

# «GRÜNE CHEMIE»

JAN-DIERK GRUNWALDT, MATTEO CARAVATI, MICHAEL RAMIN UND ALFONS BAIKER

**Alle reden von Kohlendioxid – die grüne Chemie zeigt Wege, wie das Treibhausgas umweltfreundlich genutzt werden kann. Kohlendioxid kann in chemischen Synthesen verschiedenartig eingesetzt werden: als alternatives Lösungsmittel oder als Kohlenstoffbaustein.**

Mit veränderten oder neu entwickelten Verfahren chemische Produkte umweltschonender herzustellen sind Bestrebungen, die unter dem Begriff «grüne Chemie» zusammengefasst werden. Die Entwicklung katalytischer Verfahren zielt bereits seit Jahrzehnten in diese Richtung, da ein Katalysator generell eingesetzt wird, um die Reaktionstemperatur herabzusetzen oder die Selektivität zu steigern. Weniger betrachtet wurden Bereiche wie Reaktionsmedien oder Synthesebausteine. Hier bietet die Verwendung von Kohlendioxid attraktive Ansatzpunkte: Als «grünes» Lösungsmittel eröffnet es die Möglichkeit, organische Lösungsmittel zu ersetzen. Als Synthesebaustein kann CO<sub>2</sub> anstatt der stark toxischen C<sub>1</sub>-Bausteine Kohlenmonoxid und Phosgen benutzt werden.

## Alternatives Lösungsmittel

Chemische Reaktionen können in der Gas- oder Flüssigphase durchgeführt werden. In Flüssigphasen-Reaktionen benutzt man oft ein geeignetes Lösungsmittel, um die Reaktanten miteinander in Kontakt zu bringen oder für den nötigen Stoff- und Wärmetransport zu sorgen. Auch die Reaktion selbst kann durch die Stabilisierung von Übergangszuständen beschleunigt werden. Bei industriellen Prozessen ist die Abtrennung des Lösungsmittels oft jedoch ein teuer und aufwändiger Schritt, und nur ein kleiner Teil der Feinchemikalien lässt sich in der Gasphase produzieren.

Neue Möglichkeiten eröffnen sich hier mit «überkritischen» Lösungsmitteln<sup>1,2</sup>. Gase wie Kohlendioxid oder Ethan lassen sich durch Druckerhöhung in Flüssigkeiten und bei niedriger Temperatur sogar in Festkörper überführen. Oberhalb einer bestimmten Temperatur, der kritischen Temperatur, findet man diese Phasenübergänge nicht mehr. Die Phase oberhalb der kritischen

Temperatur lässt sich weder einem Gas noch einer Flüssigkeit zuordnen und wird als *überkritisches Fluid* bezeichnet. Nahe des kritischen Punkts besitzt das überkritische Fluid sowohl Flüssigkeits- als auch Gaseigenschaften. Kleine Druckänderungen bewirken grosse Variationen der Dichte und damit von Eigenschaften wie Diffusion oder Lösungsvermögen. Bei CO<sub>2</sub> sind die kritische Temperatur und der kritische Druck recht niedrig: 31 °C und 73,75 bar – technisch also relativ leicht realisierbar. Eine Anwendung dieser Fluide in chemischen Reaktionen liegt also nahe! CO<sub>2</sub> als Reaktionsmedium ist aus verschiedenen Gründen interessant: Es ist gross-technisch verfügbar, nicht toxisch und als Lösungsmittel in Oxidations- und vielen Hydrierungsreaktionen chemisch inert. Während Reaktionen mit polaren Reaktanden oft gut in Wasser durchgeführt werden können, ist CO<sub>2</sub> insbesondere interessant für unpolare Reaktanden; es könnte somit weniger umweltverträgliche organische Lösungsmittel ersetzen.

## Selektive Oxidation von Alkoholen

Wir haben in den letzten Jahren «überkritisches» Kohlendioxid als Lösungsmittel vor allem in zwei Bereichen angewandt: der selektiven Hydrierung und Oxidationsreaktionen. In beiden Bereichen haben wir deutlich höhere Ausbeuten als in konventionellen Lösungsmitteln erhalten<sup>2</sup>. Bei der Oxidation von Benzylalkohol zu Benzaldehyd (Abb. 2) wurde beispielsweise eine etwa 20-mal höhere Reaktionsgeschwindigkeit gemessen als in Toluol, einem konventionellen Lösungsmittel. Dies lässt sich zum einen auf den deutlich höheren Diffusionskoeffizienten vom Edukt Benzylalkohol und Produkt Benzaldehyd in überkritischem Kohlendioxid zurückführen. Zum anderen liegen Sauerstoff und Alkohol in ein und derselben Phase vor. Bei Flüssigphasenreaktionen muss der Sauerstoff hingegen zunächst in der Flüssigphase gelöst werden, um zum Katalysator zu gelangen, was zu einer deutlichen Herabsetzung der

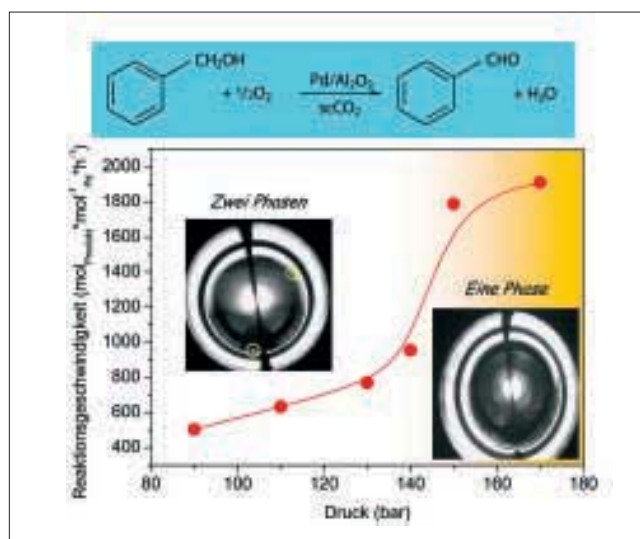


Abb. 1: Oxidation von Benzylalkohol in «überkritischem» Kohlendioxid mit molekularem Sauerstoff. Die Reaktionsgeschwindigkeit wächst deutlich beim Übergang vom Zweiphasensystem zu einem Einphasensystem (die Reaktionsgeschwindigkeit ist bezogen auf die Anzahl der Palladium-Oberflächenatome im Katalysator).

globalen Reaktionsgeschwindigkeit führt. Die Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit für die Benzylalkoholoxidation in Abbildung 1 zeigt, dass das Phasenverhalten tatsächlich eine grosse Rolle spielt. Zwischen 140 und 150 bar wird ein markanter Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet. Parallel dazu wurde das Phasenverhalten mittels einer Sichtfensterzelle kombiniert mit Infrarot-Spektroskopie untersucht. In Abbildung 1 ist das Gemisch einmal unterhalb und einmal oberhalb von 150 bar gezeigt. Während bei 140 bar noch Tröpfchen von Alkohol an der Wand zu beobachten sind, sind diese oberhalb 150 bar verschwunden. Auch parallel aufgenommene infrarotspektroskopische Messungen zeigen, dass oberhalb von 150 bar nur eine Phase vorliegt – letztendlich der Grund für die höhere beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit.

Somit kann durch Verwendung von «überkritischem» Kohlendioxid als Lösungsmittel die globale Reaktionsgeschwindigkeit erhöht werden. Weiterhin kann der Prozess durch die hohe Dichte des Reaktionsmediums, die gute Mischbarkeit mit Sauerstoff und nicht zuletzt durch die hohe Reaktionsgeschwindigkeit intensiviert werden. Dies wird durch Abbildung 2 veranschaulicht. In dem Reaktor, der nicht viel grösser als ein Kugelschreiber ist, lassen sich zum Beispiel pro Tag etwa 100 g Benzaldehyd produzieren. Die dafür verwendete kontinuierliche Prozessführung ist schematisch auf der rechten Seite der Abbildung gezeigt. Sie lässt sich ohne Schwierigkeiten für höhere Produktionsleistungen anpassen, die Produktabtrennung ist leicht möglich, und das Kohlendioxid kann gut recycelt werden. In den letzten Jahren sind eine Vielzahl von Reaktionen in «überkritischem»  $\text{CO}_2$  beschrieben worden. Oft handelt es sich jedoch um die Durchführung von Reaktionen in einer dichteren,  $\text{CO}_2$ -reichen, flüssigähnlichen Phase mit einer überstehenden, weniger dichten gasähnlichen Phase. Das Phasendiagramm wird beim Hinzufügen eines oder mehrerer Reaktanden deutlich verändert, und unsere Studien zeigen, dass ein rationales Design der Reaktionen mit Hilfe von Spektroskopie und Studien zum Phasenverhalten das Potenzial von überkritischen Fluiden weiter ausschöpfen kann<sup>2,3</sup>. Der eigentliche Vorteil von «überkritischen» Fluiden ist jedoch, aufgrund der gasähnlichen Eigenschaften und des dennoch relativ guten Lösungsvermögens, flüssige Reaktanden in dieselbe Phase wie gasförmige Reaktanden (z. B. Wasserstoff und Sauerstoff) zu bringen.

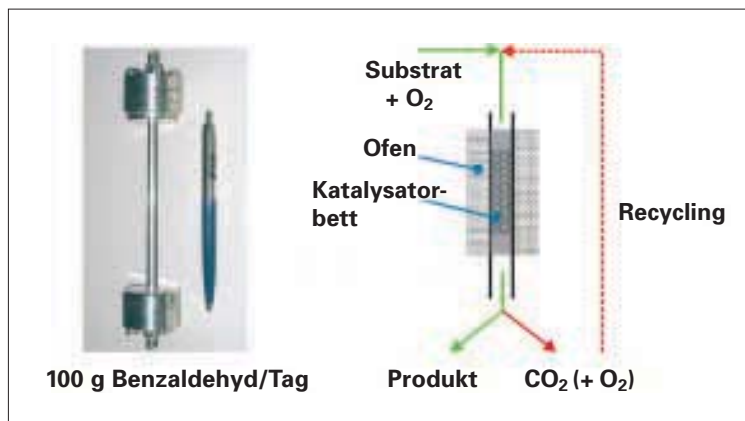


Abb. 2: Die Verwendung eines kontinuierlichen Reaktors führt zu einem effektiven Prozess – bereits mit einem Reaktor (links) so gross wie ein Kugelschreiber können 100 g Benzaldehyd/Tag hergestellt werden. Rechts ist das Prinzip der kontinuierlichen Oxidation von Benzylalkohol und verwandten Substraten gezeigt – das Lösungsmittel ( $\text{CO}_2$ ) kann leicht abgetrennt und wieder in den Prozess eingespiessen werden.

### Synthesebaustein

Eine andere attraktive Anwendung im Sinne einer «grünen Chemie» ist die Verwendung von Kohlendioxid als  $\text{C}_1$ -Baustein. Industriell werden derzeit vor allem das toxische Phosgen und auch Kohlenmonoxid eingesetzt. Ein Schwerpunkt der Forschung der Gruppe Baiker besteht in der Entwicklung geeigneter Katalysatoren, die das reaktionsträge Kohlendioxid aktivieren. Abbildung 3 gibt eine Übersicht über Reaktionen, die attraktiv erscheinen. Ausgehend von Kohlendioxid und Wasserstoff und dem entsprechenden Amin (Abb. 3, grün eingefärbt) gelang die Herstellung einer Reihe von technisch wichtigen Verbindungen wie Dimethylformamid und Diethylformamid, Formylmorpholin, N-Formyl-methoxy-propylamin. Die Synthese konnte wiederum in «überkritischem» Kohlendioxid durchgeführt werden – prinzipiell einem lösungsmittelfreien Prozess, da der Reaktand zugleich als Lösungsmittel dient. Kürzlich konnten wir dieses Synthesekonzept auf die Herstellung von zyklischen organischen Carbonaten ausdehnen (Abb. 3, gelb eingefärbt). Organische Carbonate und Polycarbonate werden als Lösungsmittel, Basischemikalien sowie als Werkstoffe verwendet. Abbildung 3 zeigt die Herstellung von zyklischem Propylencarbonat aus dem entsprechenden Epoxid und Kohlendioxid. Zwei verschiedene Katalysatorklassen konnten hierbei zur Kohlendioxid-Aktivierung genutzt werden: Zum einen wurden Zink-Pyridin-basierte Katalysatoren gefunden, zum anderen wurden die in Abbildung 3 gezeigten Chrom-Salen-basierten Katalysatoren entwickelt. Im ersten Schritt wurden geeignete homogene Katalysatoren synthetisiert (Abb. 3, Verbindung 1). Der aktivste Vertreter wurde daraufhin heterogenisiert, das heisst auf einer Silica-Matrix fixiert

(Abb. 3, Verbindung 2). Dies erlaubt es, den Katalysator leicht vom Produkt abzutrennen und dann wieder neu einzusetzen. Auf diese Weise wurden Umsetzungsfrequenzen von bis zu  $600 \text{ h}^{-1}$  und Umsetzungszahlen von etwa 2000 erzielt, das heisst, etwa 2000 Substratmoleküle konnten pro Katalysatormolekül umgesetzt werden. Im nächsten Schritt kann nun zum ersten Mal ein kontinuierlicher Prozess entwickelt werden, wie es in Abbildung 2 für die Alkoholoxidation in überkritischem Kohlendioxid gezeigt wurde.

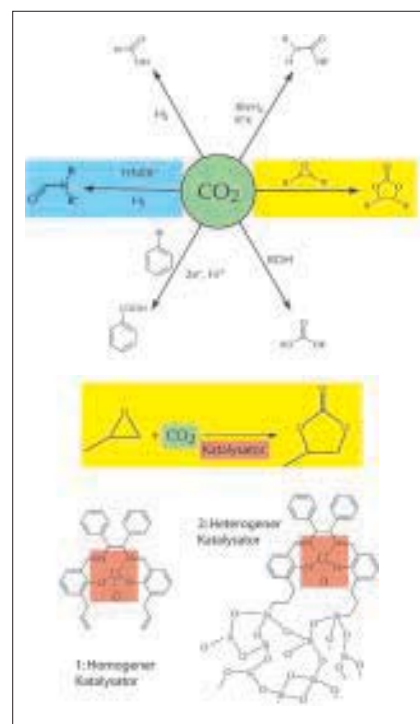


Abbildung 3: Kohlendioxid kann in einer Reihe von Synthesen als  $\text{C}_1$ -Baustein verwendet werden (obiges Schema) – z. B. der Synthese von Formamiden (blau) und organischen Carbonaten (gelb); zur Aktivierung von Kohlendioxid werden geeignete Katalysatoren benötigt. Solche Katalysatoren sind im unteren Teil der Abbildung für die Propylencarbonat-Synthese gezeigt – zunächst wurde ein homogener Katalysator (1) entwickelt, der danach heterogenisiert (immobilisiert) wurde (2).

#### Referenzen

- <sup>1</sup>A. Baiker, **Supercritical Fluids in Heterogeneous Catalysis**, *Chem. Rev.*, **99**, 453 (1999).
- <sup>2</sup>J.-D. Grunwaldt, R. Wandeler, A. Baiker, **Supercritical Fluids in Catalysis: Opportunities of in situ Spectroscopic Studies and Monitoring Phase Behaviour**, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **45**, 1 (2003).
- <sup>3</sup>J.-D. Grunwaldt, M. Caravati, M. Ramin, A. Baiker, **Probing Active Sites During Palladium-Catalyzed Alcohol Oxidation in «Supercritical» Carbon Dioxide**, *Catal. Lett.*, **90**, 221 (2003).

#### Forschungsinformationen

Die Gruppe Baiker am Institut für Chemie- und Bioingenieurwissenschaften befasst sich mit Katalyse, In-situ-Spektroskopie und chemischer Reaktionstechnik. Diese drei Bereiche sind wichtige Elemente für die Entwicklung von chemischen Prozessen, welche sich durch effizienten Gebrauch von Energie und Rohstoffen sowie minimale Schadstoffemission auszeichnen. Detaillierte Informationen unter: [www.baiker.ethz.ch](http://www.baiker.ethz.ch).

#### Danksagung

Die Autoren danken dem Bundesamt für Energie für die finanzielle Unterstützung der beschriebenen Projekte.

#### Jan-Dierk Grunwaldt

Oberassistent am Institut für Chemie- und Bioingenieurwissenschaften der ETH Zürich

#### Matteo Caravati

Doktorand am Institut für Chemie- und Bioingenieurwissenschaften der ETH Zürich

#### Michael Ramin

Doktorand am Institut für Chemie- und Bioingenieurwissenschaften der ETH Zürich

#### Alfons Baiker

Professor am Institut für Chemie- und Bioingenieurwissenschaften der ETH Zürich

