

# **Heterogeneously Catalyzed Synthesis of Propylene Carbonate Using Carbon Dioxide**

A dissertation submitted to the  
Swiss Federal Institute of Technology (ETH), Zurich  
for the degree of Doctor of Technical Sciences

presented by

Michael Olaf Ramin

Dipl.-Chem.

born 17 September 1974

German citizen

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. A. Baiker, examiner

Prof. Dr. G. Consiglio, co-examiner

2006

## Summary

The avoidance of toxic and environmentally harmful substances in the chemical industry is requested, and in accordance with the so-called green chemistry. Carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ), undesired by-product of combustion of fossil fuels and contribution to the greenhouse effect, can be beneficially used as  $\text{C}_1$ -building block and non-polluting solvent in chemical processes and substitute hazardous reactants such as phosgene and carbon monoxide in chemical syntheses. A typical example is the synthesis of cyclic carbonates using  $\text{CO}_2$ . Propylene carbonate (PC) is a representative of these carbonates, and in this work its synthesis from propylene oxide (PO) and  $\text{CO}_2$  was targeted.

Due to its special physical properties,  $\text{CO}_2$  can be used as liquid or supercritical solvent and reactant, respectively, at rather low pressure and temperature. Separation of the excessive liquid  $\text{CO}_2$  from the product is possible just by decompression, no distillation is necessary. Hence only reactions without additional solvents, so-called solventless reactions, were investigated. However, the high chemical stability of  $\text{CO}_2$  requires catalytic processes, in which heterogeneous catalysis is preferred because of the easier catalyst separation.

As only homogeneous or quite complex heterogeneous catalysts for the synthesis of PC by  $\text{CO}_2$  insertion into PO have been reported until now, the emphasis was laid on the synthesis of simple transition metal complexes, which were immobilized onto an oxidic support. Spectroscopic techniques, including nuclear magnetic resonance (NMR), infrared spectroscopy (IR) combined with diffuse reflectance (DRIFTS), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray absorption (XAS), optical emission spectroscopy via inductively coupled plasma

(ICP-OES), elemental analysis (EA), thermal analysis (TA), and nitrogen physisorption at surfaces (BET) gave insight into the structure and allowed evaluating, whether the immobilization process was successful or not. Attenuated total reflectance Fourier spectroscopy (ATR-IR) and transmission IR spectroscopy combined with a view cell autoclave were used for phase behavior measurements.

First, different chromium salen complexes were tested concerning their catalytic performance in the CO<sub>2</sub> fixation. The most active catalysts were immobilized on a silica support via different grafting methods. These heterogeneized catalysts exhibited rates up to 300 mol (mol<sub>Cr</sub> h)<sup>-1</sup> at 98% selectivity in a solventless reaction. The coordinatively bound complex was not stable and a very strong deactivation occurred during reuse, whereas the corresponding covalently bound complexes hardly showed any leaching of the active compound—the chromium salen complex. No significant difference in stability was found for single and double covalently bound complexes, but the single bound catalyst was derived from a more active homogeneous complex. This stable catalyst achieved rates up to 200 mol (mol<sub>Cr</sub> h)<sup>-1</sup>.

Since homogeneous zinc pyridine bromide catalysts have been reported in literature to be well-performing in the synthesis of PC using CO<sub>2</sub>, such complexes were immobilized on silica. These heterogeneized catalysts achieved rates up to 330 mol (mol<sub>Zn</sub> h)<sup>-1</sup>. All intermediates of the synthesis were spectroscopically analyzed and catalytically tested, to uncover possible structural changes of the active complex during the synthesis process. Differences in the catalytic activity of these intermediates could be explained by structural characterization using XAS measurements. The catalytic activity of the immobilized zinc pyridine bromide complex decreased during reuse, but this deactivation could not be traced to leaching of the zinc. In further experiments, zinc pyridine acetate complexes exhibited only a low catalytic activity.

*In situ* XAS measurements using a specially designed batch reactor cell confirmed the successful and stable immobilization of the zinc even under reaction

conditions, and homogeneous catalysis by dissolved zinc species could be ruled out. However, XAS measurements uncovered bromine in the fluid reaction mixture and simultaneously the absorption at the bromine K-edge of the solid catalyst decreased. ICP-OES measurements confirmed the results of the *in situ* XAS studies. It was possible to maintain the catalytic activity by addition of bromide as co-catalyst. Such measurements are challenging because the construction of a spectroscopic batch reactor cell, which exhibits only a low absorption of X-rays, is rather sophisticated. The primarily used *in situ* XAS batch reactor cell allowed measurements at the zinc K-edge (9.659 keV), and a modified second batch cell could even provide information about the structure activity relationship of homogeneous nickel catalysts (nickel K-edge, 8.333 keV). This is also interesting to give possible insight into the reaction behavior of the above-mentioned chromium salen complexes (chromium K-edge, 5.989 keV).

Already during initializing parameter studies an unexpected pressure dependence was observed during the synthesis of PC using CO<sub>2</sub>, which has also been reported in literature. To explain this observation, phase behavior studies based on video monitoring, transmission and ATR-IR measurements were performed in a view cell autoclave. In the process, three different regions of characteristic phase behavior were found that influenced strongly the reaction rate: At a low overall density a biphasic region with small liquid phase was observed. The catalytic activity of this system was poor. A decreasing CO<sub>2</sub> content at the same density resulted in an expanded liquid phase, which was beneficial for the catalytic activity. However, at too low content of CO<sub>2</sub> the rate decreased again, which could be possibly traced to a disadvantageous influence of the resulting solvent polarity or the chemical equilibrium. In contrast to several other reactions using supercritical CO<sub>2</sub>, higher pressure during reaction with a resulting single-phase system was not beneficial for the yield of PC. *In situ* ATR-IR measurements of the catalyst surface revealed drastic changes in the phase behavior in the first minutes and gave important insight into the solid/fluid interface under reaction conditions.

The findings concerning the stability of zinc on silica surfaces and the possibility to use bromide as co-catalyst, resulted in a simplified catalyst synthesis. Different zinc-containing mixed oxides were tested in the solventless synthesis of PC in the presence of ammonium bromide as co-catalyst. The catalysts were prepared by the sol-gel method and by flame spray pyrolysis. A significant improvement of the flame made catalysts could be achieved by application of a colloid of pre-formed silica particles instead of using tetraethoxysilane as precursor. Yields >99% at principally 100% selectivity were obtained with 200 mg catalyst and 140 mmol PO at 120 °C in six hours—this is corresponding to a rate >750 mol (mol<sub>Zn</sub> h)<sup>-1</sup>. Not only the test reactions, but also scanning electron microscope (STEM) and XAS measurements evidenced, that not single site zinc but rather zinc-clusters play an important role in the catalytic activity of the system.

# Zusammenfassung

Eine Abkehr von giftigen und umweltschädigenden Substanzen in der chemischen Industrie liegt im Sinn einer vom Verbraucher gewünschten sogenannten grünen Chemie. Ausgerechnet Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) – sonst unerwünschtes Nebenprodukt und potentiell Treibhausgas – kann als Kohlenstoffbaustein und auch als umweltneutrales Lösungsmittel bei der Chemikalienproduktion andere bedenkliche Stoffe wie Phosgen und Kohlenmonoxid ersetzen. Ein Beispiel ist die Herstellung zyklischer organischer Carbonate. Ein Vertreter dieser Stoffklasse ist Propylencarbonat (PC), dessen Darstellung aus Propylenoxid (PO) und  $\text{CO}_2$  im Rahmen dieser Arbeit genauer betrachtet wurde.

Aufgrund seiner besonderen physikalischen Eigenschaften kann  $\text{CO}_2$  bereits bei niedrigen Drücken als flüssiges oder gegebenenfalls überkritisches Lösungsmittel bzw. Edukt verwendet werden. Eine Abtrennung des überschüssigen flüssigen  $\text{CO}_2$  vom Produkt ist allein durch Dekompression möglich, eine destillative Abtrennung ist nicht notwendig. Daher wurden ausschließlich Reaktionen ohne zusätzliche Lösungsmittel betrachtet. Die hohe chemische Stabilität des  $\text{CO}_2$  hingegen erfordert katalytische Prozesse, wobei technisch wegen der einfacheren Katalysatorrückgewinnung heterogen katalysierte Reaktionen den homogenen vorzuziehen sind.

Da bis jetzt nur homogene oder sehr aufwendig zu synthetisierende heterogene Katalysatoren für die  $\text{CO}_2$ -Fixierung an PO zu PC zur Verfügung standen, lag der Schwerpunkt dieser Arbeit auf der Darstellung einfach zu erhaltender, auf festem Träger verankerter Übergangsmetallkomplexe. Spektroskopische

Untersuchungen mit Kernresonanzspektroskopie (NMR), Infrarotspektroskopie (IR) mittels diffuser Reflexion (DRIFTS), röntgenangeregter Photoelektronenspektroskopie (XPS), Röntgenabsorption (XAS), optischer Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES), Mikroelementanalyse (EA), Thermoanalyse (TA) und Stickstoffphysisorption an Oberflächen (BET) erlauben eine umfassende Charakterisierung der Katalysatoren und Evaluation des Immobilisierungsprozesses, während IR-Messungen mittels abgeschwächter Totalreflexion (ATR-IR) und Transmissions-IR-Messungen durch einen Sichtfensterautoklaven halfen, das Phasenverhalten dieser Reaktion zu verstehen.

Zuerst wurden verschiedene Chrom-Salen-Komplexe auf ihre katalytische Aktivität bei der CO<sub>2</sub>-Fixierung untersucht. Die aktivsten homogenen Katalysatoren wurden auf unterschiedliche Weise auf festen Trägern verankert. Diese heterogenisierten Katalysatoren erzielten Umsatzraten von 300 mol (mol<sub>Cr</sub> h)<sup>-1</sup> und Selektivitäten von 98%. Außer CO<sub>2</sub> wurde kein weiteres Lösungsmittel eingesetzt. Es zeigte sich, dass eine Verankerung des Chrom-Salen-Komplexes über eine rein koordinative Bindung nicht hinreichend stabil ist. Bei den herrschenden Reaktionsbedingungen trat eine starke Desaktivierung auf, als dieser Katalysator wiederverwendet wurde. Die beiden kovalent gebundenen Komplexe hingegen zeigten fast keinen Verlust an der aktiven Komponente – dem Chrom-Salen-Komplex. Ein signifikanter Unterschied zwischen einfach und zweifach kovalent gebundenen Komplexen hinsichtlich der Stabilität wurde nicht gefunden, allerdings konnte der einfach gebundene Komplex aus einem aktiveren homogenen Katalysator gewonnen werden. Mit diesem stabilen Katalysator wurden Umsatzraten von 200 mol (mol<sub>Cr</sub> h)<sup>-1</sup> erzielt.

Homogene Zink-Pyridin-Bromid-Komplexe wurden auf Silica immobilisiert, da sie in der Literatur als aktive Katalysatoren für die Synthese von PC aus CO<sub>2</sub> beschrieben sind. Der immobilisierte Komplex erzielte Umsatzraten von 330 mol (mol<sub>Zn</sub> h)<sup>-1</sup>. Dabei wurden alle Synthesewschritte spek-

troskopisch und katalytisch analysiert, um eventuelle Veränderungen am aktiven Komplex untersuchen zu können. Unterschiede in der katalytischen Aktivität dieser Zwischenstufen konnten anhand von strukturellen Untersuchungen mit XAS erklärt werden. Bei erneutem Einsatz zeigte der immobilisierte Zink-Pyridin-Bromid-Komplex eine Desaktivierung, die jedoch nicht auf einen Zinkverlust zurückgeführt werden konnte. In weiteren Versuchen wiesen Zink-Pyridin-Acetat-Komplexe nur eine geringe Aktivität auf.

*In-situ* XAS-Messungen in einer eigens für diesen Zweck hergestellten spektroskopischen Reaktormesszelle bestätigten, dass das Zink auch unter Reaktionsbedingungen genügend immobilisiert war. Es fand keine homogene Katalyse durch lösliche Zinkspezies statt, die sich im Laufe der Reaktion gebildet hätten. Allerdings zeigten die XAS-Messungen Brom in Lösung, zudem verringerte sich die Absorption an der Brom-K-Kante im festen Katalysator während der Reaktion. ICP-OES-Messungen konnten den Abgang des Bromids aus dem katalytisch aktiven Komplex bestätigen. Weiter zeigte sich, dass die Aktivität des immobilisierten Zink-Pyridin-Komplexes durch die Zugabe eines Bromids als Co-Katalysator aufrecht erhalten werden konnte. Die Schwierigkeit solcher Messungen besteht darin, eine geeignete Reaktormesszelle zu konstruieren, die eine so geringe Absorption an Röntgenlicht erlaubt, dass solche Messungen durchzuführen sind. Ermöglichte die hier eingesetzte Reaktormesszelle Untersuchungen an der Zink-K-Kante (9.659 keV), so konnten mit einer zweiten verbesserten Version der *in-situ* Messzelle sogar Struktur und Aktivität homogener Nickelkatalysatoren (Nickel-K-Kante, 8.333 keV) miteinander in Beziehung gesetzt werden. Dies ist hinsichtlich eines möglichen Einblicks in das Reaktionsverhalten der zuvor untersuchten Chrom-Salen-Komplexe (Chrom-K-Kante, 5.989 keV) interessant.

Schon früh zeigte sich im Rahmen dieser Arbeit bei vorbereitenden Parameterstudien ein unerwartetes Verhalten der Druckabhängigkeit während der Synthese von PC aus CO<sub>2</sub>, die auch in der Literatur Erwähnung findet. Zur



Aufklärung dieser Beobachtung waren Phasenverhaltensstudien in einem Sichtfensterautoklaven mit Transmissions- und ATR-IR-Spektroskopie notwendig. Dabei zeigten sich drei charakteristische Bereiche verschiedener Phasen: Bei niedrigen mittleren Dichten war das Reaktionsgemisch zweiphasig zusammengesetzt und ein höherer CO<sub>2</sub>-Gehalt führte zu einem kleineren Flüssigphasenanteil und niedrigeren Umsätzen. Verringerte man den Anteil an CO<sub>2</sub> bei gleichbleibender mittlerer Dichte, so vervielfachte sich das Volumen der flüssigen Phase. In dieser CO<sub>2</sub>-gestreckten Flüssigkeit („expanded liquid“) wurden höhere Umsatzraten erzielt als bei den Reaktionen mit hohem CO<sub>2</sub>-Gehalt. Allerdings war wiederum ein zu geringer CO<sub>2</sub>-Anteil nachteilig für die Reaktion. Die Lösungsmittelpolarität und die Lage des chemischen Gleichgewichts könnten hierfür eine Ursache sein. Im Gegensatz zu vielen anderen Reaktionen in überkritischen Fluiden wirkte sich jedoch ein hoher Druck während der Reaktion und ein daraus resultierendes Einphasensystem ungünstig auf die Ausbeute an PC aus. *In-situ* ATR-IR-Messungen der Katalysatoroberfläche deckten drastische Änderungen des Phasenverhaltens innerhalb der ersten Reaktionsminuten auf und gaben einen wichtigen Einblick in die Fest-Flüssig-Grenzschicht unter Reaktionsbedingungen.

Die Erkenntnisse bezüglich der Stabilität von Zink auf Silicaoberflächen und der Möglichkeit, Bromid als Co-Katalysator einsetzen zu können, wurden abschließend im Hinblick auf eine vereinfachte Katalysatorsynthese genutzt, indem verschiedene Zink-Mischoxide hergestellt und diese in Gegenwart von Ammoniumbromid auf ihre katalytische Aktivität getestet wurden. Diese wurden sowohl nasschemisch als auch mittels Flammenpyrolyse dargestellt. Die Verwendung eines Kolloids aus Silicapartikel als Ausgangsstoff der Katalysatorsynthese anstelle einer Tetraethoxysilanlösung führte zu einer signifikanten Verbesserung der Katalysatoraktivität. Ausbeuten von >99% bei nahezu 100% Selektivität wurden mit 200 mg Katalysator und 140 mmol PO bereits bei 120 °C in sechs Stunden erzielt – dies entspricht einer Umsatzrate >750 mol (mol<sub>Zn</sub> h)<sup>-1</sup>. Nicht nur die Testreaktionen, sondern auch Messungen mit

Rasterelektronenmikroskop (STEM) und XAS bekräftigten, dass nicht einzelne Zinkatome, sondern Zinkcluster wichtig für die Katalysatoraktivität sind.