moles de silicio, de 3 a 38 % en moles de aluminio, de 0,5 a 20 % en moles de níquel y de 2 a 38 % en moles del magnesio, basado en los moles totales de silicio, aluminio, níquel y magnesio.
- 30 5. Un proceso para producir el material a base de sílice como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 que comprende silicio, aluminio, al menos un elemento del cuarto período seleccionado del grupo que consiste en hierro, cobalto, níquel y cinc y al menos un elemento básico seleccionado del grupo que consiste en elementos metálicos alcalinos, elementos metálicos alcalinotérreos y elementos de tierras raras, y que comprende de 42 a 90 % en moles de silicio, de 3 a 38 % en moles de aluminio, de 0,5 a 20 % en moles del elemento del cuarto período de 2 a 38 % en moles del elemento básico, basado en los moles totales de silicio, aluminio, elemento del cuarto período y elemento básico, comprendiendo el proceso las etapas de:
- 35 40 obtener una composición que incluye sílice, un compuesto de aluminio, al menos un compuesto de elementos del cuarto período seleccionados del grupo que consiste en hierro, cobalto, níquel y cinc, y al menos un compuesto de elementos básicos seleccionados del grupo que consiste en elementos metálicos alcalinos, elementos metálicos alcalinotérreos y elementos de tierras raras; y
45 obtener un material sólido calcinando la composición o una sustancia secada de la composición.
6. El proceso para producir el material a base de sílice según la reivindicación 5, que comprende además una etapa de someter el material sólido a un tratamiento hidrotérmico de inmersión del material sólido en agua o una solución que incluye agua y mantenimiento del material sólido en el mismo durante 1 a 48 horas a 60 a 90 °C.
- 50 7. Un proceso para producir el material a base de sílice como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 que comprende silicio, aluminio, al menos un elemento del cuarto período seleccionado del grupo que consiste en hierro, cobalto, níquel y cinc y al menos un elemento básico seleccionado del grupo que consiste en elementos metálicos alcalinos, elementos metálicos alcalinotérreos y elementos de tierras raras, y que comprende de 42 a 90 % en moles de silicio, de 3 a 38 % en moles de aluminio, de 0,5 a 20 % en moles del elemento del cuarto período de 2 a 38 % en moles del elemento básico, basado en los moles totales de silicio, aluminio, elemento del cuarto período y elemento básico, comprendiendo el proceso las etapas de:
- 55 60 obtener un material sólido mediante la calcinación de una composición que incluye sílice, un compuesto de aluminio y al menos un compuesto de elementos básicos seleccionados del grupo que consiste en elementos metálicos alcalinos, elementos metálicos alcalinotérreos y elementos de tierras raras, o una sustancia secada de la composición;

neutralizar una mezcla del material sólido y una solución acuosa ácida de una sal metálica soluble que incluye al menos un elemento del cuarto período seleccionado del grupo que consiste en hierro, cobalto, níquel y cinc, para causar que un componente que incluya el elemento del cuarto período se deposite sobre el material sólido;

5 someter el material sólido sobre el que se ha depositado el elemento del cuarto período a un tratamiento hidrotérmico de inmersión del material sólido en agua o una solución que incluye agua y mantenimiento del material sólido en el mismo durante 1 a 48 horas a 60 a 90 °C; y

10 someter el material sólido que ha sido sometido al tratamiento hidrotérmico a un tratamiento térmico.

8. Un material soportado de metal noble que comprende:

un material a base de sílice según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4; y

15 al menos un componente de metal noble soportado sobre el material a base de sílice y seleccionado del grupo que consiste en rutenio, rodio, paladio, plata, renio, osmio, iridio, platino y oro.

9. El material soportado de metal noble según la reivindicación 8, en el que el componente de metal noble tiene un tamaño medio de partícula de 2 a 10 nm.

20 10. Un proceso para producir un éster de ácido carboxílico que comprende hacer reaccionar aldehído con alcohol en presencia del material soportado de metal noble según la reivindicación 8 o 9 y oxígeno.

25 11. El proceso para producir el éster de ácido carboxílico según la reivindicación 10, en el que el aldehído es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en acroleína, metacroleína y una mezcla de acroleína y metacroleína.

30 12. El proceso para producir el éster de ácido carboxílico según la reivindicación 10, en el que el aldehído es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en acroleína, metacroleína y una mezcla de acroleína y metacroleína, y el alcohol es metanol.

13. Un proceso para producir un ácido carboxílico que comprende oxidar aldehído en presencia del material soportado de metal noble según la reivindicación 8 o 9.

35 14. El proceso para producir ácido carboxílico según la reivindicación 13, en el que el aldehído es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en acroleína, metacroleína y una mezcla de acroleína y metacroleína.