

Katalytische Flüssigphasenumwandlung oxygenierter Kohlenwasserstoffe aus Biomasse zu Treibstoffen und Rohstoffen für die Chemiewirtschaft

Juben N. Chheda, George W. Huber und James A. Dumesic*

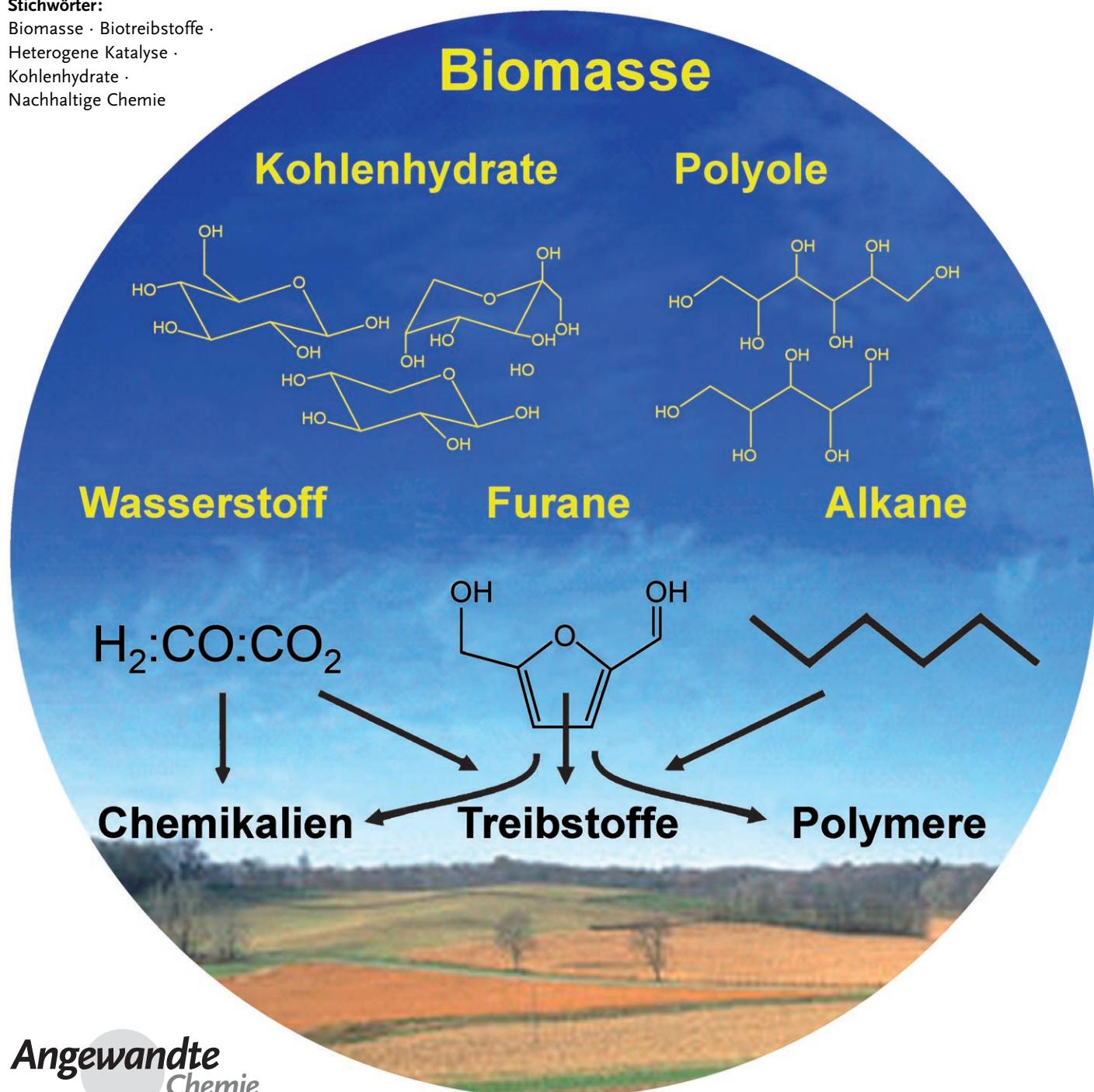
Stichwörter:

Biomasse · Biotreibstoffe ·

Heterogene Katalyse ·

Kohlenhydrate ·

Nachhaltige Chemie



Für die moderne Industriegesellschaft hat Biomasse ein enormes Potenzial als nachhaltiger Energieträger und Quelle organischen Kohlenstoffs. Ziel dieses Aufsatzes ist es, eine Übersicht über katalytische Reaktionen in der flüssigen Phase zu geben, in denen Sauerstoffhaltige Rohstoffe aus Biomasse (vor allem Zucker und Zuckeralkohole) in wertvollere Chemikalien und Treibstoffe umgewandelt werden, wobei ein besonderer Schwerpunkt auf solchen katalytischen Transformationen liegt, die aus einem Verständnis der fundamentalen Reaktionsmechanismen abgeleitet wurden. Die Schlüsselreaktionen bei der chemischen Umwandlung von Biomasse sind Hydrolyse, Dehydratisierung, Isomerisierung, Aldolkondensation, Reformierung, Hydrierung und Oxidation. Ferner wird diskutiert, wie aus grundlegenden chemischen und katalytischen Konzepten Strategien für die Steuerung von Reaktionsverläufen und Prozessbedingungen erarbeitet werden können. Als Beispiele dienen dabei die Herstellung von H_2/CO_2 - oder H_2/CO -Gasmischungen durch Reformierung in der wässrigen Phase, die Produktion von Furanen durch selektive Dehydratisierung von Kohlenhydraten und die Erzeugung flüssiger Alkane durch Kombination der Aldolkondensation mit Dehydratisierungs- und Hydrierungsprozessen.

1. Biomasse und Bioraffinierung

Zumindest teilweise durch das Wachstum der Automobilindustrie bedingt, ist der Verbrauch von Rohöl im 20. Jahrhundert stark angestiegen. Heutzutage decken fossile Rohstoffe wie Kohle, Öl und Erdgas mehr als drei Viertel des Weltenergiebedarfs. Die derzeit wachsende Nachfrage nach Erdöl kommt zu einer Zeit knapper werdender Reserven dieser nicht-erneuerbaren Ressourcen; die weltweiten Rohölreserven können den Bedarf als Energieträger und Chemierohstoff nur noch für etwa 40 Jahre decken, was zu Besorgnis im Bezug auf die mögliche Preisentwicklung führt.^[1] Biomasse kann als Quelle für Energie sowie organischen Kohlenstoff dienen, die sich ständig erneuert und somit in der Industriegesellschaft die einzige nachhaltige Quelle für Energie und Kohlenstoff ist.

Darüber hinaus bietet die Energieerzeugung aus Biomasse im Vergleich zu fossilen Energieträgern einen Weg zur Verringerung der Emission von Treibhausgasen, da das bei der Nutzung anfallende CO_2 beim Nachwachsen der Biomasse wieder verbraucht wird. In diesem Zusammenhang wird auf die von 26 führenden Experten erstellte „Roadmap for Biomass Technologies“ verwiesen, in der vorhergesagt wird, dass im Jahre 2030 20 % der Treibstoffe für Transport und 25 % der Chemiegrundstoffe aus Biomasse erzeugt werden.^[2] Nach einer kürzlichen Studie der US-amerikanischen Energie- (DOE) und Landwirtschaftsministerien (USDA) könnten die Vereinigten Staaten pro Jahr 1.3 Milliarden Tonnen trockene Biomasse ohne größere Veränderungen der landwirtschaftlichen Infrastruktur erzeugen und zugleich noch der Bedarf für Ernährung, Futtermittel und den Export decken.^[3] Da sich die Kapazitäten für die Erzeugung

von Ethanol aus Mais oder der Gewinnung von Biodiesel nur begrenzt ausbauen lassen, sind technologische Fortschritte bei der Umwandlung der in großen Mengen verfügbaren Biomasse aus Lignocellulose in nutzbare Energieträger und Materialien für die weitere Entwicklung von entscheidender Bedeutung.

Das nordamerikanische National Renewable Energy Laboratory (NREL) hat das Konzept der Bioraffinierung entworfen, das die Umwandlung von Biomasse und die Erzeugung von Energie, Treibstoffen und Chemikalien in einem integralen Prozess vorsieht. Abbildung 1 stellt die Umwandlung von Biomasse in Bioprodukte und/oder Energie mit einem hohen Vernetzungsgrad von Stoffkreisläufen, Prozessen und chemischen Zwischenstufen dar. Durch neue chemische, biologische und mechanische Techniken bietet die Bioraffinierung Perspektiven für den Übergang in eine energieeffizientere und ökologisch nachhaltigere Chemie- und Energiewirtschaft. In einer integrierten Bioraffinierung wird die Erzeugung hochwertiger Chemikalien zur wirtschaftlichen Triebkraft, die die Produktion von Massengütern wie Treibstoffen für den Transport stützt und zugleich eine profitable Bereitstellung des Energiebedarfs ermöglicht. Die Bioraffinierung der Zukunft hat vieles mit der heutigen pe-

Aus dem Inhalt

| | |
|---|------|
| 1. Biomasse und Bioraffinierung | 7299 |
| 2. Verarbeitung petrochemischer und biogener Rohstoffe | 7301 |
| 3. Thermodynamische Aspekte der Prozessierung von Kohlenhydraten | 7303 |
| 4. Reaktionstypen für die katalytische Umwandlung von Chemierohstoffen auf der Basis von Kohlenhydraten | 7304 |
| 5. Von chemischen und katalytischen Konzepten zur Prozessentwicklung | 7309 |
| 6. Zusammenfassung und Ausblick | 7316 |

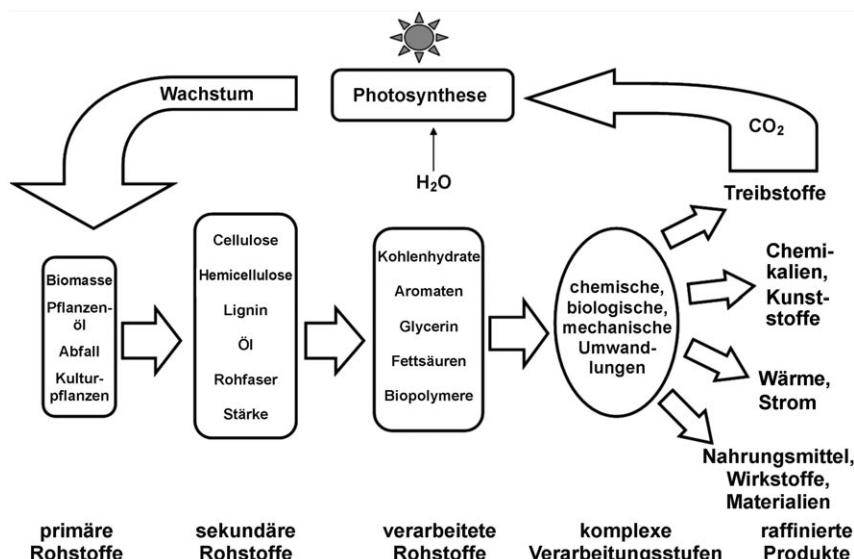


Abbildung 1. Überblick der Verfahren zur Umwandlung biogener Rohstoffe in wertvollere Produkte in einer nachhaltigen Bioraffinierung.

trochemischen Raffinierung gemeinsam – beides sind hochintegrierte Systeme von Prozessen mit optimaler Energieeffizienz und Ressourcenverwendung. Die Erfolgsgeschichte der petrochemischen Industrie ist unter anderem der Tatsache geschuldet, dass die grundlegenden Umwandlungsprozesse und ihre Mechanismen verstanden wurden. In Zukunft wird auch für die Bioraffinierung ein vergleichbares Verständnis der Prozesse benötigt, die für die Umwandlung der verschiedensten chemischen Gruppen in Verbindungen aus Biomasse eingesetzt werden. So hat Bozell die Entwicklung neuer Technologien als die wichtigste Aufgabe erkannt, die eine Chemieindustrie auf Basis von Biomasse zu bewältigen hat, um die Lücke zwischen Konzeption und Realisierung zu schließen.^[4] Während die petrochemische Industrie den heutigen Grad an Effizienz durch kontinuierliche Verbesserungen innerhalb der vergangenen 50 Jahre erreichen konnte, befindet sich die Bioraffinierung gerade am Anfang ihrer Entwicklung.

Die Entwicklung einer Chemieindustrie auf Biomassebasis erfordert die Prüfung vielzähliger thermochemischer, katalytischer und enzymatischer Umwandlungsverfahren. Diese Prozesse können in der Gasphase, typischerweise aber

eher in wässrigen oder überkritischen Medien ablaufen, was zugleich den Bogen von der Tieftemperatur-Isomerisierung von Kohlenhydraten bis zur Hochtemperatur-Vergasung von Biomasse spannt. In diesem Zusammenhang hat die amerikanische DOE eine Studie veranlasst, die zwölf Chemikalien mit höchstem Wertschöpfungspotenzial zu identifizieren, die aus Kohlenhydraten oder Synthesegas erzeugt werden können, wobei auch die technologischen Grenzen der Umwandlung von Biomasse diskutiert wurden.^[5]

Ziel dieses Aufsatzes ist es, eine Übersicht über katalytische Umwandlungen in der flüssigen Phase zu geben, mit denen Kohlenhydrate und daraus erzeugte Verbindungen in Chemieprodukte höherer Wertschöpfung überführt werden können, wobei ein Schwerpunkt auf die Rolle der Grundlagenforschung bei der Entwicklung katalytischer Verfahren gelegt wird. Generell existieren viele Möglichkeiten für die Herstellung von Biotreibstoffen und –produkten durch biologische Prozesse bei niedrigen Temperaturen (300–

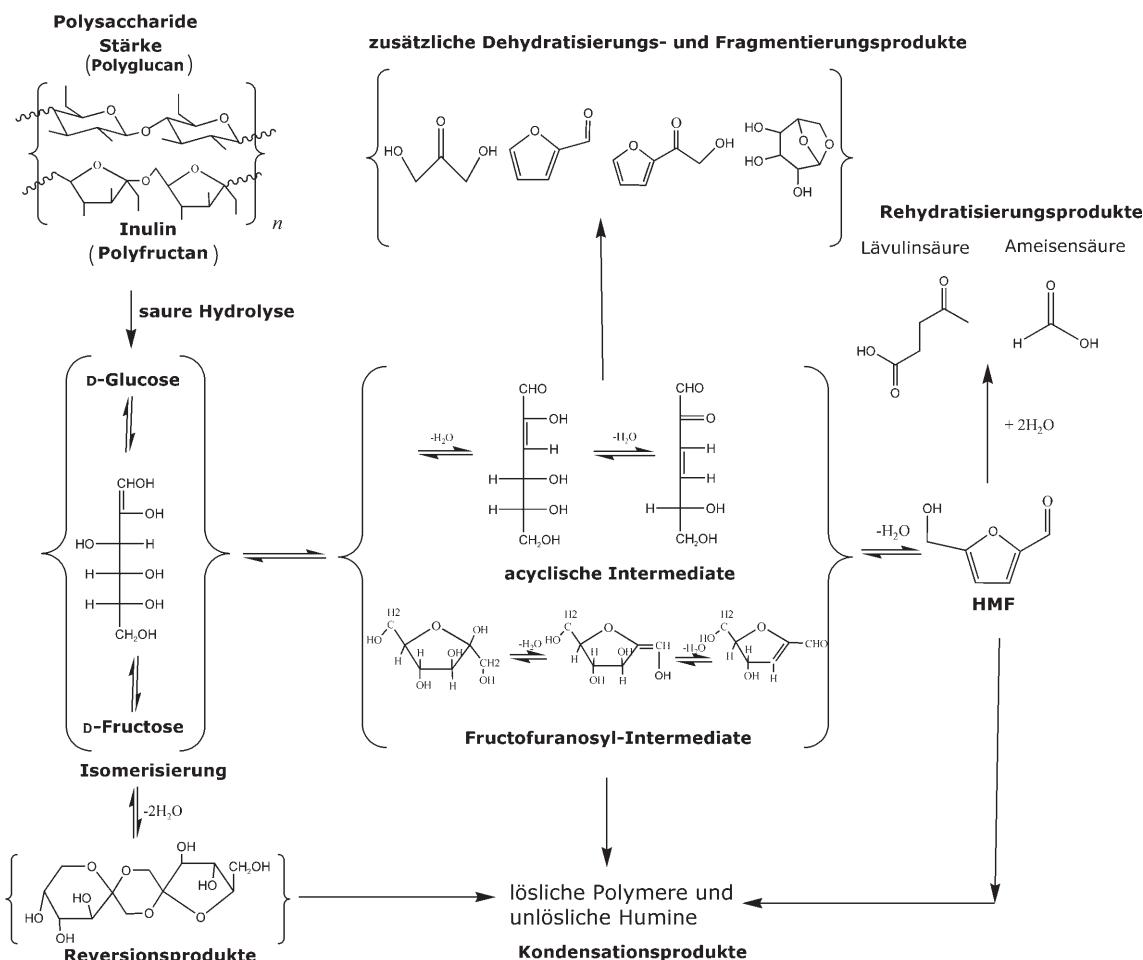
400 K) oder thermochemischen Verfahren bei höheren Temperaturen (typischerweise > 800 K). So wird kontinuierlich an der Entwicklung neuer und besserer Enzyme für die Umwandlung von Zuckern in Ethanol für Biotreibstoffe geforscht. Ebenso können Pflanzenöle in Biodiesel überführt werden, und Lignin kann als Rohstoff für wertvolle aromatische Verbindungen dienen oder auch zur Deckung des Energiebedarfs der Bioraffinierung verbrannt werden. Wir diskutieren die selektive katalytische Umwandlung oxygierter Rohstoffe aus Biomasse (Zucker und Zuckeralkohole) bei niedrigen Temperaturen (meist unterhalb von 600 K) und in der flüssigen Phase. Mit den angeführten Beispielen hoffen wir, 1) Möglichkeiten zur Synthese neuer katalytischer Materialien für die selektive Umwandlung von Kohlenhydraten aufzuzeigen, 2) die entscheidende Funktion des Lösungsmittels bei der Umwandlung verschiedener Kohlenhydrate herauszustellen und 3) darlegen zu können, wie ein grundlegendes mechanistisches Verständnis der verschiedenen Reaktionstypen (z.B. Dehydratisierung, Aldolkondensation, Hydrierung) zu neuen Ansätzen für spezifischere Prozesse führen kann.



James Dumesic promovierte in Verfahrenstechnik an der Stanford University mit einer Arbeit zur heterogenen Katalyse unter der Anleitung von Michel Boudart. Nach Postdoc-Aufenthalten in Frankreich, Dänemark und Russland gelangte er 1976 an die Fakultät für Verfahrenstechnik an der Universität Wisconsin, wo er bis heute tätig ist. Gegenwärtig ist er Steenbock-Professor für Ingenieurwissenschaften. Seine Forschungen gelten katalytischen Prozessen bei der Umwandlung von Biomasse in Treibstoffe und chemische Zwischenprodukte. Gemeinsam mit Randy Cortright ist er Mitbegründer von Virent Energy Systems.



Juben Chheda, geboren in Mumbai, Indien, studierte chemische Verfahrenstechnik an der Universität Mumbai (Bachelor 1999) und der Cleveland State University (Master 2003) und promovierte 2007 an der Universität Wisconsin unter der Anleitung von James Dumesic. Seine Forschungsinteressen gelten der Entwicklung katalytischer Flüssigphasenverfahren zur Umwandlung von Kohlenhydraten aus Biomasse in Treibstoffe und chemische Zwischenprodukte. Gegenwärtig arbeitet er bei Shell Oil in der Forschung und Entwicklung.



Schema 1. Reaktionswege bei der säurekatalysierten Dehydratisierung von Polysacchariden (die Hexose-Einheiten enthalten) zu 5-Hydroxymethylfurfural (HMF). Die Strukturen in Klammern geben repräsentative Vertreter der jeweiligen Verbindungstypen an.^[70]

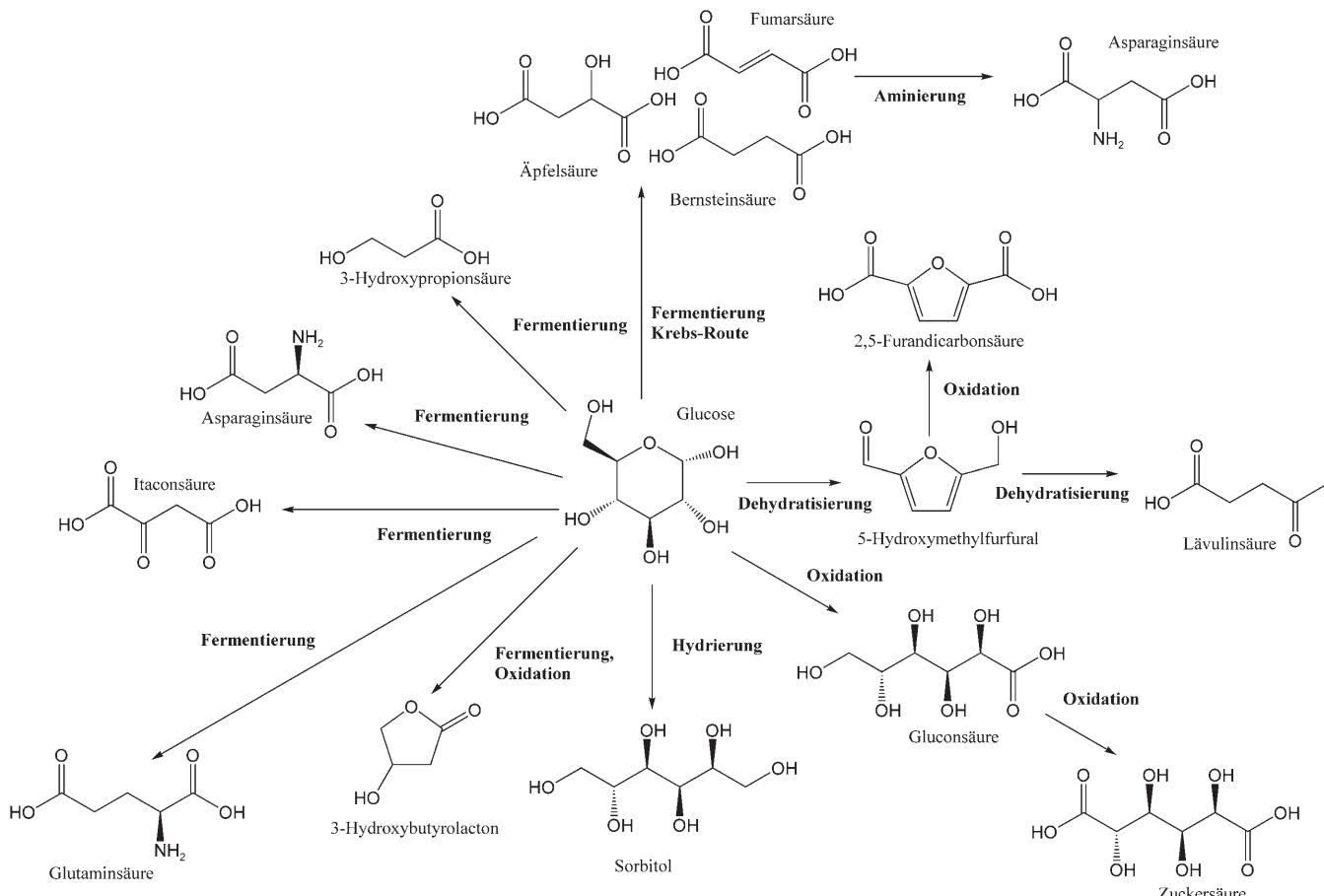
2. Verarbeitung petrochemischer und biogener Rohstoffe

Erdgas und Erdöl weisen einen sehr geringen Anteil an funktionellen Gruppen auf (z.B. -OH, -C=O, -COOH), was diese Rohstoffe nach entsprechender katalytischer Behandlung (z.B. Cracken zur Einstellung des Molekulargewichts, Isomerisierung zur Kontrolle der Octanzahl) direkt als Treibstoffe verwendbar macht. Eine Verwendung als Roh-

stoffe für die chemische Industrie bedingt dagegen, dass funktionelle Gruppen neu eingeführt werden müssen, wobei die Hauptschwierigkeit in der selektiven Funktionalisierung liegt (beispielsweise die Einführung von Carbonylgruppen ohne vollständige Verbrennung zu CO_2 und H_2O). Anders als das wenig funktionalisierte Erdöl enthalten Kohlenhydrate aus Biomasse für die Verwendung als Treibstoffe, aber auch als Chemierohstoffe zu viele funktionelle Gruppen. Eine Hauptaufgabe der Zukunft besteht daher in der Entwicklung von Methoden, mit denen sich Art und Zahl der funktionellen Gruppen in den Endprodukten der Wertschöpfungskette steuern lassen. Die selektive Dehydratisierung von Hexosen zu Hydroxymethylfurfural (HMF) kann als Beispiel dienen; HMF und davon abgeleitete 2,5-disubstituierte Furanderivate können wichtige Feinchemikalien auf petrochemischer Basis ersetzen.^[5] Die Abläufe bei der Produktion von HMF aus Fructose oder Glucose sind in Schema 1 dargestellt. Obwohl eine ganze Reihe von sauren Katalysatoren in unterschiedlichen Medien wie Wasser, organischen Lösungsmitteln oder Zweiphasensystemen erprobt wurde, ist die industrielle Produktion von HMF derzeit noch mit zu hohen Kosten verbunden.^[6] Schema 2 zeigt einige weitere Produkte, die aus Kohlenhydraten (hier Glucose) hergestellt werden könnten. Zucker sind somit eine flexible, aber auch synthetisch an-



George W. Huber studierte an der Brigham-Young-Universität (Bachelor 1999, Master 2000 bei Calvin H. Bartholomew) und promovierte 2005 in Verfahrenstechnik unter der Anleitung von James Dumesic an der Universität Wisconsin mit einer Arbeit über katalytische Prozesse zur Produktion von Biodiesel in der flüssigen Phase. Nach einem Postdoc-Aufenthalt bei Avelino Corma am Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC) wurde er 2006 Assistant Professor für Verfahrenstechnik an der University of Massachusetts-Amherst.



Schema 2. Chemische Produkte hoher Wertschöpfung, die aus Glucose erzeugt werden können (nach Werpy und Peterson).^[5]

spruchsvolle Klasse von Rohstoffen für die chemische Industrie. In Anbetracht der Tatsache, dass Kohlenhydrate die wichtigste Stoffklasse in Biomasse sind, muss jede Strategie zur Raffinierung von Biomasse effiziente Prozesse zur Umwandlung von Kohlenhydraten in Energie oder Chemierohstoffe beinhalten.

Aufgrund des hohen Funktionalisierungsgrades weisen Kohlenhydrate niedrige Flüchtigkeiten und hohe Reaktivitäten auf, sodass nur Prozesse in flüssiger Phase für deren Verarbeitung in Frage kommen. Wegen der ausgeprägten Hydrophilie der Kohlenhydrate bieten sich dabei vor allem wässrige Medien und wässrig-organische Zweiphasensysteme an. Grundsätzlich lässt sich eine Vielzahl von Treibstoffen, Grund- und Feinchemikalien aus Kohlenhydraten herstellen, wobei unterschiedliche Reaktionstypen zum Einsatz kommen: Hydrolyse, Dehydratisierung, Isomerisierung, Aldolkondensation, Reformierung, Hydrierung und Oxidation. Die heterogenen Katalysatoren, die dabei Verwendung finden, umfassen Säuren, Basen, Metall- und Metallocid-Katalysatoren. Da in einem Umwandlungsprozess typischerweise mehrere

Reaktionstypen beteiligt sind, liegt es nahe, multifunktionelle Katalysatoren einzusetzen.

In Abbildung 2 ist qualitativ dargestellt, in welchen Temperatur- und Druckbereichen petrochemische Rohstoffe

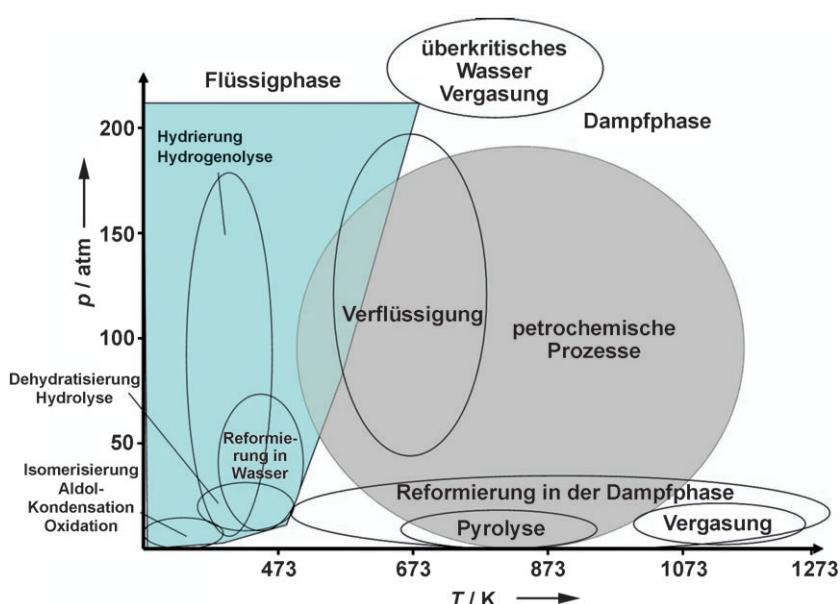


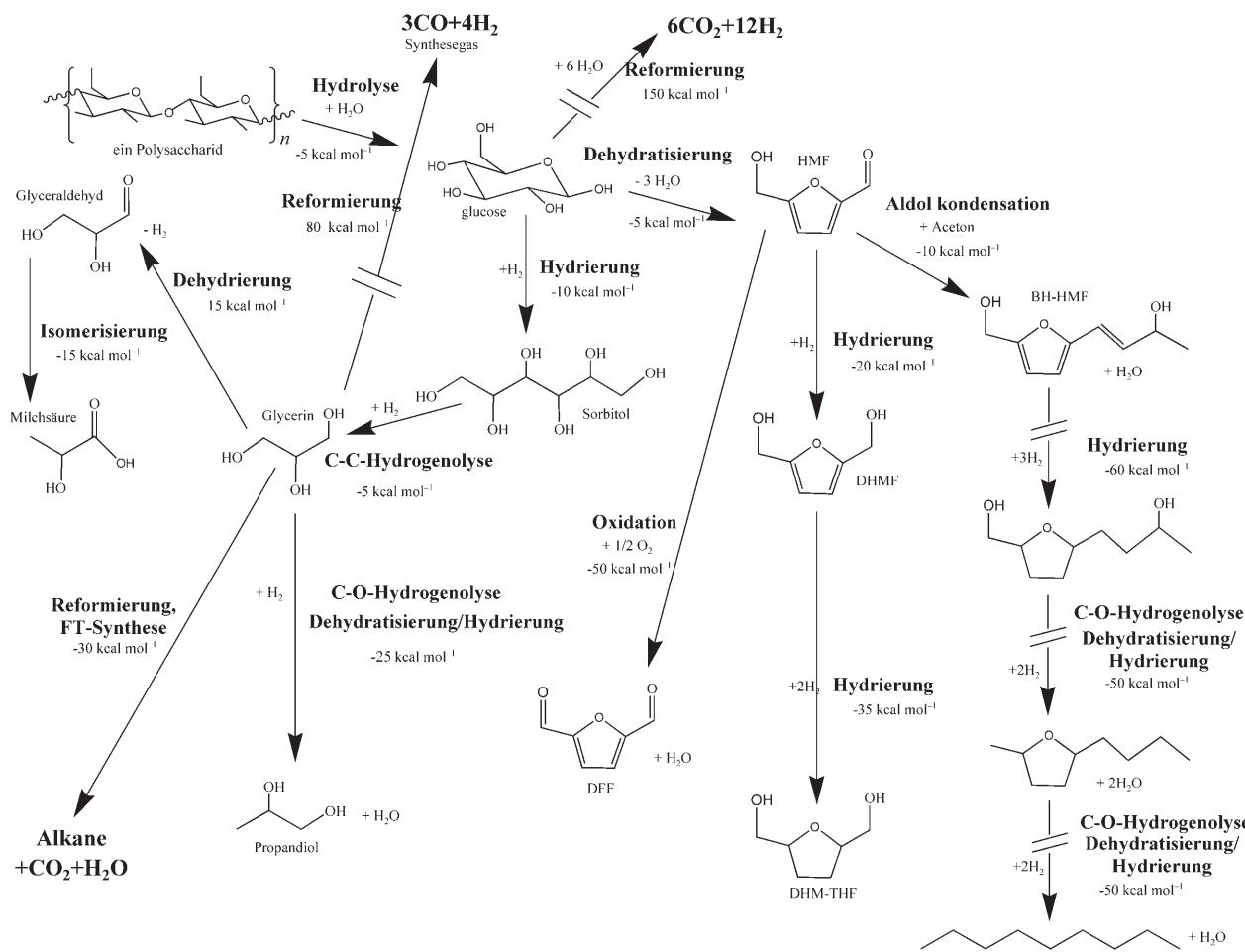
Abbildung 2. Überblick über die Reaktionsbedingungen bei der katalytischen Umwandlung von Erdöl und bei der Verarbeitung von Kohlenhydraten aus Biomasse.

und Kohlenhydrate typischerweise verarbeitet werden. Die Raffinierung von Erdöl erfolgt meist bei hohen Temperaturen, und viele Prozesse laufen in der Gasphase ab. Auch die thermochemische Behandlung von Biomasse, z.B. durch Vergasung, Verflüssigung, Pyrolyse und Behandlung unter überkritischen Bedingungen, erfolgt bei hohen Temperaturen; diese Prozessarten sind nicht weiter Gegenstand dieses Aufsatzes. Kohlenhydrate aus Biomasse werden in der Regel bei milderer Temperaturen behandelt, wobei die Mehrzahl der Prozesse in der flüssigen Phase geführt wird. Reaktionen wie Hydrolyse, Dehydratisierung, Isomerisierung, Oxidation, Aldolkondensation und Hydrierung werden meist bei Temperaturen von 400 K und weniger durchgeführt. Hydrierung sowie die verwandte Hydrogenolyse erfolgen bei etwas höherer Temperatur (um 470 K), und Flüssigphasenreformierung wird bei 500 K ausgeführt, wobei auch erhöhter Druck erforderlich ist, um das Lösungsmittel Wasser in flüssigem Zustand zu halten (> 50 atm). Schließlich kann die Reformierung oxygenierter Kohlenwasserstoffe in der Gasphase in einem weiten Temperaturbereich bei vergleichsweise geringen Drücken (um 10 atm) erfolgen.

3. Thermodynamische Aspekte der Prozessierung von Kohlenhydraten

Die Umwandlung von Oxygenaten aus Biomasse in Treibstoffe oder chemische Produkte erfordert die Kombination und/oder Kopplung verschiedener Reaktionstypen wie Hydrolyse, Dehydratisierung, Reformierung, Hydrogenolyse von C-C- und C-O-Bindungen, Hydrierung, Aldolkondensation, Isomerisierung, selektive Oxidation und Wassergaseraktion. In Schema 3 sind die Energieänderungen bei 300 K und 1 atm in den oben aufgeführten Reaktionen für ausgewählte Beispiele dargestellt, wobei exotherme Reaktionen (d.h. solche mit negativer Reaktionsenthalpie) als nach unten verlaufend gezeigt sind und endotherme Reaktionen (also solche mit positiven Enthalpien) nach oben führen.

Die Hydrolyse eines Polysaccharids zu Monosacchariden ist nahezu thermoneutral (z.B. -5 kcal mol^{-1} bei der Hydrolyse von Sucrose zu Glucose und Fructose), und gleiches gilt für die nachfolgende Dehydratisierung von Glucose zu HMF. Im Unterschied zu diesen Reaktionen, bei denen Wasser addiert oder entfernt wird, ist die Reformierung von Glucose mit Wasser unter Bildung von CO_2 und H_2 ein sehr endothermer Prozess ($150 \text{ kcal mol}^{-1}$ für Glucose). Die Gewinnung von CO_2 und H_2 kann als katalytische Zersetzung des



Schema 3. Enthalpieänderungen bei 300 K und 1 atm in den wichtigsten Reaktionen bei der Umwandlung von Kohlenhydraten in Treibstoffe und Chemierohstoffe. Exotherme Reaktionen sind als nach unten verlaufend dargestellt, endotherme Prozesse verlaufen nach oben.

Zuckers in CO und H₂ in Kombination mit der Umwandlung von CO + H₂O in CO₂ + H₂ betrachtet werden; das entspricht der Wassergasreaktion, CO + H₂O → CO₂ + H₂, die 10 kcal mol⁻¹ exotherm ist. In Bezug auf die Gesamtbilanz stammt dabei die Hälfte des Wasserstoffs aus dem Zucker und die andere Hälfte aus Wasser. Bei moderaten Temperaturen und darüber ist die freie Enthalpie des Gesamtprozesses deshalb negativ (z.B. -50 kcal mol⁻¹ für Glucose bei 400 K), weil die Entropie im Verlauf der Reaktion stark ansteigt.

Hydrierungen sind in der Regel exotherm. So beträgt die Enthalpie für die Hydrierung von Glucose zu Sorbitol etwa -10 kcal mol⁻¹; die Hydrierung von HMF zu 2,5-Di(hydroxymethyl)furan (DHMF) ist mit einer Enthalpieänderung von ca. -20 kcal mol⁻¹ verbunden, und für die Hydrierung des Furanrings in DHMF unter Bildung von 2,5-Di(hydroxymethyl)tetrahydrofuran (DHM-THF) sind es rund -35 kcal mol⁻¹ (bzw. -18 kcal pro mol H₂). Zum Vergleich verweisen wir auf die Hydrierungswärme von C=C-Bindungen in Olefinen, die zwischen -25 und -30 kcal mol⁻¹ liegt. Es ist thermodynamisch also günstiger, C=C-Bindungen in Olefinen zu hydrieren als die C=O- und die C=C-Bindungen im Furanring, und letztere Umwandlungen sind exothermer als die Umwandlung eines Kohlenhydrats in den entsprechenden Zuckeralkohol (z.B. Glucose in Sorbitol).

Die Spaltung von C-C-Bindungen unter Absättigung durch Wasserstoff wird als C-C-Hydrogenolyse bezeichnet und ist meist in etwa thermoneutral (z.B. -5 kcal mol⁻¹ für die Hydrogenolyse von Sorbitol unter Bildung zweier Glycerinmoleküle). Demgegenüber ist die Hydrogenolyse von C-O-Bindungen sehr exotherm und beträgt z.B. bei der C-O-Hydrogenolyse von Glycerin zu Propandiol und Wasser rund -25 kcal mol⁻¹. Wichtig ist anzumerken, dass die C-O-Hydrogenolyse auch zweistufig erfolgen kann, wobei auf eine Dehydratisierung im ersten Schritt (meist Säure- oder Basekatalysiert) eine Hydrierung (mit Metallkatalyse) folgt. Da Dehydratisierungen thermoneutral und Hydrierungen stark exotherm sind, ist auch der Gesamtprozess eine sehr exotherme Reaktion.

Ein anderer Typ der Reformierung von Oxygenaten aus Biomasse führt zur Produktion von CO/H₂-Mischungen (Synthesegas), wobei versucht wird, die Wassergasreaktion zu unterdrücken, beispielsweise durch Verminderung des Wasseranteils im Eduktstrom. Wie in Schema 3 dargestellt, ist die Bildung von Synthesegas mit einer Enthalpieänderung von etwa 80 kcal mol⁻¹ sehr endotherm. Die Herstellung von Synthesegas ist jedoch ein wichtiges Ziel in der Bioraffinerung, da dieses als Rohstoff für die Erzeugung von Treibstoffen und Grundchemikalien dienen kann, wie in der Fischer-Tropsch- oder der Methanol-Synthese, wobei auch die Energiebilanz verbessert wird. Beispielsweise ist die Herstellung von Alkanen (gemeinsam mit CO₂ und Wasser) aus Synthesegas mit -110 kcal mol⁻¹ deutlich exotherm, sodass die Umwandlung von Glycerin in Alkane durch Kombination von Reformierung und Fischer-Tropsch-Synthese in der Gesamtbilanz etwa -30 kcal mol⁻¹ exotherm ist.^[7]

Eine sehr nützliche Reaktion zur C-C-Verknüpfung von Molekülen aus Biomasse ist die Aldolkondensation. Beispielsweise führt die Aldolkondensation von HMF mit

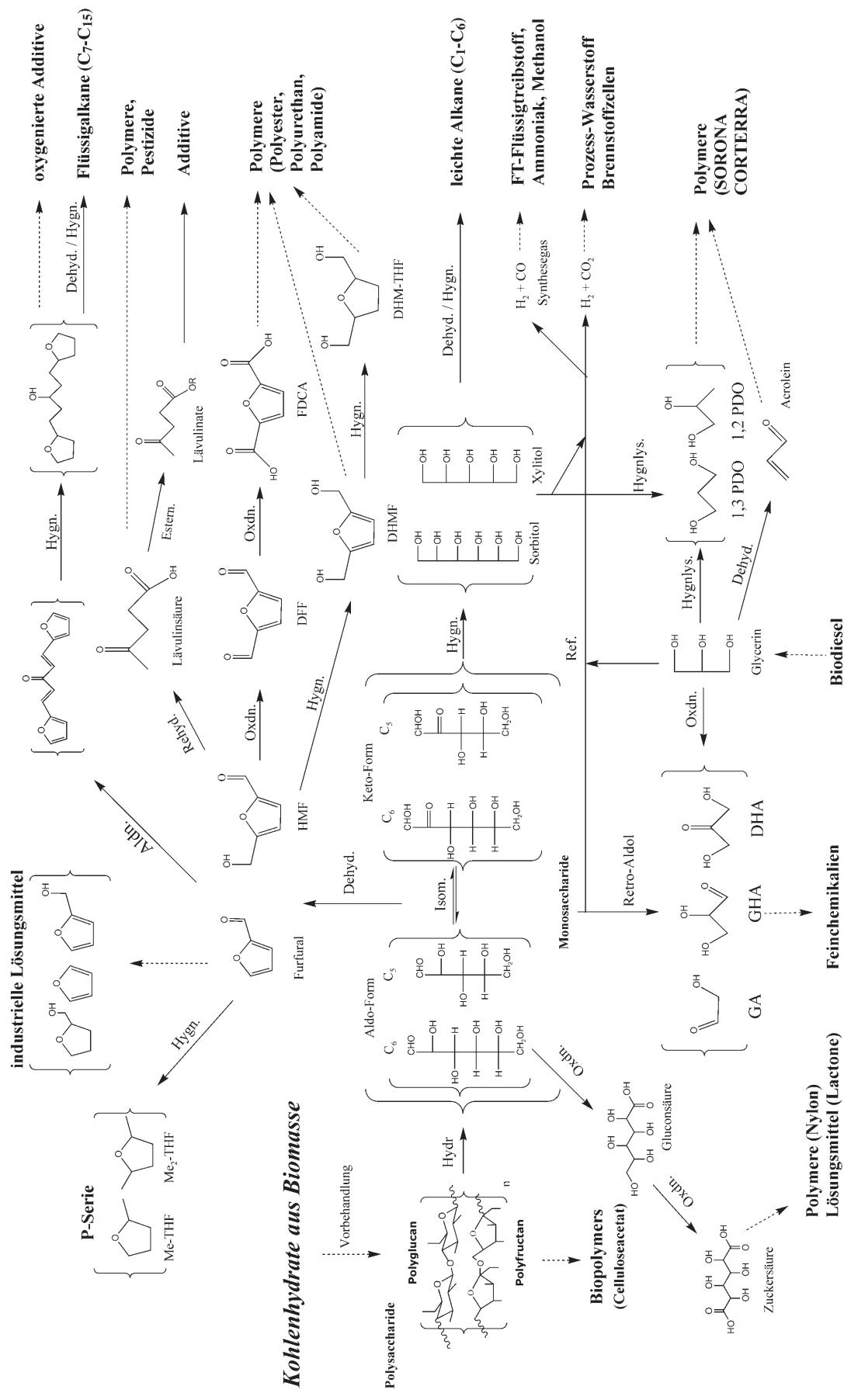
Aceton zu einer C₉-Verbindung, (3-Hydroxybutenyl)hydroxymethylfuran (BH-HMF).^[8] Diese Reaktion ist leicht exotherm (-10 kcal mol⁻¹). Die nachfolgende Sequenz aus Hydrierung und C-O-Hydrogenolyse (oder Dehydrierung gefolgt von Hydrierung) führt zur Umwandlung von BH-HMF in ein C₉-Alkan und ist mit Enthalpieänderungen von -20 bis -25 kcal mol⁻¹ pro H₂-Molekül deutlich exotherm.

Während die Produktion von Treibstoffen aus Biomasse unter reduktiven Bedingungen verläuft, kann die Herstellung wertvoller chemischer Zwischenstufen auch über Oxidationen erfolgen, so wie beispielsweise die Umwandlung von Alkoholen in Aldehyde und Carbonsäuren. Derartige Oxidationsreaktionen sind sehr exotherm, wie in Schema 3 für die Oxidation von HMF zu Diformylfuran (DFF) gezeigt ist (Enthalpieänderung -50 kcal mol⁻¹).

Eine weitere wichtige Reaktionsklasse bei der chemischen Verwertung von Biomasse sind Isomerisierungsprozesse. So ist die Umwandlung von Glucose in Fructose von wichtiger Bedeutung für die Herstellung von HMF, da die Dehydratisierung von Fructose zu HMF schneller und mit größerer Selektivität erfolgt, als dies für Glucose selbst der Fall ist. Die Umwandlung der beiden Zucker ist nahezu thermoneutral. Demgegenüber ist die Isomerisierung eines Hydroxyaldehyds in eine Carbonsäure äußerst exotherm. Gemäß Schema 3 ist die Dehydrierung von Glycerin zu Glyceraldehyd etwa 15 kcal mol⁻¹ endotherm. Die nachfolgende Isomerisierung von Glyceraldehyd in Milchsäure ist -15 kcal mol⁻¹ exotherm, sodass die gesamte Sequenz in etwa thermoneutral ist. Die thermodynamisch bevorzugte Umwandlung von Zuckern in Carbonsäuren (durch Benzilsäure-Umlagerung) und Zuckeralkohole (durch Dehydrierung und nachfolgende Benzilsäure-Umlagerung) führt recht häufig zum Auftreten von Carbonsäuren in den Produktströmen, die bei der Verarbeitung von Biomasse anfallen.^[9]

4. Reaktionstypen für die katalytische Umwandlung von Chemierohstoffen auf der Basis von Kohlenhydraten

In Schema 4 ist eine Reihe chemischer Zwischenprodukte gezeigt, die durch die in Abschnitt 3 angeführten Reaktionsarten ausgehend von Polysacchariden erzeugt werden können. Die Entwicklung der Verfahrenstechnik für die Verarbeitung von Kohlenhydraten erfordert ein grundlegendes Verständnis der beteiligten chemischen Reaktionen und der Eigenschaften der verwendeten Katalysatoren. So kann die saure Hydrolyse von Polysacchariden mit der Dehydratisierung von Monosacchariden zu Furanderivaten wie Furfural und HMF in einem Verfahrensschritt kombiniert werden, da beide Reaktionen saure Katalysatoren und Temperaturen von 370–470 K erfordern. Ein separater Schritt zur Hydrolyse des Polysaccharids kann somit entfallen. Ebenso lässt sich die Umwandlung von Zuckeralkoholen wie Sorbitol durch Reformierung in wässriger Phase bei der Verwendung von Platinkatalysatoren auf neutralen Trägern zur Produktion von H₂ einsetzen, und durch Modifizierung des Katalysators mit sauren Gruppen kann auch die Bildung von Alkanen erreicht werden.^[10,11] In diesem Abschnitt stellen wir Bei-



Schema 4. Chemische Schritte bei der Herstellung von Treibstoffen und chemischen Zwischenprodukten aus Kohlenhydraten in der Bioraffinierung. Furfural kann aus C₆-Zuckern gewonnen werden. Abkürzungen der Reaktionen: Ester: Veresterung, Hydr: Hydrolyse, Isom: Isomerisierung, Hygn: Hydrierung, Oxdn: Oxidation, Hygnly: Hydrogenolyse, Ref: Reformierung, Dehyd: Dehydratisierung, Aldhn: Aldolkondensation; Abkürzungen chemischer Verbindungen: GA Glycolaldehyd, GHA Glyceraldehyd, DHA Dihydroxyacetone, PDO Propandiool, HMF Hydroxymethylfurfural, DEF Diformylfuran, FDCA 2,5-Furandicarbonsäure, DHMF Di(hydroxymethyl)furan, DHM-THE Di(hydroxymethyl)tetrahydrofuran, Me-THE Methyltetrahydrofuran

spielen mono- und multifunktioneller Katalysatoren vor, die in verschiedenen Reaktionstypen für die Verarbeitung biogener Oxygenate (vor allem Kohlenhydrate und daraus abgeleitete Verbindungen) eingesetzt werden.

4.1. Hydrolyse

Die Hydrolyse ist einer der wichtigsten Prozesse bei der Umwandlung von Polysacchariden. Dabei werden die glycosidischen Bindungen zwischen den Zuckeruntereinheiten unter Bildung einfacher Zucker wie Glucose, Fructose und Xylose gespalten; daneben können Produkte partieller Hydrolyse anfallen, wie Dimere, Trimere und andere Oligomere. Die Herausforderung besteht darin, Reaktionsbedingungen und Katalysatoren zu finden, die für eine breite Palette von Polysacchariden (Cellulose, Hemicellulose, Stärke, Inulin, Xylan usw.) aus unterschiedlichen Quellen von Biomasse anwendbar sind. Die Hydrolyse von Polysacchariden wird meist unter Verwendung saurer oder basischer Katalysatoren bei Temperaturen von 370 bis 570 K ausgeführt, je nach Struktur und der Art des eingesetzten Polysaccharids. In der Regel wird die saure Hydrolyse angewendet, da basische Katalysatoren zu mehr Nebenreaktionen und damit niedrigeren Ausbeuten führen.^[12] Die saure Hydrolyse erfolgt durch Spaltung der C-O-C-Bindung am zwei Zuckermoleküle verbrückenden Sauerstoffatom.^[12] Häufig finden unter den Reaktionsbedingungen weitere Abbauprozesse zu Produkten wie Furfural oder HMF statt, die gegebenenfalls auch unerwünscht sein können. Cellulose als das häufigste Polysaccharid mit β -glycosidischer Verknüpfung ist aufgrund der hohen Kristallinität das am schwierigsten zu hydrolysierende Material. Sowohl Mineralsäuren als auch enzymatische Katalysatoren kommen bei der Hydrolyse von Cellulose zum Einsatz, wobei die enzymatischen Katalysatoren höhere Selektivitäten aufweisen.^[13] Bei Verwendung von konzentrierten Mineralsäuren liegen die besten Ausbeuten an Glucose bei der Hydrolyse von Cellulose meist unter 70 %, während enzymatische Hydrolysen von Cellulose in nahezu quantitativen Ausbeuten zu Glucose führen können.^[14] Hemicellulose ist an den verbrückenden Positionen leichter angreifbar und in einzelne Zuckermoleküle zu spalten, sodass bei niedrigen Temperaturen und mit verdünnten Säuren hydrolysiert werden kann, was den weiteren Abbau der Monosaccharide weitgehend verhindert.^[13] Lösliche Stärke (ein Polyglucan mit α -glycosidischen Bindungen aus Mais und Reis) und Inulin (ein Polyfructan aus Chicorée) können bei milden Bedingungen hydrolysiert werden (340–420 K), wobei Glucose bzw. Fructose entstehen.^[15, 16]

4.2. Dehydratisierung

Die Dehydratisierung von Kohlenhydraten und daraus abgeleiteten Molekülen ist eine wichtige Reaktionsklasse in der Zuckerchemie. Wie in Schema 4 gezeigt, können Zucker zu Furanderivaten wie Furfural und HMF dehydratisiert werden, die sich nachfolgend (über Aldolkondensation und Dehydratisierung/Hydrierung in wässriger Phase) in Zusätze

für Dieseltreibstoffe,^[8] industrielle Lösungsmittel (Furan, Tetrahydrofurfurylalkohol, Furfurylalkohol usw.),^[17] biogene Polymere (durch Umwandlung von HMF in Furan-2,5-dicarbonsäure)^[5] und (durch Hydrogenolyse von Furfural) in Treibstoffe der P-Serie^[18] umwandeln lassen. Industriell wird Furfural aus Biomasse mit hohem Pentosangehalt (z. B. Hafnerhülsen) unter Verwendung der Quaker-Oats-Technik mit Mineralsäure als Katalysator gewonnen.^[19] Wegen der noch bestehenden Hindernisse für eine kostengünstige Produktion ist HMF noch kein Massenprodukt, obwohl vielversprechende Einsatzmöglichkeiten für eine ganze Reihe von Anwendungen aufgezeigt wurden.^[6, 20–22] Anhand der Herstellung von HMF aus Zucker lassen sich die Herausforderungen in Bezug auf die Selektivität in der Verarbeitung hochfunktionalisierter Kohlenhydrate aufzeigen. Die Dehydratisierung von Hexosen ist in Wasser, mehreren organischen Lösungsmitteln, Zweiphasensystemen, ionischen Flüssigkeiten und nahe- oder überkritischem Wasser im Temperaturbereich von 370–470 K mit einer Vielzahl von Katalysatoren wie Mineralsäuren, organischen Säuren, Organokatalysatoren sowie Salzen durchgeführt worden, und auch feste saure Katalysatoren wie Ionenaustauscherharze^[23] und Zeolithe^[24] sind verwendbar. Obwohl Hinweise vorliegen, dass sowohl offenkettige Intermediate als auch das cyclische Fructofuranosyl beteiligt sind (Schema 1), ist offensichtlich, dass die Zwischenprodukte und auch HMF über eine Vielzahl von Prozessen abgebaut werden.^[24–27] In ähnlicher Weise kann Glycerin zu Acrolein dehydratisiert werden, das als Vorstufe bei der Produktion von Polyester (SONORA) verwendet werden kann. Unter Verwendung von Zinksulfat in unter- und überkritischem Wasser als Katalysator konnten Ott et al. Acrolein in Ausbeuten von bis zu 80 % erhalten; die Korrosionsproblematik beim Einsatz wässriger Salzlösungen bei diesen Druck- und Temperaturbedingungen erfordert allerdings die Verwendung kostenträchtiger korrosionsbeständiger Werkstoffe.^[28]

4.3. Isomerisierungen

Die Isomerisierung von Kohlenhydraten wird typischerweise mit basischen Katalysatoren bei moderaten Temperaturen ausgeführt, wobei unterschiedliche Lösungsmittel verwendet werden können. Die Umwandlung von Glucose in Fructose wird im großen Umfang bei der Herstellung von Maissirup praktiziert. Auch die Selektivität für die Bildung von HMF kann durch vorherige Isomerisierung von Glucose in Fructose gesteigert werden. Als basische Katalysatoren kommen meist Magnesiumaluminimumhydrotalcite^[29] bei Temperaturen von 310 bis 350 K zum Einsatz. In Lösung liegen Kohlenhydrate in wechselnden Anteilen als offenkettige (acyclische) Formen und als Heterocyclen wie α -Furanose, β -Furanose, α -Pyranose und β -Pyranose vor.^[30] Die Isomerisierung der Aldohexosen in Ketohexosen erfolgt über ein aus der offenen Form intermediär gebildetes Enolat. Die Geschwindigkeit der Isomerisierung wird daher durch den Anteil der Glucosemoleküle bestimmt, die in der offenen Form vorliegen, was wiederum vom Lösungsmittel und der Temperatur abhängt. So sind die Reaktionsgeschwindigkeiten

in aprotischen Lösungsmitteln wie Dimethylsulfoxid (DMSO), in denen bis zu 3 % der acyclischen Form vorliegen, höher als in wässriger Lösung, in der die offene Form nur 0.8 % ausmacht. Auch Erhöhung der Temperaturen auf 350 K steigert den Anteil der offenen Form und beschleunigt so die Isomerisierung.^[31–33]

4.4. Reformierung

Zentrale Einsatzbereiche zukünftiger Bioraffinierungen werden die Erzeugung von Wasserstoff für Brennstoffzellen, die Ammoniaksynthese und viele andere industrielle Prozesse sein, ähnlich wie es derzeit für die Petrochemie der Fall ist. Die Pyrolyse fester Biomasse mit nachfolgender Reformierung der gewonnenen Öle und die Vergasung von Biomasse sind etablierte Technologien für die Herstellung von H₂.^[14] Kürzlich wurde gezeigt, dass an Metallkatalysatoren die Reformierung in wässriger Phase (aqueous-phase reforming, APR) unter Umwandlung von Zuckern und Zuckeralkoholen in H₂ und CO₂ bei Temperaturen um 500 K erfolgen kann.^[10] Interessant ist dabei, dass die Selektivität in Bezug auf H₂ durch Wahl der katalytisch aktiven Metallspezies (z. B. Pt) oder Legierung (z. B. Ni-Sn)^[34] sowie auch durch die Art des Katalysatorträgers^[35] beeinflusst werden kann. Bei der Reformierung sind zahlreiche miteinander konkurrierende Reaktionen beteiligt. Ein guter Katalysator sollte die Spaltung von C-C-Bindungen und die Wassergasreaktion zur Umwandlung von CO in CO₂ vermitteln, keinesfalls aber die konsekutiven Hydrierungen von CO und CO₂ zu Alkanen sowie parallele Reaktionen unter Bildung von Alkoholen oder Säuren begünstigen.^[36] Es ist gezeigt worden, dass APR auch zur Umwandlung von Sorbitol in eine reine Fraktion leichter Alkane (C₄–C₆) optimiert werden kann, wobei ein difunktioneller Metall/Säure-Katalysator (z. B. Pt/SiO₂–Al₂O₃) verwendet wird, der sowohl die Bildung von Wasserstoff und CO₂ als auch die Dehydratisierung von Sorbitol vermittelt.^[11] Im APR-Prozess bestimmt die Kombination von katalytisch aktiver Spezies, Träger, pH-Wert des Reaktionsgemisches, Konzentration des Edukts, Prozessbedingungen und Reaktordesign in wesentlichem Maß die Selektivität in Hinsicht auf die Produktion von H₂ und Alkanen. Kürzlich wurde das APR-Verfahren auch erstmals zur Produktion von H₂ aus echter Biomasse eingesetzt, wobei aufgrund von Verkokung und Nebenproduktbildung die Ausbeuten jedoch noch niedrig waren (1.05–1.41 mmol H₂ pro g Kohlenhydrat).^[37]

4.5. Aldolkondensation

Die Aldolkondensation ist eine Reaktion zur Knüpfung von C-C-Bindungen, die meist zum Aufbau größerer Moleküle bei milden Temperaturen (300–370 K) in Gegenwart saurer oder basischer Katalysatoren verwendet wird. Eine Vielzahl von aus Kohlenhydraten erzeugten Carbonylverbindungen, z. B. Furfural, HMF, Dihydroxyacetone, Aceton und Tetrahydrofurfural, sind mithilfe einer Aldolkondensation schon zu größeren Molekülen (C₇–C₁₅) verknüpft

worden, die anschließend in Komponenten für Dieselkraftstoff umgewandelt werden können.^[8] Damit eine Aldolkondensation ablaufen kann, muss zumindest eine der Carbonylkomponenten ein α -H-Atom aufweisen, und die Reaktion wird in der Regel unter Basekatalyse geführt. Im ersten Schritt deprotoniert die Base die Carbonylverbindung in der α -Position unter Bildung einer carbanionischen Zwischenstufe (Enolat-Ion), die dann an das Kohlenstoffatom einer zweiten Carbonylverbindung (mit oder ohne α -H-Atom) angreifen und so eine C-C-Bindung knüpfen kann. Das so gebildete Aldol kann in der Folge zum ungesättigten Aldehyd bzw. Keton dehydratisiert werden. Die Selektivität der Aldolkupplung in Bezug auf die Bildung höhermolekularer Verbindungen wird durch die Reaktionstemperatur, das Lösungsmittel, die molaren Verhältnisse der Ausgangsverbindungen und deren chemische Strukturen sowie die Art des Katalysators beeinflusst.^[38]

4.6. Hydrierung

Hydrierungen unter Absättigung aller C=C-, C=O- und C–O–C-Bindungen werden in Gegenwart von Metallkatalysatoren wie Pd, Pt, Ni oder Ru bei moderaten Temperaturen (370–420 K) und Drücken (10–30 bar) geführt. Die selektive Hydrierung der C=C-Bindungen von Furfural liefert Tetrahydrofurfural, das über eine Homoaldolkondensation in eine Komponente für Dieselkraftstoffe umgewandelt werden kann. Ferner kann die Hydrierung von Furfural zu Methyltetrahydrofuran als der Hauptkomponente von Kraftstoffen des P-Typs führen.^[18] Andererseits liefert die gezielte Hydrierung der C=O-Bindung in Furfural oder HMF Furfurylalkohol (zur Erzeugung von Furanharzen und Kunststoffen)^[39] bzw. 2,5-Dihydroxymethylfuran (ein Monomer für die Herstellung neuartiger Polymere).^[22] Die Selektivität bei Hydrierungsreaktionen wird vom Lösungsmittel, dem Partikeldruck des Wasserstoffs und der Art des Katalysators beeinflusst. Die Herstellung von Tetrahydrofurfurylalkohol (THFA), ein für eine Reihe industrieller Anwendungen wichtiges Lösungsmittel, erfordert die Hydrierung aller Doppelbindungen von Furfural. In Methanol als Lösungsmittel wird die Hydrierung von Furfurylalkohol zu THFA an Pd/C aufgrund der höheren Konzentration des gelösten Wasserstoffs begünstigt. Andererseits entstehen bei der Ni-katalysierten Hydrierung von Furfural zu THFA in Methanol durch Kupplung des Furfurals mit dem Methanol unerwünschte Nebenprodukte.^[40] Ferner ist ein Ru/C-Katalysator bekannt, der ohne Solvens inaktiv ist und erst in Gegenwart von Methanol – durch Verschieben der Gleichgewichtslage – katalytisch aktiv wird. Dieser Befund deutet darauf hin, dass das Lösungsmittel die Adsorptions- und Desorptionseigenschaften des Furfurals am Katalysator entscheidend beeinflussen kann.^[40] Zur Hydrierung von Glucose zu Sorbitol in einem Rieselbettreaktor ist Ru/C weitaus besser geeignet als Raney-Ni, da es eine größere Selektivität aufweist (99.3 % Ausbeute) und zudem im Betrieb nicht über die wässrige Phase entweicht.^[41] Ferner kann Milchsäure in Propylenglycol überführt werden, wobei in flüssiger Phase ein Ru-Katalysator eingesetzt wird.^[42]

lysator eingesetzt wird,^[42] während Kupfer bei der Gasphasenhydrierung in homogener Phase besser geeignet ist.^[43]

4.7. Selektive Oxidation

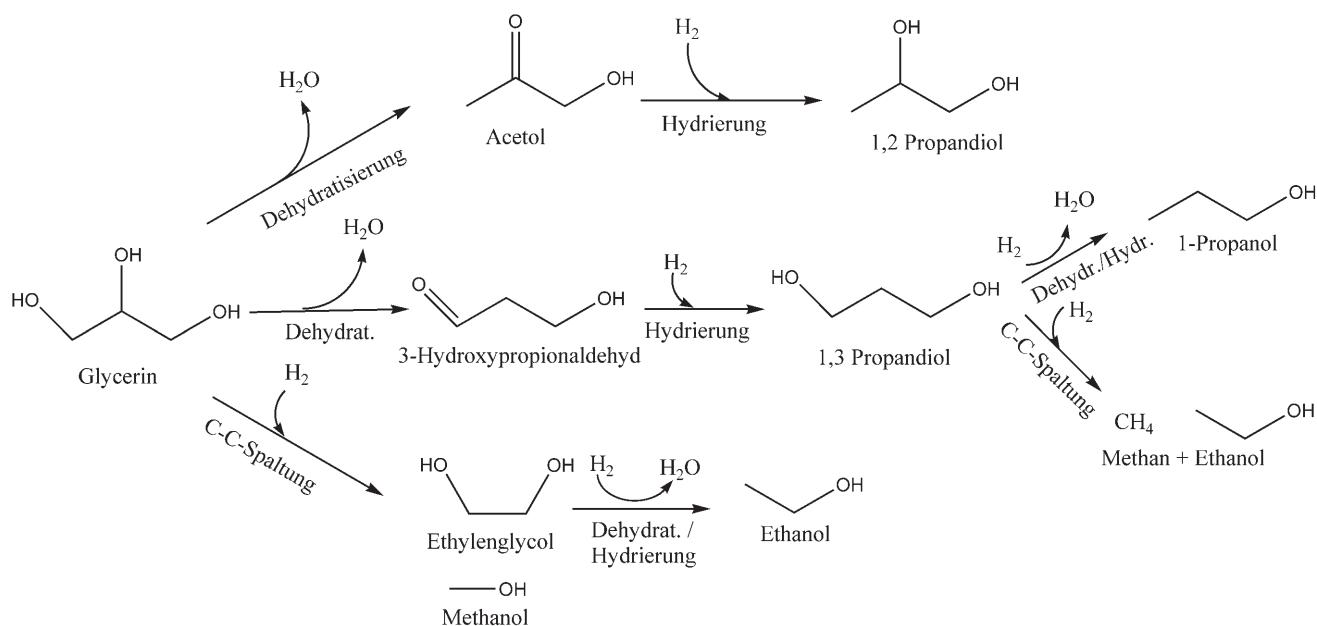
Die selektive Oxidation wird zur Herstellung von Zwischenprodukten mit spezifischen funktionellen Gruppen genutzt. In der Regel werden diese Oxidationen in Gegenwart wässriger oder organischer Lösungsmittel bei Temperaturen zwischen 330 und 420 K und Sauerstoffpartialdrücken von 2 bis 10 bar an trägerfixierten Metall- (Pt, Pd, Au, Ti, Zr, V) oder Metalloxidkatalysatoren und verwandten Verbindungen wie Vanadylphosphat ausgeführt.^[44] Katalytische Oxidationen können zu vielen Produkten führen, sodass die eigentliche Herausforderung darin besteht, die Reaktion selektiv zu den gewünschten Produkten zu führen. Durch selektive Oxidation von HMF kann Diformylfuran (DFF) erhalten werden, das Anwendungen bei der Synthese von Pharmaka, Fungiziden und für die Herstellung neuartiger Polymere finden könnte.^[45] Die Produktverteilung dieser Oxidation hängt vom Lösungsmittel, dem pH-Wert, dem Sauerstoffpartialdruck, der Temperatur und vom Katalysator ab. Ein nahezu neutrales Medium und hohe Temperaturen ermöglichen an Pt/C-Katalysatoren die Oxidation der Hydroxymethylgruppe unter Bildung von DFF, während bei niedrigen Temperaturen und basischen Bedingungen auch die Formylgruppen oxidiert werden, wobei Furan-2,5-dicarbonsäure (FDCA) entsteht.^[44] Vergleichbar ist der Fall von Glycerin, aus dem bei sauren Bedingungen durch Oxidation des sekundären Alkohols Dihydroxyacetone (DHA) entsteht, während unter basischen Bedingungen Oxidation der primären Alkoholfunktion zu Glycerinsäure führt. Ein Bismut-Zusatz zum Pt/C-Katalysator begünstigt in Gegenwart einer Base die Oxidation des sekundären Alkohols unter Bildung von Di-

hydroxyacetone.^[46] Nach einer kürzlichen Studie zur Oxidation von Glycerin sind Dimetall-Katalysatoren (Au-Pd, Au-Pt) aktiver als Monometallspezies (Pd, Pt, Au), was auf die Existenz synergistischer Effekte zwischen Au und Pd bzw. Pt hinweist.^[46] Kürzlich konnte die Umwandlung von Glycerin in Dihydroxyacetone (DHA) auch durch ein elektrochemisches Verfahren erreicht werden.^[47]

4.8. Hydrogenolyse

Die Hydrogenolyse von C-C- und C-O-Bindungen von Polyolen erfolgt in Gegenwart von Wasserstoff (14–300 bar) bei Temperaturen von 400 bis 500 K und normalerweise basischen Bedingungen an trägerfixierten Metallkatalysatoren (Ru, Pd, Pt, Ni und Cu).^[48–55] Zielsetzung bei der Hydrogenolyse ist es, bestimmte C-C- und/oder C-O-Bindungen selektiv unter Bildung wertvollerer Produkte (Di- oder Polyole) zu spalten. Zu den erhaltenen Produkten zählen Massenchemikalien wie Ethylenglycol (EG), 1,2-Propylenglycol (1,2-PDO) und 1,3-Propandiol (1,3-PDO) mit zahlreichen Anwendungen in der Polymerchemie.^[48]

Die Hydrogenolyse von Glycerin findet vermehrt Beachtung,^[48–52] da es als Nebenprodukt bei der Herstellung von Biodiesel anfällt und mit sinkenden Erstehungskosten gerechnet werden kann, wenn die Produktion von Biodiesel anzieht.^[56] Schema 5 zeigt den Verlauf der Hydrogenolyse von Glycerin an einem difunktionellen Ru/C-Amberlyst-Katalysator.^[52] Glycerin kann auch unter Bildung von Acetol oder 3-Hydroxypropionaldehyd dehydratisiert werden, die nachfolgend am Metallkontakt zu 1,2- bzw. 1,3-Propandiol hydriert werden. Es wurde postuliert, dass am Ru-Katalysator angebrachte OH-Spezies die Dehydratisierung zu 3-Hydroxypropionaldehyd begünstigen, während Amberlyst zur Bildung von Acetol führt.^[52] Unter den Reaktionsbedingungen



Schema 5. Reaktionswege zur Überführung von Glycerin in niedere Polyole und Alkohole durch Hydrogenolyse.^[52]

geht das 1,3-Propandiol leicht weitere Reaktionen ein, wie die Spaltung von C-O- oder C-C-Bindungen, wobei die C-O-Spaltung über eine Dehydratisierungs-/Hydrierungs-Sequenz erfolgt. Alternativ dazu kann Glycerin unter C-C-Spaltung in Ethylen glycol und Methanol überführt werden. Auch Kupferkatalysatoren wurden mit und ohne Basezusatz für die Hydrogenolyse von Glycerin verwendet.^[49–51] Nach Dasari et al. folgt die Aktivität trägerfixierter Metallkatalysatoren für die Hydrogenolyse einer 80% Glycerinlösung bei 470 K und 15 bar der Reihenfolge Ru \approx Cu \approx Ni $>$ Pt $>$ Pd.^[49]

Im Unterschied zum speziellen Fall von Glycerin ist bei der Hydrogenolyse größerer Polyole, beispielsweise Sorbitol, die Spaltung von C-C-Bindungen ein erwünschter Prozess. Durch Zusatz einer Base (z.B. NaOH) lässt sich die C-C-Hydrogenolyse beschleunigen. Wang et al. haben die Hydrolyse von 1,3-Diolen an Raney-Ni und Cu-Katalysatoren untersucht und vorgeschlagen, dass die C-C-Spaltung über eine Retro-Aldolkondensation verläuft.^[57] Demnach findet als erstes eine Dehydrierung statt, an die sich die Retro-Aldolreaktion anschließt, deren Produkte unter den Reaktionsbedingungen ihrerseits hydriert werden; auch die normale Aldolreaktion kann unter diesen Bedingungen stattfinden.

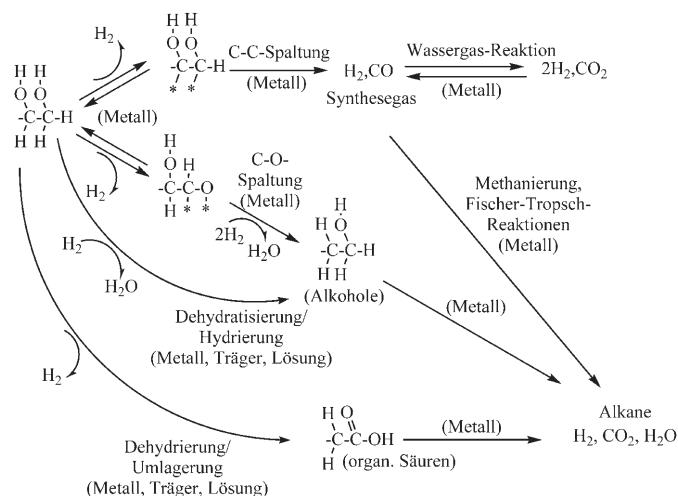
5. Von chemischen und katalytischen Konzepten zur Prozessentwicklung

In diesem Abschnitt stellen wir einige Beispiele dafür vor, wie chemische und katalytische Konzepte aus der Grundlagenforschung bei der Konzipierung neuer Prozesse für die Umwandlung von Kohlenhydraten aus Biomasse in Treibstoffe oder Chemierohstoffe genutzt werden können, wobei wir vor allem auf eigene Beispiele zurückgreifen. Wir hoffen, so zeigen zu können, wie einfache Ideen auf der Grundlage chemischer und katalytischer Konzepte zu Strategien für die Regelung von Reaktionsverläufen und Optimierung der Reaktionsbedingungen führen können, um optimale Ausbeuten bei der Herstellung bestimmter Produkte auf Grundlage oxygenierter Kohlenwasserstoffe aus Biomasse zu erzielen.

5.1. Reformierung von oxygenierten Kohlenwasserstoffen: in Wasser oder in der Gasphase?

Viele Verkehrsmittel benötigen leicht lagerbare Treibstoffe mit möglichst hoher Energiedichte. Beispielsweise gestatten Brennstoffzellen auf Basis von H₂ eine hocheffiziente Energieumwandlung, doch stellt die Lagerung des für eine ausreichende Reichweite benötigten Wasserstoffs ein noch nicht zufriedenstellend gelöstes Problem dar. Die Erzeugung von Wasserstoff aus oxygenierten Kohlenwasserstoffen erscheint bei einer Reihe stationärer Anwendungen als sehr vorteilhaft, etwa bei der Bereitstellung von Wasserstoff als Grundstoff für chemische Prozesse, für die Betankung von Brennstoffzellen oder zur Erzeugung von Elektrizität in einer internen Verbrennungsmaschine.

Die Schlüsselschritte bei der Umwandlung oxygenierter Kohlenwasserstoffe in H₂ und Alkane an trägerfixierten Metallkatalysatoren sind in Schema 6 dargestellt. Katalysa-



Schema 6. Reaktionswege bei der Überführung oxygenierter Kohlenwasserstoffe (z.B. Kohlenhydrate) in H₂ und Alkane an trägerfixierten Metallkatalysatoren. Abbildung nach Cortright et al.^[10]

toren, die eine selektive Spaltung von C-C-Bindungen in Oxygenaten mit einem C/O-Verhältnis von 1:1 (z.B. Methanol, Ethylen glycol, Glycerin, Xylose, Glucose, Sorbitol) bewirken, führen zunächst zur Bildung von H₂ und CO, wobei das CO an einige Metallocberflächen (wie Pt) stark adsorbiert. In Gegenwart von Wasser kann das adsorbierte CO über die Wassergasreaktion in CO₂ und H₂ umgewandelt werden. Bei etwa 500 K und Drücken um 30 bar liegt das Wassergasgleichgewicht auf der Seite von H₂ und CO₂, sodass der Produktstrom häufig nur noch sehr wenig CO enthält (z.B. ca. 100 ppm im trockenen H₂/CO₂-Gemisch).^[58] Die Kombination von C-C-Spaltung und Wassergasreaktion lässt sich zur Erzeugung H₂-reicher Gasgemische nutzen, die für chemische Prozesse und auch zur Beschickung von Brennstoffzellen geeignet sind. Für das Erzielen einer hohen Selektivität in Bezug auf H₂ ist ein C/O-Verhältnis von 1:1 erforderlich, doch ist zugleich auf die Herkunft der eingesetzten Kohlenhydrate zu achten.^[59] So können manche Verbindungen aus Biomasse (beispielsweise organische Säuren) den APR-Prozess unterbinden. Wasserlösliche organische Verbindungen aus holzhaltiger Biomasse weisen oft nicht die 1:1-Stöchiometrie von C und O auf, und es entstehen dann Alkane als Nebenprodukte (nur die direkt an Sauerstoff gebundenen Kohlenstoffatome werden in H₂ und CO₂ umgewandelt).

Eine Möglichkeit zur Umwandlung oxygenierter Kohlenwasserstoffe in Alkane folgt ebenfalls der in Schema 6 gezeigten Route zur Erzeugung von H₂/CO₂-Mischungen, wobei aber die Wassergasreaktion unterdrückt wird, sodass CO/H₂-Gemische (Synthesegas) erhalten werden. Das Synthesegas lässt sich mit einer Reihe konventioneller Katalyseverfahren in flüssige Produkte überführen, beispielsweise langkettige Alkane durch das Fischer-Tropsch-Verfahren oder Methanol. Der einfachste Weg, die Wassergasreaktion zu unterdrücken, besteht in der Prozessführung in der Gasphase, wobei der Partialdruck des Wassers hinreichend klein gehalten werden kann. Bei Verfahren in wässrig-flüssiger Phase ist der Partialdruck des Wassers hingegen durch Gasflüssig-Gleichgewichte bestimmt. Durch Verminderung des

Wasserpartialdrucks ist es möglich, das Wassergasgleichgewicht in Richtung CO zu verschieben. Eine andere Methode, die Wassergasreaktion zu verlangsamen, ist die Prozessführung bei hohen Konzentrationen der in Wasser gelösten Oxygenate. Ebenfalls wichtig ist es, Katalysatoren einzusetzen, die ihrerseits nicht die Zersetzung von Wasser katalysieren. Insbesondere ist bekannt, dass einige oxidische Trägermaterialien (z. B. Aluminium-, Titan- und Ceroxid) die Wassergasreaktion begünstigen,^[60,61] was mit der Fähigkeit der Trägermaterialien zur Dissoziation von Wasser korreliert. In diesem Zusammenhang konnten wir feststellen, dass bei der Umwandlung von wässrigem Glycerin am Pt-Kontakt aus Ceroxid/Zirconiumoxid die Wassergasreaktion eine deutliche Rolle spielt, während sie an Pt/C-Katalysatoren vernachlässigbar ist.^[7]

Die Erzeugung von Synthesegas aus oxygenierten Kohlenwasserstoffen an trägerfixierten Katalysatoren wie Pt/C kann bei niedrigen Temperaturen (z. B. unter 570 K) durch die schlechte Desorption des CO von der Metalloberfläche behindert werden. Die Adsorptionswärme von CO auf Pt ist hoch (zwischen 130 und 180 kJ mol⁻¹, je nach CO-Bedeckung), sodass ohne die Umwandlung von CO in CO₂ durch die Wassergasreaktion das CO im Reaktor angereichert wird und eine sehr hohe Bedeckung des Platin erfolgt. Bei solch hohen Belegungen ist die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten zweier benachbarter, zur Aktivierung der Oxygenate notwendiger Pt-Zentren niedrig, weshalb geringe Reaktionsgeschwindigkeiten resultieren. Für die Erzeugung eines aktiven Katalysators zur Herstellung von Synthesegas aus oxygenierten Kohlenwasserstoffen bei möglichst niedrigen Temperaturen ist es also erforderlich, die Wassergasreaktion zu unterdrücken und zugleich die Bindung des CO an die Metalloberfläche zu schwächen. Eine derartige Verminde rung der Bindungsenergie für die Bindung von CO an die Metalloberfläche kann mithilfe geeigneter Legierungen erzielt werden. So wurde vorhergesagt, dass eine Oberflächenlage von Pt auf Ru (oder Re) stabiler ist als die durch Diffusion von Pt in Ru (oder Re) entstehende Legierung und dass die Bindung von CO an Pt auf Ru (oder Re) schwächer ist als die Bindung von CO an die Oberfläche von metallischem Platin.^[62] Tatsächlich konnten wir zeigen, dass PtRu- und PtRe-Legierungen auf Kohlenstoffträgern hervorragende Katalysatoren für die Umwandlung von wässrigem Glycerin in Synthesegas bei 570 K ist, während Pt/C bei diesen Temperaturen eine nur geringe Aktivität aufweist.^[7]

Eine andere in Schema 6 dargestellte Möglichkeit ist die Bildung organischer Säuren durch Dehydrierung und nachfolgende Umlagerungen. Wie in Abschnitt 3 beschrieben, ist ein Hydroxyaldehyd instabiler als eine Carbonsäure; so ist Glyceraldehyd weniger stabil als die isomere Milchsäure.

An dieser Stelle ist es instruktiv, die Reformierung in der kondensierten Phase und in der Gasphase zu vergleichen. Die Erzeugung von H₂ und CO₂ aus biogenen Kohlenhydraten erfordert wegen der geringen Flüchtigkeit der Kohlenhydrate eine Reformierung in der flüssigen Phase (aqueous-phase reforming; APR). Der Vorteil des APR-Verfahrens besteht darin, dass es für die Gewinnung von H₂ und CO₂ aus Oxygenaten mit niedrigem Dampfdruck (z. B. Glucose) bei vertretbaren Prozesstemperaturen, bei denen keine signifikanten

Zersetzungreaktionen auftreten, verwendet werden kann. Die erforderliche Gegenwart von flüssigem Wasser bedingt, dass der APR-Prozess meist bei deutlich erhöhten Drücken geführt wird (z. B. 50 bar bei 540 K). Der in der Praxis verwendbare Druckbereich eines Reaktors ist auf Werte begrenzt, die unter den Prozessbedingungen sicher beherrscht und kontrolliert werden können. Hochdruckbedingungen sind zwar von Nachteil bei der Reaktorauslegung, bieten aber Vorteile für die nachfolgende Trennung beider Gase mithilfe von Membranfiltration, Ultrazentrifugation oder Druckwechseladsorption. Ein weiterer Vorteil des APR-Verfahrens besteht in der Möglichkeit, dem flüssigen Eduktstrom nichtflüchtige Zusätze beizumengen, mit denen die Leistung des katalytischen Prozesses optimiert werden kann (beispielsweise durch Zufuhr saurer oder basischer Komponenten zur Einstellung des pH-Werts der wässrigen Kohlenhydratlösung). Ein möglicher Nachteil von APR besteht bei den üblichen Reaktionsbedingungen in der Auswaschung von Katalysatorkomponenten durch die wässrige Phase, sodass nur solche Materialien als Katalysatorträger verwendet werden können, die über lange Zeiträume hinweg ausreichende hydrothermale Stabilität aufweisen (z. B. Kohle, Titan- oder Zirconiumdioxid).

Es wurde bereits angemerkt, dass ein wichtiges Charakteristikum des APR-Prozesses darin besteht, dass die Reaktionsbedingungen die Wassergasreaktion begünstigen. Hinzu kommt, dass die Aktivierungsenergie für die Dissoziation von Wasser auf Metallkatalysatoren in der flüssigen Phase geringer zu sein scheint als in der Gasphase, und auch der Gleichgewichtsumsatz von CO + H₂O zu CO₂ + H₂ durch den hohen Partialdruck des Wassers unter APR-Bedingungen erhöht ist. Der APR-Prozess liefert daher typischerweise H₂/CO₂-Mischungen mit nur sehr geringen Mengen an CO (\approx 100 ppm). Diese Charakteristika machen das APR-Verfahren attraktiv für die Erzeugung von CO-armem Wasserstoff, bilden aber einen Nachteil, wenn die Bereitstellung von H₂/CO-Mischungen erwünscht wird, beispielsweise für die Fischer-Tropsch-Synthese.

Im Unterschied zum APR-Verfahren verläuft die Gasphasenreformierung oxygenierter Kohlenwasserstoffe am besten mit flüchtigen Edukten wie Methanol, Ethylenglycol und Glycerin. Da kein flüssiges Wasser erforderlich ist, entfällt die Notwendigkeit hoher Drücke, und es ist möglich, die Gasphasenreformierung bei höheren Temperaturen (z. B. 700 K) durchzuführen, sodass höhere Reaktionsgeschwindigkeiten erzielt werden. Ein weiterer Vorteil der Gasphasenreaktion besteht in der vernachlässigbaren Auswaschung des Katalysators, der allerdings unter den Reaktionsbedingungen thermisch stabil sein muss. Besonders wichtig für die Einbindung in die großtechnische Synthese ist, dass bei der Gasphasenreformierung der Anteil der Wassergasreaktion gezielt reguliert werden kann, um H₂/CO/CO₂-Mischungen mit bestimmten H₂/CO-Verhältnissen zu erzeugen. So ermöglichen Katalysatorzusätze zur Beschleunigung der Wassergasreaktion (z. B. Ceroxid oder Kupfer) die Produktion von H₂/CO₂-Gemischen mit nur wenig CO (z. B. 1%). Durch Verwendung von Katalysatoren, an denen die Wassergasreaktion langsam ist (Metalle auf Kohleträger), ist es aber ebenso möglich, H₂/CO-Mischungen zu erzeugen, die als

Synthesegas verwendet werden können. Eine attraktive Anwendungsmöglichkeit der Gasphasenreformierung oxygierter Kohlenwasserstoffe (Bereitstellung von H₂/CO) ist daher dessen Kopplung mit der Fischer-Tropsch-Synthese (Verwendung von H₂/CO), was insgesamt zur Umwandlung der oxygenierten Kohlenwasserstoffe in flüssige Alkane führt.

5.2. Umwandlung von Zuckern in 5-Hydroxymethylfurfural (HMF)

Furanderivate wie Furfural und HMF können aus erneuerbarer Biomasse durch säurekatalysierte Dehydratisierung von Pentosen bzw. Hexosen erzeugt werden. Die selektive Dehydratisierung von Hexosen führt zu HMF, das als polyfunktionelle Zwischenstufe Potenzial für den Ersatz von Erdöl-basierten Vorstufen bei der Herstellung verschiedener Polymere aufweist (z. B. Polyamide und Polyester).^[20,22] Die Bildung von HMF erfolgt durch die säurekatalysierte Abspaltung von drei Molekülen Wasser aus Fructose oder Glucose, doch ist die Selektivität für HMF bei Ketohexosen (Fructose) generell höher als bei Aldohexosen (Glucose).^[6] Schema 1 (siehe Abschnitt 1) stellt die grundsätzlichen Reaktionswege für die Erzeugung von HMF aus Hexosen dar. Isomerisierungs-, Dehydratisierungs-, Fragmentierungs-, Reversions- und Kondensationsreaktionen sind die Hauptabbaupfade von Zuckern.^[6] Das Reaktionsprodukt HMF kann bei Anwesenheit von genügend Wasser auch eine Rehydratisierung unter Bildung von Lävulin- und Ameisensäure eingehen.^[63] Nach früheren mechanistischen Studien erfolgt die Bildung von HMF über ein offenkettiges 1,2-Endiol oder über Fructofuranosyl-Intermediate.^[24,27,64] Antal et al. konnten jedoch zeigen, dass die Bildung von HMF aus Fructose über cyclische Intermediate verläuft, was durch folgende Befunde untermauert wird: 1) 2,5-Anhydro-D-mannose (ein intermediäres Enol im cyclischen Mechanismus) wandelt sich leicht in HMF um, 2) HMF entsteht leicht aus dem Fructose-Teil von Sucrose, und 3) bei Reaktionsführung in D₂O wird kein Deuterium in HMF eingebaut, obwohl der acyclische Mechanismus über eine Keto-Enol-Tautomerie verläuft.^[25,26,65] Auch theoretische Ergebnisse stützen den Befund, dass die HMF-Bildung aus Glucose und Xylose hauptsächlich über cyclische Intermediate verläuft.^[27] Während in Gegenwart von Wasser die Selektivität nur gering ist, lassen sich in aprotischen Lösungsmitteln wie Dimethylsulfoxid (DMSO) hohe Ausbeuten (> 90%) erzielen.^[66] Nach früheren Arbeiten liegt Fructose in aprotischen Lösungsmitteln wie DMSO und bei höheren Temperaturen in der Furanoseform vor, während in Wasser die β -Pyranoseform vorherrscht.^[31-33] Der erhöhte Anteil der Furanoseform bei höheren Temperaturen in DMSO verschiebt das Gleichgewicht zugunsten der HMF-Bildung. Die bevorzugte Bildung von β -Fructofuranose in DMSO kann auf die erhöhte Stabilität dieser Form aufgrund intramolekularer Wasserstoffbrücken zwischen zwei Paaren von primären und sekundären Hydroxygruppen zurückgeführt werden. Zusätzlich wird in DMSO auch der Abbau von HMF durch Hydratisierung zu Lävulinsäure durch die geringe Konzentration von Wasser verhindert. Ferner wird die Ausbeute von HMF durch Konden-

sationsprozesse mit Fructose oder Reaktionszwischenstufen vermindert. Eine mögliche Gegenstrategie besteht in der sofortigen Abtrennung des HMF nach dessen Bildung im Reaktionsgemisch, wofür von verschiedenen Arbeitsgruppen organische Lösungsmittel eingesetzt wurden.^[23,24] Die ungünstigen Verteilungskoeffizienten von HMF in organischen Lösungsmitteln führen jedoch zu einem großen Lösungsmittelbedarf und damit beträchtlichen Energiekosten bei der Gewinnung von reinem HMF.

Kürzlich haben wir eine kosteneffektive Methode zur Produktion von HMF vorgestellt, bei der in einem Zweiphasenreaktor D-Fructose in hohen Ausbeuten (> 80%) in HMF überführt wird, wobei hohe Fructosekonzentrationen toleriert werden (10–50 Gew.-%) und ein für die Abtrennung des HMF vorteilhaftes Lösungsmittel zum Einsatz kommt.^[67] In diesem Zweiphasenprozess wird die Fructose in der reaktiven wässrigen Phase in Gegenwart von HCl als saurem Katalysator und DMSO und/oder Poly(1-vinyl-2-pyrrolidon) (PVP) als Modifikatoren zur Verminderung von Nebenprodukten eingesetzt. Das Produkt, HMF, wird durch Extraktion mit Methylisobutylketon (MIBK) als organische Phase kontinuierlich entfernt, wobei sich der Verteilungskoeffizient des HMF im Zweiphasensystem durch Zusatz von 2-Butanol noch deutlich verbessern lässt. Nach älteren Arbeiten können in hochsiedenden Lösungsmitteln wie DMSO hohe Ausbeuten an HMF aus Fructose erzielt werden, doch zerstört sich das HMF bei der destillativen Abtrennung von DMSO, sodass kostenintensive Reinigungsverfahren nötig sind.^[68] Bereits durch geringe Zusätze von Modifikatoren (z. B. DMSO oder PVP) zur wässrigen Phase lässt sich die Selektivität auf 60 bis 75 % erhöhen. Die Effizienz des Prozesses ließ sich durch Optimierung der HMF-Aufnahme durch die organische Phase noch optimieren, was die Zersetzung des HMF im wässrigen Medium unterdrückt und zugleich die Gewinnung des Produkts aus der organischen Phase vereinfacht. Das Extraktionsvermögen des Lösungsmittels (definiert als der Quotient der Konzentrationen von HMF in der organischen und der wässrigen Phase) nimmt in Gegenwart von Modifikatoren in der wässrigen Phase allerdings ab. In diesem Zusammenhang ist die Zugabe von 2-Butanol zum Reaktionsgemisch bemerkenswert, da sie die Löslichkeit von HMF in der organischen Phase in Vergleich zu MIBK erhöht. Mit allen drei untersuchten Modifikatoren (DMSO, PVP und 2-Butanol) wird bei einer Konzentration von 30 Gew.-% Fructose HMF mit 83 % Selektivität bei 82 % Umsatz erhalten.^[67] Eine Erhöhung der Fructosekonzentration von 30 auf 50 Gew.-% vermindert aufgrund nun schnellerer Kondensationsreaktionen die Selektivität für HMF, doch erhöht eine Verdoppelung der Menge des Extraktionsmittels (7:3-Gemisch von MIBK und 2-Butanol) die Selektivität beträchtlich. Für niedrige Fructoseumsätze konnte in reinem Wasser sowie in Gegenwart von 20 Gew.-% DMSO gezeigt werden, dass DMSO den Umsatz der Fructose beschleunigt und zugleich die Geschwindigkeiten der unerwünschten Parallelreaktionen herabsetzt. Bei Verwendung von 1-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) anstelle von DMSO konnten ähnlich gute Selektivitäten erhalten werden, doch geht mehr NMP in die organische Phase über (\approx 5 Gew.-%) als im Falle von DMSO (\approx 0.8 Gew.-%), was die folgende

Gewinnung von reinem HMF erschwert. Bemerkenswert ist, dass PVP als stabiles hydrophiles Polymer mit an eine Polyethylenkette angebundenen NMP-Einheiten als Modifikator der wässrigen Phase einen ähnlichen Selektivitätsanstieg wie NMP bewirkt, doch das Problem der Verunreinigung des Extraktionsmittels durch seine vernachlässigbare Löslichkeit in der organischen Phase umgeht.

Verschiedene Arbeitsgruppen haben sich mit der Dehydratisierung von Fructose zu HMF befasst, da höhere Reaktionsgeschwindigkeiten und bessere Selektivitäten als mit Glucose möglich sind. Die geringe HMF-Ausbeute ausgehend von Glucose kann auf dessen stabile cyclische Struktur und den entsprechend geringen Anteil der offenkettigen Formen in Lösung zurückgeführt werden, weswegen sich die für die HMF-Bildung geschwindigkeitsbestimmende Enolisierungsreaktion verlangsamt.^[6] Zudem bildet Glucose Oligosaccharide mit reaktiven Hydroxygruppen, die leichter Kondensationsreaktionen mit HMF eingehen und so vermindern auf die Ausbeute wirken.^[6] Dessen ungeachtet besteht großes Interesse an der Entwicklung von Verfahren, die die billige und in großen Mengen verfügbare Glucose direkt in HMF umwandeln können, ohne die zusätzliche Umlagerung in Fructose zu erfordern. In reinem Wasser ist die Selektivität der Dehydratisierung von Glucose zu HMF sehr gering (etwa 6%),^[69] und auch in aprotischen polaren Lösungsmitteln wie DMSO sind die HMF-Ausbeuten niedrig (ca. 42%), selbst wenn Lösungen mit nur 3 Gew.-% Glucose eingesetzt werden.^[66] Die HMF-Ausbeute lässt sich jedoch deutlich erhöhen, wenn in einem Zweiphasenreaktorsystem

gearbeitet wird, in dem die wässrige Phase außer 10 Gew.-% Glucose noch bis zu 60 Gew.-% DMSO enthält und ein 7:3-Gemisch von MIBK und 2-Butanol als Extraktionsmittel verwendet wird. So steigt die HMF-Selektivität von 11% in reinem Wasser auf 53% im Zweiphasensystem bei Einsatz von DMSO als Modifikator.^[70]

Zwar kennt man eine Reihe von Lösungsmittel/Katalysator-Kombinationen, mit denen die Produktion von HMF oder Furfural aus verschiedenartigen Zuckern gelingt, es existiert aber noch keine Methode zur gleichzeitigen, effizienten Umwandlung von Glucose, Fructose und Xylose in HMF und Furfural. Auch in diesem Zusammenhang haben wir die Leistungsfähigkeit des Zweiphasenreaktorsystems bei Variation von pH-Wert und DMSO-Gehalt untersucht.^[70] Fructose zeigt die größte Reaktionsgeschwindigkeit und eine Selektivität von 89% bei 50 Gew.-% DMSO und pH 1.5, während in Falle von Glucose die beste HMF-Selektivität von 53% bei 60 Gew.-% DMSO und pH 1.0 erzielt wird. In ähnlicher Weise lässt sich die HMF-Selektivität der Dehydratisierung von Xylose zu Furfural bei 50 Gew.-% DMSO und pH 1.0 auf 91% steigern. In der Folge wurde dieses Verfahren zur Dehydratisierung unterschiedlicher Polysaccharide angewendet, wobei die für die Monomereinheiten optimierten Bedingungen gewählt wurden. Wie in Abbildung 3 ersichtlich, erfolgt die Dehydratisierung von Inulin, einer Fructosevorstufe aus Chicorée, bei hohen Umsätzen mit einer Selektivität von 77%, was mit den für Fructose erhaltenen Ergebnissen übereinstimmt, wenn geringe Verluste bei der Hydrolyse des Polyfructans zum Monomer angenommen

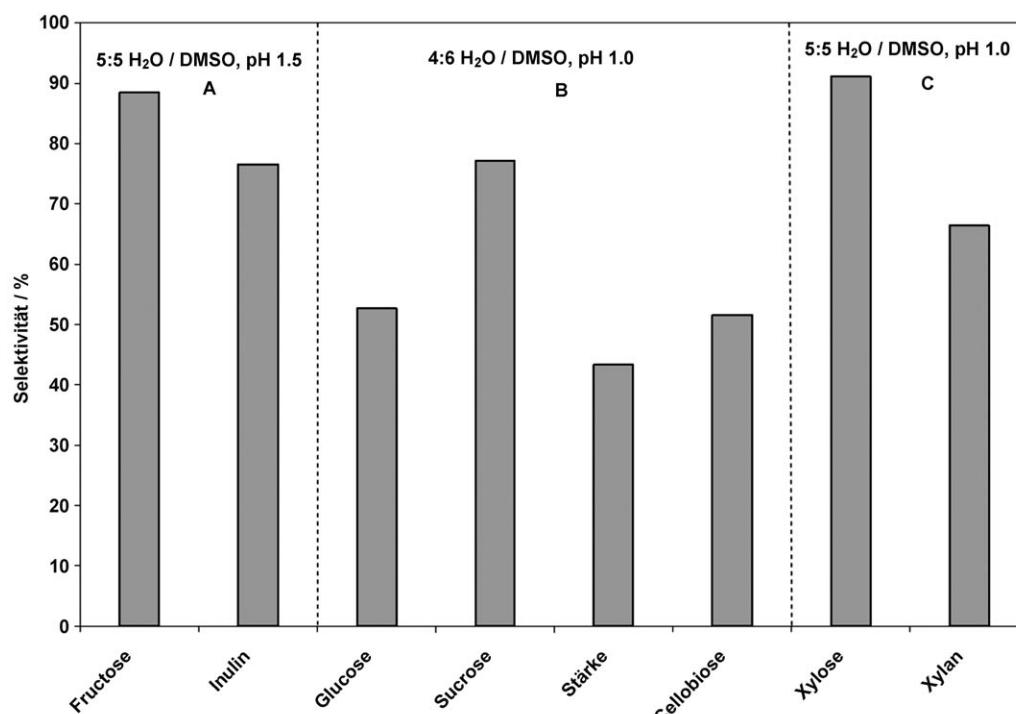


Abbildung 3. HMF- und Furfural-Selektivitäten bei der Dehydratisierung von Mono- und Polysacchariden in Wasser/DMSO-Gemischen mit HCl als Katalysator und 7:3 (w/w) MIBK/2-Butanol als Extraktionsmittel bei 443 K. A) HMF-Selektivitäten bei der Dehydratisierung von Fructose und Inulin in 5:5 (w/w) Wasser/DMSO bei pH 1.5. B) HMF-Selektivitäten bei der Dehydratisierung von Glucose, Sucrose, Stärke und Cellobiose in 4:6 (w/w) Wasser/DMSO bei pH 1.0. C) Furfural-Selektivitäten bei der Dehydratisierung von Xylose und Xylan in 5:5 (w/w) Wasser/DMSO bei pH 1.0. Abbildung nach Chheda et al.^[70]

werden. Auch Sucrose, ein Disaccharid aus Zuckerrohr und Zuckerrüben mit einer Fructose- und einer Glucoseeinheit, ergibt bei 65 % Umsatz eine Selektivität von 77 %. Unter der Annahme, dass unter den Reaktionsbedingungen ein vollständiger Umsatz der Fructose erzielt wird und der Glucoseumsatz 30 % beträgt, folgt die Selektivität dem von den Monomeren erwarteten Trend (89 % Selektivität für Fructose und 53 % für Glucose). Auch die Verwendung von Cellobiose (einem Dimer der Glucose mit β -1,4-glycosidischen Bindungen aus der Partialhydrolyse von Cellulose) oder löslicher Stärke (einem Polyglucan aus Mais oder Reis mit α -1,4-glycosidischen Bindungen) führt zu HMF-Selektivitäten, die mit der des Monomers Glucose vergleichbar sind. Dabei ergibt die Umsetzung von löslicher Stärke etwas geringere Werte, was auf einen gewissen Selektivitätsverlust bei der multiplen Hydrolyse der glycosidischen Bindungen des Polymers hindeutet. Die Dehydratisierung von Xylan (aus Haferspreu), einem Polymer aus Xylose, das als Modell für Hemicellulose angesehen werden kann, ergibt bei hohem Umsatz eine Selektivität von 66 %.

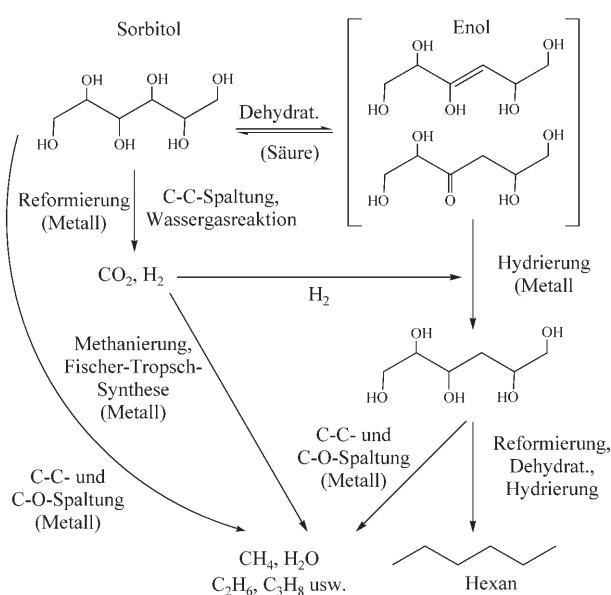
Obwohl die Dehydratisierung von Fructose in Gegenwart von 20 % DMSO 75 % Selektivität erreicht, können die Glucose- und Fructose-Komponenten der Sucrose bei pH 1.0 und 60 % DMSO beide effizient in HMF überführt werden. Zudem lassen sich unter diesen Bedingungen auch andere Polysaccharide wie Stärke oder Xylan verarbeiten, die in rein wässrigen Medien nicht hinreichend löslich sind. Trotz der Tatsache, dass alle Kohlenhydrate eine ähnliche Stöchiometrie haben, weisen sie unterschiedliche Strukturen auf und weichen in ihrem chemischen Verhalten unter ähnlichen Prozessbedingungen extrem ab. Die Ergebnisse belegen, wie sich mithilfe von fein abgestimmten Zweiphasenprozessen Rohstoffe aus Biomasse in wertvollere Furanderivate durch selektive Dehydratisierung umwandeln lassen. Mit der Möglichkeit, auch direkt hochfunktionalisierte Polysaccharide als wohlfreie und in großen Mengen verfügbare Edukte einzusetzen zu können, entfällt zudem auch die Notwendigkeit der Herstellung von Monozuckern in einem separaten vorgeschalteten Hydrolyseschritt.

In den oben vorgestellten Prozessen können verschiedene Polysaccharide unter Mineralsäurekatalyse verarbeitet werden. Dennoch wäre es wünschenswert, wenn feste Säurekatalysatoren eingesetzt werden könnten, die einfach von den Produkten abgetrennt und wiederverwendet werden können. Mit sauren Ionenaustauscherharzen wurden bei niedrigen Temperaturen (363 K) allerdings geringere HMF-Selektivitäten in Gegenwart von Modifikatoren gefunden; recht erfolgversprechende Ergebnisse (73 % HMF-Selektivität) liefert Niobphosphat bei höheren Temperaturen (453 K).^[67] Es ist davon auszugehen, dass diese Ergebnisse durch die Herstellung neuartiger Katalysatoren weiter verbessert werden; in Frage kommen z.B. nanoporöse MCM-Materialien mit Sulfonsäuregruppen, die bei erhöhter Temperatur die Dehydratisierung von Xylose zu Furfural ermöglichen.^[71] Ferner können bei hohem DMSO-Anteil inzwischen viele Polysaccharide im Zweiphasenreaktor verarbeitet werden, doch bleibt die Abtrennung des HMF von restlichem DMSO in der organischen Phase ein noch zu lösendes Problem. Analog zum oben angeführten Fall des PVP

hoffen wir aber, dass sich auch DMSO an ein hydrophiles Polymergerüst oder eine Katalysatoroberfläche anbinden lässt und so eine Umgebung schafft, die ideal für die selektive Dehydratisierung verschiedenster Zucker in Furanderivate ist.^[72,73] In diesem Zusammenhang wurden kürzlich zwei interessante Arbeiten veröffentlicht, in denen neuartige Methoden zur Synthese von HMF vorgestellt werden.^[77,78] Die hier beschriebenen Dehydratisierungsprozesse haben bereits das Stadium technischer Anwendungsreife erlangt, doch gibt es noch genügend Spielraum für weitere Optimierungen und für die Entwicklung neuer katalytischer Materialien.

5.3. Umwandlung von Kohlenhydraten aus Biomasse in flüssige Alkane

Derzeit richten sich viele Forschungsanstrengungen auf die Verwendung und Speicherung von Wasserstoff als ein sauberer Treibstoff, andererseits haben flüssige Alkane eine hohe Energiedichte, lassen sich leicht speichern und in Verbrennungsmaschinen effizient einsetzen. Zudem lassen sich leichtere Alkane im vielversprechenden HCCI-Brennverfahren (HCCI = homogeneous charge compression ignition) verwenden, das sich noch im Entwicklungsstadium befindet. Auch ist es möglich, Hexan durch Metathesereaktionen in eine Mischung von C₂- und C₁₀-Kohlenwasserstoffe umzuwandeln,^[74] deren C₂-Fraktion für die Herstellung von Polymeren eingesetzt werden kann, während die C₁₀-Fraktion als Bestandteil von Kraftstoffen genutzt wird. In diesem Zusammenhang besteht eine Zielrichtung bei der Umwandlung oxygenierter Kohlenwasserstoffe in leichtere Alkane (C₃–C₆) darin, die zur Bildung von H₂/CO- und in der Folge H₂/CO₂-Gemischen führende anfängliche Spaltung von C-C-Bindungen zu unterdrücken und stattdessen die Spaltung der C-O-Bindungen in den oxygenierten Edukten zu favorisieren. Eine derartige Umwandlung oxygenierter Kohlenwasserstoffe in Alkane erfordert die Entfernung der Hydroxygruppen durch C-O-Hydrogenolyse oder Dehydratisierungs-/Hydrierungs-Sequenzen (Schema 7). Der benötigte Wasserstoff kann *in situ* durch einen Reformierungsschritt in wässriger Phase unter Bildung von H₂/CO₂ bereitgestellt oder extern zugeführt werden. Metallkatalysatoren auf Basis von Pd und Pt sind selektiv für die Spaltung von C-C-Bindungen oxygenierter Substrate, während sich Ni und Ru besonders für die Spaltung von C-O-Bindungen eignen, die zu erhöhtem Alkananteil im Prozessgas führt. Wichtig ist in diesem Zusammenhang die Möglichkeit, C-O-Bindungen in einem zweistufigen Prozess durch Kombination von Dehydratisierung und Hydrierung zu spalten, wie in Schema 7 dargestellt. Dabei dient ein saurer Träger, beispielsweise Aluminiumsilicat oder ein Zeolith, als Katalysator der Dehydratisierung unter Bildung von Olefinen, Ketonen und/oder Aldehyden (über Enol-Zwischenstufen), gefolgt von der Diffusion dieser ungesättigten Verbindungen an die Metallspezies des Katalysators, an denen die Hydrierung erfolgt. Bei Anwendung der Dehydratisierungs-/Hydrierungs-Strategie mit einem Pt-Katalysator auf einem Aluminiumsilicaträger und Prozessbedingungen, die das Ausmaß der C-C-Spaltung am Pt gering halten (Betriebsbedingungen von ca. 500 K und 50 bar), ist es



Schema 7. Reaktionswege bei der Erzeugung leichter Alkane aus Sorbitol an einem difunktionellen Katalysator mit metallischen und sauren Komponenten. Abbildung nach Huber et al.^[11]

gelungen, mehr als 55 % des Kohlenstoffs einer wässrigen Sorbitollösung in Hexan umzuwandeln.^[11]

Wesentliche Schritte der in Schema 7 dargestellten Erzeugung von Alkanen aus Sorbitol an einem difunktionellen Katalysator entsprechen den folgenden Reaktionen: 1) Erzeugung von molekularem Wasserstoff an den Metallzentren durch Spaltung von C-C-Bindungen mit nachfolgender Wassergasreaktion; 2) Dehydratisierung an sauren Zentren; 3) Hydrierung der gebildeten ungesättigten Verbindungen am Metall. Wiederholtes Durchlaufen der Dehydratisierungs- und Hydrierungsschritte führt in Gegenwart von H_2 zur Bildung mittlerer Alkane (z. B. Hexan) aus Sorbitol. Die Bildung leichter Alkane erfolgt über C-C-Spaltungen der ungesättigten Zwischenstufen in Konkurrenz mit deren Hydrierung. Die Optimierung von Dehydratisierung und Hydrierung in wässriger Phase (APD/H) erfordert die Wahl der richtigen Metallkatalysatoren, sauren Katalysatoren, Verhältnisse von metallischen und sauren Zentren, Reaktionsbedingungen und Reaktorauslegung.

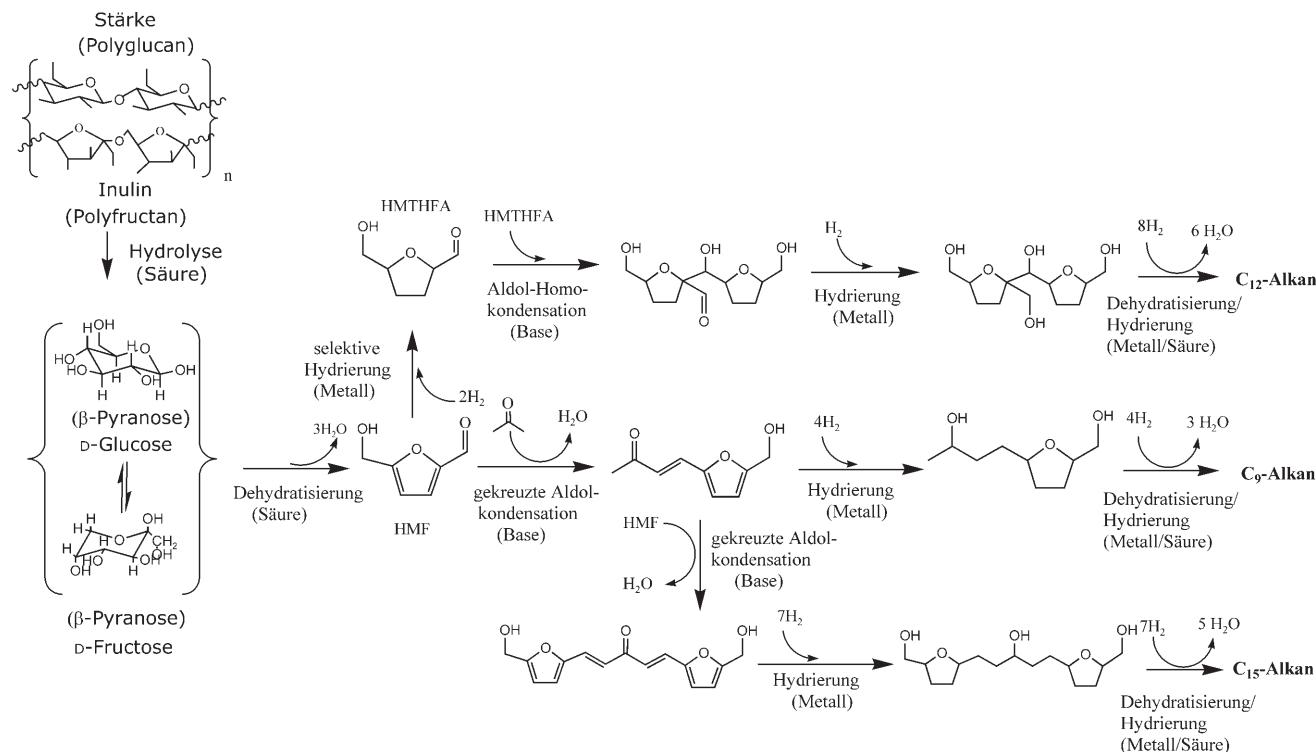
Während die Reformierungsreaktion in der wässrigen Phase unter Bildung von H_2 und CO_2 sehr endotherm ist, sind die C-O-Hydrogenolyse und die APD/H deutlich exotherm, was die Erzeugung von Alkanen aus Kohlenhydraten in der Summe leicht exotherm macht. Unter der Voraussetzung, dass die endothermen und exothermen Schritte in einem Reaktor gekoppelt werden, wäre eine hohe Energieeffizienz erreichbar. Durch die Entfernung der Hydroxgruppen aus den Edukten steigen ferner die Flüchtigkeit des Produktstroms und dessen Energiedichte. So enthalten die erzeugten Alkane mehr als 90 % des Energiegehalts der eingesetzten Kohlenhydrate, haben aber nur 30 % der Ausgangsmasse. Zudem führt die Entfernung der Hydroxygruppen zu einem Absinken des hydrophilen Charakters, und die hydrophoben Alkane scheiden sich spontan aus der wässrigen Phase ab, sodass energieaufwendige Trennschritte entfallen, wie sie

beispielsweise bei der destillativen Trennung von Ethanol und Wasser bei der Produktion von Bioethanol erforderlich sind.

Die im APD/H-Prozess erzeugten Alkane enthalten ebenso viele Kohlenstoffatome wie die ursprünglichen Zucker (meist fünf oder sechs) und lassen sich wegen der hohen Flüchtigkeit daher nicht direkt als Treibstoffe einsetzen. Eine Umwandlung von Biomasse in langkettigere Alkane ist daher wünschenswert. In diesem Zusammenhang wird auf einen kürzlich beschriebenen Prozess hingewiesen, mit dem in wässriger Phase Kohlenhydrate aus Biomasse in flüssige Alkane ($\text{C}_7\text{--C}_{15}$) umgewandelt werden können.^[8] Ferner können die $\text{C}_5\text{--C}_9$ -Alkane als Ersatz für die Pentan-Plus-Komponente verwendet werden und so die Entwicklung von Treibstoffen der P-Serie ergänzen.^[18] Oxygenierte Formen der gesättigten Verbindungen sowie die schwereren Alkane ($\text{C}_{13}\text{--C}_{15}$) können als Zusatz für Dieselskraftstoff dienen. Schließlich weist der Prozess in der Gesamtbilanz eine Energieeffizienz von 2.1 auf (Verhältnis des Heizwerts der Alkane zu der bei der Produktion benötigten Gesamtenergie), während diese wichtige Kennziffer bei Bioethanol nur 1.1–1.3 beträgt.^[75]

Die Herstellung von schweren flüssigen Alkanen aus Kohlenhydraten umfasst eine Reihe von Teilschritten, beginnend mit der sauren Hydrolyse von Polysacchariden wie Cellulose, Hemicellulose, Stärke und Inulin zu den Monosacchariden Glucose, Fructose und Xylose (Schema 8). Die Hydrolyse erfolgt unter Bruch der C-O-C-Bindung und wird meist in Gegenwart von Mineralsäuren durchgeführt. Weiterhin gehen die Kohlenhydrate unter den Reaktionsbedingungen säurekatalysierte Dehydratisierungen ein, die zur Bildung von Carbonylverbindungen wie HMF und Furfural führen (siehe Abschnitt 5.2). Anschließend werden diese Carbonylverbindungen durch Aldolkondensationen unter C-C-Verknüpfung zu größeren organischen Molekülen gekuppelt ($>\text{C}_6$). Die Reaktion wird typischerweise bei tiefen Temperaturen in polaren Lösungsmitteln wie Wasser oder Wasser/Methanol in Gegenwart fester basischer Katalysatoren wie Mg/Al- oder MgO/ZrO₂-Mischoxiden durchgeführt. Wie in Schema 8 dargestellt, bildet Aceton ein intermediäres Carbanion, das mit HMF zu einer C_9 -Verbindung kuppelt, die anschließend mit einem zweiten HMF-Molekül ein C_{15} -Produkt liefert. Diese Aldol-Addukte weisen mit ihrer vergleichsweise unpolaren Struktur eine nur geringe Löslichkeit in Wasser auf und fallen aus der wässrigen Phase aus. Die anschließende metallkatalysierte (Pd) Hydrierung der C=C- und C=O-Bindungen dieser Aldole führt zur Bildung relativ großer, wasserlöslicher organischer Verbindungen. Deren Umwandlung in flüssige Alkane (im Bereich $\text{C}_7\text{--C}_{15}$) durch APD/H an einem difunktionellen Katalysator ($\text{Pt}/\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) mit metallischen und sauren Zentren erfolgt in einem Vierphasen-Flussreaktor mit 1) einer Zufuhr der wasserlöslichen organischen Komponenten in wässriger Phase, 2) einem Hexadecan-Strom zur Extraktion der Produkte, 3) einem Einlass für H_2 -Gas und 4) einem festen Katalysator.^[8] Mit fortschreitender Dehydratisierungs-/Hydrierungs-Sequenz werden die organischen Komponenten hydrophober und gehen in den Hexadecan-Strom über, der so die hydrophoben Komponenten vom Katalysator entfernt, bevor Verkokung eintreten kann. Der in den Teilschritten benötigte

Kohlenhydrate aus Biomasse



Schema 8. Reaktionswege bei der Umwandlung von Polysacchariden in flüssige Alkane. Eine ähnliches Reaktionsschema mit Furfural als zentraler Zwischenstufe ergibt sich für die Umwandlung von C₅-Polysacchariden in C₁₀-, C₈- und C₁₃-Alkane. Abbildung nach Huber et al.^[8]

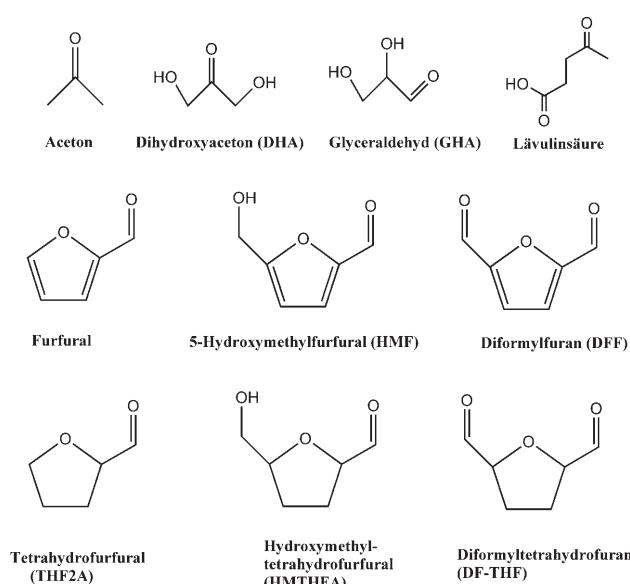
Wasserstoff kann durch den APR-Prozess aus Zuckern gewonnen werden (siehe Abschnitt 5.1). Ferner lassen sich Zucker zu Aceton fermentieren oder durch Retro-Aldolreaktionen in kleinere Carbonylverbindungen wie Dihydroxyacetone und Glyceraldehyd umwandeln, die ihrerseits mit Furfural oder HMF gekuppelt werden können.

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung flüssiger Alkane besteht in der Umwandlung von Furfural und HMF in Tetrahydrofurfural (THF2A) bzw. 5-Hydroxymethyltetrahydrofurfural (HMTHFA) durch 1) selektive Hydrierung der C=C-Bindungen des Furanrings, 2) komplettene Hydrierung mit nachfolgender selektiver Dehydrierung des primären Alkohols unter Bildung eines Aldehyds oder 3) komplettene Hydrierung mit nachfolgender selektiver Oxidation des primären Alkohols mit O₂ unter Bildung des Aldehyds. THF2A und HMTHFA können durch Homo-Aldolkondensation in C₁₀- bzw. C₁₂-Spezies umgewandelt werden, die sich anschließend unter Bildung wasserlöslicher organischer Verbindungen hydrieren lassen. In der Gesamtbetrachtung umfassen die Reaktionsschritte bei der Umwandlung von Biomasse in flüssige Alkane die Veränderung der funktionellen Gruppen der Zucker durch eine Reihe von selektiven Transformationen wie Dehydratisierung, Hydrierung/Dehydrierung und Oxidation sowie die Erhöhung des Molekulargewichts durch Aldolkondensation, wobei die Verteilung der C₇- bis C₁₅-Alkane durch das molare Verhältnis der Edukte (z. B. HMF und Aceton) gesteuert werden kann.^[8]

Die Aldolkondensation ist ein wichtiger Zwischenschritt bei der Bildung großer organischer Moleküle auf der Basis

von Carbonylverbindungen aus Kohlenhydraten. Obwohl auch Zucker eine Carbonylgruppe enthalten, wandeln sie sich in wässriger Phase in cyclische Formen um, sodass weniger als 1 % der acyclischen Formen vorliegen, was Aldolkondensationen stark verlangsamt.^[30] In Abschnitt 5.2 wird beschrieben, wie Glucose, Fructose und Xylose zu HMF bzw. Furfural dehydratisiert werden können. Schema 9 fasst einige der aus Kohlenhydraten erzeugbaren oxygenierten Carbonylverbindungen zusammen, die durch Homo- oder Kreuzkupplungen zu größeren organischen Molekülen führen können.^[76]

In ersten Arbeiten wurde die Aldolkondensation in einem diskontinuierlichen Reaktor an Mg/Al-Mischoxidkatalysatoren aus Hydrotalcit ausgeführt, und die Hydrierung erfolgte nach Zugabe eines Pd/Al₂O₃-Katalysators. Das Mg/Al-Mischoxid büßt dabei aufgrund irreversibler Strukturveränderung beim Wiedergewinnungsprozess beinahe 70 % seiner Aktivität ein.^[38] Weitere Arbeiten führten zu einem MgO/ZrO₂-Katalysator, der unter den Reaktionsbedingungen der Aldolkondensation in wässriger Phase stabil ist. Im Verlauf der Reaktion fallen die Produkte der Aldolkondensation aus der wässriger Phase aus, sodass durch Abscheidung von Pd auf dem MgO/ZrO₂ ein difunktioneller Metallkatalysator (Pd/MgO/ZrO₂) entwickelt wurde, der die Durchführung von Aldolkondensation und Hydrierung im gleichen Reaktor ermöglicht. Abbildung 4 zeigt die Zeitabhängigkeit der Kohlenstoffkonzentration in der wässriger Phase (normalisiert auf die anfängliche Konzentration im Reaktor) im Verlauf der Aldolkondensation von HMF und Aceton (1:1) am difunktionellen Pd/MgO/ZrO₂-Katalysator bei 326 K mit an-



Schema 9. Aus Kohlenhydratohstoffen abgeleitete Carbonylverbindungen. Abbildung nach Chheda et al.^[76]

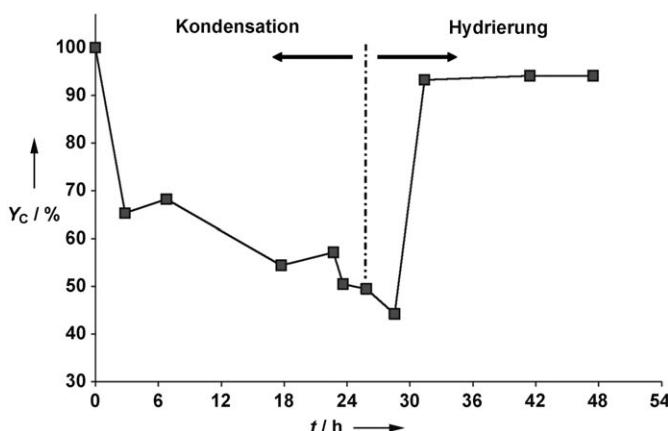


Abbildung 4. Kohlenstoff-Gesamtausbeute (Y_c) in der wässrigen Phase als Funktion der Zeit bei der Aldolkondensation von HMF und Aceton (molares Verhältnis 1:1) bei 326 K in Gegenwart von 5 Gew.-% Pd/MgO/ZrO₂-Katalysator mit nachfolgender Hydrierung bei 393 K. Abbildung nach Barrett et al.^[38]

schließender Hydrierung bei 393 K im selben Reaktor. Zunächst fällt die Kohlenstoffkonzentration wegen des ausfallenden Produkts der Aldolkondensation ab. Bei der anschließenden Hydrierung werden jedoch 94 % des anfänglichen Kohlenstoffs in der flüssigen Phase zurückgewonnen. Der difunktionelle Pd/MgO/ZrO₂-Katalysator ermöglicht also die Verwendung nur eines Reaktors für die Kombination von Aldolkondensation und Hydrierung in wässriger Phase, wobei der im ersten Schritt aus der mobilen Phase abgeschiedene Kohlenstoff im Hydrierungsschritt zurückkehrt. Die Gesamtausbeute in Hinblick auf schwerere Produkte (C_{13} – C_{15}) kann über die Temperatur und die molaren Verhältnisse der Edukte gesteuert werden.^[38]

6. Zusammenfassung und Ausblick

Biomasse, insbesondere solche auf Basis von Lignocellulose, ist eine praktisch unbegrenzt verfügbare und nachwachsende Kohlenstoffquelle für die Herstellung von Treibstoffen und chemischen Zwischenprodukten. Für die Entwicklung von Prozessen zur effizienten Verwendung von Ressourcen aus Biomasse ist nicht nur ein grundlegendes Verständnis der Chemie der Kohlenhydrate erforderlich, sondern auch Kenntnisse darüber, wie mithilfe von Katalysatoren der hohe Anteil von Sauerstofffunktionalitäten gesenkt werden kann. Trotz der Vielzahl der aus Kohlenhydraten zugänglichen Produkte reichen einige grundlegende Reaktionstypen: Hydrolyse, Dehydratisierung, Isomerisierungen, Aldolkondensation, Reformierung, Hydrierung und Oxidation. Diese Grundreaktionen lassen sich an multifunktionellen Katalysatoren miteinander kombinieren, wodurch eine noch breitere Palette von Produkten aus Kohlenhydraten zugänglich wird.

Ein vertieftes Verständnis der entscheidenden Parameter jeder der zuvor angeführten Grundreaktionstypen kann dazu beitragen, neue Möglichkeiten für die Entwicklung kosten-effizienter Verfahrensschritte aufzuspüren. So zeigen die obigen Beispiele, dass es durch Feinabstimmung der Reaktionsbedingungen und die Wahl des Katalysators möglich ist, an Metall- und Legierungskatalysatoren die Reformierung von Polyolen in wässriger Phase gezielt in Richtung der bevorzugten Produktion von entweder H₂/CO₂ oder H₂/CO (Synthesegas) zu steuern. Ebenso ist es möglich, in wässriger Phase Sorbitol an einem difunktionellen Katalysator in leichte Alkane (C₁–C₆) umzuwandeln, wobei die Metallkomponente des Katalysators die Reformierung des Sorbitols unter Bildung von H₂ vermittelt und die saure Komponente die Dehydratisierung des Sorbitols zu Produkten katalysiert, die nachfolgend am Metallkontakt hydriert werden. Wir haben auch gezeigt, wie Fructose in einem Zweiphasenreaktor selektiv in hohen Ausbeuten (> 90 %) zu HMF dehydratisiert werden kann, wobei die reaktive wässriger Phase den Zucker, den Katalysator sowie Hilfsstoffe zur Unterdrückung von Nebenreaktionen enthält. Das als Produkt gebildete HMF wird dabei kontinuierlich durch eine organische Phase extrahiert, die derart modifiziert wurde, dass die Verteilungskoeffizienten des HMF optimal sind, um die Kosteneffizienz der Produktion hoch zu halten. Das System des Zweiphasenreaktors ermöglicht bei der Produktion von Furfural und HMF durch die Kontrolle der Reaktionsbedingungen eine Feinabstimmung des Gesamtprozesses, und durch Zudosierung von Modifikatoren kann die Hydrolyse von Polysacchariden mit der Dehydratisierung der gebildeten Monosaccharide kombiniert werden. Ferner diskutieren wir die Umwandlung von Kohlenhydraten in flüssige Alkane, wobei ein mehrstufiges Katalyseverfahren aus Dehydratisierung, Aldolkondensation, Hydrierung gefolgt von Dehydratisierung/Hydrierung angewendet wird.

Die hier vorgestellten Beispiele belegen die zahlreichen Möglichkeiten für die Umwandlung von Kohlenhydraten und daraus abgeleiteten Verbindungen an multifunktionellen Katalysatoren unter Bildung von Treibstoffen und chemischen Zwischenprodukten höherer Wertschöpfung. Neben

den vielfältigen chemischen Herausforderungen bei der Verarbeitung von Kohlenhydraten in der chemischen Industrie birgt dieses Forschungsgebiet auch großes Potenzial für die Entwicklung neuer verfahrenstechnischer Konzepte und Technologien.

Die an der University of Wisconsin durchgeführten Arbeiten wurden durch das U.S. Department of Agriculture (USDA), die National Science Foundation (NSF, Chemical and Transport Systems Division of the Directorate for Engineering) und das U.S. Department of Energy (DOE, Office of Basic Energy Sciences) unterstützt. J.A.D. dankt Dr. Randy Cortright (Virent Energy Systems) für wertvolle Diskussionen, Ideen und Vorschläge zur katalytischen Verarbeitung von Oxygenaten aus Biomasse.

Eingegangen am 18. Oktober 2006
Online veröffentlicht am 20. Juli 2007

Übersetzt von Dr. Detlef Schröder, Prag

- [1] Der „BP Statistical Review of Energy 2006“ findet sich unter: http://www.bp.com/liveassets/bp_internet/globalbp/global_bp_uk_english/publications/energy_reviews_2006/STAGING/local_assets/downloads/powerpoint/statistical_review_full_report_slidepack_2006.ppt, **2006**.
- [2] *The Roadmap for Biomass Technologies in the U.S.*, Biomass R&D Technical Advisory Committee, U.S. Department of Energy, Accession No. ADA 436527, **2002**.
- [3] R. D. Perlack, L. L. Wright, A. Turhollow, R. L. Graham, B. Stokes, D. C. Erbach, *Biomass as Feedstock for a Bioenergy and Bioproducts Industry: The Technical Feasibility of a Billion-Ton Annual Supply*, Report No. DOE/GO-102995-2135; Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, **2005**; elektronisch verfügbar unter: <http://www.osti.gov/bridge>.
- [4] J. J. Bozell, *ACS Symp. Ser.* **2006**, 92, 1.
- [5] T. Werpy, G. Petersen, *Top Value Added Chemicals from Biomass: Vol. 1—Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas*, Report No. NREL/TP-510-35523; National Renewable Energy Laboratory, Golden, **2004**; elektronisch verfügbar unter: <http://www.osti.gov/bridge>.
- [6] B. M. F. Kuster, *Starch/Stärke* **1990**, 42, 314.
- [7] R. R. Soares, D. A. Simonetti, J. A. Dumesic, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 4086; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3982.
- [8] G. W. Huber, J. N. Chheda, C. J. Barrett, J. A. Dumesic, *Science* **2005**, 308, 1446.
- [9] F. Jin, Z. Zhou, H. Enomoto, T. Moriya, H. Higashijima, *Chem. Lett.* **2004**, 33, 126.
- [10] R. D. Cortright, R. R. Davda, J. A. Dumesic, *Nature* **2002**, 418, 964.
- [11] G. W. Huber, R. D. Cortright, J. A. Dumesic, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 1575; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1549.
- [12] O. Bobleter in *Polysaccharides*, 2. Aufl. (Hrsg.: S. Dumitriu), Marcel Dekker, New York, **2005**, S. 893–937.
- [13] C. E. Wyman, S. R. Decker, M. E. Himmel, J. W. Brady, C. E. Skopec, L. Viikari in *Polysaccharides*, 2. Aufl. (Hrsg.: S. Dumitriu), Marcel Dekker, New York, **2005**, S. 995–1033.
- [14] G. W. Huber, S. Iborra, A. Corma, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 4044.
- [15] C. Moreau, R. Durand, J. Duhamet, P. Rivalier, *J. Carbohydr. Chem.* **1997**, 16, 709.
- [16] M. Nagamori, T. Funazukuri, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2004**, 79, 229.
- [17] F. W. Lichtenthaler, S. Peters, *C. R. Chim.* **2004**, 7, 65.
- [18] S. F. Paul, US Patent, 6,309,430, **2001**.
- [19] K. J. Zeitsch, *The Chemistry and Technology of Furfural and its Many By-products*, Bd. 13, Elsevier, Amsterdam, **2000**, S. 34–69.
- [20] A. Gandini, M. N. Belgacem, *Prog. Polym. Sci.* **1997**, 22, 1203.
- [21] J. Lewkowski, *Arkivoc* **2001**, 01-403CR.
- [22] C. Moreau, M. N. Belgacem, A. Gandini, *Top. Catal.* **2004**, 27, 11.
- [23] D. Mercadier, L. Rigal, A. Gaset, J. P. Gorrichon, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1981**, 31, 489.
- [24] C. Moreau, R. Durand, S. Razigade, J. Duhamet, P. Faugeras, P. Rivalier, P. Ros, G. Avignon, *Appl. Catal. A* **1996**, 145, 211.
- [25] M. J. Antal, Jr., W. S. L. Mok, G. N. Richards, *Carbohydr. Res.* **1990**, 199, 91.
- [26] M. J. Antal, Jr., W. S. L. Mok, G. N. Richards, *Carbohydr. Res.* **1990**, 199, 111.
- [27] X. Qian, M. R. Nimlos, M. Davis, D. K. Johnson, M. E. Himmel, *Carbohydr. Res.* **2005**, 340, 2319.
- [28] L. Ott, M. Bicker, H. Vogel, *Green Chem.* **2006**, 8, 214.
- [29] J. Lecomte, A. Finiels, C. Moreau, *Starch/Stärke* **2002**, 54, 75.
- [30] P. Collins, R. Ferrier, *Monosaccharides*, Wiley, Chichester, **1995**.
- [31] M. Bicker, D. Kaiser, L. Ott, H. Vogel, *J. Supercrit. Fluids* **2005**, 36, 118.
- [32] P. Dais, *Carbohydr. Res.* **1987**, 169, 159.
- [33] F. Franks, *Pure Appl. Chem.* **1987**, 59, 1189.
- [34] G. W. Huber, J. W. Shabaker, J. A. Dumesic, *Science* **2003**, 300, 2075.
- [35] J. W. Shabaker, G. W. Huber, R. R. Davda, R. D. Cortright, J. A. Dumesic, *Catal. Lett.* **2003**, 88, 1.
- [36] R. R. Davda, J. W. Shabaker, G. W. Huber, R. D. Cortright, J. A. Dumesic, *Appl. Catal. B* **2005**, 56, 171.
- [37] M. B. Valenzuela, C. W. Jones, P. K. Agrawal, *Energy Fuels* **2006**, 20, 1744.
- [38] C. J. Barrett, J. N. Chheda, G. W. Huber, J. A. Dumesic, *Appl. Catal. B* **2006**, 66, 111.
- [39] H. Luo, H. Li, L. Zhuang, *Chem. Lett.* **2001**, 404.
- [40] N. Merat, C. Godawa, A. Gaset, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1990**, 48, 145.
- [41] P. Gallezot, N. Nicolaus, G. Fleche, P. Fuertes, A. Perrard, *J. Catal.* **1998**, 180, 51.
- [42] Z. Zhang, J. E. Jackson, D. J. Miller, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, 41, 691.
- [43] R. D. Cortright, M. Sanchez-Castillo, J. A. Dumesic, *Appl. Catal. B* **2002**, 39, 353.
- [44] C. Carlini, P. Patrono, A. M. Raspolli Galletti, G. Sbrana, V. Zima, *Appl. Catal. A* **2005**, 289, 197.
- [45] G. A. Halliday, R. J. Young, Jr., V. V. Grushin, *Org. Lett.* **2003**, 5, 2003.
- [46] C. L. Bianchi, P. Canton, N. Dimitratos, F. Porta, L. Prati, *Catal. Today* **2005**, 102–103, 203.
- [47] R. Ciriminna, G. Palmisano, C. Della Pina, M. Rossi, M. Pagliaro, *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 6993.
- [48] J. Chaminand, L. Djakovitch, P. Gallezot, P. Marion, C. Pinel, C. Rosier, *Green Chem.* **2004**, 6, 359.
- [49] M. A. Dasari, P.-P. Kiatsimkul, W. R. Sutterlin, G. J. Suppes, *Appl. Catal. A* **2005**, 281, 225.
- [50] D. G. Lahr, B. H. Shanks, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, 42, 5467.
- [51] D. G. Lahr, B. H. Shanks, *J. Catal.* **2005**, 232, 386.
- [52] T. Miyazawa, Y. Kusunoki, K. Kunimori, K. Tomishige, *J. Catal.* **2006**, 240, 213.
- [53] U. Saxena, N. Dwivedi, S. R. Vidyarthi, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, 44, 1466.
- [54] E. Tronconi, N. Ferlazzo, P. Forzatti, I. Pasquon, B. Casale, L. Marini, *Chem. Eng. Sci.* **1992**, 47, 2451.
- [55] W. H. Zartman, H. Adkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, 55, 4559.
- [56] M. McCoy, *Chem. Eng. News* **2005**, 83(8), 19.
- [57] K. Wang, M. C. Hawley, T. D. Furney, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, 34, 3766.
- [58] R. R. Davda, J. A. Dumesic, *Chem. Commun.* **2004**, 1, 36.

- [59] J. O. Metzger, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 710; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 696.
- [60] A. Basinska, L. Kepinski, F. Domka, *Appl. Catal. A* **1999**, *183*, 143.
- [61] R. J. Gorte, S. Zhao, *Catal. Today* **2005**, *104*, 18.
- [62] E. Christoffersen, P. Liu, A. Ruban, H. L. Skriver, J. K. Norskov, *J. Catal.* **2001**, *199*, 123.
- [63] H. E. van Dam, A. P. G. Kieboom, H. van Bekkum, *Starch/Stärke* **1986**, *38*, 95.
- [64] M. J. Antal, T. Leesomboon, W. S. Mok, *Carbohydr. Res.* **1991**, *217*, 71.
- [65] M. J. Antal, Jr., T. Leesomboon, W. S. Mok, G. N. Richards, *Carbohydr. Res.* **1991**, *217*, 71.
- [66] H. H. Szmant, D. D. Chundury, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1981**, *31*, 135.
- [67] Y. Roman-Leshkov, J. N. Chheda, J. A. Dumesic, *Science* **2006**, *312*, 1933.
- [68] D. W. Brown, A. J. Floyd, R. G. Kinsman, Y. Roshan-Ali, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1982**, *32*, 920.
- [69] K. Seri, Y. Inoue, H. Ishida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2001**, *74*, 1145.
- [70] J. N. Chheda, Y. Roman-leshkov, J. A. Dumesic, *Green Chem.* **2007**, *9*, 342.
- [71] A. S. Dias, M. Pillinger, A. A. Valente, *J. Catal.* **2005**, *229*, 414.
- [72] S. Kondo, K. Ohta, Y. Inagaki, M. Minafuji, H. Yasui, N. Nakashima, M. Iwasaki, K. Furukawa, K. Tsuda, *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 387.
- [73] E. M. Soliman, M. B. Saleh, S. A. Ahmed, *Talanta* **2006**, *69*, 55.
- [74] A. S. Goldman, A. H. Roy, Z. Huang, R. Ahuja, W. Schinski, M. Brookhart, *Science* **2006**, *312*, 257.
- [75] G. W. Huber, J. A. Dumesic, *Catal. Today* **2006**, *111*, 119.
- [76] J. N. Chheda, J. A. Dumesic, *Catal. Today* **2007**, *13*, 59.
- [77] H. Zhao, J. E. Holladay, H. Brown, Z. C. Zhang, *Science* **2007**, *316*, 1597.
- [78] Y. Román-Leshkov, C. J. Barrett, Z. Y. Liu, J. A. Dumesic, *Nature* **2007**, *447*, 982.