

Valerie Eta

Catalytic synthesis of dimethyl carbonate from carbon dioxide and methanol

Friday, 16.9, 12.15-, Aud. Ringbom, Axelia, Biskopsgatan 8

Opponent: Prof. Danielle Ballivet, Université de Bourgogne

Custos : Prof. J.P. Mikkola

An outstanding example of carbon recycling is the utilisation of carbon dioxide for the synthesis of chemicals, contributing to the development of green synthetic methodologies and control of carbon dioxide emissions. The catalytic synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide over catalysts based on zirconia was studied in a batch reactor. Kinetic experiments were carried out by using heterogeneous catalysts to determine the yield and selectivity to dimethyl carbonate at different reaction conditions. The thermodynamic boundaries of the reaction were estimated at different temperatures and pressures.

Butylene oxide was used as a chemical water scavenger, reacting with the water formed in the reaction. As a result, the reaction equilibrium was shifted towards higher yields of dimethyl carbonate. The results showed that the limitations imposed by thermodynamics could be surmounted by using chemical water scavengers to bind the water produced during the reaction and consequently resulting in the transformation of butylene oxide to butylene glycol.

Several heterogeneous catalysts were synthesised, and their surface and bulk properties investigated using different characterisation techniques. The results showed that the catalysts with weak and moderate basic sites were effective for the synthesis of dimethyl carbonate resulting in high yield and selectivity.

In addition, a novel ionic liquid was also tested as a dehydrating additive. The results illustrated that the alkoxide ionic liquids can be used upon synthesis of dimethyl carbonate below their decomposition temperatures. High selectivities of dimethyl carbonate were achieved using these additives.

Moreover, the reaction kinetics upon the use of butylene oxide as a chemical trap for water was studied to obtain insights into the detailed reaction mechanism using mixed oxides of zirconium and magnesium. The results revealed that methanol is initially activated upon adsorption on the active basic sites of the catalyst, and the nucleophilic addition of these adsorbed species to carbon dioxide results in monomethyl carbonate formation. The homogeneous reaction of butylene oxide in the liquid phase yields methoxybutanol, which reacts with the adsorbed monomethylcarbonate to form dimethyl carbonate and butylene glycol. This sequence of steps was confirmed by quantitative reaction modelling and comparison of the results with experimental data.

Valerie Eta

Katalytisk syntes av dimetylkarbonat ur koldioxid och metanol

Ett utmärkt exempel på hur kol kan återcirkuleras via kemiska reaktioner är användningen av koldioxid för syntes av organiska kemikalier, varvid man samtidigt bidrar till utvecklingen av gröna syntetiska metoder och kontroll av koldioxidutsläpp. I detta arbete studerades katalytisk syntes av dimetylkarbonat utgående metanol och koldioxid på zirkoniumoxid-baserade katalysatormaterial i en satsreaktor. Reaktionskinetiska studier utfördes med ett antal heterogena katalysatorer för att hitta ett optimalt utbyte och en optimal selektivitet för dimetylkarbonat vid olika reaktionsförhållanden. Reaktionens termodynamik evaluerades vid olika temperaturer och tryck.

Butylenoxid användes för att kemiskt fånga den bildade biprodukten, vattnet, som reagerade med butylenoxid till butylenglykol. Avsikten var att förskjuta reaktionsjämvikten mot bildningen av dimetylkarbonat. Resultaten visade att de begränsningar, som termodynamiken gav upphov till, kunde övervinnas med hjälp av en kemisk vattenfälla, varvid det bildade vattnet omvandlades till butylenglykol.

Ett antal heterogena katalysatorer syntetiseras och deras yt- och bulkegenskaper studeras med flera karakteriseringsmetoder. Resultaten tyder på att katalysatorer med svaga och medelstarka alkaliska aktiva säten är effektiva för syntes av dimetylkarbonat, varvid ett högt utbyte och en hög selektivitet kan uppnås.

Nya alkaliska joniska vätskor syntetiserades och deras prestanda som vattenfångare evaluerades. Resultaten visade att dessa alkoxyd-baserade joniska vätskor kunde användas vid syntesen av dimetylkarbonat, så att reaktionstemperaturen understeg deras sönderfallstemperaturer. En hög selektivitet (90 %) på dimetylkarbonat uppnåddes vid användning av dessa ämnen.

En reaktionskinetisk analys utfördes för data som uppsamlats i närvaro av en vattenfälla för att uppnå en fördjupad förståelse av reaktionsmekanismerna vid användning av blandade oxider av zirkonium och magnesium. Resultaten visade att metanol uppenbarligen aktiveras i början av reaktionen genom adsorption på aktiva alkaliska säten på katalysatorn, varefter dessa adsorberade komponenter reagerar via en nukleofil addition med koldioxid, vilket resulterar i bildningen av monometylkarbonat. Den homogena reaktionen av butylenoxid i vätskefas ger metoxybutanol, som reagerar vidare med adsorberad monometylkarbonat, varvid dimetylkarbonat och butylenglykol bildas. Detta konsekutiva förlopp bekräftades med hjälp av kvantitativ kinetisk modellering och genom att jämföra resultaten med experimentella data.