(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 352 295**

(21) Número de solicitud: 200901299

(51) Int. Cl.:
B22F 9/24 (2006.01)
B22F 1/00 (2006.01)
C22C 19/03 (2006.01)
C10G 35/06 (2006.01)

(12) PATENTE DE INVENCIÓN B1

(22) Fecha de presentación: **27.05.2009**

(43) Fecha de publicación de la solicitud: **17.02.2011**

Fecha de la concesión: **07.11.2011**

(45) Fecha de anuncio de la concesión: **18.11.2011**

(45) Fecha de publicación del folleto de la patente: **18.11.2011**

(73) Titular/es:
UNIVERSIDAD SE SEVILLA
OTRI-PABELLON DE BRASIL
PASEO DE LAS DELICIAS, S/N
41013 SEVILLA, ES
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS

(72) Inventor/es:
ROMERO SARRIA, FRANCISCA;
BOBADILLA BALADRON, LUIS;
ROMERO SARRIA, LUIS;
CENTENO GALLEGO, MIGUEL ANGEL y
ODRIOZOLA GORDON, JOSE ANTONIO

(74) Agente: **No consta**

(54) Título: **PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ALEACIONES NI-SN Y SU USO EN REACCIONES DE REFORMADO.**

(57) Resumen:
Procedimiento de preparación de nanopartículas de aleaciones.
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.

ES 2 352 295 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

DESCRIPCIÓN

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 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:

$$CH_4 + * \leftrightarrow CH_x - * + \frac{(4-x)}{2} H_2 \qquad (1)$$

$$CH_x - * \leftrightarrow C - * + \frac{x}{2} H_2 \qquad (2)$$

$$H_2O + * \leftrightarrow O - * + H_2 \qquad (3)$$

$$C - * + O - * \leftrightarrow CO_2 + 2* \qquad (4)$$

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 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 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 γ-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 (Ni_3Sn) y de las mismas nanopartículas soportadas sobre γ-Al_2O_3.

La presente invención se refiere más específicamente a un procedimiento para la preparación de nanopartículas de Ni-Sn, 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, preferentemente, $NaBH_4$

- 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 etilenglicol.

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 100ºC.

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

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 $NaBH_4$ (0,34 g.) que actúa como agente reductor,
- poner a reflujo a 200ºC 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 100ºC 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:

- 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 γ-Al_2O_3)

- añadir PVP (0,5 g.),

- mantener en agitación hasta la obtención de una disolución completamente homogénea,

- adicionar $NaBH_4$ (0,34 g.) que actúa como agente reductor,

- poner a reflujo a 200ºC 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 100ºC 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.

Breve descripción de las figuras

La figura 1 muestra la variación del tamaño de partícula con la cantidad de agente protector usado en la síntesis.

La figura 2 muestra la influencia que tiene la cantidad de PVP en las partículas obtenidas.

La figura 3 muestra un diagrama de DRX (difracción de rayos X) de catalizadores soportados de Ni y Ni-Sn sobre alúmina después de la preparación, en la que el soporte ha sido añadido para comparar.

La figura 4 muestra un DRX de catalizadores soportados de Ni y Ni-Sn sobre alúmina después de reducción. El soporte ha sido añadido para comparar.

La presente invención se ilustra además mediante el siguiente ejemplo, que no tiene carácter limitante.

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.

Las imágenes de TEM (Microscopía electrónica de transmisión) también corroboran la formación de nanopartículas y permiten ver la influencia que tiene la cantidad de PVP. Por ejemplo, en la figura 2, que muestra imágenes de TEM de las nanopartículas preparadas con PVP (a) y (b), y sin PVP (c) se puede ver claramente ese efecto.

Además, la difracción de rayos X de las nanopartículas (soportadas en este caso), muestran la presencia de una aleación Ni-Sn, siendo ésta la única fase sobre la alúmina después de que el catalizador ha sido reducido (Figuras 3 y 4) . Teniendo en cuenta que la reducción es el tratamiento previo que normalmente siguen los catalizadores antes de llevar a cabo una reacción de reformado, esto indica que en condiciones de reacción, únicamente la aleación Ni-Sn es la que va a actuar como fase activa.

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 etilenglicol.

3. Un procedimiento para la preparación de nanopartículas, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el reductor inorgánico es $NaBH_4$.

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

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 100ºC 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 $NaBH_4$ que actúa como agente reductor,

- poner a reflujo a 200ºC 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 100ºC durante 12 horas.

8. Un procedimiento de preparación de nanopartículas según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores **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 $NaBH_4$ que actúa como agente reductor,
- poner a reflujo a 200ºC 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 100ºC durante 12 horas.

OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(21) N.º solicitud: 200901299

(22) Fecha de presentación de la solicitud: 27.05.2009

(32) Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

(51) **Int. Cl. :** Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	CABLE, et al., Low-temperature solution synthesis of nanocrystalline binary intermetallic compounds using the polyol process, Chem. Mater., 2005, Vol. 17, págs. 6835-6841; resumen; apartados: "Introduction", "Experimental Section" y "Results and Discussion"; Tabla 1, Figura1.	1-9
A	BONESI, A., et al., Synthesis and characterization of new electrocatalysts for ethanol oxidation, International Journal of Hydrogen Energy, 2008, Vol. 33, págs. 3499-3501; resumen y apartado "2.1.Catalyst preparation".	1-9
A	CHEN, C.-M., et al., Intermetallic catalyst for carbon nanotubes (CNTs) growth by thermal chemical vapor deposition method, Carbon, 2006, Vol. 44, págs.1808-1820.	1-9
A	ARAÑA, J., et al., Bimetallic silica-supported catalysts based on Ni-Sn, Pd-Sn, and Pt-Sn as materials in the CO oxidation reaction, Chem. Mater., 1998, Vol. 10, págs.1333-1342; resumen.	1-9
A	CARDENAS, G., et al., Synthesis and properties of NiSn colloids using different metal ratios by CLD, Colloid. Polym. Sci., 2006, Vol. 284, págs. 644-653; resumen.	1-9

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia
Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría
A: refleja el estado de la técnica
O: referido a divulgación no escrita
P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud
E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones ☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe	Examinador	Página
23.11.2010	M. García Poza	1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

B22F9/24 (01.01.2006)
B22F1/00 (01.01.2006)
C22C19/03 (01.01.2006)
C10G35/06 (01.01.2006)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

B22F, C22C, C10G

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP, NPL, CAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 23.11.2010

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	8,9	**SI**
	Reivindicaciones	1-7	**NO**
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones		**SI**
	Reivindicaciones	1-9	**NO**

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	CABLE, et al., Low-temperature solution synthesis of nanocrystalline binary intermetallic compounds using the polyol process, Chem. Mater., 2005, Vol.17, págs. 6835-6841.	
D02	BONESI, A., et al., Synthesis and characterization of new electrocatalysts for ethanol oxidation, International Journal of Hydrogen Energy, 2008, Vol. 33, págs. 3499-3501.	
D03	CHEN, C.-M., et al., Intermetallic catalyst for carbon nanotubes (CNTs) growth by thermal chemical vapor deposition method, Carbon, 2006, Vol. 44, págs. 1808-1820.	
D04	ARAÑA, J., et al., Bimetallic silica-supported catalysts based on Ni-Sn, Pd-Sn, and Pt-Sn as materials in the CO oxidation reaction, Chem. Mater., 1998, Vol. 10, págs.1333-1342.	
D05	CARDENAS, G., et al., Synthesis and properties of NiSn colloids using different metal ratios by CLD, Colloid. Polym. Sci., 2006, Vol. 284, págs. 644-653.	

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es un procedimiento para preparar nanopartículas.

- Novedad (Art. 6.1 LP):

El documento D01 divulga un procedimiento para la preparación de nanopartículas que comprende preparar una disolución de acetato de níquel y de cloruro de estaño en tetraetilenglicol, añadir polivinil pirrolidona, todo ello con agitación, añadir NaBH4 como agente reductor, calentar la solución, precipitar el polvo y lavarlo con etanol.

A la vista de la información divulgada en D01 el procedimiento de la invención según se recoge en las reivindicaciones 1 a 7 carece de novedad.

- Actividad inventiva (Art. 8.1 LP):

La diferencia entre el procedimiento de la invención según se recoge en las reivindicaciones 8 y 9 y el procedimiento divulgado en el documento D01 es que se añade un soporte a la disolución de acetato de níquel y cloruro de estaño con objeto de obtener las nanopartículas sobre dicho soporte.

Sin embargo, el procedimiento de obtener nanopartículas soportadas sobre diferentes soportes (carbones, en diferentes formas, sílice, etc.) es bien conocido para el experto en la materia (véase, por ejemplo, el documento D02 que divulga la síntesis de nanopartículas de PtSnNi soportadas sobre carbón, utilizando el método del poliol-PVP, como catalizador para la oxidación de etanol).

Por lo tanto, a la vista del estado de la técnica, el procedimiento de la invención, tal y como se recoge en las reivindicaciones 8 y 9, carece de actividad inventiva.