

(12) **Österreichische Patentanmeldung**

(21) Anmeldenummer: A 258/2019
(22) Anmeldetag: 17.07.2019
(43) Veröffentlicht am: 15.02.2021

(51) Int. Cl.: **C01B 32/40** (2017.01)

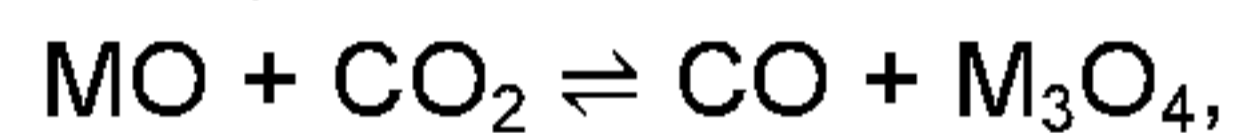
(56) Entgegenhaltungen:
US 2018118576 A1
JP H0568853 A

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

(74) Vertreter:
Häupl & Ellmeyer KG, Patentanwaltskanzlei
1070 Wien (AT)

(54) **Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoffmonoxid**

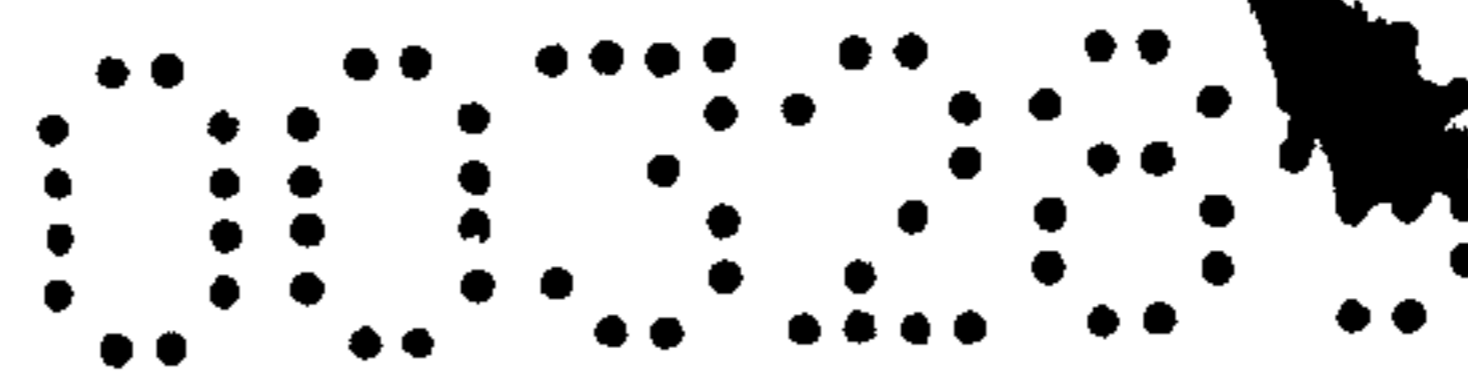
(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoffmonoxid mittels stöchiometrischer Reaktion von Kohlenstoffdioxid mit zumindest einem Metalloxid gemäß nachstehender Reaktionsgleichung:



worin M für zumindest ein aus Mn, Co, Fe, Ni und Cu ausgewähltes Übergangsmetall steht;

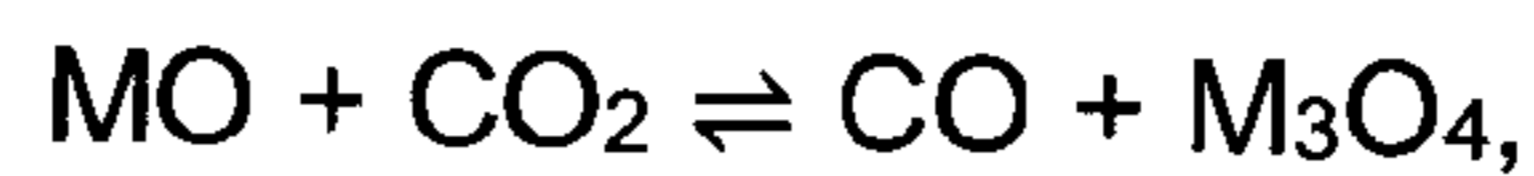
wobei die Reaktion bei einer erhöhten Temperatur und/oder erhöhtem CO₂-Gasdruck durchgeführt wird; und

wobei als das zumindest eine Metalloxid jeweils ein frisch aus einem Salz des zumindest einen Übergangsmetalls bereitetes Oxid eingesetzt wird.



ZUSAMMENFASSUNG

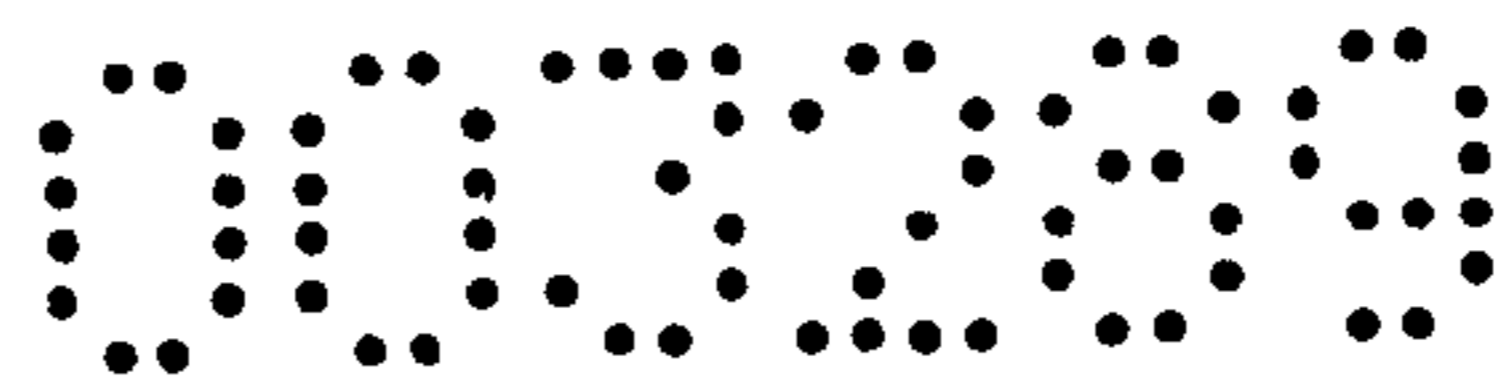
Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoffmonoxid mittels stöchiometrischer Reaktion von Kohlenstoffdioxid mit zumindest einem Metalloxid gemäß nachstehender Reaktionsgleichung:



worin M für zumindest ein aus Mn, Co, Fe, Ni und Cu ausgewähltes Übergangsmetall steht;

wobei die Reaktion bei einer erhöhten Temperatur und/oder erhöhtem CO₂-Gasdruck durchgeführt wird; und

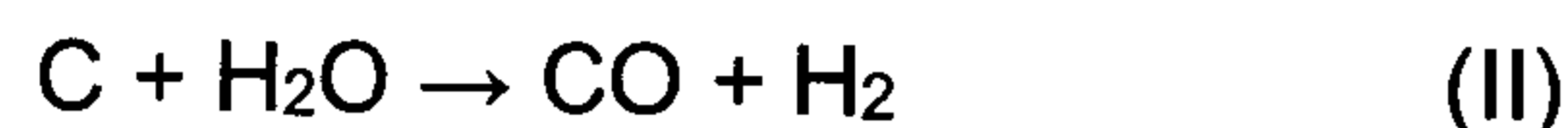
wobei als das zumindest eine Metalloxid jeweils ein frisch aus einem Salz des zumindest einen Übergangsmetalls bereitetes Oxid eingesetzt wird.



Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoffmonoxid mittels Reduktion von Kohlenstoffdioxid.

STAND DER TECHNIK

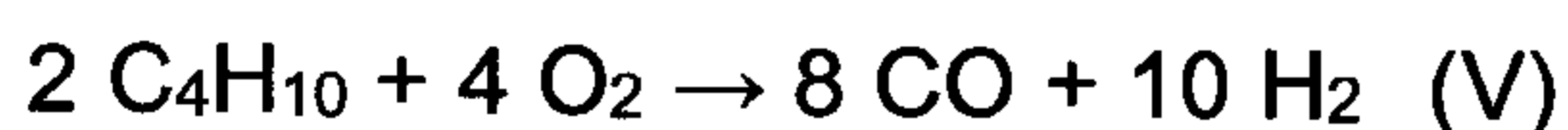
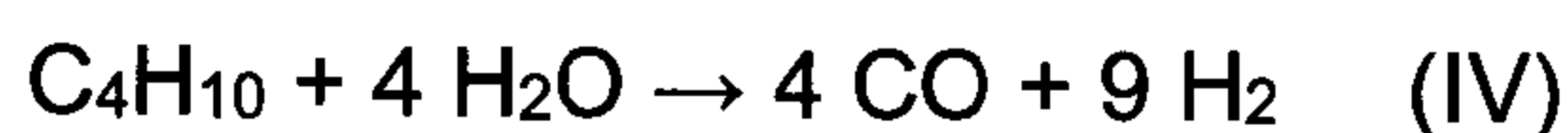
Zahlreiche Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoffmonoxid oder Synthesegas, d. h. einem Gasgemisch aus Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff, sowohl aus festen, aus flüssigen als auch aus gasförmigen Edukten sind zum Teil seit langer Zeit bekannt und umfassen neben der Kohlevergasung gemäß den nachstehenden Reaktionsgleichungen (I) und (II):



auch die Reduktion von Kohlenstoffdioxid auf verschiedenartige Weise, wie z.B. mit Kohlenstoff über das Boudouard-Gleichgewicht gemäß Gleichung (III):

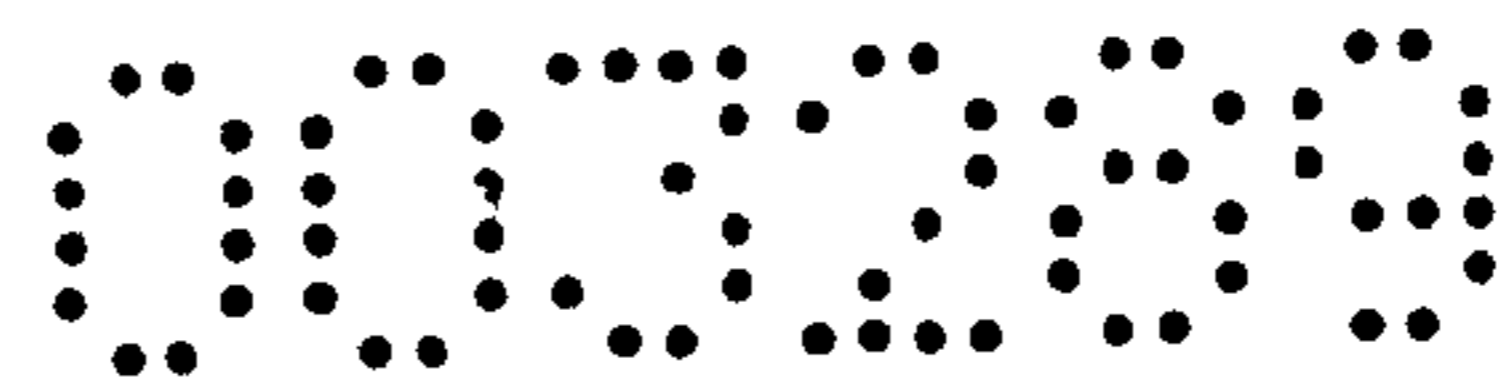


sowie elektrochemisch oder auch katalytisch unter Verwendung von Übergangsmetallkomplexen. Als flüssige Edukte für Synthesegas werden unter anderem verschiedene Rohödestillate eingesetzt, die beispielsweise mittels Steam Reforming durch Reaktion mit H_2O oder durch partielle Oxidation mit O_2 zu CO umgesetzt werden können, wie in den nachstehenden Reaktionsgleichungen (IV) und (V) anhand von Butan als Edukt dargestellt ist:



Sowohl das Steam Reforming gemäß Gleichung (IV) als auch die partielle Oxidation gemäß Gleichung (V) können freilich auch mit gasförmigen Edukten, wie z.B. Methan, durchgeführt werden. Üblicherweise werden diese Reaktionen in Gegenwart heterogener Katalysatoren, wie z.B. Ni- und Rh-Katalysatoren, durchgeführt.

Erst kürzlich wurde in US 2019/032231 A1 eine Kombination aus elektrochemischer und katalytischer Reduktion von CO_2 offenbart, nämlich ein metallhaltiger Cluster-Katalysator, der ein oder mehrere Metallatome in Form der Metalle oder auch von Oxiden davon umfasst, wobei die Metalle aus der aus Au, Ag, Cu, Pt, Rh, Pd, Ni, Co, Fe, Mn, Cr, Ir und Ru bestehenden Gruppe, vorzugsweise aus Cu, Ag, Pd und Au,



ausgewählt sind. Die Cluster weisen vorzugsweise eine Teilchengröße von 0,1 bis 3,0 nm auf und umfassen die Metalle M genauer gesagt in der Form

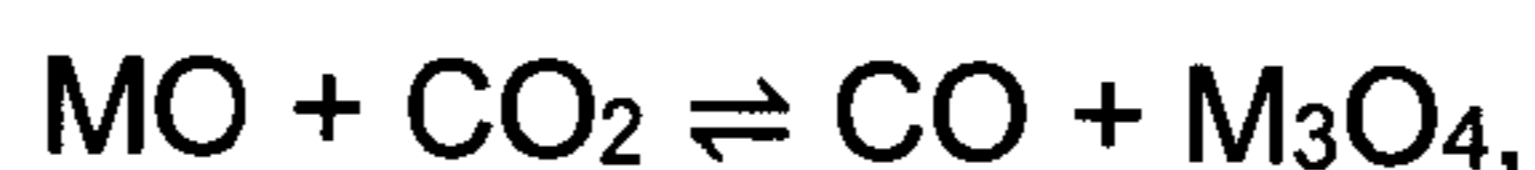


wobei n und m ganze Zahlen sind, von denen n bis zu 30 betragen kann und m eine solche Zahl ist, dass das Verhältnis m/n 0 bis 2 beträgt. Somit sind reine einzelne Metalle, Metalllegierungen, Metalloxide und Misch- oder Verbundoxide umfasst, die das Metall oder die Metalle und Sauerstoff in einem Verhältnis Sauerstoff/Metall(e) von bis zu 2 enthalten können, wobei Verhältnisse von 0,5 bis 1,5 bevorzugt und Verhältnisse von 0,55 bis 0,75 – folglich Mischoxide eines oder mehrerer Metalle – besonders bevorzugt werden. Diese Cluster werden vorzugsweise auf einem Trägermaterial und insbesondere als Kathodenmaterial für die elektrochemische Reduktion von CO₂ eingesetzt. In den Beispielen wurden lediglich ein Ag-haltiger und vier Cu-haltige Cluster hergestellt und diese als Elektroden verwendet, wobei das Produkt der Reduktion allerdings nicht CO, sondern Methan, Ethan und Ethylen waren.

Ein großer Nachteil all dieser Verfahren nach dem Stand der Technik ist der mitunter enorme Energieverbrauch. Vor diesem Hintergrund war daher ein Ziel der vorliegenden Erfindung die Entwicklung eines neuen, alternativen Verfahrens zur Herstellung von Kohlenstoffmonoxid mit deutlich verringertem Energieverbrauch.

OFFENBARUNG DER ERFINDUNG

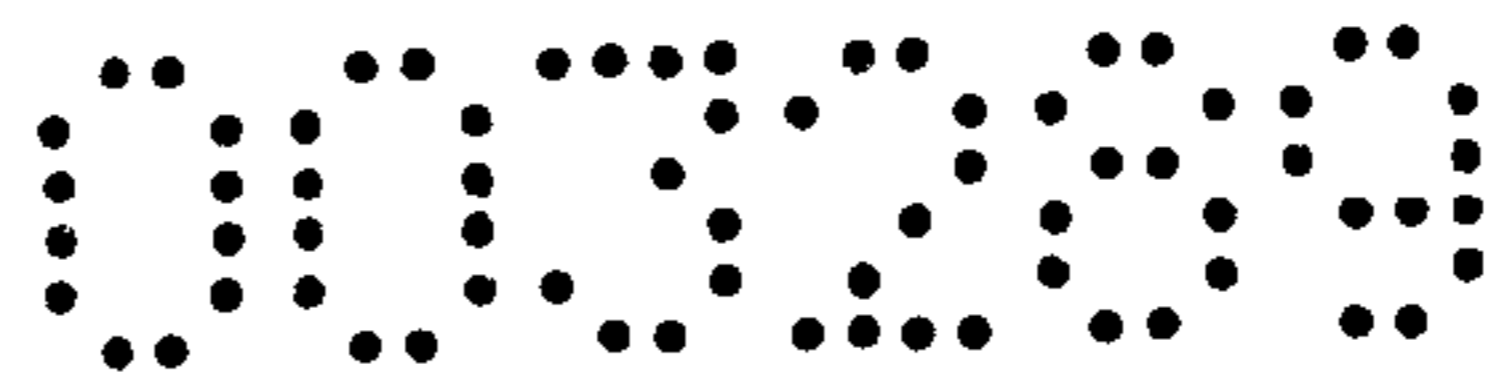
Dieses Ziel erreicht die vorliegende Erfindung durch die Bereitstellung eines neuen Verfahrens zur Herstellung von Kohlenstoffmonoxid mittels stöchiometrischer Reaktion von Kohlenstoffdioxid mit zumindest einem Metalloxid gemäß nachstehender Reaktionsgleichung:



worin M für zumindest ein aus Mn, Co, Fe, Ni und Cu ausgewähltes Übergangsmetall steht;

wobei die Reaktion bei einer erhöhten Temperatur und/oder erhöhtem CO₂-Gasdruck durchgeführt wird; und

wobei als das zumindest eine Metalloxid jeweils ein frisch aus einem Salz des zumindest einen Übergangsmetalls bereitetes Oxid eingesetzt wird.



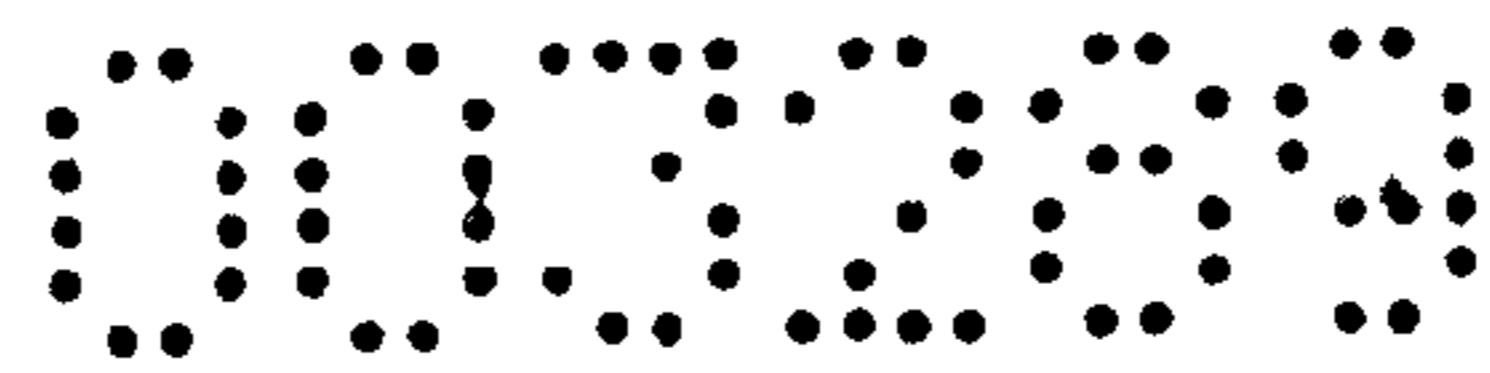
Die Erfinder haben nämlich überraschenderweise festgestellt, dass manche Übergangsmetalloxide bei erhöhten Temperaturen und/oder erhöhtem Gasdruck in stöchiometrischen Verhältnissen mit CO_2 reagieren und dieses unter gleichzeitiger Oxidation des Metalls zu CO reduzieren. Im Gegensatz zum Stand der Technik dient folglich das zumindest eine Metalloxid bei der Reduktionsreaktion nicht als Katalysator, sondern als Reagens. Noch überraschender war allerdings die Feststellung, dass sich nur frisch aus Salzen der jeweiligen Metalle bereitete Metalloxide als Reagenzien eignen, während mit handelsüblichen Oxiden kaum oder gar keine Umsätze zu beobachten waren. Ohne sich auf eine Theorie festlegen zu wollen, wird als Grund dafür angenommen, dass die Struktur der frisch bereiteten Oxide jeweils eine deutlich aktivere und/oder größere spezifische Oberfläche für die Reaktion mit dem CO_2 -Gas zur Verfügung stellt und so die Reaktion erheblich beschleunigt.

Dabei wird die Reaktion gemäß vorliegender Erfindung, in Abhängigkeit vom jeweils eingesetzten Metalloxid, vorzugsweise unter den folgenden Bedingungen durchgeführt:

- bei Raumtemperatur und einem Druck ≥ 50 bar;
- bei einer Temperatur ≥ 50 °C und einem Druck ≥ 28 bar;
- bei einer Temperatur ≥ 100 °C und einem Druck ≥ 10 bar;
- bei einer Temperatur ≥ 150 °C und einem Druck ≥ 2 bar; oder
- bei einer Temperatur ≥ 200 °C und Normaldruck.

Und noch bevorzugter wird gemäß vorliegender Erfindung:

- als Metalloxid CoO und/oder FeO eingesetzt und die Reaktion bei einer Temperatur ≥ 200 °C bei Normaldruck oder darüber durchgeführt; oder
 - als Metalloxid MnO , NiO und/oder CuO eingesetzt und die Reaktion bei einer Temperatur ≥ 300 °C bei Normaldruck oder darüber durchgeführt,
- da sich diese Bedingungen in Bezug auf die Reaktionsumsätze als besonders vorteilhaft erwiesen haben, insbesondere die Reaktionsbedingungen einer Temperatur von ≈ 500 °C und einem Druck von ≈ 8 bar.



Die Reaktion wird zudem in bevorzugten Ausführungsformen in Gegenwart von Wasserdampf, noch bevorzugter in Gegenwart von zumindest 0,1 Vol.-% Wasserdampf, noch bevorzugter in Gegenwart von 0,5 bis 3 Vol.-% Wasserdampf, besonders bevorzugt in Gegenwart von 1 bis 2 Vol.-% Wasserdampf, bezogen auf die Menge an CO₂-Gas, durchgeführt, da die Erfinder überraschenderweise festgestellt haben, dass Wasserdampf die Reaktion fördert und die Umsätze erhöht.

Ohne sich auf eine Theorie festlegen zu wollen, wird angenommen, dass dieser Effekt auf die intermediäre Bildung von H₂CO₃ aus H₂O und CO₂ zurückzuführen ist, wodurch das CO₂ für die Reduktion gewissermaßen aktiviert wird.

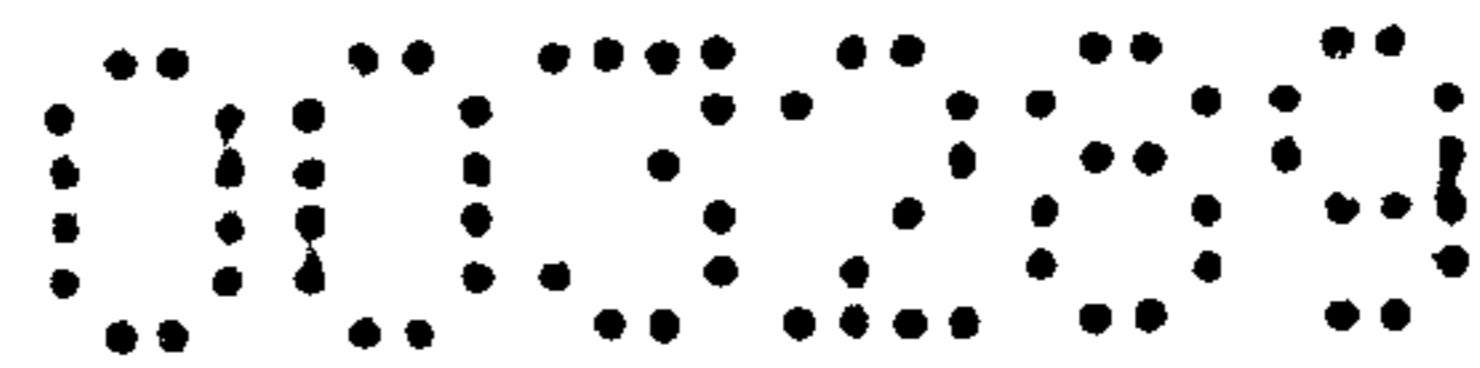
Und schließlich kann das zumindest eine als Reagens eingesetzte Metalloxid in bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung regeneriert, d. h. wieder zu MO reduziert werden, um es im Verfahren rezyklieren und erneut als Reagens einsetzen zu können, was die Kosten natürlich deutlich reduziert. Die Art der Regeneration ist dabei nicht speziell eingeschränkt, und es kann zu diesem Zweck jedes bekannte Reduktionsmittel eingesetzt werden, das in ausreichender Menge zur Verfügung steht.

BEISPIELE

Die vorliegende Erfindung wird nachstehend anhand von illustrativen Beispielen näher beschrieben, die jedoch nicht als Einschränkung der Erfindung anzusehen sind.

Beispiel 1

Frisch durch Reduktion von CoCO₃ erhaltenes CoO wurde in der Reaktionskammer eines Röntgenpulverdiffraktometers (PXRD) durch Strahlungswärme auf eine Temperatur von 250 °C erhitzt, woraufhin ein Strom von feuchtem CO₂ (1 l/min; Taupunkt: 25,2 °C) hindurchgeleitet wurde, der dadurch erzeugt wurde, dass das CO₂ durch eine 20 cm hohe Wassersäule in einem Befeuchter zur Reaktionskammer zugeführt wurde. Durch Reaktion des CoO mit dem CO₂ wurde das CO₂ zu CO reduziert, und gleichzeitig wurde CoO zu Co₃O₄ oxidiert. Durch In-situ-Analyse von Proben des Metalloxids mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (PXRD) wurde die Reaktion von CoO zu Co₃O₄ verfolgt, die innerhalb von 10 min abgeschlossen war.



Beispiel 2

Auf analoge Weise zu Beispiel 1 wurde frisch durch Reduktion von MnCO_3 erhaltenes MnO in der Reaktionskammer des PXRD mittels Strahlungswärme auf 350 °C erhitzt und mit feuchtem CO_2 (1 l/min; Taupunkt: $25,2\text{ °C}$) durchströmt, um CO_2 zu CO zu reduzieren und MnO zu Mn_3O_4 zu oxidieren. Mittels PXRD-Analyse wurde festgestellt, dass die Reaktion von MnO zu Mn_3O_4 innerhalb von 18 min abgeschlossen war.

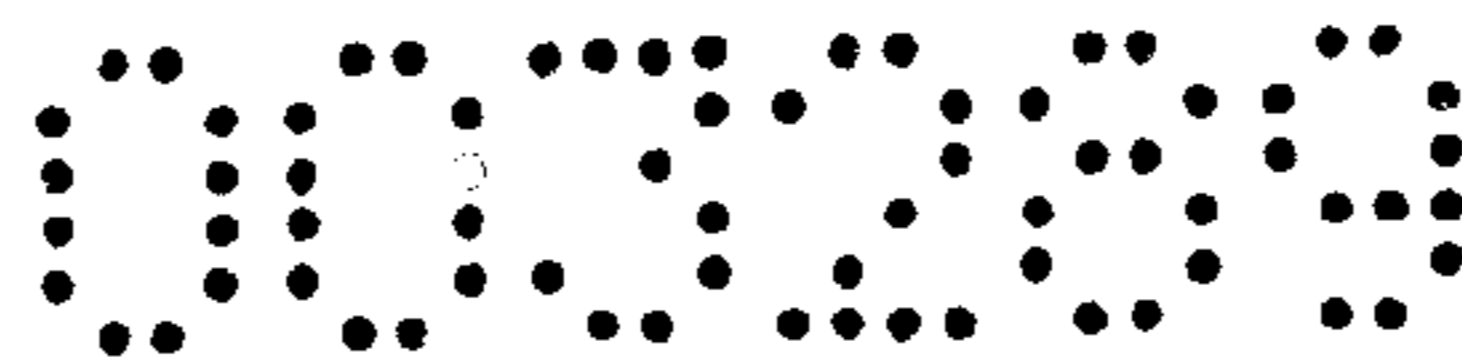
Beispiel 3

Auf analoge Weise zu Beispiel 1 wurde frisch vorbereitetes CoO bei Raumtemperatur (25 °C) mit dem befeuchteten CO_2 -Strom unter einen Druck von 55 bar gesetzt. Gemäß PXRD-Analyse war die Reaktion von CoO zu Co_3O_4 innerhalb von 30 min abgeschlossen, wobei eine stöchiometrische Menge an CO entstanden war.

Beispiel 4

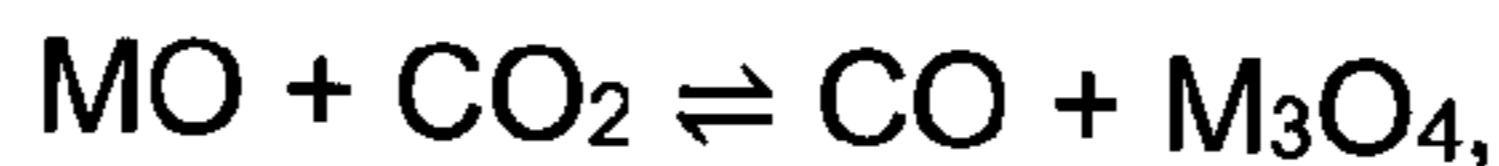
Auf analoge Weise zu Beispiel 3 wurde frisch vorbereitetes MnO bei Raumtemperatur (25 °C) dem befeuchteten CO_2 -Strom unter einen Druck von 55 bar gesetzt. Gemäß PXRD-Analyse war die Reaktion von MnO zu Mn_3O_4 innerhalb von 30 min abgeschlossen, wobei eine stöchiometrische Menge an CO entstanden war.

Weitere Beispiele für die vorliegende Erfindung und Vergleichsbeispiele sind Gegenstand derzeitiger Forschungen der Erfinder.



PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoffmonoxid mittels stöchiometrischer Reaktion von Kohlenstoffdioxid mit zumindest einem Metalloxid gemäß nachstehender Reaktionsgleichung:



worin M für zumindest ein aus Mn, Co, Fe, Ni und Cu ausgewähltes Übergangsmetall steht;

wobei die Reaktion bei einer erhöhten Temperatur und/oder erhöhtem CO₂-Gasdruck durchgeführt wird; und

wobei als das zumindest eine Metalloxid jeweils ein frisch aus einem Salz des zumindest einen Übergangsmetalls bereitetes Oxid eingesetzt wird.

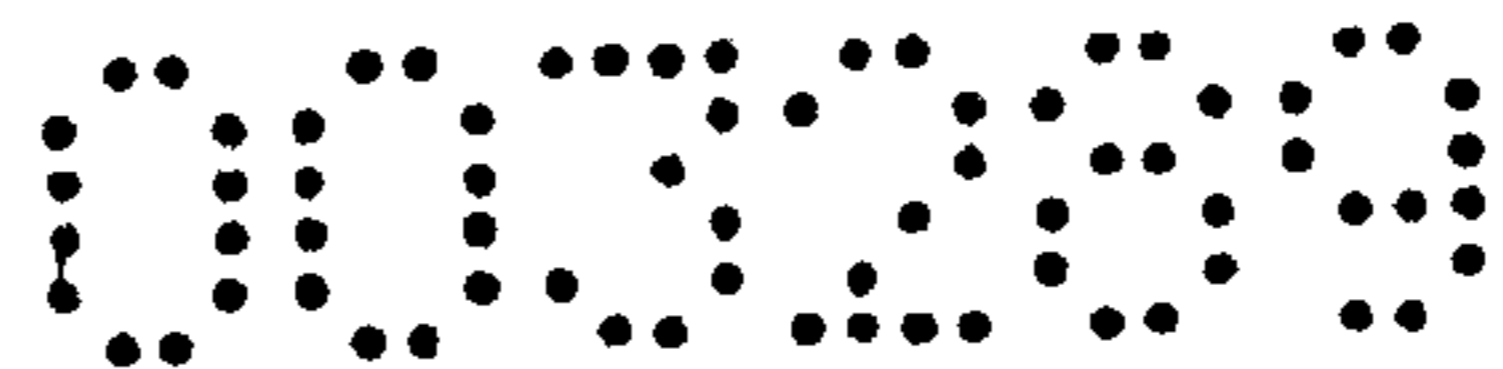
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion unter den folgenden Bedingungen durchgeführt wird:

- bei Raumtemperatur und einem Druck ≥ 50 bar;
- bei einer Temperatur ≥ 50 °C und einem Druck ≥ 28 bar;
- bei einer Temperatur ≥ 100 °C und einem Druck ≥ 10 bar;
- bei einer Temperatur ≥ 150 °C und einem Druck ≥ 2 bar; oder
- bei einer Temperatur ≥ 200 °C und Normaldruck.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass

- als Metalloxid CoO und/oder FeO eingesetzt werden/wird und die Reaktion bei einer Temperatur ≥ 200 °C bei Normaldruck oder darüber durchgeführt wird; oder
- als Metalloxid MnO, NiO und/oder CuO eingesetzt werden/wird und die Reaktion bei einer Temperatur ≥ 300 °C bei Normaldruck oder darüber durchgeführt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion bei einer Temperatur von ≈ 500 °C und einem Druck von ≈ 8 bar durchgeführt wird.



5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion in Gegenwart von Wasserdampf durchgeführt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion in Gegenwart von zumindest 0,1 Vol.-% Wasserdampf, bezogen auf die Menge an CO₂-Gas, durchgeführt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion in Gegenwart von 0,5 bis 3 Vol.-% Wasserdampf, bezogen auf die Menge an CO₂-Gas, durchgeführt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion in Gegenwart von 1 bis 2 Vol.-% Wasserdampf, bezogen auf die Menge an CO₂-Gas, durchgeführt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das zumindest eine Metalloxid regeneriert wird.

Wien, am 17. Juli 2019

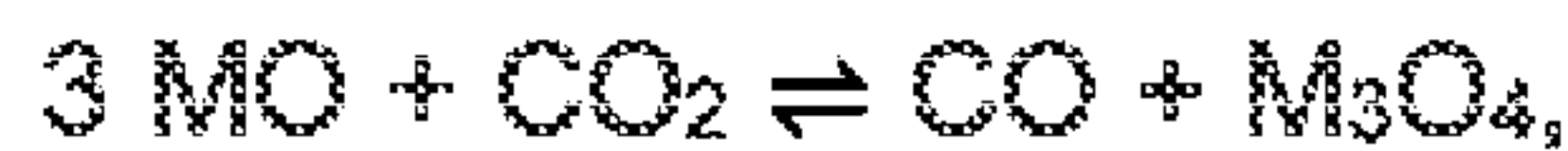
Technische Universität Wien
vertreten durch:

Häupl & Ellmeyer KG
Patentanwaltskanzlei

Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß IPC: C01B 32/40 (2017.01)		
Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß CPC: C01B 32/40 (2017.08)		
Recherchierter Prüfstoff (Klassifikation): C01B		
Konsultierte Online-Datenbank: EPODOC, WPI		
Dieser Recherchenbericht wurde zu den am 17.07.2019 eingereichten Ansprüchen 1-9 erstellt.		
Kategorie ^{*)}	Bezeichnung der Veröffentlichung: Ländercode, Veröffentlichungsnummer, Dokumentart (Anmelder), Veröffentlichungsdatum, Textstelle oder Figur soweit erforderlich	Betreffend Anspruch
X	US 2018118576 A1 (AHLBORG NADIA L [US], CHUEH WILLIAM C [US], JIN HYUNGYU [KR], MAJUMDAR ARUNAVA [US], ZHAI SHANG [US], ROJAS HERRERA JIMMY A [US]) 03. Mai 2018 (03.05.2018) Beschreibung, insbesondere Absatz [0043]-[0046], Fig. 1A und 1B	1-4, 9
X	JP H0568853 A (NISSAN MOTOR) 23. März 1993 (23.03.1993) (übersetzt von EPO) [online] [abgerufen am 2.3.2020], abgerufen von: EPOQUE: TXPMTJEA Beschreibung	1-3, 9
Datum der Beendigung der Recherche: 02.03.2020		Seite 1 von 1
		Prüfer(in): SLABY Susanna
^{*)} 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.		

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoffmonoxid mittels stöchiometrischer Reaktion von Kohlenstoffdioxid mit zumindest einem Metalloxid gemäß nachstehender Reaktionsgleichung:



worin M für zumindest ein aus Mn, Co, Fe, Ni und Cu ausgewähltes Übergangsmetall steht; wobei

- a) die Reaktion bei einer erhöhten Temperatur und/oder erhöhtem CO₂-Gasdruck durchgeführt wird;
- b) als das zumindest eine Metalloxid jeweils ein frisch aus einem Salz des zumindest einen Übergangsmetalls bereitetes Oxid eingesetzt wird; und
- c) die Reaktion in Gegenwart von Wasserdampf durchgeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion unter den folgenden Bedingungen durchgeführt wird:

- bei Raumtemperatur und einem Druck ≥ 50 bar;
- bei einer Temperatur ≥ 50 °C und einem Druck ≥ 28 bar;
- bei einer Temperatur ≥ 100 °C und einem Druck ≥ 10 bar;
- bei einer Temperatur ≥ 150 °C und einem Druck ≥ 2 bar; oder
- bei einer Temperatur ≥ 200 °C und Normaldruck.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass

- als Metalloxid CoO und/oder FeO eingesetzt werden/wird und die Reaktion bei einer Temperatur ≥ 200 °C bei Normaldruck oder darüber durchgeführt wird; oder
- als Metalloxid MnO, NiO und/oder CuO eingesetzt werden/wird und die Reaktion bei einer Temperatur ≥ 300 °C bei Normaldruck oder darüber durchgeführt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion bei einer Temperatur von ≈ 500 °C und einem Druck von ≈ 8 bar durchgeführt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion in Gegenwart von zumindest 0,1 Vol.-% Wasserdampf, bezogen auf die Menge an CO₂-Gas, durchgeführt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion in Gegenwart von 0,5 bis 3 Vol.-% Wasserdampf, bezogen auf die Menge an CO₂-Gas, durchgeführt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion in Gegenwart von 1 bis 2 Vol.-% Wasserdampf, bezogen auf die Menge an CO₂-Gas, durchgeführt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das zumindest eine Metalloxid regeneriert wird.

Wien, am 01. September 2020

Technische Universität Wien
vertreten durch:



Häupl & Eilmeyer KG
Patentanwaltskanzlei