

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 581 547**

51 Int. Cl.:

C01G 39/06	(2006.01) B01J 27/04	(2006.01)
C01G 9/08	(2006.01) B01J 27/051	(2006.01)
C01B 3/04	(2006.01) B01J 27/053	(2006.01)
B01J 27/00	(2006.01) B01J 35/00	(2006.01)
B01J 37/03	(2006.01) B01J 37/02	(2006.01)
B01J 37/06	(2006.01) B82Y 30/00	(2011.01)
B01J 37/20	(2006.01) B01J 35/02	(2006.01)
B01J 37/34	(2006.01)	
B01J 19/12	(2006.01)	
B01J 23/46	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.06.2013 E 13744597 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.04.2016 EP 2867169**

54 Título: **Fotocatalizador compuesto a base de sulfuros metálicos para la producción de hidrógeno**

30 Prioridad:

29.06.2012 FR 1201853

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

06.09.2016

73 Titular/es:

**IFP ÉNERGIES NOUVELLES (50.0%)
1 & 4, avenue de Bois-Préau
92852 Rueil-Malmaison Cedex, FR y
CNRS (50.0%)**

72 Inventor/es:

**FECANT, ANTOINE;
UZIO, DENIS;
LOFFICIAL, DINA;
PUZENAT, ERIC;
BLANCO, ELODIE;
AFANASIEV, PAVEL y
BERHAULT, GILLES**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 581 547 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

Fotocatalizador compuesto a base de sulfuros metálicos para la producción de hidrógeno

5 El campo de la invención es el de los fotocatalizadores y de forma más específica, fotocatalizadores que permitan la producción de dihidrógeno.

La presente invención se refiere una composición a base de sulfuros metálicos, su método de preparación así como su uso en fotocatalisis, en particular para la producción de hidrógeno a partir de una carga que comprende agua y/o sulfuro de hidrógeno y/o cualquier otra fuente de protones. El objeto de la invención es proponer es una composición que se pueda usar como fotocatalizador con rendimientos mejorados en términos de actividad y de estabilidad aplicada al método de producción de dihidrógeno, así como un modo de preparación de este catalizador.

15 Una parte de la radiación solar en contacto con la superficie de la tierra se puede convertir en energía química mediante la producción de dihidrógeno (H_2) a través de la disociación fotocatalítica de compuestos fuente de protones tales como agua (H_2O) o sulfuro de hidrógeno (H_2S).

Al ser el dihidrógeno una molécula limpia y de energía densa, la producción de esta molécula mediante fotocatalisis podría satisfacer las consideraciones ambientales siempre en aumento y a las necesidades energéticas mundiales en aumento. De hecho, el dihidrógeno se puede usar directamente como carburante para los motores de combustión interna para transporte, o para la generación de energía eléctrica en pilas. Siendo el agua el único producto final obtenido en estas reacciones, entonces no se produce ningún agente contaminante.

Técnica anterior

25 En el estado de la técnica se conocen algunos fotocatalizadores para la producción de dihidrógeno.

Por lo tanto, se sabe (Catal. Lett., 34, p. 245 (1995)) cómo usar un fotocatalizador a base de TiO_2 sobre el que se depositan partículas metálicas de platino para disociar agua líquida pura bajo haz de luz ultravioleta (UV).

30 A partir del documento WO2011/011064 se sabe cómo usar fotocatalizadores de tipo nanopartículas que comprenden un núcleo metálico (Ag, Pd, Pt, Au) y una capa de semiconductor (TiO_2 , ZnS, Nb_2O_5) para la producción de dihidrógeno mediante fotólisis de agua.

35 Se sabe (Int. J. Hydrogen Energy, 25, p. 953 (2000)) cómo usar un foto catalizador a base de InP sobre el que se depositan nanopartículas de Pt para la producción de dihidrógeno a partir de una solución acuosa de Na_2S bajo haz de luz ultravioleta.

40 Numerosos estudios han propuesto el uso del semiconductor CdS bajo haz de luz visible para la producción de dihidrógeno a partir de una solución acuosa de $Na_2S + Na_2SO_4$ siguiendo ya sea la realización con partículas metálicas de Pt (J. Phys. Chem., 87, p. 3807 (1983)), ZnS (J. Photochem. Photobiol. A, 157, p. 87 (2003)), TiO_2 y nanopartículas de Pt (J. Mater. Chem., 18, p. 2379 (2008)). También se ha estudiado un fotocatalizador que funciona también en el espectro visible a base de $CdS-MoS_2$ (J. Am. Chem. Soc. 130, p. 7176 (2008)) para la producción de H_2 directamente a partir de ácido láctico.

45 En la bibliografía se ha informado de otros fotocatalizadores de tipo sulfuro metálico ($Na_{14}In_{17}Cu_3S_{35}$, x H_2O , Angew. Chem, 117, p. 5433 (2005)) u oxisulfuros ($Sm_2Ti_2S_2O_5$, J. Am. Chem. Soc., 124, p. 13547 (2002)) para la producción de dihidrógeno bajo luz visible por disociación fotocatalítica de una solución acuosa de Na_2S o de metanol.

50 También se sabe cómo producir dihidrógeno bajo haz de luz visible a partir de una solución alcalina en la que pasa un flujo de H_2S en presencia de fotocatalizadores de tipo $CdIn_2S_4$ (Adv. Funct. Mater., 16, p.1349 (2006)), $CuGa_{1-x}In_xO_2$ (Catalysis Communications, 9, p. 395 (2008) y $FeGaO_3$ (Int. J. Hydrogen Energy, 33, p. 6586 (2008)).

55 Por último, se conocen trabajos de Can Li *et al.*, (Chinese Journal of Catalysis, 29(4), p. 313 (2008)) y trabajos de Jun Zhang *et al.*, (Nano letters, 11 (11), páginas 4774 à 4779 , (2011)) sobre cómo usar un fotocatalizador a base de ZnS dopado (por ejemplo con Cu) en presencia de partículas de metal noble para la producción de dihidrógeno por disociación fotocatalítica de un flujo de H_2S en fase gaseosa con radiación de UV-Vis.

60 Sin embargo, los fotocatalizadores propuestos en el estado de la técnica para este tipo de métodos presentan rendimientos bajos y por lo general están sometidos sobre todo a una fuerte desactivación a lo largo del ciclo fotocatalítico. Del mismo modo, ciertos fotocatalizadores propuestos en el estado de la técnica no son activos más que bajo un haz de luz UV y no bajo un haz de luz visible.

65 Por lo tanto, el objeto de la invención proponen una nueva composición que se pueda usar como fotocatalizador con rendimientos mejorados en términos de actividad y estabilidad aplicada al método de producción de dihidrógeno a

partir de una carga que comprende agua y/o sulfuro de hidrógeno y/o cualquier otra fuente de protones en presencia de un radio que emite en el espectro UV y/o el espectro visible.

5 De manera sorprendente, la solicitante ha descubierto que algunas composiciones que comprenden una mezcla de sulfuro de cinc (ZnS) y sulfuro de molibdeno (MoS_x) y que respetan una cierta proporción molar de Mo/Zn son activas y particularmente estables en un método de producción de dihidrógeno.

10 La presente invención describe por lo tanto un nuevo tipo de fotocatalizador que, por sus componentes y el respeto de una cierta proporción entre ellos, permite obtener un fotocatalizador estable, es decir, que la pérdida de actividad en la reacción de producción de dihidrógeno en el tiempo es menos importante que la de los catalizadores conocidos en el estado de la técnica para esta misma reacción. Además, los fotocatalizadores de acuerdo con la invención no son solamente activos mediante un haz de luz UV, sino también con un haz de luz visible. Esto permite usar de forma más eficaz la energía solar terrestre, en particular la luz natural emitida por el sol.

15 La presente invención también se refiere a un método de preparación de esta composición fotocatalítica, así como su uso en un método de producción de dihidrógeno a partir de una carga que comprende agua y/o sulfuro de hidrógeno y/o cualquier otra fuente de protones en presencia de un radio que emite en el espectro UV y/o el espectro visible.

20 En lo sucesivo, los grupos de elementos químicos se proporcionan de acuerdo con la clasificación CAS (CRC Handbook of Chemistry and Physics, editor CRC press, redactor en jefe D.R. Lide, 81^a edición, 2000-2001). Por ejemplo, el grupo VIII de acuerdo con la clasificación CAS corresponde a los metales de las columnas 8, 9 y 10 de acuerdo con la nueva clasificación de la IUPAC.

25 Descripción detallada de la invención

La invención se refiere una composición a base de sulfuro de metales de transición, su método de preparación, así como su uso en fotocatalisis y en particular en un método de producción de dihidrógeno.

30 Catalizador de acuerdo con la invención

De forma más particular, la invención se refiere a una composición que comprende una mezcla de sulfuro de cinc (ZnS) y sulfuro de molibdeno (MoS_x), y en la que la proporción molar de Mo/Zn está comprendida entre 0,01 y 1,9, comprendida preferentemente entre 0,5 y 1,5. La proporción se calcula basándose en los elementos Mo y Zn.

35 La composición que comprende la mezcla de sulfuro de cinc (ZnS) y sulfuro de molibdeno (MoS_x) está preferentemente en forma de nanopartículas. El tamaño de las nanopartículas de sulfuro de cinc y sulfuro de molibdeno es generalmente inferior a 1 μm (1000 nm), y preferentemente está comprendida entre 10 y 500 nm, de manera más preferente comprendida entre 10 y 200 nm.

40 De una manera general, se busca obtener tamaños de partículas pequeños que permitan aumentar la proporción de superficie/volumen para obtener una gran superficie disponible para las especies reactivas fotogeneradas. La superficie de la composición de acuerdo con la invención está comprendida generalmente entre 10 y 100 m²/g, preferentemente está comprendida entre 20 y 80 m²/g.

45 Por la fórmula (MoS_x) se entiende sulfuro de molibdeno en el que x está comprendido entre 2 y 3. Entonces se puede tener el sulfuro de molibdeno en su forma MoS₂, MoS₃ o una mezcla de las dos. Preferentemente, está en la forma MoS₂.

50 El contenido de la mezcla de sulfuro de cinc (ZnS) y sulfuro de molibdeno (MoS_x) en la composición es generalmente superior a un 20 % en masa, de preferentemente superior a un 50 % en masa, y de manera incluso más preferente superior a un 90 % en masa. La composición de acuerdo con la invención puede comprender un soporte poroso, por lo general en forma de óxidos, como por ejemplo alúmina (Al₂O₃), sílice (SiO₂), óxido de titanio (TiO₂), óxido de cerio (CeO₂) y óxido de circonio (ZrO₂). De manera muy preferente, la composición contiene una mezcla de sulfuro de cinc y sulfuro de molibdeno, opcionalmente completada con al menos un metal del grupo VIII y/o del grupo IB en su forma metálica o de sulfuro. Como catalizador, se presenta entonces en su forma másica.

55 La composición se puede presentar en forma de perlas, materiales extruidos, pastillas, o en polvo; se presenta preferentemente en polvo.

60 De acuerdo con una variante, la composición de acuerdo con la invención puede comprender además al menos un metal del grupo VIII y/o del grupo IB en su forma metálica o de sulfuro. En el caso en el que dos metales están presentes, éstos pueden estar en forma de una aleación. Preferentemente, el metal del grupo VIII y/o del grupo IB se elige entre platino, paladio, oro, níquel, cobalto, rutenio o rodio.

65

El contenido del metal del grupo VIII y/o del grupo IB en su forma metálica o de sulfuro en la composición de acuerdo con la invención está generalmente comprendido entre un 0,01 y un 5 % en masa de metal en la composición, de manera preferente comprendido entre un 0,1 y un 2 % en masa de metal.

- 5 El hecho de que la composición de acuerdo con la invención comprenda además al menos un metal del grupo VIII y/o del grupo IB en su forma metálica o de sulfuro (como co-catalizador) permite aumentar la actividad de los fotocatalizadores mediante una separación acumulada de las cargas y una adsorción mejorada de los reactivos.

Preparación de la composición

10 La composición de acuerdo con la invención se puede preparar de acuerdo con cualquier modo de preparación conocido por el experto en la materia.

15 De acuerdo con una primera variante, la composición de acuerdo con la invención se puede preparar mediante una mezcla mecánica de ZnO y de MoO₃ en una proporción que permite conseguir una proporción de Mo/Zn comprendida entre 0,01 et 1,9, comprendida preferentemente entre 0,5 y 1,5. El ZnO y MoO₃ están preferentemente en forma de nanopartículas. Los dos polvos se mezclan con agitación, preferentemente a temperatura ambiente, en un reactor con un sistema de eje de agitación, por lo general de 6 h a 48 h, preferentemente de 12 a 24 h, y a una velocidad de rotación por lo general de 10 a 500 revoluciones por minuto, preferentemente de 25 a 100 revoluciones por minuto.

20 Con el fin de obtener las fases de sulfuros metálicos, es necesario someter a continuación a la mezcla de óxidos a un tratamiento sulfo-reductor a alta temperatura. Esta etapa de sulfuración se realiza con los métodos bien conocidos por el experto en la materia, y de forma ventajosa en una atmósfera sulfo-reductora en presencia de hidrógeno y de hidrógeno sulfurado, para transformar los óxidos metálicos en sulfuros tales como por ejemplo, MoS_x y ZnS. La sulfuración se realiza inyectando en la mezcla de óxidos un flujo que contiene H₂S y dihidrógeno, o bien un compuesto de azufre susceptible de descomposición en H₂S en presencia del catalizador y del hidrógeno. Los polisulfuros tales como dimetildisulfuro son precursores de H₂S usados normalmente para sulfurar los catalizadores. Por ejemplo, se usa un flujo que contiene un 15 % en volumen de H₂S y un 85 % en volumen de dihidrógeno. La temperatura se ajusta para que el H₂S reaccione con los óxidos metálicos para formar sulfuros metálicos. Esta sulfuración se puede realizar a temperaturas comprendidas entre 500 y 900 °C y más preferentemente entre 600 y 800 °C. La duración de la sulfuración está comprendida generalmente entre 0,5 horas y 5 horas, preferentemente entre 0,5 y 2 horas.

35 De acuerdo con una segunda variante, la composición de acuerdo con la invención se puede preparar mediante una mezcla mecánica de ZnS y MoS₂ en una proporción que permita conseguir una proporción de Mo/Zn comprendida entre 0,01 y 1,9, comprendida preferentemente entre 0,5 y 1,5. El ZnS y el MoS₂ están preferentemente en forma de nanopartículas. Los dos polvos se mezclan con agitación, preferentemente a temperatura ambiente, en un reactor con un sistema de eje de agitación, generalmente de 6 h a 48 h, preferentemente de 12 a 24 h, y a una velocidad de rotación por lo general de 10 a 500 revoluciones por minuto, preferentemente de 25 a 100 revoluciones por minuto.

40 De acuerdo con una tercera variante, particularmente preferente, la composición de acuerdo con la invención se puede preparar por síntesis glicotérmica. De forma más particular, el método de preparación de la composición de acuerdo con esta variante comprende las etapas siguientes:

45 a) se precipita un precursor de molibdeno en presencia de un compuesto de azufre y sulfuro de cinc en un disolvente que comprende un poliol a una temperatura comprendida entre 150 y 250 °C, para obtener una solución que contiene una composición que comprende una mezcla de un precipitado de sulfuro de cinc y un precipitado de sulfuro de molibdeno,

50 b) la composición obtenida en la etapa a) se separa de la solución, a continuación dicha composición se lava opcionalmente, y dicha composición se seca,

55 c) la composición obtenida en la etapa b) se trata con azufre en presencia de un flujo que contiene H₂S e hidrógeno.

El sulfuro de cinc se puede sintetizar previamente. De forma más particular, la etapa a) puede comprender las subetapas siguientes:

60 a') una solución acuosa que contiene al menos un precursor iónico de cinc se mezcla con una solución acuosa que contiene un compuesto de azufre para obtener un precipitado de sulfuro de cinc,

a") el precipitado de sulfuro de cinc obtenido en la etapa a') se separa de la solución acuosa, se lava opcionalmente, y se dispersa en un disolvente que comprende un poliol para obtener una solución que comprende dicho poliol en la que se dispersa el precipitado de sulfuro de cinc,

65 a''') una solución que contiene un poliol y al menos un precursor iónico de molibdeno se mezcla con una solución que contiene un poliol y un compuesto de azufre a una temperatura comprendida entre 150 y 250 °C,

a''') la solución obtenida en la etapa a''') se añade a la solución obtenida en la etapa a''), calentará previamente a una temperatura comprendida entre 150 y 250 °C, para obtener una composición que comprende una mezcla de un precipitado de sulfuro de cinc y un precipitado de sulfuro de molibdeno.

5 Por lo tanto, en la etapa a'), una solución acuosa que contiene al menos un precursor iónico de cinc se mezcla con una solución acuosa que contiene un compuesto de azufre para obtener un precipitado de sulfuro de cinc. El precursor iónico de cinc de ser el nitrato o el cloruro de cinc. El compuesto de azufre puede ser el sulfuro sódico.

10 En la etapa a''), el precipitado de sulfuro de ZnS formado de este modo se separa de la solución acuosa, preferentemente por centrifugación. A continuación, se lava preferentemente, de forma preferente con un alcohol tal como etanol, antes de su dispersión en un disolvente que comprende un poliol. El poliol es preferentemente un alquidiol que tiene de 2 a 8 átomos de carbono tal como 1,4-butanodiol, 1,3-propanodiol o incluso etilenglicol. Preferentemente, el poliol es etilenglicol.

15 En la etapa a'''), una solución que contiene un poliol y al menos un precursor iónico de molibdeno se mezcla con una solución que contiene un poliol y un compuesto de azufre a una temperatura comprendida entre 150 y 250 °C. El poliol es preferentemente un alquidiol que tiene de 2 a 8 átomos de carbono tal como 1,4-butanodiol, 1,3-propanodiol o incluso etilenglicol. Preferentemente, el poliol es etilenglicol.

20 El precursor iónico de molibdeno se puede elegir por ejemplo entre heptamolibdato de amonio, tetramolibdato de amonio, tetratiomolibdato de amonio. El heptamolibdato de amonio es preferente.

El compuesto de azufre puede ser azufre elemental, sulfuro de amonio, tiourea o cualquier otra fuente de sulfuro. Preferentemente es azufre elemental.

25 La mezcla se realiza a una temperatura comprendida entre 150 y 250 °C, comprendida preferentemente entre 180 y 220 °C.

30 En la etapa a''') la solución obtenida de este modo (que contiene molibdeno) se añade a la solución que contiene sulfuro de cinc, que se calienta previamente a una temperatura comprendida entre 150 y 250 °C, comprendida preferentemente entre 180 y 220 °C, para obtener una composición que comprende una mezcla de un precipitado de sulfuro de cinc y un precipitado de sulfuro de molibdeno. Preferentemente, la temperatura de la solución que contiene molibdeno es idéntica a la solución que contiene sulfuro de cinc. El poliol usado en las dos soluciones puede ser idéntico o diferente, preferentemente es idéntico.

35 Con el fin de obtener una composición que comprende una mezcla de un precipitado de sulfuro de cinc y un precipitado de sulfuro de molibdeno, la reacción se realiza preferentemente a reflujo, preferentemente durante varias horas y en atmósfera inerte (por ejemplo con nitrógeno).

40 En la etapa b), la composición que comprende la mezcla de precipitados se separa a continuación de la solución, preferentemente por centrifugación, a continuación se lava opcionalmente, por ejemplo con alcohol tal como etanol, y por último se seca, preferentemente con flujo de un gas inerte (por ejemplo con nitrógeno) y preferentemente a temperatura ambiente.

45 Con el fin de obtener una buena cristalinidad de la composición, a continuación es necesario someterla a un tratamiento sulfo-reductor (etapa c)) en presencia de un flujo que contiene H₂S y dihidrógeno. La sulfuración se realiza a una temperatura comprendida entre 500 y 900 °C y más preferentemente entre 600 y 800 °C. La duración de la sulfuración está comprendida generalmente entre 0,5 horas y 5 horas, preferentemente entre 0,5 y 2 horas. Por ejemplo, se usa un flujo que contiene un 15 % en volumen de H₂S y un 85 % en volumen de dihidrógeno.

50 La composición de acuerdo con la invención puede comprender además al menos un metal del grupo VIII y/o del grupo IB forma metálica o de sulfuro. Por lo tanto, el método de preparación de la composición de acuerdo con la invención puede comprender, después de la etapa c) una etapa complementaria, en la que se deposita al menos un metal del grupo VIII y/o del grupo IB en la composición. El depósito del metal del grupo VIII y/o del grupo IB se puede realizar con cualquier método conocido por el experto en la materia, tal como impregnación en seco, internacional exceso, injerto o depósito por fotorreducción. El depósito del metal del grupo VIII y/o del grupo IB por lo general se realiza en la superficie de la composición.

60 De acuerdo con una primera variante preferente, este depósito de al menos un metal del grupo VIII y/o del grupo IB se realiza mediante depósito por fotorreducción. Se podrá tomar ventaja de este método por el hecho de que el dispositivo para las reacciones fotocatalíticas puede ser idéntico al dispositivo de fotorreducción.

65 Por lo tanto, después de la etapa c), se realiza una etapa de depósito de al menos un metal del grupo VIII y/o del grupo IB en la composición mediante fotorreducción para obtener dicho metal en su forma metálica, siendo realizada dicha etapa de depósito poniendo en contacto la composición obtenida en la etapa c) con una solución acuosa que contiene un agente sacrificial dador de electrones y un precursor del metal del grupo VIII o del grupo IB bajo haz de

luz ultravioleta, a continuación dicha composición se lava opcionalmente de la solución acuosa, y dicha composición se seca.

5 El metal depositado sobre la composición se selecciona entre los de los grupos VIII e IB de la clasificación periódica de los elementos. De manera preferente, el metal es platino, paladio, oro, níquel, cobalto, rutenio o rodio. La sal precursora del metal por lo general se selecciona entre el grupo que consiste en cloruros, nitratos y sulfatos. De manera preferente, la sal precursora de metal es un cloruro o un nitrato.

10 La composición se pone en agitación en un reactor de vidrio en forma de suspensión en una solución acuosa que contiene el agente sacrificial donador de electrones y una sal precursora del metal del grupo VIII y/o del grupo IB. El agente sacrificial puede ser cualquier especie orgánica o mineral soluble en agua dadora de electrones. De manera preferente, el agente sacrificial es un alcohol. De manera muy preferente con el agente sacrificial es metanol. La proporción de volumen entre el agente sacrificial y el agua está comprendida entre 0,001 y 0,9, de manera preferente comprendida entre 0,02 y 0,1. La concentración de la sal precursora en solución se calcula para depositar entre un 0,01 y un 5 % en masa de metal en la composición, de manera preferente entre un 0,1 y un 2 % en masa de metal. La suspensión se deja en agitación y bajo haz de luz ultravioleta, por lo general de 0,5 horas a 6 horas, de manera preferente de 1 a 3 horas. Después de la reacción, el sólido obtenido se separa, por ejemplo, mediante filtración o centrifugación, opcionalmente se lava, y por último se seca para eliminar toda o una parte del agua introducida durante la impregnación, por lo general a una temperatura comprendida entre 50 y 250 °C, de manera preferente comprendida entre 70 °C y 200 °C. El secado se puede realizar al aire, buena atmósfera inerte (por ejemplo de nitrógeno), por lo general de 6 horas a 48 horas, de manera preferente de 12 horas a 24 horas.

25 Opcionalmente, si se desea obtener una composición que comprende al menos un metal del grupo VIII y/o del grupo IB en su forma de sulfuro, la composición se somete, después de la etapa de depósito de dicho metal, a una sulfuración en presencia de un flujo que contiene H₂S e hidrógeno para obtener dicho metal en su forma de sulfuro. La sulfuración se realiza a una temperatura comprendida entre 500 y 900 °C y más preferentemente entre 600 y 800 °C. La duración de la sulfuración está comprendida generalmente entre 0,5 horas y 5 horas, preferentemente entre 0,5 y 2 horas. Por ejemplo, se usa un flujo que contiene un 15 % en volumen de H₂S y un 85 % en volumen de dihidrógeno.

30 De acuerdo con otra variante preferente, el depósito de al menos un metal del grupo VIII y/o del grupo IB se realiza mediante impregnación en seco. La impregnación en seco consiste en poner en contacto la composición con la solución acuosa que contiene la sal precursora del metal del grupo VIII y/o del grupo IB con un volumen igual al volumen poroso de la composición a impregnar.

35 Por lo tanto, después de la etapa c), se realiza una etapa de depósito de al menos un metal del grupo VIII y/o del grupo IB sobre la composición mediante impregnación en seco, siendo realizada dicha etapa de depósito poniendo en contacto la composición obtenida en la etapa c) con una solución acuosa de una sal precursora del metal del grupo VIII y/o del grupo IB, a continuación dicha composición se seca y se calcina dicha composición, a continuación se reduce dicha composición en presencia de un gas reductor para obtener dicho metal en su forma metálica, o bien se somete dicha composición a una sulfuración en presencia de un flujo que contiene H₂S e hidrógeno para obtener dicho metal en su forma de sulfuro.

45 El metal depositado sobre la composición se selecciona entre los de los grupos VIII e IB de la clasificación periódica de los elementos. De manera preferente, el metal es platino, paladio, oro, níquel, cobalto, rutenio o rodio. La sal precursora del metal por lo general se selecciona entre el grupo que consiste en cloruros, nitratos y sulfatos. De manera preferente, la sal precursora de metal es un cloruro o un nitrato. Un volumen de sal precursora en solución acuosa que corresponde al volumen poroso del sólido preparado se impregna gota a gota a temperatura ambiente. El volumen poroso total se mide mediante porosimetría de mercurio de acuerdo con la norma ASTM D4284-92 con un ángulo de humectación de 140°, por ejemplo por medio de un aparato modelo Autopore III de la marca Micromeritics™. La concentración de la sal precursora del metal del grupo VIII por el grupo IB en la solución acuosa se calcula de una manera tal que la concentración final de metal esté comprendida entre un 0,01 % y un 5 % en masa con respecto a la composición, de manera preferente entre un 0,1 y un 2 % en masa de metal.

55 La composición impregnada se seca a continuación para eliminar toda una parte del agua introducida durante la impregnación, preferentemente a una temperatura comprendida entre 50 y 250 °C, de manera más preferente entre 70 °C y 200 °C. El secado se puede realizar al aire, o en atmósfera inerte (por ejemplo de nitrógeno).

60 La composición se calcina a continuación con flujo gaseoso, de manera preferente al aire, con hidrógeno, con nitrógeno o una mezcla de al menos dos de estos gases a una velocidad espacial horaria (VVH) comprendida entre 100 y 5000 h⁻¹, siendo definida la velocidad espacial horaria (VVH) como volumen de carga/volumen de catalizador/hora. La temperatura de calcinación por lo general está comprendida entre 150 °C y 900 °C, comprendida preferentemente entre 200 °C y 500 °C. La duración de la calcinación por lo general está comprendida entre 0,5 horas y 24 horas, de manera preferente de 1 hora a 12 horas. La etapa de calcinación se puede realizar mediante nivel de temperatura, hasta la temperatura máxima de registro definida.

65

A continuación, la composición se reduce generalmente bajo flujo gaseoso que comprende entre un 25 % en volumen y un 100 % en volumen de un gas reductor, preferentemente un 100 % en volumen de un gas reductor. El gas reductor es preferentemente hidrógeno. De manera preferente, esta etapa se realiza a una temperatura comprendida entre 50 °C y 500 °C, de manera incluso más preferente está comprendida entre 80 °C y 450 °C.

5 Opcionalmente, si se desea obtener una composición que comprende al menos un metal del grupo VIII y/o del grupo IB en su forma de sulfuro, la composición se somete, después de la etapa de depósito de dicho metal y en lugar de una reducción bajo gas reductor, una sulfuración en presencia de un flujo que contiene H₂S e hidrógeno para obtener dicho metal en su forma de sulfuro. La sulfuración se realiza a una temperatura comprendida entre 500 °C y 900 °C y más preferentemente entre 600 °C y 800 °C. La duración de la sulfuración está comprendida generalmente entre 0,5 horas y 5 horas, preferentemente entre 0,5 y 2 horas. Por ejemplo, se usa un flujo que contiene un en volumen de H₂S y un 85 % en volumen de dihidrógeno.

15 Uso en fotocatalisis: método de producción de hidrógeno

La invención también se refiere al uso de la composición de acuerdo con la invención como fotocatalizador, y en particular como fotocatalizador para la producción de dihidrógeno a partir de agua (H₂O) y/o sulfuro de hidrógeno (H₂S) y/o cualquier otra fuente de protones.

20 De forma más particular, la invención se refiere a un método de producción de hidrógeno en el que se pone en contacto una carga que comprende agua y/o sulfuro de hidrógeno y/o cualquier otra fuente de protones con una composición de acuerdo con la invención en presencia de un haz que emite al menos una gama de longitud de onda superior a 280 nm, para producir un efluente que contenga dihidrógeno.

25 La realización del método de producción de dihidrógeno se puede realizar en medio líquido o gaseoso. Por lo tanto, la carga que comprende agua y/o sulfuro de hidrógeno y/o cualquier otra fuente de protones está en forma líquida y/o gaseosa. No es necesario disponer de reactivos puros. Por ejemplo, el medio líquido puede contener iones solvatados (Na⁺, K⁺, S²⁻, CO₃²⁻, Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻, ...) o en medio gaseoso de especies de carbono o pueden estar presentes especies que no contienen hidrógeno (CO, CO₂, COS, CH₄, N₂, ...).

30 La carga de agua puede ser agua destilada o agua que contiene iones o agentes contaminantes (aguas del mar, aguas fluviales, aguas pluviales, aguas usadas industriales, agrícolas o domésticas, ...).

35 La carga de sulfuro de hidrógeno puede ser un efluente gaseoso o líquido industrial o natural o incluso una solución que contenga Na₂S.

Otras fuentes de protones son por ejemplo los alcoholes, en particular alcoholes alifáticos o aromáticos, tales como metanol, etanol o fenol, o incluso ácidos carboxílicos tales como ácido acético, ácido cítrico...

40 La realización del método de producción de dihidrógeno se puede realizar en cualquier tipo de reactor adaptado a una reacción fotocatalítica. Por lo tanto, la realización se puede realizar en reactores totalmente de vidrio o colocando ventanas ópticas no absorbentes para permitir que el haz alcance la superficie del fotocatalizador. El tipo de tecnología de reactor para la realización del fotocatalizador está adaptada generalmente para una suspensión. Este tipo de tecnología también se denomina "slurry" de acuerdo con la terminología anglosajona. El tipo de tecnología de reactor incluso puede ser del tipo panel solar con el hecho que roza o atraviesa sobre soporte poroso o no poroso.

50 El haz que emite al menos una gama de longitudes de onda superior a 280 nm, preferentemente de 315 nm a 800 nm, lo que incluye el espectro de UV y/o el espectro visible. El haz puede ser cualquier haz de luz UV-visible tal como la luz natural del sol, una lámpara de tipo Hg, una lámpara de tipo Xe, una lámpara de tipo LED. Preferentemente, el haz es la luz natural del sol.

La potencia luminosa está comprendida entre 1 y 50 mW/cm², de manera preferente comprendida entre 1 y 35 mW/cm².

55 El método de producción de hidrógeno tiene la ventaja de que se puede realizar en condiciones de funcionamiento muy suaves, en particular a temperatura ambiente y/o a presión atmosférica. También se puede realizar a temperaturas y presiones más elevadas.

60 En el caso del depósito mediante foto reducción del agua, por ejemplo, es posible producir dihidrógeno (H₂) a temperatura ambiente y a presión atmosférica colocando el fotocatalizador de acuerdo con la invención en suspensión en un reactor de cuarzo lleno de agua. El conjunto de la suspensión se irradia con una fuente luminosa de luz UV-Visible.

65 En el caso de tratamiento de gas de refinería que contiene hidrógeno con azufre y que proviene de las unidades de desulfuración, la composición del gas a tratar es, como media, la siguiente antes del lavado con aminas: 1 % en

masa de H₂, 15 % en masa de C₁, 18 % en masa de C₂, 14 % en masa de C₃, 13 % en masa de C₄, 5 % en masa de C₅⁺, 34 % en masa de H₂S. Cuando el gas a tratar ha experimentado un lavado con aminas, la composición, es como media, la siguiente: 2,5 % en masa de H₂O y 97,5 % en masa de H₂S. Al realizar el método de acuerdo con la invención, entonces es posible convertir el H₂S y opcionalmente el H₂O contenidos en estos gases de refinería de dihidrógeno a la temperatura de llegada de los gases, es decir, de 20 °C a 100 °C, y a presión ambiental. La invención se ilustra con los ejemplos siguientes que no presentan, en ningún caso como carácter limitante.

Ejemplos

10 Ejemplo 1: Fotocatalizador A (no de acuerdo con la invención): TiO₂

Como fotocatalizador A se usó dióxido de titanio comercial (TiO₂ AEROXIDE® TiO₂ P 25™) que presenta una superficie específica de 50 m²/g y un tamaño medio de partícula de 21 nm.

15 Ejemplo 2: Fotocatalizador B (no de acuerdo con la invención): TiO₂ + Pt

Se insertan 0,0712 g de H₂PtCl₆, 6H₂O (37,5 % en masa de metal) en 500 ml de agua destilada. Se toman 50 ml de esta solución y se insertan en un reactor de doble envoltura de vidrio. A continuación se añaden 3 ml de metanol y a continuación 250 mg de catalizador A con agitación para formar una suspensión.

20 La mezcla se deja entonces en agitación y bajo un haz de luz UV durante dos horas. La lámpara usada para proporcionar el haz de luz UV es una lámpara HPK™ de vapor de mercurio de 125 W.

25 A continuación, la mezcla se centrifuga durante 10 minutos a 3000 revoluciones por minuto para recuperar el sólido. A continuación se realizan dos lavados con agua, con cada uno de los dos lavados seguidos de una centrifugación. Por último, el polvo recuperado se coloca en una estufa a 110 °C durante 24 horas. Entonces se obtiene el fotocatalizador B.

30 El contenido de metal Pt se mide mediante espectrometría de emisión atómica con fuente de plasma (o espectroscopia de emisión atómica de plasma inductivamente acoplado "ICP-AES" de acuerdo con la terminología anglosajona) a un 0,93 % en masa.

Ejemplo 3: Fotocatalizador C (no de acuerdo con la invención): TiO₂ + Ru

35 Se insertan 0,0529 g de RuCl₃, x H₂O en 500 ml de agua destilada. Se toman 50 ml de esta solución y se insertan en un reactor de doble envoltura de vidrio. A continuación se añaden 3 ml de metanol y a continuación 250 mg de catalizador A con agitación para formar una suspensión.

40 La mezcla se deja entonces en agitación y bajo un haz de luz UV durante dos horas. La lámpara usada para proporcionar el haz de luz UV es una lámpara HPK™ de vapor de mercurio de 125 W.

45 A continuación, la mezcla se centrifuga durante 10 minutos a 3000 revoluciones por minuto para recuperar el sólido. A continuación se realizan dos lavados con agua, con cada uno de los dos lavados seguidos de una centrifugación. Por último, el polvo recuperado se coloca en una estufa a 110 °C durante 24 horas. Entonces se obtiene el fotocatalizador C.

El contenido de metal Ru se mide por ICP-AES a un 0,25 % en masa.

Ejemplo 4: Fotocatalizador D (no de acuerdo con la invención): ZnS

50 Como fotocatalizador D se usó sulfuro de cinc comercial (ZnS, 99,99 %) que presenta un tamaño medio de partícula de 10 µm.

Ejemplo 5: Fotocatalizador E (no de acuerdo con la invención): ZnS + Ru

55 Se insertan 0,0529 g de RuCl₃, x H₂O en 500 ml de agua destilada. Se toman 50 ml de esta solución y se insertan en un reactor de doble envoltura de vidrio. A continuación se añaden 3 ml de metanol y a continuación 250 mg de fotocatalizador D con agitación para formar una suspensión.

60 La mezcla se deja entonces en agitación y bajo un haz de luz UV durante dos horas. La lámpara usada para proporcionar el haz de luz UV es una lámpara HPK™ de vapor de mercurio de 125 W.

65 A continuación, la mezcla se centrifuga durante 10 minutos a 3000 revoluciones por minuto para recuperar el sólido. A continuación se realizan dos lavados con agua, con cada uno de los dos lavados seguidos de una centrifugación. Por último, el polvo recuperado se coloca en una estufa a 110 °C durante 24 horas. Entonces se obtiene el fotocatalizador E.

El contenido de metal Ru se mide por ICP-AES a un 0,20 % en masa.

Ejemplo 6: Fotocatalizador F (no de acuerdo con la invención): ZnS + MoS₂, proporción de Mo/Zn = 2

5 En una primera etapa, se mezclan 50 ml de una solución acuosa de sulfuro sódico (0,1 M) con 100 ml de una solución acuosa de nitrato de cinc (0,1 M). El precipitado de sulfuro de ZnS formado se separa por centrifugación durante 5 min a 3000 t/min y a continuación se lava con etanol dos veces antes de su dispersión en etilenglicol. La concentración de ZnS de la solución final es de 0,1 M. En una segunda etapa, se preparan tres soluciones:

- 10 - 20 ml de una solución A que contiene azufre elemental a 2 M disuelto en 20 ml de etilenglicol (EG) a 200 °C con agitación, y flujo de nitrógeno, 10 ml de una solución B que contiene heptamolibdato de amonio, (NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O a 0,56 M disuelto en EG a 200 °C,
 - 20 ml de la solución C de la primera etapa que contiene las nanopartículas de ZnS también calentada a 200 °C.

15 Las tres soluciones se mezclan y se homogenizan a 200 °C de acuerdo con la secuencia: la solución A se añadía la solución B y a esta mezcla se le añade a continuación la solución C. La reacción se realiza a continuación a 200 °C a reflujo durante 3 h con caudal de nitrógeno y esto hasta la aparición de un precipitado de color marrón-negro. Este precipitado se separa por centrifugación, se lava con etanol y por último se seca con flujo de nitrógeno a temperatura ambiente. A continuación, se somete a un tratamiento sulfo-reductor a una temperatura de 750 °C durante 1 h con un flujo de H₂/H₂S a un 15/85 % en vol/vol.

Entonces se obtiene el fotocatalizador F, que presenta una proporción molar de Mo/Zn = 2.

25 Ejemplo 7: Fotocatalizador G (de acuerdo con la invención): ZnS + MoS₂, proporción de Mo/Zn = 1

En una primera etapa, se mezclan 50 ml de una solución acuosa de sulfuro sódico (0,1 M) con 100 ml de una solución acuosa de nitrato de cinc (0,1 M). El precipitado de sulfuro de ZnS formado se separa por centrifugación durante 5 min a 3000 t/min y a continuación se lava con etanol dos veces antes de su dispersión en etilenglicol. La concentración de ZnS de la solución final es de 0,1 M. En una segunda etapa, se preparan tres soluciones:

- 30 - 20 ml de una solución A que contiene azufre elemental a 2 M disuelto en 20 ml de etilenglicol (EG) a 200 °C con agitación, y flujo de nitrógeno, 10 ml de una solución B que contiene heptamolibdato de amonio, (NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O a 0,56 M disuelto en EG a 200 °C,
 35 - 40 ml de la solución C de la primera etapa que contiene las nanopartículas de ZnS también calentada a 200 °C.

Las tres soluciones se mezclan y se homogenizan a 200 °C de acuerdo con la secuencia: la solución A se añadía la solución B y a esta mezcla se le añade a continuación la solución C. La reacción se realiza a continuación a 200 °C a reflujo durante 3 h con caudal de nitrógeno y esto hasta la aparición de un precipitado de color marrón-negro. Este precipitado se separa por centrifugación, se lava con etanol y por último se seca con flujo de nitrógeno a temperatura ambiente. Con el fin de obtener una buena cristalinidad del material, es necesario someterlo a un tratamiento sulfo-reductor a una temperatura de 750 °C durante 1 h con un flujo de H₂/H₂S a un 15/85 % en vol/vol.

45 Entonces se obtiene el fotocatalizador G, que presenta una proporción molar de Mo/Zn = 1.

Ejemplo 8: Fotocatalizador H (de acuerdo con la invención): ZnS + MoS₂, proporción de Mo/Zn = 1 + Ru

Se insertan 0,0529 g de RuCl₃ · x H₂O en 500 ml de agua destilada. Se toman 50 ml de esta solución y se insertan en un reactor de doble envoltura de vidrio. A continuación, se añaden 3 ml de metanol y a continuación 250 mg de fotocatalizador G con agitación para formar una suspensión.

La mezcla se deja entonces en agitación y bajo un haz de luz UV durante dos horas. La lámpara usada para proporcionar el haz de luz UV es una lámpara HPK™ de vapor de mercurio de 125 W.

55 A continuación, la mezcla se centrifuga durante 10 minutos a 3000 revoluciones por minuto para recuperar el sólido. A continuación se realizan dos lavados con agua, con cada uno de los dos lavados seguidos de una centrifugación. Por último, el polvo recuperado se coloca en una estufa a 110 °C durante 24 horas. Entonces se obtiene el fotocatalizador E.

60 El contenido de metal Ru se mide por ICP-AES a un 0,20 % en masa.

Ejemplo 9: Evaluación de los fotocatalizadores de producción de dihidrógeno con solución de Na₂S

65 Los fotocatalizadores A, B, C, D, E, F, G y H se someten a un ensayo fotocatalítico de producción de dihidrógeno en un reactor semiabierto agitado de Pyrex equipado con una doble envoltura para regular la temperatura del ensayo.

ES 2 581 547 T3

Para hacer esto, de 1 a 5 g/l de fotocatalizador se ponen en suspensión en 50 ml de una solución acuosa de Na₂S a pH 13.

5 Los ensayos se realizan a 25 °C a presión atmosférica con un caudal de argón de 5 ml/min para arrastrar el dihidrógeno producido que se analiza por cromatografía en fase gaseosa. La fuente de radiación de luz UV-Visible está equipada con una lámpara de Xe-Hg de potencia 300 W (Asahi™, MAX302™). La duración del ensayo es de 20 horas.

10 Las actividades fotocatalíticas se expresan en μmol de dihidrógeno producido por hora y por gramo de fotocatalizador. La estabilidad de los fotocatalizadores se expresa mediante una pérdida de actividad en porcentaje, calculada de acuerdo con la fórmula siguiente: ((actividad inicial - actividad a 20 h)/actividad inicial) x 100. Los resultados se informan en la tabla. Los valores de actividad y de pérdida de actividad muestran que los catalizadores de acuerdo con la invención son los que presentan de forma sistemática los mejores rendimientos.

Tabla: Resultados de producción de dihidrógeno

Fotocatalizador		Masa insertada (g)	Actividad inicial (μmol/h/g)	Actividad a 20 h de ensayo (μmol/h/g)	Pérdida de actividad (%)
A (no conforme)	TiO ₂	0,05	0	0	-
B (no conforme)	TiO ₂ + Pt	0,10	87,5	25	71
C (no conforme)	TiO ₂ + Ru	0,05	0	0	-
D (no conforme)	ZnS	0,25	16,5	3,6	78
E (no conforme)	ZnS + Ru	0,05	95	42,5	55
F (no conforme)	ZnS + MoS ₂ , proporción Mo/Zn = 2	0,22	0	0	-
G (conforme)	ZnS + MoS ₂ , proporción Mo/Zn = 1	0,04	45,7	36,6	20
H (conforme)	ZnS + MoS ₂ , proporción Mo/Zn = 1 + Ru	0,05	108	93	14

15

REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición que comprende una mezcla de sulfuro de cinc y sulfuro de molibdeno, en la que la proporción molar de Mo/Zn está comprendida entre 0,01 y 1,9.
2. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la proporción molar de Mo/Zn está comprendida entre 0,5 y 1,5.
- 10 3. Composición de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en la que la mezcla de sulfuro de cinc y sulfuro de molibdeno está en forma de nanopartículas cuyo tamaño es inferior a 1 µm.
4. Composición de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, que comprende además al menos un metal del grupo VIII y/o del grupo IB en su forma metálica o de sulfuro.
- 15 5. Composición de acuerdo con la reivindicación 4, en la que el metal del grupo VIII y/o del grupo IB se elige entre platino, paladio, oro, níquel, cobalto, rutenio o rodio.
6. Composición de acuerdo con las reivindicaciones 4 o 5, en la que el contenido del metal del grupo VIII y/o del grupo IB está comprendido entre un 0,01 y un 5 % en masa de metal en la composición.
- 20 7. Método de preparación de la composición de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3 que comprende las etapas siguientes:
- 25 a) se precipita un precursor de molibdeno en presencia de un compuesto de azufre y de sulfuro de cinc en un disolvente que comprende un poliol a una temperatura comprendida entre 150 y 250 °C, para obtener una solución que contiene una composición que comprende una mezcla de un precipitado de sulfuro de cinc y un precipitado de sulfuro de molibdeno,
- 30 b) la composición obtenida en la etapa a) se separa de la solución, a continuación dicha composición se lava opcionalmente, y dicha composición se seca,
- c) la composición obtenida en la etapa b) se trata con azufre en presencia de un flujo que contiene H₂S e hidrógeno.
8. Método de preparación de la composición de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el poliol es un alquidol que tiene de 2 a 8 átomos de carbono.
- 35 9. Método de preparación de la composición de acuerdo con las reivindicaciones 7 u 8, en el que después de la etapa c), se realiza una etapa de depósito de al menos un metal del grupo VIII y/o del grupo IB sobre la composición mediante fotorreducción para obtener dicho metal en su forma metálica, siendo realizada dicha etapa de depósito poniendo en contacto la composición obtenida en la etapa c) con una solución acuosa que contiene un agente sacrificial dador de electrones y un precursor del metal del grupo VIII y/o del grupo IB con haz de luz ultravioleta, a
- 40 continuación dicha composición se separa de la solución acuosa, dicha composición se lava opcionalmente y dicha composición se seca.
10. Método de preparación de la composición de acuerdo con la reivindicación 9, en el que la composición que comprende al menos un metal del grupo VIII y/o del grupo IB en su forma metálica se somete a una sulfuración en presencia de un flujo que contiene H₂S e hidrógeno para obtener dicho metal en su forma de sulfuro.
- 45 11. Método de preparación del fotocatalizador de acuerdo con las reivindicaciones 7 u 8, en el que, después de la etapa c), se realiza una etapa de depósito de al menos un metal del grupo VIII y/o del grupo IB sobre la composición mediante impregnación en seco, siendo realizada dicha etapa de depósito poniendo en contacto la composición obtenida en la etapa c) con una solución acuosa de una sal precursora del metal del grupo VIII y/o del grupo IB, a continuación dicha composición se seca y se calcina dicha composición, a continuación o bien se reduce dicha composición en presencia de un gas reductor para obtener dicho metal en su forma metálica, o bien se somete dicha composición a una sulfuración en presencia de un flujo que contiene H₂S e hidrógeno para obtener dicho metal en su forma de sulfuro.
- 50 12. Uso de la composición de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6 o preparada de acuerdo con las reivindicaciones 7 a 11 como fotocatalizador.
- 55 13. Método de producción de hidrógeno en el que se pone en contacto una carga que comprende agua y/o sulfuro de hidrógeno y/o cualquier otra fuente de protones con una composición de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6 o preparada de acuerdo con las reivindicaciones 7 a 11 en presencia de un haz que emite al menos una gama de longitud de onda superior a 280 nm, para producir un efluente que contenga hidrógeno.
- 60 14. Método de producción de hidrógeno de acuerdo con la reivindicación 13, en el que la carga que comprende agua y/o sulfuro de hidrógeno y/o cualquier otra fuente de protones está en forma líquida y/o gaseosa.
- 65

15. Método de producción de hidrógeno de acuerdo con las reivindicaciones 13 y 14, en el que la potencia del haz está comprendida entre 1 y 50 mW/cm².