

(12) **Österreichische Patentanmeldung**

(21) Anmeldenummer: A 50869/2020
(22) Anmeldetag: 08.10.2020
(43) Veröffentlicht am: 15.04.2022

(51) Int. Cl.: **C07C 29/153** (2006.01)
C07C 31/04 (2006.01)
B01J 23/28 (2006.01)
B01J 23/34 (2006.01)
B01J 23/04 (2006.01)

(56) Entgegenhaltungen:
CN 109201096 A
CN 108794298 A
CN 110833843 A

(71) Patentanmelder:
Technische Universität Wien
1040 Wien (AT)

(74) Vertreter:
Schwarz & Partner Patentanwälte OG
1010 Wien (AT)

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON METHANOL**

(57) Verfahren zur Herstellung von Methanol (CH₃OH) aus Kohlenstoffdioxid (CO₂) und Wasserstoff (H₂), wobei CO₂ mit H₂ über einem Mangan-promotierten Molybdän(IV)-sulfid Katalysator zur Reaktion gebracht wird; sowie Katalysator für ein solches Verfahren und Herstellungsverfahren für den Katalysator.

ZUSAMMENFASSUNG

Verfahren zur Herstellung von Methanol (CH_3OH) aus Kohlenstoffdioxid (CO_2) und Wasserstoff (H_2), wobei CO_2 mit H_2 über einem Mangan-promotierten Molybdän(IV)-sulfid Katalysator zur Reaktion gebracht wird; sowie Katalysator für ein solches Verfahren und Herstellungsverfahren für den Katalysator.

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON METHANOL

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur katalytischen Herstellung von Methanol aus Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff. Weiters betrifft die Erfindung einen Katalysator zur Herstellung von Methanol aus Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff. Schließlich betrifft die Erfindung die Verwendung eines Katalysators zur Herstellung von Methanol aus Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

Für die vollsynthetische Gewinnung von Alkoholen stehen gemäß Stand der Technik unterschiedliche Verfahren zur Verfügung. Industriell sind Verfahren, bei denen Kohlenstoffmonoxid (CO) oder Kohlenstoffdioxid (CO₂) als Ausgangsstoffe dienen, von besonderer Bedeutung. Diese Verfahren werden unterteilt einerseits in Verfahren zur Herstellung von Methanol (CH₃OH) und andererseits in Verfahren zur Herstellung von höheren Alkoholen, d.h. Alkoholen mit mehr als einem Kohlenstoffatom. Wichtige Kriterien sind die Selektivität und die Ausbeute des gewünschten Alkohols.

Die industrielle Herstellung von Methanol erfolgt nach Stand der Technik z.B. über die Hydrierung von Kohlenstoffmonoxid oder Kohlenstoffdioxid, jeweils bei hohen Drücken, an geeigneten Katalysatoren. Bei der Hydrierung ausgehend von Synthesegas kommt es zu beiden Reaktionen, wobei die Ausbeute der CO₂-Hydrierung verbesserungsbedürftig ist.

Liu et al., Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 76 (2017), Seite 18, beschreiben die Herstellung höherer Alkohole mittels CO₂-Hydrierung mit einem Mo-Co-K-Sulfid Katalysator, wobei der Katalysator unter anderem MoS₂ aufweisen kann.

Qi et al., Catalysis Communication, 4 (2003), Seite 339, beschreiben die CO-Hydrierung mittels K/MoS₂. Es wird auch der Zusatz von Mangan zum Katalysator beschrieben, wobei schlussendlich ein Ni/Mn/K/MoS₂ Katalysator als für die Hydrierung von CO geeignet beschrieben wird. Das Ergebnis zeigt eine sehr hohe Selektivität für Alkohole mit einer Gesamtausbeute von 81,7%. Darauf entfallen 45,8% auf Methanol und 53,3% auf höhere Alkohole (C_n-Alkohole mit $n = 2, 3, 4$ und 5).

Zeng *et al.*, Applied Catalysis B: Environmental, 246 (2019), Seite 232, beschreiben die Herstellung von höheren Alkoholen mit zumindest drei Kohlenstoffatomen (C_n –Alkohole mit $n \geq 3$) mittels CO-Hydrierung über mit Kalium promotiertem MoS_2 .

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

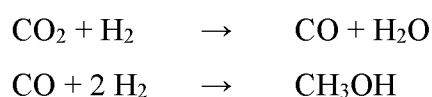
Die aus dem Stand der Technik bekannten selektiven Verfahren zur Herstellung von Methanol beruhen vielfach auf Kohlenstoffmonoxid als Ausgangsstoff. Verfahren auf Basis von CO_2 sind entweder nicht sehr selektiv oder sie erfordern teure Katalysatoren bzw. aufwändige Verfahrensbedingungen. Wenn CO als Ausgangsstoff verwendet werden soll, ist für die Herstellung von CO ein zusätzlicher Reaktionsschritt erforderlich, wohingegen CO_2 praktisch unbegrenzt verfügbar ist (z.B. fällt es als Abfallprodukt in Form von Rauchgas bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen an).

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines selektiven und kostengünstigen Verfahrens sowie eines Katalysators zur selektiven Hydrierung von CO_2 zu Methanol. Der Katalysator sollte außerdem schwefeltolerant, d.h. tolerant gegenüber Spuren von Schwefelverbindungen im Reaktionsgas, sein.

Gelöst wird diese Aufgabe durch ein selektives Verfahren zur Herstellung von Methanol (CH_3OH , MeOH) aus Kohlenstoffdioxid (CO_2) und Wasserstoff (H_2), wobei CO_2 mit H_2 über einem Mangan-promotierten MoS_2 Katalysator zur Reaktion gebracht wird.

Die Erfindung beruht auf der Erkenntnis, dass ein Mangan-promotierter MoS_2 Katalysator die CO_2 -Hydrierung hochselektiv katalysiert. Insbesondere überraschen die sehr hohe Ausbeute an Methanol und die hohe Spezifität der Methanolbildung im Vergleich zu bereits bekannten schwefeltoleranten Katalysatoren. Es kommt bei diesem Verfahren zu fast keinerlei Bildung von höheren Alkoholen und auch die Menge der gebildeten Nebenprodukte wie CO oder CH_4 ist gering.

Wenngleich der genaue Reaktionsmechanismus den Erfindern noch nicht bekannt ist, ist eine zweistufige Reaktionsfolge mit einem vorgelagerten RWGS-Schritt (Reverse Water-Gas Shift Reaction) und einer nachfolgenden CO-Hydrierung zu Methanol



eher unwahrscheinlich, da Vergleichsversuche am mit Mangan-promotierten MoS_2 Katalysator kaum eine Umsetzung von CO mit H_2 zu CH_3OH zeigten. Umso überraschender ist die hohe Ausbeute und Selektivität.

Deshalb betrifft die Erfindung in einem Aspekt die Verwendung eines Mangan-promotierten MoS_2 Katalysator zur Herstellung von Methanol aus CO_2 und H_2 .

Die eingangs gestellte Aufgabe wird weiters gelöst durch einen Katalysator, umfassend Manganpromotiertes Molybdän(IV)-sulfid (MoS_2), wobei das Manganpromotierte Molybdän(IV)-sulfid eine schichtartige Struktur besitzt, die diverse Fehlorderungen aufweisen kann. Die Struktur kann durch die Grenzfälle 2H-MoS_2 und 3R-MoS_2 beschrieben werden. Der Anteil an Mangan-sulfid ist derart, dass das molare Verhältnis Mn zu Mo 0,1 bis 0,5 zu 1, vorzugsweise 0,2 bis 0,4 zu 1 beträgt. Des weiteren haben XPS-Untersuchungen ergeben, dass Mangan in den Oxidationsstufen (II) und (III) vorliegen kann.

Mangan kann beispielsweise als Mn(II)-sulfid und/oder Mn(III)-sulfid vorliegen.

Erfindungsgemäß kann das Manganpromotierte Molybdän(IV)-sulfid (MoS_2) ein Mischkristall aus Mangansulfid(en) und MoS_2 sein, wobei die Grundstruktur durch das MoS_2 gebildet wird und Mangansulfid(e) in diese Grundstruktur eingelagert sind.

Der Katalysator kann zusätzlich mit Kalium promotiert sein. In diesem Fall ist an der Oberfläche des Manganpromotiertes Molybdän(IV)-sulfids eine Phase eines K(I)-Salzes, vorzugsweis K_2CO_3 , vorhanden. Nachfolgend wird ein solcher Katalysator als Mangan-promotiertes Molybdän(IV)-sulfid mit Kalium bezeichnet.

Der Katalysator kann zusätzlich einen Träger aufweisen, auf welchen das Mangan-promotierte Molybdän(IV)-sulfid (gegebenenfalls mit Kalium) aufgebracht ist. Der Träger kann ein poröses Material sein. Beispielsweise kann der Träger ein Aluminiumoxid oder Aluminiumoxidhydroxid wie Al_2O_3 oder $\text{AlO}(\text{OH})$ sein.

Für das Verfahren hat sich der oben beschriebene Katalysator als zweckhaft erwiesen. Daher betrifft die Erfindung in einem Aspekt einen solchen Katalysator.

Weiters haben sich Reaktionsbedingungen beim Verfahren mit einem gegenüber Standardbedingungen erhöhten Druck als vorteilhaft erwiesen. Bevorzugt ist daher vorgesehen, dass die Reaktion bei einem Druck von ≥ 10 bar stattfinden. Beispielsweise kann der Druck 10 bar bis 200 bar oder 10 bar bis 100 bar betragen. In einer Ausführungsvariante war der Druck zwischen 18 bar und 23 bar.

Die Reaktion kann grundsätzlich in einem breiten Temperaturbereich ablaufen. Geeignete Temperaturen liegen z.B. zwischen 140°C und 320°C. Wird ein reiner Mangan-promotierter MoS₂-Katalysator verwendet liegt der ideale Temperaturbereich vorzugsweise zwischen 170 °C bis 220 °C.

Wird ein mit Kalium versetzter Mangan-promotierter MoS₂-Katalysator verwendet, liegt der ideale Temperaturbereich für die Reaktion etwas höher, nämlich vorzugsweise zwischen 260 °C bis 300 °C.

Bevorzugt ist vorgesehen, dass das Partialdruckverhältnis von CO₂ zu H₂ etwa 1 zu 2,5 bis 3,5, vorzugsweise etwa 3 beträgt. Das bedeutet, dass der Partialdruck von Wasserstoff etwa 2,5 bis 3,5 mal so hoch sein sollte, als der Partialdruck von CO₂.

Es hat sich überraschenderweise außerdem herausgestellt, dass die Zugabe von einem Inertgas zur Reaktionsmischung aus CO₂ und H₂, beispielsweise einem Edelgas (wie z.B. Helium) oder von Stickstoff die Reaktion kaum behindert. Die Ausbeute sank nur geringfügig ab. Der Partialdruck an Inertgas kann – bezogen auf CO₂ – etwa 1 zu 0,5 bis 1,5 betragen. Die Erkenntnis, dass Inertgas die Reaktion nicht stört, ermöglicht es, dass als Quelle für CO₂ auch Rauchgas verwendet wird, welches zum größten Teil Stickstoff enthält.

In einer Ausführungsvariante kann daher das CO₂ von Rauchgas stammen. In diesem Fall handelt es sich beim erfindungsgemäßen Verfahren um ein selektives Verfahren zur Herstellung von Methanol aus CO₂ und H₂, wobei die CO₂-Quelle Rauchgas ist, wobei CO₂ mit H₂ über einem Mangan-promotierten MoS₂ Katalysator zur Reaktion gebracht wird. Ein solches Verfahren ist dazu geeignet, Rauchgas der Wiederverwertung zuzuführen.

Wenngleich als Katalysatoren sämtliche Mangan-promotierten MoS₂ Katalysatoren geeignet sind, erweisen sich solche, die gemäß dem nächstbeschriebenen Verfahren vorgestellt werden, als besonders effizient. Daher betrifft die Erfindung in einem Aspekt ein

Verfahren zur Herstellung eines Mangan-promotierten MoS₂ Katalysators für die Herstellung von Methanol aus CO₂ und H₂, umfassend die Schritte:

- Bilden einer Mischung von Wasser, Ammoniummolybdat (insbesondere (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O), Thioharnstoff (CH₄N₂S) und einem wasserlöslichen Mangan(II)-Salz;
- Erhöhen der Temperatur dieser Mischung in einem Autoklaven auf 150 bis 250°C und Erhöhen des Drucks auf einen Wert, dass ein Teil des Wassers flüssig bleibt, wobei die Temperatur und der Druck so lange aufrechterhalten werden, bis sich der Thioharnstoff zersetzt und sich eine Sulfidmischung aus MnS und MoS₂ bildet;
- Waschen der erhaltenen Sulfidmischung;
- Trocknen des gewaschenen Sulfidmischung;
- Kalzinieren der getrockneten und gewaschenen Sulfidmischung unter Inertgas, um den Mangan-promotierten MoS₂ Katalysator zu erhalten.

Bevorzugt beträgt der Druck im Autoklaven in einem Bereich von 5 bis 40 bar, vorzugsweise etwa 15,5 bar.

Gegebenenfalls kann vor dem Kalzinieren aber nach dem Trocknen der gewaschenen Sulfidmischung noch Kalium zugesetzt werden. Die Zugabe von Kalium kann in Form einer wässrigen K(I)-Lösung, beispielsweise einer K₂CO₃-Lösung, erfolgen, wobei vor dem Kalzinieren dann ein Trocknungsschritt vorgesehen ist. Die K(I)-Lösung kann über Ultraschalldispersion zugesetzt werden.

Weiters kann ein Träger für den Katalysator vorgesehen sein. In diesem Fall wird vor dem Schritt des Kalzinierens die Sulfidmischung mit einem Träger vermengt. Der Träger kann ein poröses Material sein. Als Träger haben sich Aluminiumoxide, z.B. AlO(OH) oder Al₂O₃ als geeignet erwiesen.

Bevorzugt wird der Träger während des Erhöehens der Temperatur der Mischung im Autoklaven auf 150 bis 250°C und des Erhöehens des Drucks auf einen Wert, dass ein Teil des Wassers flüssig bleibt, vorzugsweise aus einer Vorläuferverbindung (Precursor), gefällt. Der Precursor

kann z.B. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ sein und liegt zunächst gelöst vor. Der gelöste Precursor kann anschließend als $\text{Al}(\text{OH})_3$ oder $\text{AlO}(\text{OH})$ gefällt werden.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

Weitere Vorteile und Details der Erfindung werden in den beiliegenden Figuren gezeigt und in der nachfolgenden Beschreibung näher erläutert.

- Fig. 1 zeigt die Reaktionsausbeute von Methanol der Reaktion von CO_2 mit H_2 über einem mit Mangan-promotierten MoS_2 -Katalysator als Funktion der Temperatur in einem erfindungsgemäßen Verfahren.
- Fig. 2 zeigt die Ausbeute der Reaktion von CO mit H_2 über einem mit Mangan-promotierten MoS_2 -Katalysator als Funktion der Temperatur.
- Fig. 3 zeigt die Reaktionsausbeute von Methanol der Reaktion von CO_2 mit H_2 als Funktion der Temperatur in einem erfindungsgemäßen Verfahren über einem mit Mangan-promotierten MoS_2 -Katalysator ohne Kalium (■) und mit Kalium (●).
- Fig. 4 zeigt einen Vergleich der Reaktionsausbeuten an Methanol bzw. CH_4 der Reaktion von CO_2 mit H_2 als Funktion der Temperatur in einem erfindungsgemäßen Verfahren über einem mit Mangan-promotierten MoS_2 -Katalysator ohne Kalium (■) und mit Kalium (●).
- Fig. 5 zeigt den Vergleich der Reaktionsausbeute mit einem Kobalt-promotierten MoS_2 -Katalysator mit Kalium ausgehend von CO_2 und H_2 .
- Fig. 6 zeigt den Vergleich der Reaktionsausbeute mit einem Kobalt-promotierten MoS_2 -Katalysator mit Kalium ausgehend von CO und H_2 .
- Fig. 7 zeigt verschiedene Katalysatoren bei der Reaktion von CO_2 mit H_2 als Funktion der Temperatur.
- Fig. 8 zeigt einen Vergleich der Reaktionsausbeuten an Methanol bzw. CO und CH_4 der Reaktion von CO_2 mit H_2 in einem erfindungsgemäßen Verfahren über verschiedenen mit Mangan-promotierten MoS_2 -Katalysatoren mit unterschiedlichem Mn- und Mo-Anteilen.
- Fig. 9 zeigt einen Vergleich der Reaktionsausbeuten an Methanol bzw. CO und CH_4 der Reaktion von CO_2 mit H_2 über einem $\text{Mn}(0,30)\text{MoS}_2$ Katalysator in Anwesenheit von 20% Helium (links) und ohne Helium (rechts).
- Fig. 10 zeigt einen Vergleich der Reaktionsausbeuten an Methanol bzw. CO und CH_4 der Reaktion von CO_2 mit H_2 über einem $\text{Mn}(0,25)\text{MoS}_2$ Katalysator ohne Träger (links),

einem MoS₂ Katalysator mit AlO(OH)-Träger (mitte) und einem Mn(0,25)MoS₂ Katalysator mit AlO(OH)-Träger (rechts).

Fig. 11 zeigt einen Vergleich der Reaktionsausbeuten an Methanol der Reaktion von CO₂ mit H₂ als Funktion der Temperatur über einem MnMoS₂ Katalysator und einem Cobalt promotierten MoS₂-Katalysator.

Fig. 12 zeigt einen Vergleich der Reaktionsausbeuten an Methanol der Reaktion von CO mit H₂ als Funktion der Temperatur über einem MnMoS₂ Katalysator und einem Cobalt promotierten MoS₂-Katalysator.

Die Reaktionsbedingungen in den gezeigten Beispielen der Figuren zu Beginn der Reaktion, so wie das Gasgemisch über den Katalysator geleitet wird, sind in der Tabelle 1 zusammengefasst.

Figur	Gesamtdruck	Partialdruck CO₂	Partialdruck CO	Partialdruck H₂	Partialdruck He
Fig. 1	21 bar	20%	0	60%	20%
Fig. 2	21 bar	0%	20%	60%	20%
Fig. 3	21 bar	20%	0	60%	20%
Fig. 4	21 bar	20%	0	60%	20%
Fig. 5	21 bar	20%	0	60%	20%
Fig. 6	21 bar	0%	20%	60%	20%
Fig. 7	21 bar	20%	0	60%	20%
Fig. 8	21 bar	20%	0	60%	20%
Fig. 9	21 bar	20%	0	60%	20%
	21 bar	25%	0	75%	0%
Fig. 10	21 bar	20%	0	60%	20%
Fig. 11	21 bar	20%	0	60%	20%
Fig. 12	21 bar	20%	0	60%	20%

Der Gesamtfluss am Gasgemisch, wie er über den Katalysator geleitet wird ist:

$$\frac{300 \text{ ml N}}{\text{gkat} \cdot \text{h}}$$

In dieser Formel steht „ml N“ für Milliliter unter Normal- bzw. Standardbedingungen, d.h. bei 273,15 K oder 0 °C und 1 bar Druck. Die Normierung auf Normalbedingungen erfolgt deshalb, da unter 21 bar 1 ml eine höhere Stoffmengenanzahl hätte als unter 1 bar; daher wird der Fluss umgerechnet und auf den Volumenstrom bei Normalbedingungen bezogen.

In Fig. 1 ist die Reaktionsausbeute von Methanol als Funktion der Temperatur in einem erfindungsgemäßen Verfahren gezeigt, wenn man CO_2 mit H_2 über einem mit einfachen Mangan-promotierten Molybdän(IV)-sulfid Katalysator reagieren lässt. Sehr deutlich ist erkennbar, dass ein Ausbeutemaximum an Methanol bei rund 200 °C bis 210 °C vorliegt, während bei dieser Temperatur nur wenig Nebenprodukte gebildet werden. Mit höherer Temperatur nimmt die Bildung von Methan (CH_4) zu, während die Ausbeute an Methanol abnimmt. Auch die Menge an gebildeten Kohlenstoffmonoxid (CO) steigt mit höherer Temperatur an. Der ideale Temperaturbereich liegt also bei rund 180 °C bis 220 °C.

Fig. 2 zeigt im Vergleich zum Beispiel der Fig. 1, dass die Reaktionsausbeute an Methanol als Funktion der Temperatur beim einem Verfahren, bei dem CO mit H_2 über einem mit Mangan-promotierten Molybdän(IV)-sulfid Katalysator reagieren gelassen wird, extrem gering ist. Bei steigender Temperatur beginnt die Bildung von CO_2 und CH_4 . CO dürfte bei der Bildung von Methanol an diesem Katalysator also keine Rolle spielen.

In Fig. 3 sind die Reaktionsausbeuten der Reaktion $\text{CO}_2 + 2 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ über einem einfachen mit Mangan-promotierten MoS_2 -Katalysator (■; siehe Beispiel der Fig. 1) und über einem mit Mangan-promotierten MoS_2 -Katalysator zusätzlich mit Kalium (●) als Funktion der Temperatur in erfindungsgemäßen Verfahren gegenübergestellt. Die Reaktionsverläufe zeigen wie in Fig. 1 bereits beschrieben ein Ausbeutemaximum bei ca. 200 bis 210 °C beim einfachen Mangan-promotierten Molybdän(IV)-sulfid. Beim Mangan-promotierten MoS_2 -Katalysator mit Kalium verschiebt sich das Ausbeutemaximum auf ca. 280 °C. Die Zugabe von Kalium verschiebt also das Ausbeutemaximum hin zu höheren Temperaturen, gleichzeitig ist auch ein Absinken der Ausbeute (Mol% bezogen auf eingesetztes CO_2) von knapp unter 0,7% auf ca. 0,4% zu beobachten. Der Nachteil der sich beim Einsatz des Mangan-promotierten MoS_2 -Katalysators mit Kalium in Form von geringerer Ausbeute bei gleichzeitig höheren idealen Temperaturbereich ergibt, wird allerdings vom Vorteil eines signifikanten Absinkens der Bildung von CH_4 begleitet, wobei CH_4 ein unerwünschtes Nebenprodukt darstellt. Dieser Zusammenhang ist auch in Fig. 4 dargestellt, wobei in diesem Diagramm erkennbar ist, dass das Ausbeutemaximum an CH_3OH beim einfachen (d.h. Kaliumfreien) Mangan-promotierten Molybdän(IV)-sulfid bei ca. 200 bis 210 °C bereits mit einem signifikanten Anstieg an CH_4 -Ausbeute einhergeht. Beim Mangan-promotierten MoS_2 -Katalysator mit Kalium ist beim Ausbeutemaximum für CH_3OH bei 280 °C die Methanausbeute noch gering.

Fig. 5 zeigt die Reaktionsausbeute der Reaktion $\text{CO}_2 + 2 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ als Funktion der Temperatur in einem Verfahren über einem mit Kobalt-promotierten MoS_2 Katalysator. Das Ausbeutemaximum liegt bei etwa 280 °C. Es ist unschwer erkennbar, dass im Vergleich zu den mit den Mangan-promotierten MoS_2 -Katalysatoren (mit und ohne Kalium) nicht nur die gebildete Menge an CH_4 vergleichsweise hoch ist, sondern dass vor allem auch die gebildete Menge an CO so hoch ist, dass dieser Katalysator weitestgehend unselektiv für die Methanolbildung ist. Die Ausbeute an CO ist bereits bei ca. 200 °C um Größenordnungen höher als an Methanol und ab ca. 280 °C steigt auch die Ausbeute an CH_4 deutlich an.

Fig. 6 zeigt im Vergleich zum Beispiel von Fig. 5 die Reaktionsausbeute an Methanol als Funktion der Temperatur in einem Verfahren, bei dem CO mit H_2 über einem mit Kobalt-promotierten MoS_2 Katalysator mit Kalium reagiert. Die Ausbeuten an Methanol und Methan sind insgesamt etwas höher, allerdings ist bereits bei niedrigen Temperaturen CO_2 das Hauptprodukt und ab ca. 300 °C übersteigt die CH_4 -Ausbeute die gebildete Menge an CH_3OH .

Fig. 7 zeigt einen Vergleich der Ausbeute an gebildetem Methanol bei der Reaktion von CO_2 mit H_2 über verschiedener Katalysatoren. Die niedrigsten Ausbeuten liefert ein mit Nickel-promotierter MoS_2 Katalysator mit Kalium ($\blacktriangle$). Ein mit Kobalt-promotierter MoS_2 Katalysator zeigt nur eine geringfügig höhere Methanolausbeute ($\bullet$). Deutlich bessere Ausbeuten zeigt ein MoS_2 Katalysator mit K ($\blacksquare$), allerdings sind die höchsten Ausbeuten bei erfindungsgemäßen Verfahren mit Mangan-promotiertem MoS_2 mit Kalium zu finden ($\blacktriangledown$).

Im Diagramm von Fig. 8 ist der Vergleich der Reaktionsausbeuten an Methanol (MeOH) bzw. CO und CH_4 der Reaktion von CO_2 mit H_2 in einem erfindungsgemäßen Verfahren über verschiedenen mit Mangan-promotierten MoS_2 -Katalysatoren mit unterschiedlichem Mn- und Mo-Anteilen gezeigt. Die Abszisse zeigt den molaren Anteil an Mangan im Verhältnis zu Molybdän. Das Maximum der Methanolausbeute liegt bei 0,2 bis 0,4. (Reaktionbedingungen: 21 bar, 180 °C, 20 % CO_2 , 60 % H_2 , 20 % He, 300 mlN/(g_{katalysator}*h))

Im Säulendiagramm von Fig. 9 sind die Reaktionsausbeuten an Methanol, CH_4 und CO der Reaktion von CO_2 mit H_2 über einem $\text{Mn}(0,30)\text{MoS}_2$ Katalysator in An- und Abwesenheit von Helium als Inertgas dargestellt. Im linken Diagramm sind die Ausbeuten einer Mischung aus 20% CO_2 , 60% H_2 und 20% He dargestellt, im rechten Diagramm eine Mischung aus 25% CO_2

und 75% H₂. Erkennbar ist, dass die Ausbeute an Methanol bei der Anwesenheit von He nur geringfügig absinkt, überraschenderweise sinkt gleichzeitig die Ausbeute an CO um ein nennenswertes Ausmaß. (Die Reaktionsbedingungen sind jeweils 21 bar, 180 °C, 300 mlN/(g_{katalysator}*h)).

Im Säulendiagramm von Fig. 10 sind die Reaktionsausbeuten an Methanol, CH₄ und CO der Reaktion von CO₂ mit H₂ über drei verschiedenen Katalysatoren dargestellt. Das linke Diagramm zeigt die Ausbeuten über einem Mangan-promotierten MoS₂-Katalysator (Mn(0,25)MoS₂), das mittlere Diagramm zeigt Ausbeuten an einem „einfachen“ MoS₂-Katalysator und das rechte Diagramm an einem Mangan-promotierten MoS₂-Katalysator (Mn(0,25)MoS₂), der auf einem AlO(OH)-Träger aufgebracht ist. Erkennbar ist eine deutlich höhere Selektivität der beiden Mangan-promotierten MoS₂-Katalysatoren in Bezug auf Methanol, insbesondere sind die deutlich geringeren Ausbeuten am unerwünschten Nebenprodukt CH₄ auffallend (Reaktionsbedingungen: jeweils 21 bar, 180 °C, 20% CO₂ 60% H₂ 20%, He 300 mlN/(g_{katalysator}*h))

Fig. 11 zeigt den Vergleich der Reaktionsausbeuten eines Mangan-promotierten MoS₂-Katalysators und eines Cobalt-promotierten MoS₂-Katalysators mit Kalium an Methanol der Reaktion von CO₂ mit H₂ als Funktion der Temperatur. Die Reaktionsausbeuten sind beim Mangan-promotierten MoS₂-Katalysator nicht nur höher, sondern auch zu niedrigeren Temperaturen verschoben. (Reaktionsbedingungen: jeweils 21 bar, 180 °C, 20% CO₂ 60% H₂ 20% He, 300 mlN/(g_{katalysator}*h)).

Weiters ist in Fig. 12 der Vergleich der Reaktionsausbeuten eines Mangan-promotierten MoS₂-Katalysators und eines Cobalt-promotierten MoS₂-Katalysators mit Kalium an Methanol der Reaktion von CO mit H₂ als Funktion der Temperatur gezeigt. In dieser Darstellung ist die Selektivität des Mangan-promotierten MoS₂-Katalysators noch deutlicher erkennbar. (Reaktionsbedingungen: jeweils 21 bar, 180 °C, 20% CO 60% H₂ 20% He, 300 mlN/(g_{katalysator}*h).) Da Rauchgas Restmengen an CO aufweisen kann, ist die hohe Selektivität bei der Verwendung von Rauchgas als Quelle für CO₂ von Vorteil gegenüber anderen Katalysatoren.

Im Unterschied zum Stand der Technik bei schwefelunempfindlichen Katalysatoren ist die selektive Methanolbildung mittels CO_2 -Hydrierung an einem Mangan-promotierten MoS_2 (mit oder ohne Kalium) Katalysator also deutlich größer.

ANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Methanol (CH_3OH) aus Kohlenstoffdioxid (CO_2) und Wasserstoff (H_2), dadurch gekennzeichnet, dass CO_2 mit H_2 über einem Mangan-promotierten Molybdän(IV)-sulfid Katalysator zur Reaktion gebracht wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion bei einem Druck von ≥ 10 stattfindet.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Partialdruckverhältnis von CO_2 zu H_2 etwa 1 zu 2,5 bis 3,5, vorzugsweise etwa 3 beträgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass während CO_2 mit H_2 über dem Mangan-promotierten Molybdän(IV)-sulfid zur Reaktion gebracht wird zusätzlich ein Inertgas anwesend ist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Mangan-promotierten Molybdän(IV)-sulfid Katalysator eine Zusammensetzung $\text{Mn}(0,1 \text{ bis } 0,50)\text{MoS}_2$ aufweist.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Mangan-promotierten Molybdän(IV)-sulfid zusätzlich mit Kalium(I) promotiert ist.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Mangan-promotierte Molybdän(IV)-sulfid Katalysator mit Kalium(I) eine Zusammensetzung $\text{Mn}(0,1 \text{ bis } 0,50)\text{MoS}_2$ und einen Massenanteil von bis zu 10 Gew.% K(I) aufweist.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion bei einer Temperatur zwischen 160°C und 240°C erfolgt.
9. Verfahren nach Anspruch 6 oder Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion bei zwischen 240°C und 320°C erfolgt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die CO₂-Quelle Rauchgas ist.
11. Verwendung eines Mangan-promotierten Molybdän(IV)-sulfid-Katalysators zur Herstellung von Methanol (CH₃OH) aus Kohlenstoffdioxid (CO₂) und Wasserstoff (H₂).
12. Katalysator, umfassend mit Mangan-promotiertes Molybdän(IV)-sulfid, wobei der Mangan-promotierten Molybdän(IV)-sulfid Katalysator eine Zusammensetzung Mn(0,1 bis 0,50)MoS₂ aufweist.
13. Katalysator nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Mangan-promotierte MoS₂ zusätzlich mit einem Kalium(I)-Salz promotiert ist.
14. Katalysator nach Anspruch 12 oder Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator aus Mn(0,1 bis 0,50)MoS₂ und gegebenenfalls bis zu 10 Gew.% eines Kaliumsalzes besteht.
15. Verfahren zur Herstellung eines Mangan-promotierten Molybdän(IV)-sulfid-Katalysators, gekennzeichnet durch die Schritte:
 - Bilden einer Mischung von Wasser, Ammoniummolybdat ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O), Thioharnstoff (CH₄N₂S) und einem wasserlöslichen Mangan(II)-Salz im gewünschten molaren Verhältnis;
 - Erhöhen der Temperatur dieser Mischung in einem Autoklaven auf 150 bis 250°C und Erhöhen des Drucks auf einen Wert, dass ein Teil des Wassers flüssig bleibt, wobei die Temperatur und der Druck so lange aufrechterhalten werden, bis sich der Thioharnstoff zersetzt und sich eine Sulfidmischung aus MnS und MoS₂ bildet;
 - Waschen der erhaltenen Sulfidmischung;
 - Trocknen des gewaschenen Sulfidmischung;
 - Kalzinieren der getrockneten und gewaschenen Sulfidmischung unter Inertgas, um den Mangan-promotierten MoS₂ Katalysator zu erhalten.
16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass vor dem Kalzinieren und nach dem Trocknen ein Kalium(I)-Salz, vorzugsweise mittels Ultraschalldispersierens beigemischt wird.

17. Verfahren nach Anspruch 15 oder Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass vor dem Schritt des Kalzinierens die Sulfidmischung mit einem Träger vermengt wird.
18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass der Träger während des Erhöehens der Temperatur der Mischung im Autoklaven auf 150 bis 250°C und des Erhöhen des Drucks auf einen Wert, dass ein Teil des Wassers flüssig bleibt, aus einer Vorläuferverbindung gefällt wird.
19. Katalysator für die Reaktion von Kohlenstoffdioxid (CO_2) und Wasserstoff (H_2) zu Methanol (CH_3OH), dadurch gekennzeichnet, dass der katalytisch wirksame Teil des Katalysators aus $\text{Mn}(0,1 \text{ bis } 0,5)\text{MoS}_2$, vorzugsweise $\text{Mn}(0,2 \text{ bis } 0,4)\text{MoS}_2$ und gegebenenfalls bis zu 10 Gew.% eines Kaliumsalzes besteht.
20. Katalysator nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator einen Träger aufweist, wobei der Träger vorzugsweise $\text{AlO}(\text{OH})$ und/oder Al_2O_3 aufweist.

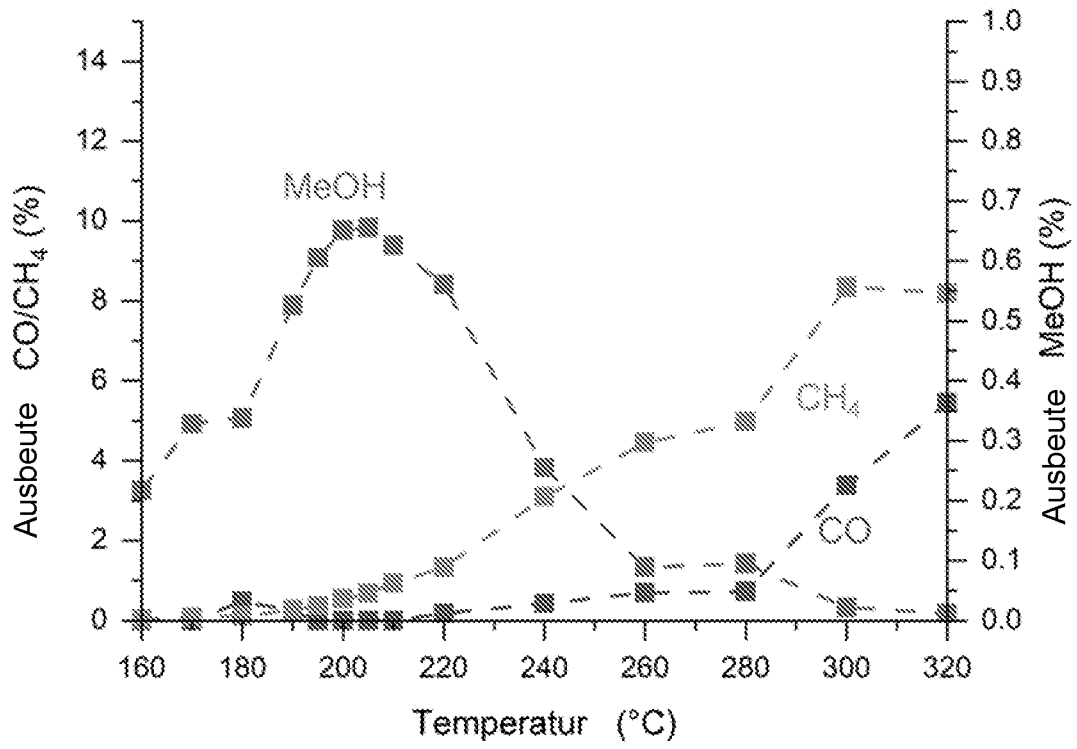


Fig. 1

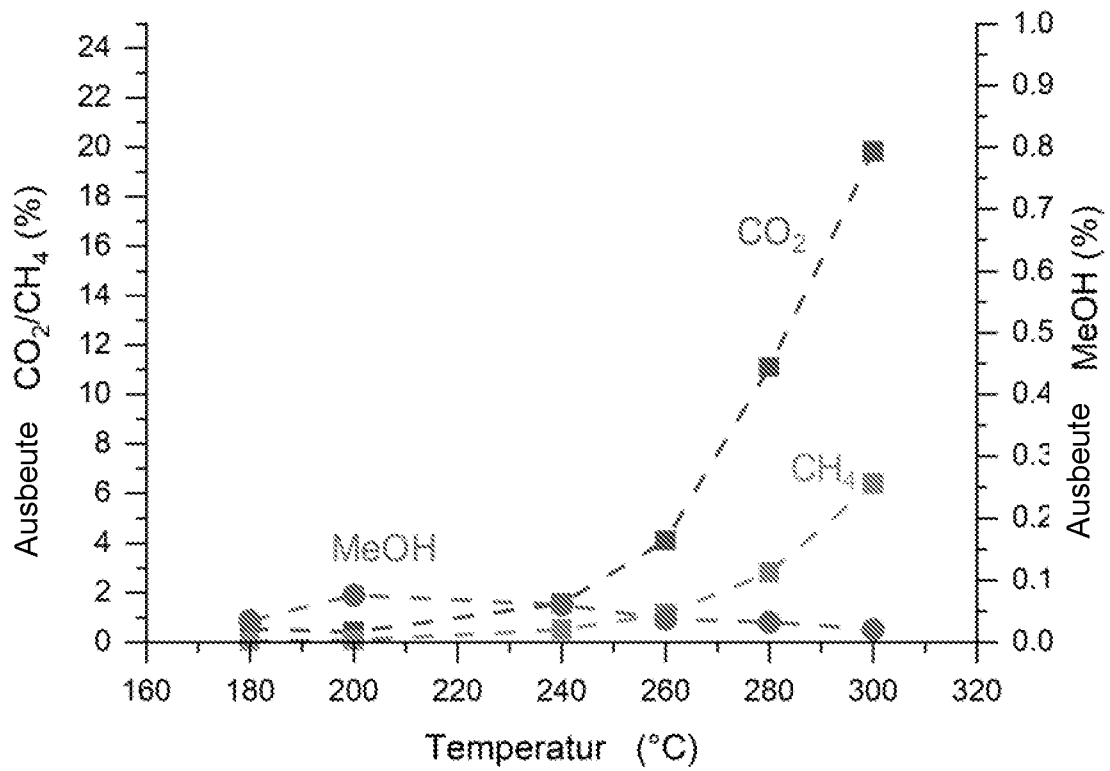


Fig. 2

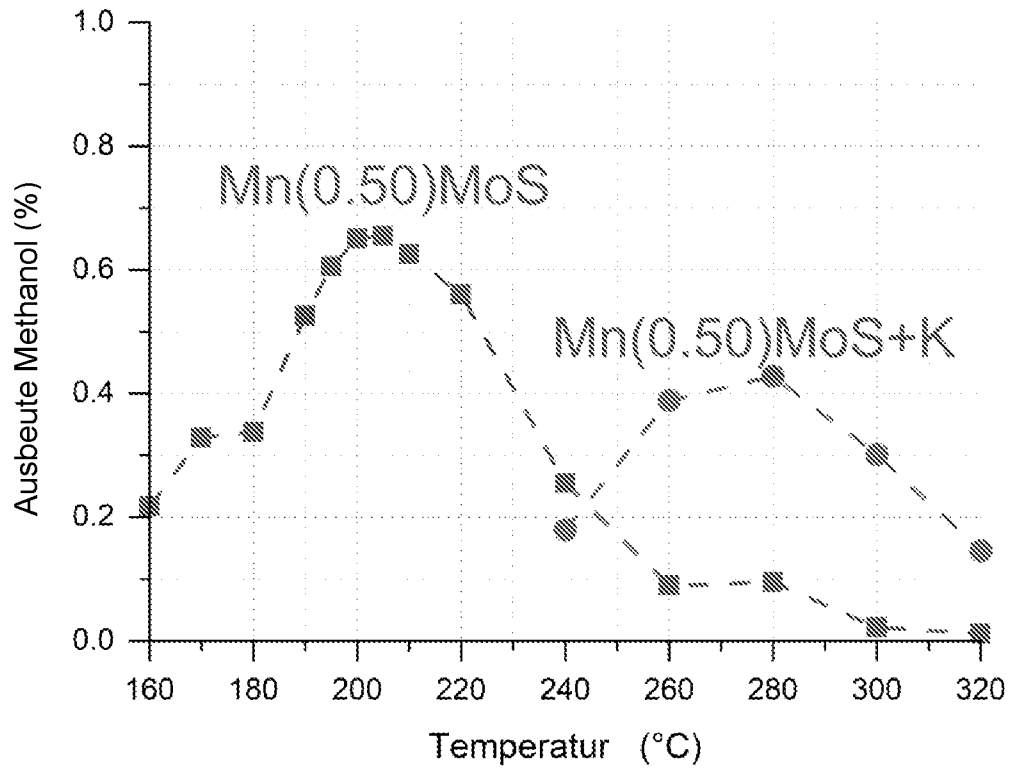


Fig. 3

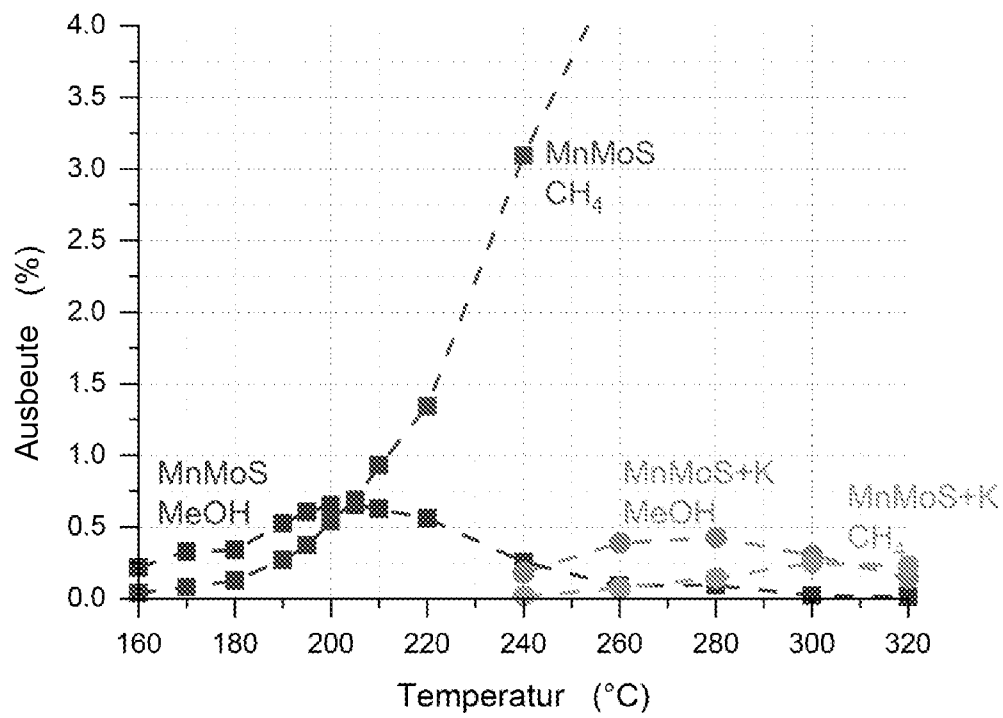


Fig. 4

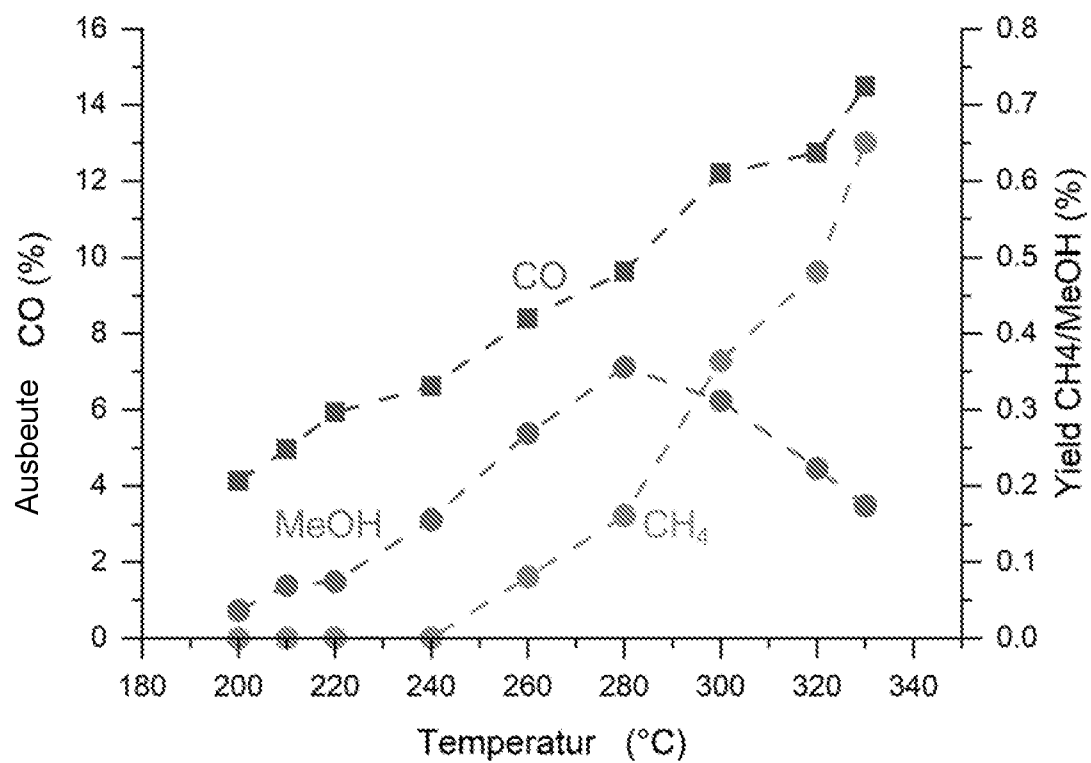


Fig. 5

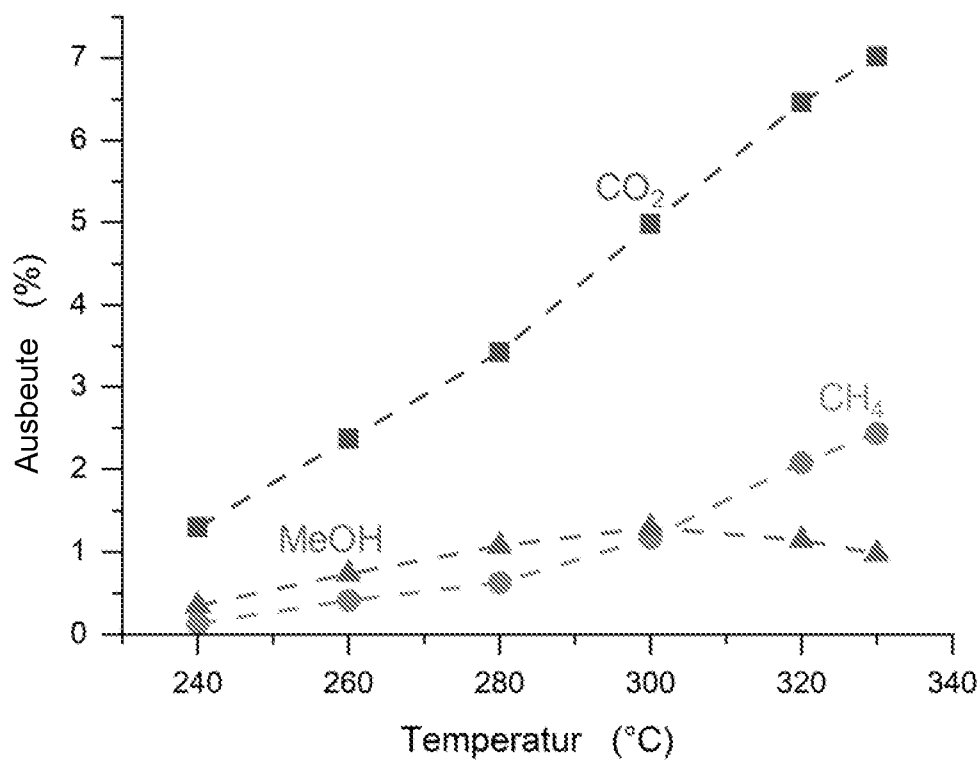


Fig. 6

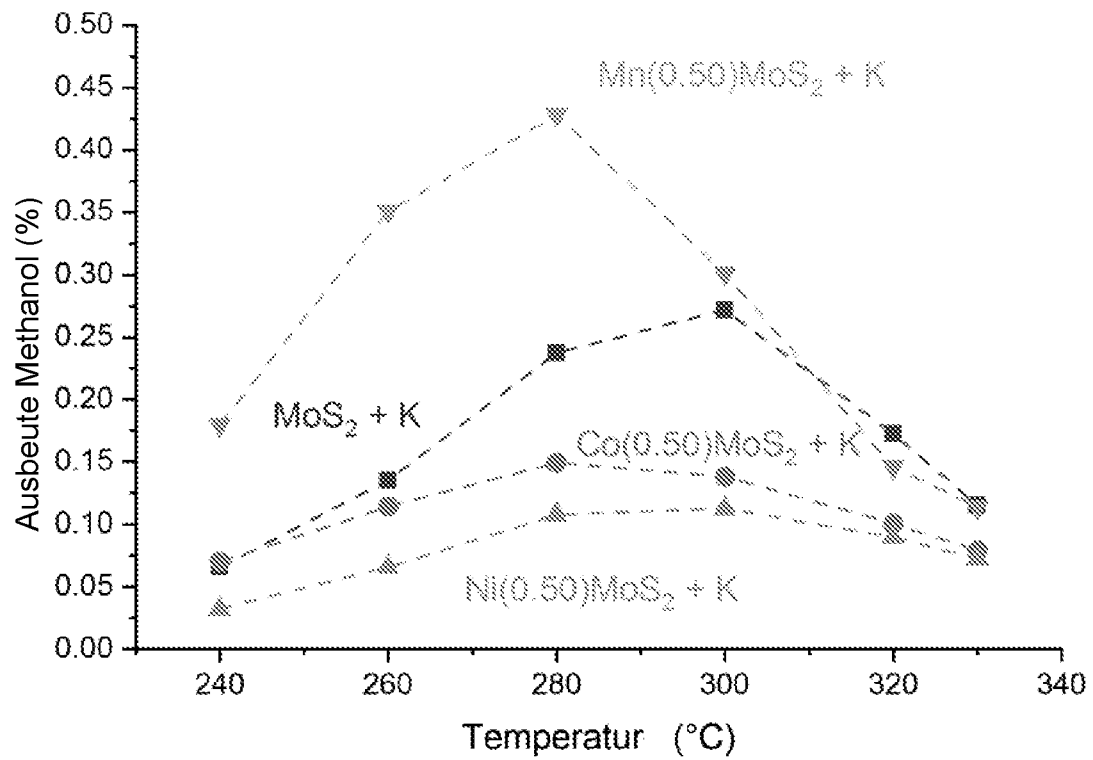


Fig. 7

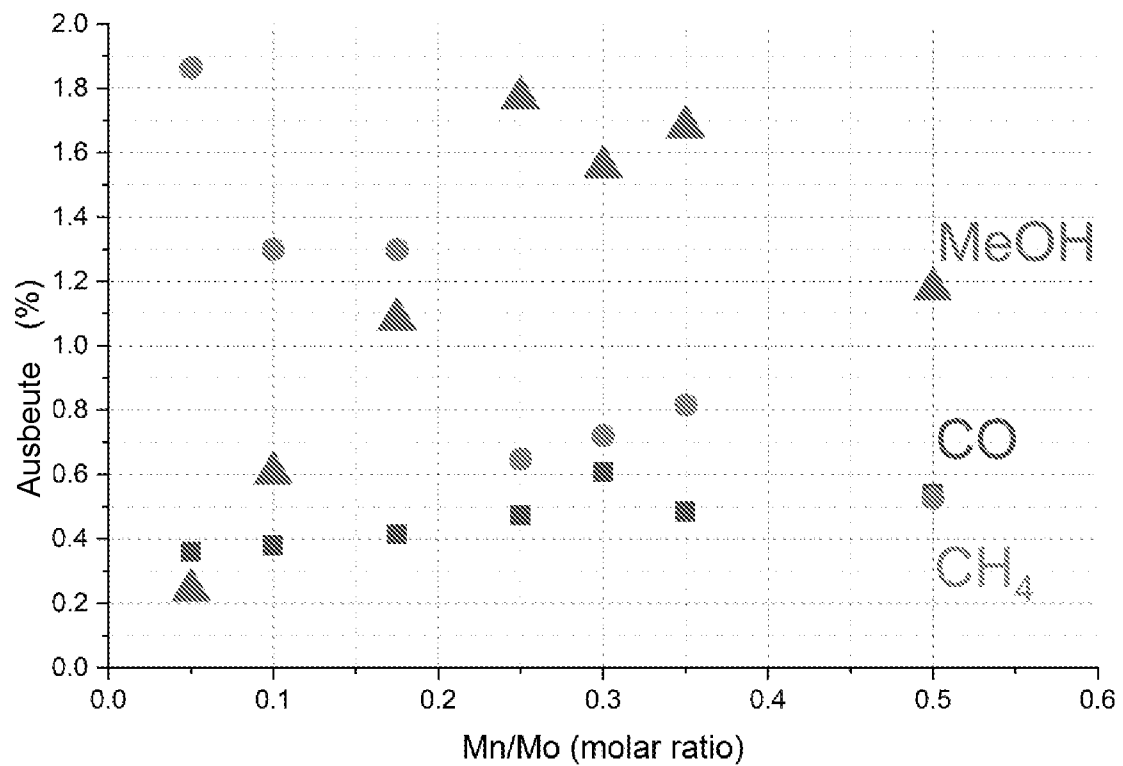


Fig. 8

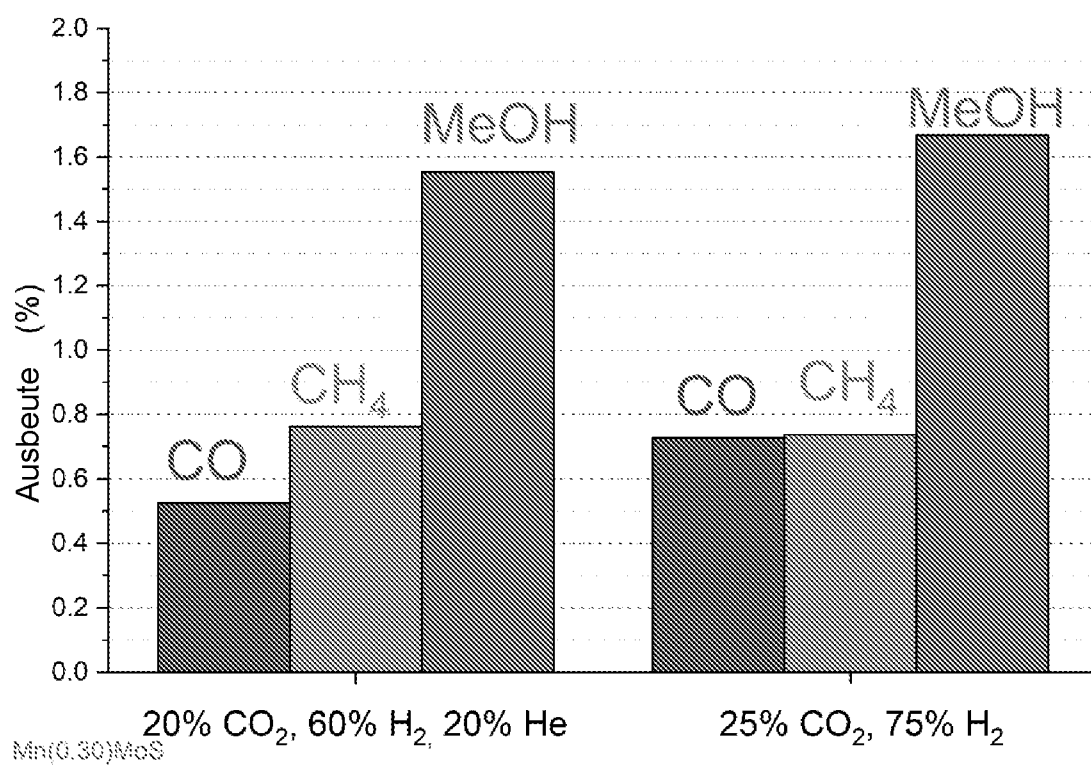


Fig. 9

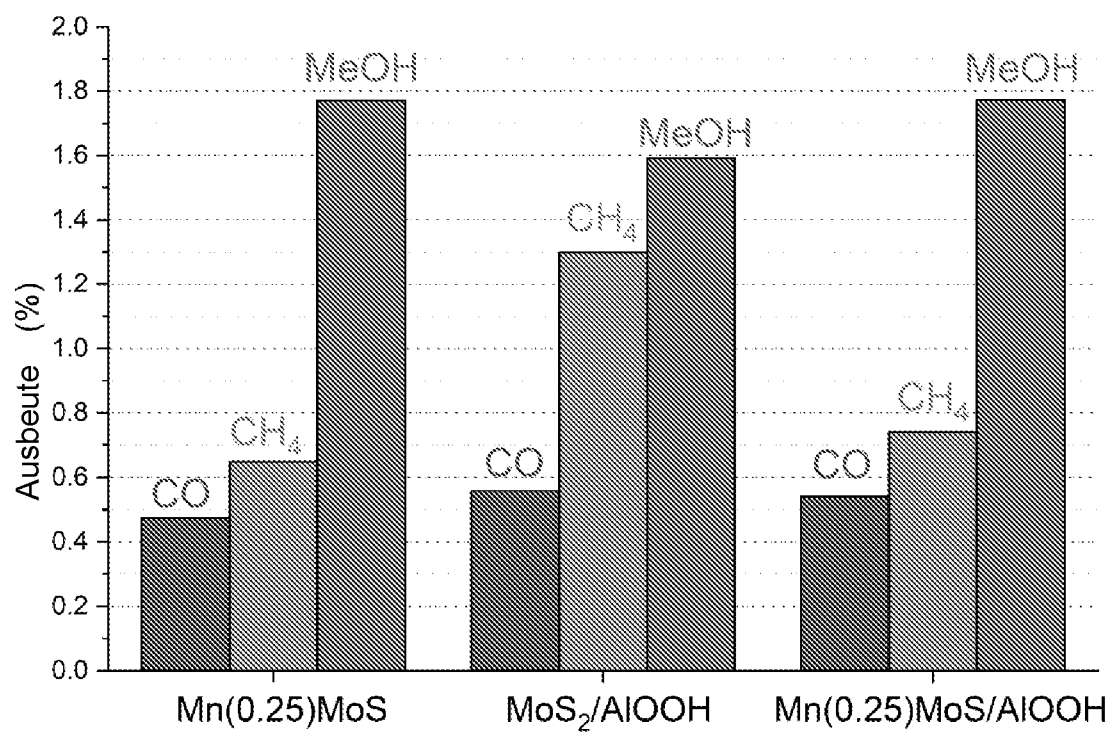


Fig. 10

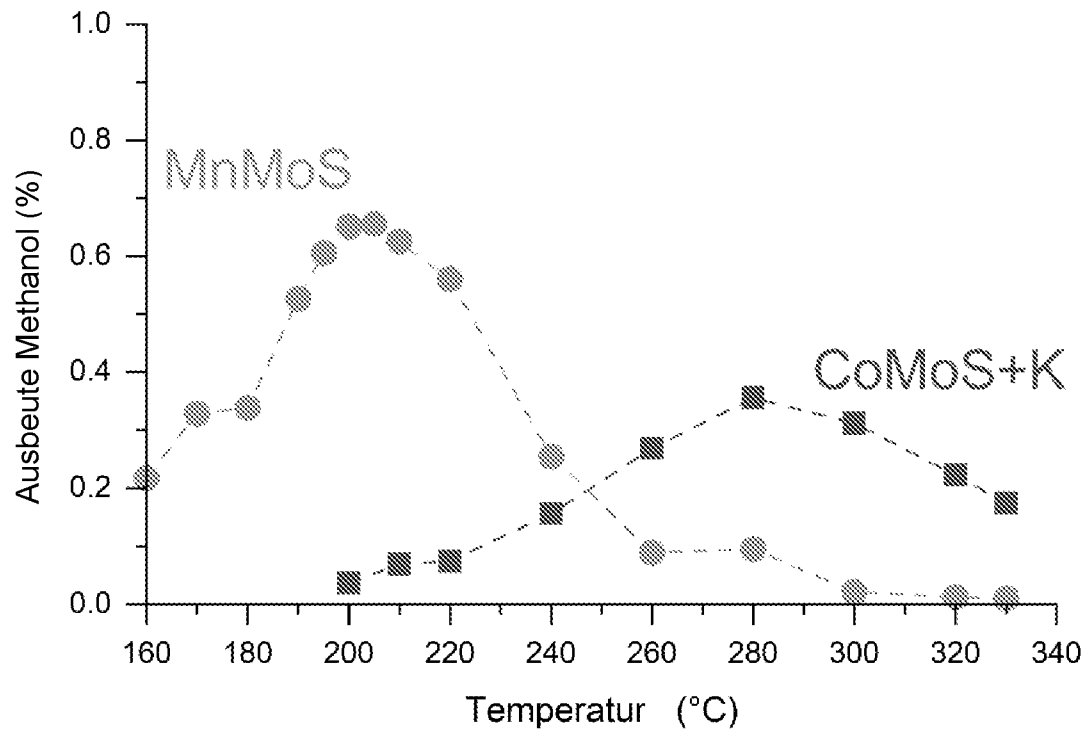


Fig. 11

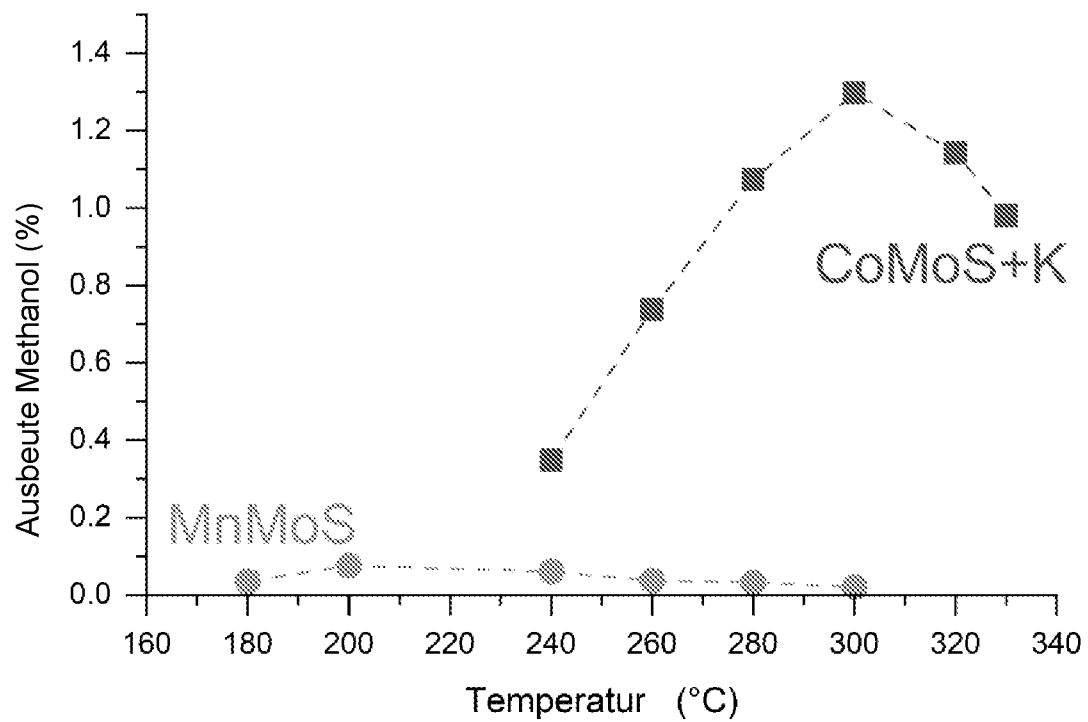


Fig. 12

Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß IPC:

C07C 29/153 (2006.01); C07C 31/04 (2006.01); B01J 23/28 (2006.01); B01J 23/34 (2006.01); B01J 23/04 (2006.01)

Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß CPC:

C07C 29/153 (2013.01); C07C 31/04 (2013.01); B01J 23/28 (2013.01); B01J 23/34 (2013.01); B01J 23/04 (2013.01)

Recherchierter Prüfstoff (Klassifikation):

C07C, B01J

Konsultierte Online-Datenbank:

EPODOC, WPIAP, X-FULL

Dieser Recherchenbericht wurde zu den am 18.10.2020 eingereichten Ansprüchen 1-20 erstellt.

Kategorie ^{*)}	Bezeichnung der Veröffentlichung: Ländercode, Veröffentlichungsnummer, Dokumentart (Anmelder), Veröffentlichungsdatum, Textstelle oder Figur soweit erforderlich	Betreffend Anspruch
X	CN 109201096 A (CHINA PETROLEUM & CHEM CORP, SINOPEC SHANGHAI RES INST PETROCHEMICAL TECH) 15. Januar 2019 (15.01.2019) Beschreibung, insbesondere Beispiele 7, 11, 12 [ermittelt aus EPOQUE, Datenbank TXPMTCEA / EPO, Maschinenübersetzung durch EPO]; Zusammenfassung [ermittelt aus EPOQUE, Datenbank WPI, AN 2019-07609W] [ermittelt am 30.7.2021]	1-3, 5-9, 11-14, 19
Y		4, 20
A		10, 15-18
Y	CN 108794298 A (UNIV XIAMEN) 13. November 2018 (13.11.2018) Beschreibung, Ansprüche [ermittelt aus EPOQUE, Datenbank TXPMTCEA / EPO, Maschinenübersetzung durch EPO]; Zusammenfassung [ermittelt aus EPOQUE, Datenbank WPI, AN 2018-92729T] [ermittelt am 30.7.2021]	1-4, 20
A		5-19
Y	CN 110833843 A (DALIAN INST CHEM & PHYSICS CAS) 25. Februar 2020 (25.02.2020) Beschreibung, Ansprüche [ermittelt aus EPOQUE, Datenbank TXPMTCEA / EPO, Maschinenübersetzung durch EPO]; Zusammenfassung [ermittelt aus EPOQUE, Datenbank WPI, AN 2020-18858L] [ermittelt am 30.7.2021]	1-4, 20
A		5-19

Datum der Beendigung der Recherche:

30.07.2021

Seite 1 von 1

Prüfer(in):

MÜLLER-HIEL Renate

*) Kategorien der angeführten Dokumente:

- X** Veröffentlichung **von besonderer Bedeutung**: der Anmeldungsgegenstand kann allein aufgrund dieser Druckschrift nicht als neu bzw. auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden.
- Y** Veröffentlichung **von Bedeutung**: der Anmeldungsgegenstand kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren weiteren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese **Verbindung für einen Fachmann naheliegend** ist.

- A** Veröffentlichung, die den allgemeinen **Stand der Technik** definiert.
- P** Dokument, das von **Bedeutung** ist (Kategorien **X** oder **Y**), jedoch **nach dem Prioritätstag** der Anmeldung veröffentlicht wurde.
- E** Dokument, das **von besonderer Bedeutung** ist (Kategorie **X**), aus dem ein „**älteres Recht**“ hervorgehen könnte (früheres Anmeldedatum, jedoch nachveröffentlicht, Schutz ist in Österreich möglich, würde Neuheit in Frage stellen).
- &** Veröffentlichung, die Mitglied der selben **Patentfamilie** ist.

ANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Methanol (CH_3OH) aus Kohlenstoffdioxid (CO_2) und Wasserstoff (H_2), dadurch gekennzeichnet, dass CO_2 mit H_2 über einem Mangan-promotierten Molybdän(IV)-sulfid Katalysator zur Reaktion gebracht wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion bei einem Druck von ≥ 10 bar stattfindet.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Partialdruckverhältnis von CO_2 zu H_2 etwa 1 zu 2,5 bis 3,5, vorzugsweise etwa 3 beträgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass während CO_2 mit H_2 über dem Mangan-promotierten Molybdän(IV)-sulfid zur Reaktion gebracht wird zusätzlich ein Inertgas anwesend ist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Mangan-promotierten Molybdän(IV)-sulfid Katalysator eine Zusammensetzung $\text{Mn}(0,1 \text{ bis } 0,50)\text{MoS}_2$ aufweist.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Mangan-promotierten Molybdän(IV)-sulfid zusätzlich mit Kalium(I) promotiert ist.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Mangan-promotierte Molybdän(IV)-sulfid Katalysator mit Kalium(I) eine Zusammensetzung $\text{Mn}(0,1 \text{ bis } 0,50)\text{MoS}_2$ und einen Massenanteil von bis zu 10 Gew.% K(I) aufweist.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion bei einer Temperatur zwischen 160°C und 240°C erfolgt.
9. Verfahren nach Anspruch 6 oder Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion bei zwischen 240°C und 320°C erfolgt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die CO_2 -Quelle Rauchgas ist.
11. Verwendung eines Mangan-promotierten Molybdän(IV)-sulfid-Katalysators zur Herstellung von Methanol (CH_3OH) aus Kohlenstoffdioxid (CO_2) und Wasserstoff (H_2).
12. Katalysator, umfassend mit Mangan-promotiertes Molybdän(IV)-sulfid, wobei der Mangan-promotierten Molybdän(IV)-sulfid Katalysator eine Zusammensetzung $\text{Mn}(0,1 \text{ bis } 0,50)\text{MoS}_2$ aufweist.
13. Katalysator nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Mangan-promotierte MoS_2 zusätzlich mit einem Kalium(I)-Salz promotiert ist.
14. Katalysator nach Anspruch 12 oder Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator aus $\text{Mn}(0,1 \text{ bis } 0,50)\text{MoS}_2$ und gegebenenfalls bis zu 10 Gew.% eines Kaliumsalzes besteht.
15. Verfahren zur Herstellung eines Mangan-promotierten Molybdän(IV)-sulfid-Katalysators, gekennzeichnet durch die Schritte:
- Bilden einer Mischung von Wasser, Ammoniummolybdat $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O})$, Thioharnstoff ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$) und einem wasserlöslichen Mangan(II)-Salz im gewünschten molaren Verhältnis;
 - Erhöhen der Temperatur dieser Mischung in einem Autoklaven auf 150 bis 250°C und Erhöhen des Drucks auf einen Wert, dass ein Teil des Wassers flüssig bleibt, wobei die Temperatur und der Druck so lange aufrechterhalten werden, bis sich der Thioharnstoff zersetzt und sich eine Sulfidmischung aus MnS und MoS_2 bildet;
 - Waschen der erhaltenen Sulfidmischung;
 - Trocknen des gewaschenen Sulfidmischung;
 - Kalzinieren der getrockneten und gewaschenen Sulfidmischung unter Inertgas, um den Mangan-promotierten MoS_2 Katalysator zu erhalten.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass vor dem Kalzinieren und nach dem Trocknen ein Kalium(I)-Salz, vorzugsweise mittels Ultraschalldispersierens beigemischt wird.
17. Verfahren nach Anspruch 15 oder Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass vor dem Schritt des Kalzinierens die Sulfidmischung mit einem Träger vermengt wird.
18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass der Träger während des Erhöehens der Temperatur der Mischung im Autoklaven auf 150 bis 250°C und des Erhöhen des Drucks auf einen Wert, dass ein Teil des Wassers flüssig bleibt, aus einer Vorläuferverbindung gefällt wird.
19. Katalysator für die Reaktion von Kohlenstoffdioxid (CO_2) und Wasserstoff (H_2) zu Methanol (CH_3OH), dadurch gekennzeichnet, dass der katalytisch wirksame Teil des Katalysators aus $\text{Mn}(0,1 \text{ bis } 0,5)\text{MoS}_2$, vorzugsweise $\text{Mn}(0,2 \text{ bis } 0,4)\text{MoS}_2$ und gegebenenfalls bis zu 10 Gew.% eines Kaliumsalzes besteht.
20. Katalysator nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator einen Träger aufweist, wobei der Träger vorzugsweise $\text{AlO}(\text{OH})$ und/oder Al_2O_3 aufweist.