

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad  
Intelectual  
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional  
2 de diciembre de 2010 (02.12.2010)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional  
**WO 2010/136619 A2**

(51) Clasificación Internacional de Patentes:  
B22F 9/24 (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:

PCT/ES2010/000234

(22) Fecha de presentación internacional:

27 de mayo de 2010 (27.05.2010)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:

P200901299 27 de mayo de 2009 (27.05.2009) ES

(71) Solicitantes (para todos los Estados designados salvo US): **UNIVERSIDAD DE SEVILLA** [ES/ES]; OTRI universidad de Sevilla Pabellón de Brasil s/n, E-41012 Sevilla (ES). **CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS** [ES/ES]; C/Serrano nº117, E-28006 Madrid (ES).

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Solicitantes (para US solamente): **ODRIOZOLA GORDON, Jose Antonio** [ES/ES]; Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Química, C/ Profesor García González 1, E-41012 Sevilla (ES). **ROMERO SARRIA, Francisca** [ES/ES]; Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Química, C/ Profesor García González 1, E-41012 Sevilla (ES). **CENTENO GALLEGO, Miguel Ángel** [ES/ES]; Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Química, C/ Profesor García González 1, E-41012 Sevilla (ES). **BOBADILLA BALADRÓN, Luis** [ES/ES];

Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Química, C/ Profesor García González 1, E-41012 Sevilla (ES).

(81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

— sin informe de búsqueda internacional, será publicada nuevamente cuando se reciba dicho informe (Regla 48.2(g))

(54) Title: METHOD FOR PREPARING NANOPARTICLES OF Ni-Sn ALLOYS AND THE USE THEREOF IN REFORMING REACTIONS

(54) Título : PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ALEACIONES Ni-Sn Y SU USO EN REACCIONES DE REFORMADO

(57) Abstract: The invention relates to a method for preparing Ni-Sn nanoparticles, consisting in: preparing a solution of a nickel carboxylate, in which said carboxylate has between 1 and 6 carbon atoms, and a tin halide in an organic solvent; adding polyvinylpyrrolidone (PVP); stirring same until a uniform solution is obtained; adding an inorganic reducing compound; refluxing same, thereby obtaining a colloidal solution; and adding an organic polar solvent to the previously produced colloidal solution, thereby causing the precipitation of a solid. The invention also relates to the use of these particles in reforming reactions.

(57) Resumen: La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de nanopartículas de Ni-Sn que comprende - preparar una disolución de un carboxilato de níquel en el que dicho carboxilato tiene entre 1 y 6 átomos de carbono, y un halogenuro de estaño en un disolvente orgánico - añadir PVP (polivinilpirrolidona) mantener en agitación hasta obtener una disolución homogénea, - añadir un compuesto reductor inorgánico, - poner a reflujo, obteniendo una disolución coloidal, añadir un disolvente orgánico polar a la disolución coloidal resultante anteriormente, provocando la precipitación de un sólido, y al uso de dichas partículas en reacciones de reformado.



WO 2010/136619 A2

- 1 -

## **Procedimiento de preparación de nanopartículas de aleaciones Ni-Sn y su uso en reacciones de reformado**

### **Campo de la técnica**

La presente invención se engloba en el campo de la obtención de catalizadores para reacciones de reformado.

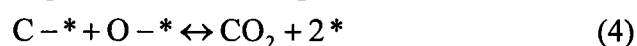
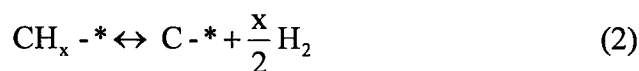
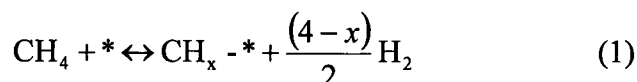
### **Antecedentes**

Las previsiones sobre las reservas de combustibles fósiles, junto con el aumento de su precio y las normativas medioambientales cada vez más estrictas, han llevado al desarrollo de procesos capaces de generar energía sin el uso de los combustibles fósiles. Dentro de este campo, la importancia de las reacciones de reformado de productos como el bioetanol o la glicerina (subproducto del proceso de obtención de biodiesel) para la obtención de gas de síntesis es incuestionable.

Estos son procesos catalíticos que han sido muy estudiados en los últimos años y sobre los que se conoce cuales son los metales más adecuados para ser usados como fases activas en dichas reacciones a escala industrial. En esta selección se han tenido en cuenta aspectos tanto químicos como económicos. Los productos formados en las reacciones de reformado son normalmente controlados por la termodinámica. A bajas temperaturas se favorece la formación de metano, mientras que para obtener altas producciones de hidrógeno se necesitan altas temperaturas, lo que puede afectar a la estabilidad del catalizador o producir la sinterización de las partículas activas. Sin embargo, el problema más importante, aún sin solución, es el envenenamiento de los catalizadores por depósitos carbonáceos a estas temperaturas. Este problema ha sido

- 2 -

estudiado entre otros, por Trimm y col., los cuales han propuesto una serie de reacciones que intervienen en la formación de coque durante la reacción de reformado de metano:



Hay que tener en cuenta que para hidrocarburos de cadena más larga que el metano, la cantidad de carbono formada será más importante.

En general, se puede decir que la disociación de hidrocarburos en la superficie de un catalizador genera especies monocarbónicas muy reactivas que pueden dar lugar a CO. Sin embargo, cuando la concentración de estas especies llega a ser muy importante o su gasificación lenta, pueden polimerizar y dar especies que son mucho más difíciles de oxidar y que acabarán bloqueando la partícula activa.

Como posible solución se plantea el impedir que se formen esas especies monocarbónicas ("carburo"). Como este compuesto se forma por interacción de los orbitales 2p del carbono con los d del metal de transición que actúa como fase activa, se ha propuesto modificar el catalizador de forma que orbitales d del metal de transición estén en interacción con algún otro elemento de configuración electrónica adecuada en el catalizador original. Esto se podría conseguir dopando los catalizadores de níquel (con una gran tendencia a formar coque a pesar de su alta actividad) con elementos como el Sn, Pb, etc. Si estos

- 3 -

dopantes llegan a alearse con el metal activo en reformado, se dificultará la formación del "carburo" origen de depósitos carbonáceos más importantes con el tiempo de reacción. En este sentido, se han realizado trabajos en los que se han preparado catalizadores bimetálicos y se ha demostrado que la desactivación del catalizador llega a disminuirse considerablemente a costa de una pérdida de actividad (la presencia de Sn hace que la formación de coque sobre el catalizador sea menor (y en consecuencia también la desactivación del mismo). Sin embargo, la actividad puede disminuir si se mantiene constante la cantidad total de metal debido a que el Sn es menos activo que el níquel).

Teniendo en cuenta el interés de los procesos de reformado, el diseño de catalizadores capaces de ser activos, estables y lo suficientemente baratos como para ser usados a escala industrial, es de máxima prioridad en el estado actual del sector energético.

Para que un catalizador sea activo, es necesario que los reactivos se adsorban en la superficie con una fuerza suficiente para que el tiempo de vida medio de la especie permita la reacción. Esta fuerza de adsorción no puede ser tampoco demasiado grande, puesto que se impediría la desorción de los productos de reacción, es decir, inhibiría la reacción los centros activos quedarían bloqueados.

Este parámetro fundamental que determina la actividad de un catalizador, se ve fuertemente influenciado por el tamaño y forma de los clusters de metal en la superficie. Se ha establecido que los átomos en las esquinas y aristas de un cluster metálico, con un número de coordinación medio menor que los átomos en el interior del cluster, son los que presentan las mejores propiedades para dar una buena

- 4 -

actividad. Esto significa que cuanto mayor sea el número de átomos metálicos con bajo número de coordinación medio en un cluster, mayor será la actividad del catalizador. Este número se maximiza en el caso de que la fase activa esté en forma de nanopartículas.

Por otro lado, se sabe que el níquel es muy activo en reacciones de reformado, pero que presenta una gran tendencia a formar carbono. Una buena solución al problema sería la síntesis de nanopartículas de Ni aleadas con Sn: la pérdida de actividad debida a la presencia de estaño se vería compensada por la presencia de nanopartículas y la formación del "carburo" estaría muy limitada por la aleación de ambos metales. Como soporte catalítico, la alúmina puede ser adecuada si se consideran sus propiedades de estabilidad.

Con la presente invención se ha logrado la síntesis de aleaciones Ni-Sn de tamaño nanométrico, así como de aleaciones de Ni-Sn de tamaño nanométrico soportadas, preferentemente sobre  $\gamma$ -alúmina. Los análisis de caracterización han demostrado que ambos metales se encuentran aleados lo cual, aportará interesantes propiedades de estabilidad al catalizador en reacciones de reformado de hidrocarburos.

#### **Descripción de la invención**

La presente invención describe un procedimiento de preparación de nanopartículas de una aleación Ni-Sn ( $\text{Ni}_3\text{Sn}$ ) y de las mismas nanopartículas soportadas sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

La presente invención se refiere más específicamente a un procedimiento para la preparación de nanopartículas de Ni-Sn, caracterizado porque comprende:

- 5 -

- preparar una disolución de un carboxilato de níquel en el que dicho carboxilato tiene entre 1 y 6 átomos de carbono, y un halogenuro de estaño en un disolvente orgánico
- añadir PVP
- mantener en agitación hasta obtener una disolución homogénea,
- añadir un compuesto reductor inorgánico, preferentemente,  $\text{NaBH}_4$
- poner a reflujo obteniendo una disolución coloidal,
- añadir un disolvente orgánico polar a la disolución coloidal resultante anteriormente, provocando la precipitación de un sólido.

Según realizaciones particulares, el carboxilato de níquel es acetato de níquel, el halogenuro de estaño es cloruro de estaño y el disolvente orgánico es etilénglicol.

Según realizaciones particulares adicionales, el disolvente orgánico polar es una cetona de 3 a 6 átomos de carbono, preferentemente acetona.

El procedimiento según la presente invención puede comprender, además después de la precipitación del sólido, etapas de

- aislamiento, preferentemente por centrifugación,
- lavado, preferentemente con uno o más alcoholes y una o más cetonas,
- secado, preferentemente durante al menos 6 horas a 100 °C.

Según realizaciones particulares el aislamiento se realiza mediante centrifugación, el lavado se realiza con acetona y etanol y el secado se realiza a 100°C durante 12 horas.

- 6 -

Según una realización especialmente preferente, el procedimiento seguido para la preparación de las nanopartículas es el siguiente:

- preparar una disolución de acetato de níquel (0,64 g) y de cloruro de estaño (0,16 g.) en etilenglicol (70 mL de etilenglicol),
- añadir la cantidad de PVP adecuada (este parámetro determina el tamaño de las nanopartículas) (ensayos hechos para 0, 0,5, 0,7 y 1 gramos),
- mantener en agitación hasta la obtención de una disolución completamente homogénea,
- adicionar  $\text{NaBH}_4$  (0,34 g.) que actúa como agente reductor,
- poner a reflujo a 200°C durante 2,5 horas y enfriar a temperatura ambiente,
- añadir acetona (25 mL de acetona) a la disolución coloidal resultante anteriormente, lo que provoca la precipitación de un sólido,
- separar el sólido por centrifugación,
- lavar varias veces con acetona y etanol y secar a 100°C durante 12 horas.

Según una variante del procedimiento de la invención, se preparan nanopartículas de una aleación Ni-Sn soportadas, añadiendo después de la preparación de la disolución de carboxilato de níquel y el halogenuro de estaño en un disolvente orgánico, una cantidad de una sustancia soporte, obteniendo nanopartículas soportadas.

Una realización preferida adicional del procedimiento se caracteriza porque comprende:

- 7 -

- preparar una disolución de acetato de níquel (0,64 g) y de cloruro de estaño (0,16 g.) en etilenglicol (70 mL de etilenglicol),
- añadir una cantidad de una sustancia soporte, preferentemente alúmina y más preferentemente, gamma-alúmina (4,2 g. de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ )
- añadir PVP (0,5 g.),
- mantener en agitación hasta la obtención de una disolución completamente homogénea,
- adicionar  $\text{NaBH}_4$  (0,34 g.) que actúa como agente reductor,
- poner a reflujo a 200°C durante 2,5 horas y enfriar a temperatura ambiente,
- añadir acetona (25 mL de acetona) a la disolución coloidal resultante anteriormente, provocando la precipitación de un sólido,
- separar el sólido por centrifugación,
- lavar repetidamente con acetona y etanol y secar a 100°C durante 12 horas.

Un segundo objeto de la presente invención es el uso de las partículas obtenidas mediante el procedimiento, en reacciones de conversión de compuestos orgánicos, y preferentemente en reacciones de reformado.

La presente invención se refiere también a un método de reformado de combustibles que comprende poner en contacto una alimentación con un catalizador constituido por las nanopartículas de Ni-Sn obtenidas mediante el procedimiento descrito.

- 8 -

**Ejemplo**

El procedimiento descrito se ha usado variando la cantidad de PVP añadida que actúa como agente protector y se ha comprobado que el tamaño de las nanopartículas obtenidas varía linealmente con la cantidad de agente protector.

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento para la preparación de nanopartículas caracterizado porque comprende:

- preparar una disolución de un carboxilato de níquel en el que dicho carboxilato tiene entre 1 y 6 átomos de carbono, y un halogenuro de estaño en un disolvente orgánico
- añadir PVP
- mantener en agitación hasta obtener una disolución homogénea,
- añadir un compuesto reductor inorgánico,
- poner a reflujo, obteniendo una disolución coloidal,
- añadir un disolvente orgánico polar a la disolución coloidal resultante anteriormente, provocando la precipitación de un sólido.

2. Un procedimiento para la preparación de nanopartículas, según la reivindicación 1, caracterizado porque el carboxilato de níquel es acetato de níquel, el halogenuro de estaño es cloruro de estaño y el disolvente orgánico es etilénglicol.

3. Un procedimiento para la preparación de nanopartículas, según la reivindicación 1, caracterizado porque el reductor inorgánico es  $\text{NaBH}_4$ .

4. Un procedimiento para la preparación de nanopartículas, según la reivindicación 1, caracterizado porque el disolvente orgánico polar es acetona.

- 10 -

5. Un procedimiento para la preparación de nanopartículas, según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende además después de la precipitación del sólido

- aislamiento,
- lavado
- secado

6. Un procedimiento para la preparación de nanopartículas, según la reivindicación 5, caracterizado porque el aislamiento se realiza por centrifugación, el lavado se realiza con acetona y etanol y el secado se realiza a 100°C durante 12 horas.

7. Un procedimiento de preparación de nanopartículas según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque comprende:

- preparar una disolución de acetato de níquel y de cloruro de estaño en etilenglicol,
- añadir PVP,
- mantener en agitación hasta la obtención de una disolución completamente homogénea,
- adicionar  $\text{NaBH}_4$  que actúa como agente reductor,
- poner a reflujo a 200°C durante 2,5 horas y enfriar a temperatura ambiente,
- añadir acetona a la disolución coloidal resultante anteriormente, provocando la precipitación de un sólido,
- separar el sólido por centrifugación,
- lavar repetidamente con acetona y etanol y secar a 100°C durante 12 horas.

8. Un procedimiento de preparación de nanopartículas según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores

- 11 -

caracterizado porque comprende después de la preparación de la disolución de carboxilato de níquel y el halogenuro de estaño en un disolvente orgánico, añadir una cantidad de una sustancia soporte, obteniendo nanopartículas soportadas.

9. Un procedimiento de preparación de nanopartículas según la reivindicación 8, caracterizado porque comprende:

- preparar una disolución de acetato de níquel y de cloruro de estaño en etilenglicol,
- añadir una cantidad de una sustancia soporte,
- añadir PVP,
- mantener en agitación hasta la obtención de una disolución completamente homogénea,
- adicionar  $\text{NaBH}_4$  que actúa como agente reductor,
- poner a reflujo a  $200^\circ\text{C}$  durante 2,5 horas y enfriar a temperatura ambiente,
- añadir acetona a la disolución coloidal resultante anteriormente, provocando la precipitación de un sólido,
- separar el sólido por centrifugación,
- lavar repetidamente con acetona y etanol y secar a  $100^\circ\text{C}$  durante 12 horas.