

Hydrogenolyse goes Bio: Von Kohlenhydraten und Zuckeralkoholen zu Plattformchemikalien

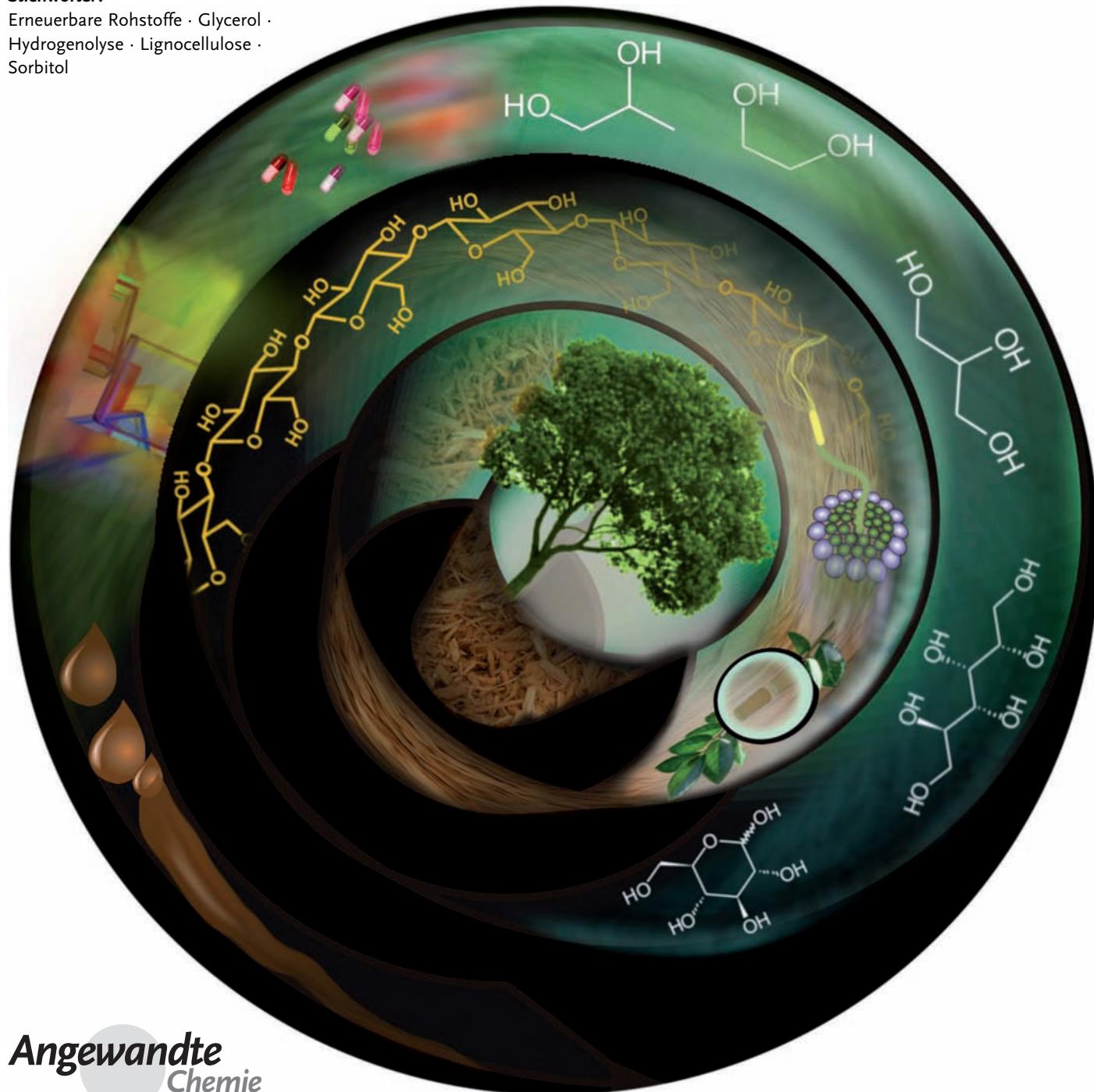
Agnieszka M. Ruppert, Kamil Weinberg und Regina Palkovits*

Stichwörter:

Erneuerbare Rohstoffe · Glycerol ·

Hydrogenolyse · Lignocellulose ·

Sorbitol



Angesichts begrenzter Reserven fossiler Rohstoffe und einem Vorausstreiten des Klimawandels werden effiziente und umweltfreundliche Technologien zur Nutzbarmachung erneuerbarer Rohstoffe unerlässlich. Dabei stellt die Hydrogenolyse eine vielversprechende Reaktion für zukünftige Bioraffineriekonzepte dar. Sie resultiert in einer C-C- und C-O-Bindungsspaltung mit Wasserstoff und erlaubt einen direkten Zugang zu nützlichen Plattformchemikalien, die bereits heute Teil der Wertschöpfungsketten der chemischen Industrie sind. Aus diesem Grund birgt die Hydrogenolyse das Potential, existierende Wertschöpfungsketten und zukünftige Bioraffineriekonzepte zu verbinden. Dieser Aufsatz stellt vorausgegangene und aktuelle Entwicklungen in diesem Bereich mit besonderem Augenmerk auf der direkten Umsetzung von Cellulose als Rohstoffe dar.

1. Einleitung

Sich erschöpfende Reservoirs fossiler Rohstoffe und eine unumgängliche Verschiebung der Rohstoffbasis hin zu Bioraffinerieansätzen machen es erforderlich, zur Herstellung von Chemikalien und Treibstoffen nachwachsende Rohstoffe im großen Maßstab zu nutzen. Dabei müssen zweifelsohne effiziente und umweltverträgliche Technologien eingesetzt werden. Die Hydrogenolyse, eine katalytische C-C- oder C-O-Bindungsspaltung in Gegenwart von Wasserstoff, bietet eine vielversprechende Möglichkeit für den Einsatz in zukünftigen Bioraffineriekonzepten. Sie wird derzeit in Zusammenhang mit der Umsetzung von Glycerol in Propylen und Ethylenglycol bereits intensiv diskutiert und weist auch in der Umsetzung weiterer biomassebasierter Polyole wie Zucker und Zuckeralkohole ein großes Potential auf. Darüber hinaus wurde nicht nur gezeigt, dass Biopolymere wie Stärke auf diesem Wege umgesetzt werden können, sondern es konnte auch die Umsetzung von Cellulose und Hemicellulose zu vielversprechenden Plattformchemikalien demonstriert werden. Die Biomoleküle werden dabei in zahlreiche Verbindungen umgesetzt, die bereits heute Teil der Wertschöpfungsketten der chemischen Industrie sind. Damit birgt diese Reaktion das Potential, existierende Wertschöpfungsketten und zukünftige Bioraffineriekonzepte zu verbinden.

Dieser Aufsatz stellt vorausgegangene und aktuelle Entwicklungen in der Hydrogenolyse von erneuerbaren Rohstoffen mit einem Schwerpunkt auf vielversprechenden Produkten und geeigneten Katalysatorsystemen dar. Zusätzlich werden ausgewählte Aspekte der Hydrolyse von Polysacchariden und der Hydrierung von Zuckern diskutiert, um zu einer vollständigen Darstellung des Themas zu gelangen. Der Aufsatz endet mit einem Ausblick zu Katalyse und Prozessentwicklung in diesem Feld und stellt offene Fragestellungen und bestehende Herausforderungen dieses Reaktionskonzeptes heraus.

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	2615
2. Hydrogenolyse von Glycerol	2619
3. Hydrogenolyse und Hydrierung von Mono- und Disacchariden	2625
4. Kinetik und Mechanismus der Monosaccharidhydrierung zu Zuckeralkoholen und Mechanismus der Polyhydrogenolyse	2633
5. Hydrierung und Hydrogenolyse von Polysacchariden	2638
6. Ausblick	2649
7. Schlussfolgerungen	2650

1.1. Motivation

Der ungebrochene Anstieg von Treibhausgasemissionen und weltweitem Energiebedarf sowie begrenzte Ressourcen fossiler Rohstoffe sind zentrale gesellschaftliche und ökonomische Herausforderungen, denen wir uns heute stellen müssen. Unabhängig davon, für welchen Zeitraum tatsächlich fossile Rohstoffe zur Verfügung stehen werden, stehen wir doch zweifelsohne am Ende des Zeitalters fossiler Rohstoffe.^[1] Bezuglich der Energieversorgung der Zukunft können erneuerbare Energien auf der Basis von Solar-, Wasser- und Windenergie einen signifikanten Beitrag zum weltweiten Energiebedarf leisten. In Bezug auf flüssige Treibstoffe für den Mobilitätssektor und als Rohstoffbasis der gesamten chemischen Industrie müssen allerdings alternative Rohstoffe erschlossen werden. Dabei ist Biomasse eine sehr vielversprechende alternative Kohlenstoffquelle, um Treibstoffe und Chemikalien herzustellen. Pflanzen setzen während ihres Wachstums durch Photosynthese Wasser in Zucker und Zuckerkonjugate um. Bei Verwendung von Biomasse als Roh-

[*] Prof. Dr. R. Palkovits

Institut für Technische und Makromolekulare Chemie
RWTH Aachen, Worringerweg 1, 52074 Aachen (Deutschland)
E-Mail: palkovits@itmc.rwth-aachen.de

Prof. Dr. R. Palkovits
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 45470 Mülheim (Deutschland)

Dr. K. Weinberg
Department of Pharmacy and Applied Pharmacy
Medical University of Łódź
ul. Muszyńskiego 1, 90-151 Łódź (Polen)

Dr. A. M. Ruppert
Institute of General and Ecological Chemistry
Technical University of Łódź
ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź (Polen)

stoff wird atmosphärisches CO₂ und Wasser technisch in Treibstoffe und Chemikalien umgesetzt.^[2] Dadurch wird die CO₂-Bilanz signifikant verbessert, mit dem Ziel völlig CO₂-neutraler Technologien. In Zusammenhang mit der CO₂-Neutralität müssen alle Energiebeiträge, inklusive Dünger und der Energie für den Wachstumsprozess der Pflanzen, mit berücksichtigt werden. Dies führt dazu, dass die direkte Verbrennung von Biomasse und die Nutzung von Biokraftstoffen heutzutage noch nicht CO₂-neutral sind. Folglich sind effiziente Technologien zur Umsetzung dieser Rohstoffe von großem Interesse, und mögliche Umsetzungen solcher Biomoleküle sind in einer Reihe von Aufsätzen beschrieben worden.^[3,4] Darin wurden neue Wertschöpfungsketten für die chemische Industrie diskutiert und die Machbarkeit eines auf erneuerbaren Rohstoffen basierenden Raffineriekonzeptes aufgezeigt, welches möglicherweise in den nächsten Jahrzehnten wichtig werden könnte. Dennoch benötigen die meisten Syntheserouten nicht nur vollkommen neue Synthesestrategien, Prozesse und Katalysatoren, sondern führen auch zu einem völlig neuen Produktspektrum. Darin können neue molekulare Strukturen traditionelle Bestandteile ersetzen und machen eine Anpassung der Endprodukte notwendig, wie am Beispiel von Terephthalsäure versus 2,5-Furan-dicarboxylsäure deutlich wird.^[5]

Diese Entwicklung wird auf dem Weg zu nachhaltigen und CO₂-neutralen, auf erneuerbaren Rohstoffen basierenden Technologien zweifellos notwendig und nützlich sein. Allerdings wird ein erfolgreicher Übergang als treibende Kraft für die ökonomische Integration von erneuerbaren Rohstoffen in bestehende Techniken heutiger Raffinerien essentiell sein. Demzufolge wären Übergangstechnologien, die eine schnelle Integration alternativer Rohstoffe in bereits existierende Wertschöpfungsketten erlauben, von hohem Interesse. Die Hydrogenolyse erneuerbarer Rohstoffe könnte eine solche Übergangstechnologie darstellen und Wertschöpfungsketten konventioneller Raffinerien mit denen erneuerbarer Rohstoffe verknüpfen. Obwohl die Hydrogenolyse von Biomasse ein breiteres Anwendungsgebiet umfassen kann, werden wir uns bei den Rohstoffen auf Kohlenhydrate und Polyole beschränken, während der Rohstoff Lignin in einem kürzlich erschienenen Aufsatz behandelt wurde.^[6,7] Bei den Polyolen werden in erster Linie Glycerol, Kohlenhydrate und Zuckerkohole diskutiert, wobei die Kohlenhydrate Mono- und Disaccharide, Oligosaccharide und Polysaccharide

de wie Stärke, Hemicellulose und Cellulose beinhalten. Hauptprodukte aller diskutierten Umsetzungen sind C₁- bis C_{6-x}-Alkohole, zusammen mit Sorbitol und Glycerol, sowie Ethylen- und Propylglycol.

1.2. Rohstoffe

Im Folgenden werden die in diesem Aufsatz behandelten Biomasserohstoffe kurz vorgestellt. Weiterführende Informationen zu Struktur und chemischen Eigenschaften sind in weiterführender Literatur verfügbar.^[3] Allgemein besteht Pflanzenmaterial aus Lignocellulose, welche aus Cellulose (50–70 %), einem Polymer der Glucose, Hemicellulose (10–40 %), einem Polymer verschiedener Zuckermomere wie Glucose, Xylose, Mannose, Galactose, Rhamnose und Arabinose und Lignin (10–30 %), einem aromatischen Polymer, zusammengesetzt ist (Abbildung 1). Dieses Pflanzenmaterial enthält außerdem Extrakte wie Terpene, Öle und verschiedene Mineralien. Zusätzlich produzieren einige Pflanzen, wie Sonnenblumen oder Raps, Öle. Diese pflanzlichen Öle können für die Biodieselproduktion mittels Umesterung genutzt oder durch Hydrocracken weiterverarbeitet werden. Andere Pflanzen produzieren hingegen Früchte, die in erster Linie aus Stärke oder Zuckern aufgebaut sind, wie beispielsweise Zuckerrohr, Zuckerrüben oder Korn.

Insgesamt umfassen die folgenden behandelten Substrate Kohlenhydrate, welche Zucker, Stärke, Cellulose und Hemicellulose beinhalten, sowie Polyole oder mehrwertige Alkohole, die hydrierte Mono- und Disaccharide einschließen.

1.2.1. Kohlenhydrate

Kohlenhydrate weisen die allgemeine Summenformel C_n(H₂O)_n auf und werden üblicherweise in Mono-, Di-, Oligo- und Polysaccharide eingeteilt, worin Mono- und Disaccharide für gewöhnlich als Zucker bezeichnet werden. Natürliche Saccharide sind allgemein aus einfachen, als Monosaccharide bezeichneten Kohlenhydraten mit der allgemeinen Summenformel (CH₂O)_n (mit n größer oder gleich drei) aufgebaut. Glucose ist der Hauptbaustein in Cellulose, Hemicellulose und Stärke. Hemicellulose enthält zudem eine ganze Bandbreite anderer Monosaccharide, beispielsweise Xylose und Arabinose. Ausgehend von Stärke, Cellulose und



Agnieszka M. Ruppert promovierte 2005 an der Technischen Universität Łódź (Polen) in Zusammenarbeit mit der Universität Straßburg (Frankreich). Es folgten ein Postdoktorat an der Universität Utrecht (Niederlande) bei Prof. B. Weckhuysen sowie ein Forschungsaufenthalt am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim bei Prof. F. Schüth. Danach begann sie ihre eigenständige Forschung in Łódź mit Schwerpunkt auf der katalytischen Umwandlung von Lignocellulose zur Produktion von Biotreibstoffen und Chemikalien.



Kamil Weinberg studierte Chemie an der Technischen Universität Łódź (Polen) und promovierte dort 2001 über neuartige Azuzucker als potenzielle Glycosidase-Inhibitoren. Anschließend absolvierte er ein Postdoktorat an der University of Bristol (Großbritannien) und der Universität Utrecht (Niederlande). Zurzeit forscht er an der Medizinischen Universität Łódź über die Synthese von biologisch aktiven Produkten.

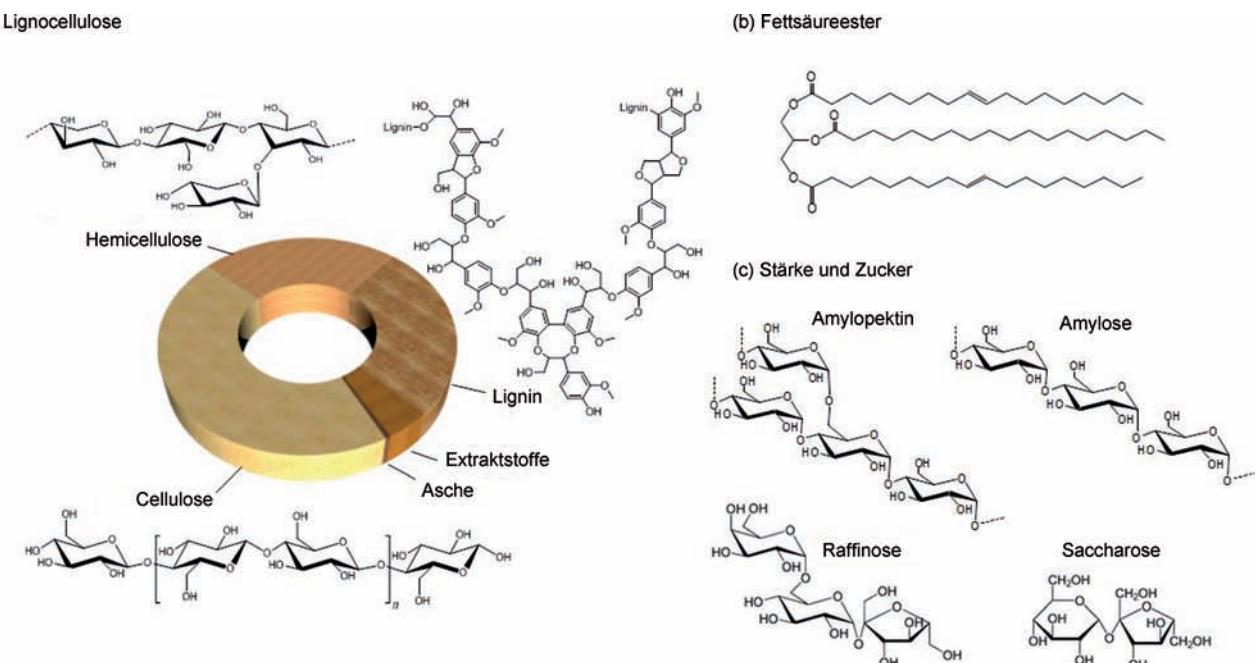


Abbildung 1. Wesentliche Bestandteile von erneuerbaren Rohstoffen: a) Lignocellulose, b) Fettsäureester und c) Stärke (Amylose und Amylopektin) sowie exemplarische Zucker.

Hemicellulose sind verschiedene Zielprodukte verfügbar. Dabei entstehen durch einfache Hydrolyse einzelne Zuckermoleküle, die anschließend zu den entsprechenden Zuckeralkoholen hydriert und durch weitere Hydrierung, Dehydratisierung und C-C-Bindungsspaltung zu weiterführenden Produkten umgesetzt werden können.

1.2.2. Polyole

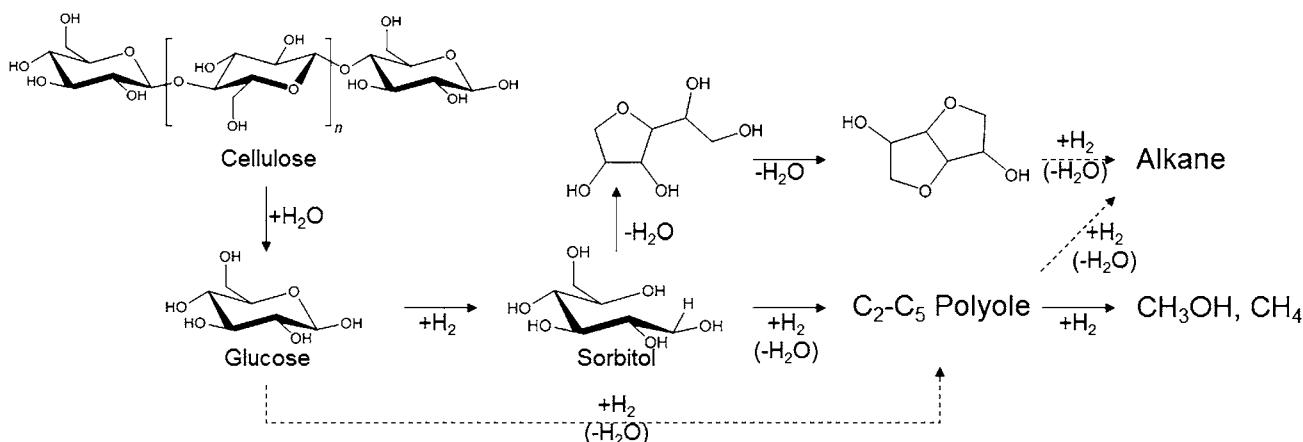
Durch Hydrierung von Monosacchariden werden Zuckeralkohole, auch bekannt als Polyole oder mehrwertige Alkohole, mit der allgemeinen Summenformel $H_2(CH_2O)_{n+1}$ gebildet. Zudem können auch Disaccharide durch Hydrierung zu Zuckeralkoholen wie Maltitol und Lactitol umgesetzt werden. Diese weisen jedoch nur eine Aldehydgruppe zur späteren Reduktion auf. Diverse Zuckeralkohole finden als Ersatz für konventionelle Zucker und in Kombination mit künstlichen Süßstoffen in der Lebensmittelindustrie Anwen-

dung. Aufgrund des ähnlichen Erscheinungsbildes und der ähnlichen Süße, aber eines geringeren Energiegehalts im Vergleich zur Glucose, ist Xylitol der meistgenutzte Zuckersatzstoff. Hinsichtlich der Nutzung anderer Zuckeralkohole wird Ethylenglycol, der einfachste Zuckeralkohol, als Frostschutzmittel und in der Polymerproduktion genutzt, während Glycerol in der Medizin, der Pharmazie und der Körperpflege, hauptsächlich als Schmierstoff und Feuchtigkeitsbinder, Anwendung findet. Ausgehend von Sorbitol sind, wie von Huber et al. berichtet, weitere Umsetzungen wie Hydrodeoxygenierungen und Spaltung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen durch Hydrogenolyse oder Dehydratisierung zu Sorbitan und Isosorbit möglich; diese Reaktionen werden im Abschnitt 3.6 über die Hydrogenolyse von Zuckeralkoholen umfassend diskutiert.^[8] Schema 1 zeigt einen Überblick möglicher Umsetzungen von Cellulose über Glucose zu Sorbitol und weiteren Produkten.

Mit Bezug auf die breite Produktauswahl ist zweifellos die Entwicklung und Optimierung geeigneter Reaktionsbedingungen und Katalysatorsysteme mit hohen Produktselektivitäten von großer Wichtigkeit. Huber et al. beschrieben in diesem Zusammenhang die kontrollierte Hydroxygenierung von Sorbitol zu Hexan mit einer Selektivität von bis zu 50%.^[8] Sorbitol, Xylitol und Glycerol sind interessanterweise in einer Liste von 12 potentiellen biomassebasierten Plattformchemikalien des US-amerikanischen Department of Energie (DoE) aufgelistet.^[9] Weiterhin können durch Hydrogenolyse und Hydrodeoxygenierung von Zuckeralkoholen Glycerol, Ethylen, Propylenglycol und sogar Methanol erhalten werden. Zudem sind Zuckeralkohole vielversprechende Zwischenstufen in der Herstellung von Kohlenwasserstoffen für konventionelle Raffinerieanwendungen und wurden als effiziente Rohstoffe für die Synthesegasproduktion.



Regina Palkovits ist W2-Professorin für Nanostrukturierte Katalysatoren an der RWTH Aachen. Sie studierte Chemieingenieurwesen an der TU Dortmund und promovierte 2007 bei Prof. Ferdi Schüth am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung. Nach einem Forschungsaufenthalt bei Prof. Bert Weckhuysen in Utrecht kehrte sie als Gruppenleiterin an das MPI Mülheim zurück. 2010 wurde sie mit der Robert-Bosch-Juniorprofessur „Nachhaltige Nutzung natürlicher Ressourcen“ ausgezeichnet und an die RWTH Aachen berufen. Ihre Forschungen gelten der Entwicklung fester Katalysatoren und Prozesse für die effiziente Nutzbarmachung von erneuerbaren und konventionellen Ressourcen.



Schema 1. Mögliche Umsetzungen von Polysacchariden zu Zuckern, Zuckeralkoholen und weiteren Hydrierungs- bzw. Dehydratisierungsprodukten.

tion identifiziert.^[10] Des Weiteren können Zuckeralkohole, insbesondere Sorbitol, als Wirkstofffreisetzungssysteme und Befeuchtungsmittel in Pharmazeutika, Kosmetika und Textilien sowie für weitergehende chemische Synthesen von Tensiden und Ascorbinsäure genutzt oder biochemisch in Bioethanol umgewandelt werden.

Insbesondere Glycerol scheint das Potential zu haben, ein primärer Baustein zu werden. Es existieren Technologien zur Herstellung von Glycerol, und Prozesse zur weiteren Umsetzung wurden nicht zuletzt wegen des wachsenden Biodieselmarktes bereits intensiv erforscht.^[11] Glycerol wird durch Hydrogenolyse in Ethylen und Propylenglycol umgewandelt, welche bereits heute wichtige Plattformchemikalien für verschiedene Anwendungen sind. So wird Propylenglycol beispielsweise als Rohstoff zur Herstellung von Acetol und Milchsäure eingesetzt. 1,3-Propylenglycol (1,3-Propandiol) ist ebenso ein vielversprechender Bestandteil zur Herstellung von Polymeren.^[5] Zudem erlaubt die Dehydrierung von Glycerol den Zugang zu Hydroxypropionaldehyd und Acrolein. Letzteres könnte in Zukunft als Vorläufer in der Produktion der Bulkchemikalie Acrylsäure dienen. Weitere Anwendungen von Glycerol beinhalten die Synthese von Epichlorhydrin, Glycerolestern und Estern für Tensid- und Polymeranwendungen. Des Weiteren kann Glycerolcarbonat als nicht-flüchtiges Lösungsmittel und Substituent für Methylcarbonat in der Polycarbonat- und Polyurethanproduktion eingesetzt werden.

1.3. Reaktionskonzept

Der Begriff der Hydrogenolyse wird in verschiedenen Zusammenhängen, beispielsweise in Verbindung mit dem Hydrocracken im Bereich der Ölraffinerien, der Entfernung verschiedener Heteroatome bei der Hydrodesulfurierung oder Hydrotreating, oder auch allgemein im Zusammenhang mit der Sauerstoffentfernung durch hydrolytische Hydrierung genutzt. Mit Blick auf dieses weite Feld sollte der Versuch unternommen werden, passende Definitionen der einzelnen Reaktionstypen zu diskutieren.

Historisch geht der Begriff der Hydrogenolyse auf Carleton Ellis zurück, der die Hydrogenolyse von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen in organischen Substanzen beschrieb,^[12] obwohl Sabatier et al. 1915 die Hydrogenolyse von Benzylalkohol zu Toluol^[13] und Padoa et al. die Hydrogenolyse von Furfurylalkohol schon 1906 diskutierten.^[14]

Hinsichtlich der genauen Definition beschreibt die Hydrogenolyse eine chemische Reaktion, bei der Kohlenstoff-Kohlenstoff- oder Kohlenstoff-Heteroatom-Einfachbindungen gespalten werden.^[15] Diese Definition umfasst keine mechanistischen Annahmen, sondern wird einzig durch die Stöchiometrie der Reaktion bestimmt,



wobei es sich bei X um eine Alkylkette oder eine andere Heteroatom-haltige funktionelle Gruppe wie OH, OR, SH, NH₂, NR usw. handeln kann.

In der petrochemischen Raffinerie findet die Hydrogenolyse breite Anwendung bei der Hydrodesulfurierung, bei der Schwefel, Stickstoff und Sauerstoff aus Kohlenwasserstoffen entfernt werden. Konventionelle Katalysatorsysteme für Raffinerieanwendungen basieren auf Molybdänsulfiden mit kleineren Mengen Cobalt oder Nickel. Im Zusammenhang mit der Spaltung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen in Kohlenwasserstoffen durch Wasserstoff hat sich der Begriff Hydrocracking etabliert. Die Reaktionen laufen katalysiert an difunktionellen festen Säuren bei Temperaturen von etwa 260–425°C ab. Obwohl die Reaktion auf verschiedenen Wegen ablaufen kann und diverse Mechanismen diskutiert werden, kann man prinzipiell unterscheiden zwischen:

- thermischer, nicht katalytischer Spaltung von C-C-Bindungen durch Kohlenwasserstoffradikale unter Wasserstoffaddition;
- monofunktioneller C-C-Bindungsspaltung unter Wasserstoffaddition an Hydrierkatalysatoren bestehend aus Metallen (Pt, Pd, Ni), Oxiden oder Sulfiden;
- difunktioneller C-C-Bindungsspaltung unter Wasserstoffaddition an difunktionelle Katalysatoren bestehend aus feinverteilten Metallen als Hydrierkomponente auf sauren

Trägermaterialien. Die meisten Hydrocrackingreaktionen in der petrochemischen Raffinerie laufen nach dieser Route ab.

Konsequenterweise beschreibt lediglich der zweite Reaktionstyp die klassische Hydrogenolyse, während die beiden anderen über thermisches oder säurekatalysiertes Cracken mit nachfolgender Hydrierung ablaufen. Saure und basische Cokatalyse können bei der in Abschnitt 4 behandelten Polyolhydrogenolyse auftreten, sind aber strenggenommen nicht Gegenstand dieses Aufsatzes. Basierend auf den Produkten sind diese Reaktionstypen dennoch schwer zu unterscheiden und können gemeinsam auftreten. Aus diesem Grund ist ohne Kenntnis des genauen Reaktionsmechanismus eine eindeutige Differenzierung kaum möglich.

Bei der Umwandlung von Produkten aus Biomasse ist die Hydrierung eng mit der Hydrogenolyse verknüpft. Im Gegensatz zur Hydrogenolyse tritt keine Bindungsspaltung auf, sondern es wird gewöhnlich ein Wasserstoffpaar an das Molekül addiert. Abhängig von Reaktionsbedingungen und Katalysatorsystem tritt eine der beiden Reaktionen oder auch beide auf. Aus diesem Grund ist es vielfach notwendig, beide Reaktionen kombiniert zu diskutieren.

1.4. Woher kann der Wasserstoff kommen?

Die Wasserstoffbereitstellung ist bei der Verarbeitung von Biomasse eine Hauptfrage. Die heutige Wasserstoffproduktion, die auf Vergasung und Wasserdampfreformierung fossiler Treibstoffe basiert, ist energieintensiv und kann weder mit Blick auf den Energiebedarf noch bezüglich der Rohstoffbasis als nachhaltige Technologie angesehen werden. Aus diesem Grund wurden in bisherigen Bioraffinerieszenarien bevorzugt Syntheserouten mit niedrigem Wasserstoffbedarf diskutiert. Auf lange Sicht werden sich allerdings alternative Wasserstoffsynthesen etablieren und damit eine potentiell nachhaltige Wasserstoffherstellung ermöglichen. Vielversprechende Technologien zur Herstellung „grünen Wasserstoffs“ haben in den letzten Jahren wachsende Beachtung erfahren und wurden in mehreren, umfassenden Aufsätzen diskutiert, welche die Wasserelektrolyse,^[16] die photokatalytische Spaltung von Wasser,^[17] biologische Systeme zur Wasserstoffsynthese^[18] und Wasserdampfreformierung von Biomasse abdecken.^[19,20]

2. Hydrogenolyse von Glycerol

Bedingt durch das jüngste Interesse an Biokraftstoffen erhöhte sich die Glycerolproduktion, und verschiedene Methoden zur Wertsteigerung dieser Produkte kamen in den Blickpunkt der Aufmerksamkeit. Die Hydrogenolyse zu wertvolleren Produkten, wie beispielsweise Propandiolen (1,2- und 1,3-PG) und auch Ethylenglycol (EG), stellt eine Möglichkeit dar. 1,3-PG wird zur Herstellung von Polyestern, bekannt als Sorona von DuPont und Corterra von Shell, mit Terephthalsäure copolymerisiert und bei der Herstellung von Teppichen und Textilfasern genutzt. Diese weisen eine ein-

malige chemische Resistenz und Elastizität auf und sind zudem licht- und farbecht. 1,3-PG wird derzeit aus Erdöl-derivaten wie Ethylenoxid (Shell-Route) oder Acrolein (Degussa-DuPont-Route) mithilfe chemischer Katalysatoren produziert. 1,2-PG ist eine wichtige, aus Propylenoxid hergestellte Grundchemikalie. Über alternative Routen können diese Diole auch aus Glycerol synthetisiert werden.

Verschiedene, jüngst erschienene Aufsätze und Buchkapitel aus den Jahren 2007–2008 behandeln die Hydrogenolyse von Glycerol umfassend.^[21–23] Dieser Abschnitt wird sich daher auf die neuesten Forschungsergebnisse auf diesem Gebiet konzentrieren. Für weitere Details aus zuvor publizierter Literatur ist der Leser angehalten, auf diese Aufsätze zurückzugreifen. Die in der Hydrogenolyse von Glycerol genutzten Katalysatoren können in verschiedene, sich teilweise überschneidende Kategorien eingeteilt werden (Tabelle 1). Dabei werden auf verschiedenen Materialien (C, Al₂O₃, SiO₂, ZnO, Amberlyst, Zeolithe) immobilisierte Übergangs-, besonders auch Edelmetalle (Ru, Rh, Re, Ir, Pd, Pt, Au, Cu, Ni, Co, Mn, Mo) und Mischoxide oder Salze (Mg, Al, Zn, Ni, Co und Cu-Oxide in verschiedenen Kombinationen, Kupferchromit) eingesetzt. In manchen Fällen wurden zusätzlich zu den heterogenen Metallkatalysatoren homogene saure oder basische Cokatalysatoren genutzt. Außerdem wurde der Einsatz homogener Rh-, Ru- und Pd-Komplexe beschrieben.

Im Allgemeinen besteht die Hauptaufgabe bei der Hydrogenolyse von Glycerol in der selektiven Spaltung von C-O- gegenüber C-C-Bindungen. Gerade auf diesem Gebiet wurde eine Menge Forschungsarbeit auf der Suche nach einem passenden Katalysatorsystem, welches selektiv zwischen diesen beiden Bindungen unterscheidet, unternommen. Üblicherweise sind Edelmetallkatalysatoren aktiver als Cu- oder Ni-basierte Systeme. Allerdings, oder gerade aus diesem Grund, ist deren Propylenglycol-Selektivität niedriger, da sie beide Bindungen spalten können. Wie im weiteren Verlauf dieses Abschnitts beschrieben, wurden Kupferkatalysatoren in der Propandiolsynthese erfolgreich eingesetzt. Ein anderes Problem bei der C-O-Spaltung ist die Unterscheidung zwischen primären und sekundären Hydroxygruppen. Aus sterischen Gründen scheinen primäre OH-Gruppen leichter zu spalten zu sein. Dennoch wurden verschiedene Katalysatorsysteme beschrieben, mit denen eine signifikante Selektivität zu 1,3-PG erreicht werden konnte.

2.1. Kupferkatalysatoren

Die erste Studie zur Hydrogenolyse von Glycerol datiert auf das Jahr 1932, als ein Kupferchromat bei dieser Reaktion eingesetzt wurde.^[24] Als Ergebnis der Hydrogenolyse bei 250°C und 200 bar Wasserstoff wurden Propylenglycole mit 85% Ausbeute erhalten. In den darauffolgenden Jahren ging der Trend hin zu milderen Reaktionsbedingungen. Eine Studie von Montassier et al. ergab, dass Raney-Kupfer im Vergleich zu Raney-Nickel eine höhere 1,2-PG-Selektivität erreicht und zudem keine Kohlenwasserstoffe gebildet werden.^[25] Bei 240°C und 30 bar Wasserstoff wurde ein Glycerol-Umsatz von 85% und eine 1,2-PG-Ausbeute von 66%

Tabelle 1: Überblick zu Katalysatorsystemen und Reaktionsbedingungen in der Hydrogenolyse von Glycerol.^[a]

Katalysator	Bedingungen	Hauptprodukt	Umsatz [%]	Selektivität [%]	Lit.
CuO-Cr ₂ O ₃	250°C; 200 bar	1,2-PG	–	85 (Ausb.)	[24]
Raney-Cu	240°C, 30 bar	1,2-PG	85	78	[25]
Cu/C	260°C, 40 bar, 65 h	1,2-PG	43	85	[26]
Cu-ZnO, H ₂ WO ₄	180°C, 80 bar, 90 h	1,2-PG	21	81	[28]
Cu-ZnO	180°C, 80 bar, 90 h	1,2-PG	19	100	[28]
Cu/γ-Al ₂ O ₃	200°C, 36 bar, 10 h	1,2-PG	34	94	[30]
Cu-H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀ /SiO ₂	210°C, 5.4 bar	1,3-PG	84	32	[33]
Na-CuO/SiO ₂	180°C, 90 bar, 12 h	1,2-PG	41	94	[34]
Ru/Al ₂ O ₃ (aus RuCl ₃ ·H ₂ O)	240°C, 80 bar, 5 h	1,2-PG	69	38	[43]
Ru/SiO ₂ (aus RuCl ₃ ·H ₂ O)	240°C, 80 bar, 5 h	1,2-PG	25	50	[43]
Ru/ZrO ₂ (aus [RuNO(NO ₃) ₃])	240°C, 80 bar, 5 h	1,2-PG	40	60	[43]
Ru/SiO ₂ (aus [RuNO(NO ₃) ₃])	240°C, 80 bar, 5 h	1,2-PG	22	60	[43]
Ru/Hydrotalcit	180°C, 25 bar	1,2-PG	59	86	[45]
Ru/NaY	180°C, 50 bar, 12 h	1,2-PG	10	37	[47]
Ru/γ-Al ₂ O ₃	180°C, 50 bar, 12 h	1,2-PG	34	47	[47]
Ru/SiO ₂	180°C, 50 bar, 12 h	1,2-PG	3	55	[47]
Ru/TiO ₂	180°C, 50 bar, 12 h	1,2-PG	66	47	[47]
Ru/Cs _{2.5} H _{0.5} [PW ₁₂ O ₄₀]	3–14 bar, ohne externe Wärmezufuhr	1,2-PG	21	96	[32]
Ru/C, Nb ₂ O ₅	180°C, 60 bar, 8 h	1,2-PG	45	61	[50]
Ru/TiO ₂	180°C, 60 bar, 8 h	1,2-PG	46	63	[51]
Ru/C	190°C, 90 bar, 7 h	1,2-PG	20	22	[52]
Ru/TiO ₂	190°C, 90 bar, 1 h	1,2-PG	20	45	[52]
Ru/C	200°C, 40 bar, 5 h	EG	40	47	[53]
Ru/C, NaOH	200°C, 40 bar, 5 h	LA	100	34	[53]
Ru/C, CaO	200°C, 40 bar, 5 h	LA	85	48	[53]
PtRu/C	200°C, 40 bar, 5 h	EG	42	49	[54]
PtRu/C, NaOH	200°C, 40 bar, 5 h	LA	100	37	[54]
Ru-Re/SiO ₂	160°C, 80 bar, 8 h	1,2-PG	51	45	[56]
Ru/C + Re ₂ (CO) ₁₀	160°C, 80 bar, 8 h	1,2-PG	59	57	[57]
Ru-Cu(3:1)/BEN-TMGL	230°C, 80 bar, 18 h	1,2-PG	100	86	[58]
Rh-ReO _x /SiO ₂	120°C, 80 bar, 5 h	1,2-PG	98	48	[59]
		1,3-PG		20	
Ir-ReO _x /SiO ₂	120°C, 80 bar, 12 h	1,3-PG	100	30	[62]
			20	58	
Pt/WO ₃ /ZrO ₂	170°C, 80 bar, 18 h	1-Propanol	88	27	[67]
		1,3-PG		24	
Pd/Fe ₂ O ₃ (Transferhydrierung mit Ethanol oder 2-Propanol)	180°C, 5 bar Inertgas, 24 h	1,2-PG	100	94	[68]
Pt/CaCO ₃ , H ₃ BO ₃	200°C, 40 bar, 18 h	LA	56	60	[69]
Pt/sulfatiertes ZrO ₂	170°C, 73 bar, 24 h	1,3-PG	67	84	[70]
Pt-Re/C	170°C, 40 bar, 2 h	1,3-PG	20	34	[71]
		1,2-PG		33	
Co/MgO	200°C, 20 bar, 9 h	1,2-PG	45	42	[73]
Co-Nanopartikel	220°C, 30 bar, 7 h	1,2-PG	32	57	[74]
Co-Nanoröhren	220°C, 30 bar, 7 h	1,2-PG	38	54	[74]
Ni/NaX-Zeolith	200°C, 60 bar, 10 h	1,2-PG	95	72	[75]
Ni-Ce/C	200°C, 50 bar, 6 h	1,2-PG	63	77	[76]
Ni/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	200°C, 25 bar, 8 h	1,2-PG	30	98	[77]
CuO-ZnO-Al ₂ O ₃	200°C, 14 bar, 24 h	1,2-PG	52	94	[78]

[a] BEN: Bentonit; TMGL: 1,1,3,3,-Tetramethylguanidiniumlactat; 1,2-PG: 1,2-Propylenglycol; 1,3-PG: 1,3-Propylenglycol; EG: Ethylenglycol; LA: Milchsäure.

erreicht. Dieselbe Forschungsgruppe beobachtete bei Cu/C ein ähnliches Verhalten.^[26] Die Selektivität stieg bei diesem Katalysator mit steigendem Wasserstoffdruck an und erreichte bei 40 bar ihr Maximum (84.5%). Des Weiteren konnten sie zeigen, dass an Raney-Kupfer, anders als an Edelmetallen (Ru, Rh und Ir) und Raney-Nickel, unter drastischen Bedingungen (300 bar H₂ und 260°C) hauptsächlich 1,2-PG gebildet wurde, während bei den anderen Katalysatoren Methan als Hauptprodukt entstand.^[27] Chaminand

et al. erreichten an einem Cu-ZnO-Katalysator unter 80 bar Wasserstoff nahezu 100% 1,2-PG-Selektivität, auf Kosten eines niedrigen Glycerol-Umsatzes (nur 20% bei verlängerter Reaktionszeit).^[28] Wang et al. zeigten, dass kleinere Kupferpartikel eine höhere Aktivität aufweisen.^[29] Ein Nachteil von Kupferkatalysatoren ist allerdings die Deaktivierung durch Metallsinterung und Oberflächenoxidation.

Bei der Hydrogenolyse von Glycerol sind Kupferkatalysatoren schon seit längerem von hohem Interesse. Da sie

weniger aktiv als Edelmetalle sind, kommt es zu keiner Spaltung der C-C-Bindungen, sodass sich die Selektivität zum PG erhöht. Guo et al. zeigten, dass auf γ -Al₂O₃ immobilisierte Kupferkatalysatoren aufgrund ihrer starken Metall-Träger-Wechselwirkung auch bei 36 bar sehr selektiv und aktiv sein können.^[30] Eine weitere Verbesserung der Eigenschaften von kupferbasierten Katalysatoren publizierten Liang et al. Sie erreichten beim Einsatz von Cu-Cr-Katalysatoren mit hohen spezifischen Oberflächen hohe 1,2-PG-Selektivitäten und Glycerol-Umsätze.^[31]

Nur geringe Beachtung bei der Hydrogenolyse von Glycerol fand die selektive Bildung von 1,3-PG. In wässriger Umgebung wird es mit niedriger Selektivität gebildet. Um höhere Selektivitäten zu erreichen, wird ein organisches, aprotisch-polares Lösungsmittel benötigt, was einen großen Nachteil darstellt.^[28,32] Huang et al. konnten dieses Problem durch Nutzung eines difunktionellen Katalysators überwinden. Sie führten die Hydrogenolyse von Glycerol lösungsmittelfrei bei 5.4 bar H₂ und 210°C in einem kontinuierlichen Festbett durch und erreichten eine 1,3-PG-Selektivität von 32% bei 84% Glycerol-Umsatz. Sie nutzten dabei einen auf SiO₂ immobilisierten difunktionellen Katalysator bestehend aus Kupfer und der Heteropolysäure H₄SiW₁₂O₄₀.^[33] Von Huang et al. wurden mehrere CuO/SiO₂-Katalysatoren (nach Vorreduktion effektiv Cu/SiO₂) mit unterschiedlichen Gehalten an verbliebenem Natrium (von der Behandlung mit NaOH) in der Glycerol-Hydrogenolyse getestet.^[34] Sie kamen zu dem Ergebnis, dass mit zunehmender Natriummenge die katalytische Aktivität aufgrund einer geringeren BET-Oberfläche, größerer Kupferpartikel und Problemen bei der Reduktion von CuO generell abnimmt. Dennoch ist ein gewisser Anteil an Natrium von Vorteil, da eine schwache Basizität die Aktivität erhöht und außerdem das Leachen von Kupfer verhindert. Die getesteten Katalysatoren erreichten hohe 1,2-PG-Selektivitäten von 94–99%, während keine Bildung von 1,3-PG beobachtet wurde.

Über eine der interessantesten Entwicklungen bei dieser Reaktion berichteten Akiyama et al., die eine Gasphasenhydrogenolyse von Glycerol unter Normaldruck durchführten.^[35,36] Dafür nutzten sie auf Al₂O₃, Cr₂O₃, ZnO und SiO₂ immobilisierte kommerzielle Kupferkatalysatoren sowie auch Nickel auf SiO₂. Cu/Al₂O₃- und Cu/Cr₂O₃-Katalysatoren liefern quantitativen Umsatz des Glycerols und hohe 1,2-PG-Selektivitäten. Dabei wurde ein Temperaturgradient im Katalysatorbett genutzt, da die Dehydratisierung von Glycerol zu Hydroxyaceton (Acetol) eine höhere Temperatur erfordert als die darauffolgende Hydrierung des Hydroxyacetons. Die Hydrierung von Hydroxyaceton wurde separat an einem Cu/Al₂O₃-Katalysator getestet.

2.2. Ruthenium- und Rhodiumkatalysatoren

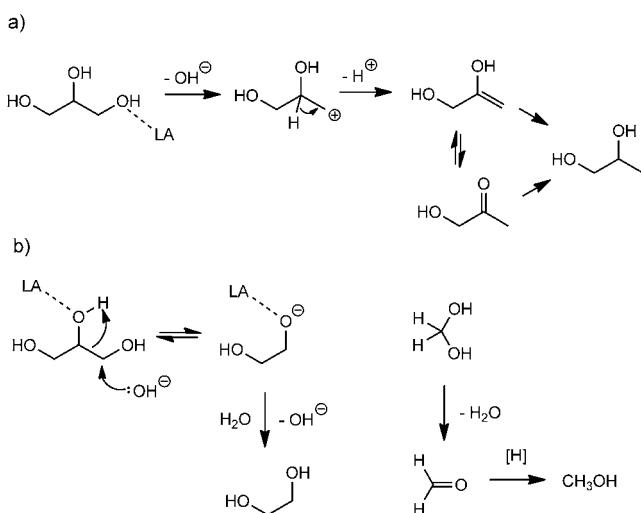
Die ersten Anwendungen von Rhodium- und Rutheniumkatalysatoren in der Glycerol-Hydrogenolyse wurden auf dem Gebiet der homogenen Katalyse vorgestellt. Che patentierte 1987 den Einsatz eines [Rh(CO)₂(acac)]-Komplexes (acac = Acetylacetonat) zusammen mit Wolframsäure für die Hydrogenolyse von Glycerol unter den drastischen

Bedingungen von 200°C und 300 bar Synthesegas.^[37] Vier Jahre später nutzten Braca et al. zu diesem Zweck erstmals homogene Ru-Komplexe.^[38] Schlaf et al. führten diese Versuche daraufhin unter mildereren Bedingungen durch.^[39] In der Zwischenzeit jedoch prüften Montassier et al., neben anderen metallischen Katalysatoren, heterogene,trägerfixierte Rh- und Ru-Katalysatoren und lieferten erste Einblicke in den in Abschnitt 4 näher beschriebenen Reaktionsmechanismus.^[27] Chaminand et al. setzten für die Hydrogenolyse von Glycerol verschiedene Lösungsmittel (Wasser, Sulfolan, Dioxan) mit Rh und anderen trägerfixierten Metallkatalysatoren ein.^[28] Miyazawa und Mitarbeiter untersuchten auf Kohle immobilisierte Edelmetallkatalysatoren (Ru, Rh, Pd und Pt), von denen Ru den höchsten Umsatz, aber auch die höchste Selektivität zu Produkten der hydrolytischen Spaltung aufwies.^[40,41] Daraufhin zeigten sie, dass ein Rh/SiO₂-Katalysator aktiver ist als der zuvor genutzte Ru/C-Katalysator.^[42] Des Weiteren trugen Miyazawa et al. entschieden zum mechanistischen Verständnis der Glycerol-Hydrogenolyse bei.

Es wurden vorzugsweise trägerfixierte mono- und dimetallische Ru-Katalysatoren in dieser Reaktion eingesetzt. Ruthenium auf Aluminium-, Silicium- und Zirconiumoxid wurde von Vasiliadou et al. zur selektiven Hydrogenolyse von Glycerol zu 1,2-PG bei 240°C unter 80 bar H₂ genutzt.^[43] Die Autoren beobachteten, dass es wichtig ist, dass der Katalysator zunächst Glycerol zu Acetol dehydratisiert und dieses daraufhin hydriert, da in diesem Fall die C-C-Hydrogenolyse zum Ethylenglycol unterdrückt wird. Hierbei stellten sich auf Zirconiumoxid fixierte Katalysatoren als die aktivsten heraus, Ru/SiO₂ zeigte jedoch die höchste 1,2-PG-Selektivität. Von den beiden genutzten Ru-Vorläufern für die Herstellung von Ru/ γ -Al₂O₃-Katalysatoren (Ru-Nitrat und -Chlorid) war der aus dem Chlorid synthetisierte Katalysator signifikant aktiver, hatte jedoch die Tendenz zur Bildung von Propanol. Dies erklärten die Autoren mit der höheren Acidität der Katalysatoren aufgrund der Anwesenheit von Chloridionen auf der Oberfläche, die Lewis-saure Zentren auf der Metallooberfläche bilden können.^[44] Insgesamt wird angenommen, dass der Glycerol-Umsatz mit der Katalysatoracidität ansteigt, eine moderate Acidität jedoch für die Dehydratisierung des Glycerols ausreicht und so weniger Nebenprodukte entstehen. In Schema 2 ist der Einfluss der aciden Zentren bei der 1,2-PG-Bildung gezeigt. In Abschnitt 4 wird dieses Thema ausführlicher diskutiert.

Mehrere interessante Hydrotalcit-artige Trägermaterialien für Ruthenium-Katalysatoren wurden bei der Glycerol-Hydrogenolyse zu 1,2-PG unter milden Bedingungen (180°C, 25 bar H₂) eingesetzt.^[45] Den höchsten Umsatz (59%) und die höchste 1,2-PG-Selektivität (86%) zeigte ein Katalysator auf einem Träger aus Ca, Zn, Mg und Al.

Ryneveld et al. testeten auf Kohle, SiO₂ und Al₂O₃ immobilisierte Edelmetallkatalysatoren (Ru, Pd, Pt) zusammen mit festen Säuren (Ionenaustauschharze – Amberlyst oder selbst synthetisiert).^[46] Bei einer Temperatur von 200°C wurde 1,2-PG als Hauptprodukt erhalten, während die Menge an Kondensationsprodukten mit steigender Temperatur signifikant anstieg.



Schema 2. Durch Lewis-saure Zentren unterstützte Glycerol-Hydrogenolyse zu a) Propylenglyolen (am Beispiel von 1,2-PG) und b) Ethylenglycol (postulierter Mechanismus; Austritt des Carbanions mit konzertiertem Protonentransfer). Wie von Montassier vermutet, kann es sich bei der basischen Spezies um OH-Gruppen an der Oberfläche handeln. Siehe auch Abschnitt 4.

Die Hydrogenolyse von Glycerol an Ru-Katalysatoren auf verschiedenen Trägermaterialien (SiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, NaY -Zeolith, C und TiO_2) wurde von Feng et al. untersucht.^[47] Sie beobachteten, dass Ru/TiO_2 auf der einen Seite aktiver war als die restlichen Systeme, auf der anderen Seite jedoch die 1,2-PG-Selektivität abnahm und stattdessen mehr Ethylenglycol entstand. Die Autoren vermuten, dass die Reaktion an Ru/TiO_2 nicht über eine Dehydratisierung, sondern über die von Montassier vorgeschlagene reversible Dehydrierung abläuft, da Titandioxid kein saures Trägermaterial ist (im Unterschied zu SiO_2 , Al_2O_3 und Zeolith Y).^[48] Die geringe Menge an Acetol unter den nachgewiesenen Produkten diente als zusätzlicher Hinweis auf diesen Reaktionsverlauf. Allerdings wird nicht erwähnt, dass Titandioxidträger im reduzierten Zustand über Sauerstofffehlstellen verfügen, die als Lewis-saure Zentren wirken und sowohl C-O- als auch C-C-Bindungen spalten können. Auf diesem Wege kann, wie in den Schema 2a,b gezeigt, PG bzw. EG gebildet werden kann (siehe auch Abschnitt 4). Es wurde ebenfalls der Einfluss der Vorreduktionstemperatur auf die Eigenschaften von Ru/TiO_2 untersucht. Die geringere Aktivität von hochtemperaturreduzierten Katalysatoren wurde mit dem Wachstum der Ru-Partikel bedingt durch die Temperaturbehandlung und partieller Bedeckung der Oberfläche zu Ti_2O_3 erklärt. Letzteres ist bekannt als der SMSI-Effekt (strong metal-support interaction).^[49]

Alhanash et al. nutzten die bereits erwähnten difunktionalen Metall-Säure-Katalysatoren.^[32] Besonders Ruthenium-dotierte Heteropolysäuresalze $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ (TPA) erwiesen sich bereits unter milden Bedingungen (Raumtemperatur, 3–14 bar H_2) als selektive Katalysatoren in der 1,2-PG-Synthese aus Glycerol. Typische Reaktionsbedingungen bei der Glycerol-Hydrogenolyse mit Edelmetallkatalysatoren

waren Wasserstoffdrücke von 60–90 bar und Temperaturen zwischen 160 und 190 °C.

Ein jüngst erschienenes Beispiel einer Anwendung fester Säuren als Cokatalysatoren beschrieben Balaraju et al. Sie nutzten Ru/C mit Niobiumoxid, Zirconiumoxid-immobilisiertem TPA, dem Caesiumsalz von TPA und letzterem immobilisiert auf Zirconiumoxid als Cokatalysatoren.^[50] Nb_2O_5 und TPA/ZrO_2 ergaben den höchsten Glycerol-Umsatz (ca. 45%). Zudem war 1,2-PG in allen cokatalysierten Reaktionen mit über 60% Selektivität das Hauptprodukt. Dieselbe Arbeitsgruppe beschrieb weiterhin die Glycerol-Hydrogenolyse an Ru/TiO_2 -Katalysatoren. Diese wurden über die Imprägnierungs- und die Fällungsmethode hergestellt, wobei letztere Katalysatoren, aufgrund der besseren Metalldispersion, eine signifikant höhere Aktivität (bis zu 46% Umsatz) aufwiesen und 1,2-PG-Selektivitäten von bis zu 63% erreichten, wobei die Aktivität auch in Rezyklierungsexperimenten erhalten blieb.^[51]

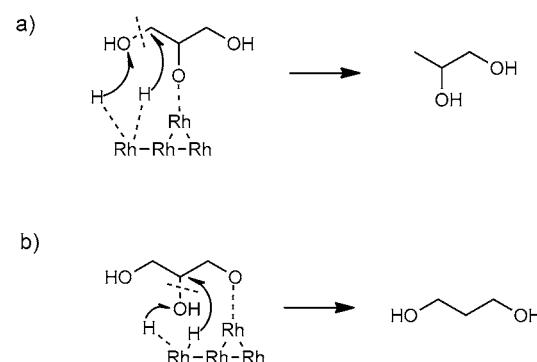
Brandner et al. untersuchten neben anderen Experimenten zur Wertsteigerung von Glycerol dessen Hydrogenolyse an Rutheniumkatalysatoren auf Kohlenstoff- und Titanoxidträgern.^[52] Letztere zeigten eine erheblich höhere Aktivität und auch eine bessere 1,2-PG-Selektivität, da die notwendige längere Reaktionszeit bei Ru/C zum Abbau von 1,2-PG zu niedrigeren Alkoholen und Gasen führte. Auch wenn die Autoren es nicht direkt erwähnten, dürften Lewis-saure Zentren des teilweise reduzierten TiO_2 für die erhöhte Aktivität des Ru/TiO_2 verantwortlich sein. Der ebenfalls von den Autoren getestete $\text{Cu/ZnO-Al}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator war weniger aktiv, ergab jedoch eine höhere 1,2-PG-Selektivität als Ru/TiO_2 .

Die Forschungsgruppe um Davis fand beim Vergleich von Ru/C - und Pt/C -Katalysatoren in der Glycerol-Hydrogenolyse heraus, dass Ru/C aktiver war, jedoch eine weitaus geringere Selektivität zu PG aufwies und stattdessen EG und Methan gebildet wurde.^[53] Die Zugabe einer Base steigerte die Aktivität von Pt/C jedoch in einem weit größeren Ausmaß als bei Ru/C , da bei letzterem vermutlich die C-C-Spaltung durch das Metall katalysiert wurde (über anfängliche Dehydrierung, beschrieben durch die Autoren). Dieselbe Gruppe testete PtRu - und AuRu -Katalysatoren auf Kohleträgern.^[54] Beide lieferten ähnliche Ergebnisse wie der monometallische Ru-Katalysator. AuRu/C blieb jedoch unter den harten Reaktionsbedingungen nicht stabil, da Gold von der Ruthenium- auf die Trägeroberfläche wanderte und dort agglomidierte.

In den letzten Jahren wurden auch trägerfixierte dimetallische Katalysatoren mit Ru und Re oder Cu in der Glycerol-Hydrogenolyse eingesetzt. Ma et al. synthetisierten solche RuRe-Katalysatoren auf SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 und Zeolithen (H- β und H-ZSM5) und verglichen diese mit ihren monometallischen Ru-Gegenstücken in der Glycerol-Hydrogenolyse.^[55] Dabei führten dimetallische Katalysatoren in allen durchgeführten Kombinationen zu weitaus höheren Glycerol-Umsätzen (zwei- bis sechsfach), und in den meisten Fällen stieg die Selektivität zu 1,2-PG an. Interessanterweise zeigten alle dimetallischen Katalysatoren eine geringere Tendenz zur C-C-Hydrogenolyse (EG-Bildung) als die entsprechenden monometallischen Katalysatoren. Physikoche-

mischen Beobachtungen der Autoren zufolge verbessert die Anwesenheit von Re die Dispersion von Rhodium auf der Oberfläche. In ihrer nächsten Studie konzentrierten sie sich vollständig auf das RuRe/SiO₂-System und beobachteten dabei, dass eine hohe Vorreduktionstemperatur einen Abfall der Aktivität zur Folge hatte.^[56] Vor ihrer Forschung an dimetallischen Systemen befasste sich dieselbe Forschungsgruppe mit Ru-Katalysatoren auf Aluminiumoxid, Aktivkohle und Zirconiumoxid zusammen mit [Re₂(CO)₁₀] als Cokatalysator und beobachteten auch dort einen Anstieg des Glycerol-Umsatzes und der 1,2-PG-Selektivität.^[57] Jiang et al. nutzten in der Glycerol-Hydrogenolyse auf Bentonit (Tonerde) immobilisiertes, mit 1,1,3,3-Tetramethylguanidinium (ionische Flüssigkeit) modifiziertes Cu in Verbindung mit Ru.^[58] Sie verglichen dimetallische Katalysatoren mit verschiedenen Ru/Cu-Verhältnissen mit monometallischen. Diese waren signifikant aktiver als die monometallischen Kupferkatalysatoren (jedoch weniger aktiv als Ru), hatten jedoch im Vergleich zu monometallischem Ru eine weit höhere Selektivität zu 1,2-PG. Bei den angegebenen Reaktionsbedingungen (230 °C, 80 bar H₂) ergab ein Katalysator mit einem molaren Ru/Cu-Verhältnis von 3:1 bei quantitatativem Glycerol-Umsatz eine 1,2-PG-Selektivität von 85 %.

Sinmi et al. präsentierten eine Anwendung von Rh/SiO₂-Katalysatoren in Verbindung mit einem zweiten Metall (Re, Mo oder W) bei der Glycerol-Hydrogenolyse in Wasser und postulierten außerdem interessante Ansätze eines Reaktionsmechanismus.^[59] Sie beobachteten, dass Re in einem RuRe-Katalysator lediglich als teilweise reduziertes Oxid vorliegt, sodass es sich eigentlich um einen RhReO_x/SiO₂-Katalysator handelt. Aus diesem Grund läuft an diesem Katalysator die Glycerol-Hydrogenolyse direkt und nicht über Dehydratisierung zu Acetol ab. Zunächst bindet ein Sauerstoffatom des Glycerols unter Bildung eines Alkoxids an Re. Daraufhin findet direkt die Hydrogenolyse der vicinalen OH-Gruppen des Alkoxids mit den auf Rh adsorbierten Wasserstoffatomen statt. Je nachdem, welche OH-Gruppe adsorbiert und welche gespalten wird, entsteht 1,2-PG oder 1,3-PG. Demzufolge befinden sich die aktiven Zentren auf der RhReO_x-Oberfläche. Einiges ist von den Autoren nicht ausdrücklich angegeben, was impliziert, dass durch diesen Mechanismus die Reaktion nicht exakt beschrieben wird. Die elektronenarmen Re-Atome in ReO_x beispielsweise (benachbart zu Sauerstofffehlstellen), die als Lewis-saure Zentren wirken können, sowie das Verhältnis zwischen den Rh- und ReO_x-Phasen kann mit SMSI-typischen mechanistischen Aspekten beschrieben werden,^[60] obwohl ReO_x in diesem Fall formal kein Trägermaterial ist. Ebenso wird, im Gegensatz zum weitgehend akzeptierten Mechanismus von Montassier, der von einem Dehydrierung-Dehydratisierung-Hydrierung-Reaktionsweg ausgeht, die direkte Hydrogenolyse von C-O-Bindungen postuliert (Schema 3).^[61] Die Autoren diskutieren dabei nicht, ob diese C-O-Spaltungen einen Hydrid- und Protonentransfer, eine freie radikalische Reaktion oder einen anderen Mechanismus beinhalten. Wie in Schema 2a und 7a,b gezeigt und in Abschnitt 4 diskutiert, ist in diesem Fall auch ein von Lewis-Säuren unterstützter Mechanismus möglich. In allen Fällen würde die bevorzugte anfängliche Adsorption von primären OH-Gruppen die signifikante (über



Schema 3. Glycerol-Hydrogenolyse zu a) 1,2-PG und b) 1,3-PG an der Grenzschicht zwischen ReO_x und der Rh-Metallocberfläche über RhReO_x/SiO₂ nach Shinmi et al.^[59]

20 %) 1,3-PG-Selektivität erklären, da sekundäre OH-Gruppen nach diesem Mechanismus mit Wasserstoff reagieren würden.

Was in den bisher erwähnten Veröffentlichungen fehlte, wurde in der jüngsten Veröffentlichung derselben Forschungsgruppe beschrieben. Darin wurde der Reaktionsmechanismus zusammen mit der Beschreibung von Rhenium-dotierten Iridiumkatalysatoren sehr ausführlich diskutiert, was im Abschnitt 2.3 beschrieben wird.^[62]

Die Arbeitsgruppe um Domesic untersuchte ähnliche, jedoch auf Aktivkohle immobilisierte Katalysatoren RhReO_x und RhMoO_x für die Hydrogenolyse von cyclischen Estern und Polyolen (auch Glycerol) sowohl experimentell als auch theoretisch (DFT-Rechnungen).^[63] Basierend auf ihren Beobachtungen zur selektiven Spaltung der sterisch gehinderten C-O-Bindungen in cyclischen Estern und der sekundären Alkoholgruppen in Polyolen schlossen sie auf einen Mechanismus bestehend aus der Protonierung des schlechter erreichbaren Sauerstoffs durch saure OH-Gruppen des ReO_x (da der Austritt von Wassermolekülen des sekundären Kohlenstoffs bevorzugt abläuft) zusammen mit einem Hydridtransfer des benachbarten primären alkoholischen Kohlenstoffs unter Bildung des Oxocarbeniumkations RCH₂CH=OH⁺. Dieser durch DFT-Rechnungen unterstützte Mechanismus erklärt plausibel die beobachtete Selektivität hin zu α,ω -Diolen, unterscheidet sich aber von dem von Tomishige et al. postulierten Mechanismus, der von einer unterstützten Rolle der primären Hydroxygruppe ausgeht.^[62]

Taher et al. arbeiteten in den letzten Jahren an der homogenen Hydrogenolyse von Glycerol. Sie nutzten dafür wässrige Ru-Komplexe mit Bipyridin, Phenantrolin und Terpyridin in Sulfolan-Lösung mit Trifluormethansulfonsäure.^[64] Sie zeigten die Möglichkeit, mittels dieses Systems die Hydrogenierung über aufeinanderfolgende Dehydratisierungen und Hydrierungen bis zum Propan durchzuführen. Die Ergebnisse lassen vermuten, dass dieses Katalysatorsystem zur Deoxygenierung höherer Zuckeralkohole und Zucker zu Produkten höherer Wertschöpfung geeignet ist.

2.3. Weitere Edelmetall-Katalysatoren

Weitere Edelmetalle, die in den letzten Jahren in der Glycerol-Hydrogenolyse getesteten wurden, sind Ir, Pt und Pd. Iridium wurde mit anderen Edelmetall-Katalysatoren, Raney-Nickel und Kupfer verglichen.^[27] Die erste Anwendung von homogenen Pd-Komplexen in der Glycerol-Hydrogenolyse patentierten Drent und Jager von Shell.^[65,66] Chaminand et al. prüften in ihrer bereits erwähnten Arbeit neben anderen Trägerkatalysatoren auch Palladium in verschiedenen Lösungsmittel für die Reduktion von Glycerol.^[28]

Kurosaka et al. nutzten in einer kürzlich erschienenen Veröffentlichung einen Pt/WO₃/ZrO₂-Katalysator und erhielten 1,3-PG mit Ausbeuten von bis zu 24 % (mit über 27% nPrOH).^[67] Katalysatoren mit anderen Oxiden als Trägermaterialien (TiO₂, HY- und Al-MCM-41-Zeolith, SiO₂-Al₂O₃ und Al₂O₃) erbrachten geringere Aktivitäten und Selektivitäten. Des Weiteren erbrachten weder WO₃ noch ZrO₂ alleine eine signifikante 1,3-PG-Selektivität. Daraus schlossen die Autoren, dass die aktiven Zentren aus Pt, WO₃ und ZrO₂ bestehen. Ein sehr interessantes Anwendungsbeispiel für einen auf Fe₂O₃ immobilisierten Pd-Katalysator beschrieben Musolino et al.^[68] Sie führten die erste selektive Transferhydrogenolyse von Glycerol zu 1,2-PG durch. Die Wasserstoffatome wurden vom Lösungsmittel (2-Propanol oder Ethanol) bereitgestellt. Der Pd-Katalysator wurde sowohl „frisch“ (in der PdO-Form) als auch mit Wasserstoff vorreduziert verwendet. Die Reaktion wurde bei 180 °C unter Inertgasatmosphäre bei 5 bar durchgeführt. Sowohl Ausbeute als auch Selektivität erreichen in manchen Fällen bis zu 100 %. Der „frische“ Katalysator wird dabei durch das Lösungsmittel zu metallischem Palladium reduziert, und durch Dehydrierung bildet sich das Lösungsmittel Aceton. Die daraus resultierenden, an Palladium adsorbierten Wasserstoffatome sind notwendig für die Glycerol-Hydrogenolyse. Nicht trägerfixiertes PdO zeigt ebenfalls eine gewisse, wenn auch weitaus geringere Aktivität (32 % Glycerol-Umsatz), was eine wichtige Rolle des Fe₂O₃-Trägers impliziert. Die Autoren vermuteten, dass die Glycerol-Hydrogenolyse hauptsächlich durch anfängliche Dehydratisierung von Glycerol zu Hydroxyaceton abläuft, auch wenn ein gewisser Anteil an direkter Hydrogenolyse (wie auf trägerlosem PdO) nicht ausgeschlossen werden kann.

Die Gestaltung von Platin-Katalysatoren auf CaCO₃-Trägern ist das Thema der jüngsten Arbeit von ten Dam et al.^[69] Sie entdeckten, dass sich mit Zugabe von Borsäure die Selektivität der Glycerol-Hydrogenolyse von 1,2-PG zu Milchsäure verschieben lässt. Oh et al. erzielten weiterhin mit Platin auf sulfoniertem Zirconiumoxid sehr hohe Selektivitäten zu 1,3-PG (84 %).^[70] Den Autoren zufolge ist diese hohe Selektivität auf den stark sauren Träger und den Wasserstoffüberschuss zurückzuführen.

In einer ihrer letzten Publikationen beschrieben Dumesic et al. einen dimetallischen PtRe-Nanopartikel-Katalysator auf Aktivkohle mit 1,3-PG-Ausbeuten von bis zu 34 %. Das dimetallische System war aktiver als die Platin- und Rhenium-Katalysatoren alleine.^[71]

Die jüngste Anwendung eines Iridium-Katalysators in der Glycerol-Hydrogenolyse wurde in der bereits erwähnten

Arbeit von Tomishige et al. beschrieben.^[62] Darin wurde an einem IrReO_x/SiO₂-Katalysator mit einer Selektivität von bis zu 65 % 1,3-PG als Hauptprodukt gebildet. Die Reaktion scheint demselben Mechanismus zu folgen, der schon in einer früheren Arbeit mit Rhenium-dotierten Rh-Katalysatoren beschrieben wurde. Dieses Mal beschrieben die Autoren jedoch einen komplett neuen Mechanismus. Sie postulierten, dass zunächst unter Austritt der sekundären OH⁻ Gruppe die primäre Hydroxygruppe am Re adsorbiert und ein Hydridtransfer stattfindet. Sowohl die gebildeten Produkte als auch die experimentellen Ergebnisse lassen stark auf einen solchen Mechanismus schließen. Allerdings handelt es sich beim Hydroxy-Anion um eine schlechte Abgangsgruppe, sodass es unserer Meinung nach sehr wahrscheinlich ist, dass Brønsted- oder Lewis-saure Zentren diese beim Austritt unterstützen, auch wenn dieser Punkt von den Autoren nicht beschrieben wird.

2.4. Weitere Metall-Katalysatoren

In der Glycerol-Hydrogenolyse wurden auch andere Metall-Katalysatoren genutzt. Ludwig und Manfred patentierte 1997 einen Katalysator aus Cobalt, Kupfer, Mangan und Molybdän zusammen mit einer anorganischen Polysäure. Außerdem präparierten Guo et al. bei verschiedenen Temperaturen kalzinierte Co/MgO-Katalysatoren.^[73] Während die bei niedrigen Temperaturen kalzinierten Materialien eine geringe Aktivität aufweisen, werden durch Hochtemperaturbehandlung (Kalzinieren bei 600 °C) Glycerolumsätze von 45 % erreicht. Die Selektivität ist unabhängig von der Vorbehandlung (über 42 %). Höhere Temperaturen steigern die Wechselwirkung zwischen MgO und Co₃O₄ und begünstigen die Bildung von MgCo₂O₄-Spinellen und fester Mg-Co-O-Lösungen, welche die Aggregation der Cobalt-Partikel unter den drastischen Reaktionsbedingungen verhindern. Liu et al. erhielten durch den Einsatz von Stearinäure als Tensid Cobalt-Nanodrähte und -Nanopartikel.^[74] Die Materialien wurden in der Glycerol-Hydrogenolyse bei 220 °C und 30 bar H₂ getestet und ergaben moderate Glycerolumsätze und 1,2-PG-Selektivitäten. Zhao et al. untersuchten die Glycerol-Hydrogenolyse an Nickel-Katalysatoren auf verschiedenen Zeolithen, SiO₂ und Al₂O₃.^[75] Unter diesen erreichten sie mit einem auf einem NaX-Zeolithen immobilisierten Nickel-Katalysator bei 60 bar H₂ mit 72 % 1,2-PG-Selektivität und fast 95 % Umsatz die besten Ergebnisse. Die Autoren stellten dabei den Einfluss der Zeolith-Acidität auf die Katalysatoraktivität heraus. Dieselbe Forschungsgruppe entwickelte einen mit KBH₄ behandelten und anschließend mit H₂ oder carbothermisch vorreduzierten NiCe/C-Katalysator.^[76] Die carbothermische Reduktion bildete eine fein dispers verteilte metallische Ni-Phase, und zusammen mit der vorhergehenden KBH₄-Behandlung bildeten sich die phenolischen Gruppen auf der Oberfläche, welche die Acidität erhöhen. Daraus resultierte eine hohe katalytische Aktivität (über 63 %) und über 77 % 1,2-PG-Selektivität. Marinoiu et al. nutzten SiO₂, SiO₂-Al₂O₃ und Aktivkohle als Trägermaterialien für die Ni-Katalysatoren.^[77] Es erreichte jedoch nur der Ni/SiO₂-Al₂O₃-Katalysator zufriedenstellende Ergebnisse, da

bei den anderen Katalysatoren praktisch keine Dehydratisierung von Glycerol auftrat. Mit dem Ni/SiO₂-Al₂O₃-Katalysator wurde unter relativ niedrigem Druck von 20–25 bar H₂ bei 30% Glycerolumsatz eine 1,2-PG-Selektivität von 98% erreicht.

In der Glycerol-Hydrogenolyse wurden bisher nicht nur typische trägerfixierte Metallkatalysatoren genutzt. Meher et al. prüften eine Reihe günstiger, nicht toxischer, von Hydrotalciten abgeleitete Mischoxide aus Mg, Al, Zn, Ni, Co und Cu in verschiedenen Kombinationen.^[78] Von den untersuchten Katalysatoren stellte sich das Mischoxid aus Cu/Zn/Al mit einer Propylenglycol-Selektivität von 93–94% unter 14 bar Wasserstoff als das aktivste heraus. Die Autoren führten die guten Ergebnisse auf die maßgeschneiderten sauer-basischen Eigenschaften, entsprechend des von Miyazawa et al. vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus, zurück. Dieser beinhaltet die Möglichkeit sowohl von sauer- als auch basisch-katalysierter Dehydratisierung. Beide laufen bevorzugt gegenüber der Hydrierung der Zwischenprodukte ab.^[41]

2.5. Theoretische Untersuchungen

Zusätzlich zu den experimentellen Untersuchungen zeigte sich auch wachsendes Interesse seitens theoretischer Studien zu diesem Reaktionstyp. Die ersten theoretischen Untersuchungen der Glycerol-Hydrogenolyse zu 1,2- oder 1,3-PG wurde von der Gruppe von Sautet beschrieben.^[79] Sie fanden heraus, dass der Katalysator in dreifacher Hinsicht wirkt. Zum einen wird die exotherme Dehydratisierung des Glycerols begünstigt, wobei der Katalysator die isomeren Zwischenprodukt stabilisiert. Die Art der Adsorption auf der Katalysatoroberfläche bestimmt die relative Stabilität und hat so einen Einfluss auf die Reaktionsselektivität. Dabei handelt es sich um die zweite Funktion des Katalysators. Des Weiteren aktivieren die berechneten Katalysatoren den Hydrierungsschritt zu den Propylenglycolen. Es wurden sechs Intermediate identifiziert, die an der Reaktion teilnehmen (vier entstehen bei der Dehydratisierung an endständigen Kohlenstoffen zu 1,2-PG und zwei resultieren aus der Dehydratisierung der sekundären Kohlenstoffe zu 1,3-PG) und auf dem vorgeschlagenen Mechanismus basieren. Da es sich bei der Stabilität der dehydratisierten Isomere auf der Metalloberfläche (und damit der Wahl des Metalls) um einen kritischen Faktor beim Hydrierungsschritt handelt, verglichen sie die Autoren mit deren Stabilität in der Gasphase. Dabei stellten sich Acetol und 1,2-Aldol als am stabilsten heraus. Bei Nickel-Oberflächen wurden ähnliche Beobachtungen gemacht, während Rh eine stärkere Präferenz zur Adsorption von Enolstrukturen aufweist – wenngleich nicht stark genug, um die Natur des Aldol/Enol-Gleichgewichts komplett zu verändern, aber stark genug, um die Bildung von 1,2- und 1,3-PG zu ermöglichen. Auf Pd-Oberflächen ist 1,2-Enol das stabilste Intermediat. Die unterschiedlichen Stabilitäten der Zwischenprodukte in Abhängigkeit vom Metall bieten nach Meinung der Autoren ein nützliches Hilfsmittel bei der Entwicklung neuer Katalysatoren zur selektiven Herstellung von 1,3-PG.^[63]

Die Forschungsgruppe um Dumesic führte kürzlich DFT-Rechnungen zur Hydrogenolyse cyclischer Ester und Polyole durch. Sie nutzten dabei ihre ReO_x-dotierten Edelmetall-Katalysatoren, welche sie ebenfalls experimentell untersuchten. Sie bestätigten, dass dank der Anwesenheit von oxophilen Promotoren (ReO_x oder MoO_x), welche die hohen Selektivitäten ihrer Katalysatoren zu 1,3-PG erlaubten, die bevorzugte Bildung eines Oxocarbenium-Kation-Intermediats durch Protonierung der sauren OH-Gruppen auf der Oberfläche stattfindet.

3. Hydrogenolyse und Hydrierung von Mono- und Disacchariden

Dieser Abschnitt behandelt die hydrogenolytische Veredelung von Zuckern und diskutiert in diesem Kontext zwei Reaktionstypen. Dabei handelt es sich a) um die Hydrierung und damit einhergehend die Addition von Wasserstoff an Aldehyde oder Ketone (Halbacetal oder Halbketal in Ringform aus Zuckermolekülen) zur Herstellung von Polyolen derselben Kettenlänge und b) um die Hydrogenolyse (destructive Hydrierung), die zur Bildung von kurzkettigeren Polyolen/Alkoholen, insbesondere Glycerol und Glycolen führt. Außerdem beinhaltet die Hydrogenolyse die partielle oder komplett Dehydroxylierung von Polyolen (Spaltung von OH-Gruppen) mit Methan als absolutem Endprodukt der Hydrogenolyse von Zuckern oder Zuckeralkoholen. Beide Reaktionstypen treten oftmals kombiniert auf und sind daher kaum isoliert voneinander zu diskutieren, zumal in zahlreichen Veröffentlichungen beide gleichermaßen behandelt werden (Tabelle 2).

Im Fall von Oligosacchariden ist vor der Hydrierung des Zuckers die Hydrolyse der glycosidischen Bindungen notwendig. Dies wird in Abschnitt 5 näher erläutert.

Die Zuckerhydrierung zu den betreffenden Zuckeralkoholen läuft unter weitaus milderen Bedingungen ab als die Hydrogenolyse von C-O- und C-C-Bindungen. Wenn beide Schritte im selben Prozess durchgeführt werden, kann dies entweder in separaten Reaktoren oder in einem Reaktor mit wechselnden Reaktionsbedingungen stattfinden. Der erste Schritt (Hydrierung) wird unter relativ milden Bedingungen, pH-neutral und in Anwesenheit eines Hydrierkatalysators durchgeführt. Für den zweiten Schritt wird eine Base, gewöhnlich CaO, zugesetzt und Temperatur sowie Druck werden erhöht. Allerdings gibt es auch Beispiele für die Zuckerhydrierung und -hydrogenolyse in einem Schritt. Die Rolle von Basen im Reaktionsmechanismus wird in Abschnitt 4.4 detaillierter diskutiert.

Aufgrund des wachsenden Bedarfs an Sorbitol und anderen Zuckeralkoholen ist die Hydrierung von Zuckern Thema zahlreicher Patente und Veröffentlichungen. Bei der Hydrogenolyse von Zuckern wechselten die angestrebten Zielprodukte mehrfach. Zunächst wurde Glycerol als das einträglichste Produkt angesehen. Aufgrund des Glycerol-überschusses aus der Biodieselproduktion verschob sich das Interesse allerdings hin zu PG und EG. Da die meisten Prozesse zur Herstellung dieser Produkte nicht umweltfreundlich sind, erscheinen alternative Routen zur Herstellung von

Tabelle 2: Katalysatorsysteme und Reaktionsbedingungen in der Hydrierung und Hydrogenolyse von Mono- und Disacchariden. Umsatz und Selektivität werden aufgrund der großen Anzahl an Produkten und Rohstoffen nicht aufgeführt.

Katalysator	Bedingungen T [°C]	Bedingungen p [bar]	Rohstoff	Produkte	Lit.
Heterogen					
Pt-Schwarz, KOH	100–135	84	Glucose	Mannitol, Sorbitol	[81]
CuO-Cr ₂ O ₃	250	300	Monosaccharide	Alkohole, Polyole	[82]
Cu-Al ₂ O ₃	240	100	Glucose, Molassen	Polyole	[84]
CuO-CeO ₂ -SiO ₂	225	200	Sucrose	Glycerol	[86]
Cu/SiO ₂	60–80	20–75	Glucose	Sorbitol	[90]
			Fructose	Sorbitol, Mannitol	
CuO-ZnO	90–130	35–65	Fructose	Mannitol, Sorbitol	[92]
NiCrO ₄	275	200	Glucose, Sorbitol	1,2-PG	[94]
Ni/SiO ₂	125–150	70–100	Monosaccharide	Zuckeralkohole	[95]
Raney Ni	110	20–40	Xylose	Xylitol	[101]
Ni-Fe/SiO ₂ , Ni-Cu/SiO ₂	190–230	35	Monosaccharide	Glycerol	[104]
Ni-Mo-Cu/SiO ₂	150	50	Sucrose	Glucose, Sorbitol, Glycerol, PG, EG	[108]
metallisches Ni	250	200–275	Monosaccharide	Zuckeralkohole	[116]
Raney-Ni	100–150	140–210	Monosaccharide	Glycerol, Glycole	[117]
Raney-Ni, Ni/SiO ₂	160	35–135	Glucose, Oligosaccharide	Zuckeralkohole	[118]
Ni- oder Co-Pulver	70	100–500	Monosaccharide	Zuckeralkohole	[124]
			Disaccharide	Glycosylalditole	
Ru/C-Pellets	130	50	Glucose	Sorbitol	[128]
Ru/C, Ru/Al ₂ O ₃ , Ru/SiO ₂	80–200	10–100	Mono- und Disaccharide	Zuckeralkohole	[130]
Ru/C	60–200	25–300	Monosaccharide	Zuckeralkohole	[131]
Ru/Al ₂ O ₃	80–200	10–100	Mono- und Disaccharide	Zuckeralkohole	[132]
Ru auf Zeolith	100–200	10–150	Monosaccharide	Zuckeralkohole	[133]
Ru/TiO ₂	100–140	17–130	Monosaccharide	Zuckeralkohole	[136]
Ru/C	100–130	14–55	Glucose, Fructose	Sorbitol, Mannitol	[138]
Ru/C, H ₃ PO ₄	80–85	25	Sucrose	Sorbitol, Mannitol	[139]
Ru/Al ₂ O ₃ -TiO ₂ , CaO	150–250	250	Glucose, Fructose	Glycerol, 1,2-PG, EG	[141]
S-modifizierter Ru/C	190–250	35–350	Monosaccharide	Glycole	[142]
Homogen					
[H ₂ Ru(PPh ₃) ₄]	100	20	Fructose	Glycerol	[145]
Ru-Komplex	100	20	Fructose	Glycerol	[146]
Ru- und Os-Phosphan	250	80	Monosaccharide	PG, EG	[147]
Ru-PPh ₃ -Komplex	100–140	3.5	Glucose	Sorbitol	[149]
Ru-TPPTS-Komplex	100	50	Glucose, Mannose	Zuckeralkohole	[150]
Ru-TPPTS-Komplex	90	100	Fructose, Inulin	Zuckeralkohole	[154]

Glycolen, die nachwachsende und günstigere Rohstoffe nutzen, sehr vielversprechend. Die katalytische Hydrogenolyse von kohlenhydratbasierten Rohstoffen bietet diesen Vorteil.

drierung von Glucose zu D-Mannitol und D-Sorbitol an Platin in wässriger Lösung und unter Zugabe von Kaliumhydroxid von Cade beschrieben.^[81]

3.1. Erste Ansätze zur Zuckerhydrierung und -hydrogenolyse

Die Hydrierung von Zuckern und Zuckeralkoholen wurde zuerst im Jahre 1912 erwähnt, als der Versuch unternommen wurde, Zuckeralkohole durch eine Reaktion von verschiedenen Monosacchariden mit H_2 bei 84 bar und 100–135°C zu erhalten.^[80] Mehrere Jahre später wurde die Hy-

3.2. Katalysatoren auf Kupferbasis

Im Jahre 1933 reduzierten Zartman et al. mehrere Monosaccharide und Zuckerderivate (Glucose, Sorbitol, Mannitol, Sucrose, Lactose, Maltose, α -Methyl-d-Glucosid, Pentacetylglucose, Gluconolacton) bei 250°C und 300 bar Wasserstoffdruck über einem Kupfer-Chromoxid-Katalysator in wasserfreiem Ethanol.^[82] Mehrere Hydrierungsprodukte

wurden identifiziert, wie Methanol, Ethanol, 1,2-PG, C₆-Polyole und cyclische C₆-Ether mit Alkoholfunktionalität. Aufgrund der drastischen Reaktionsbedingungen findet nicht nur die Hydrierung, sondern auch eine hydrogenolytische Spaltung der C-C- und C-O-Bindungen statt. Offenbar wurde kein Versuch unternommen, die Reihe an beteiligten Reaktionen zu formulieren oder mechanistische Schlüsse zu ziehen. Ein Patent aus dieser Zeit deckt die Hydrierung/Hydrogenolyse von Zuckern (und Sorbitol) ab, wobei mehrere katalytische Systeme erwähnt werden, die hauptsächlich auf Ni, Cu, Co, aber auch auf Metallen der Fe- und Pt-Gruppe basieren.^[83] Eine weitere frühe Forschung beschäftigte sich mit der Produktion von mehrwertigen Alkoholen durch Cu-Al₂O₃-katalysierte Hydrogenolyse von Rohzuckermaterialien in einer Pilotanlage.^[84] Bei 240 °C und um 100 bar Wasserstoffdruck wurde unter Nutzung einer Methanol-Suspension von roher Glucose, Hydrol und Melasse (Nebenprodukte des Zuckers) ein destillierbares Gemisch an mehrwertigen Alkoholen erhalten, das Propylenglycol (Hauptprodukt), Glycerol und höhere mehrwertige Alkohole enthielt. Zur gleichen Zeit wurde ein Prozess der Zucker- und Zuckeralkohol-Hydrogenolyse aufgedeckt, dessen Katalysator Kupferhydroxid und Eisen- und/oder Magnesiumhydroxid beinhaltete.^[85] Zudem konnten die Autoren eine günstige Auswirkung von Magnesium- und Eisenoxidzugabe feststellen.

Die ersten Bemühungen zur kontrollierten Hydrogenolyse von Zuckern wurden von van Ling et al. im Jahre 1967 unternommen.^[86] In ersten Versuchen wurde die Hydrierung/Hydrogenolyse von Sucrose unter Hochdruck mit einem CuO-CeO₂-SiO₂-Katalysator genutzt, um Glycerol, Glycole und Hexitole zu gewinnen. In der nächsten Untersuchung zeigte die gleiche Gruppe, dass mit einem geeigneten Reaktionsystem und entsprechenden Hydrogenolysebedingungen mehr als 30 % Ausbeute an Glycerol aus Sucrose erhalten werden können.^[87] In kontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktoren („continuous stirred tank reactors“, CSTR) wurden geringere Glycerolausbeuten als in Batchprozessen erhalten.^[88] In einem CSTR besitzt das Reaktionsgemisch aufgrund des Rührens die gleiche Zusammensetzung wie das Gemisch am Ausgang. Für die Hydrogenolyse zu Glycerol ist dies ein Nachteil, da die entstehende Milchsäure eine verstärkte Hydrolyse der Sucrose zu Glucose und Fructose verursacht, während die geringe Konzentration von Ca(OH)₂ (das als Cokatalysator eingesetzt wird) einen geringeren Anteil an C-C-Spaltungen zur Folge hat und die lange Verweilzeit den Umsatz von Glycerol zu 1,2-PG erhöht, wodurch insgesamt die Glycerolelektivität gesenkt wird. Die Verbesserung der C-C-Spaltung mit Erhöhung der Ca(OH)₂-Konzentration verdeutlicht zudem die bedeutende Funktion der Base im Mechanismus der Reaktion, welcher in Abschnitt 4 dieses Aufsatzes ausführlich diskutiert wird. Andererseits ist im Strömungsrohr, zur Aufrechterhaltung der Pfpfenströmung, eine intensive Vermischung für maximalen Wasserstoffmassentransport nicht möglich, wodurch wiederum die Selektivität gesenkt wird. Um optimale Ergebnisse zu erhalten, wurden daher als Kompromiss zwei kontinuierlich betriebene Rührkesselreaktoren in Kaskade vorgeschlagen. Später wurden auf Basis der Ergebnisse mit den Satzreaktoren Untersuchungen zur möglichen Gestaltung einer Pilot-

anlage für die kontinuierliche Produktion von Glycerol vorgestellt.^[88] Darüber hinaus wurden auch weitere kontinuierliche Reaktionssysteme für diesen Prozess untersucht, die Glycerolausbeuten von bis zu 30 % erlaubten (mit EG, 1,2-PG und Hexitolen als weiteren Hauptprodukten).^[89] Da Glycerol inzwischen als Koppelprodukt der Biodieselherstellung anfällt, ist dieser Weg heute sicherlich nicht mehr so attraktiv. Zu jener Zeit konnten jedoch deutliche Fortschritt in diesem Forschungsbereich sowohl aus wissenschaftlicher als auch praktischer Sicht erreicht werden.

Die Hydrierung von Monosacchariden zu Hexitolen unter milder Bedingungen wurde ebenso über Kupferkatalysatoren durchgeführt. So reduzierten Makkee et al. Fructose und Glucose über Cu/SiO₂ und weiteren Metallkatalysatoren.^[90] Die Hydrierung von Glucose ergab Sorbitol, wohingegen aus Fructose ein Gemisch aus Sorbitol und Mannitol resultierte. Im letzteren Fall zeigte der Kupferkatalysator die höchste Selektivität für die Umsetzung von Fructose. In Übereinstimmung mit einer vergleichbaren Studie von Ruddlesden et al., die ebenso Cu/SiO₂ als Katalysator für die gleiche Reaktion nutzten, schlossen die Autoren, dass Zucker in der Furanoseform signifikant reaktiver in der Hydrierung sind als entsprechende Pyranosen.^[91] Sie postulierten, dass Furanose oder Pyranose über drei Sauerstoffatome, von denen zwei am anomeren Kohlenstoff gebunden sind, an Cu koordiniert werden. Auf diesem Weg wird der Zucker ionisiert, wobei die anomere C-O-Bindung teilweise einen Doppelbindungscharakter erhält. Das anomere Kohlenstoffatom wird dann von Wasserstoff angegriffen, der an einem anderen Kupferatom auf der Oberfläche adsorbiert ist (dadurch ist dieser polarisiert und als hydridartige Spezies zu beschreiben). Der Mechanismus der Zuckerhydrierung wird in Abschnitt 4 ausführlicher beschrieben.

Ein wesentlich jüngeres Beispiel eines kupferbasierten Systems wurde in der Studie von Kuusisto et al. vorgestellt, die einen CuO-ZnO-Katalysator für die kinetische Untersuchung der Fructosehydrierung verwendeten.^[92] Als Hauptprodukte der Reaktion konnten Mannitol und Sorbitol identifiziert werden, und es wurde herausgefunden, dass die Anfangsgeschwindigkeit der Fructosehydrierung durch eine Reaktion zweiter Ordnung bezüglich dem Wasserstoffdruck beschrieben werden kann. Wie bereits erwähnt, haben industrielle Anwendungen dieser Reaktion immer großes Interesse hervorgerufen, was sich in den beschriebenen Patenten widerspiegelt. Tatsächlich widmeten sich deutlich mehr Patente seit Beginn diesem Thema als gewöhnliche Literaturstellen. Neben den ursprünglich eingesetzten kupferbasierten Katalysatoren wurden dabei auch zahlreiche andere Systeme zur Zuckerhydrierung genutzt und zugleich eine große Vielzahl von Reaktionsbedingungen und technischen Lösungen für den Versuchsaufbau entwickelt.

3.3. Katalysatoren auf Nickelbasis

Neben den anderen für die Zuckerhydrierung/-hydrogenolyse genutzten Katalysatorsystemen gehören nickelbasierte Systeme sicher zur wichtigsten Katalysatorklasse. Diese Tendenz zeigt sich ebenso in Hinblick auf industrielle

Prozesse. Das am häufigsten genutzte System zur Hydrierung von D-Glucose in einem Batchprozess verwendet einen Katalysator auf Nickelbasis in Pulverform, beispielsweise Raney-Nickel, das mit unterschiedlichen Übergangsmetallen dotiert wird.^[93]

Die ersten Arbeiten bezüglich der Verwendung von Nickel in der Zuckerhydrierung und -hydrogenolyse sowie Polyolhydrogenolyse gehen auf die 1930er Jahre zurück. Während im zuvorgenannten ersten Patent Nickelkatalysatoren zwar erwähnt wurden, aber nicht eindeutig ist, ob sie auch Verwendung fanden,^[83] wurde Nickelchromat von Larchar für die Hydrogenolyse von Glucose und Sorbitol verwendet.^[94] Unter drastischen Bedingungen (275 °C, 200 bar Wasserstoffdruck) fanden sowohl C-C- als auch C-O-Spalten statt, die zur Bildung von 1,2-PG führten. Der gleiche Autor verwendete Ni auf SiO₂-Träger (Kieselgur oder Silicagel) für die Hydrierung von Zuckern zu den entsprechenden Polyolen.^[95] Obwohl weder eine Säure noch irgendein anderes Hydrolysereagens genannt wird, berichtet der Autor, dass außer der offensichtlichen Hydrierung der Monosaccharide (Xylose, Glucose) auch Lactose zu Galactitol und Sorbitol sowie Sucrose zu Mannitol und Sorbitol reduziert werden konnten. Kasenhagen veröffentlichte, dass Ni auf Kieselgur ein effizienter Katalysator für die milde Hydrierung von Monosacchariden ist.^[96] Zuerst behandelte er die Ausgangszucker mit einer löslichen Base, wodurch ein komplexes Gemisch aus zuckerähnlichen Verbindungen unbekannter Natur erhalten wurde, das dann hydriert wurde, um ein Gemisch der gewünschten Polyole zu erhalten. Kieselgur wurde ebenfalls in mehreren späteren Patenten als Trägermaterial für Ni-Katalysatoren verwendet.^[97–100] Das zuletzt genannte Patent beschreibt auch Ni dotiert mit Fe und Cu, sowie Nickelphosphat auf Kieselgur und deckt die Hydrierung von Monosacchariden sowie die Verwendung von Oligo- und Polysacchariden (Sucrose und Stärke), die gleichzeitig zur Hydrierung auch hydrolysiert werden müssten, ab. In letzterem Falle wurde ein System bestehend aus bis zu fünf sukzessiven Autoklaven eingesetzt, und Sorbitol wurde fortwährend als Hauptprodukt mit über 90 % Selektivität genannt. Jian et al. verwendeten in jüngerer Zeit einen Rieselbettreaktor für kinetische Untersuchungen der Xylosehydrierung zu Xylitol im pseudo-stationären Zustand an Raney-Nickel.^[101] Da sich ein teilweise befeuchtetes Reaktorbett durch bessere Wasserstoffverfügbarkeit an den Katalysatorpartikeln auszeichnet und sich dies günstig auf den Umsatz auswirkt, entwickelten die Autoren eine Methode, um die Reaktionsparameter eines teilweise befeuchteten Rieselbettreaktors zu modellieren. Die Kinetik der gleichen Reaktion mit dem gleichen Katalysator wurde ebenso von Mikkola et al. untersucht, der ein kinetisches Modell der Xylose- und Xylitolkonzentrationen entwickelte, das eine Vorhersage des Verhalten industrieller Reaktoren erlaubt.^[102,103]

Nickel dotiert mit Eisen und Kupfer auf Kieselgur wurde ebenso genutzt, um durch Hydrogenolyse Monosaccharide zu Glycerol umzuwandeln, wobei die Reaktionsbedingungen wesentlich drastischer gewählt wurden als für die Hydrierung von Zuckern zu Polyolen.^[104] Eine Serie aus drei bis vier Reaktoren konnte als effizientestes Reaktionssetup identifi-

ziert werden. Dabei wurde ein „Crackingadditiv“ (Calcium-oxid, -hydroxid, -carbonat, -gluconat oder -acetat) hinzugefügt, um das Hydrocracken der Zuckerketten zu verbessern. Mehrere Jahre später wurde auf Kieselgur immobilisiertes Ni mit Fe-dotiertem Wolframoxid als ein katalytisches System, das kein „Crackingreagens“ benötigt, für die direkte Hydrierung/Hydrogenolyse von Mono- und Polysacchariden genutzt.^[105] Unter diesen Bedingungen werden die Polysaccharide zu Monosacchariden hydrolysiert, die dann gleichzeitig durch Hydrocracken zu kürzeren Polyolen umgesetzt werden. Gleichzeitig beschäftigte sich die Gruppe von Rzhestvenskaya und Fadeeva eingehend mit der Glucosehydrierung und -hydrogenolyse mit Ni auf Kieselgur.^[106,107] Dabei stellten sie fest, dass die Hydriergeschwindigkeit bei hohen Temperaturen (200–230 °C) und Drücken (150–250 bar H₂) die Hydrogenolysegeschwindigkeit signifikant überschreiten kann. Um den Einfluss einfacher Additive (NaOH, Na₂CO₃, Ca(OH)₂, Butylamin) auf die Glucosehydrogenolyse zu untersuchen, führten sie daher die Reaktion unter weniger drastischen Bedingungen (130 °C, 50 bar H₂) durch. Dabei stellte sich heraus, dass Calciumhydroxid das effizienteste Additiv zur Unterstützung der Hydrierung von Glucose zu Sorbitol war, jedoch in sehr hohen Konzentrationen eine alkalische Zersetzung der Glucose hervorrufen kann. Die Zugabe von Eisen- oder Zinksulfat erhöhte ebenfalls den Glucoseumsatz. Nach einem jüngeren Bericht von Saxena et al. wurde die Hydrogenolyse von Sucrose auch mit katalytischen Mehrkomponentensystemen in Form von Ni-Mo-Cu auf Kieselgur durchgeführt.^[108] Die erhaltenen Produkte schlossen Glucose und Polyole (Sorbitol, Glycerol, PG, EG) ein, wobei die maximale Ausbeute an Glycerol mit einem Katalysator erreicht wurde, der zu 22 % aus Nickel bestand. Dieser Katalysator ergab auch die höchste Ausbeute an Polyolen (25 %).

SiO₂-Al₂O₃-Träger und Al₂O₃-basierte Träger für Ni- oder Ni-Cu-Katalysatoren wurden ebenso für die Hydrierungs-^[109–112] und Hydrogenolysereaktion^[113,114] eingesetzt, meist in basischem Milieu. Manche dieser Patentbeschreibungen umfassen die Benutzung anspruchsvoller mehrstufiger Reaktorkaskaden für die Glucosehydrierung zu Sorbitol und die Glucosehydrogenolyse zu Glycerol und Glycolen.^[111,115] Solche Anordnungen können insbesondere die Standzeit des Katalysators bedeutend verlängern.

Die Geschichte der katalytischen Anwendungen trägerloser metallischer Nickelkatalysatoren in der Zuckerhydrierung/-hydrogenolyse geht ebenso auf die 1930er Jahre zurück. Rothrock führte die Hydrogenolyse von Monosacchariden an metallischen Nickelkatalysatoren in Gegenwart von alkalischen Puffern durch, die nach seiner Aussage die Ausbeuten an mehrwertigen Alkoholen, die Reinheit des Glycerols und die Standzeit des Katalysators erheblich verbesserten.^[116] Kurz darauf wurde Raney-Nickel von Hanford in der Hydrogenolyse von Monosacchariden zu Glycolen und Glycerol untersucht.^[117] Er berichtete von einem verbesserten Prozess und milderden Reaktionsbedingungen, indem der Schritt der nicht-hydrogenolytischen „Spaltung“ eingeführt wurde. Dieser Schritt zeichnet sich durch Autoklavierung der wässrigen Zuckerlösung in Gegenwart eines tertiären Amins unter Zugabe von Ni, aber ohne die Gegenwart von Wasserstoff

aus. Eine Möglichkeit wäre die Abtrennung der eingesetzten Amine vor der weiteren Hydrierung, in der Praxis erwies sich dieser Zwischenschritt jedoch als unnötig. Auf den chemischen Charakter der erhaltenen Produkte der „Spaltung“ wird nicht eingegangen. Außer Glucose wurden weitere Zucker wie Fructose, Anhydroglucose, Xylose und Sucrose eingesetzt, wobei die Sucrose vor der Hydrogenolyse hydrolysiert wurde. Im Unterschied hierzu führte Power die Zuckerhydrierung an Raney-Nickel in saurem Milieu durch, da die Säure für eine „In-situ“-Hydrolyse der Oligosaccharide genutzt werden sollte.^[118] In den folgenden Jahren wurden einige weitere Anwendungen von Raney-Nickel für die Hydrierung von Kohlenhydraten zu Zuckeralkoholen patentiert,^[119–122] inklusive einer frühen Beschreibung eines Prozesses mit kontinuierlichem Wasserstofffluss.^[123]

Die Verwendung von trägerlosen nickelbasierten Katalysatoren wurde kürzlich durch Darsow beschrieben, wobei Ni- oder Cu-Metallpulver, Gemische oder Legierungen von Ni oder Cu oder Systeme aus Eisen zum Einsatz kamen.^[124] Außerdem wurden diese Metalle unter Zusatz von Cr, Mo, W, Al, Si, Ti oder Mn eingesetzt,^[125] ebenso wie Ni, Co und Fe unter Zugabe von Ti, Zr oder Hf^[126] für die Hydrierung von Mono- und Disacchariden zu den entsprechenden Alditolen und Glycosyl-Alditolen genutzt wurden. Wasserstoffdrücke von 100–500 bar und verhältnismäßig milde Temperaturen (in einigen Fällen nur 70 °C) wurden verwendet, und sehr reine kristalline Zuckeralkoholprodukte resultierten.

Wie zuvor beschrieben, war Nickel in unterschiedlichen Formen für eine lange Zeit der in der Industrie am weitesten verbreitete Metallkatalysator für die Hydrierung/Hydrogenolyse von Zuckern. Die Beschreibungen der frühesten Arbeiten mit Ni-Katalysatoren enthalten einige Uneindeutigkeiten, die sowohl durch Fehlen hinreichender analytischer Methoden zur Zeit des Verfassens als auch durch die Zurückhaltung, alle Details in ihren Patenten preiszugeben, erklärt werden kann. Vor allem Raney-Nickel wurde am häufigsten für die Hydrierungsreaktionen oder hydrogenolytische Spaltungsreaktionen genutzt, aber auch verschiedene trägerfixierte Ni-Katalysatoren wurden angewendet. Die Verwendung möglichst milder Bedingungen für den Prozess stellt eine generelle Tendenz dar, die leicht aus wirtschaftlichen Aspekten (sowohl Energieaufwand als auch Katalysatorstandzeit) verständlich ist. Die letzten Jahre brachten auch die Nutzung von trägerlosen Nickellegierungen mit anderen Metallen hervor, die eine besonders hohe katalytische Leistung aufweisen. Jedoch besitzen Ni-Katalysatoren insgesamt in der Zuckerhydrierung/-hydrogenolyse einige Nachteile, wie verhältnismäßig schlechte Stabilität und Auslaugen in die Reaktionslösung in den eingesetzten sauren und chelatbildenden Reaktionsmedien, wie z.B. von Gallezot et al. beschrieben.^[127]

3.4. Katalysatoren auf Rutheniumbasis

Rutheniumkatalysatoren wurden häufig als aktiver^[128,129] und stabiler als Nickelkatalysatoren beschrieben,^[127] wodurch sie eine attraktive Alternative darstellen könnten. In der Patentliteratur lag das Hauptaugenmerk darauf, die Reakti-

onsbedingungen weniger drastisch zu gestalten und das optimale System durch Untersuchung verschiedener Trägermaterialien für Ru, z.B. C, SiO₂ oder Zeolithe, zu finden.

Die erste Anwendung solcher Ru-Katalysatoren (in einigen Beispielen zusammen mit Pd oder Pt auf C, Al₂O₃ oder SiO₂) für die Hydrierung von Mono- und Disacchariden zu den entsprechenden Hexitolen, wurde in einem Patent von Boyers beschrieben.^[130] Die Disaccharide mussten offensichtlich erst hydrolysiert werden, bevor sie anschließend hydriert werden konnten. In den folgenden Jahren wurden auch anderen Ru-Katalysatoren auf Aktivkohle,^[97,98,131] Aluminiumoxid,^[132] Zeolithen,^[133,134] kristallinem Alumosilikat-Ton^[135] und Titandioxid^[136] für diesen Prozess verwendet. Die Xylosehydrierung an kommerziellen Ru-, Rh- und Pd-Katalysatoren wurde bezüglich der Reaktionskinetik untersucht, und eine Bescheinigung als Reaktion pseudo-erster Ordnung wurde formuliert, wobei eine Oberflächenreaktionen zwischen atomarem Wasserstoff und nichtadsorbiertem Zucker vorzuliegen scheint.^[137] Besonders erwähnenswert ist auch der Bericht von Gallezot et al. über die Hydrierung von Glucose an einem sehr stabilen und feinverteilten Ru-Katalysator auf Aktivkohlepellets.^[128] Die Selektivität hin zu Sorbitol war höher als 99.2 %, wobei die Autoren berichteten, dass dieser Wert durch kürzere Verweilzeiten sogar noch gesteigert werden könnte, da eine längere Verweilzeit die Epimerisierung zu Mannitol begünstigte. Im Vergleich zu auf Kieselgur immobilisiertem Nickel konnten mehrere Vorteile wie bessere Stabilität und höhere Aktivität (ca. 50-fach) beobachtet werden. In jüngerer Zeit wurde ein Ru-Katalysator entdeckt, der eine höhere Aktivität als Raney-Nickel und sogar als Rhodiumkatalysatoren in der Hydrierung von Glucose und Fructose zeigte.^[138] Ru konnte als einziger der drei Katalysatoren beide dieser Zucker unter den verwendeten Bedingungen hydrieren (Glucose reagierte nicht an Rh, und Fructose konnte nicht mit Raney-Nickel hydriert werden). Eine weitere Bestätigung der höheren Aktivität eines Ru/Al₂O₃-Katalysators gegenüber Raney-Nickel, diesmal bei der hydrolytischen Hydrierung von Sucrose zu Sorbitol und Mannitol, wurde vor kurzem von Castold et al. vorgestellt.^[129] Wie zuvor erwähnt, benötigt diese sogenannte hydrolytische Hydrierung eine Säure als Cokatalysator. Ein interessantes Beispiel wurde zusammen mit einer kinetischen Untersuchung von Vasyunina et al. beschrieben.^[139] Sie nutzten einen Ru/C-Katalysator mit H₃PO₄, um Sorbitol und Mannitol aus Sucrose zu erhalten. Eine quantitative Umsetzung der Sucrose konnte sowohl in einem Autoklaven als auch in einem Rohrreaktor erhalten werden (die erhaltenen Produkte entstanden in einem Verhältnis von 85:15), jedoch war die Reaktion im Autoklaven schneller. Die Hydrolyse wurde als geschwindigkeitsbestimmender Schritt des Prozesses ermittelt, da Glucose und Fructose durch diesen Schritt bereits aktiviert sind und somit leicht bei der Reaktionstemperatur (80–85 °C) anstatt der höheren Temperatur, bei der solche Zucker normalerweise reagieren (120–140 °C), hydriert werden können.

Ein neueres Patent von Maas-Brunner et al. beschreibt die zweistufige Hydrierung von Glucose (oder Stärkehydrolysat als ein günstigeres Material) durch die Nutzung von sowohl Ni- als auch Ru-Katalysatoren.^[140] Raney-Nickel wird

für die anfängliche Hydrierung (vorzugsweise bei 140–150 °C und 70–90 bar H₂-Druck) verwendet und dann entfernt (z. B. durch Filtration) und durch Ru/C ausgetauscht, um die verbleibende Glucose vollständig zu hydrieren (bei 100–180 °C und bis zu 140 bar Wasserstoffdruck).

Rutheniumkatalysatoren wurden auch für die Zuckerhydrogenolyse verwendet. Entsprechend wurde das Hydrocracking von Zuckern, inklusive Glucose und Fructose, hin zu Glycerol, EG und 1,2-PG mittels eines Ru-Katalysators auf Aluminiumoxid mit Titandioxid beschrieben.^[141] Die Reaktion wurde in Gegenwart von Erdalkalioxiden durchgeführt, wobei CaO als optimaler Cokatalysator vorgeschlagen wird, allerdings bei wesentlich harscheren Bedingungen als sie typischerweise für die Zuckerhydrierung zu Zuckeralkoholen genutzt werden (150–250 °C und bis zu 350 bar Wasserstoffdruck). Ein interessantes Beispiel zeigt ein Patent, in dem ein Sulfid-modifizierter Ru/C-Katalysator verwendet wird.^[142] Der Prozess besteht aus einer zweistufigen Hydrierung von Monosacchariden, wobei der zweite Schritt die Hydrogenolyse zu kürzeren Polyolen, hauptsächlich zu Glycolen, darstellt. Solch modifizierte Katalysatoren erreichen eine viel höhere Selektivität gegenüber EG und 1,2-PG (90%). Die Bildung von großen Mengen an Methan, die laut Autoren charakteristisch für unmodifiziertes Ru ist, wird vermieden.

Die Patentbeschreibungen decken häufig ein sehr breites Anwendungsspektrum ab. Daher erklärt ein Patent von Arena, dass eine Gruppe von metallprägnierten kohlenstoffhaltigen Pyropolymer-Katalysatoren in der Hydrogenolyse von Glucose und Sucrose (und auch Sorbitol) katalytisch aktiv ist, wobei als Metall Cr, Mo, W, Re, Mn, Cu, Cd und Metalle der Gruppe VIII genutzt werden können.^[143] Ein viel jüngeres Patent von Werpy et al. deckt auch die Nutzung von trägerfixierten rheniumhaltigen Katalysatoren ab, die bevorzugt auch Ni, Pd oder Ru enthalten, aber auch möglicherweise eines von mehreren anderen Metallen (Co, Ag, Au, Rh, Ir, Os oder Cu).^[144] Die bevorzugten Trägermaterialien sind Kohle, Zirconiumoxid und Titandioxid. Die Patente führen dabei oftmals sowohl Zucker als auch Zuckeralkohole als Edukte der Hydrogenolyse auf – Hexosen, Hexitole und Glycerol –, um Propylenglycole, Ethylenglycol und Glycerol mit Selektivitäten von addiert bis zu 60–90% zu erreichen.

3.5. Homogene Katalysatoren

Die meisten Beschreibungen der Zuckerhydrierung/-hydrogenolyse beschäftigen sich mit der Nutzung von heterogenen Katalysatoren. Jedoch benötigt gerade das Hydrocracking der C-C-Bindung an heterogenen Katalysatoren sehr harsche Bedingungen (siehe zuvor genannte Beispiele). Daher existieren in der Literatur ebenso Beispiele mit Anwendungen von homogenen Katalysatoren, die milder Reaktionsbedingungen ermöglichen. Solche milden Reaktionsbedingungen wurden von Andrews et al. angewendet (100 °C, 20 bar Wasserstoffdruck, *N*-Methyl-2-pyrrolidinon als Lösungsmittel, [H₂Ru(PPh₃)₄]-Katalysator),^[145] welcher Hexitole als Hauptprodukt der Fructosehydrierung erwartete, aber unerwarteterweise auch die Bildung von Glycerol mit 15% Selektivität beobachtete. Die Selektivität von Hydrocracking

gegenüber einfacher Hydrierung wurde drastisch erhöht (von 1:4 zu 5:1) durch die Zugabe von KOH als Cokatalysator – die Glycerolselektivität erhöhte sich auf 84%. Weitere Details zur basischen Umgebung beim Mechanismus des Hydrocracking sind in Abschnitt 4 erwähnt.

Ein weiteres Patent beschreibt das Hydrocracking von Kohlenhydraten zu Glycerol und anderen Polyolen, katalysiert durch Ru-Komplexe bei milden Bedingungen (100 °C und 20 bar Wasserstoffdruck), was zu höheren Selektivitäten bei den erwünschten Produkten führt. Fructose wurde beispielsweise mit 38% Selektivität und 97% Umsatz zu Glycerol umgewandelt.^[146] Die jüngsten Anwendungen von homogenen Ru-Katalysatoren sind in den Patenten von Crabtree et al. beschrieben, die die Hydrogenolyse von sowohl Zucker als auch Zuckeralkoholen (samt Glycerol) zu PG und EG durch Ruthenium- und Osmium-Phosphanverbindungen behandeln.^[147,148] Wie erwartet sind die Bedingungen harscher (bis zu 250 °C und 80 bar Wasserstoffdruck), jedoch kann der Prozess gerade mit Zuckern als Edukten in zwei Schritten ausgeführt werden, wobei anfangs milder Bedingungen eingesetzt werden, um Zucker zum entsprechenden Polyol zu hydrieren.

Die Zuckerhydrierung zum entsprechenden Zuckeralkohol wurde auch mit Ru-Komplexen durchgeführt. Ein Patent beschreibt die homogene katalytische Hydrierung von Zuckern (Glucose zu Sorbitol als vorrangiges Beispiel) in Gegenwart von Ruthenium-Triphenylphosphan-Komplexen in Tetrahydrofuran.^[149] In einer Arbeit von Kolarić et al. wurde außerdem Ru mit dem trisulfonierten Liganden TPPTS (wegen der höheren Löslichkeit in Wasser) für die Hydrierung von Glucose und Mannose eingesetzt.^[150] Mehrere Anwendungen von Ru-Komplexen mit PPh₃ und Chloriden,^[151,152] monosulfonierte Triphenylphosphan (TPPMS)^[153] und TPPTS^[154] wurden für die Hydrierung von Fructose zu einem Gemisch aus Sorbitol und Mannitol beschrieben. In letzterem Falle wurde neben Fructose auch Inulin (ein Polysaccharid, das eine Glucose- und 10–50 Fructoseeinheiten im Molekül enthält) als Edukt für eine hydrolytische Eintopf-Hydrierung verwendet.

3.6. Hydrogenolyse von Zuckeralkoholen

Wie zuvor beschrieben können Zuckeralkohole durch die Reduktion von Zuckern erhalten werden, wie Hexitole durch die Hydrierung von Hexosen (z. B. Glucose, Fructose) und Pentitole aus Pentosen (z. B. Xylose) (Tabelle 3). Jedoch können diese Polyole durch die hydrogenolytische Dissoziation der C-C- oder C-O-Bindungen weiter reduziert werden. Da die Hydrierung von Zuckern zu den entsprechenden Zuckeralkoholen einfacher ist als die reduktive Spaltung (Hydrogenolyse) von C-C- und C-O-Bindungen, sind die für die Zuckeralkoholhydrogenolyse verwendeten Bedingungen vielfach identisch mit Systemen zur Zuckerhydrogenolyse. Dabei werden vergleichbare Katalysatoren und anorganische Hydroxidbasen eingesetzt. Die Zielprodukte sind Alkohole, die entweder kürzer sind als das Ausgangspolyol (hauptsächlich Glycerol, 1,3-PG, 1,2-PG und EG, aber auch Tetritole, Milchsäure, Propanol, Ethanol und Methanol) oder die

Tabelle 3: Katalysatorsysteme und Reaktionsbedingungen in der Hydrogenolyse von Zuckeralkoholen. Umsatz und Selektivität werden aufgrund der großen Anzahl an Produkten und Rohstoffen nicht aufgeführt.

Katalysatoren	Bedingungen <i>T</i> [°C]	<i>p</i> [bar]	Rohstoff	Produkte	Lit.
<chem>CuO-Cr2O3</chem>	250	300	Sorbitol, Mannitol	1,2-PG	[82]
metallisches Ni	235	100	Pentitole, Hexitols	Glycerol, EG	[156]
<chem>Ni/SiO2</chem> , <chem>Ni/Al2O3</chem>	200–300	500–1000	Zuckeralkohole	Glycerol, Glycole	[157]
Ni, Co und Cu auf MgO	200–220	140–160	Sorbitol	Glycole, Glycerol, Erythritol	[158]
<chem>Ni/SiO2</chem> mit <chem>Ca(OH)2</chem>	215–245	140–290	Sorbitol	Xylitol, Erythritol, Glycerol, EG, Methanol	[159]
<chem>Ni/SiO2</chem>	200–245	100–250	Xylitol	Glycerol, Glycole, Erythritol	[160,161]
<chem>Ni/SiO2-Al2O3</chem> , Base	240–315	140–480	Polyole	EG, PG	[162]
<chem>Ru/Al2O3-TiO2</chem> mit BaO	150–250	35–350	Sorbitol	EG, 1,2-PG	[163]
Ru, S-modifiziertes Ru	210	60	Sorbitol, Xylitol	Glycerol, 1,2-PG	[48]
Ru/C	220–270	75–150	Zuckeralkohole	EG, PG, Glycerol, Butandiol	[164]
Ru/C, <chem>Ru/Al2O3</chem> , <chem>Ru/TiO2</chem>	180–250	34–140	Sorbitol, Xylitol	Glycerol, PG, EG	[166]
Ru/C	220	80	Sorbitol	Glycole	[167]
<chem>Pt/SiO2-Al2O3</chem>	220–245	29	Sorbitol	kürzere Polyole	[8]

gleiche Kettenlänge, aber eine reduzierte Anzahl an OH-Gruppen aufweisen. Mit dem letzten Fall beschäftigt sich ein kürzlich erschienener Übersichtsartikel von Schlauf.^[155] Aufgrund des insgesamt einfacheren Reaktionsweges kann die Zuckeralkoholhydrogenolyse die gewünschten Produkte (besonders Glycerol) oftmals mit höheren Selektivitäten liefern, als wenn Zucker als Edukte genutzt werden.

Ein zuvor beschriebenes Beispiel enthielt neben der Hydrierung von anderen Zuckern und Zuckerderivaten bei hohen Temperaturen und Drücken an einem Kupfer-Chromoxid-Katalysator auch die Reaktionen von Sorbitol und Mannitol.^[82] In beiden Fällen wurde als Hauptprodukt 1,2-PG angegeben, da bereits bekannt war, dass 1,3-Glycole bei den gegebenen Reaktionstemperaturen und in Gegenwart dieses Katalysators nicht stabil sind.

Ein frühes Patent von Bottoms widmet sich der Zuckeralkoholhydrogenolyse mit dem Hauptaugenmerk auf der Produktselektivität. Die meisten der darin aufgeführten Beispiele befassen sich mit der Hydrogenolyse von Pentitolen und Hexitolen zu Glycerol und EG,^[156] auch wenn in einem Fall roher Rohrzucker (Sucrose) als Edukt verwendet wird (welcher anfangs in saurer Umgebung hydrolysiert und zu Hexitolen hydriert wird). Ein aktiver metallischer Ni-Katalysator wurde verwendet, während das Patent auch Nickeloxid, Kupfer, Silber, Cobalt, Eisen, Platin, Kupferchromit und Nickelchromit beansprucht. Salze von Erdalkalimetallen oder Stickstoffbasen wurden als Cokatalysator verwendet. Es wird behauptet, dass sie den Verlauf der Reaktion zu den erwünschten Produkten lenken, indem sie bei der Spaltung von langen Molekülen helfen und die weitere destruktive Hydrierung (z.B. zu PG und Kohlenwasserstoffen) limitieren. Die Reaktionsbedingungen waren 150–300 °C, 25–300 bar Wasserstoffdruck (typischerweise 235 °C und 100 bar), und ein pH-Wert um 7 wird empfohlen. Generell wurden hohe Ausbeuten an Glycerol und Glycol (85 %) erzielt. Obwohl diese Arbeit aus frühen Zeiten stammt, wird interessanterweise bereits erwähnt, dass auf diesem Wege Abfälle in

wertvolle Chemikalien umgewandelt werden können, wie z.B. die Umwandlung von in landwirtschaftlichem Abfall vorkommenden Xylanen (Baumwolle, Schalen, Weizenstroh) zu Xylitolen.

Ein weiterer Versuch, um die selektive Hydrogenolyse von Polyolen zu spezifischen Produkten zu erreichen, ist in einem Patent von Conrardin beschrieben,^[157] das die Hydrogenolyse von Zuckeralkoholen zu Glycerol und Glycolen bei 200 und 300 °C und 500 bis 1000 bar Wasserstoffdruck an Nickelkatalysatoren auf SiO2- und Al2O3-Trägern aufzeigt. Der nötige pH-Wert von 8 bis 10 wurde durch die Zugabe von Calciumhydroxid erreicht. Es wurde gezeigt, dass der hohe Druck eine hohe Selektivität zu Glycerol begünstigt.

Ein verhältnismäßig großer Teil der Forschung beschäftigt sich mit der Hydrogenolyse von Sorbitol, dem gängigsten Zuckeralkohol. Daher wurde dieses Polyol in der von Conrardin et al. patentierten Arbeit als Edukt der Hydrogenolyse verwendet und von Ni, Co und Cu, meistens auf MgO-Träger, katalysiert.^[158] In einem Beispiel wurde durch Silber aktivierte Kupferchromit als Katalysator verwendet. Das Hauptprodukt war in den meisten Fällen 1,3-PG, aber auch 1,2-PG und Glycerol sowie EG oder Erythritol wurden gebildet. Die Temperatur der Reaktion lag vorzugsweise zwischen 200–220 °C und der Wasserstoffdruck betrug vorzugsweise 140–160 bar. Die erhaltenen Umsätze waren moderat bis hoch (bis zu 92 %), und die höchste 1,3-PG-Selektivität wurde am Kupferchromit-Silber-Katalysator erhalten (61 %), wenn auch mit geringerem Umsatz.

Zur gleichen Zeit wurde eine sehr interessante und detaillierte Studie zur Sorbitolhydrogenolyse, die auch eine kinetische Untersuchung enthielt, von Clark veröffentlicht.^[159] Als Katalysator wurde Nickel auf Kieselgur unter Zusatz von Ca(OH)2 verwendet. Die Reaktionen wurden in wässriger Lösung bei 215, 230 und 245 °C und 140–290 bar Wasserstoffdruck durchgeführt. Die Experimente zeigten, dass von den anfänglich auftretenden Spaltungsreaktionen die Spaltung von Sorbitol in zwei Glycerolfragmente (3,3) überwiegt.

Die 5,1- (Xylitol und Methanol) und 4,2-Spaltungen (Erythritol und EG) sind ebenso gegenwärtig. Propandiole, primäre Alkohole, Kohlenwasserstoffe und Wasser können in den folgenden Reaktionen gebildet werden. Daher nehmen die Konzentrationen von Glycerol, Erythritol und Xylitol nach einem anfänglichen Anstieg mit der Zeit wieder ab. Eines der interessantesten Ergebnisse wurde erhalten, indem die Hydrogenolyse nur mit Glycerol durchgeführt wurde, wobei 1,2-PG und EG in einem 2:1-Verhältnis gebildet wurden. Daher ist bei den benutzten Reaktionsbedingungen die Spaltung der primären Hydroxygruppe nur ungefähr halb so schwer wie die Spaltung einer C-C-Bindung. Die Hydrogenolysekinetik erwies sich in den meisten Fällen als Reaktion erster Ordnung, mit der Ausnahme, dass bei hohen Drücken Wasserstoff anscheinend die aktiven Zentren des Katalysators besetzt und daher die Reaktionsgeschwindigkeiten verlangsamt. Aus diesem Grund hängt der optimale Wasserstoffdruck von der Reaktionstemperatur ab, wie z.B. ca. 230–280 bar für 230 °C. Die Reaktionsgeschwindigkeit und Glycerolausbeute waren ebenso von der Menge an $\text{Ca}(\text{OH})_2$ abhängig. Insgesamt gab diese Publikation eine sehr interessante neue Einsicht in diese Reaktion, die bald zunehmend bekannter werden sollte. Mehrere Jahre später wurde der Einfluss der Reaktionstemperatur und des Drucks,^[160] sowie des basischen Cokatalysators ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ und NaOH)^[161] auch von Vasyunina et al. in der Ni-katalysierten Hydrogenolyse von Xylitol untersucht. Während die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur anstieg, verminderte eine zu starke Erhöhung der Temperatur die Glycerolausbeute auf Kosten des 1,2-PG. Bei niedrigeren Drücken wurde die Spaltung der terminalen OH-Gruppen in Polyolen bedeutender. Die Zugabe von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oder $\text{Ba}(\text{OH})_2$, und in geringerem Maße NaOH , begünstigte die Spaltung von Xylitol zu Glycerol und EG.

Nickelkatalysatoren wurden ebenso im Patent von Tanikella genutzt.^[162] $\text{Ni/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ wurde in der Hydrogenolyse von Polyolen zu EG und PG in nicht-wässrigen Lösungsmitteln verwendet. Natrium- oder Calciumhydroxid wurde vorzugsweise als Base genutzt, und die bevorzugten Bedingungen lagen bei 240–315 °C und um 140–480 bar Wasserstoffdruck. EG wurde als Hauptprodukt erhalten, gefolgt von PG und mit nur kleinen Mengen an Glycerol. Der Autor gibt an, dass sowohl Methanol oder Ethanol als Lösungsmittel als auch die Gegenwart einer Base und die Nutzung von Pentitolen anstatt von Hexitolen als Edukt insgesamt zu einer höheren Ausbeute an EG führen. Obwohl nicht in der Patentbeschreibung erwähnt, könnte ein relativ hoher Wasserstoffdruck auch einen gewissen Einfluss auf die Produktselektivitäten haben.

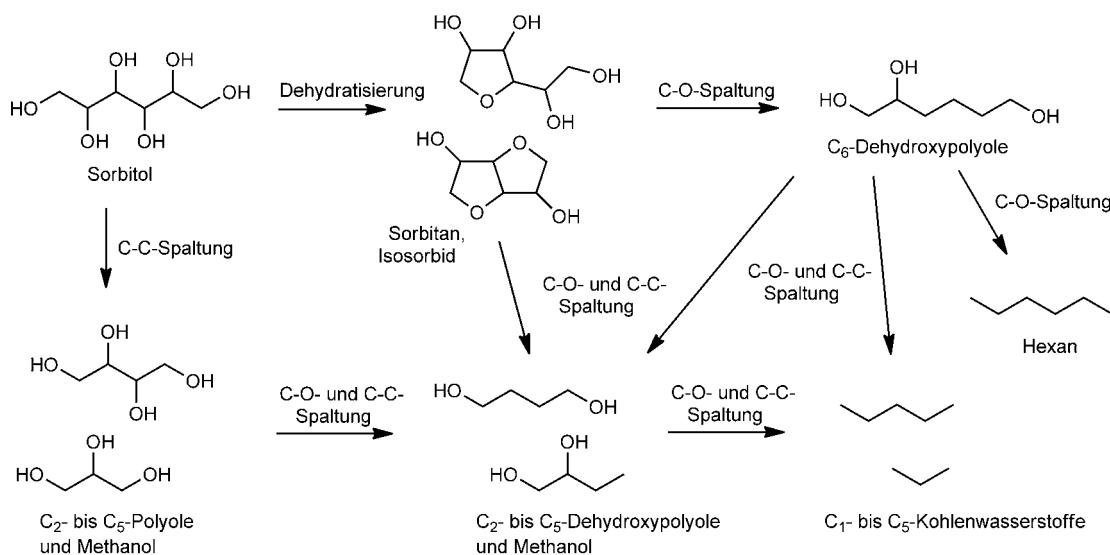
Ein Rutheniumkatalysator auf Aluminiumoxid mit Titandioxid erschien in einer jüngeren Patentbeschreibung von Arena, die sich mit Sorbitolhydrocracking zu EG und 1,2-PG beschäftigte.^[163] BaO wurde als Cokatalysator genutzt, entgegen den vorhergegangenen Arbeiten, in denen CaO als bester Erdalkalimetallzusatz vorgeschlagen wurde.^[141] Die Wahl des Erdalkalimetall-Cokatalysators ist daher entscheidend, um eine hohe Leistung eines Ru-Katalysators zu erzielen.

Der Mechanismus der Zuckeralkoholhydrogenolyse und die konkurrierende Hydrogenolyse von C-C- und C-O-Bindungen in Polyolen an Ru- und an Schwefel-modifizierten Ru-Katalysatoren wurde von Montassier et al. eingehender untersucht.^[48] Ein Reaktionsweg wurde postuliert, der eine anfängliche Dehydrierung beinhaltet, bevor die finalen Spaltungsprodukte hydriert werden, was kontrovers erscheint, wenn man den übermäßigen Partialdruck des Wasserstoffs berücksichtigt.

Ruthenium auf Aktivkohle wurde auch von Gubitoso et al. für die Hydrogenolyse von Sorbitol, Mannitol und Xylitol zu niedrigeren Alkoholen (EG, PG, Butandiol und Glycerol) genutzt.^[164] Es wurden einfache Promotoren (besonders NaOH) und Sulfide als Reaktionsvermittler benutzt, da die Autoren angeben, dass sie die Bildung von unerwünschten Produkten wie Methan verhindern. Die bevorzugten Reaktionsbedingungen lagen bei 220–270 °C und 75–150 bar Wasserstoffdruck. Die Autoren beschreiben, dass die Hydrogenolyse in einem Festbettreaktor eine erhöhte Selektivität zu niedrigen mehrwertigen Alkoholen aufweist, wenn sie mit der gleichen Reaktion in einem Batchreaktor verglichen wird, die sie in ihrer vorherigen Arbeit beschrieben hatten.^[165] Auch Chopade et al. nutzten Ru auf Kohle sowie auch auf Aluminiumoxid oder Titandioxid in der Hydrierung von Zuckerpolyolen zu kürzeren Alkoholen.^[166] Auf diesem Wege wurden Sorbitol und Xylitol zu Glycerol, PG und EG reduziert. Im allerjüngsten Beispiel verglichen Zhao et al. Ru auf Kohlenanofasern mit einem kommerziellen Ru-Katalysator auf Aktivkohle.^[167] In der Hydrogenolyse von Sorbitol bei 220 °C und 80 bar Wasserstoffdruck (niedriger als normalerweise in bisherigen Arbeiten verwendet) war der Nanofaserkatalysator leicht aktiver und zeigte eine signifikant höhere Selektivität zu Glycolen, da die Ru-Partikel stärker dispersiert und damit auf der externen Oberfläche besser zugänglich waren.

Li et al. untersuchten die Dehydroxylierung und Hydrogenolyse von Sorbitol an $\text{Pt/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ und analysierten das eher komplexe Reaktionsnetzwerk ausgehend von Sorbitol.^[8] Die Autoren beschreiben, dass als Hauptreaktionen bei diesen Bedingungen die Retroaldolkondensation verknüpft mit Dehydrierung und Hydrierung mit C-C-Spaltungen als Folge, die hydrolytische Hydrierung mit Spaltung der Hydroxygruppen und weitere Dehydratisierungs- oder Hydrierungsreaktionen vorkommen, die zu einer eher breiten Anzahl an möglichen Produkten führen. Mechanistische Details dieser Reaktionen und mögliche alternative Erklärungswege werden in Abschnitt 4 behandelt. Die Hauptreaktionswege und -produkte der Sorbitolhydrogenolyse sind in Schema 4 dargestellt.

Die Thematik der homogen katalysierten Hydrogenolyse von Zuckeralkoholen wurde weniger stark verfolgt. Der zugehörige Übersichtsartikel von Schlaf behandelt die heterogene und homogene Hydrogenolyse von C_3 - bis C_6 -Polyolen und beschäftigt sich eingehend mit den Methoden der selektiven Spaltung von sekundären OH-Gruppen, die zu α,ω -Diolen führt.^[155] Es wird angenommen, dass der Mechanismus generell dem Reaktionsweg der Dehydrierung–Hydrierung folgt. Da ein sekundäres Carbokation leichter gebildet wird, ist eine sekundäre C-O-Bindung reaktiver in



Schema 4. Hauptreaktionswege und Beispiele der Hauptprodukte der Sorbitolhydrogenolyse. Einige unbedeutende Produkte und manche Zwischenprodukte wurden ausgelassen, und mechanistische Reaktionswege werden hier nicht erwähnt. Die letztliche Produktverteilung beruht natürlich auf den gewählten Reaktionsbedingungen.

sauren Umgebung; jedoch hängt die Gesamtselektivität immer vom Edukt, Katalysator und den Reaktionsbedingungen ab. Pd-, Ru- und Rh-Komplexe werden am häufigsten als homogene Katalysatoren für die hydrolytische Dehydratisierung von Polyolen genutzt. Anstatt die homogen und heterogen katalysierten Systeme nur zu beschreiben, geht der Autor ausgiebig auf die mechanistischen Aspekte der entsprechenden Reaktion ein, erläutert Vor- und Nachteile von bestimmten Katalysatoren für spezielle Edukte und mögliche Anwendungen der diskutierten Katalysatoren in anderen verwandten Reaktionen, wie z.B. der Hydrogenolyse von Lignin.

Glycerol kann auch als Zuckeralkohol angesehen werden. Da es jedoch durch den Biodiesel im Überfluss vorhanden ist und entsprechend eine spezielle Rolle in der Biomasseumwandlung spielt, wird die Hydrogenolyse von Glycerol getrennt beschrieben und in Abschnitt 2 behandelt.

4. Kinetik und Mechanismus der Monosaccharidhydrierung zu Zuckeralkoholen und Mechanismus der Polyolhydrogenolyse

4.1. Kinetik der Glucosehydrierung

Im Vergleich zu anderen Monosacchariden wurde die Kinetik der Hydrierung von Glucose am meisten untersucht und in der größten Anzahl an Veröffentlichungen beschrieben.^[168,121] Sie hängt hauptsächlich vom katalytischen System und natürlich von den Reaktionsbedingungen ab. Verschiedene Schlussfolgerungen wurden gezogen und unterschiedliche Mechanismen vorgeschlagen. Ursächlich könnten Unterschiede dabei aus Stofftransportlimitierungen und dadurch ungenauer Abschätzung des kinetischen Regimes re-

sultieren. Übereinstimmend wird die Reaktion aber erster Ordnung im Bezug auf die Konzentration der Glucose und des Wasserstoffdrucks angenommen.^[169]

Kinetiken wurden bereits in der anfänglichen Arbeit von Hofmann et al. präsentiert,^[170] der die Hydrierung von D-Glucose in einem Batchreaktor bei Temperaturen von 80–130°C mit Raney-Nickel als Katalysator untersuchte. Die Autoren schlossen, dass es sich um eine Reaktion erster Ordnung im Hinblick auf Glucose und Wasserstoff handelt. Erster Ordnung bezüglich Glucose wurde auch von Wisniak et al. im gleichen katalytischen System beobachtet.^[138] Die Autoren berechneten eine Aktivierungsenergie von 18.8 kJ mol⁻¹ (für 3% Raney-Nickel bei 41 bar). Dieser niedrige Wert ließ jedoch auf Diffusionslimitierungen schließen, obwohl die Autoren von gleichbleibenden Ergebnissen bei Variation von Rührgeschwindigkeit und Katalysatorbeladung berichteten. Die gleiche Reaktionsordnung wurde von Pan et al. in der Glucosehydrierung an Ru auf Kohlenstoffnanoröhren gefunden.^[171] Eine sehr detaillierte Studie wurde kürzlich von Crezee et al. veröffentlicht.^[172] Sie erforschten die Hydrierung von Glucose mit Ru/C in einem Semibatch-Suspensionsautoklaven im Bereich von 40–75 bar Wasserstoffdruck und 100–160°C. Kinetische Untersuchungen wurden in Abwesenheit von Stofftransportlimitierung durchgeführt, was durch die Messung von Gas-Flüssigkeit-Stofftransferkoeffizienten und Abschätzung der Diffusions- und Flüssigkeit-Festkörper-Stofftransferkoeffizienten verifiziert wurde. Die Aktivierungsenergie wurde mit ca. 55 kJ mol⁻¹ bestimmt. Es zeigte sich eine Änderung der Reaktionsordnung für Glucose. Für geringe Glucosekonzentrationen (bis zu ca. 0.3 mol L⁻¹) ergab sich eine Reaktion erster Ordnung, für höhere Konzentrationen wurde eine Reaktion nullter Ordnung beobachtet. Bezuglich Wasserstoff wurde eine Reaktion erster Ordnung festgestellt. Dabei zeigten Li

et al., dass die Geschwindigkeit der Glucosehydrierung mit Ni-B/SiO₂ als Katalysator bei 100°C proportional zum Wasserstoffdruck zwischen 10 und 50 bar anstieg und unverändert im Hinblick auf die Glucosekonzentration blieb.^[173] Daher erklärten sie, dass es sich um eine Reaktion erster Ordnung bezüglich Wasserstoff und nullter Ordnung bezüglich Glucose handelt. Die gleichen Reaktionsordnungen wurden von Guo et al. in ihrer Studie mit amorphem Ru-Katalysator in Kombination mit Chrom beobachtet.^[174]

Es wurde ebenso für Ni-Pt und Ni-Ru gezeigt, dass die von diesen Systemen katalysierte Glucosehydrierung einer Reaktion erster Ordnung für Wasserstoffdrücke bis zu 60–80 bar folgt. Bei höheren Drücken wurde das Verhalten einer Reaktion nullter Ordnung bezüglich Wasserstoff beobachtet.^[175] Während die meisten der Tests in Batchreaktoren durchgeführt wurden, untersuchte die Gruppe von Gallezot die Kinetiken in einem Hochdruck-Rieselbettreaktor mit Ni-Extrudaten auf SiO₂/Al₂O₃-Träger.^[176] Die Betriebsbedingungen reichten von 70 bis zu 130°C mit einem Druckbereich von 40–120 bar. Die Tests wurden mit Extrudaten als solche oder in zerkleinriger Form durchgeführt. Für beide Katalysatoren bedeutete eine dreifache Erhöhung der Katalysatormenge nur eine zweifache Erhöhung der anfänglichen Geschwindigkeit der Glucosebildung, was darauf hinweist, dass die Hydrierung der Glucose teilweise von externer Diffusion limitiert ist. Für die gleiche Katalysatorbeladung lieferten die zerkleinerten Extrudate eine stark erhöhte Geschwindigkeit der Glucosehydrierung, was darauf schließen lässt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei den Extrudaten durch interne Diffusion limitiert ist. Nachfolgende kinetische Untersuchungen wurden daher mit dem zerkleinerten Katalysator durchgeführt. Aus dem Arrhenius-Diagramm der anfänglichen Reaktionsgeschwindigkeiten bei 70 und 130°C und 80 bar Wasserstoffdruck wurde eine Aktivierungsenergie von 67 kJ mol⁻¹ berechnet. Da dieser Wert viel größer als die Aktivierungsenergie der Diffusion in Flüssigkeiten ist (12–21 kJ mol⁻¹), weist er darauf hin, dass die Reaktionsgeschwindigkeit von der Kinetik auf der Metallooberfläche kontrolliert wird.

4.2. Kinetik der Hydrierung von anderen Monosacchariden

Wie zuvor erwähnt wurde, ist verhältnismäßig wenig Literatur zu kinetischen Untersuchungen der Hydrierung anderer Monozucker verfügbar. Daher untersuchte Wisniak et al. die Kinetik der Xylosehydrierung an Raney-Nickel (7–55 bar Wasserstoffdruck und 80–140°C).^[177] Die Autoren beschreiben, dass die Reaktion einer pseudo-ersten Ordnung folgt, wobei der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Reaktion auf der Oberfläche zwischen atomar adsorbiertem Wasserstoff und adsorbiertem Xylose bei 100°C und nicht-adsorbiertem Xylose bei höheren Temperaturen ist. Für die Aktivierungsenergie wurde ein Wert von 6.5 kJ mol⁻¹ bestimmt. Später erweiterten die gleichen Autoren ihre Forschung um Edelmetalle, sodass sie auch Ru-, Rh- und Pd-Katalysatoren verwendeten.^[178] Eine Reaktion pseudo-erster Ordnung wurde vorgeschlagen, wobei die Aktivierungsenergie für 1% Ru auf 5 kJ mol⁻¹ bei 14 bar bestimmt wurde.

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt beinhaltete die Oberflächenreaktion zwischen chemisorbiertem Wasserstoff und nicht-adsorbiertem Xylose.

Die Hydrierung von D-Fructose an Ru/C-Katalysatoren wurde unter milden Bedingungen (1 bar Wasserstoffdruck, 72°C) von Heinen et al. untersucht.^[178] Die Autoren beschreiben, dass die Reaktionsgeschwindigkeit von Produktinhibition kontrolliert wird. Kinetiken pseudo-erster Ordnung wurden beobachtet und das kinetische Modell von Langmuir-Hinshelwood wurde vorgeschlagen.

4.3. Mechanismus der Monosaccharidhydrierung zu Zuckeralkoholen

Mehrere mechanistische Erklärungen wurden für die Hydrierung von Glucose aufgestellt. Dabei erklärte die zuvorgenannte Gruppe von Wisniak,^[138] dass die Reaktion an Raney-Nickel zwischen nicht-adsorbiertem D-Glucose und atomar chemisorbiertem Wasserstoff stattfindet. Es wurde kein detaillierter Mechanismus postuliert, da die Reaktion bei 130°C und über 41 bar Wasserstoffdruck zu schnell für sorgfältigere Beobachtungen ist. Für die Hydrierung der D-Glucose an einem Ru-Katalysator stellten Crezee et al. zwei Arten an Reaktionsmodellen vor, die vom Druck der Hydrierung abhängen.^[172] Unter 35 bar wurde ein Eley-Rideal-Modell postuliert, in dem die Oberflächenreaktion zwischen atomar chemisorbiertem Wasserstoff und nicht-adsorbiertem Glucose den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt. Bei höheren Drücken wurde ein Langmuir-Hinshelwood-Modell vorgeschlagen, in dem die Oberflächenreaktion zwischen atomar chemisorbiertem Wasserstoff und adsorbiertem Glucose die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt. Das Langmuir-Hinshelwood-Modell wurde auch von der Gruppe von Gallezot vorgeschlagen, demzufolge die Reaktion zwischen Glucose und Wasserstoff, die beide auf der Oberfläche von Ni adsorbiert sind, der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Ein gleichartiges Modell wurde von Hoffer et al. in ihrer Studie mit Ru/C- und Raney-Nickel-Katalysatoren bei 120°C und 39–79 bar Wasserstoffdruck postuliert.^[179] Brahme und Doraiswamy führten kinetische Modellierungen an Raney-Nickel im Druckbereich von 4.4–21 bar unter 100°C durch.^[180] Es wurde ein Modell vorgeschlagen, in dem die Reaktion zwischen molekular adsorbiertem Wasserstoff und D-Glucose in der Flüssigphase (Eley-Rideal-Mechanismus) mit der Desorption von Sorbitol die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt.

Crezee et al. nahmen die aus der Literatur bekannten Modelle und passten die Daten an diese Modelle an. Die Möglichkeiten, die sie berücksichtigten, waren folgende: a) nicht-konkurrierende Adsorption von Wasserstoff und Glucose an verschiedenen Zentren,^[181] b) konkurrierende Adsorption von molekularem Wasserstoff und Glucose^[176] und c) konkurrierende Adsorption von dissoziativ chemisorbiertem Wasserstoff und Glucose.^[138] Obwohl sie keines von diesen vollständig ausschließen konnten, äußerten sie eine Präferenz für das dritte Modell (c), wobei sie zusätzlich anmerkten, dass es einen Entropieverlust für die Adsorption von Glucose vorhersagt, der thermodynamisch erwartet wird.

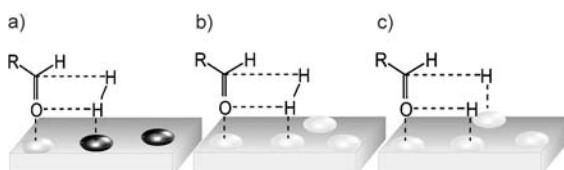
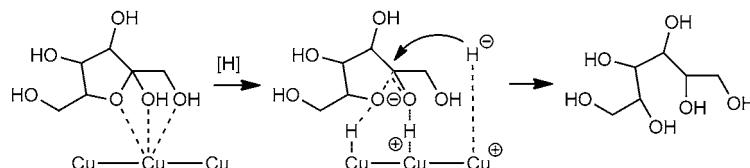


Abbildung 2. Modelle der Glucosehydrierung, wie von Crezee et al. zusammengetragen (unsere Interpretation). Nicht-konkurrierende Adsorption von Wasserstoff und Zucker an unterschiedlichen aktiven Zentren (a) oder konkurrierende Adsorption von Wasserstoff und Zucker an der gleichen Art Zentren (b und c). Hydrierung mit molekularem Wasserstoff (a und b) oder dissoziativ chemisorbiertem Wasserstoff (c). Der Einfachheit halber wird das Zuckermolekül in der Aldehydform gezeigt.

Diese Modelle werden in vereinfachter Weise in Abbildung 2 gezeigt.

Detailliertere mechanistische Schlussfolgerungen der Monosaccharidhydrierung sind in der Arbeit von Makkee et al. enthalten, die Fructose und Glucose an Cu/SiO₂ und anderen Metallkatalysatoren reduzierten.^[90] Die Hydrierung von Glucose ergab Sorbitol, wohingegen Fructose ein Gemisch aus Sorbitol und Mannitol erbrachte. In letzterem Falle erwies sich der Cu-Katalysator als am selektivsten für die Fructosebildung. Die Autoren erklärten, dass eine Furanose oder Pyranose mit einem der drei Sauerstoffatome, wovon zwei am anomeren Kohlenstoff gebunden sind, an Cu koordinieren. Auf diesem Weg wird der Zucker ionisiert, wobei seine anomere C-O-Bindung teilweise Doppelbindungscharakter erhält. Das anomere Kohlenstoffatom wird dann von Wasserstoff, der an einem anderen oberflächlichen Kupferatom adsorbiert ist (und daher polarisiert wurde und einer Hydrid-ähnlichen Spezies angehört), angegriffen. Es wird festgestellt, dass Zucker in der Furanoseform signifikant reaktiver bei der Hydrierung sind als entsprechende Pyranosen, wobei für diesen Fakt keine Erklärung gegeben wird. Unsere Interpretation dieses Mechanismus wird in Schema 5 gezeigt.



Schema 5. Hydrierung von Zuckern an einem Kupferkatalysator nach Makkee et al., mit Fructofuranose als Beispiel (unsere Interpretation).^[90]

Um eine bessere Einsicht in den Reaktionsmechanismus zu erlangen, führten Martins Castoldi et al. eine theoretische Studie über die Glucosewechselwirkung mit Pt- und Ru-Oberflächen durch.^[182] Sie adsorbierten das stabilste Monomer der Glucose auf Metalclustern von Ru und Pt. Während von experimentellen Ergebnissen bekannt ist, dass Ru aktiver als Pt ist, zeigen die erhaltenen Resultate, dass die Adsorptionsenergie von Pt größer (18.3 kcal mol⁻¹) als die von Ru (12.4 kcal mol⁻¹) ist, gegensätzlich zu dem, was erwartet werden könnte. Jedoch wird beschrieben, dass die geometri-

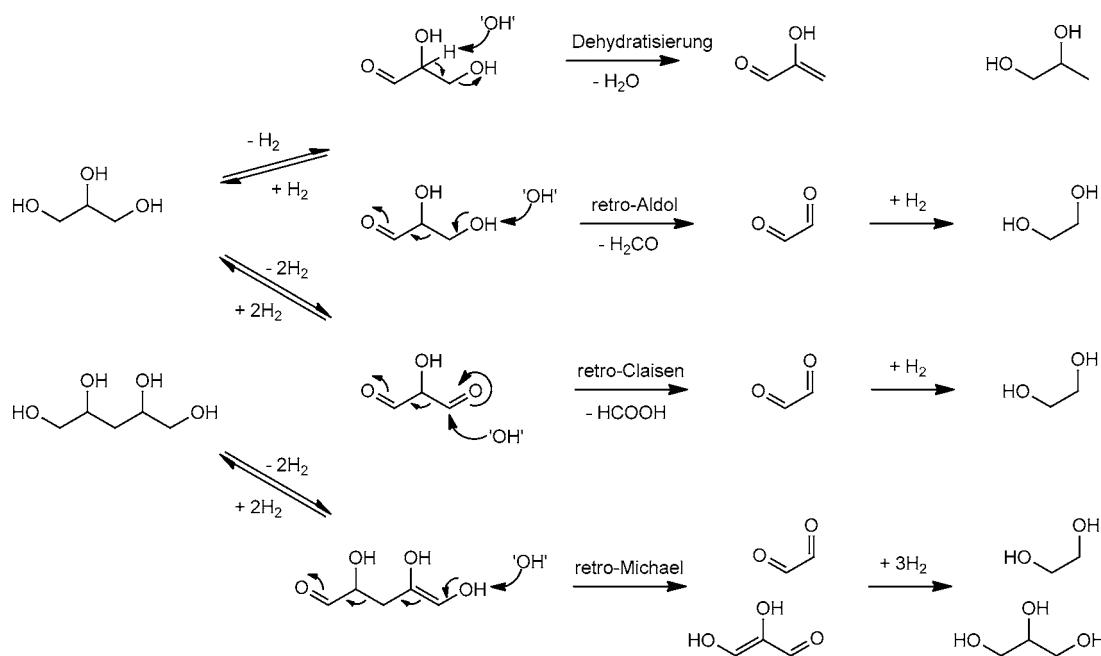
schen Änderungen, die während der Adsorption von Glucose auftreten, einen größeren Einfluss auf das Reaktionsprofil haben könnten. Da im adsorbierten Zustand die C-O-Bindung schwächer ist, wird somit auch die für ihre Spaltung nötige Energie verringert. Diese Ergebnisse zeigten, dass der anomere Kohlenstoff anfälliger für den Angriff von Hydriden wird. Interessanterweise waren diese Änderungen der Geometrie bei Pt weniger stark ausgeprägt als bei Ru. Dieser Fakt erklärt, dass Ru die halbacetalische Bindung im Glucosemolekül schwächt, wodurch die Sorbitolbildung gefördert wird.

4.4 Mechanismus der Polyolhydrogenolyse

Während der Mechanismus der Hydrierung von Zuckern zu Zuckeralkoholen verhältnismäßig überschaubar ist, da er eine simple Reduktion eines Aldehyds/Halbacetals oder Ketons/Halbketals zu einem Alkohol mit sich bringt, wurden viele weitere Fragen über die mechanistischen Aspekte der Hydrogenolyse aufgestellt, wie z.B. zur destruktiven Hydrierung, die die Spaltung von C-C- und C-O-Bindungen im Zucker oder der Polyolkette beinhaltet. Diese Reaktionen finden in der weiteren reduktiven Behandlung von Hexitolen und Pentitolen als Zuckerhydrierungsprodukte statt, wie auch im Abbau von Glycerol zu Diolen, wobei diese beiden Prozesse das Thema dieses Aufsatzes darstellen. Da aus chemischer Sicht in beiden Fällen die gleichen Reaktionen vorliegen, wird der Hydrogenolysemechanismus in einem Abschnitt behandelt.

Während die zuvorgenannten Reaktionen seit dem frühen 20. Jahrhundert erforscht wurden, wurden die ersten gründlichen mechanistischen Einsichten in die hydroxylatische Spaltung der Polyole erst in den 80er Jahren von der Gruppe von Montassier erhalten.^[25,27,48,183] Sie untersuchten die Hydrogenolyse von C₃- bis C₆-Polyolen an Cu- und Ru-Katalysatoren, einschließlich Schwefel-modifizierten Rutheniums. Zusammengefasst postulierten sie, dass sowohl C-O- als auch C-C-Spaltung im Gleichgewichtsschritt der Dehydrierung-Hydrierung an der Katalysatoroberfläche stattfinden kann, bevor die finalen Spaltungsprodukte hydriert werden. Entsprechend würde das anfänglich gebildete Dehydrierungsprodukt (Aldehyd oder Keton) entweder eine Dehydratisierung durchlaufen und eine dehydroxierte Spezies ergeben, oder alternativ nach der Retro-Claisen-Kondensation (Cu) oder dem Retro-Aldolmechanismus (Ru) reagieren, um die Produkte der C-C-Spaltung zu ergeben. Nach den Autoren könnte in der Hydrogenolyse von längeren Zuckeralkoholketten die C-C-Spaltung nach dem Retro-Michael-Kondensationsmechanismus ablaufen. In allen Fällen würden diese Zwischenprodukte im letzten Schritt hydriert. Ein Schema dieser Reaktionswege mit Glycerol und Xylitol als Beispielen wird in Schema 6 gezeigt.

Die hauptsächliche Kontroverse in der obigen Erklärung ist der angenommene Dehydrierungsschritt, der aufgrund des überschüssigen Partialdrucks des Wasserstoffs thermodynamisch ungünstig ist, auch wenn theoretisch selbst die Bildung



Schema 6. Übersicht der Glycerol- und Zuckeralkoholhydrogenolyse nach Montassier et al.^[25, 27, 48, 183] 'OH'-Gruppen sind auf der Metallkatalysator-oberfläche adsorbierte Hydroxyspezies.

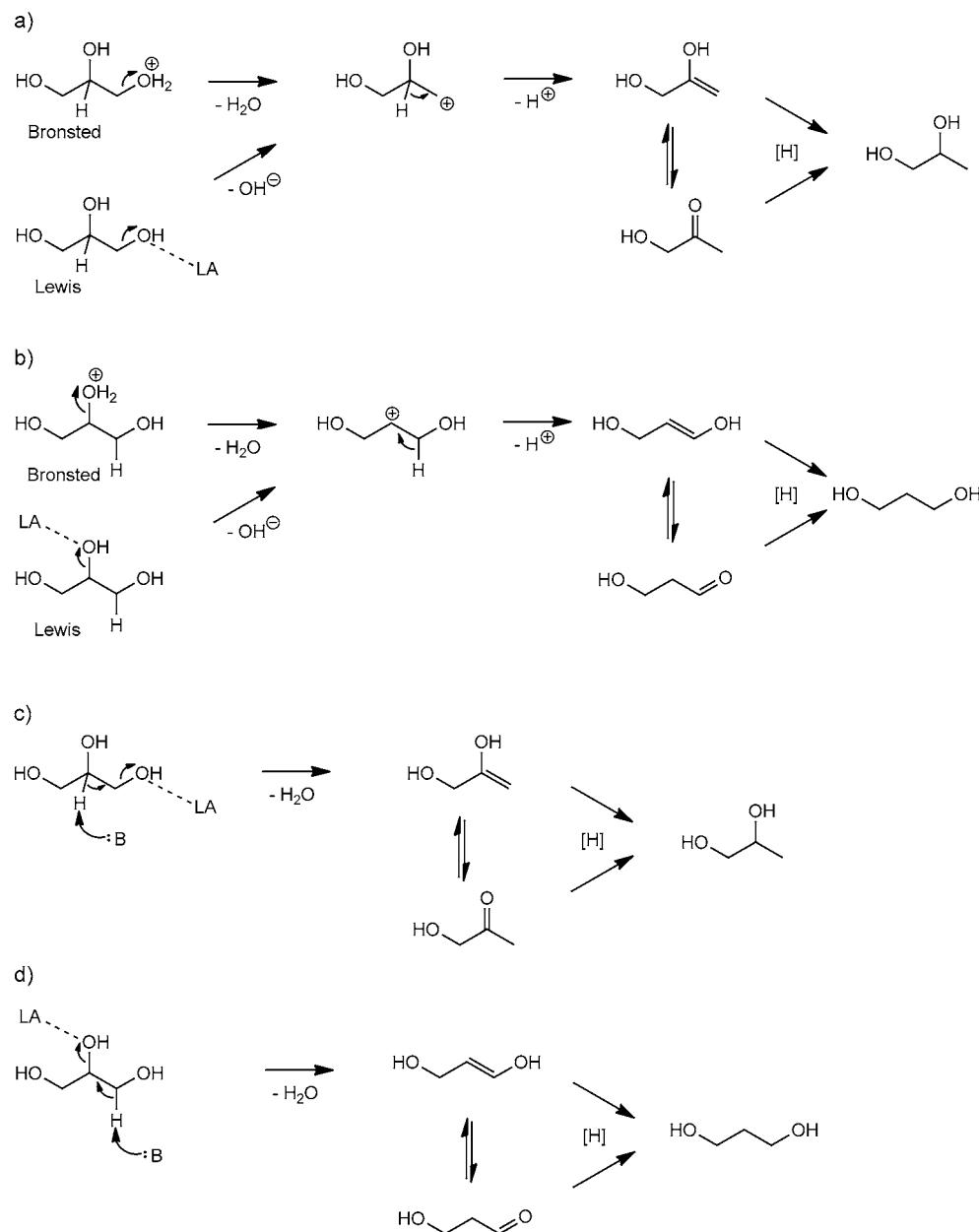
von Spuren eines dehydrierten Produkts das Gleichgewicht verschieben könnte, indem dieses weiter reagiert. Die Retro-Claisen- und Retro-Michael-Reaktionswege wurden daher, da sie eine doppelte Dehydrierung beinhalteten, von Wang et al. kritisiert.^[184] Sie bestärkten den Dehydrierungs-Retro-Aldolmechanismus, indem sie die zugehörigen Reaktionsprodukte nachweisen konnten. Diese Erklärung wurde auch von vielen anderen Autoren akzeptiert.^[47, 53, 54, 145, 185]

Ein weiterer gemeinhin akzeptierter Mechanismus, wenn auch nur auf die C-O-Bindungsspaltung anwendbar, umfasst den Dehydratisierungs-Hydrierungs-Reaktionsweg. Dasari et al. diskutierten ihn als eine Alternative zum Mechanismus von Montassier, wobei sie vorschlugen, dass eine anfängliche Bildung von Acetol durch die Dehydratisierung von Glycerol stattfindet, mit der detektierten Anwesenheit von Spuren an Acetol als direktem Beweis.^[186] Obwohl in ihrer Veröffentlichung keine basischen Spezies eigens genannt wurden, suggeriert das gezeigte Schema, dass die Dehydratisierung durch Deprotonierung stattfindet. Miyazawa et al. schlugen zudem die Möglichkeit einer sowohl sauer als auch basisch katalysierten Dehydratisierung von Glycerol vor.^[41] In seinem Übersichtsartikel aus dem gleichen Jahr unterstützte Schlaf das gleiche Konzept und beschrieb die homogene sauer katalysierte selektive hydrogenolytische Spaltung von sekundären OH-Gruppen detailliert.^[155] Laut seiner Aussage ist eine sekundäre C-O-Bindung reaktiver in saurer Umgebung, da ein sekundäres Carbokation leichter gebildet werden kann; jedoch hängt die Gesamtselektivität immer vom Edukt, Katalysator und den Reaktionsbedingungen ab. Unserer Meinung nach würde der thermodynamisch günstigere Reaktionsweg tatsächlich zu 1,3-PG führen, während die kinetische Kontrolle der Reaktion eher 1,2-PG durch Deprotonierung des einfacher er-

reichbaren terminalen Kohlenstoffs ergibt. Sowohl 1- als auch 2-Propanol würden durch Dehydratisierung-Hydrierung von PG auf gleichem Wege gebildet werden.

Die jeweiligen Fälle der sauer und basisch katalysierten Dehydratisierung mit anschließender Hydrierung werden in Schema 7 gezeigt. In weiterem Kontext kann die Rolle der Säure nicht nur von einem sauren Katalysator in engerem Sinne, sondern auch von sauren Zentren auf der Oberfläche eines z. B. trägerfixierten Metallkatalysators übernommen werden, unabhängig ob Brønsted- oder Lewis-artig. Das gleiche kann bei den basischen Zentren/Spezies festgestellt werden, wo OH-Gruppen an der Oberfläche (wie von Tyrik et al. vorgeschlagen)^[187] oder vielleicht sogar Wassermoleküle als basischer Katalysator dienen können. In letzterem Falle ist es vielleicht vorteilhaft, wenn die Entstehung von OH⁻ durch Lewis-saure Zentren unterstützt wird. Solch eine Unterstützung von Lewis-basischen und -sauren Zentren ist auch in anderen Reaktionen von Glycerol möglich.^[188] Andererseits kann die Säure-unterstützte Dehydratisierung (Schema 7a,b) unter gewissen Bedingungen, entsprechend der Carbokationbildung, auch durch Hydridtransfer und die Bildung eines Oxocarbeniumkations stattfinden,^[63] wie in Abschnitt 2.2 und später im aktuellen Abschnitt beschrieben wird.

Lewis-saure Zentren können auch eine andere Rolle in der Hydrogenolyse spielen, und zwar indem sie eine der Hydroxygruppen des Substrats verankern und dadurch die Spaltung der vicinalen OH-Gruppe fördern, wie in dem kürzlich von Shimmi et al. postulierten Mechanismus.^[59] Demzufolge adsorbiert am Rh-ReO_x-Katalysator ein Glycerolmolekül anscheinend über eine seiner OH-Gruppen an einem elektronarmen Rheniumatom, während an Rhodium adsorbierte Wasserstoffatome direkt mit der vicinalen C-O-Bindung reagierten (Schema 3 in Abschnitt 2.2). Während



Schema 7. Säure-Base-Cokatalyse der hydrogenolytischen C-O-Bindungsspaltung von Polyolen mit Glycerol als Beispiel und mit Dehydratisierung als erster Schritt. a) Säure-unterstützte 1,2-PG-Bildung. b) Säure-unterstützte 1,3-PG-Bildung. c) Base-unterstützte 1,2-PG-Bildung. d) Base-unterstützte 1,3-PG-Bildung. In der Base-unterstützten Katalyse können Lewis-saure Zentren auch eine Rolle spielen.

die Autoren sich davor zurückhalten, den Mechanismus hier genauer zu diskutieren, leisten sie eine solche Diskussion in ihrer folgenden Veröffentlichung über einen Ir-ReO_x/SiO₂-Katalysator mit einer Reaktion, die dem gleichen Muster zu folgen scheint.^[62] Wie in Abschnitt 2.2 erwähnt wurde, postulierten sie den Hydridtransfer zum sekundären Kohlenstoff mit OH⁻ als Ausgangsgruppe und stützten ihre Theorie mit experimentellen Ergebnissen und den gebildeten Produkten. Da jedoch das Hydroxyanion allein eine sehr schwache Abgangsgruppe darstellt, ist unserer Meinung nach die Unterstützung durch Brønsted- oder Lewis-saure Zentren sehr wahrscheinlich, was die Autoren allerdings nicht erwähnen.

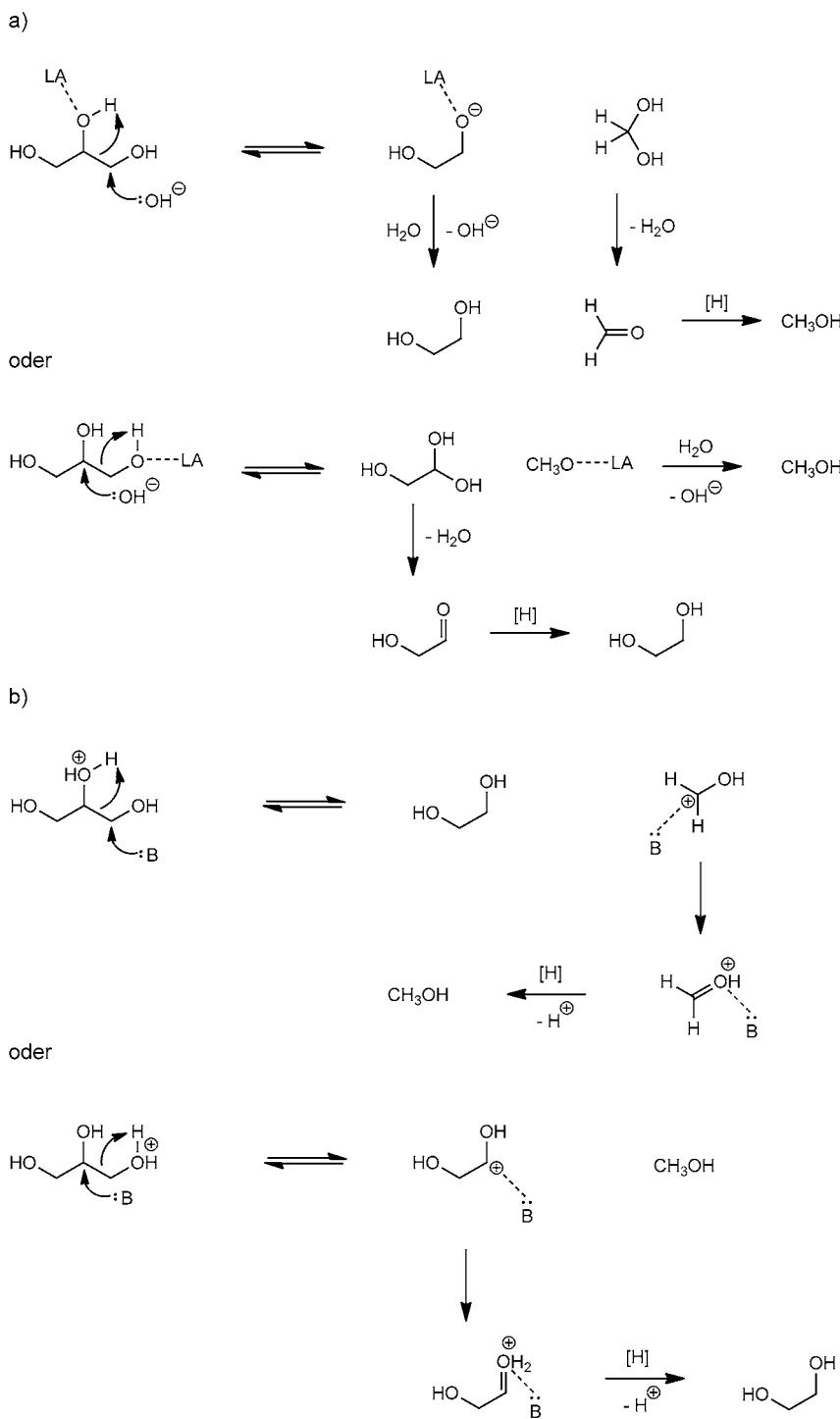
Obwohl das teilweise reduzierte Rheniumoxid in diesem Fall kein Träger ist, kann der Lewis-saure Charakter der Re-Atome mit einem Oxidträger im SMSI-Status inklusive eines Metallkatalysators verglichen werden.^[49,60]

Wie es auch zuvor erwähnt wurde, postulierte die Gruppe von Dumesic,^[63] dass die Gegenwart eines oxophilen Promotors (ReO_x oder MoO_x) in Rhodiumkatalysatoren eine hohe Selektivität zu 1,3-PG sicherstellt, die durch einen Mechanismus zustande kommt, der die Protonierung des weniger erreichbaren Sauerstoffes durch eine saure OH-Gruppe des Promotors (da der Abgang eines Wassermoleküls vom sekundären Kohlenstoff günstiger ist) und einen abgestimmten Hydridtransfer vom benachbarten primären Kohlenstoff mit Alkoholgruppe beinhaltet, sodass als Zwischenprodukt ein RCH₂-CH=OH⁺-Oxocarbeniumkation gebildet wird. Dieser Mechanismus erklärt die Selektivität der Reaktion glaubhaft und wurde auch durch DFT-Rechnungen gestützt.

Im Falle der hydrogenolytischen C-C-Bindungsspaltung wurden seit der vorhergenannten bahnbrechenden Forschung von Montassier et al. und Wang et al. wenig

andere mechanistische Erklärungen vorgeschlagen. Wir postulieren hiermit vorläufig einen einfachen alternativen Mechanismus für diese Reaktion, der die Unterstützung von sauren oder basischen Zentren/Spezies oder eine Kombination dieser beinhaltet. Die Möglichkeiten ebendieser Reaktionswege sind in Schema 8 gezeigt. Glycerol ist als Beispiel genutzt worden, jedoch kann der Mechanismus auf den hydrogenolytischen Abbau von Polyolen generell angewendet werden.

In der Gegenwart einer Base und eines Katalysators mit Lewis-sauren Zentren (Schema 8a) kann daher, dank des abgestimmten Protonentransfers vom Sauerstoff zum Koh-



Schema 8. Unser postulierter Mechanismus der Säure-Base-unterstützten hydrogenolytischen C-C-Bindungsspaltung in Polyolen, mit Glycerol als Beispiel.

lenstoffatom, das „nominale“ Carbanion als Abgangsgruppe in das Lewis-Säure-stabilisierte Alkoxidion (Glyceroxid oder Methoxid, abhängig von der nucleophilen Angriffsrichtung) überführt und somit eine glaubhafte Abgangsgruppe werden, die dann sofort protoniert wird, um Glycerol oder Methanol zu ergeben. Das andere Produkt (Aldehyd) wird zum entsprechenden Alkohol hydriert.

Nach diesem Reaktionsweg könnte die Reaktion sogar noch leichter sein, wenn der Alkohol von einem Brønsted-sauren Zentrum protoniert werden würde und die Unterstützung eines basischen Zentrums möglich wäre (Schema 8b). Die Ausgangsgruppe ist dann ein neutrales Molekül, und das andere primäre Produkt ist ein Oxocarbenium-kation (in gewisser Weise analog zum Mechanismus der C-O-Hydrogenolyse nach Dumesic),^[63] welches dann zu Methanol oder Glycerol hydriert wird.

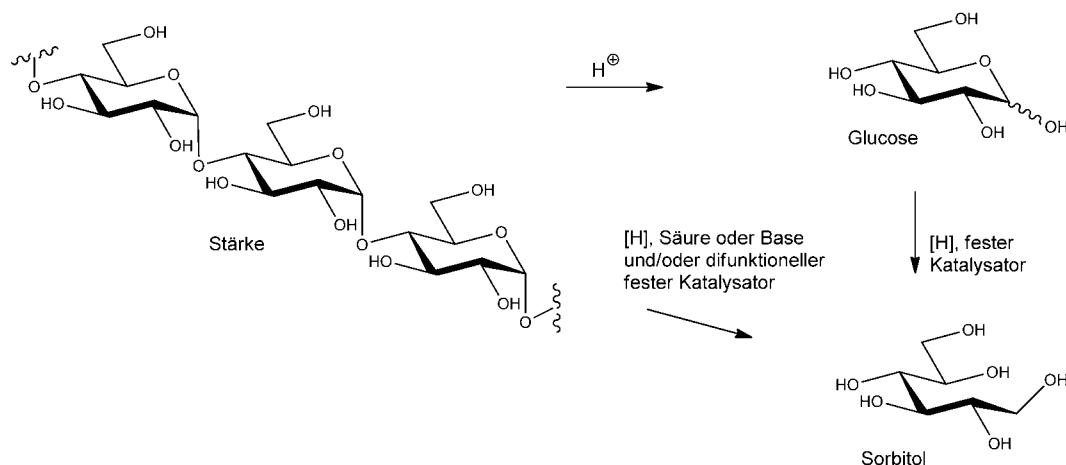
Der obere Mechanismus ist nur vorläufig, und wir sind uns seiner Grenzen bewusst, da er recht spezifische Bedingungen mitsamt einer difunktionellen Säure-Base-Katalyse erfordern würde. Jedoch ist dies häufig der Fall in den beschriebenen Reaktionen des hydrolytischen Polyolabbaus.

In diesem Abschnitt wurden die Mechanismen hauptsächlich für die Hydrogenolyse von Glycerol beschrieben, da diese am ausgiebigsten auf diesen Aspekt untersucht wurde. Jedoch können sie auch auf die hydrogenolytische Spaltung der C-C- und C-O-Bindungen in längeren Zuckeralkoholen angewendet werden. Zusammenfassend wurden mehrere Erklärungen des Mechanismus der Polyolhydrogenolyse postuliert, und es ist noch immer nicht klar, wie diese Reaktion abläuft. Viele mögliche Reaktionswege für die Hydrogenolyse von Glycerol wurden ausgiebig im kürzlich erschienenen exzellen-ten Übersichtsartikel von Zheng et al. diskutiert, wo jedoch keine Bewertung der einzelnen Mechanismen gegeben wird.^[23] Es ist sehr wahrscheinlich, dass je nach Katalysator und Reaktionsbe- dingungen unterschiedliche Mechanis- men ablaufen.

5. Hydrierung und Hydrogenolyse von Polysacchariden

Bei Polysacchariden wie Stärke, Hemicellulose und Cellulose sind die individuellen Zuckereinheiten durch

Etherbindungen verknüpft, die unter sauren Bedingungen einer Hydrolyse bis zur Depolymerisation und schließlich Freisetzung der einzelnen Zuckermoleküle unterliegen. Der Mechanismus der Polysaccharidhydrolyse wurde von zahlreichen Forschergruppen detailliert beschrieben und im Rahmen der Biomassaufwertung wiederaufgegriffen. Ausgedehnte Studien über den exakten Reaktionsmechanismus und



Schema 9. Zweistufige Umwandlung von Stärke zu Sorbitol mit Hydrolyse und Hydrierung sowie einstufige hydrolytische Hydrierung von Stärke zu Sorbitol.

die Kinetik der Hydrolyse von Polysacchariden können an anderer Stelle erhalten werden.^[189] Im Hinblick auf die Depolymerisation unter hydrogenolytischen Bedingungen können unterschiedliche Reaktionswege eintreten:

1. Die Reaktion kann über die Hydrolyse der Polysaccharide zu Monosacchariden geschehen, die anschließend weiter zu den jeweiligen Polyolen mit gleicher Kohlenstoffatomzahl wie ihre entsprechenden Zucker hydriert werden.
→ Auftreten von schrittweiser Hydrolyse und Hydrierung
2. Die Polysaccharide können zu Monosacchariden hydrolysiert werden, die anschließend weitere Hydrogenolysen zu Molekülen mit niedrigeren Kohlenstoffatomzahlen als die der ursprünglichen Zucker eingehen.
→ Auftreten von schrittweiser Hydrolyse und Hydrogenolyse
3. Die Polysaccharide können einer direkten Hydrogenolyse ausgesetzt sein, was in C-C- und C-O-Bindungsspaltungen resultiert.
→ Auftreten reiner Hydrogenolyse

Unter Betrachtung dieser Reaktionsmöglichkeiten ist es noch nicht klar, ob zuerst die Hydrierung gefolgt von Hydrogenolyse stattfindet oder umgekehrt, oder ob beide Reaktionen gleichzeitig auftreten. Gleichwohl wird im Folgenden der aktuelle Kenntnisstand über Katalysatorsysteme und Reaktionswege erörtert.

5.1. Stärke als Rohstoff

Stärke wird durch Einheiten von α -D-Glucose aufgebaut, die entweder ausschließlich aus α -1,4-glycosidischen Bindungen verbundene lineare Ketten mit Helixstruktur (Amylose, 20–30 %) oder eine aus α -1,4- oder α -1,6-glycosidischen Bindungen bestehende stark verzweigte Struktur (Amylopektin, 70–80 %) bilden. Aus der Natur kommende Quellen für Stärke zur kommerziellen Stärkeextraktion sind unter

anderem Mais, Maniok, Weizen und Kartoffeln sowie in geringerem Maße Reis, Süßkartoffeln, Sago und Mungbohnen.

In Bezug auf die hydrolytische Hydrierung von Stärke basieren die meisten Berichte auf dem zweistufigen Prozess (Schema 9). Der offensichtliche Verlauf dieses Prozesses beinhaltet die anfängliche saure oder enzymatische Hydrolyse der Polysaccharide zu Monosacchariden, die dann eine Hydrierung oder Hydrogenolyse zur Bildung der entsprechenden mehrwertigen Alkohole eingehen. Deshalb konzentrieren sich die meisten dieser zweistufigen Prozesse auf die Hydrierung/Hydrogenolyse von Monozuckern statt von Stärke und wurden deshalb in Abschnitt 3 besprochen. Dementsprechend werden hier nur einige wenige Beispiele dieser schrittweise verlaufenden Hydrolyse- und Hydrierungs-Strategien aufgezeigt, um die grundlegenden Konzepte zu veranschaulichen.

5.1.1. Zweistufige Verfahren

Als aktuelles Beispiel zeigten Abreu et al. einen solchen zweistufigen Ansatz, der eine vorausgehende Hydrolyse von Stärke in einer sauren wässrigen Lösung, gefolgt von der Hydrogenolyse des erhaltenen Gemisches an einem Ru-Katalysator auf Aktivkohle umfasst.^[190] Die Autoren analysierten die Kinetik der C-C- gegenüber der C-O-Bindungsspaltung und fanden heraus, dass die C-C-Bindungsspaltung bei den gewählten Reaktionsbedingungen überwiegt. Methanol bildete das Hauptprodukt mit einer Ausbeute von bis zu 80 Gew.-%. Diese Ergebnisse sind dahingehend überraschend, als die meisten Berichte über Zuckerhydrogenolyse mit Ru/C keine signifikanten Mengen an Methanol beschreiben, was an der relativ hohen Reaktionstemperatur von 200 °C liegen könnte. In einem weiteren Beispiel berichten Blanc et al. über aus Stärke abgeleitete Polyole für die Polymertechnologie mit dem Hauptaugenmerk auf Hexitole zur Herstellung von Polyestern oder Polyurethanen.^[191] Die Autoren empfehlen die Hydrolyse der Stärke mit den gut bekannten sauren oder enzymatischen Umsetzungen zur Glucose, gefolgt von der

Hydrierung zu Sorbitol im zweiten Schritt.^[192] Mit Sorbitol als Edukt ergab die weitere Hydrogenolyse durch Ru- und Ni-Katalysatoren hauptsächlich C₁- bis C₃-Produkte mit einem hohen Anteil an flüchtigen Kohlenwasserstoffen, während Pt- und Pd-Katalysatoren sehr niedrige Aktivität aufwiesen und über interne Dehydrocyclisierung zu cyclischen C₆-Ethern führten. Interessant ist, dass Katalysatoren aus CuO/ZnO (33:65), die kaum für diesen Zweck untersucht wurden, die Dehydroxylierung einer C-C-Bindungsspaltung bevorzugten und Dehydroxyhexitole mit einer Ausbeute von etwa 63 % an dehydroxylierten Hexitolen erzeugten.

Neben der schrittweisen Hydrolyse und Hydrierung zeigen mehrere Ansätze auch zweistufige Hydrierungsprozesse, bei denen für gewöhnlich ein Schritt bei niedrigen Temperaturen und einem nahezu neutralen pH-Wert, gefolgt von einem zweiten Hydriereschritt bei erhöhter Temperatur und manchmal sauren Bedingungen zur Erleichterung der Hydrolyse durchgeführt wird. Nach diesem Prinzip hydrierten Lolkema et al. Gemische von Mono- und Polysacchariden mit Ni-Katalysatoren auf Kieselgur.^[193] Während der erste Schritt bei 140 °C zur Hydrierung von Monosacchariden zu den entsprechenden Zuckerkoholen führte, ergab eine darauffolgende Temperaturerhöhung auf über 160 °C die „hydrolytische Hydrierung“ der Polysaccharide, wobei hauptsächlich Zuckerkohole mit gleicher Kohlenstoffatomanzahl wie die der ursprünglichen Monosaccharide gebildet wurden, ohne dabei auftretende Spaltung von C-C-Bindungen. Kasehagen präsentierte ein Verfahren bei ähnlichen Bedingungen zur Hydrierung von Kohlenwasserstoffen, speziell von Stärkehydrolysaten, zur Bildung von Hexitolen.^[194] Er beschrieb die Hydrierung von Monosacchariden bei 140 °C und neutralem pH-Wert mit Ni auf Kieselgur mit anschließender Zugabe kleiner Mengen Phosphorsäure (0.05–1 Gew.-% basiert auf Zucker) und weitergehender Hydrierung bei höherer Temperatur zur Hydrolyse von Polysacchariden und Reduktion freigesetzter Monomerspezies. Dahingehend interessant berichtet ein Patent von Capik et al. über die kombinierte Hydrolyse und Hydrierung von Maisstärkehydrolysaten mit Nickelphosphat-unterstütztem Ni auf Kieselgur.^[195] Darin wurde ein 50 Gew.-%iger Slurry mit pH 6.5 auf 160 °C unter Wasserstoffdruck erhitzt, 30 min bei dieser Temperatur gehalten und weitere 30 min auf 180 °C erhitzt, was eine Ausbeute an Sorbitol von etwa 95 % lieferte.

5.1.2. Einstufige Prozesse

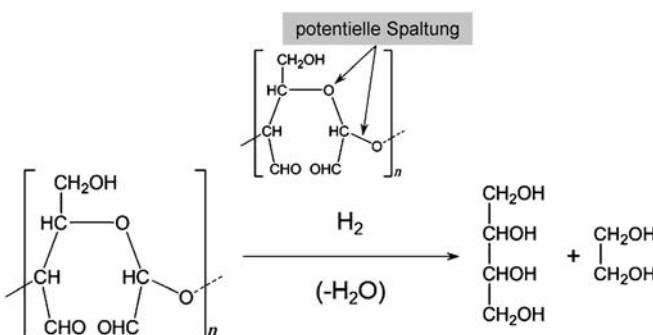
Strategien zum Erreichen einer simultanen Hydrolyse von Polysacchariden und Hydrierung oder Hydrogenolyse der freigesetzten Monosaccharide beinhalten: 1) Reaktionen bei hohen Temperaturen, um genug Aktivierungsenergie für die Hydrolyse durch Wasser bereitzustellen, 2) Zugabe saurer oder basischer Promoter und 3) difunktionelle saure Feststoff-/Hydrierungs-Katalysatoren. Hinsichtlich des Katalysatorsystems konzentrierte sich der Großteil der Untersuchungen ebenfalls auf Ni- und Ru-Systeme, wobei die meisten Informationen in Patenten vorliegen.

Bereits im Jahr 1934 zeigte Larcher ein Verfahren zur Produktion mehrwertiger Alkohole aus Mono- und Disacchariden bei Temperaturen von 110–150 °C mittels Ni-Kata-

lyse, das auf Produkte mit der gleichen oder halben Kohlenstoffzahl des Substrats abzielte.^[196] Entsprechend wurde die Selektivität zu den Zielmolekülen als die größte Herausforderung erkannt. Infolgedessen postulierten Hartstra et al., dass die Hydrolyse beschleunigt werden muss, um die gleiche Geschwindigkeit der folgenden Hydrierung anzunehmen, jedoch bemerkten die Autoren auch, dass adäquate Säure oder Basen gleichzeitig die Bildung von Nebenprodukten begünstigen.^[197] Stattdessen empfahlen sie die Zugabe wasserlöslicher Metall- oder Ammoniumsalze wie MgCl₂, NiSO₄ oder SbCl₃ zusätzlich zum Ni-Katalysator zur Steigerung der Hydrolysegeschwindigkeit. Den begrenzten Informationen des Patentes zufolge konnte eine vollständige Umsetzung zu Zuckerkoholen mit der gleichen Kohlenstoffzahl wie die der entsprechenden Zucker durch Einsatz eines solchen kombinierten Katalysatorsystems erhalten werden. Kool et al. stellten während der Reaktion einen pH-Wert von 3.5 ein, um die Hydrolyse zu erleichtern, und führten eine Vorbehandlung mit Wasserstoffperoxid zur Oxidation von Verunreinigungen im Ausgangsmaterial durch. Der Einfluss von pH-Wert oder H₂O₂ auf die Produktverteilung kann nicht vernachlässigt werden, ist aber schwer zu beurteilen. Die Produkte umfassten hauptsächlich Sorbitol, wobei auch Produkte mit weniger Kohlenstoffatomen diskutiert wurden, wenngleich ihre Bildung nicht durch die experimentellen Daten belegt wurde.^[198]

Bereits 1957 stellten Sloan und Mitarbeiter einen Patentantrag zur kombinierten Hydrolyse und Hydrierung von Dialdehydstärke mit Raney-Nickel vor. Dieses Ausgangsmaterial wird auch als „Periodat-oxidierte Stärke“ bezeichnet und kann durch oxidative Ringöffnung der Stärkestruktur durch Iod(VII)-Säure oder davon abgeleiteten Salzen hergestellt werden.^[199,200] Der besondere Vorteil der vorbehandelten Stärke ist das einzigartige Produktgemisch, das daraus gewonnen werden kann. Tatsächlich erbrachte die hydrolytische Hydrierung Erythritol und EG als Hauptprodukte mit einer maximalen Ausbeute von 62 % an Erythritol, was eine sehr selektive Bindungsspaltung beweist (Schema 10). Überraschenderweise wurde dieser Ansatz nicht weiter verfolgt, obwohl er den Weg zu einer verbesserten Selektivitätssteuerung ebnet und auch bei anderen Substraten als Stärke angewendet werden könnte.

Jacobs et al. waren die ersten, die eine simultane Hydrolyse und Hydrierung wasserunlöslicher Polysaccharide in



Schema 10. Hydrolytische Hydrierung von voroxidiertem Stärke zu Erythritol und Ethylenglycol.

einem Schritt erreichten, indem sie eine Kombination aus festen Säuren und Hydrierkatalysatoren verwendeten.^[201] Ihre Patentbeschreibung deckt trägerfixierte Metalle aus der Reihe von Ru, Cu, Ni, Cu und deren Mischungen und einem festen Träger mit saurer Funktionalität ab. Dabei erfüllte Ru auf ultrastabilem Zeolith Y (HUSY) beide Anforderungen für einen angemessenen Katalysator. Das Material zeigte eine hohe Dispersion des Metalls, was eine schnelle Hydrierung erlaubt, zusammen mit einer genügenden Acidität, um eine vergleichbare Geschwindigkeit von Hydrolyse und Hydrierung zu erreichen, bei einer ungefähr 70 % höheren Geschwindigkeitskonstante der Hydrolyse. In diesem Rahmen beschrieben Heinen et al. die Eintopf-Hydrolyse von Inulin, einem Polymer bestehend aus Fructoseeinheiten mit terminaler Glucose. Hierbei sind die Fructoseeinheiten über eine $\beta(2 \rightarrow 1)$ -glycosidische Bindung verbunden. Bei ihren Untersuchungen zielten die Autoren auf D-Mannitol hin, einen nicht-hygrokopischen, kalorienarmen Süßstoff.^[202] Ihr Ansatz verwendete einen difunktionellen Katalysator bestehend aus Ru auf Aktivkohle mit sauren Funktionen auf der Oberfläche und erbrachte einen effizienten Umsatz von Inulin zu Mannitol bei bereits 100 °C. Als eines der ersten Beispiele für eine technische Anwendung schlugen Lepper et al. ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung mehrwertiger Alkohole in einem Festbettreaktor mittels Ru auf Aktivkohle als Katalysator vor. Die Reaktion wurde bei Monosacchariden in wässrigem Medium und neutralem pH-Wert und bei Polysacchariden bei pH 3–4 durchgeführt.^[203]

Bedauerlich ist jedoch, dass diese aussichtsreichen Ansätze auf wasserlösliche Polysaccharide beschränkt sind.

Zusammenfassend kann man sagen, dass die meisten Ansätze der Hydrolyse und Hydrierung oder Hydrogenolyse von Stärke sich auf Ni- und Ru-Katalysatoren fokussiert haben und die Bedingungen eher denen gleichen, die für Zucker beschrieben wurden, während keine wirklich davon unabhängigen Forschungsrichtungen für diesen Rohstoff entwickelt wurden (Tabellen 4 und 5). Die Voroxidation von Stärke, ebenso wie hochselektive CuO/ZnO-Katalysatoren und difunktionelle Materialien, die Eigenschaften fester Säuren und Hydrierkatalysatoren vereinen, können neue vielversprechende Möglichkeiten zur Optimierung von Ausbeute und Produktverteilung bieten.

5.2. Cellulose als Rohstoff

Cellulose ist der Hauptbestandteil von Lignocellulose und das am häufigsten vorkommende Biopolymer. Somit wäre dessen Verwendung zur Chemikalien- und Treibstoffproduktion sehr wünschenswert. Nichtsdestotrotz konnte bislang trotz vieler Forschungsbemühungen, die sich auf den Celluloseabbau durch Einsatz von Enzymen oder Mineralsäuren und -basen konzentrierten, kein integraler Fortschritt erreicht werden. Dabei erleidet die enzymatische Verzuckerung Einbußen in Form eher niedriger Reaktionsgeschwindigkeiten und dadurch niedriger Raum-Zeit-Ausbeuten, während die saure Hydrolyse, wie bei herkömmlichen Holzverzucker-

Tabelle 4: Überblick über Reaktionssysteme zur hydrolytischen Hydrierung von Stärke in einem Schritt.

Rohstoff, Katalysator und Bedingungen	Produkte	Katalysator und Bedingungen	Produkte	Lit.
Erster Schritt		Zweiter Schritt		
Stärke Enzymatische oder saure Hydrolyse	Glucose	H ₂ , Ru/C H ₂ , Ru or Ni H ₂ , CuO-ZnO H ₂ , Pt oder Pd H ₂ , Ni/SiO ₂ , 160 °C	C ₁ (Methanol) C ₁ –C ₃ inkl. flüchtige KW Dehydroxyhexitole cyclische C ₆ -Ether C ₆ -Zuckeralkohole (auch aus der Hydrierung von Polysacchariden)	[190] [191] [191] [191] [193]
Mischungen von Mono- und Polysacchariden H ₂ , Ni/SiO ₂ , 140 °C	C ₆ -Zuckeralkohole (nur aus der Hydrierung von Monosacchariden)	H ₂ , Ni/SiO ₂ , 200 °C, Zugabe von H ₃ PO ₄	Sorbitol	[194]
Stärke H ₂ , Ni/SiO ₂ , 140–160 °C	nicht untersucht			
Stärke H ₂ , Ni-Ni ₃ (PO ₄) ₂ /SiO ₂ oder Ni-Fe-Ni ₃ (PO ₄) ₂ /SiO ₂	nicht untersucht	H ₂ , Ni-Ni ₃ (PO ₄) ₂ /SiO ₂ oder Ni-Fe-Ni ₃ (PO ₄) ₂ /SiO ₂	Sorbitol	[195]

Tabelle 5: Überblick über Reaktionssysteme zur hydrolytischen Hydrierung von Stärke und Inulin in zwei Schritten.

Rohstoff	Katalysator und Bedingungen	Hauptprodukt	Lit.
Stärke	Ni/SiO ₂ , 100 bar H ₂ , 200 °C, wasserlösliche Metalle oder Ammoniumsalze (z. B. MgCl ₂ , NiSO ₄ , SbCl ₃) Ru/Zeolith Y, 55 bar H ₂ , 180 °C Ru/C, 250 bar H ₂ , 150 °C, pH 3–4	Sorbitol	[197]
Dialdehydstärke	Raney-Ni, H ₂ , 180 °C, Dowex-50, pH 3–6 (Mineralsäuren zur pH-Einstellung)	Mannitol, Sorbitol	[201]
Inulin	Ru/C (Aktivkohle funktionalisiert mit SO ₃ H-Gruppen), 100 bar H ₂ , 100 °C	Polyole Erythritol, EG Mannitol, Sorbitol	[202] [199, 200] [202]

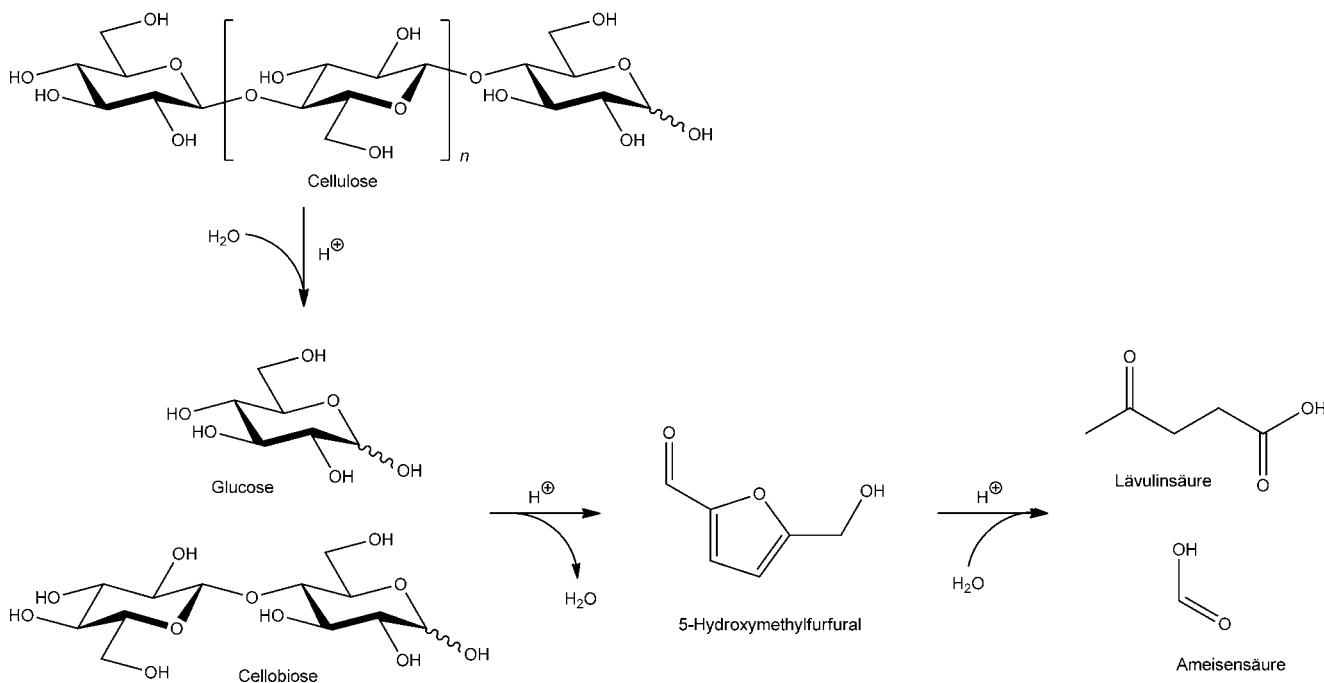
rungsprozessen, z.B. dem Bergius-Rheinau- oder Scholler-Tornesch-Verfahren, unter Nebenproduktbildung und anspruchsvoller Säurewiedergewinnung leidet. Hinzu kommt, dass der folgende säurekatalysierte Abbau der Glucose zu Furfuralverbindungen die Gesamtausbeute an Zucker senkt und die meisten Abbauprodukte sich als potentielle Inhibitoren für weitere enzymatische Umsetzungen darstellen (Schema 11).^[204]

Mit Blick auf kontrollierte chemische Umwandlungen zogen ionische Flüssigkeiten mit ihrer Fähigkeit, Cellulose auf molekularer Ebene zu lösen, vermehrt Aufmerksamkeit auf sich. Untersuchungen zur Hydrolyse von Cellulose in diesen Lösungsmitteln wurden angestellt, wobei entweder saure ionische Flüssigkeiten und Mineralsäuren zur Gewinnung von Glucose verwendet wurden oder mit Metallchloriden auf die Synthese von 5-Hydroxymethylfurfural abgezielt wurde.^[205] Die Ergebnisse waren vielversprechend, jedoch erwies sich die Abtrennung der Produkte von den ionischen Flüssigkeiten als mühsam, was eine großtechnische Anwendung erschwert. Durch die Verwendung saurer Feststoffkatalysatoren in der ionischen Flüssigkeit Butylmethyliimidazoliumchlorid konnte Cellulose selektiv zu Cello-Oligomeren depolymerisiert werden, was als interessant angesehen werden kann, da deren folgende enzymatische Hydrolyse zu Glucose sehr schnell verlaufen kann.^[206] Dabei erlaubt der saure Katalysator eine maßgeschneiderte Depolymerisation, bei der die Bildung von Monozuckern und weiteren Abbauprodukten vermieden wird. Dennoch stellt die teure Wiedergewinnung der ionischen Flüssigkeiten eine Herausforderung dar. Hinsichtlich der Hydrolyse von Cellulose in wässrigem Medium bei Verwendung saurer Feststoffkatalysatoren gelangen nur kleine Fortschritte, obwohl mehrere Untersuchungen die Hydrolyse von Cellulose mithilfe funk-

tionalisierter Polymere, Aktivkohlen oder SiO_2 demonstrierten.^[207–209] Insofern erscheint die heterogen katalysierte Hydrolyse von Cellulose in wässrigem Medium durch die Tatsache behindert, dass sowohl das Substrat als auch der Katalysator im festen Aggregatzustand vorliegen. Als Folge davon resultiert ein sehr kleiner Kontakt zwischen dem Substrat und den aktiven Zentren, widergespiegelt durch einen maximalen Umsatz sogar mechanisch vorbehandelter Cellulose (Kugelmühle) von nur 50 % mit 90 % Selektivität zu Glucose.^[208] Interessanterweise scheint die Kombination aus Hydrolyse und Hydrierung diese Hindernis zu überwinden und wirkt nicht nur Zuckeralkohole als interessante Plattformchemikalien ab, sondern erleichtert auch die Depolymerisation von Cellulose.

5.2.1. Mechanistische Betrachtungen

Die meisten Untersuchungen legen einen schrittweisen Prozess nahe, bei dem sich der Hydrolyse von Cellulose zu Glucose eine Hydrierung zu Sorbitol anschließt. Ausgehend von Sorbitol können Dehydrierungsreaktionen zu Sorbitan oder Isosorbitid sowie auch weitere Hydrogenolysen oder Dehydroxylierungen zu verschiedenen C_1 - bis C_5 -Verbindungen erfolgen. Li et al.^[8] untersuchten dieses komplexe Reaktionsnetzwerk beginnend bei Sorbitol. Wie bereits besprochen, sind die unter diesen Bedingungen auftretenden dominanten Reaktionen Retro-Diels-Alder-Kondensationen, die in C-C-Bindungsspaltungen, Hydrodeoxygenierung zur Abspaltung von Hydroxygruppen und weiteren zu einer relativ breiten Auswahl an denkbaren Produkten führenden Dehydratisierungs- oder Hydrierreaktionen möglich. Die mechanistischen Details der genannten Reaktionen sowie mögliche Alternativen zum weitgehend anerkannten Me-



Schema 11. Hydrolyse von Cellulose zu Glucose mit anschließender Dehydratisierung zu 5-Hydroxymethylfurfural und Rehydratisierung zu Lävulinsäure.

chanismus der hydrogenolytischen C-C-Bindungsspaltung, werden umfassend in Abschnitt 4 diskutiert. Der Hauptreaktionspfad und die Produkte der Sorbitolhydrogenolyse sind in Schema 4 gezeigt.

Es ist auf breiter Basis anerkannt, dass die Hydrolyse der glycosidischen Bindungen in Cellulose, genauso wie bei anderen Polysacchariden, über das Oxocarbeniumkation in dessen flacher Halbsesselkonformation verläuft, welches als Ergebnis aus der Protonierung des glycosidischen Sauerstoffs und dessen Abspaltung als gute Abgangsgruppe gebildet wird. Das Kation reagiert dann mit Wasser zu einer endständigen unglycolisierten Glucoseeinheit oder einem freien Glucosemolekül. Falls der Ablauf der hydrolytischen Hydrierung tatsächlich eine schrittweise Sequenz wäre, würde die sofortige Hydrierung der Glucose aus der Glucosehydrolyse das Gleichgewicht letzterer verschieben und diese damit beschleunigen. Andererseits ist ein denkbares Argument für das gleichzeitige Auftreten von Hydrolyse und Hydrierung, dass hydrierte lange Ketten besser in Wasser löslich wären und deshalb leichter hydrolysiert würden. Beide Möglichkeiten können Erklärungen für die Verbesserung der Cellulosehydrolyse unter Hydrierbedingungen sein, und beide können sogar gleichzeitig beim komplizierten Prozess der hydrolytischen Hydrierung von Cellulose auftreten.

Wie weiter unten noch gezeigt wird, wurden zahlreiche difunktionelle Katalysatorsysteme eingesetzt, einschließlich fester Hydrierkatalysatoren mit homogenen Säuren, einer Kombination zweier fester Katalysatoren oder eines einzigen difunktionellen Katalysators. Dennoch wurde auch von Anwendungen metallischer Hydrierkatalysatoren ohne sichtliche saure Funktionalität berichtet. So nutzten Fukuoka et al. Pt auf Metalloxidträgern und fügten auch weitere Metallkatalysatoren in ein Patent über das gleiche Thema hinzu.^[210,211] Sie beschrieben auf Pt dissozierten Wasserstoff, dessen Atome auf die Oxydoberfläche „überspringen“, wo sie bedingt durch die Trägerpolarität ionisiert werden. Auf diese Weise gebildete Protonen könnten die Cellulosehydrolyse katalysieren. Jollet et al. postulierten, dass dissoziierter Wasserstoff auf Platinoberflächen direkt durch das Reaktionssubstrat polarisiert werden kann.^[212] Im Fall eines Oxocarbeniumkations würde ein Hydridtransfer stattfinden, der als Ergebnis die Freisetzung eines Protons hätte, das dann die Hydrolyse katalysieren würde. Ein solcher Mechanismus (Rekombination eines Oxocarbeniumions mit einem Hydrid) würde zur Bildung von 1,5-Anhydrosorbitol als eines der Hauptprodukte führen. Da dies nicht als Produkt beschrieben wird, ist diese Erklärung allerdings nicht befriedigend. Diese Berichte werden auch im weiteren noch diskutiert.

5.3. Hydrolytische Hydrierung von Cellulose

Verglichen mit der Literatur über Zucker und Zuckeralkohole hat es deutlich weniger Untersuchungen gegeben, die sich mit Cellulose als Ausgangsmaterial befassten. Dennoch wurden einige frühe Versuchen zur Celluloseumsetzung durch Hydrogenolyse beschrieben, mittels sowohl zweistufigen Prozessen inklusive vorangegangener Hydrolyse zu Zuckern gefolgt von Hydrierung/Hydrogenolyse, als sogar auch

einstufigen Prozessen, die sich mit der direkten hydrolytischen Hydrierung von Cellulose befassten (Tabelle 6). Überraschenderweise fand fast keines dieser Ergebnisse seinen Weg in die heutige Literatur.

5.3.1. Historische Aspekte der Cellulosehydrierung

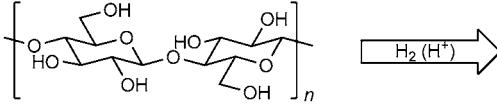
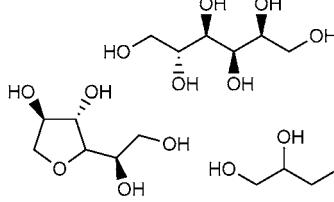
Die frühen Werke von Friedrich Bergius im Jahr 1913 über die Verflüssigung von Kohle begründen einen Meilenstein in den Bereichen der Kohle- und Holzchemie.^[213] Besonderes Augenmerk verdienen seine Berichte über die Verflüssigung kohlenstoffhaltiger Rückstände aus der thermischen Zersetzung von Cellulose, da diese zu einer rohölähnlichen Flüssigkeit führten.^[214] Diese Untersuchungen stellen auch heute noch ein inspirierendes Werk im Hinblick auf die effiziente Nutzung erneuerbarer Ressourcen dar. Seit dieser Zeit konzentrierte sich interessanterweise eine Vielzahl von Arbeiten auf die Reduktion von Cellulose und Lignin zur Herstellung von Flüssigtreibstoffen oder um verbesserte Ausbeuten an Methanol zu erreichen, das zu dieser Zeit ausschließlich durch Holzdestillation gewonnen wurde. Später verlor allmählich dieser Beweggrund an Bedeutung, nicht zuletzt wegen der niedrigen Mineralölpreise und der effizienten Methanolsynthese aus Synthesegas. Dennoch wurden bereits in der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts einige vielversprechende Ansätze zur katalytischen Hydrierung von Cellulose und Holz gezeigt.

Bereits 1925 forschten Fierz-David und Hanning über die Hydrierung von Holz und Cellulose mit Hauptaugenmerk auf der Holzverflüssigung als Hilfsmittel zur Gewinnung von Einblicken in die Kohleverflüssigung.^[215] Sie destillierten Cellulose und Holz unter Wasserstoffdruck und berichteten über eine vollständige Umsetzung zu flüssigen und gasförmigen Produkten in der Gegenwart von Ni. Dazu passend meldeten Bowen et al. eine deutlich verbesserten Umsatz von Baumwolle zu kohleartigen Rückständen, Wasser, CO₂, Leichtöl und Teeren in Anwesenheit von Nickeloxid.^[216] Im Vergleich zur Zuckerhydrogenolyse wurden diese Reaktionen allerdings bei ziemlich hohen Temperaturen von über 400°C durchgeführt. 1928 berichteten Frohlich, Spaulding und Bacon, dass Holz unter Druck und bei Temperaturen von 280 bis 370°C Methanol freisetzte.^[217] Interessanterweise wurde eine Celluloseprobe unter 200 bar Wasserstoffdruck und in Gegenwart von Ni vollständig zu gasförmigen und flüssigen Produkten umgesetzt, unter denen sich Phenole und Kohlenwasserstoffe befanden, während sich in der Abwesenheit jeglichen Katalysators keine bezeichnende Hydrierung zu Ölen ereignete.

Im Jahr 1932 vollzog Lindblad ein Katalysatorscreening bei der „destruktiven Hydrierung von Holz“ bei vergleichbaren Temperaturen mit Cobalsulfid, Kupferhydroxid, Molybdänsäure und Zinkchlorid. In allen Fällen wurden Teere und Öl aus Biomasse mit maximalen Ausbeuten an Öl von 40% erhalten.^[218] Routala meldete 1930 Ölausbeuten von 35% aus Sägemehl bei Verwendung von Kupfer-, Eisen- und Cobalthydroxid, Nickelformiat und Ammoniumchromat als Katalysatoren.^[219]

In einer schrittweisen Herangehensweise behandelten Berl und Biebesheimer, Berl und Schmidt und später Henze

Tabelle 6: Katalysatorsysteme und Reaktionsbedingungen in der hydrolytischen Hydrierung von Cellulose.

Katalysator	Bedingungen	Rohstoffe und Produkte	Lit.
			
–	Thermische Zersetzung und Verflüssigung	Rohöl-ähnliche Flüssigkeit	[214]
metallisches Ni	Destillation unter H ₂ -Druck > 400°C	Flüssige und gasförmige Produkte	[215]
NiO		Koks, Wasser, CO ₂ , leichte Öle und Teer	[216]
Ni	280–370°C, < 200 bar	Phenole und Kohlenwasserstoffe	[217]
–	Reduktion mit HI oder P, 250°C	Flüssige und feste Kohlenwasserstoffe (geringe Menge)	[224]
Tetralin (als Katalysator und Wasserstoffquelle)	Kein H ₂ , 325–350°C, 180–280 bar	Öl, CO ₂ , CO, CH ₄ , Olefine (aus Baumwolle)	[226]
Cu-Nanopartikel (Schweizer Reagens)	250–320°C, 50–200 bar, in wässrigem Methanol	Isopropylalkohol, PG, Acetol	[228]
Ru/BaSO ₄ oder Ru/C; HCl, H ₂ SO ₄ oder H ₃ PO ₄	150–160°C, 70 bar	Sorbitol, Sorbitan	[229–232]
Ru/C, H ₂ SO ₄ oder H ₃ PO ₄	190°C, 48 bar	Xylitol, Sorbitol, Sorbitan (aus Cellulose und Hemicellulose)	[234]
Ni	250°C	Flüssige Kohlenwasserstoffe	[236, 237]
Ni(OH) ₂	> 400°C, 70 bar	Flüssige Kohlenwasserstoffe (Papierreste)	[238, 239]
Raney-Ni	350°C, 100 bar, in Wasser	Aus Holz: gasförmige Kohlenwasserstoffe aus Cellulose und Öl aus Lignin	[240]
Ru oder Cu	250°C, 33 bar, in Wasser	Treibstofföl	[241]
Raney-Ni, homogene Säuren (Fe- oder Ni-Salze, HI)	250–350°C, 51 bar, in Wasser	Wasserlösliche Produkte, CO, CO ₂	[242]
Pt und Ru auf Al ₂ O ₃ , SiO ₂ -Al ₂ O ₃ und Zeolithen	190°C, 50 bar, in Wasser	Sorbitol, Mannitol	[210, 211]
Ru/C	245°C, 60 bar, in Wasser	Sorbitol, Mannitol, Sorbitan, Xylitol, Erythritol, Glycerol, PG, EG, Methanol, Methan	[247]
W ₂ C-Ni/C	245°C, 60 bar, in Wasser	EG	[248]
Ni-W/C, Pd-W/C, Pt-W/C, Ru-W/C, Ir-W/C	245°C, 60 bar, in Wasser	EG	[249]
W ₂ C-Ni/C	245°C, 60 bar, in Wasser	EG, 1,2-PG	[250]
Ni ₂ P	225°C, 60 bar, in Wasser	Sorbitol, Mannitol	[251]
Ni/C	230°C, 20–60 bar, in Wasser	Sorbitol, Mannitol	[252]
Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Rh, Ru, Ir und Ag auf CNTs	185°C, 50 bar, in Wasser	Sorbitol, Mannitol	[253, 254]
Pt, Pd und Ru auf C, mit H ₂ SO ₄ , H ₃ PO ₄ , H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ oder H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	160°C, 50 bar, in Wasser	C ₄ - bis C ₆ -Zuckeralkohole	[255, 256]
Ru/C mit H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀ ; Ru auf Zeolithen mit Mineralsäuren	190°C, 50 bar, in Wasser	Sorbitol, Sorbitan	[257, 258]
Ru-Nanopartikel, saure ionische Flüssigkeit [HRuCl(CO)(PPh ₃) ₃], Pt/C, Ru/C	80°C, 10 bar, in BMimCl	Sorbitol, Mannitol	[259]
Ru/C; CuCl ₂ oder NiCl ₂ zur Dehydratisierung zu Isosorbit	110–150°C, 35 bar, in BMimCl	Sorbitol, Mannitol	[260]
	100°C/210–230°C, 10–200 bar, in geschmolzenem ZnCl ₂	Sorbitol, Isosorbit	[261]

und Wyatt Baumwolle mit Natriumhydroxid und gewannen Gase und teerige Flüssigkeiten, die im nächsten Schritt hydriert wurden.^[220–222] Im Rahmen ihrer vorangegangenen Forschung untersuchten Berl et al. die Umwandlung von Zuckerrohrbagasse zu Stoffen, die anschließend zu verwendbaren Mineralölprodukten hydriert werden könnten.^[223] Berl war auch der erste, der das Thema einer voraussichtlichen Ölknappeit und die Notwendigkeit alternativer Routen der Treibstoffgewinnung, z. B. durch Biomasse- und Kohleverflüssigung oder Fischer-Tropsch-Chemie, behandelte.

Einige Untersuchungen befassten sich mit anderen Reduktionsmitteln neben Wasserstoff. Dabei überprüften Will-

stätter und Kalb die Reduktion von Lignin und Cellulose mit Iodwasserstoff und rotem Phosphor.^[224] Doch trotz Temperaturen von 250°C konnten nur geringe Mengen an flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen erhalten werden. Waterman und Kortlandt befassten sich mit der Reduktion von in geschmolzenem Paraffinwachs dispergierter Cellulose mit einer Mischung aus Dampf und Kohlenmonoxid bei 423°C und 117 bar, bei der neben deutlicher Verkokung keine Anzeichen für irgendeine Reduktion gefunden werden konnten.^[225] 1935 setzen Boomer, Argue und Edwards vollständig Baumwolle und Sägemehl in Tetrahydronaphthalin zu Gasen und weiteren Produkten (325–350°C, 182–279 bar) um. Sie berichteten, dass Tetrahydronaphthalin als Wasserstoffträger

und Katalysator fungieren kann, was ein solches System als sehr aktives Hydriermittel erscheinen lies.^[226] Das Produktspektrum setzte sich aus Öl, Pech, CO₂, CO, Methan und Olefinen zusammen. Weitere Erkenntnisse über die Natur der auftretenden Reaktionen oder den Einfluss des Katalysatortyps auf die Produktverteilung wurden in diesen Arbeiten nicht besprochen. Die Entwicklungen auf diesem Forschungsgebiet wurden von Weiss 1972 zusammengefasst, wobei nicht nur die Chemie der Cellulosepyrolyse und -hydrierung abgedeckt, sondern auch Untersuchungen zur Celluloseverflüssigung unternommen wurden.^[227]

5.3.2. Anwendungsmotivierte Entwicklungen

Die meisten der obigen Bemühungen wurden durch das Interesse an der Kohleverflüssigung motiviert und zielten auf weitergehende Erkenntnisse durch Nutzung von Holz als Modellsystem ab. Dennoch tauchten einige Studien in Richtung einer großtechnischen Anwendung auf, angetrieben durch die begrenzte Verfügbarkeit an Mineralöl. Dabei wurde 1949 eine der ersten Betrachtungen dieses Reaktionstyps durch Hamit Gürkan angestellt.^[228] Er löste Cellulose in einer ammoniakalischen Lösung von Kupfersulfat (Schweizers Reagens) gefolgt von Erhitzen des Gemisches unter Wasserstoffatmosphäre bis zur gemeinsamen Fällung der Cellulose und feindispersierten Kupfernano partikeln in der Cellulose-Matrix (Abbildung 3). Das Fällungsprodukt wurde anschließend gewaschen, in wässrigem Methanol gelöst und der Hydrogenolyse bei Temperaturen über 240°C unterzogen. Bei diesen Bedingungen wurde eine vollständige Umsetzung erreicht, wobei flüssige und gasförmige Produkte, einschließlich Isopropylalkohol, PG, Hydroxyketone und Acetol mit einer CO₂-reichen Gasphase erhalten wurden. Daraus kann man folgern, dass dies das erste Beispiel für die Cellulosehydrogenolyse mithilfe fein verteilter Metallnanopartikel gewesen sein könnte.

1963 warf Sharkov einen Blick auf industriell durchführbare Verfahren, die zu dieser Zeit in der Sowjetunion ent-

wickelt wurden.^[229] Die betrachteten Prozeduren deckten sowohl die schrittweise Hydrolyse und Hydrierung, als auch gleichzeitige Ansätze zur Kombination dieser Reaktionen in einem Schritt ab. Den ersten Ansätzen nach wurden mehrere Methoden zur Hydrolyse von Polysacchariden durch Mineralsäuren vorgestellt.^[230] Die produzierten Zuckergemische wurden demzufolge mit Ionentauscherharzen und Aktivkohle behandelt, um die Säure und Verunreinigungen zu entfernen, und anschließend mit Nickelkatalysatoren hydriert.^[231] Ergebnisse von Baladin und Vassiuina zur simultanen Hydrolyse und Hydrierung wurden herausgestellt.^[232] Dabei konnte eine vollständige Umsetzung von Cellulose durch das Zusammenfügen von Mineralsäuren und Hydrierkatalysatoren erreicht werden. Im Detail wurden Phosphor-, Chlorwasserstoff- und Salzsäure zusammen mit Ru auf Bariumsulfat- oder Aktivkohleträgern verwendet. Die Hauptprodukte waren Sorbitol oder Sorbitan, abhängig von den Reaktionsbedingungen.^[229]

Es wurde sogar ein Verfahren für die vollständige Nutzung von Lignocellulose von Balandin et al. vorgestellt, bei dem im ersten Schritt Cellulose und Hemicellulose mit Phosphorsäure in Kombination mit Ru auf Aktivkohle umgesetzt wurden.^[233] Der verbliebene Katalysator und Lignin konnten abfiltriert werden, die Säure wurde mit einem Ionentauscherharz entfernt und das Verdampfen des Lösungsmittels ergab eine Kristallisation der Reaktionsprodukte mit 95% Ausbeute an Pentitolen und Hexitolen bezogen auf die Gesamtmenge an Holzpolysacchariden. Daraufhin konnte Lignin unter basischen Bedingungen mit demselben Katalysator, jedoch bei erhöhten Temperaturen (300°C statt 160°C), konvertiert und eine Ausbeute von 35% an phenolischen Verbindungen erhalten werden. Überdies konnte sogar eine Katalysatorrückgewinnung aufgrund dessen hoher Dichte bewerkstelligt werden.

Interessanterweise nahmen 2004 Robinson et al. diese Ideen wieder auf und demonstrierten die Umsetzung von Hemicellulose und Cellulose zu Polyolen und Anhydropolyolen.^[234] In dieser Studie wurden mehrere Rohmaterialien untersucht. Ein kompletter Umsatz konnte jedoch nur selten erreicht werden, und die Katalysatorrückgewinnung war herausfordernd. Allerdings muss angeführt werden, dass die bei diesen Untersuchungen benutzten Mineralsäuren zum Herauslösen der Metalle in die Reaktionslösung führten, was besonders schwierig im Fall von Schwefelsäure und nur geringfügig im Fall von Phosphorsäure war.

Reese diskutierte Cellulose als eine neuartige Energiequelle und regte dessen Überführung zu synthetischen Kraftstoffen an.^[235] In diesem Zusammenhang intensivierten Appell, Wender und Miller ihre Arbeiten am Bureau of Mines und erreichten dabei Umsatzgeschwindigkeiten von 90% und bis zu 27% Ausbeute an in Benzol löslichen Produkten in einer einstufigen Reaktion von Cellulose.^[236] Der Prozess wurde durch den Einsatz von Kommunalabfällen, Zeitungen und Klärschlamm erweitert, die durch einen Nickelkatalysator bei 250°C umgesetzt werden konnten, wobei Reaktionen bei Kohlenmonoxidatmosphäre

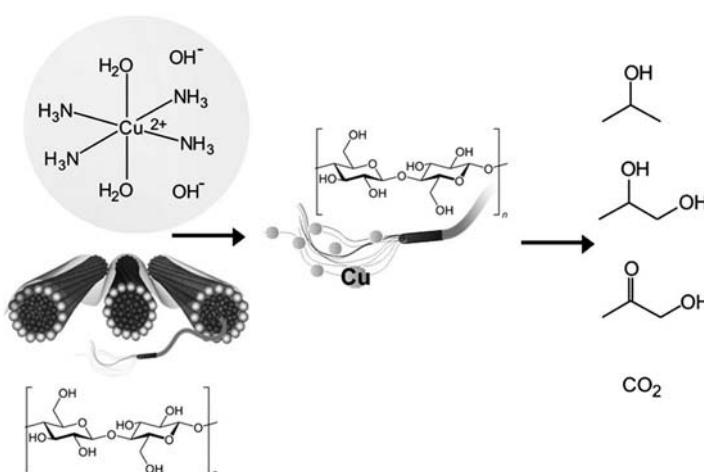


Abbildung 3. Auflösen von Cellulose in Schweizers Reagens, anschließende Fällung von Cellulose und fein verteilten Kupfernano partikeln und schließlich Umwandlung von Cellulose zu Alkoholen und Ketonen.

leicht höhere Umsätze und Ausbeuten an Ölen ergab.^[237]

Kaufmann führte die Untersuchungen zur Hydrierung von Zeitungsbrei dispergiert in Mineralöl als Modellsystem für feste Kommunalabfälle weiter und entwickelte einen kontinuierlichen Prozess bis hin zum Technikumsmaßstab.^[238] Dabei wurden Zeitungen mithilfe von Nickelhydroxid mit bis zu einer Ausbeute von 45 Gew.-% an flüssigen kohlenwasserstoffbasierten Treibstoffen bei 85 % Umsatz hydriert. Diese Ergebnisse illustrierten das Potenzial dieser Technologie, einen signifikanten Teil des Treibstoffbedarfs der USA zu dieser Zeit zu decken. Gupta et al. untersuchten das gleichen System, empfahlen jedoch Cellulose oder gemahlene Zeitungen bei 400°C und 70 bar Wasserstoffdruck zu hydrieren.^[239] Bei diesen Reaktionsbedingungen, die nah an den typischen Bedingungen der Wassergasreaktion liegen, konnten ungefähr 50 % des Wasserstoffbedarfs durch In-situ-Erzeugung von H₂ gedeckt werden. Hinsichtlich des Reaktionspfades schlugen sie vor, dass die Reaktion ausgehend von Cellulose über Pyrobitumen zu Öl und schließlich Gas verläuft und eine maximale Flüssigkeitsausbeute von 45 Gew.-% erreicht.

Etwas dementgegen führten Boocock et al. eine Untersuchung zur direkten wässrigen Hydrierung von Pappelholz bei etwa 250°C und 100 bar aus. Sie beobachteten einen vollständigen Umsatz zu Ölen und Gasen in Gegenwart von Raney-Nickel und vermuteten, dass das abgeleitete Öl überwiegend aus Lignin stammt, während Cellulose zu mit Methan angereicherten Gasen umgewandelt wird.^[240] 1983 meldeten Bond et al. ein Patent zur Produktion von Schweröl aus Cellulosematerialien durch Einsatz von Platingruppometallen, vorzüglich Ru- oder Cu-Katalysatoren.^[241] Um einen vollständigen Umsatz zu erreichen, autoklavierten sie eine wässrige Suspension von Cellulose mit Natriumruthenat und Natriumhydrogencarbonat bei 33 bar Wasserstoffdruck und 250°C für 2 h. Sie überlegten, dass Cellulose zuerst hydrolysiert, dann zu einer Ketosäure carbonyliert wird, die dann zu einem Aldehyd und Kohlendioxid decarboxyliert. Der Aldehyd polymerisiert und wird anschließend hydriert, was abschließend zum Schweröl führt.

Interessanterweise erwies sich, dass die Zugabe von Kohlenmonoxid einen förderlichen Effekt auf die Ölbildung hatte. Weitere Einblicke hinsichtlich dieses Punktes fehlen jedoch.

In einem leicht abweichenden Ansatz führten Vasilakos et al. die wässrige Hydrierung von Cellulose in Gegenwart verschiedener homogener saurer Katalysatoren durch. Hierbei stieg der Umsatz des Feststoffs in der Reihe FeSO₄ < NiCl₂ < FeCl₃ < H₁, während der Gesamtumsatz an Kohlenstoff in der Reihe NiCl₂ < Molybdate < SnCl₂ < FeCl₃ stieg. In Gegenwart von Raney-Nickel als heterogener Co-Katalysator konnten bis zu 93 % Umsatz zu wasserlöslichen Verbindungen und CO/CO₂-reichen Gasen erreicht werden, mit FeCl₃ als aktivstem und Mo als wasserstoffselektivstem Katalysator.^[242]

Abgesehen von diesen Aktivitäten wurde die Aufwertung von Cellulose für eine großtechnische Anwendung in den letzten Jahrzehnten selten in Betracht gezogen. Im Bezug auf die gegenwärtige Energie- und Klimadiskussion wurde indes die Hydrogenolyse als Reaktionstyp zur Celluloseumsetzung

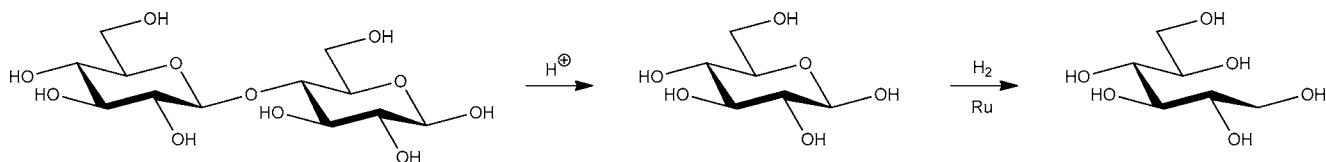
wiederentdeckt, nicht zuletzt wegen der Tatsache, dass Sorbitol und Xylitol in der Liste des DoE der zwölf potenziellen biomassebasierten Plattformchemikalien stehen.^[9] Die zuvor beschriebenen Untersuchungen konzentrierten sich interessanterweise auf Ni- und Cu-basierte Katalysatoren, während aktuellste Versuche vor allem Edelmetallkatalysatoren bei Temperaturen von 190 bis 250°C betreffen.^[243] Van de Vyver et al. fassten aktuelle Entwicklungen auf diesem Feld zusammen.^[244]

5.3.3. Anwendung von Edelmetallkatalysatoren in wässriger Phase

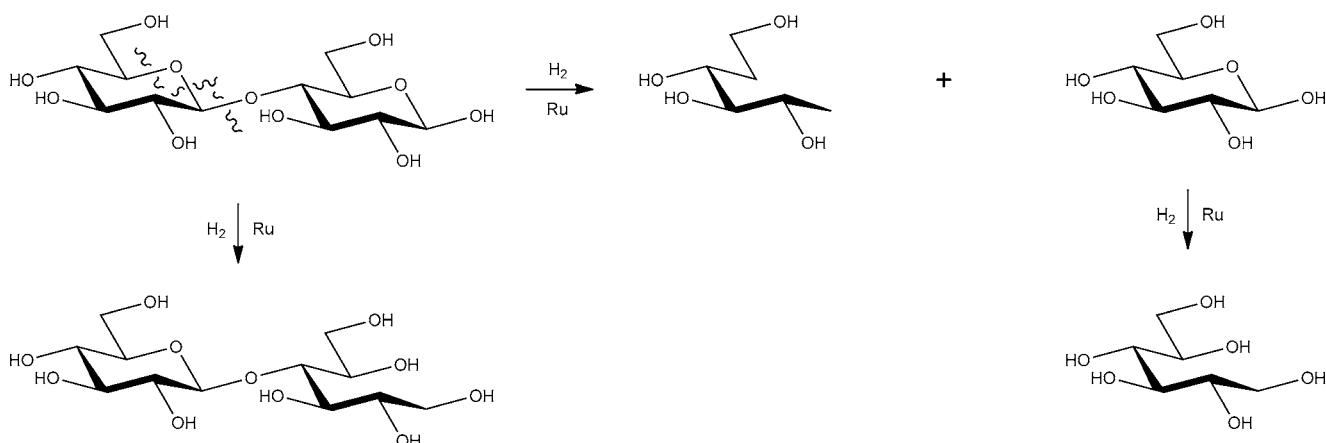
Eine erste mechanistische Untersuchung der Hydrierung von Cellobiose zur Bildung von Sorbitol wurde von Yan et al. präsentiert, die über die einstufige Umsetzung von Cellobiose zu C₆-Alkoholen an PVP-stabilisierten Pd-, Pt-, Rh- und Ru-Nanoclustern in wässrigem Medium berichteten.^[245] Pd, Rh und Pt ermöglichen 100 % Umsatz der Cellobiose, aber das Hauptprodukt war stets Glucose. Da die Reaktion bei pH 2 durchgeführt wurde, kann man annehmen, dass dies höchstwahrscheinlich per saurer Hydrolyse geschah, während der Katalysator nur eine geringe Aktivität bezüglich der Hydrierung von Glucose zu Sorbitol aufwies. Demgegenüber konnte ein Umsatz von etwa 88 % mit Rutheniumnanopartikeln bei neutralem pH-Wert mit β -D-Glucopyranosyl-D-sorbitol als Hauptprodukt, Sorbitol, kleineren Mengen Glucose und anderen Polyolen (unter anderem Dideoxyhexitolen) erreicht werden. Interessanterweise zeigte sich, dass bei pH 2 der Umsatz 100 % erreichte und die Produktverteilung sich komplett zu Sorbitol hin verschob, während ein pH-Wert von 10 zu einem Umsatz von lediglich 75.6 % und 3- α -D-Glucopyranosyl-D-sorbitol als Hauptprodukt sowie Sorbitol, Glucose und Dideoxyhexitolen führte. Aufgrund der Ergebnisse diskutierten die Autoren zwei denkbare Reaktionsmechanismen. Die Autoren gingen bei sauren Reaktionsbedingungen von einer anfänglichen Hydrolyse von Cellobiose zu Glucose aus, die im Anschluss zu Sorbitol hydriert wird (Schema 12a). Demgegenüber kann bei neutralen oder basischen Bedingungen Cellobiose direkt zu 3- α -D-Glucopyranosyl-D-sorbitol hydriert oder sogar die Hydrogenolyse einer C-O-Bindung von Cellobiose in Position 1, wie in Schema 12b gezeigt, auftreten.

Hinsichtlich trägerfixierter Edelmetallkatalysatoren und Cellulose als Ausgangsmaterial demonstrierten Fukuoka und Dhepe dessen direkte Hydrogenolyse zu Zuckeralkoholen mithilfe von Pt auf mehreren Trägermaterialien, z. B. γ -Al₂O₃, SiO₂-Al₂O₃ und HUSY.^[210] Die Ergebnisse wurden außerdem in einem kürzlich gestellten Patentantrag behandelt.^[211] Neben den beschriebenen Systemen wurde Ru auf HUSY getestet und erreichte rund 30 % Ausbeute an Zuckeralkoholen nach 24 h bei 190°C. Obwohl keine weiteren Informationen bezüglich Celluloseumsatz gegeben wurden, deuten unsere bisherigen Erfahrungen auf vernünftige Kohlenstoffausbeuten bei Reaktionsbedingungen dieser Art hin.^[210, 211] Etwas rätselhaft ist, dass mit den reinen Trägern eine Ausbeute an Glucose von nur 3 % erhalten wurde. Über andere Produkte aus weiteren Dehydrierungsreaktionen wurde nicht berichtet, und auch Informationen über den Gesamtumsatz

a)



b)



Schema 12. Postulierter Mechanismus der Cellobiosehydrierung bei a) sauren und b) neutralen oder basischen Bedingungen nach Yan et al.^[245]

an Cellulose fehlen, die Rückschlüsse auf die Korrelation zwischen Acidität des Materials, Aktivität bei der Hydrolyse und Selektivität zu bestimmten Produkten erlauben würden. Selbiges gilt auch für den Rückschluss der Autoren über einen begünstigenden Effekt des Metalls auf die Cellulosehydrolyse, dem ohne Informationen über den Umsatz der Cellulose mit und ohne vorhandenes Metall schwer zu folgen ist. Im Bezug auf den Mechanismus wurde ein Spillover des Wasserstoffs vom Metall auf das Trägermaterial angenommen. Dabei würden saure Zentren zur Hydrolyse in situ aus H_2 erzeugt werden, zusätzlich zu den intrinsischen sauren Zentren an der Oberfläche des Trägers.^[246] In ihrer mechanistischen Annahme wird ein Übergang des Wasserstoffs auf die Oberfläche des Trägers, heterolytische Dissoziation auf der Metalloberfläche, Wanderung zu den Lewis-sauren Zentren und Abgabe eines Elektrons zur Bildung eines protonischen sauren Zentrums erwartet, welches als aktives Zentrum für die säurekatalysierte Hydrolyse von Cellulose agieren könnte. Jollet et al. gingen in ihrem Bericht über Celluloseumsetzung mithilfe von $Pt/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ einen Schritt weiter, indem sie einen analogen Mechanismus der heterolytischen Wasserstoffspaltung postulierten, bei dem ein Wasserstoffatom als Proton oder Hydrid, abhängig vom zu reagierenden Substrat, weiterreagieren kann.^[212] Diese Mechanismen sind am Anfang dieses Abschnitts genauer diskutiert.

Aufbauend auf ihren vorherigen Untersuchungen zur Hydrogenolyse von Cellobiose realisierten Luo et al. die Cellulosehydrogenolyse bei 245°C innerhalb von 5 bzw. 30 min.^[247] Dabei fanden Ruthenium auf Kohleträger als Katalysator und Wasser als Lösungsmittel Verwendung. Offensichtlich erlaubt die hohe Temperatur die schnelle Hy-

drolyse der Cellulose gefolgt von Hydrierung zur Bildung von Sorbitol und Mannitol. Zusätzlich kommt es zu weiteren Hydrogenolysereaktionen mit C_1 - bis C_5 -Produkten einschließlich Sorbitan, Xylitol, Erythritol, Glycerol, PG, EG, Methanol und Methan. Interessanterweise erwies sich Wasser als essentiell für die Reaktion. Während Dioxan oder Ethanol als Lösungsmittel keinen Cellulosumsatz ergaben, ermöglichte ein Gemisch aus Wasser und Ethanol einen Umsatz von maximal 10%. Die Autoren diskutieren, dass in situ gebildete saure Zentren in Wasser, aus einer Verschiebung des Auto-protolysegleichgewichts des Wassers, essentiell für diese Verhaltensweise sein könnten und daher eine hohe Dielektrizitätskonstante benötigt wird. Interessanterweise konnte in Wasser eine Zuckeralkohol-Ausbeute von 40% erreicht werden. Allerdings wurde zugleich Volumensatz der Cellulose erreicht, was heißt, dass eher niedrige Kohlenstoffausbeuten zu den gewünschten Produkten erlangt wurden.

Des Weiteren wurde der Einfluss der Vorbehandlung von sowohl Cellulose als auch Kohlenstoffnanoröhren (CNTs) untersucht. Dabei wurde der Kristallinitätsgrad des Cellulosesubstrats von 85% bis 33% mittels Phosphorsäurevorbehandlung variiert und die Oberflächeneigenschaften des CNT-Trägers per Oxidation mit Salpetersäure unter verschiedenen Bedingungen modifiziert, was zu verschiedenen Arten und Konzentrationen an sauren Oberflächengruppen führte. Es wurde beobachtet, dass Ru auf stark modifizierten CNTs den effektivsten Katalysator ergibt. Dabei wird Sorbitol mit bis zu 40% Ausbeute an Hexitolen für mikrokristalline Cellulose (85% Kristallinitätsgrad) und sogar bis zu 73% für vorbehandelte Cellulose gebildet. Um dem Einfluss des Trägers nachzugehen, wurden Vergleichsexperimente mit Ru

auf SiO_2 , Ceroxid, MgO , Al_2O_3 und CNTs (185°C , 50 bar, 3 h) durchgeführt, die die Annahme stützen, dass sauren Oberflächengruppen vorteilhaft für die Hydrolysereaktion sind.

Hinsichtlich der hydrolytischen Hydrierung von Cellulose mit einer Kombination aus molekularen Säuren und Hydrierkatalysatoren präsentierte die Gruppen von Palkovits und Sels kürzlich weitere Ergebnisse. Darin untersuchten Palkovits et al. Pt, Pd und Ru auf Aktivkohleträger mit Mineralsäuren, wie Phosphorsäure und Schwefelsäure, bei niedrigen Temperaturen von nur 160°C .^[248] Ru/C und Schwefelsäure zusammen konnten nahezu vollständigen Umsatz von Cellulose und Ausbeuten an C_4 - bis C_6 -Zuckeralkoholen von bis zu 60 % erreichen. Interessanterweise ermöglichen Heteropolysäuren, wie $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ und $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, zusammen mit Ru/C sogar bessere Ergebnisse mit über 80 % Ausbeute an C_4 - bis C_6 -Zuckeralkoholen innerhalb 7 h.^[249] Darüber hinaus konnte dieses System direkt bei der Umsetzung von Fichtenholz eingesetzt werden. Es wurde vollständiger Umsatz der in Holz enthaltenen Cellulose und Hemicellulose bei Ausbeuten von bis zu 67 % an Polyolen erreicht. In diesem Rahmen zeigten Geboers et al. die effiziente Umsetzung von konzentriertem Celluloseausgangsmaterial mit $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ und Ru/C. Durch Optimierung der Reaktionsbedingungen und des Verhältnisses von Säure zu Metalkatalysator konnte 100 % Selektivität zu Hexitolen (85 % Sorbitol, 15 % Sorbitan) bei vollständigem Umsatz der durch Kugelmahlen vorbehandelten Cellulose (190°C , 1 h) erreicht werden.^[250] Interessanterweise zeigte sich, dass durch Ionenaustausch der Heteropolysäure mit Caesium nicht nur höhere Aktivitäten, sondern auch ein leichteres Recycling der Heteropolysäuren erreicht wurde. Weitere Untersuchungen ergaben, dass sogar nur Spuren von Mineralsäuren ($\delta = 35\text{--}177 \text{ ppm}$) in Verbindung mit Ru-beladenen Zeolithen wie USY und MOR eine effiziente Umsetzung der kugelmahlenen Cellulose zu Hexitolen mit bis zu 90 % Ausbeute ermöglichen.^[251]

5.3.4. Anwendung von Nickelkatalysatoren in wässrigen Medien

Vor kurzem präsentierte Zhang et al. einen interessanten Ansatz mit Ni-dotiertem Wolframcarbid auf Aktivkohle. Solche edelmetallfreien Katalysatoren könnten kostengünstige Alternativen zu Pt- und Ru-Systemen sein und ermöglichen bei ähnlichen Reaktionsbedingungen eine vollständige Celluloseumsetzung innerhalb 30 min.^[252] Interessanterweise war Ethylenglycol das Hauptprodukt in Ausbeuten von bis zu 61 %. Die Zugabe von Ni stabilisierte das W_2C , das als katalytisch aktivste Komponente erachtet wurde. Später zeigte sich, dass Wolframcarbid nicht wesentlich für die Reaktion ist. Stattdessen ergaben dimetallische Katalysatoren aus Wolfram zusammen mit Metallen der Gruppen 8, 9 und 10, also z.B. Ni-W, Pd-W, Pt-W, Ru-W und Ir-W auf Aktivkohleträger, ebenfalls vielversprechende Ausbeuten und Selektivität zu EG. Wolfram in Kombination mit Ni ermöglichte sogar bis zu 75.4 % Ausbeute an EG bei Vollumsatz von Cellulose.^[253] Vor kurzem berichteten Pang et al. über die Verwendung solcher Ni-dotierter Wolframcarbidkatalysatoren bei der katalytischen Hydrierung Maisstängeln zu EG und 1,2-PG.^[254] Bei weiteren Untersuchungen wurden Ni_2P -

Katalysatoren genutzt, die selektive Umwandlungen von Cellulose zu Sorbitol mit Ausbeuten bis zu 48.8 % ermöglichen. Die katalytische Aktivität wurde dem kooperativen Effekt zwischen den auf dem Träger vorhandenen sauren und metallischen Zentren zugesprochen.^[255] Die Katalysatorstabilität beim Recycling wurde bisher allerdings noch nicht untersucht.

Interessanterweise stellten Vyver et al. eine Studie vor, bei der Kohlenstoffnanofasern anstelle poröser Feststoffe genutzt wurden, um Ni an den Spitzen der Kohlenstofffibre zu immobilisieren und somit den Kontakt zwischen Cellulose und dem Katalysator zu erleichtern.^[256] Dabei konnten 92 % Umsatz und eine Ausbeute von 50 % an Sorbitol (56.5 % Hexitole) erreicht werden. Die hohe Ausbeute an Hexitolen wurde einer durch die Synthese induzierten Umgestaltung des Kristallstruktur der trägerfixierten Ni-Partikel zugesprochen, wobei ungewollte C-C- und C-O-Bindungsspaltungen unterdrückt werden. Entsprechend untersuchten Deng et al. diverse Metalle wie Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Rh, Ru, Ir und Ag auf CNT-Trägern.^[257,258]

5.3.5. Neuste Entwicklungen unter Einsatz ionischer Flüssigkeiten

Gleichwohl und trotz vielversprechender Ergebnisse kämpfen Reaktionen in wässrigen Medien sicherlich mit dem begrenzten Kontakt der unlöslichen Cellulose mit dem festen Katalysator. Aus dieser Konsequenz wäre ein passendes Lösungsmittel wünschenswert, das Cellulose während der Reaktion zu lösen vermag. Neben dem bekannten Schweizers Reagens, das bei Hydrogenolysebedingungen nicht stabil ist, erfuhren ionische Flüssigkeiten in den letzten Jahren wachsende Beachtung. Die Ursache liegt in der Fähigkeit einiger ionischer Flüssigkeiten, Cellulose und sogar Holz auf molekularer Ebene zu lösen. Hierzu berichteten Zhu et al. über die Umsetzung von Cellulose zu Hexitolen katalysiert durch Rutheniumnanopartikel stabilisiert in ionischer Flüssigkeit und einem reversiblen Bindemittel.^[259] Sie präparierten eine mit Borsäure funktionalisierte ionische Flüssigkeit, die als saurer Katalysator zur Cellulosehydrolyse in der ionischen Flüssigkeit 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid (BmimCl) dienen kann, während Rutheniumnanopartikel die weitere Hydrierung zu Sorbitol und Mannitol ermöglichen. Durch Lösen der Cellulose auf molekularer Ebene waren Temperaturen um 80°C hinreichend, um eine annähernd vollständige Umsetzung zu Glucose nach 5 h zu erreichen. Bei der kombinierten Hydrolyse und Hydrierung kann nicht nur reiner Wasserstoff, sondern auch Natriumformiat oder Ameisensäure als Wasserstoffdonoren dienen, wobei so Ausbeuten an Sorbitol und Mannitol von weit über 85 % möglich sind. Daraus kann geschlossen werden, dass die Rutheniumnanopartikel nicht nur bei der Hydrierung von Glucose, sondern auch bei der Wasserstofffreisetzung aus den Wasserstoffträgern aktiv sind.

Ignatynev et al. berichteten über die reduktive Spaltung von Cellulose gelöst in BmimCl.^[260] Sie untersuchten die Aktivität von $[\text{HRuCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ als molekularer Katalysator in Verbindung mit Basen, jedoch ermöglichte nur die Kombination mit Pt/C oder Ru/C einen vollen Celluloseumsatz. Interessanterweise erwies sich Glucose vielmehr als

Sorbitol als Hauptprodukt mit maximal 76 % Ausbeute. Daneben wurden Dimere, C₆-Zucker, Sorbitol, Mannitol, Lävoglucosan und kleine Mengen kürzerer Zucker und Alkohole zusammen mit Hydroxymethylfurfural nachgewiesen. Die Produktverteilung, speziell im Hinblick auf die Hydrierprodukte, hing hauptsächlich vom Verhältnis des molekularen zum festen Katalysator ab. Dabei ermöglichte die Kombination mit Ru/C eine Ausbeute von bis zu 74 % an Sorbitol. Dennoch verlief die Hydrierung bei diesen Reaktionsbedingungen eher langsam im Vergleich zur Hydrolyse.

Ein wichtiger Aspekt dieses sicherlich vielversprechenden Ansatzes ist die Abtrennung der sehr polaren Produkte aus der ionischen Flüssigkeit. Diese Herausforderung wurde kürzlich von der Gruppe um Moulijn adressiert und ist auch das Thema eines neuen Patentes derselben Gruppe.^[261] Sie lösten Cellulose in ZnCl₂, das zugleich die Hydrolyse zu Glucose katalysieren kann. Die Zugabe kleiner Mengen HCl ermöglichte vollen Umsatz zu Glucose, wobei keine nennenswerten Mengen an Nebenprodukten gebildet wurden. Interessanterweise scheinen sogar säurefreie Reaktionen bei Temperaturen um 100°C statt 85°C praktikabel. Dabei kann HCl über die Gasphase entfernt und Glucose mittels Ru/C mit fast 100 % Ausbeute zu Sorbitol hydriert werden. Interessanterweise konnte kein Mannitol aus der Isomerisierung von Glucose zu Fructose beobachtet werden. Folglich wurden Katalysatoren wie CuCl₂ oder NiCl₂ zugegeben, um die anschließende Dehydrierung zu Isosorbitol über die Bildung von 1,4-, 3,6- und 2,5-Anhydrosorbitolen, bekannt als Sorbitane, zu katalysieren. Tatsächlich unterlaufen die 2,5-Anhydronintermediate keine weitere Dehydrierung, weshalb ihr Vorhandensein die Selektivität zu Isosorbitol senken würde. Überraschenderweise war im beschriebenen System eine vollständige Dehydrierung zu Isosorbitol sogar ohne Co-katalysatoren, jedoch bei erhöhten Temperaturen von 210–230°C möglich. Eine Erklärung für die selektive Dehydrierung zu Isosorbitol basiert auf der Wechselwirkung der Hydroxygruppen mit ZnCl₂-Salzhydridspezies, wie bereits für die Sorbitoldehydrierung in Pyridiniumchlorid berichtet wurde.^[262]

5.3.6. Aktuelle Trends und zukünftige Herausforderungen

Insgesamt wurde eine Vielzahl an Metallen als Katalysatoren verwendet, obwohl sich die heutige Forschung auf trägerfixierte Edelmetalle und nickelbasierte Systeme konzentriert. Dennoch zeugen frühere Untersuchungen auch von anderen Metallen wie Kupfer als mögliche Katalysatoren in dieser Reaktion. Im Bezug auf potenzielle Reaktionssysteme und -bedingungen wurden wässrige Systeme bei eher hohen Reaktionstemperaturen über 190°C beschrieben, die trägerfixierte Metallcluster verwendeten, während Reaktionen bei 190°C oder sogar darunter saure Träger oder die Zugabe einer Molekularsäure benötigen, um die Cellulosehydrolyse zu ermöglichen. Für den Fall der trägerfixierten Edelmetallkatalysatoren hatte besonders die Abstimmung zwischen Säurefunktionalität und Metall einen starken Einfluss auf Produktverteilung und Selektivität. Wenig verstanden, aber vielversprechend zeigen Ni-dotierte trägerfixierte Wolframkatalysatoren hohe Selektivitäten zur Bildung von Ethylen-

oder Propylenglycol, obwohl die Katalysatorstabilität noch optimiert werden muss. Mithin wären Untersuchungen der beteiligten Reaktionsmechanismen und der Ursprung dieser Selektivitäten nötig. Hinsichtlich ionischer Flüssigkeiten und Salzschmelzen konnten höchst aussichtsvolle Systeme zur effizienten Umsetzung von Cellulose gezeigt werden. Allerdings ist die Abtrennung von Zuckeralkoholen aus solchen Lösungsmitteln genauso wie das Katalysatorrecycling hier eine Herausforderung. Daher werden weitere Entwicklungen in diesem Bereich und das Potenzial eines technischen Einsatzes dieser Systeme wesentlich von Katalysatorenentwicklung und effizienter Produktgewinnung und -abtrennung abhängen.

6. Ausblick

Ausgangsmaterialien: Viele Katalysatoren und Reaktionssysteme kamen bei der Aufwertung von Zuckern, Zuckeralkoholen und Polysacchariden zum Einsatz. Dabei waren Monosaccharide wie Glucose und Fructose, genauso wie ihr Hydrierprodukt Sorbitol die vorrangige Rohstoffbasis. Daneben widmen sich zahlreiche aktuelle Studien Glycerol, im Wesentlichen verursacht durch dessen steigendes Angebot aus der Biodieselproduktion. Obwohl frühe Versuche auf die direkte Umwandlung von Polysacchariden, einschließlich Stärke, Inulin, Hemicellulose und Cellulose zielten, existieren nur wenige systematische Studien. Im Hinblick auf die fortschreitende Verschiebung der Rohstoffbasis zur breiten Nutzung erneuerbarer Ressourcen in der chemischen Industrie sind weitere Untersuchungen zwingend erforderlich. Verbindungen wie Xylose, Arabinose oder Erythritol werden verfügbarer werden und könnten das mögliche Produktspektrum erweitern. Außerdem sind weitere Untersuchungen der Eintopf-Umwandlungen von Cellulose oder sogar Lignocellulose unerlässlich, um Einblicke in den Reaktionsmechanismus und den Einfluss von Katalysator und Reaktionsbedingungen zu erhalten. Dabei wird eine großtechnische Anwendung der diskutierten Umwandlungen stark von hochselektiven und robusten Katalysatoren abhängen, die eine Synthese der gewünschten Produkte in guten Ausbeuten ermöglichen und möglichen Verunreinigungen aus dem natürlichen Rohmaterial standhalten. Ferner müssen effiziente Trenntechniken etabliert werden, um die polaren Produkte aus wässrigen oder anderen polaren Reaktionsmedien abzutrennen.

Produkte: Während Glycerol in der Vergangenheit ein Produkt von großem Interesse war, verschiebt sich die Aufmerksamkeit heutzutage weiter hin zu Propylen- und Ethylenenglycol. Diese sind heute bereits wertvolle Rohstoffe der chemischen Industrie, aber neue Umwandlungen, z. B. hin zu Ethylen und Propylen zur Produktion von Biopolymeren, könnten zusätzlich das Interesse für diese Verbindungen steigern. Zudem sind C₄ bis C₆-Zucker wie Sorbitol, Xylitol, und Erythritol verheißungsvolle Zwischenprodukte, die weiter dehydriert Tetrahydrofuran- und -derivate liefern und z. B. zur Herstellung von Biotreibstoffen, oberflächenaktiven Stoffen oder Biopolymeren eingesetzt werden können. Zusätzlich können ausgehend von Sorbitol oder Xylitol C₅- bis

C_6 -Alkane hergestellt werden. Insgesamt wird die Synthese von Zielprodukten in hohen Selektivitäten zwingend nötig sein, um ökonomische Umsetzungen über diesen Reaktionsweg zu realisieren. Dabei werden die kontrollierte Hydrodeoxygenierung und die kombinierte Hydrierung/Hydrogenolyse und Hydrierung an Bedeutung gewinnen, da sie den Zugang zu Verbindungen niedrigeren Sauerstoffgehalts ermöglichen.

Katalysatoren: Viele Katalysatorsysteme wurden für die Hydrogenolyse und Hydrierung von Zuckern und Zuckeralkoholen untersucht, mit dem Hauptschwerpunkt auf rutheniumbasierten Systemen, während andere Edelmetalle nur wenig Beachtung fanden. Im Bezug auf andere Metalle fanden hauptsächlich Nickel- und Kupfer-Katalysatoren Anwendung. Hinsichtlich Glycerol zeigten kupferbasierte dimetallische Katalysatoren hohe Selektivität und Produktivität. Überraschenderweise zogen nur wenige Untersuchungen die Entwicklung von dimetallischen Katalysatoren auf Basis von Kupfer zur Umwandlung von anderen Rohstoffen wie Sorbitol, Stärke oder sogar Cellulose in Betracht. In diesem Rahmen können dimetallische Systeme basiert auf unedlen Metallen überlegene Eigenschaften zur Umwandlung anderer Rohstoffe aufweisen. Erste Beispiele bezüglich Ni-dotiertem Wolfram und trägerfixiertem CuO wurden bereits bei der Umwandlung von Cellulose demonstriert. Weitere experimentelle und theoretische Studien sind allerdings notwendig, um den Einfluss der Dotierstoffe aufzuklären und die Basis für eine verständnisbasierte Katalysatorenentwicklung zu legen.

7. Schlussfolgerungen

Hydrierung und Hydrogenolyse erneuerbarer Rohstoffe können eine vielversprechende Übergangstechnologie sein, um als Übergang zwischen den Wertschöpfungsketten in der traditionellen Raffinerie und erneuerbaren Rohstoffen zu dienen. Die Reaktion hat bereits ihr Potenzial in der Umwandlung von Glycerol zu Ethylen- oder Propylenglycol bewiesen und ist zudem ein vielversprechendes Werkzeug in der Umsetzung von biomassabasierten Polyolen wie Zuckern oder Zuckeralkoholen. Darüber hinaus wurde sogar die direkte Umsetzung von Biopolymeren, einschließlich Stärke, Cellulose, Hemicellulose und sogar Lignin hin zu wertvollen Plattformchemikalien demonstriert. So werden diverse Verbindungen, die heute in den auf fossilen Brennstoffen basierten Wertschöpfungsketten integriert sind, auf Basis nachwachsender Rohstoffe zugänglich. Infolgedessen birgt die Hydrogenolyse das Potenzial, einen Brückenschlag zwischen heute verfügbaren Technologien und zukünftige Bio-raffineriekonzepten zu ermöglichen.

Wir danken der Robert-Bosch-Stiftung für finanzielle Unterstützung im Rahmen der Robert-Bosch-Juniorprofessur „Nachhaltige Nutzung natürlicher Ressourcen“. Diese Arbeit ist im Rahmen des Exzellenzclusters „Maßgeschneiderte Kraftstoffe aus Biomasse“ entstanden, der durch die Exzellenzinitiative des Bundes und der Länder zur Förderung von Wissenschaft und Forschung an deutschen Hochschulen ge-

fördert wird. A.M.R. dankt dem National Centre of Science (NCN) in Krakau (Polen) für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit (Fördermittel NN 209758340).

Eingegangen am 21. Juli 2011,
veränderte Fassung am 1. Dezember 2011

- [1] Statistical Review of World Energy, BP, **2008**.
- [2] O. Inderwildi, D. King, *Energy Environ. Sci.* **2009**, 2, 343.
- [3] J. J. Bozell, G. R. Petersen, *Green Chem.* **2010**, 12, 539.
- [4] a) G. W. Huber, S. Iborra, A. Corma, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 4044; b) A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 2411.
- [5] M. Rose, R. Palkovits, *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, 32, 1299.
- [6] J. Zakzeski, P. C. A. Bruijninx, A. L. Jongerius, B. M. Weckhuysen, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 3552.
- [7] J. J. Bozell, J. E. Holladay, D. Johnson, J. F. White in *Top Value Added Chemicals from Biomass. Results of Screening for Potential Candidates from Biorefinery Lignin*, Vol. 2, Pacific Northwest National Laboratory, Richland, **2007**.
- [8] N. Li, G. W. Huber, *J. Catal.* **2010**, 270, 48.
- [9] T. Werpy, G. Petersen in *Top Value Added Chemicals from Biomass. Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas*, Vol. 1, US Department of Energy, **2004**.
- [10] a) J. W. Shabaker, G. W. Huber, J. A. Dumesic, *J. Catal.* **2004**, 222, 180; b) G. W. Huber, J. W. Shabaker, J. A. Dumesic, *Science* **2003**, 300, 2075.
- [11] A. Behr, J. Eilting, K. Irawadi, J. Leschinski, F. Lindner, *Green Chem.* **2008**, 10, 13.
- [12] C. Ellis, *Hydrogenation of Organic Substances*, 3. Aufl., Van Nostrand, New York, **1930**, S. 564.
- [13] P. Sabatier, M. Murat, *Ann. Chim.* **1915**, 9, 258.
- [14] Padoa, Ponti, *Atti. R. Accad. Lincei* **1906**, 15, 5, 610; *Gazz. Chim. Ital.* **1907**, 37, 105; nach Kaufmann: W. E. Kaufmann, R. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* **1923**, 45, 3029.
- [15] R. Connor, H. Adkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, 54, 4678.
- [16] a) K. Zeng, D. K. Zhang, *Prog. Energy Combust. Sci.* **2010**, 36, 307; b) A. Hauch, S. D. Ebbesen, S. H. Jensen, M. Mogensen, *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 2331; c) J. D. Holladay, J. Hu, D. L. King, Y. Wang, *Catal. Today* **2009**, 139, 244.
- [17] a) E. Amouyal, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1995**, 38, 249; b) F. E. Osterloh, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 35; c) A. Currao, *Chimia* **2007**, 61, 815; d) J. Barber, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 185; e) R. M. Navarro, M. C. Sanchez-Sanchez, M. C. Alvarez-Galvan, F. del Valle, J. L. G. Fierro, *Energy Env. Sci.* **2009**, 2, 35; f) M. Ni, M. K. H. Leung, D. Y. C. Leung, K. Sumathy, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2007**, 11, 401; g) A. Kudo, Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 253; h) A. Kudo, Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 253.
- [18] a) A. Melis, *Int. J. Hydrogen Energy* **2002**, 27, 1217; b) L. Hyung-Sool, W. F. J. Vermaas, B. E. Rittmann, *Trends Biotechnol.* **2010**, 28, 262; c) I. K. Kapdan, F. Kargi, *Enzyme Microb. Technol.* **2006**, 38, 569; d) D. B. Levin, L. Pitt, M. Love, *Int. J. Hydrogen Energy* **2004**, 29, 173; e) A. Melis, T. Happe, *Plant Physiol.* **2001**, 127, 740.
- [19] a) A. Kumar, D. D. Jones, M. A. Hanna, *Energies* **2009**, 2, 556; b) P. D. Vaidya, A. E. Rodrigues, *Chem. Eng. Technol.* **2009**, 32, 1463; c) Y. Kalinici, A. Hepbasli, I. Dincer, *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, 34, 799; d) D. Sutton, B. Kelleher, J. R. H. Ross, *Fuel Process. Technol.* **2001**, 73, 155; D. Sutton, B. Kelleher, J. R. H. Ross, *Fuel Process. Technol.* **2001**, 73, 39; e) H. Balat, E. Kirtay, *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, 35, 7416.
- [20] a) Y. Guo, S. Z. Guo, D. H. Xu, Y. M. Gong, H. H. Ma, X. Y. Tang, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2010**, 14, 334;

- b) D. C. Elliott, *Biofuels Bioprod. Biorefin.* **2008**, *3*, 254; c) R. C. Saxena, D. Seal, S. Kumar, H. B. Goyal, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2008**, *12*, 1909; d) J. P. Lange, *Biofuels Bioprod. Biorefin.* **2007**, *1*, 39.
- [21] a) Lit. [4b]; b) B. Kamm, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5146; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5056; c) M. Pagliaro, R. Ciri-menna, H. Kimura, M. Rossi, C. Della Pina, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4516; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4434.
- [22] C.-H. Zhou, J. N. Beltramini, Y.-X. Fan, G. Q. Lu, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 527.
- [23] Y. Zheng, X. Chen, Y. Shen, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 5253.
- [24] a) R. Connor, K. Folkers, H. Adkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 1138; b) Lit. [15].
- [25] C. Montassier, D. Giraud, J. Barbier, *Polyol Conversion by Liquid Phase Heterogenous Catalysis over Metals* (Hrsg.: M. Guisnet et al.), Elsevier, Amsterdam, **1988**, S. 165–170.
- [26] C. Montassier, J. M. Dumas, P. Granger, J. Barbier, *Appl. Catal. A* **1995**, *121*, 231.
- [27] C. Montassier, D. Giraud, J. Barbier, J. P. Boitiaux, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1989**, *2*, 148.
- [28] J. Chaminand, L. Djakovitch, P. Gallezot, P. Marion, C. Pinel, C. Rosier, *Green Chem.* **2004**, *6*, 359.
- [29] S. Wang, H. Liu, *Catal. Lett.* **2007**, *117*, 62.
- [30] L. Guo, J. Zhou, J. Mao, X. Guo, S. Zhang, *Appl. Catal. A* **2009**, *367*, 93.
- [31] C. Liang, Z. Ma, L. Ding, J. Qiu, *Catal. Lett.* **2009**, *130*, 169.
- [32] A. Alhanash, E. F. Kozhevnikova, I. V. Kozhevnikov, *Catal. Lett.* **2008**, *120*, 307.
- [33] L. Huang, Y. Zhu, H. Zheng, G. Ding, Y. Li, *Chem. Lett.* **2009**, *131*, 312.
- [34] Z. Huang, F. Cui, H. Kang, J. Chen, C. Xia, *Appl. Catal. A* **2009**, *366*, 288.
- [35] S. Sato, M. Akiyama, K. Inui, M. Yokota, *Chem. Lett.* **2009**, *38*, 560.
- [36] M. Akiyama, S. Sato, R. Takahashi, K. Inui, M. Yokota, *Appl. Catal. A* **2009**, *371*, 60.
- [37] M. Che, US 4,642,394, **1987**.
- [38] G. Braca, A. M. R. Galletti, G. Sbrana, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *417*, 41.
- [39] M. Schlaf, P. Ghosh, P. J. Fagan, E. Hauptman, R. M. Bullock, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4005; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3887.
- [40] Y. Kusunoki, T. Miyazawa, K. Kunimori, K. Tomishige, *Catal. Commun.* **2005**, *6*, 645.
- [41] T. Miyazawa, Y. Kusunoki, K. Kunimori, K. Tomishige, *J. Catal.* **2006**, *240*, 213.
- [42] I. Furikado, T. Miyazawa, S. Koso, A. Shimao, K. Kunimori, K. Tomishige, *Green Chem.* **2007**, *9*, 582.
- [43] E. S. Vasiliadou, E. Heracleous, I. A. Vasalos, A. A. Lemonidou, *Appl. Catal. B* **2009**, *92*, 90.
- [44] B. Bachiller-Baeza, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodriguez-Ramos, *J. Catal.* **2005**, *229*, 439.
- [45] S.-H. Lee, D. J. Moon, *Catal. Today* **2011**, *174*, 10.
- [46] E. van Ryneveld, A. S. Mahomed, P. S. van Heerden, H. B. Friedrich, *Catal. Lett.* **2011**, *141*, 958.
- [47] J. Feng, H. Fu, J. Wang, R. Li, H. Chen, X. Li, *Catal. Commun.* **2008**, *9*, 1458.
- [48] C. Montassier, J. C. Ménézo, L. C. Hoang, C. Renaud, J. Barbier, *J. Mol. Catal.* **1991**, *70*, 99.
- [49] S. J. Tauster, S. C. Fung, R. L. Garten, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 170.
- [50] M. Balaraju, V. Rekha, P. S. Sai Prasad, B. L. A. Prabhavati Devi, R. B. N. Prasad, N. Lingaiah, *Appl. Catal. A* **2009**, *354*, 82.
- [51] M. Balaraju, V. Rekha, B. L. A. Prabhavati Devi, R. B. N. Prasad, P. S. Sai Prasad, N. Lingaiah, *Appl. Catal. A* **2010**, *384*, 107.
- [52] A. Brandner, K. Lehnert, A. Bienholz, M. Lucas, P. Claus, *Top. Catal.* **2009**, *52*, 278.
- [53] E. P. Maris, R. J. Davis, *J. Catal.* **2007**, *249*, 328.
- [54] E. P. Maris, W. C. Ketchie, M. Murayama, R. J. Davis, *J. Catal.* **2007**, *251*, 281.
- [55] L. Ma, D. He, *Top. Catal.* **2009**, *52*, 834.
- [56] L. Ma, D. He, *Catal. Today* **2010**, *149*, 148.
- [57] L. Ma, D. He, Z. Li, *Catal. Commun.* **2008**, *9*, 2489.
- [58] T. Jiang, Y. Zhou, S. Liang, H. Liu, B. Han, *Green Chem.* **2009**, *11*, 1000.
- [59] Y. Shinmi, S. Koso, T. Kubota, Y. Nakagawa, K. Tomishige, *Appl. Catal. B* **2010**, *94*, 318.
- [60] A. M. Ruppert, T. Paryjczak, *Appl. Catal. A* **2007**, *320*, 80.
- [61] C. Montassier, J. C. Ménézo, J. Moukolo, J. Naja, L. C. Hoang, J. Barbier, *J. Mol. Catal.* **1991**, *70*, 65.
- [62] Y. Amada, Y. Shinmi, S. Koso, T. Kubota, Y. Nakagawa, K. Tomishige, *Appl. Catal. B* **2011**, *105*, 117.
- [63] M. Chia, Y. J. Pagán-Torres, D. Hibbitts, Q. Tan, H. N. Pham, A. K. Datye, M. Neurock, R. J. Davis, J. A. Dumesic, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12675.
- [64] D. Taher, M. E. Thibault, D. Di Mondo, M. Jennings, M. Schlaf, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 10132.
- [65] E. Drent, W. W. Jager, Wo 9,905,085, **1999**.
- [66] E. Drent, W. W. Jager, US 6,080,898, **2000**.
- [67] T. Kurosaka, H. Maruyama, I. Narabayashi, Y. Sasaki, *Catal. Commun.* **2008**, *9*, 1360.
- [68] M. G. Musolino, L. A. Scarpino, F. Mauriello, R. Pietropaolo, *Green Chem.* **2009**, *11*, 1511.
- [69] J. ten Dam, F. Kapteijn, K. Djanashvili, U. Hanefeld, *Catal. Commun.* **2011**, *13*, 1.
- [70] J. Oh, S. Dash, H. Lee, *Green Chem.* **2011**, *13*, 2004.
- [71] O. M. Daniel, A. DeLaRiva, E. L. Kunkes, A. K. Datye, J. A. Dumesic, R. J. Davis, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 1107.
- [72] S. Ludwig, E. Manfred, US 5,616,817, **1997**.
- [73] X. Guo, Y. Li, R. Shi, Q. Liu, E. Zhan, W. Shen, *Appl. Catal. A* **2009**, *371*, 108.
- [74] Q. Liu, X. Guo, Y. Li, W. Shen, *Mater. Lett.* **2009**, *63*, 1407.
- [75] J. Zhao, W. Yu, C. Chen, H. Miao, H. Ma, J. Xu, *Catal. Lett.* **2010**, *134*, 184.
- [76] W. Yu, J. Xu, H. Ma, C. Chen, J. Zhao, H. Miao, Q. Song, *Catal. Commun.* **2010**, *11*, 493.
- [77] A. Marinou, G. Ionita, C.-L. Gáspár, C. Cobzaru, S. Oprea, *React. Kinet. Catal. Lett.* **2009**, *97*, 315.
- [78] L. K. Meher, R. Gopinath, S. N. Naik, A. K. Dalai, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 1840.
- [79] D. Coll, F. Delbecq, Y. Aray, P. Sautet, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 1448.
- [80] V. Ipatieff, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1912**, *45*, 3224.
- [81] W. E. Cake, *J. Am. Chem. Soc.* **1922**, *44*, 859.
- [82] W. H. Zartman, H. Adkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, *55*, 4559.
- [83] C. L. Lautenschlager, M. Z. Bockmühl, G. Ehrhart, W. Krohs, DE 541,362, **1932**.
- [84] R. N. Du Puis, US 2,282,603, **1942**.
- [85] L. A. Stengel, W. K. O'Loughlin, US 2,325,207, **1943**.
- [86] G. van Ling, C. Ruijterman, J. C. Vlugter, *Carbohydr. Res.* **1967**, *4*, 380.
- [87] G. van Ling, J. C. Vlugter, *J. Appl. Chem.* **1969**, *19*, 43.
- [88] G. van Ling, A. J. Driessens, A. C. Piet, J. C. Vlugter, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1970**, *9*, 210.
- [89] G. van Ling, A. J. Driessens, A. C. Piet, J. C. Vlugter, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1970**, *9*, 320.
- [90] M. Makkee, A. P. G. Keeboom, H. van Bekkum, *Carbohydr. Res.* **1985**, *138*, 225.
- [91] J. F. Ruddlesden, A. Stewart, D. J. Thompson, R. Whelan, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1981**, *72*, 397.
- [92] J. Kuusisto, J.-P. Mikkola, P. P. Casal, H. Karhu, J. Väyrynen, T. Salmi, *Chem. Eng. J.* **2005**, *115*, 93.

- [93] A. Perrard, P. Gallezot, J.-P. Joly, R. Durand, C. Baljou, B. Coq, P. Trens, *Appl. Catal. A* **2007**, 331, 100.
- [94] A. W. Larchar, US 1,963,997, **1934**.
- [95] A. W. Larchar, US 1,963,999, **1934**.
- [96] L. Kasehagen, US 2,749,371, **1956**.
- [97] J. D. Brandner, L. W. Wright, US 3,329,729, **1967**.
- [98] A. J. de Berardinis, W. M. Kruse, US 4,292,451, **1981**.
- [99] R. J. Capik, L. W. Wright, US 3,538,019, **1970**.
- [100] R. J. Capik, L. W. Wright, US 3,670,035, **1972**.
- [101] Z. Jiang, P. Wu, *Catal. Today* **1998**, 44, 351.
- [102] J.-P. Mikkola, R. Sjöholm, T. Salmi, P. Mäki-Arvela, *Catal. Today* **1999**, 48, 73.
- [103] J.-P. Mikkola, T. Salmi, R. Sjöholm, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1999**, 74, 655.
- [104] L. Kasehagen, US 3 396 199, **1968**.
- [105] L. W. Wright, US 3,965,199, **1976**.
- [106] I. D. Rozhdestvenskaya, T. N. Fadeeva, N. B. Titova, L. V. Shileyko, *Kinet. Katal.* **1970**, 11, 702.
- [107] T. N. Fadeeva, E. I. Klabunovskii, I. D. Rozhdestvenskaya, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1972**, 8, 1742.
- [108] U. Saxena, N. Dwivedi, S. R. Vidyarthi, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, 44, 1466.
- [109] J. Koome, C. N. J. de Nooijer, US 2,650,941, **1953**.
- [110] J. C. Chao, D. T. A. Huibers, US 4,322,569, **1982**.
- [111] D. T. A. Huibers, J. C. Chao, R. C. Shah, US 4,433,184, **1984**.
- [112] H. Degelmann, J. Kowalczyk, M. Kunz, M. Schüttenhelm, US 6,103,894, **2000**.
- [113] T. I. Poletaeva, T. V. Ipatova, E. R. Leikin, I. A. Mamaeva, G. F. Epishko, E. Z. Golosman, V. I. Yakerson, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1976**, 11, 2592.
- [114] D. E. Holcomb, US 0135301A1, **2007**.
- [115] A. K. Sirkar, US 4,380,678, **1983**.
- [116] H. S. Rothrock, US 2,004,135, **1935**.
- [117] W. E. Hanford, US 2,209,055, **1940**.
- [118] J. T. Power, US 2,280,975, **1942**.
- [119] D. E. Sargent, US 2,983,734, **1955**.
- [120] L. Kasehagen, US 2,968,680, **1961**.
- [121] M. Abdel Akher, J. Ghali, M. S. Raouf, M. Roushdi, *Staerke* **1974**, 9, 307.
- [122] K. Shimazu, Y. Tateno, M. Magara, N. Okamoto, T. Ohshima, M. Nagasawa, H. Sakamura, US 6,414,201B1, **2002**.
- [123] L. Kasehagen, US 2,642,462, **1953**.
- [124] G. Darsow, US 5,162,517, **1992**.
- [125] G. Darsow, US 5,641,872, **1997**.
- [126] G. Darsow, US 6,124,443, **2000**.
- [127] P. Gallezot, N. Nicolaus, G. Fuertes, P. Fuertes, A. Perrard, *J. Catal.* **1998**, 180, 51.
- [128] P. Gallezot, P. J. Cerino, B. Blanc, G. Flèche, P. Fuertes, *J. Catal.* **1994**, 146, 93.
- [129] M. C. M. Castoldi, L. D. T. Camara, D. A. G. Aranda, *React. Kinet. Catal. Lett.* **2009**, 98, 83.
- [130] G. Gilman Boyers, US 2,868,847, **1959**.
- [131] H. Lepper, H. Schütt, US 4,520,211, **1985**.
- [132] B. J. Arena, US 4,380,680, **1983**.
- [133] W. M. Kruse, L. W. Wright, US 3,963,788, **1976**.
- [134] W. M. Kruse, L. W. Wright, US 4,072,628, **1987**.
- [135] W. M. Kruse, L. W. Wright, US 3,963,789, **1976**.
- [136] D. C. Elliott, T. A. Werpy, Y. Wang, J. G. Frye Jr., US 6,570,043, **2003**.
- [137] J. Wisniak, M. Hershkowitz, S. Stein, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1974**, 13, 232.
- [138] J. Wisniak, R. Simon, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1979**, 18, 50.
- [139] N. A. Vasyunina, G. S. Barysheva, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1974**, 7, 1587.
- [140] M. Maas-Brunner, U. Kammel, J.-D. Arndt, EP 2,030,680A1, **2009**.
- [141] F. Conradin, G. Bertossa, J. Giesen, US 3 030 429, **1962**.
- [142] M. Dubeck, G. G. Knapp, US 4,476,331, **1984**.
- [143] B. J. Arena, US 4,401,823, **1983**.
- [144] T. A. Werpy, J. G. Frye, Jr., A. H. Zacher, D. J. Miller, US 0119952A1, **2003**.
- [145] M. A. Andrews, S. A. Klären, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 4131.
- [146] M. A. Andrews, N. Y. Ridge, S. A. Klären, US 5,026,927, **1991**.
- [147] S. P. Crabtree, D. V. Tyers, US 0123739A1, **2007**.
- [148] S. P. Crabtree, D. V. Tyers, US 0306365A1, **2009**.
- [149] W. M. Kruse, US 3,935,284, **1976**.
- [150] S. Kolarić, V. Šunjić, *J. Mol. Catal. A* **1996**, 110, 189.
- [151] W. M. Kruse, L. W. Wright, *Carbohydr. Res.* **1978**, 64, 293.
- [152] S. Rapagojal, S. Vancheesan, J. Rajaram, J. C. Kuriacose, *J. Mol. Catal.* **1993**, 81, 185.
- [153] F. Joó, Z. Tóth, M. T. Beck, *Inorg. Chim. Acta* **1977**, 25, L61.
- [154] A. W. Heinen, G. Papadogiannakis, R. A. Sheldon, J. A. Peters, H. van Bekkum, *J. Mol. Catal. A* **1999**, 142, 17.
- [155] M. Schlauf, *Dalton Trans.* **2006**, 4645.
- [156] R. R. Bottoms, US 2,335,731, **1943**.
- [157] F. Conradin, US 2,965,679, **1960**.
- [158] F. Conradin, G. Bertossa, J. Giesen, US 2,852,570, **1958**.
- [159] I. T. Clark, *J. Ind. Eng. Chem.* **1958**, 50, 1125.
- [160] N. A. Vasyunina, A. A. Balandin, Yu. Mamatov, *Kinet. Katal.* **1963**, 4, 156.
- [161] N. A. Vasyunina, A. A. Balandin, Yu. Mamatov, *Kinet. Katal.* **1963**, 4, 443.
- [162] M. S. S. R. Tanikella, US 4,404,411, **1983**.
- [163] B. J. Arena, US 4,496,780, **1985**.
- [164] G. Gubitoso, B. Casale, US 5,600,028, **1997**.
- [165] G. Gubitoso, B. Casale, US 5,354,914, **1994**.
- [166] S. Chopade, D. Miller, J. Jackson, T. Werpy, J. Frye, Jr., A. Zacher, US 6,291,725, **2001**.
- [167] L. Zhao, J. H. Zho, Z. J. Sui, X. G. Zhou, *Chem. Eng. Sci.* **2010**, 65, 30.
- [168] a) F. B. Bizhanov, D. V. Sokolskii, N. I. Popov, N. Ya. Malkhina, A. M. Khisametdinov, *Kinet. Catal.* **1967**, 8, 620; b) R. Verma, J. K. Gehlawat, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1989**, 46, 295; c) F.-W. Chang, K.-T. Kuo, C.-N. Lee, *J. Chin. Inst. Chem. Eng.* **1981**, 12, 167; d) P. H. Brahme, R. V. Chaudhari, P. A. Ramachandran, *Ind. Eng. Chem. Process Dev.* **1984**, 23, 857.
- [169] a) P. H. Brahme, M. U. Pai, G. Narsimhan, *Br. Chem. Eng.* **1964**, 9, 684; b) G. F. Froment, W. de Groot, *Recl. Conf. Colloq. Pharm. Ind.* **1966**, 5, 36; c) V. Tukač, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1997**, 62, 1423.
- [170] H. Hofmann, W. Bill, *Chem. Ing. Tech.* **1959**, 31, 81.
- [171] J. Pan, J. Li, C. Wang, Z. Yang, *React. Kinet. Catal. Lett.* **2007**, 90, 233.
- [172] E. Crezee, B. W. Hoffer, R. J. Berger, M. Makkee, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, *Appl. Catal. A* **2003**, 251, 1.
- [173] H. Li, H. Li, J.-F. Deng, *Catal. Today* **2002**, 74, 53.
- [174] H. Guo, A. Li, Y. Xu, M. Wang, *Mater. Lett.* **2002**, 57, 392.
- [175] F. B. Bizhanov, D. V. Sokol'skii, N. I. Popov, N. Ya. Malkhina, A. M. Khisametdinov, *Kinet. Katal.* **1969**, 10, 655.
- [176] N. Déchamp, A. Gamez, A. Perrard, P. Gallezot, *Catal. Today* **1995**, 24, 29.
- [177] J. Wisniak, M. Hershkowitz, R. Leibowitz, S. Stein, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1974**, 13, 75.
- [178] A. W. Heinen, J. A. Peters, H. van Bekkum, *Carbohydr. Res.* **2000**, 328, 449.
- [179] B. W. Hoffer, E. Crezee, P. R. M. Mooijman, A. D. van Langeveld, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, *Catal. Today* **2003**, 79, 35.
- [180] P. H. Brahme, L. K. Doraiswamy, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1976**, 15, 130.
- [181] F. Turek, R. K. Chakrabarti, R. Lange, R. Geike, W. Flock, *Chem. Eng. Sci.* **1983**, 38, 275.

- [182] M. C. Martins Castoldi, L. D. T. Camara, R. S. Monteiro, A. M. Constantino, L. Camacho, J. W. de M. Carneiro, D. A. G. Aranda, *React. Kinet. Catal. Lett.* **2007**, *91*, 341.
- [183] D. K. Sohounloue, C. Montassier, J. Barbier, *React. Kinet. Catal. Lett.* **1983**, *29*, 391.
- [184] K. Wang, M. C. Hawley, T. D. Furney, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, *34*, 3766.
- [185] D. G. Kovacs, J. E. Jackson, D. J. Miller, Abstracts of Papers, 221st ACS National Meeting, San Diego, CA, United States, April 1–5, **2001**.
- [186] M. A. Dasari, P.-P. Kiatsimkul, W. R. Sutterlin, G. J. Suppes, *Appl. Catal. A* **2005**, *281*, 225.
- [187] S. K. Tyrlík, D. Szerszeń, M. Olejnik, W. Danikiewicz, *J. Mol. Catal. A* **1996**, *106*, 223.
- [188] A. M. Ruppert, J. D. Meeldijk, B. W. M. Kuipers, B. H. Erné, B. M. Weckhuysen, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 2016.
- [189] a) *Mechanisms of Enzymatic and Acid Catalysis*, Vol. 181 (Hrsg.: R. D. Brown, Jr., L. Jurasek), American Chemical Society, **1979**; b) Q. Xiang, J. Seok Kim, Y. Y. Lee, *Appl. Biochem. Biotechnol.* **2003**, *105*, 337.
- [190] C. A. M. Abreu, N. M. Lima, A. Zouhalian, *Biomass Bioenergy* **1995**, *9*, 487.
- [191] B. Blanc, A. Bourrel, P. Gallezot, T. Haas, P. Taylor, *Green Chem.* **2000**, *2*, 89.
- [192] a) Lit. [128]; b) Lit. [127].
- [193] J. Lolkema, US 2609398, **1952**.
- [194] L. Kasehagen, US 2 968 680, **1961**.
- [195] R. J. Capik, L. W. Wright, US 3538019, **1970**.
- [196] L. A. Whitney, US 1 963 999, **1934**.
- [197] L. Hartstra, L. Bakker, H. A. Van Westen, US 2518235, **1959**.
- [198] C. M. H. Kool, J. Lolkema, G. Moes, US 2759023, **1956**.
- [199] J. W. Sloan, B. T. Hofreiter, C. L. Mehlretter, I. A. Wolff, US 2783283, **1957**.
- [200] a) W. Dvorch, C. L. Mehlretter, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 5522; b) W. Dvorch, C. L. Mehlretter, US 2,648,629, **1953**; c) S. Velaert, D. De Wit, H. Tournois, US 5747658, **1998**; d) I. K. Haaksman, A. C. Besemer, J. M. Jetten, J. W. Timmermans, T. M. Slaghek, *Staerch* **2006**, *58*, 616.
- [201] P. Jacobs, EP 0329923B1, US 4950812, DE 3880477, **1989/1990**.
- [202] A. W. Heinen, J. A. Peters, H. van Bekkum, *Carbohydr. Res.* **2001**, *330*, 381.
- [203] H. Lepper, H. Schütt, US 4 520 211, **1985**.
- [204] a) R. Rinaldi, F. Schütt, *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 610; b) R. Rinaldi, F. Schütt, *ChemSusChem* **2009**, *2*, 1096.
- [205] a) A. S. Amarasekara, O. S. Owereh, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 10152; b) S. Lima, P. Neves, M. M. Antunes, M. Pillinger, N. Ignatyev, A. A. Valente, *Appl. Catal. A* **2009**, *363*, 93; c) C. Li, Q. Wang, Z. K. Zhao, *Green Chem.* **2008**, *10*, 177; d) C. Li, Z. K. Zhao, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 1847; e) L. Vanoye, M. Fanselow, J. D. Holbrey, M. P. Atkins, K. Seddon, *Green Chem.* **2009**, *11*, 390; f) C. Li, Z. Zhang, Z. K. Zhao, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 5403; g) J. B. Binder, R. T. Raines, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1979.
- [206] a) R. Rinaldi, R. Palkovits, F. Schütt, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8167; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8047; b) R. Rinaldi, R. Palkovits, F. Schütt, DE 10 2008 0 14 735.4, pending **2008**.
- [207] D. Yamaguchi, M. Kitano, S. Suganuma, K. Nakajima, H. Kato, M. Hara, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 3181.
- [208] a) A. Onda, T. Ochi, K. Yanagisawa, *Green Chem.* **2008**, *10*, 1033; b) S. Suganuma, K. Nakajima, M. Kitano, D. Yamaguchi, H. Kato, S. Hayashi, M. Hara, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12787; c) M. Kitano, D. Yamaguchi, S. Suganuma, K. Nakajima, H. Kato, S. Hayashi, M. Hara, *Langmuir* **2009**, *25*, 5068.
- [209] a) W. Deng, X. Tan, W. Fang, Q. Zhang, Y. Wang, *Catal. Lett.* **2009**, *133*, 167; b) Y. Zhu, Z. N. Kong, L. P. Stubbs, H. Lin, S. Shen, E. V. Anslyn, J. A. Magire, *ChemSusChem* **2010**, *3*, 67.
- [210] a) A. Fukuoka, P. Dhepe, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5285; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5161; b) P. L. Dhepe, A. Fukuoka, *Catal. Surv. Asia* **2007**, *11*, 186.
- [211] A. Fukuoka, P. Dhepe, US 0217922A1, **2009**.
- [212] V. Jollet, F. Chambon, F. Rayaboul, A. Cabioc, C. Pinel, E. Guillou, N. Essayem, *Green Chem.* **2009**, *11*, 2052.
- [213] F. Bergius, J. Billwaller, DE 301231, **1919**.
- [214] F. Bergius, *J. Soc. Chem. Ind.* **1913**, *32*, 462.
- [215] H. E. Fierz-David, M. Hannig, *Helv. Chim. Acta* **1925**, *8*, 900.
- [216] A. R. Bowen, H. G. Shatwell, A. W. Nash, *J. Soc. Chem. Ind.* **1925**, *44*, 507.
- [217] P. K. Frolich, H. B. Spaulding, T. S. Bacon, *Ind. Eng. Chem.* **1928**, *20*, 36.
- [218] A. Lindblad, *Ing. Vetenskaps Akad. Handl.* **1931**, *107*, 7.
- [219] O. Routala, *Acta Chem. Fennica* **1939**, *3*, 115.
- [220] E. Berl, H. Biebesheimer, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1933**, *504*, 38.
- [221] E. Berl, A. Schmidt, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1932**, *496*, 283.
- [222] H. R. Henze, B. W. Wyatt, B. B. Allen, *J. Org. Chem.* **1942**, *7*, 48.
- [223] a) E. Berl, *Ann. Inst. Mining Met. Eng. Tech.* **1938**, *920*, 18; b) E. Berl, *Bull. Assoc. Pet. Geol.* **1940**, *24*, 1865; c) E. Berl, *Science* **1944**, *99*, 309; d) E. Berl, *Proc. 3rd Intern. Conf. Bituminous Coal* **1932**, *2*, 820; e) E. Berl, *Col. Guardian* **1932**, *144*, 914.
- [224] R. Willstätter, L. Kalb, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1922**, *55*, 2637.
- [225] I. Waterman, F. Kortlandt, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1924**, *43*, 691.
- [226] E. H. Boomer, G. H. Argue, J. Edwards, *Can. J. Res. Sect. B* **1935**, *13*, 337.
- [227] A. H. Weiss, *Text. Res. J.* **1972**, *42*, 526.
- [228] H. H. Gürkan, US 2,488,722, **1949**.
- [229] a) V. I. Sharkov, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, *2*, 405; deutsche Fassung: b) V. I. Sharkov, *Chem. Ing. Tech.* **1963**, *35*, 494.
- [230] a) I. I. Korolkov, B. M. Sairscv, V. I. Sharkov, A. S. Vainer, N. I. Efros, N. I. Bubnova, *Gidroliz. Lesokhim. Prom-st.* **1961**, *14*, 10; b) G. I. Gorokhuv, N. V. Korsakov, *Gidroliz. Lesokhim. Prom-st.* **1969**, *13*, 26; c) P. N. Odintsov, I. I. Beinersf, N. F. Murashchenko, *Gidroliz. Lesokhim. Prom-st.* **1960**, *13*, 6; d) E. E. Schneider, M. E. Shpuntova, C. V. Chepigo, *Gidroliz. Lesokhim. Prom-st.* **1960**, *13*, 1; e) P. N. Odintsov, A. I. Kalnin, V. K. Kalnina, S. V. Chepigo, E. E. Schneider, M. E. Shpuntova, *Gidroliz. Lesokhim. Prom-st.* **1961**, *14*, 1; f) V. I. Sharkov, I. I. Korolkov, E. N. Garmanova, *Gidroliz. Lesokhim. Prom-st.* **1956**, *9*, 6; g) V. I. Sharkov, V. P. Levernova, *Gidroliz. Lesokhim. Prom-st.* **1960**, *13*, 5.
- [231] E. R. Leikin, S. M. Gutinrr, *Gidroliz. Lesokhim. Prom-st.* **1961**, *14*, 1.
- [232] a) N. A. Vassiuinina, A. A. Balandin, B. I. Korzhev, B. Ya. Rabinovitch, S. V. Chepigo, E. S. Grigorian, U. R. L. Slutsky, *Chem. Ind.* **1962**, *2*, 6; b) A. A. Balandin, U. N. A. Vassiuinina, *Ber. Akad. Wiss. UdSSR* **1957**, *117*, 84; c) S. V. Chepigo, A. A. Balandin, N. A. Vassiuinina, U. A. P. Sergeyev, *Chem. Wiss. Ind.* **1957**, *4*, 416; d) A. A. Balandin, N. A. Vassiuinina, S. V. Chepigo, U. T. S. Barycheva, *Ber. Akad. Wiss. UdSSR* **1959**, *128*, 941; d) A. A. Balandin, N. A. Vassiuinina, G. S. Barycheva, U. S. V. Chepigo, *Nachr. Akad. Wiss. UdSSR Abt. Wiss.* **1960**, *8*, 1522; e) N. I. Sharkov, U. V. P. Levanowa, *Hydrolysen- u. Holzchem. Ind.* **1960**, *13*, 5; f) N. A. Vassiuinina, A. A. Baltrndin, B. I. Korzhev, B. Ya. Rabinovitch, S. V. Chepigo, E. S. Crigorian, R. L. Slutsky, *Khim. Prom.* **1962**, *2*, 6; g) A. A. Balandin, N. A. Vcrssiuinina, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1957**, *117*, 84; h) S. V. Chepigo, A. A. Balandin, N. A. Vassiuinina, A. P. Sergeyev, *Khim. Nauka Prom-st.* **1957**, *2*, 416; i) A. A. Balandin, N. A. Vassiuinina, S. V. Chepigo, T. S. Barysheva, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1959**, *128*, 941; j) A. A. Bulandin, N. A. Vassiuinina, G. S. Barysheva, S. V. Chepigo, *Izv. Akad. Nauk SSSR Otd. Khim.*

- Nauk **1957**, 392; k) V. I. Sharkov, V. P. Levanova, *Gidrolisn. i Lesokhim. Prom.* **1960**, 13, 5.
- [233] N. A. Vassilinina, A. A. Bulandin, S. V. Chepigo, T. S. Barysheva, *Izv. Akad. Nauk SSSR Otd. Khim. Nauk* **1960**, 1522.
- [234] J. M. Robinson, C. E. Burgess, M. A. Bently, C. D. Brasher, B. O. Horne, D. M. Lillard, J. M. Macias, H. D. Mandal, S. C. Mills, K. D. O'Hara, J. T. Pon, A. F. Raigoza, E. H. Sanchez, J. S. Villarreal, *Biomass Bioenergy* **2004**, 26, 473.
- [235] E. T. Reese, M. Mandels, A. H. Weiss, *Adv. Biochem. Eng.* **1972**, 2, 181.
- [236] a) H. R. Appell, I. Wender, R. D. Miller, Bureau of Mines Solid Waste Program, Technical Report 25, Sept. **1969**; b) H. R. Appell, I. Wender, R. D. Miller, *Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.* **1969**, 4, 39.
- [237] Novel process could aid in waste disposal, *Chem. Eng. News* **1969**, 43(Nov.17).
- [238] J. A. Kaufman, D. V. Gupta, T. S. Szatkowski, A. H. Weiss, *Chem. Ing. Tech.* **1974**, 14, 609.
- [239] D. V. Gupta, W. L. Kranich, A. H. Weiss, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1976**, 15, 256.
- [240] a) D. G. B. Boocock, D. Mackay, M. Mcpherson, S. Nadeau, R. Thurier, *Can. J. Chem. Eng.* **1979**, 57, 98; b) D. Beckman, D. G. Boocock, *Can. J. Chem. Eng.* **1983**, 61, 80.
- [241] G. C. Bond, A. J. Bird, US 4 396 786, **1983**.
- [242] N. P. Vasilakos, M. T. Barreiros, *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.* **1984**, 23, 755.
- [243] C. Luo, S. Wang, H. Liu, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 7780; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 7636.
- [244] S. Van de Vyver, J. Geboers, P. A. Jacobs, B. F. Sels, *ChemCat-Chem* **2011**, 3, 82.
- [245] N. Yan, C. Zhao, C. Luo, P. J. Dyson, H. Liu, Y. Kou, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 8714.
- [246] H. Hattori, T. Shishido, *Catal. Surv. Jpn.* **1997**, 1, 205.
- [247] Lit. [243].
- [248] R. Palkovits, K. Tajvidi, J. Procelewski, R. Rinaldi, A. Ruppert, *Green Chem.* **2010**, 12, 972.
- [249] R. Palkovits, K. Tajvidi, A. M. Ruppert, J. Procelewski, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 576.
- [250] a) J. Geboers, S. Van de Vyver, K. Carpentier, K. de Blochouse, P. Jacobs, B. Sels, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 3577; b) J. Geboers, S. Van de Vyver, K. Carpentier, P. Jacobs, B. Sels, *Green Chem.* **2011**, 13, 2167.
- [251] J. Geboers, S. Van de Vyver, K. Carpentier, P. Jacobs, B. Sels, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 5590.
- [252] N. Ji, T. Zhang, M. Zheng, A. Wang, H. Wang, X. Wang, J. G. Chen, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 8638; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 8510.
- [253] M.-Y. Zheng, A.-Q. Wang, N. Ji, J. F. Pang, X.-D. Wang, T. Zhang, *ChemSusChem* **2010**, 3, 63.
- [254] J. Pang, M. Zheng, A. Wang, T. Zhang, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, 50, 6601.
- [255] L.-N. Ding, A.-Q. Wang, M.-Y. Zheng, T. Zhang, *ChemSusChem* **2010**, 3, 818.
- [256] S. Van de Vyver, J. Geboers, M. Dusselier, H. Schepers, T. Vosch, L. Zhang, G. Van Tendeloo, P. A. Jacobs, B. F. Sels, *ChemSusChem* **2010**, 3, 698.
- [257] Lit. [209a].
- [258] W. Deng, M. Liu, X. Tan, Q. Zhang, Y. Wang, *J. Catal.* **2010**, 271, 22.
- [259] Lit. [209b].
- [260] I. A. Ignatyev, C. Van Doorslaer, P. G. N. Mertens, K. Binnemans, D. E. De Vos, *ChemSusChem* **2010**, 3, 91.
- [261] a) R. M. de Almeida, J. Li, C. Nederlof, P. O'Conner, M. Makkee, J. A. Moulijn, *ChemSusChem* **2010**, 3, 325; b) R. M. de Almeida, S. Daamen, J. A. Moulijn, M. Makkee, P. O'Conner, EP 2100972A1, **2009**.
- [262] A. Duclos, C. Fayet, J. Gelas, *Synthesis* **1994**, 1087.