

Grüne Kohlenstoffwissenschaft: eine wissenschaftliche Grundlage für das Verknüpfen von Verarbeitung, Nutzung und Recycling der Kohlenstoffressourcen

Mingyuan He,* Yuhan Sun* und Buxing Han*

Biomasse · Fossile Treibstoffe · Grüne Kohlenstoff-
wissenschaft · Kohlendioxid · Kohlenstoffkreislauf

Vorwort

Die allgemeinen Grundlagen der grünen Chemie sind eine Leitlinie für die Entwicklung von umweltfreundlichen Produkten und Prozessen. Es ist bekannt, dass die effiziente Nutzung der Kohlenstoffressourcen sowie das Kohlenstoffrecycling von großer Bedeutung für die nachhaltige Entwicklung unserer Gesellschaft sind und dass hierzu viele miteinander verknüpfte wissenschaftliche Aufgaben gelöst werden müssen. Im Folgenden wollen wir einen ausführlichen Überblick über das geben, was wir „grüne Kohlenstoffwissenschaft“ nennen: die Verarbeitung von Kohlenstoffressourcen, ihre Verwendung und ihr Recycling. Dabei wollen wir die Definition und die vier zentralen Prinzipien der grünen Kohlenstoffwissenschaft diskutieren und einige verwandte Gebiete wie die Erdölaufbereitung, die Herstellung von Treibstoffen und Chemikalien aus Kohle und Methan sowie die Umwandlung von Kohlendioxid und Biomasse in Treibstoffe und Chemikalien besprechen.

1. Einleitung

Kohlenstoff ist das vierthäufigste Element des Universums und das Schlüsselement allen Lebens auf der Erde.^[1] Wir Menschen bestehen aus und ernähren uns von kohlenstoffhaltigen Verbindungen.^[1] Wenn man dann noch an Treibstoffe und Polymere denkt, wird klar, dass Kohlenstoff auch die Grundlage für unsere Wirtschaft, unsere Häuser und unsere Transportmittel ist. Man könnte also sagen: Wir leben im Kohlenstoffzeitalter.

Die richtige Menge an CO₂ in der Natur ist unabdingbar, weil CO₂ für die Produktion von Biomasse essenziell ist. Vor der industriellen Revolution hat sich die Konzentration an CO₂ in der Atmosphäre lange Zeit nicht merklich geändert. Doch seither hat als Folge der Verbrennung großer Mengen fossiler Brennstoffe (Kohle, Erdöl und Erdgas) und ihrer Derivate die CO₂-Menge kontinuierlich zugenommen. Die Nutzung fossiler Brennstoffe beruht auf den exothermen chemischen Reaktionen, die Wärme und Kohlendioxid erzeugen. Es wird geschätzt, dass die Verbrennung von fossilen Brennstoffen weltweit zur Freisetzung von mehr als 30 Milliarden Tonnen Kohlendioxid jährlich führt,^[2] was einen Anstieg des CO₂-Gehalts in der Atmosphäre und in den Ozeanen mit sich bringt. Seit Beginn der industriellen Revolution ist die CO₂-Konzentration in der Atmosphäre von ca. 280 auf mehr als 380 ppm im Jahr 2009 gestiegen^[3] und erhöht sich stetig weiter. Die erhöhte CO₂-Konzentration hat vermutlich nicht nur deutliche Folgen für das globale Klima, sondern dürfte auch zu erheblichen Änderungen in unseren Ökosystemen führen, weil einige Pflanzenarten empfindlicher auf die CO₂-Konzentration der Atmosphäre reagieren als andere.

Heute werden die meisten Treibstoffe und die meiste Energie aus fossilen Quellen gewonnen, und dies wird sich auch in absehbarer Zeit nicht ändern, weshalb weiterhin erhebliche Mengen an Kohlendioxid freigesetzt werden werden. Einerseits können wir nicht genug alternative Energiequellen finden, um in naher Zukunft die fossilen Energieträger zu ersetzen, und andererseits sind die vorhandenen fossilen Brennstoffreserven limitiert und werden allmählich aufgebraucht, während unser Bedarf an Energie ständig steigt. Somit steht die Menschheit zwei großen Problemen gegenüber: den Umweltschäden durch die exzessive Freisetzung von Kohlendioxid und der Abnahme der fossilen Ener-

[*] Prof. M. He
Research Institute of Petroleum Processing, SINOPEC
Beijing 100083 (China)
und
Shanghai Key Laboratory of Green Chemistry & Chemical Processes
Department of Chemistry
East China Normal University, Shanghai 200062 (China)
E-Mail: hemingyuan@126.com
Prof. Y. Sun
Low Carbon Energy Conversion Center
Shanghai Advanced Research Institute
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201203 (China)
und
State Key Laboratory of Coal Conversion
Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences
Taiyuan 030001 (China)
E-Mail: sunyh@sari.ac.cn
Prof. B. Han
Beijing National Laboratory for Molecular Sciences
Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences
Beijing 100190 (China)
E-Mail: hanbx@iccas.ac.cn

gieträger.^[2] Die Entwicklung nachhaltig zu gestalten ist eine der wichtigsten Aufgaben der Menschheit und eine große Herausforderung. Aus chemischer Sicht ist eine machbare und effektive Lösung die effiziente Nutzung der verbleibenden fossilen Ressourcen und die Entwicklung von Prozessen für die großtechnische Überführung von Biomasse und Kohlendioxid in Treibstoffe und wertvolle Chemikalien.

Die grüne Chemie, d.h. die Entwicklung von chemischen Produkten und Prozessen, mit denen die Verwendung oder Erzeugung gefährlicher Substanzen reduziert oder verhindert wird,^[4] hat an den Hochschulen und in der Industrie beträchtliche Aufmerksamkeit erhalten.^[5] Seit den frühen 1990er Jahren rückte sie immer mehr ins Zentrum des Interesses, und ihre Herkunft und Geschichte wurde bereits ausführlich von Anastas et al. beschrieben.^[4] Die „Zwölf Prinzipien der grünen Chemie“ kategorisieren die grundlegenden Ansätze, mit denen versucht wird, das Ziel der grünen Che-

mie – umweltfreundliche Produkte und Prozesse – zu erreichen.^[4] Poliakov et al. haben eine Zusammenfassung der zwölf Prinzipien als Gedächtnishilfe entworfen (Schema 1), die den Geist der grünen Chemie einfängt.^[5a]

P	• Prevent wastes
R	• Renewable materials
O	• Omit derivatization steps
D	• Degradable chemical products
U	• Use safe synthetic methods
C	• Catalytic reagents
T	• Temperature, Pressure ambient
I	• In-Process Monitoring
V	• Very few auxiliary substances
E	• E-factor, maximize conversion of feed into product
L	• Low toxicity of chemical products
Y	• Yes, it is safe

Schema 1. Die zwölf Prinzipien der grünen Chemie komprimiert. Die deutschen Entsprechungen sind (von oben nach unten): Abfallvermeidung; erneuerbare Materialien; Vermeidung von Derivatisierungsschritten; abbaubare chemische Produkte; Verwendung sicherer Synthesemethoden; katalytisch wirkende Reagentien; Umgebungsbedingungen bei Temperatur und Druck; Echtzeit-Verfolgung der Prozesse; Minimierung der Verwendung von Hilfsstoffen; E-Faktor, Maximierung der Umwandlung der Edukte in Produkte; wenig toxische chemische Produkte; ja, es ist sicher.

Auch andere der grünen Chemie verwandte Konzepte wurden vorgeschlagen und diskutiert. So empfahl Sheldon den E-Faktor als Maß für die Umweltfreundlichkeit,^[6] der als das Massenverhältnis von Abfall zu gewünschtem Produkt definiert ist. Das Abfallproblem eines chemischen Prozesses kann mithilfe des E-Faktors leicht quantitativ bewertet werden, was Produzenten dazu motiviert, möglichst viel Augenmerk auf die Reduzierung von Abfall und die Maximierung der Rohmaterialnutzung zu richten. Der E-Faktor wurde von großen Teilen der Feinchemikalien- und pharmazeutischen Industrie angenommen.^[7] Vor ungefähr zehn Jahren schlugen Anastas und Zimmerman die „grüne Technik“ und ihre zwölf Grundsätze vor,^[8a] die die grundlegenden Kriterien der grünen Chemie aus technischer Sicht umfassen. Diese Grundsätze wurden ebenfalls gut angenommen^[6b,8b] und von Tang et al. präzisiert.^[8b] Es wird deutlich, dass die allgemeinen Prinzipien der grünen Chemie und der grünen Technik sowie der E-Faktor alle Bereiche der Chemie und ihrer verwandten Prozesse abdecken.

Die effiziente Verwendung von Kohlenstoffressourcen, die Verminderung der Emission und das Recycling von Kohlenstoff haben sich zu einem strategischen Fokus und einer großen Herausforderung für unsere Gesellschaften entwickelt.^[2,3,9-12] Die Verarbeitung und Nutzung von fossilen Ressourcen,^[10] die Nutzbarmachung von Biomasse^[11] und das Einfangen und Umwandeln von CO₂^[12] wurden ausgiebig untersucht, und der Aspekt einer grüneren Nutzung der Kohlenstoffressourcen spielte in mehreren Veröffentlichungen eine Rolle. So diskutierten Olah et al. einen anthropogenen chemischen Kohlenstoffkreislauf für eine nachhaltige



Professor Mingyuan He ist Direktor des Shanghai Key Laboratory of Green Chemistry & Chemical Processes im Chemie-Department der East China Normal University und stellvertretender Vorsitzender des akademischen Komitees des Research Institute of Petroleum Processing, China Petroleum and Chemicals Corporation. Im Jahr 2000 wurde er wissenschaftlicher Leiter des State Key Basic Research Program im Bereich der grünen Chemie. Sein Forschungsinteresse gilt katalytischen Materialien für die Erdölraffinerie und die petrochemische Produktion, dem Schweröl-Cracken, der FCC-Benzinoktanzahlerhöhung und der Produktion von Benzin mit anderen Spezifikationen.



Professor Yuhuan Sun promovierte 1989 am Shanxi Institute Coal Chemistry der chinesischen Akademie der Wissenschaften (CAS) und begann dann dort seine Forschungstätigkeit. 1992–1995 war er als wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Brunel University tätig und 1999–2000 als Gastprofessor am California Institute of Technology. Derzeit ist er stellvertretender Direktor des CAS Shanghai Advance Research Institute und Vorsitzender des CAS-BP JV Center for Clean Energy Technology. Seine Forschung konzentriert sich auf die C1- und Kohlechemie, die Überführung von Synthesegas in Treibstoffe und Chemikalien sowie das Abfangen von CO₂ und seine chemische Umsetzung.



Professor Buxing Han promovierte 1988 am chemischen Institut der CAS und war 1989–1991 Postdoc an der University of Saskatchewan (Kanada). Seit 1993 ist er Professor am chemischen Institut der CAS. Er ist Koordinator des Department of Energy and Green Chemistry, Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, und Vorsitzender des Chemical Thermodynamics and Thermal Analysis Committee der chinesischen chemischen Gesellschaft. In seiner Forschung beschäftigt er sich mit den physikochemischen Eigenschaften von grünen Lösungsmittelsystemen und ihrer Anwendung in der grünen Chemie.

Zukunft.^[2] Wir behandelten die grüne Kohlenstoffwissenschaft unter dem Aspekt der Verwendung fossiler Energie mit geringer Kohlenstoffemission,^[13] und Tour et al. wiesen darauf hin, dass die grüne Verwendung von Kohlenstoffressourcen den Einfluss von Kohlenstoffbrennstoffen auf die Umwelt minimiert und einen glatteren Übergang von fossilen Brennstoffen zu einer nachhaltigen Energiewirtschaft ermöglichen könnte.^[14] Vor kurzem wurden an der Rice University in den USA ein Green Carbon Center^[15] und in Neuseeland eine Green Carbon Company^[16] gegründet.

Wie bereits erwähnt wurden die Verarbeitung und Nutzung von Kohlenstoffquellen und das Kohlenstoffrecycling ausführlich untersucht, aber dies geschah meist unabhängig voneinander. In diesem Essay wollen wir einen ganzheitlichen Überblick über die effiziente Verarbeitung und Nutzung von Kohlenstoffquellen sowie das Kohlenstoffrecycling und die damit in Zusammenhang stehenden wissenschaftlichen Themen geben. In Abschnitt 2 besprechen wir die grüne Kohlenstoffwissenschaft und schlagen vier Schlüsselprinzipien vor. In Abschnitt 3 werden wir wichtige Themen wie die Erdölaufbereitung und die Umwandlung von Kohle, Methan, CO₂ und Biomasse in Treibstoffe und Chemikalien besprechen. Für jedes Gebiet werden wir, basierend auf den Grundlagen der grünen Kohlenstoffwissenschaft, des Gesamtwissens und der bisherigen Erfolge der Wissenschaftlergemeinschaft, einen kurzen Ausblick geben.

2. Die grüne Kohlenstoffwissenschaft

Ein vereinfachter Kohlenstoffkreislauf, der die Nutzung fossiler Ressourcen, den Umsatz von Biomasse und das Recycling von CO₂ ins Verhältnis zueinander setzt, ist in Abbildung 1 dargestellt. Die fossilen Rohstoffe werden in Treibstoffe und Chemikalien überführt, wozu Kohlenstoffenergie benötigt wird, was die Freisetzung von CO₂ zur Folge hat. Das freigesetzte CO₂ kann jedoch aufgefangen und auf chemischem Weg wieder in Treibstoffe oder Chemikalien überführt werden. Leider wird auch bei diesen Prozessen CO₂ freigesetzt. Pflanzen sind dagegen in der Lage, CO₂ mittels

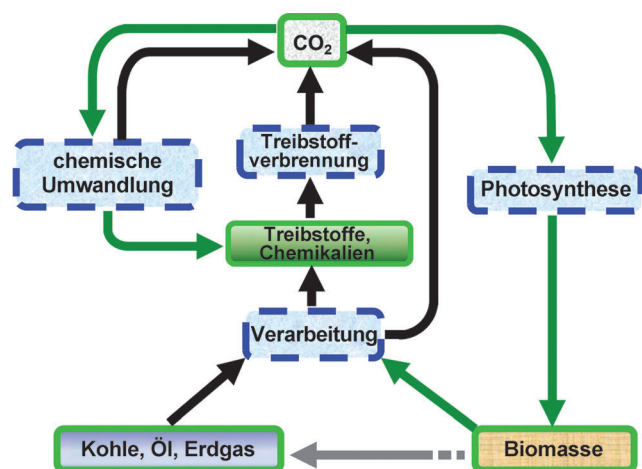


Abbildung 1. Ein vereinfachter Kohlenstoffkreislauf und verwandte Prozesse.

Photosynthese in Biomasse umzuwandeln, die dann wiederum, ebenfalls unter CO₂-Emission, zur Herstellung von Treibstoffen und Chemikalien genutzt werden kann. Der Einsatz von Biomasse kann zur Einsparung fossiler Ressourcen beitragen und so den Nettoanstieg von CO₂ in der Atmosphäre reduzieren.

Die meisten der in Abbildung 1 gezeigten Prozesse sind nicht besonders effizient, und so werden große Mengen wertvoller Ressourcen verschwendet. Die Gesamtmenge an freigesetztem CO₂ ist viel höher als die an rezykliertem. Mit anderen Worten, der gezeigte Kohlenstoffkreislauf gilt aufgrund der großen Menge an Netto-CO₂-Freisetzung nicht. Ein idealer Weg der Annäherung an den Kohlenstoffkreislauf ist somit die Verringerung der Netto-CO₂-Emission. Dies kann durch eine effiziente Prozessierung und Verwendung von Kohlenstoffressourcen und durch effizientes Kohlenstoffrecycling erreicht werden. Wir definieren die grüne Kohlenstoffwissenschaft folgendermaßen: Untersuchung und Optimierung der Umwandlungen kohlenstoffhaltiger Verbindungen und der am gesamten Kohlenstoffkreislauf beteiligten Prozesse, vom Prozessieren der Kohlenstoffressourcen über die Nutzung der Kohlenstoffenergie und die CO₂-Fixierung bis zum Kohlenstoffrecycling, um die Kohlenstoffressourcen effizient zu nutzen und die Netto-CO₂-Emissionen zu minimieren. Die vier Schlüsselprinzipien einer grünen Kohlenstoffwissenschaft können wie folgt zusammengefasst werden:

- 1) Die Reaktion $C + O_2 \rightarrow CO_2$ sollte möglichst nur bei der Nutzung zur Energieerzeugung und nicht auch bei der Herstellung von Treibstoffen und Chemikalien auftreten.
- 2) Die Kohlenstoffatomökonomie sollte als Kriterium zur Bewertung jedes Schrittes des Kohlenstoffkreislaufs verwendet und optimiert werden.
- 3) Das chemische Kohlenstoffrecycling einschließlich eines effizienten CO₂-Einfangs und -Einsatzes sollte das natürliche Kohlenstoffrecycling ergänzen.
- 4) Die Methoden zur chemischen Umwandlung und Verwendung von Biomasse müssen verbessert werden, um den Verbrauch fossiler Ressourcen zu reduzieren. Das ist gleichbedeutend damit, für das Kohlenstoffrecycling die natürliche Photosynthese mit chemischen Prozessen zu kombinieren.

3. Wichtige Bereiche der grünen Kohlenstoffwissenschaft

3.1. Die Optimierung der Erdölaufbereitung

Treibstoffe spielen in der modernen Gesellschaft eine wichtige Rolle und werden hauptsächlich durch das katalytische Cracken von Erdöl gewonnen. In diesem Prozess entstehen Koks und Trockengas (seine Hauptbestandteile sind Wasserstoff, Methan, Ethan und Ethylen) als Nebenprodukte, wie in Abbildung 2 zu sehen ist.

Die Spaltung von C-C-Bindungen ist hierbei die Hauptreaktion. Sie ist endotherm und erfordert daher die Zufuhr von Energie.^[10a-c] Es wurde bereits viel Arbeit in die Reduzierung des Energieverbrauchs und der CO₂-Emission bei der

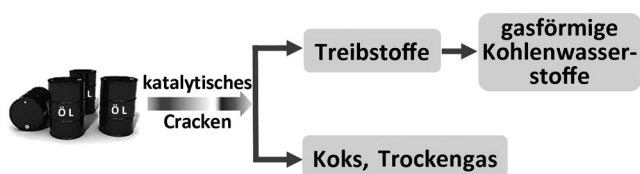


Abbildung 2. Vereinfachte Darstellung des katalytischen Crackens von Erdöl.

Herstellung von Treibstoffen gesteckt. Trotzdem müssen für eine grüne Kohlenstoffwissenschaft einige wissenschaftliche und technische Probleme noch weiter betrachtet werden. Derzeit sind Benzin und Diesel die Haupttreibstoffe im Transportwesen. Es ist bekannt, dass das Niedertemperatur-Cracken von Öl den Anteil an Nebenprodukten (z.B. Koks und Trockengas) reduzieren kann. Wenn Benzin aus Rohöl hergestellt wird, werden mehr C-C-Bindungen der Ausgangsstoffe gebrochen, wodurch mehr Energie und Startmaterial verbraucht wird. Wenn jedoch Diesel das Zielprodukt ist, kann das Ausmaß der C-C-Bindungsbrüche und damit auch die Menge an Nebenprodukten reduziert werden, was wiederum Energie spart und die CO_2 -Freisetzung reduziert. Zusätzlich sind Dieselmotoren bereits jetzt effizienter als Benzinmotoren (45 bzw. 30 %), und eine weitere Verbesserung auf 55–63 % ist möglich.^[17] Darum ist die Effizienz der Kohlenstoffressourcen viel höher, wenn Diesel produziert und verwendet wird. Derzeit ist jedoch Benzin in vielen Ländern, z.B. in China,^[13] das vorherrschende Produkt des katalytischen Crackens. Darum sollten größere Anstrengungen unternommen werden, um das Diesel/Benzin-Verhältnis zu optimieren, was direkt zu einer Reduktion des Kohlenstoffgleichgewichts im Kohlenstoffkreislauf (Abbildung 1) führen würde. Dabei muss allerdings angemerkt werden, dass die Optimierung des Diesel/Benzin-Verhältnisses ein komplexes Problem ist. Zusätzlich zur Effizienz der Kohlenstoffnutzung müssen einige andere Faktoren berücksichtigt werden, z.B. die Kosten für den Austausch vorhandener Beförderungsmittel und für die Reduktion der Feinstaubemissionen.

Beim katalytischen Cracken von Rohölen wird ein erheblicher Teil des Rohmaterials zwangsläufig in Koks umgewandelt.^[10a-c,18,19] Dieser reduziert die Aktivität und Selektivität der Katalysatoren erheblich. Das wiederum verringert die Effizienz des katalytischen Crackens, verschwendet das Ausgangsmaterial und setzt mehr Kohlendioxid frei. Darum muss zum Regenerieren der Katalysatoren der Koks entfernt werden. Es gibt fünf Hauptarten von Koks, die beim katalytischen Cracken auftreten: Koks aus Kondensations- und Dehydrierungsreaktionen (catalytic coke), Koks, der aus im Katalysator eingeschlossenen Kohlenwasserstoffen bei der Katalysatorregenerierung entsteht (catalyst-to-oil coke), Koks, der nach einem Mechanismus unter Beteiligung freier Radikale gebildet wird (thermal coke), Conradson-Koks und Koks, der auf die Dehydrierung durch Metallverunreinigungen zurückzuführen ist.^[18] Die Katalyse ist entscheidend für die Verringerung der Koksbildung und die Erhöhung der Kohlenstoffatomeffizienz dieser Reaktionen. In den letzten Jahren wurden einige neue Zeolithe mit Makro-, Meso- und

Mikroporen mit geordneten sauren Stellen entwickelt und hergestellt.^[20] Diese Zeolithe könnten katalytische Crackprozesse mit höherer Atomeffizienz ermöglichen.

Derzeit wird der gebildete Koks weggebrannt, um die Katalysatoren zu regenerieren, und die Regenerierung der Katalysatoren für das Cracken im Fließbett (fluid catalytic cracking, FCC) ist einer der Hauptproduzenten von CO_2 in Erdölraffinerien. Die dabei erzeugte Wärme wird z.B. zum Erhitzen der Rohmaterialien auf Reaktionstemperatur oder als Energielieferant für die endothermen Crackreaktionen genutzt.^[18] Es ist bekannt, dass Koks für die Erzeugung von Synthesegas ($\text{H}_2 + \text{CO}$) genutzt werden kann. Daher wäre die Erzeugung von Synthesegas während der Katalysatorregenerierung eine vernünftige Verwendung des Koks, d.h., die Katalysatorregenerierung und die Synthesegaserzeugung wären integriert, und einige Forschung dazu hat es bereits gegeben.^[19] Um dieses Ziel zu erreichen, müssten die derzeitigen Regeneratoren und die Crackkatalysatoren so modifiziert werden, dass sie sowohl der Katalysatorregenerierung als auch der Koksvergasung dienen. In den 1980er Jahren haben Min et al. am Research Institute of Petrochem Processing, SINOPEC (China), einige Experimente durchgeführt, um diese Integration in der Ölraffinerie in Shijiazhuang (China) zu testen. Der Prozess wurde jedoch nicht kommerzialisiert.^[13]

3.2. Umsetzung von Kohle

Kohle ist eine der Hauptenergiequellen, und sie kommt weltweit viel häufiger vor als Öl oder Erdgas.^[10c] Kohle besteht hauptsächlich aus aromatischen Makromolekülen, die auch Heteroatome (z.B. O, S, N) enthalten. Derzeit wird sie in erster Linie einfach verbrannt, um Wärme zu erzeugen. Kohle kann aber auch direkt oder indirekt als Rohstoff für die Herstellung von Kohlenstoffmaterialien, Treibstoffen und höherwertigen organischen Chemikalien dienen (Abbildung 3).^[10c,21]

Beim direkten Weg werden die Makromoleküle der Kohle in niedermolekulare Verbindungen gespalten, die dann zu sauberen Treibstoffen aufbereitet und – nach Entfernung der Heteroatome – zur Herstellung einer Reihe von Chemikalien genutzt werden können.^[10d,e,21c] Wasserstoff wird hierbei benötigt, um das H/C-Verhältnis der Produkte zu erhöhen. Normalerweise braucht es mehrere Schritte für die Herstellung von Treibstoffen und Chemikalien. Diese sind: das Auflösen der Kohle; die Verringerung der Molekülgröße, um Zugang zu den Katalysatorporen zu ermöglichen; die

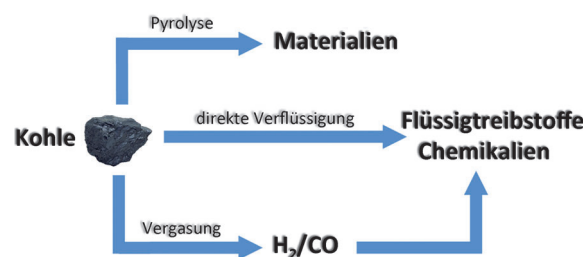


Abbildung 3. Die Möglichkeiten zur chemischen Nutzung von Kohle.

Entfernung der Heteroatome; die Hydrierung der aromatischen Ringe und die Öffnung der gesättigten Ringe; eine weitere Verringerung der Molekülgröße und die Erhöhung des H/C-Verhältnisses.^[10e] Geeignete Katalysatoren sollten diese Reaktionen beschleunigen. Eine Reihe von Übergangsmetallkatalysatoren,^[22] Säurekatalysatoren^[23] und Metallhalogeniden^[24] wurde bisher als Katalysatoren eingesetzt. So eignen sich Iodborane und Iod als Homogenkatalysatoren für die Hydrierung von hochwertigen bitumenhaltigen Kohlen, wobei eine Erhöhung des Anteils an aliphatischen Verbindungen auf Kosten der aromatischen erreicht wird.^[25] Obwohl viel Aufwand in die Optimierung der Bedingungen der Einzelschritte (z.B. die Vorbehandlung der Kohle, die katalytische Hydrierung der behandelten Kohle und die Trennung der Produkte^[10d,e,26]) gesteckt wurde, ist der direkte Weg immer noch teurer als erdölbasierte Prozesse. Wegen der äußerst komplexen und schwankenden chemischen und physikalischen Eigenschaften von Kohle ist es sehr schwierig, die Änderungen der Kohlenstoffverknüpfungen während des Verflüssigungsprozesses zu steuern. Hierauf sollte deutlich mehr Aufmerksamkeit gerichtet werden, weil das ausschlaggebend für die Weiterentwicklung dieser Technologie ist. Kohle kann nicht nur zur Erzeugung von Treibstoffen und Chemikalien, sondern auch als Rohstoff für die Herstellung von höherwertigen Materialien, wie metallurgischem Koks, aktiviertem Kohlenstoff, Kohlenstoffmolekularsieben, Graphit, Kohlenstofffasern, Huminsäurematerialien und Kohle/Polymer, verwendet werden.^[21d]

Bei der indirekten Kohleverflüssigung wird die Kohle erst durch Reaktion mit Sauerstoff und Dampf unter Spaltung aller C-C-Bindungen in Synthesegas umgewandelt. Danach wird das Synthesegas über die entsprechenden chemischen Reaktionswege in Treibstoffe und Chemikalien wie Benzin, Diesel, Arene, Alkene, Alkohole, Dimethylether, Aldehyde, Carbonsäuren und Carbonsäureester überführt.^[10f,27] Benzin und Diesel beispielsweise können mithilfe der Fischer-Tropsch-Synthese erhalten werden. Eine Reihe von Katalysatoren mit verschiedenen aktiven Komponenten (z.B. Fe, Co, Ru, Pt), Trägermaterialien (z.B. SiO₂, Al₂O₃, mesoporöse Materialien, Zeolithe, Kohlenstoffnanofasern, Kohlenstoffnanoröhren) und Beschleunigern (z.B. Oxide der Übergangsmetalle oder seltenen Erden) wurde bereits entwickelt.^[10f,28] Die Aktivität der Katalysatoren und ihre Selektivität für die gewünschten Produkte hängen stark von ihrer Zusammensetzung und Struktur ab. Die Bandbreite an möglichen Kombinationen aus aktiver Komponente, Trägermaterial und Beschleuniger bietet viele Möglichkeiten, um das gewünschte Ziel zu erreichen.^[10f,28] Da beim indirekten Prozess ungefähr 50 % des Kohlenstoffs in CO₂ umgewandelt werden, ist seine Effizienz sehr niedrig.^[21c] Sie wäre höher, wenn man aus Synthesegas Treibstoffe und Chemikalien mit hohen O/C-Verhältnissen wie Alkohole, Dimethylether, Aldehyde, Carbonsäuren und Carbonsäureester herstellen würde. Ein bemerkenswertes Beispiel hierfür ist die Synthese von Ethylenglycol durch CO-Reduktion und Kupplungsreaktionen.^[29]

3.3. Die Umwandlung von Methan

Methan ist eine häufige Ressource, die direkt als Treibstoff verwendet werden kann. Es kommt als Erdgas und in den Ozeanen als Methanhydrat vor. Zusätzlich wird Methan auf natürliche Weise in Biosystemen erzeugt und kann mithilfe der Biotechnologie und Biomassetechnologie aus Biomasse, die man als „nachwachsendes Methan“ betrachten kann, hergestellt werden.^[30] Die effiziente Nutzung von Methan ist ein wichtiges Thema, da sie zur erfolgreichen Umsetzung des Kohlenstoffkreislaufs (Abbildung 1) beitragen kann. Eine Reihe von indirekten und direkten Strategien (Abbildung 4) wurde für die Überführung von Methan in wertvollere Treibstoffe und Chemikalien untersucht.^[30–32]



Abbildung 4. Indirekte und direkte Wege zur Methanumwandlung.

Beim indirekten Weg wird Methan zuerst in Synthesegas umgewandelt. Beim direkten Weg wird mit Prozessen wie der selektiven Oxidation, der Hochtemperaturkupplung und der zweistufigen Methanhomologisierung eine Reihe von nützlichen Chemikalien (z.B. Methanol, Formaldehyd, höhere Kohlenwasserstoffe, Essigsäure, Aceton) erhalten.^[30–32] Methan kann auch in Aromatisierungsreaktionen eingesetzt werden.^[33] Im Folgenden werden wir kurz auf die Reformierung von Methan zur Synthesegaserzeugung und die selektive Oxidation zu Methanol eingehen, die zu den wichtigsten Methoden für die Umwandlung von Methan in hochwertige Treibstoffe und Chemikalien gehören.

Für die Erzeugung von Synthesegas aus Methan eignen sich Verfahren wie die Dampfreformierung, die Kohlendioxid-Reformierung, die Sauerstoff-Reformierung und eine Kombination dieser Methoden.^[32] Die Dampfreformierung, bei der Methan mit Wasser umgesetzt wird, wurde vor mehr als 80 Jahren kommerzialisiert und wird breit genutzt.^[32,34] Eine Nickelverbindung katalysiert die Reaktion besonders in Gegenwart eines Promotors wie B, La und Rh^[35a] sehr effektiv.^[35] Rh-Katalysatoren auf ZrO₂, CeO₂, Ce_xZr_{1-x}O₂ und SiO₂ sind ebenfalls sehr effizient, und die Größe der Rh-Nanopartikel hat einen erheblichen Einfluss auf die Aktivität und Stabilität der Katalysatoren.^[35b]

Die Reaktion von Methan mit CO₂ wird als Kohlendioxid-Reformierung oder als Trockenreformierung von Methan bezeichnet. In den letzten Jahren wurden viele Bemühungen auf diese Reaktion und besonders auf die Entwicklung der Katalysatoren verwandt. Nickel- und Edelmetallkatalysatoren wurden ausführlich untersucht,^[36] wobei die durch Ni/Ce-ZrO₂^[37a] und Ni/MgO^[37b] katalysierten Reaktionen hohe Methan- und CO₂-Umsätze lieferten. Mesoporöse Ni/CaO-ZrO₂-Nanokomposite mit hoher thermischer Stabilität wurden hergestellt, die sich als exzellente Katalysatoren erwiesen.^[38a] Jedoch sind Edelmetallkatalysatoren in der Regel

effizienter. Auch eine Verbesserung der Stabilität des Nickelkatalysators für die CO_2 -Reformierung durch Dotierung mit Spuren an Pt wurde beschrieben.^[38b] $\text{Pt/ZrO}_2\text{-SiO}_2$ erwies sich als sehr aktiver und stabiler Katalysator,^[39a] und die Aktivität eines Rh-Katalysators war mehr als zwei Größenordnungen höher als die eines Ni-Cr-Katalysators.^[39b] Eine Studie von 2011 zeigt, dass ein CoCeZrO_x -Katalysator genutzt werden kann und dass die Zugabe von Mn die Aktivität und Stabilität des Katalysators erheblich verbessert.^[39c] Der Hauptvorteil der CO_2 -Reformierung von Methan ist, dass zwei Treibhausgase verbraucht werden.^[32,40]

Die Reaktion von Methan mit Sauerstoff wird als Sauerstoff-Reformierung oder als oxidative Methanreformierung bezeichnet. Betrachtet man die Energieeffizienz, so ist die oxidative Methanreformierung sehr vielversprechend, denn sie ist thermodynamisch günstig, und hohe Methanumsätze können bei hohen Raumgeschwindigkeiten erreicht werden.^[32] Edelmetall-,^[41] Nichtedelmetall-^[42] und Multimetallkatalysatoren^[43] wurden für die Reaktion untersucht, und es wurden einige sehr gute Ergebnisse erhalten. So zeigt ein einfacher Ni/MgO-Katalysator brauchbare Aktivität und zufriedenstellende Synthesegas-Selektivität.^[44] Mit Pt oder Rh auf Aluminiumoxid als Katalysatoren waren bei sehr kurzen Reaktorverweilzeiten hohe Methanumsätze und hohe Selektivitäten für H_2 und CO möglich.^[45]

Diese drei Basis-Reformierungsrouten können zu kombinierten Reformierungsprozessen wie der Sauerstoff-Dampf-Reformierung, der Sauerstoff- CO_2 -Reformierung und der Sauerstoff-Dampf- CO_2 -Reformierung zusammengeführt werden.^[32] Solche gekoppelten Prozesse haben einige klar erkennbare Vorteile. Beispielsweise kann der kombinierte Prozess energieeffizienter sein als die individuellen Reformierungen, weil die in den exothermen Reaktionen erzeugte Wärme für die endothermen Reaktionen genutzt werden kann.^[46] Ein Beispiel ist die durch $\text{NiCoMgCeO}_x/\text{SZ5564}$ katalysierte Sauerstoff-Dampf-Reformierung,^[47] bei der unter thermoneutralen Bedingungen hohe Methanumsätze mit sehr guter Synthesegas-Selektivität erreicht wurden. $\text{Pt/ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ erwies sich in der Sauerstoff-Dampf- und der Sauerstoff- CO_2 -Reformierung als effizienter Katalysator mit hoher Stabilität.^[48a] Ein $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator bewies gute Aktivität und Stabilität bei der Sauerstoff- CO_2 -Reformierung, und die Zugabe von Sauerstoff reduzierte die Koksbildung an der Katalysatoroberfläche.^[48b] Die Leistungen edelmetallmodifizierter Nickelkatalysatoren waren dank der synergistischen Wirkung der Metalle sehr gut. Die Aktivitäts-, Stabilitäts-, Hot-Spot- und Regenerationseigenschaften konnten dadurch verbessert werden.^[48c] Trotz dieser guten Ergebnisse darf bei einem Reaktionssystem, in dem Sauerstoff vorkommt, die Sicherheitsthematik nicht aus den Augen verloren werden.^[49]

Als Treibstoff und Chemierohstoff wird Methanol in großem Maßstab verwendet.^[50] Derzeit wird es hauptsächlich aus Synthesegas erzeugt, das überwiegend aus Kohle oder Erdgas stammt. Solch ein zweistufiger Prozess weist zusätzlich zu hohen Investitions- und Betriebskosten auch einen hohen Energieverbrauch und eine hohe CO_2 -Emission auf. Darum ist die selektive Oxidation von Methan zu Methanol ein vielversprechender Weg im Hinblick sowohl auf die

Kohlenstoffatomeffizienz als auch auf die wirtschaftliche Verwendung von Erdgas. Sowohl chemische Katalyse^[51] als auch Biokatalyse^[52] und Photokatalyse^[30,53] wurden zur Beschleunigung dieser Reaktion eingesetzt. So wurde die aerobe Oxidation von Methan zu Methanol in Wasser unter milden Bedingungen mit einem Bipyrimidinylplatin-Polyoxometallat-Hybridkomplex auf Siliciumoxid als Katalysator beschrieben.^[51a] Die Hauptprodukte waren – bei ungefähr 1 % Methanumsatz – Methanol und Formaldehyd. Auch ein fester Katalysator wurde für die direkte Niedertemperaturoxidation von Methan zu Methanol entwickelt.^[31a] Er zeigte zufriedenstellende Aktivität und Stabilität, aber es war sehr schwierig, einen hohen Methanumsatz und hohe Methanolselektivität gleichzeitig zu erreichen. Mit Methan-Monooxygenasen aus methanotrophen Bakterien als Katalysatoren gelang die gezielte Oxidation von Methan zu Methanol unter Umgebungsbedingungen.^[52a] Vor kurzem wurde eine chemische Strategie für die Feineinstellung des katalytischen Profils der Monooxygenase P450 BM3 beschrieben, die nur die Zugabe einer geeigneten, chemisch inerten Perfluorfettsäure zum Enzymkatalysator erfordert. Dieses System katalysierte die Oxidation von Methan zu Methanol mit Sauerstoff als Oxidationsmittel effizient.^[52b] Auch photokatalytische Methoden wurden für die Methanumsetzung verwendet.^[53] Mit Wasser als Oxidationsmittel konnte Methan durch Photokatalyse bei Atmosphärendruck und 370 K mithilfe eines WO_3 -Katalysator, der mit Lanthan dotiert war, in Methanol überführt werden.^[54a] Diese Reaktion gelang in Wasser auch bei Raumtemperatur mit sichtbarem Licht und einem WO_3 -Katalysator,^[54b] und die beobachteten Produkte waren hauptsächlich Methanol, O_2 und CO_2 .

3.4. Die Umwandlung von CO_2

Das Recycling von CO_2 ist ein wichtiger Bestandteil des Kohlenstoffkreislaufs in Abbildung 1. Kohlendioxid ist das Haupttreibhausgas, aber auch eine häufig vorkommende, nichttoxische, nichtentflammbare, einfach erhältliche und nachwachsende Kohlenstoffquelle. Außer zur Synthesegas-erzeugung (CO_2 -Reformierung von Methan, Abschnitt 3.3) kann CO_2 auch als Rohstoff für die Herstellung von Treibstoffen und Syntheseprodukten genutzt werden. Dabei werden die unterschiedlichsten chemischen Bindungen gebildet, z. B. C-C-, C-O-, C-H- und C-N-Bindungen.^[12] Einige typische Umsetzungen sind in Abbildung 5 zusammengestellt. In der Industrie werden mehrere dieser Wege genutzt; z. B. zur Herstellung von Harnstoff, Salicylsäure, cyclischen Carbonaten und Polypropylencarbonaten.^[12] In diesem Abschnitt werden wir die Umwandlung von CO_2 in cyclische Carbonate, Copolymere, Methanol, Ameisensäure und Dimethylcarbonat (DMC) diskutieren.

Cyclische Carbonate werden verbreitet als polare aprotische Lösungsmittel, als Vorstufen für Polycarbonatmaterialien und als Zwischenprodukte in der organischen Synthese genutzt. Die Cycloaddition von CO_2 an Epoxide zur Bildung von fünfgliedrigen cyclischen Carbonaten ist eine der erfolgreichsten Methoden, Kohlendioxid als Reagens zu verwenden, und wird industriell genutzt.^[12a] Viele Katalysatoren

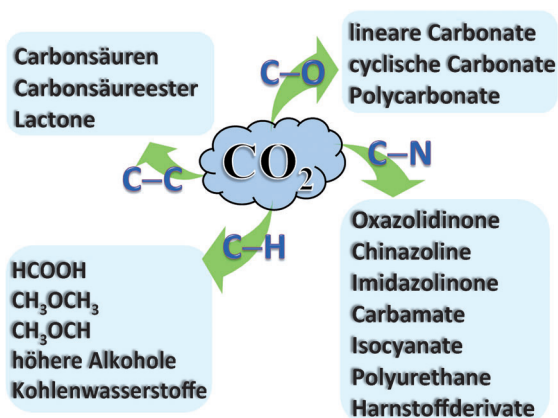


Abbildung 5. Typische Umwandlungen von CO_2 .

wurden für diese Cycloaddition entwickelt, z. B. Alkalimetallsalze,^[55a] Übergangsmetallkomplexe,^[55b] funktionelle Polymere,^[55c] quartäre Ammonium- und Phosphoniumsalze^[55d] und ionische Flüssigkeiten.^[55e,f] Die Alkalimetallsalze sind die vielversprechendsten Katalysatoren für diese Reaktion, weil sie häufig vorkommen und preiswert, nichttoxisch und einfach wiederzuverwenden sind. Allerdings ist ihre Aktivität in der Regel niedrig. Es ist bekannt, dass die Zugabe von Cokatalysatoren die Aktivität von Alkalimetallsalz-Katalysatoren erhöht, und sowohl Kronenether,^[56a] PPh_3 und Phenol^[56b] als auch Cellulose^[56c] erwiesen sich als sehr effektive Cokatalysatoren. CO_2 kann auch als Baustein für die Herstellung wertvoller bioabbaubarer Copolymere dienen.^[57] So werden über die Kupplung von CO_2 mit Epoxiden Polycarbonate mit ungewöhnlichen Eigenschaften erhalten. Hier haben sich Salenmetallkomplexe als sehr gute Katalysatoren erwiesen.^[57]

Die Verwendung von Methanol als Treibstoff und als Rohmaterial für die Synthese von Kohlenwasserstoffen und anderen Produkten, die derzeit aus Erdöl erzeugt werden, hat viele Vorteile.^[58] Methanol wird im Allgemeinen aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff hergestellt, die aus Kohle und Erdgas erhalten werden. In den letzten Jahrzehnten wurde der Hydrierung von CO_2 zu Methanol als Alternative große Aufmerksamkeit gewidmet.^[12a-d] Sowohl Hetero- als auch Homogenkatalysatoren wurden getestet.^[59] Es wurde gezeigt, dass ein Cu/ZnO -Katalysator die Reaktion effektiv katalysiert,^[59a] wobei die ZnO -Form einen erheblichen Einfluss auf die Selektivität hatte: Plättchenförmige ZnO -Nanokristalle zeigten eine höhere Selektivität als stabförmige.^[59b] Mit ZnO -Stäbchen/ CdSe mit definierter Morphologie als Modell-Trägermaterial für Cu wurde eine hohe Selektivität für Methanol erreicht.^[59c] Die Zugabe von Oxidmaterialien wie Al_2O_3 , TiO_2 , Ga_2O_3 und MgO verbesserte die Aktivität und Stabilität des Cu/ZnO -Katalysators.^[60] Es wurde auch berichtet, dass ein Nickelkatalysator eine höhere Wechselzahl (TOF) als der verwandte Kupferkatalysator aufwies, weil die Hydrierungsbarriere auf Ni erheblich kleiner als auf Cu ist.^[61] Weiterhin wurde die Hydrierung von CO_2 zu Methanol unter relativ milden Reaktionsbedingungen mit einem Ruthenium-Phosphan-Komplex als Katalysator beschrieben.^[59d] Entscheidend für die großtechnische Anwendung dieses Weges ist zusätzlich zur Entwicklung von effizienteren, preiswerteren und

wiederverwendbaren Katalysatoren die Herstellung von preiswertem Wasserstoff auf der Basis erneuerbarer Energien. Die photokatalytische Reduktion von Wasser zu H_2 , die, insbesondere bei Verwendung von sichtbarem Licht, großes Potenzial für die nachhaltige Erzeugung von Wasserstoff hat, ist bereits Gegenstand intensiver Forschung.^[62]

Ameisensäure ist eine gängige Chemikalie mit vielen Verwendungsmöglichkeiten. Derzeit erfordert ihre industrielle Herstellung meist entweder toxisches Kohlenstoffmonoxid oder Synthesegas.^[63] Die Bildung von Ameisensäure aus H_2 und CO_2 ist zwar atomökonomisch, aber eine endotherme Reaktion. Durch die Zugabe von Basen kann das Gleichgewicht auf die Produktseite verschoben werden.^[64] Homogenkatalysatoren, und hier besonders Rhodium-,^[65] Ruthenium-^[66] und Iridiumkomplexe^[67] mit unterschiedlichen Liganden, wurden ausführlich untersucht, aber auch Heterogenkatalysatoren, die durch das Immobilisieren von Ruthenium auf Siliciumoxid oder Polystyrolharzen erhalten wurden, wurden beschrieben.^[68] Als Base, mit der die thermodynamische Limitierung der Reaktion überwunden wird, werden üblicherweise Amine verwendet.^[66c] Vor kurzem wurden auch basische ionische Flüssigkeiten eingesetzt, um das Gleichgewicht der Reaktion zu verschieben.^[69] Hierzu wurde Ruthenium auf Siliciumoxid immobilisiert, das dann in einer wässrigen Lösung mit der ionischen Flüssigkeit dispergiert wurde. Dieses katalytische System zeigte zufriedenstellende Aktivität und hohe Selektivität. Der Vorteil dieses Ansatzes ist, dass die Ameisensäure einfach isoliert werden kann und sowohl die ionische Flüssigkeit als auch der Katalysator nach einer einfachen Abtrennung wiederverwendet werden können. Vor kurzem konnte auch gezeigt werden, dass ein Goldkatalysator auf einem Titanoxidträger in Gegenwart von unverdünntem NET_3 die CO_2 -Hydrierung zu HCOOH/NET_3 -Addukten effektiv katalysiert.^[70] Die Addukte konnten mithilfe des hochsiedenden Amins ($n\text{-C}_6\text{H}_{13}$) $_3\text{N}$ in reines HCOOH und NET_3 getrennt werden. Kürzlich wurde auch die kontinuierliche Hydrierung von CO_2 zu reiner Ameisensäure in einer einzigen Prozesseinheit beschrieben.^[71] Dies wurde durch die Entwicklung eines integrierten Systems aus einem makroskaligen Prozess, einer mesoskaligen Abtrennungsstrategie und einem molekularskaligen Katalysatorsystem erreicht. Obwohl die katalytische Hydrierung von CO_2 zu Ameisensäure ausführlich untersucht wurde, ist ihre Durchführbarkeit im industriellen Maßstab immer noch nicht bewiesen. Die Entwicklung effizienter und wiederverwendbarer Katalysatoren und die ökonomische Abtrennung des Produkts sind kritische Punkte bei der Kommerzialisierung dieses Weges. Außerdem muss für die großtechnische Produktion preiswerter und regenerativ produzierter Wasserstoff verfügbar sein.

Dimethylcarbonat (DMC) ist ein grünes Zwischenprodukt der organischen Synthese und ein nützliches Lösungsmittel. Üblicherweise wird es aus Methanol und giftigem Phosgen hergestellt, weshalb eine Synthese direkt aus CO_2 und Methanol sehr attraktiv ist. Der Gleichgewichtsumsatz der Reaktion ist allerdings aus thermodynamischen Gründen sehr niedrig. Um die Reaktion voranzutreiben, muss daher das entstehende Wasser mithilfe von Dehydratisierungsreagentien entfernt werden. Somit sind sowohl die Dehydrati-

sierung als auch ein effizienter Katalysator für eine erfolgreiche Reaktion notwendig. Bislang wurden Homogenkatalysatoren, z. B. Cobalt-, Nickel-, Niob- und Zinnkomplexe, eingesetzt.^[72] Des Weiteren wurden für die Reaktion Zirkonium-, Vanadium-, Kupfer-, Cer-, Zinn-, Titan- und Kaliumbasierte Katalysatoren getestet.^[73–75] Als Dehydratisierungsreagentien wurden Ketale,^[74a] Orthoester^[74b] und Molekularsiebe^[74a,75] genutzt, und es wurde gezeigt, dass die Reaktion auch unter überkritischen Bedingungen gelingt.^[75] Allerdings wurde dieser Weg bisher nicht für industrielle Verfahren verwendet. Die Probleme könnten durch eine Kombination von sehr effizienten Katalysatoren und Dehydratisierungsreagentien mit geeigneten Abtrennmethoden für DMC und Wasser gelöst werden.

Die Verwendung von Sonnenenergie zur Umwandlung von Kohlendioxid in wertvolle organische Verbindungen kann zu einer negativen CO₂-Emission führen. Darum kann dieser Weg zum Erreichen des Kohlenstoffkreislaufs in Abbildung 1 beitragen. Die photokatalytische Reduktion von CO₂ zu hochwertigen Chemikalien wie Methanol und Ameisensäure wurde von vielen Forschern untersucht. Halbleiter (z. B. TiO₂ und CdS) haben sich als effektive Photokatalysatoren erwiesen.^[76] Bei der photokatalytischen Reduktion von CO₂ in Gegenwart suspendierter lichtempfindlicher Halbleiterpulver und unter Einwirkung von Strahlung mit einer Wellenlänge kleiner 500 nm wurden Methanol, Ameisensäure und Formaldehyd erhalten.^[76a] Die Reduktion von CO₂ mit H₂O unter Verwendung von TiO₂- und TiO₂/Y-Zeolith-Katalysatoren und UV-Licht lieferte Methanol und Methan.^[77] Um das sichtbare Licht effektiv zu nutzen, wurden mehrere Strategien (z. B. die Sensibilisierung mithilfe eines Farbstoffs) zur Erweiterung der Absorption des Photokatalysators in den sichtbaren Bereich entwickelt.^[78] Des Weiteren wurde gezeigt, dass NiO-InTaO₄-Katalysatoren bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht CO₂ zu Methanol reduzieren. Die Methanolausbeute stieg dabei mit dem Anteil an NiO-Cokatalysator.^[79]

Vor wenigen Jahren wurde CO₂ photokatalytisch mit H₂O und einem farbstoffsensibilisierten Cu-Fe/P25-Photokatalysator in einem statischen Glasfaserreaktor durch Bestrahlung mit künstlichem und echtem Sonnenlicht zu Methanol, Ethylen und Methan reduziert.^[80] Der Hauptvorteil hier ist, dass die Glasfasern das Licht gleichmäßig durch den Reaktor leiten. Zusätzlich ist die Verarbeitungskapazität beim Reaktor höher, weil der Photokatalysator auf der großen Oberfläche der Glasfasern dispergiert werden kann. Auch mit Gold oder Platin beschichtete Kohlenstoffnanopartikel wurden als effektive Photokatalysatoren für die Reduktion von CO₂ mit sichtbarem Licht in wässriger Lösung beschrieben, wobei Ameisensäure mit einer geschätzten Quantenausbeute von ungefähr 0.3 % erzeugt wurde.^[81] Kürzlich gelang die photokatalytische Reduktion von CO₂ zu HCOO[–] unter Einstrahlung von sichtbarem Licht mithilfe eines photoaktiven titanhaltigen Metall-organischen Gerüsts (MOF).^[82] Diese Art von MOF-Materialien weist eine hohe Dichte an immobilisierten Ti-Stellen in seinen Poren auf. Obwohl die photokatalytische Umwandlung von CO₂ in wertvolle Kohlenwasserstoffe sehr vielversprechend ist und ausführlich untersucht wurde, müssen noch einige Hauptprobleme wie

die Entwicklung effizienter Katalysatoren und Reaktoren gelöst werden, um eine ökonomisch praktikable Technologie zu erhalten.

3.5. Die Umwandlung von Biomasse

Weil sie nicht erneuerbar sind, verringern sich weltweit die fossilen Ressourcen. Zugleich produziert die Natur jedes Jahr eine riesige Menge an Biomasse, aber nur ungefähr 4 % davon werden derzeit durch den Menschen genutzt.^[11a] Unter allen nachhaltigen Energieressourcen ist nur die Biomasse eine Quelle für kohlenstoffbasierte Treibstoffe und Chemikalien,^[83] weshalb ihre Umwandlung in Treibstoffe und Chemikalien ein effektiver Weg ist, um uns aus der Abhängigkeit von fossilen Ressourcen zu befreien. Zudem kann diese Umwandlung als CO₂-Recycling mit einer Kombination von Photosynthese und chemischen Methoden betrachtet werden. Daher ist die Umwandlung von Biomasse für den Kohlenstoffkreislauf von Abbildung 1 äußerst wichtig. Das Interesse an der Umwandlung von Biomasse in Treibstoffe, Chemikalien und Materialien hat in den letzten zehn Jahren im universitären wie auch im industriellen Bereich stark zugenommen.^[84] Die hauptsächlich in Biomasse enthaltenen Rohstoffklassen sind Stärke, Triglyceride und Lignocellulose. Aus ihnen können zahlreiche Bioproducte hergestellt werden, wie in Abbildung 6 schematisch gezeigt ist^[11] und im Folgenden kurz besprochen wird.

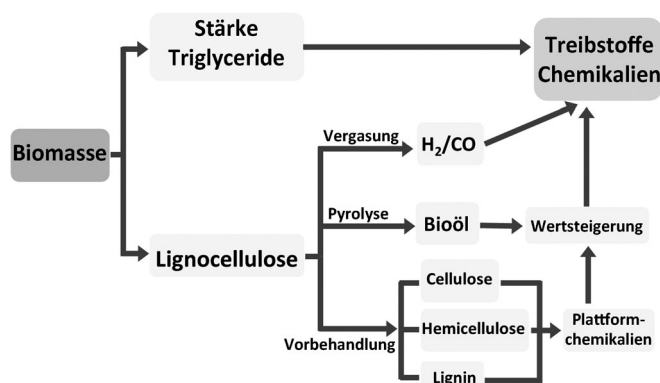


Abbildung 6. Wege von Biomasse zu Treibstoffen und Chemikalien.

Die Herstellung von Bioethanol und Biodiesel mit Stärke und Triglyceriden als Ausgangsstoffen wurde bereits kommerzialisiert.^[11c] Stärke enthält Glucosepolysaccharide, die durch α -glycosidische Bindungen verbunden sind und leicht durch Hydrolyse in die Zuckermomere gespalten und so in Bioproducte überführt werden können.^[11c,83] Große Stärke-Bioraffinerien wurden vor Jahrzehnten in Betrieb genommen und setzen pro Jahr Millionen Tonnen Mais-, Weizen- und Kartoffelstärke mithilfe von Bio- und Chemokatalysatoren in unterschiedliche Producte um.^[11f] Große Mengen, insbesondere Bioethanol, werden aus diesen Stärkerohstoffen gewonnen. Triglyceridrohstoffe werden aus Pflanzenölen, Altöl, Algen und Tierfett erhalten.^[85] Biodiesel kann aus Triglyceriden und Methanol durch Umesterung erzeugt werden.^[86]

Prinzipiell werden drei Kategorien von Katalysatoren für die Biodieselsproduktion verwendet: Alkalien,^[87] Säuren^[88] und Enzyme.^[89] Vor kurzem wurden auch einige neue Methoden entwickelt. So wurde Biodiesel unter überkritischen Bedingungen und ohne einen Katalysator aus Methanol erhalten.^[90]

Die Lignocellulosebiomasse besteht hauptsächlich aus Cellulose, Hemicellulose und Lignin, das häufiger vorkommt und nicht essbar ist. Eine Reihe von Ansätzen zur Verwendung von Lignocellulosebiomasse als Rohstoff für die Erzeugung von Biotreibstoffen und Chemikalien wurde untersucht; sie können in thermochemische und Hydrolysemethoden eingeteilt werden. Die thermochemischen Verfahren wiederum können in Vergasungs- und Pyrolyseprozesse unterschieden werden.^[91] Grundsätzlich kann mit thermochemischen Methoden alle organische Materie in der Lignocellulose in nützliche Materialien (z. B. Synthesegas und Bioöle) umgesetzt werden. Bei der Vergasungsmethode wird die Lignocellulose zuerst in Synthesegas umgewandelt, das dann als Rohmaterial für die katalytische Herstellung von Treibstoffen und Chemikalien (z. B. über die Fischer-Tropsch-Synthese) genutzt wird.^[10f,28,92] Der Hauptvorteil der Vergasung ist die gute Anwendbarkeit auf jedes Lignocellulose-Rohmaterial, aber sie erfordert hohe Temperaturen und eine anschließende Reinigung des Synthesegases.^[93] Beim Pyrolyseprozess wird die Lignocellulose ebenfalls bei erhöhter Temperatur behandelt, und zwar unter Ausschluss von Sauerstoff oder in Gegenwart von deutlich weniger Sauerstoff, als für eine komplette Verbrennung notwendig wäre. Das Bioöl wird dabei als komplexe Mischung von Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Säuren, Estern und Arenen erhalten.^[11f] Für diesen Weg wurden bis zu 70 % Ausbeute an Bioöl (beruhend auf dem Ausgangsrohmaterial) beschrieben.^[94]

Im Allgemeinen sind kurze Verweilzeiten für die Herstellung von Bioölen notwendig, und die Produkteigenschaften hängen von der spezifischen Zusammensetzung des Rohmaterials und den Reaktionsbedingungen ab.^[95] Mit der Pyrolysetechnik kann die Lignocellulosebiomasse vollständig verwertet und auch das Lignin nach der Extraktion der Kohlenhydrate aus der Lignocellulose verarbeitet werden.^[95,96] Allerdings kann das produzierte Bioöl nicht direkt in derzeit verbreiteten Verbrennungsmotoren verwendet werden, weil seine hohe Acidität und der hohe Sauerstoffgehalt zu Korrosion bzw. einer niedrigen Energiedichte führen.^[97] Um Treibstoffe hoher Qualität zu erhalten, ist die Entfernung des Sauerstoffs notwendig. Hierzu wurden die katalytische Hydrodesoxygenierung, die Zeolithveredelung und die Keton-Decarboxylierung eingesetzt.^[97,98]

Bei der Hydrolysemethode zur Umsetzung von Lignocellulose-Rohstoffen wird das Ausgangsmaterial erst in Kohlenhydrate und Lignin getrennt, die dann als Ausgangsstoffe für die Herstellung von Treibstoffen und Chemikalien mittels biologischer oder chemischer Methoden verwendet werden. Der wichtigste Vorteil dieser Methode ist, dass die Reaktion unter milderen Bedingungen gelingt und eine bessere Kontrolle über die Selektivität erlaubt.^[97]

Die Verwendung von nicht essbaren Kohlenhydraten (z. B. Cellulose und Hemicellulose) aus Biomasse als Rohmaterial für die Erzeugung von Biotreibstoffen und Biochemikalien ist sowohl aufgrund der Häufigkeit und des geringen

Preises dieser Rohstoffe als auch aufgrund der Tatsache, dass die Rohstoffe nicht der Nahrungskette entzogen werden müssen, sehr attraktiv. Die Kohlenhydrate können mithilfe biologischer oder chemischer Prozesse umgewandelt werden. So können Bioethanol, Biobutanol und Biokohlenwasserstoffe durch Fermentation aus Cellulose erhalten werden.^[83,97] In den üblichen Prozessen werden zuerst C₅- und C₆-Zucker durch Hydrolyse von Cellulose erzeugt; diese werden dann weiter zu Bioethanol, Biobutanol oder anderen nützlichen Chemikalien fermentiert. In den vergangenen Jahren war auf diesem interessanten Gebiet viel geforscht worden,^[99] aber es gibt weiterhin technische und ökonomische Hindernisse, die einem preiswerten kommerziellen Prozess im Wege stehen: Preiswertere Kohlenhydratquellen, die Verbesserung der Fermentationseffizienz und die Reduzierung der Enzymkosten sind für die Verringerung der Preise für Bioprodukte notwendig.

Die Kohlenhydrate können auch mithilfe anderer katalytischer Reaktionen wie Oxidation, Dehydratisierung und Hydrierung in Treibstoffe und Chemikalien überführt werden. Durch Oxidation von Kohlenhydraten können viele wertvolle Chemikalien erhalten werden.^[100] So lässt sich das häufigste natürliche Monosaccharid Glucose selektiv zu Gluconsäure oxidieren, die in der pharmazeutischen und Lebensmittelindustrie weit verbreitet ist; ihre biotechnologische Produktion wird im Industriemaßstab durchgeführt.^[11f,100] Die chemische katalytische Oxidation von Glucose zu Gluconsäure mit Pt- und Pd-Katalysatoren und Sauerstoff als Oxidationsmittel wurde ausführlich untersucht; die Verwendung von Bismut als Kokatalysator verbesserte die katalytische Effizienz von Platin.^[101] Die aerobe Oxidation von Glucose zu Gluconsäure unter Katalyse mit trägerfixierten Au-Katalysatoren in wässriger Lösung verlief mit sehr guter Aktivität und Selektivität.^[102] Ein Aluminiumoxid-Trägermaterial, das mit basischen Metalloxiden wie Natriumoxid oder Calciumoxid dotiert war, konnte die Aktivität des Au/Al₂O₃-Katalysators erheblich steigern.^[102b] Es konnte auch gezeigt werden, dass die Metalle in Au-Pd- und Au-Pt-Partikeln die Reaktion synergistisch begünstigen.^[103]

Die Hydrierung von Kohlenhydraten kann Zuckeralkohole generieren, die in der Lebensmittelindustrie und als Vorstufen für die Synthese von Treibstoffen und anderen höherwertigen Verbindungen weit verbreitet sind.^[100] Einer der am meisten produzierten Zuckeralkohole ist das durch katalytische Hydrierung von Glucose erhaltene Sorbitol mit einer geschätzten weltweiten Jahresproduktion von 700 000 Tonnen.^[11f] Für die industrielle Produktion von Zuckeralkoholen werden üblicherweise Ni-Katalysatoren, vor allem Raney-Nickel, genutzt.^[104] Allerdings ist die Stabilität der Ni-Katalysatoren wegen des Auswaschens von Nickel nicht sehr hoch. Ruthenium-, Cobalt-, Platin-, Palladium- und Rhodiumkatalysatoren wurden ebenfalls für die Hydrierung verwendet. Zum Beispiel war die Leistung von trägerfixierten Ru-^[105a] und Pt-Katalysatoren^[105b] bei der Überführung von Cellulose in Hexitole zufriedenstellend. Ruthenium wurde auf einer Reihe von Trägermaterialien für die Hydrierung von Glucose und Cellobiose eingesetzt, und dabei wurden die entsprechenden Polyolprodukte in hoher Ausbeute erhalten.^[106] Die direkte Umwandlung von Cellulose in Ethylen-

glycol gelang mit einem trägerfixierten Wolframcarbidkatalysator in hoher Ausbeute,^[107] womit sich ein neuer Weg zu Ethylenglycol eröffnet hat. Eine neuere Studie legt nahe, dass eine kontrollierte Umwandlung von Cellulose in Ethylenglycol, Propylenglycol und Sorbitol mithilfe eines Ru/C-Katalysators in Gegenwart von WO₃ erzielt werden kann.^[108] Besonders die wichtige Grundchemikalie Propylenglycol kann so in mehr als 30 % Ausbeute direkt aus Cellulose erhalten werden. Neben der Verbesserung der katalytischen Effizienz der Reaktionen ist ein weiterer wichtiger Aspekt die Minimierung des Verbrauchs an Wasserstoff aus externen Quellen; derzeit wird der Wasserstoff hauptsächlich aus fossilen Ressourcen gewonnen.^[97]

Die Herstellung von Treibstoffen und Chemikalien aus Biomasse über die Synthese von Plattformverbindungen ist sehr attraktiv. Die Dehydratisierung von Kohlenhydraten liefert wichtige Plattformmoleküle aus Biomasse wie 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF) und Furfural (2-Furaldehyd), die vielseitige und wertvolle Zwischenprodukte für Kunststoffe, Pharmazeutika, Feinchemikalien und Treibstoffe sind.^[109] Mit großem Aufwand wurde bereits versucht, Kohlenhydrate wie Fructose,^[110] Sucrose^[111] und Inulin^[112] in verschiedenen Lösungsmitteln unter sauren Bedingungen in 5-HMF zu überführen. Die Umwandlung von Glucose oder Cellulose in 5-HMF ist jedoch schwieriger. Erst vor wenigen Jahren wurden auf diesem Gebiet Fortschritte gemacht, und hohe Ausbeuten an 5-HMF wurden in einer Reihe von Lösungsmitteln mit Metallchloriden (z. B. CrCl₃, SnCl₄, AlCl₃) als Katalysatoren erhalten.^[113] Einige wichtige Reaktionen, wie die Herstellung von 2,5-Dimethylfuran aus Fructose^[114] und Glucose^[115] und von Furfural aus Xylose,^[113d,116] wurden ebenfalls unter Zuhilfenahme verschiedener Katalysatoren untersucht.

Lignin ist einer der Hauptbestandteile der Lignocellulosebiomasse, die in der Natur die reichhaltigste Quelle für aromatische Kohlenwasserstoffe ist,^[11a] und ist zudem ein Nebenprodukt der Zellstoff- und Papierindustrie. Lignin ist ein dreidimensional amorphes Polymer, das aus methoxylierten Phenylpropanstrukturen besteht.^[11b] Die profitable chemische Spaltung von Lignin in nützliche Fragmente ist eine große Herausforderung, und es gibt nur sehr wenige Berichte über die effiziente Isolierung solcher aromatischer Produkte. Der einzige nennenswerte kommerzielle Prozess ist bisher die Herstellung von Vanillin aus Lignosulfonaten, die ein Nebenprodukt der Sulfat-Zellstoffindustrie sind.^[11b] Während die Verwendung von Lignin in der Vergangenheit weniger Aufmerksamkeit erhalten hat als die Nutzung der Kohlenhydrate, ist das Interesse daran in letzter Zeit gestiegen.^[11b,117] Lignin kann durch Vergasung in Synthesegas überführt werden, das dann in Treibstoffe und eine Vielzahl an Chemikalien umgewandelt werden kann (siehe oben). Außer für die Produktion von Synthesegas kann Lignin auch zur Herstellung vieler wertvoller Chemikalien durch Cracken oder Hydrolyse, Reduktion oder Oxidation genutzt werden.

Das Cracken von Lignin liefert niedermolekulare Verbindungen, die weiter zu wertvollen Produkten umgesetzt werden; HZSM-5 hat sich als sehr effektiver Katalysator für diese Crackreaktionen herausgestellt.^[118] Bei der Ligninreduktion werden Lignin oder Ligninuntereinheiten durch

Hydrierung und Hydrodesoxygenierung mithilfe verschiedener Übergangsmetall-Hetero-^[113d,119a] und -Homogenkatalysatoren, z. B. Nickelkomplexe,^[119b] zu einfachen aromatischen Verbindungen wie Phenol, Benzol, Toluol und Xylol umgesetzt. Die aromatischen Verbindungen können dann weiter zu Basis- und Feinchemikalien verarbeitet werden. Hierfür eignen sich die bereits für die Erdölindustrie entwickelten Methoden. Ligninoxidationen nutzen Sauerstoff oder H₂O₂ und liefern Plattformchemikalien oder aromatische Chemikalien mit zusätzlichen Funktionalitäten.^[11b] Eine Reihe von Katalysatoren wurde für diese Oxidationen verwendet, einschließlich Pd/Al₂O₃,^[120a] Cu-Mn/Al₂O₃, Cu-Ni-Ce/Al₂O₃,^[120b] und Co(salen)/SBA-15-Heterogenkatalysatoren^[120c] sowie Co-,^[121a] Fe-,^[121a] Cu-,^[121b] und V-Komplexe.^[121b,c] Es konnte auch gezeigt werden, dass Ruthenium-^[122a] und Vanadiumkomplexe^[122b] die Depolymerisation von Lignin-Modellverbindungen unter Spaltung der Arylether-C-O-Bindung katalysieren können; diese Reaktionen waren redoxneutral. Mit seiner einzigartigen Struktur und seinen chemischen Eigenschaften hat Lignin großes Potenzial als Kohlenstoffressource für die nachhaltige Herstellung von Treibstoffen und einer großen Bandbreite an Basis- und Feinchemikalien. Allerdings sind die kontrollierte Lignindepolymerisation und die Trennverfahren recht schwierig, und diese Probleme wurden bisher nicht angemessen gelöst.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Eine nachhaltige Entwicklung zu erreichen ist eine große Herausforderung für unsere Gesellschaft. Die Verbesserung der Effizienz bei der Nutzung vorhandener Ressourcen und beim Kohlenstoffrecycling kann erheblich zum Erreichen dieses Ziels beitragen. Wie in Abbildung 1 gezeigt ist die effiziente Umwandlung und Verwendung von fossilen Rohstoffen, Biomasse und CO₂ bei minimalem Energieverbrauch und minimaler CO₂-Emission entscheidend. Viele derzeitige Prozesse müssen verbessert werden, und neue Lösungsansätze sollten interdisziplinär von Chemikern, Materialwissenschaftlern, Verfahrenstechnikern und Umweltwissenschaftlern erkundet und entwickelt werden.

Die effiziente Verwendung der begrenzten Erdölressourcen ist sehr wichtig, weil es in naher Zukunft keine alternativen Quellen oder Technologien geben wird, die die gewaltigen Mengen an Flüssigtreibstoffen zur Verfügung stellen können, die wir benötigen.^[10a-c] Die Entwicklung von Katalysatoren und Prozessen zur Verringerung der Koks-, CO₂- und Trockengasbildung unter industriellen Bedingungen ist nach wie vor entscheidend. Wie in Abschnitt 3.1 besprochen besteht die Möglichkeit, Erdöl effizienter und unter weniger CO₂-Emission zu nutzen, wenn das Diesel/Benzin-Verhältnis optimiert sowie die Katalysatorregenerierung und Synthesegasproduktion integriert werden. Um mehr Diesel zu produzieren, braucht es Katalysatoren und Prozesstechnologien, die beim katalytischen Öl-Cracken selektiv die C-C-Bindungen der schweren Bestandteile spalten. Zudem sollten die Hauptprodukte der Katalysatorregenerierung CO und H₂ statt CO₂ und H₂O sein. Diese neue Art von Regeneratoren könnte als ein Mehrstufensystem konzipiert sein, und die

Crackkatalysatoren sollten nicht nur die Crackreaktionen begünstigen, sondern auch die Erzeugung von Synthesegas.^[18]

Die direkte Verbrennung zur Wärme- und Elektrizitäts-erzeugung wird in absehbarer Zukunft weiterhin die Hauptverwendungsart von Kohle sein. Wegen der Abnahme der Ölvorräte wird jedoch die Erzeugung von Flüssigtreibstoffen, Chemikalien und Materialien aus Kohle an Bedeutung gewinnen. Sowohl direkte als auch indirekte Wege für diesen Zweck haben offensichtliche Vor- und Nachteile.^[10e] Grundsätzlich kann die Kohlenstoffeffizienz des direkten Prozesses hoch sein, aber der Prozess an sich ist sehr komplex und erfordert elementaren Wasserstoff.^[21] Zusätzlich hängt die Effizienz des Prozesses sehr stark von der Qualität und der chemischen Struktur der verwendeten Kohle ab. Der indirekte Weg ist praktikabler, aber die C-C-Bindungen der Kohlemakromoleküle werden dabei unter höherem Energieaufwand komplett gespalten.^[21c] Direkte wie indirekte Kohleverflüssigung ist technisch machbar. Die derzeitigen Techniken sind jedoch sehr energieintensiv, und ihre Effizienz muss weiter verbessert werden. Die Entwicklung von sehr effizienten und preiswerten Katalysatoren und die Gestaltung der entsprechenden Reaktoren und Trennanlagen sollten zur Erreichung dieses Ziels kombiniert werden. Zusätzlich sollte der Entwicklung neuer Reaktionen und Prozesse mehr Aufmerksamkeit geschenkt werden, die neue Chemikalien, Zwischenprodukte und Materialien basierend auf der einzigartigen Struktur von Kohle und mit dem geringsten Anteil an C-C-Bindungsspaltung liefern.^[21d]

Die effektive Umwandlung von Methan in hochwertige Flüssigtreibstoffe und wertvolle Chemikalien bleibt weiterhin eine große Herausforderung. Die Reformierung von Methan zur Erzeugung von Synthesegas, das dann über weitere chemische Routen prozessiert wird, ist eine brauchbare Methode. Dampf- und CO₂-Reformierungsprozesse zur Synthesegaserzeugung sind endotherm und damit sehr energieintensiv und erfordern hohe Temperaturen. Dies wiederum führt zu einer geringeren Energieeffizienz sowie zu einigen anderen Problemen, z.B. einer schnellen Katalysatordeaktivierung und hohen Kapital- und Betriebskosten.^[42a] Darum sollten die Sauerstoffreformierung und die kombinierten Reformierungsprozesse wie Sauerstoff-Dampf-, Sauerstoff-CO₂- und Sauerstoff-Dampf-CO₂-Reformierung intensiv untersucht werden, weil sie energetisch effizient geführt werden können und sogar bei niedrigeren Temperaturen thermodynamisch günstig sind. Speziell die kombinierten Reformierungsprozesse verknüpfen eine endotherme mit einer exothermen Reaktion, und das H₂/CO-Verhältnis des Produkts kann durch mehr Betriebsparameter beeinflusst werden.^[32,46] Trotzdem bleiben einige schwierige Probleme, z.B. die hohe lokale Temperatur auf der Katalysatoroberfläche, die Koks-bildung und die Schwierigkeiten bei der Kontrolle der Betriebsbedingungen. Zudem sollten die thermische Balance und Sicherheitsaspekte dieser Prozesse besonders beachtet werden, da Sauerstoff in den Reaktionssystemen vorkommt.^[49] Besonderes wichtig ist auch die Entwicklung von Katalysatoren, die in den kombinierten Reformierungsprozessen bei niedrigeren Temperaturen aktiv sind, damit die mit hohen Betriebstemperaturen assoziierten Probleme vermieden werden können.

Die selektive Oxidation von Methan zu höherwertigen Treibstoffen und Chemikalien wie Methanol ist eine weitere Herausforderung, weil Methan mit seiner großen C-H-Bindungsenergie ein sehr stabiles Molekül ist. Es ist sehr schwierig, einen hohen Methanumsatz bei gleichzeitig hoher Methanalselektivität zu erreichen.^[51] Alle derzeit bekannten Methoden sind wegen der zu geringen Effizienz und/oder der niedrigen Ausbeute an gewünschtem Produkt nicht für großtechnische Anwendungen geeignet. Hier sind das Verständnis des Mechanismus der selektiven C-H-Aktivierung und die Entwicklung aktiver, selektiver und stabiler Katalysatoren sehr wichtig, um zu einer für die Industrie geeigneten Technologie zu gelangen. Die photokatalytische Herstellung von Treibstoffen und Chemikalien aus Methan und Wasser ist eine vielversprechende Strategie, bei der thermodynamische Einschränkungen keine Rolle spielen und milde Bedingungen genügen. Die meisten beschriebenen photokatalytischen Umwandlungen von Methan sind jedoch durch niedrige Ausbeuten und eine geringe Energieeffizienz gekennzeichnet und damit noch weit von unseren Anforderungen entfernt.^[30,53] Wirksame Photokatalysatoren und neuartige photokatalytische Reaktoren sind wichtige Elemente für die Entwicklung ökonomisch konkurrenzfähiger Prozesse. Besonderes Augenmerk sollte auf die Verwendung von sichtbarem Licht gerichtet sein.

Die Überführung von CO₂ in Treibstoffe und Chemikalien ist sowohl unter thermodynamischen als auch unter kinetischen Gesichtspunkten eine Herausforderung.^[9,12] Die Zahl nützlicher und spontan ablaufender Reaktionen von CO₂ mit einem anderen Molekül (Reaktion zwischen zwei Molekülen) ist wegen des niedrigliegenden Energieniveaus von CO₂ sehr begrenzt, weshalb Strategien zur Lösung dieses thermodynamischen Problems benötigt werden.^[69] Eine effektive Möglichkeit ist die Suche nach Reaktionen, in denen CO₂ mit zwei oder mehr Verbindungen gleichzeitig reagiert. Dieses Vorgehen liefert mehr Möglichkeiten, um neue thermodynamisch bevorzugte Reaktionen zu finden, und kann neue Wege zur Erzeugung von Chemikalien unter Verwendung von CO₂-Bausteinen eröffnen. Thermodynamikstudien und Katalysatordesign sollten für die Suche kombiniert werden. Ein anderer Weg zur Überwindung der thermodynamischen Barriere ist die Nutzung von Sonnenenergie für CO₂-Reaktionen. Dies ist eine der besten Lösungen für das CO₂-Problem. Derzeit sind die Energieeffizienz und die Ausbeuten an gewünschten Produkten jedoch zu niedrig, um ökonomisch akzeptabel zu sein, und viel Arbeit ist notwendig, um die Effizienz der bestehenden Methoden zu verbessern und neue Reaktionen zu erkunden.^[76] Auch elektrische Energie kann genutzt werden, um die thermodynamischen Einschränkungen der CO₂-Reaktionen zu überwinden, aber für die meisten elektrochemischen Reaktionen bleibt die geringe Effizienz ein Problem. Zusätzlich sind derzeit großtechnische Anwendungen von elektrochemischen Methoden durch den Mangel an ausreichend preiswerter und regenerativer elektrischer Energie begrenzt. Auch unter kinetischen Aspekten ist die CO₂-Aktivierung der Engpass bei der CO₂-Verwendung.^[12,59] Es darf nicht übersehen werden, dass eine CO₂-Umwandlung nicht notwendigerweise die Gesamtmenge an CO₂ verringert, wenn die Reaktion sehr energieintensiv und/

oder die Effizienz des Prozesses nicht groß genug ist. Um uns dem Kohlenstoffkreislauf von Abbildung 1 anzunähern, müssen wir mit der Untersuchung und Entwicklung sehr effizienter Reaktionen und industrieller Prozesse für die Umwandlung von CO₂ fortfahren.

Biomasse ist eine in großen Mengen verfügbare erneuerbare Kohlenstoffquelle. Ihre effiziente Umwandlung in hochwertige Treibstoffe und Chemikalien ist eine Daueraufgabe. Die Herstellung von Treibstoffen aus Stärke und Triglyceriden ist technisch einfacher als die aus Lignocellulose und wurde kommerzialisiert. Doch die Rohstoffe für diese Ausgangsverbindungen sind verglichen mit der benötigten Menge viel zu wenig. Zusätzlich konkurriert die Verwendung dieser Ressourcen für Treibstoffe und Chemikalien mit ihrer derzeitigen Nutzung als Nahrungsmittel.^[97] Darum sollten die häufigen und preiswerten Lignocellulose-Lieferanten verwendet werden, was allerdings die Zufuhr von Energie erfordert, um die höhermolekularen und komplexen Strukturen des Rohstoffs umzuwandeln.^[98] Insofern ist die Effizienz der Umwandlung im Hinblick auf Energieverbrauch und Reduktion der Gesamtmenge an CO₂ von der Effizienz des Umwandlungsprozesses abhängig. Viele aktuelle Prozesse sind technisch machbar, verbieten sich aber aus ökonomischen Gründen und müssen daher verbessert werden, um zu effizienten und energetisch sparsamen großtechnischen Prozessen zu gelangen. Ein anderer Aspekt ist, dass die einzigartige Struktur der Lignocellulose eine sehr gute Möglichkeit zur Entwicklung und Herstellung neuer Chemikalien bietet.^[11] Besondere Aufmerksamkeit sollte der Entwicklung neuartiger Strategien zu Produkten mit gewünschten Eigenschaften gewidmet werden, in denen die Struktur des Rohmaterials so gut wie möglich erhalten ist. Auf diese Art können wir die benötigten Produkte mit weniger Energieverbrauch erhalten. Es ist zu erwarten, dass nicht nur mehr industrielle Prozesse zur Umwandlung von Biomasse in bekannte chemische Produkte entwickelt werden, sondern dass in Zukunft auch viele neue, wertvolle Produkte aus Biomasse erzeugt werden, die derzeit nicht aus fossilen Rohstoffen produziert werden.

Eingegangen am 23. November 2012

Online veröffentlicht am 26. Juli 2013

Übersetzt von Dr. Juliane Keilitz, Berlin

- [1] a) P. Levi, *Das periodische System*, dtv, München, **1991**; b) E. Roston, *The Carbon Age: How Life's Core Element Has Become Civilization's Greatest Threat*, Walker & Company, New York, **2008**.
- [2] a) G. A. Olah, G. K. S. Prakash, A. Goepfert, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12881–12898; b) G. A. Olah, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 112–116; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 104–107.
- [3] C. Federsel, R. Jackstell, M. Beller, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6392–6395; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6254–6257.
- [4] a) P. T. Anastas, J. Warner, *Green Chemistry Theory and Practice*, Oxford University Press, Oxford, **1998**; b) P. T. Anastas, M. M. Kirchhoff, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 686–694.
- [5] a) S. L. Y. Tang, R. L. Smith, M. Poliakov, *Green Chem.* **2005**, *7*, 761–762; b) I. T. Horváth, P. T. Anastas, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2169–2173; c) C. J. Li, P. T. Anastas, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1413–1414.
- [6] a) R. A. Sheldon, *Chem. Ind.* **1992**, 903–906; b) R. A. Sheldon, *Chem. Commun.* **2008**, 3352–3365.
- [7] a) A. N. Thayer, *Chem. Eng. News* **2007**, 11–19; b) F. G. Calvo-Flores, *ChemSusChem* **2009**, *2*, 905–919.
- [8] a) P. T. Anastas, J. B. Zimmerman, *Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37*, 95A–101A; b) S. Y. Tang, R. A. Bourne, R. L. Smith, M. Poliakov, *Green Chem.* **2008**, *10*, 268–269.
- [9] H. Arakawa, M. Aresta, J. N. Armor, M. A. Barteau, E. J. Beckman, A. T. Bell, J. E. Bercaw, C. Creutz, E. Dinjus, D. A. Dixon, K. Domen, D. L. DuBois, J. Eckert, E. Fujita, D. H. Gibson, W. A. Goddard, D. W. Goodman, J. Keller, G. J. Kubas, H. H. Kung, J. E. Lyons, L. E. Manzer, T. J. Marks, K. Morokuma, K. M. Nicholas, R. Periana, L. Que, J. Rostrup-Nielsen, W. M. H. Sachtler, L. D. Schmidt, A. Sen, G. A. Somorjai, P. C. Stair, B. R. Stults, W. Tumas, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 953–996.
- [10] a) J. W. Wilson, *Fluid Catalytic Cracking Technology and Operation*, Pennwell, Oklahoma, **1997**; b) R. A. Meyers, *Handbook of Petroleum Refining Processes*, McGraw-Hill, New York, **2004**; c) D. S. J. Jones, P. R. Pujado, *Handbook of Petroleum Processing*, Springer, Dordrecht, **2008**; d) M. A. Elliott, *Chemistry of Coal Utilization*, 2. Aufl., Wiley, New York, **1981**; e) S. Vasireddy, B. Morreale, A. Cugini, C. Song, J. J. Spivey, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 311–345; f) A. Y. Khodakov, W. Chu, P. Fongarland, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1692–1744.
- [11] a) E. S. Beach, Z. Cui, P. T. Anastas, *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 1038–1049; b) J. Zakzeski, P. C. A. Bruijninx, A. L. Jonge-rius, B. M. Weckhuysen, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3552–3599; c) D. M. Alonso, J. Q. Bond, J. A. Dumesic, *Green Chem.* **2010**, *12*, 1493–1513; d) A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2411–2502; e) P. Tundo, A. Perosa, F. Zecchini, *Methods and Reagents for Green Chemistry: An Introduction*, Wiley, Hoboken, **2007**; f) P. Gallezot, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1538–1558; g) E. L. Kunkes, D. A. Simonetti, R. M. West, J. C. Serrano-Ruiz, C. A. Gärtner, J. A. Dumesic, *Science* **2008**, *322*, 417–421; h) C. O. Tuck, E. Pérez, I. T. Horváth, R. A. Sheldon, M. Poliakov, *Science* **2012**, *337*, 695–699; i) B. Kamm, P. R. Gruber, M. Kamm, *Biorefineries – Industrial Processes and Products*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [12] a) T. Sakakura, J. C. Choi, H. Yasuda, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2365–2387; b) M. M. Maroto-Valer, *Carbon Dioxide Capture, Transport and Industrial Applications*, Woodhead, Oxford, **2010**; c) M. Aresta, *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock*, Wiley-VCH, Weinheim, **2010**; d) T. Yu, R. Cristiano, R. G. Weiss, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1435–1447; e) M. Cokoja, C. Bruckmeier, B. Rieger, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8662–8690; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8510–8537; f) M. Peters, B. Köhler, W. Kuckshinrichs, W. Leitner, P. Markewitz, T. E. Müeller, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 1216–1240.
- [13] M. Y. He, Y. H. Sun, *Sci. Sin. Chim.* **2011**, *41*, 925–932.
- [14] J. M. Tour, C. Kittrell, V. L. Colvin, *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 871–874.
- [15] http://www.chemistryviews.org/details/news/870557/Green_Carbon_Center.html.
- [16] <http://www.greencarbon.co.nz>.
- [17] <http://www.eere.energy.gov/vehiclesandfuels>.
- [18] H. S. Cerqueira, G. Caeiro, L. Costa, F. R. Ribeiro, *J. Mol. Catal. A* **2008**, *292*, 1–13.
- [19] A. Corma, L. Sauvanaud, E. Dorskocil, G. Yaluri, *J. Catal.* **2011**, *279*, 183–195.
- [20] a) L. Tosheva, V. P. Valtchev, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 2494–2513; b) M. Choi, K. Na, J. Kim, Y. Sakamoto, O. Terasaki, R. Ryoo, *Nature* **2009**, *461*, 246–249; c) J. X. Jiang, J. H. Yu, A. Corma, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 3186–3212; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3120–3145.

- [21] a) D. D. Whitehurst, T. O. Mitchell, M. Farcasiu, *Coal Liquefaction: the Chemistry and Technology of Thermal Processes*, Academic Press, New York, **1980**; b) G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, **2008**; c) Y. Traa, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 2175–2187; d) H. H. Schobert, C. Song, *Fuel* **2002**, 81, 15–32.
- [22] a) R. E. Tischer, N. K. Narain, G. J. Stiegel, D. L. Cillo, *J. Catal.* **1985**, 95, 406–413; b) R. Bacaud, M. Besson, G. Djega-Mariadassou, *Energy Fuels* **1994**, 8, 3–9.
- [23] a) G. A. Olah, M. R. Bruce, E. H. Edelson, A. Husain, *Fuel* **1984**, 63, 1130–1137; b) Z. C. Wang, H. F. Shui, Y. N. Zhu, J. S. Gao, *Fuel* **2009**, 88, 885–889.
- [24] a) M. Nomura, T. Muratani, Y. Tajima, S. Murata, *Fuel Process. Technol.* **1995**, 43, 213–225; b) K. Mashimo, J. Suezawa, N. Masumoto, K. Miwa, K. Takido, T. Wainai, *Fuel* **1986**, 65, 495–499.
- [25] M. W. Haenel, J. Narangerel, U. B. Richter, A. Ruffńska, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 1077–1082; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 1061–1066.
- [26] „Catalysis in Direct Coal Liquefaction“: M. W. Haenel in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 2. Aufl. (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [27] a) R. L. Pruett, *Science* **1981**, 211, 11–16; b) I. Wender, *Fuel Process. Technol.* **1996**, 48, 189–297.
- [28] Q. H. Zhang, J. C. Kang, Y. Wang, *ChemCatChem* **2010**, 2, 1030–1058.
- [29] B. Wayland, X. F. Fu, *Science* **2006**, 311, 790–791.
- [30] L. Yuliati, H. Yoshida, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 1592–1602.
- [31] a) R. Palkovits, M. Antonietti, P. Kuhn, A. Thomas, F. Schüth, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 7042–7045; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 6909–6912; b) H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 10276–10297; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 10096–10115.
- [32] T. V. Choudhary, V. R. Choudhary, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 1852–1872; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 1828–1847.
- [33] a) L. S. Wang, L. X. Tao, M. S. Xie, G. F. Xu, J. S. Huang, Y. D. Xu, *Catal. Lett.* **1993**, 21, 35–41; b) M. V. Luzgin, V. A. Rogov, S. S. Arzumanov, A. V. Toktarev, A. G. Stepanov, V. N. Parmon, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 4635–4638; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 4559–4562; c) W. P. Zhang, S. T. Xu, X. W. Han, X. H. Bao, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 192–210.
- [34] R. T. Haslam, R. P. Russell, *Ind. Eng. Chem.* **1930**, 22, 1030–1037.
- [35] a) D. A. J. M. Ligthart, J. A. Z. Pieterse, E. J. M. Hensen, *Appl. Catal. A* **2011**, 405, 108–119; b) D. A. J. M. Ligthart, R. A. van Santen, E. J. M. Hensen, *J. Catal.* **2011**, 280, 206–220.
- [36] a) B. Li, S. Kado, Y. Mukainakano, T. Miyazawa, T. Miyao, S. Naito, K. Okumura, K. Kunitomi, K. Tomishige, *J. Catal.* **2007**, 245, 144–155; b) J. F. Múnera, S. Irusta, L. M. Cornaglia, E. A. Lombardo, D. V. Cesar, M. Schmal, *J. Catal.* **2007**, 245, 25–34.
- [37] a) H. S. Roh, H. S. Potdar, K. W. Jun, *Catal. Today* **2004**, 93–95, 39–44; b) F. Meshkani, M. Rezaei, *Catal. Commun.* **2011**, 12, 1046–1050.
- [38] a) S. G. Liu, L. X. Guan, J. P. Li, N. Zhao, W. Wei, Y. H. Sun, *Fuel* **2008**, 87, 2477–2481; b) L. Zhou, Y. Guo, J. Chen, M. Sakurai, H. Kameyama, *Fuel* **2012**, 92, 373–376.
- [39] a) G. K. Reddy, S. Loredant, A. Takahashi, P. Delichère, B. M. Reddy, *Appl. Catal. A* **2010**, 389, 92–100; b) S. I. Serdyukov, I. I. Karpov, G. S. Drobakha, V. K. Bel'nov, S. L. Levchenko, M. S. Safonov, *Pet. Chem.* **2011**, 51, 418–425; c) N. Wang, W. Chu, T. Zhang, X. S. Zhao, *Chem. Eng. J.* **2011**, 170, 457–463.
- [40] Y. H. Hu, E. Ruckenstein, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **2002**, 44, 423–453.
- [41] A. P. E. York, T. Xiao, M. L. H. Green, *Top. Catal.* **2003**, 22, 345–358.
- [42] a) Y. H. Hu, E. Ruckenstein, *Adv. Catal.* **2004**, 48, 297–345; b) Y. J. Qiu, J. X. Chen, J. Y. Zhang, *Catal. Commun.* **2007**, 8, 508–512.
- [43] a) V. R. Choudhary, K. C. Mondal, A. S. Mamman, *J. Catal.* **2005**, 233, 36–40; b) K. Omata, S. Kobayashi, J. Horiguchi, Y. Kobayashi, Y. Yamazaki, M. Yamada, *Appl. Catal. A* **2012**, 425–426, 170–177.
- [44] V. R. Choudhary, A. S. Mamman, S. D. Sansare, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1273–1274; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1189–1190.
- [45] D. A. Hickman, L. D. Schmidt, *Science* **1993**, 259, 343–346.
- [46] a) A. T. Ashcroft, A. K. Cheetham, M. L. H. Green, P. D. F. Vernon, *Nature* **1991**, 352, 225–226; b) V. R. Choudhary, A. M. Rajput, B. Prabhakar, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2179–2181; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2104–2106.
- [47] V. R. Choudhary, K. C. Mondal, T. V. Choudhary, *Appl. Catal. A* **2006**, 306, 45–50.
- [48] a) M. M. V. M. Souza, M. Schmal, *Appl. Catal. A* **2005**, 281, 19–24; b) A. S. A. Al-Fatesh, A. A. Ibrahim, A. H. Fakeeha, A. E. Abasaed, M. R. H. Siddiqui, *J. Ind. Eng. Chem.* **2011**, 17, 479–483; c) D. Li, Y. Nakagawa, K. Tomishige, *Appl. Catal. A* **2011**, 408, 1–24.
- [49] J. Smit, M. V. S. Annaland, J. A. M. Kuipers, *Chem. Eng. Res. Des.* **2004**, 82, 245–251.
- [50] G. A. Olah, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 2692–2696; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 2636–2639.
- [51] a) I. Bar-Nahum, A. M. Khenkin, R. Neumann, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 10236–10237; b) A. Holmen, *Catal. Today* **2009**, 142, 2–8; c) J. R. Webb, T. Bolaño, T. B. Gunnoe, *ChemSusChem* **2011**, 4, 37–49.
- [52] a) C. E. Tinberg, S. J. Lippard, *Acc. Chem. Res.* **2011**, 44, 280–288; b) F. E. Zilly, J. P. Acevedo, W. Augustyniak, A. Degee, U. W. Häusig, M. T. Reetz, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 2772–2776; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 2720–2724; c) R. A. Himes, K. Barnese, K. D. Karlin, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 6864–6866; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 6714–6716.
- [53] C. E. Taylor, R. P. Noceti, *Catal. Today* **2000**, 55, 259–267.
- [54] a) C. E. Taylor, *Catal. Today* **2003**, 84, 9–15; b) M. A. Gondal, A. Hameed, A. Suwaiyan, *Appl. Catal. A* **2003**, 243, 165–174.
- [55] a) T. S. Zhao, Y. Z. Han, Y. H. Sun, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, 1, 3047–3051; b) P. Yan, H. W. Jing, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, 351, 1325–1332; c) Y. Xie, Z. F. Zhang, T. Jiang, J. L. He, B. X. Han, T. B. Wu, K. L. Ding, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 7393–7396; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 7255–7258; d) L. N. He, H. Yasuda, T. Sakakura, *Green Chem.* **2003**, 5, 92–94; e) A. L. Zhu, T. Jiang, B. X. Han, J. L. Zhang, Y. Xie, X. M. Ma, *Green Chem.* **2007**, 9, 169–172; f) W. G. Cheng, X. Chen, J. Sun, J. Q. Wang, S. J. Zhang, *Catal. Today* **2013**, 200, 117–124.
- [56] a) N. Kihara, N. Hara, T. Endo, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 6198–6202; b) J. W. Huang, M. Shi, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 6705–6709; c) S. G. Liang, H. Z. Liu, T. Jiang, J. L. Song, G. Y. Yang, B. X. Han, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 2131–2133.
- [57] X. B. Lu, D. J. Darensbourg, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 1462–1484.
- [58] a) G. A. Olah, A. Goepfert, G. K. S. Prakash, *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2009**; b) U. Olsbye, S. Svelle, M. Bjørgen, P. Beato, T. V. W. Janssens, F. Joensen, S. Bordiga, K. P. Lillerud, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 5910–5933; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 5810–5831.
- [59] a) P. J. A. Tijm, F. J. Waller, D. M. Brown, *Appl. Catal. A* **2001**, 221, 275–282; b) F. L. Liao, Y. Q. Huang, J. W. Ge, W. R. Zheng, K. Tedsree, P. Collier, X. L. Hong, S. C. Tsang, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 2210–2213; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 2162–2165; c) F. L. Liao, Z. Y. Zeng, C. Eley, Q. Lu, X. L. Hong, S. C. E. Tsang, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 5934–5938; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 5832–5836; d) S. Wesselbaum,

- T. vom Stein, J. Klankermayer, W. Leitner, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 7617–7620; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7499–7502.
- [60] K. M. K. Yu, I. Curcic, J. Gabriel, S. C. E. Tsang, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 893–899.
- [61] E. Vesselli, L. De Rogatis, X. L. Ding, A. Baraldi, L. Savio, L. Vattuone, M. Rocca, P. Fornasiero, M. Peressi, A. Baldereschi, R. Rosei, G. Comelli, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11417–11422.
- [62] a) A. L. Linsebigler, G. Q. Lu, J. T. Yates, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 735–758; b) K. Sivula, F. Le Formal, M. Grätzel, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 432–449; c) J. H. Yang, H. J. Yan, X. L. Wang, F. Y. Wen, Z. J. Wang, D. Y. Fan, J. Y. Shi, C. Li, *J. Catal.* **2012**, *290*, 151–157.
- [63] W. Reutemann, H. Kieczka, *Formic Acid – Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Electronic Release*, 7. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
- [64] a) W. Leitner, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2391–2405; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2207–2221; b) F. Joó, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 805–808.
- [65] E. Graf, W. Leitner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 623–624.
- [66] a) P. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Nature* **1994**, *368*, 231–233; b) D. Preti, S. Squarzialupi, G. Fachinetti, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2635–2638; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2581–2584; c) T. Schaub, R. A. Paciello, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7416–7420; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7278–7282.
- [67] a) R. Tanaka, M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14168–14169; b) S. Ogo, R. Kabe, H. Hayashi, R. Harada, S. Fukuzumi, *Dalton Trans.* **2006**, 4657–4663.
- [68] Y. P. Zhang, J. H. Fei, Y. M. Yu, X. M. Zheng, *Catal. Commun.* **2004**, *5*, 643–646.
- [69] Z. F. Zhang, Y. Xie, W. J. Li, S. Q. Hu, J. L. Song, T. Jiang, B. X. Han, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1143–1145; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1127–1129.
- [70] D. Preti, C. Resta, S. Squarzialupi, G. Fachinetti, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12759–12762; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12551–12554.
- [71] S. Wesselbaum, U. Hintermair, W. Leitner, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 8713–8716; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8585–8588.
- [72] a) T. S. Zhao, Y. Z. Han, Y. H. Sun, *Fuel Process. Technol.* **2000**, *62*, 187–194; b) A. Dibenedetto, C. Pastore, M. Aresta, *Catal. Today* **2006**, *115*, 88–94; c) K. Kohno, J. C. Choi, Y. Ohshima, H. Yasuda, T. Sakakura, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 186–188.
- [73] a) Y. Yoshida, Y. Arai, S. Kado, K. Kunimori, K. Tomishige, *Catal. Today* **2006**, *115*, 95–101; b) H. Wang, M. H. Wang, W. Y. Zhang, N. Zhao, W. Wei, Y. H. Sun, *Catal. Today* **2006**, *115*, 107–110.
- [74] a) T. Sakakura, K. Kohno, *Chem. Commun.* **2009**, 1312–1330; b) D. Ballivet-Tkatchenko, T. Jerphagnon, R. Ligabue, L. Plasseraud, D. Poinot, *Appl. Catal. A* **2003**, *255*, 93–99.
- [75] Z. S. Hou, B. X. Han, Z. M. Liu, T. Jiang, G. Y. Yang, *Green Chem.* **2002**, *4*, 467–471.
- [76] a) T. Inoue, A. Fujishima, S. Konishi, K. Honda, *Nature* **1979**, *277*, 637–638; b) A. Kudo, Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 253–278; c) X. B. Chen, S. H. Shen, L. J. Guo, S. S. Mao, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6503–6570.
- [77] a) M. Anpo, H. Yamashita, Y. Ichihashi, Y. Fujii, M. Honda, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 2632–2632; b) K. Ikeue, H. Yamashita, M. Anpo, T. Takewaki, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 8350–8355.
- [78] a) O. K. Varghese, M. Paulose, T. J. LaTempa, C. A. Grimes, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 731–737; b) K. Maeda, M. Eguchi, W. J. Youngblood, T. E. Mallouk, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 6770–6778.
- [79] P. W. Pan, Y. W. Chen, *Catal. Commun.* **2007**, *8*, 1546–1549.
- [80] J. C. S. Wu, *Catal. Surv. Asia* **2009**, *13*, 30–40.
- [81] L. Cao, S. Sahu, P. Anilkumar, C. E. Bunker, J. Xu, K. A. S. Fernando, P. Wang, E. A. Guliants, K. N. Tackett, Y. P. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4754–4757.
- [82] Y. H. Fu, D. R. Sun, Y. J. Chen, R. K. Huang, Z. X. Ding, X. Z. Fu, Z. H. Li, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3420–3423; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3364–3367.
- [83] R. A. Sheldon, *Catal. Today* **2011**, *167*, 3–13.
- [84] a) J. A. Melero, J. Iglesias, A. Garcia, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 7393–7420; b) P. N. R. Vennestrom, C. M. Osmundsen, C. H. Christensen, E. Taarning, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10686–10694; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10502–10509.
- [85] a) G. W. Huber, A. Corma, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7320–7338; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7184–7201; b) N. H. Tran, J. R. Bartlett, G. S. K. Kannangara, A. S. Milev, H. Volk, M. A. Wilson, *Fuel* **2010**, *89*, 265–274.
- [86] D. Y. C. Leung, X. Wu, M. K. H. Leung, *Appl. Energy* **2010**, *87*, 1083–95.
- [87] N. Azcan, A. Danisman, *Fuel* **2007**, *86*, 2639–2644.
- [88] M. G. Kulkarni, R. Gopinath, L. C. Meher, A. K. Dalai, *Green Chem.* **2006**, *8*, 1056–1062.
- [89] N. Dizge, C. Aydinler, D. Y. Imer, M. Bayramoglu, A. Tanrisveren, B. Keskinler, *Bioresour. Technol.* **2009**, *100*, 1983–1991.
- [90] C. Y. Lin, C. L. Fan, *Fuel* **2011**, *90*, 2240–2244.
- [91] H. de Lasa, E. Salaices, J. Mazumder, R. Lucky, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 5404–5433.
- [92] X. P. Zhang, C. Solli, E. G. Hertwich, X. Tian, S. J. Zhang, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 10976–10985.
- [93] W. Torres, S. S. Pansare, J. G. Goodwin, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **2007**, *49*, 407–456.
- [94] D. J. Hayes, *Catal. Today* **2009**, *145*, 138–151.
- [95] a) D. Mohan, C. U. Pittman, P. H. Steele, *Energy Fuels* **2006**, *20*, 848–889; b) C. U. Pittman, D. Mohan, A. Eseyin, Q. Li, L. Ingram, E. B. M. Hassan, B. Mitchell, H. Guo, P. H. Steele, *Energy Fuels* **2012**, *26*, 3816–3825.
- [96] J. Jae, G. A. Tompsett, Y. Lin, T. R. Carlson, J. Shen, T. Zhang, B. Yang, C. E. Wyman, W. C. Conner, G. W. Huber, *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 358–365.
- [97] a) J. C. Serrano-Ruiz, J. A. Dumesic, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 83–99.
- [98] a) T. R. Carlson, T. P. Vispute, G. W. Huber, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 397–400; b) D. C. Elliott, T. R. Hart, G. G. Neuenchwander, L. J. Rotness, M. V. Olarte, A. H. Zacher, Y. Solantausta, *Energy Fuels* **2012**, *26*, 3891–3896.
- [99] a) R. Rinaldi, P. Engel, J. Büchs, A. C. Spiess, F. Schüth, *ChemSusChem* **2010**, *3*, 1151–1153; b) A. K. Chandel, G. Chandrasekhar, M. B. Silva, S. S. da Silva, *Crit. Rev. Biotechnol.* **2012**, *32*, 187–202.
- [100] a) J. N. Chheda, G. W. Huber, J. A. Dumesic, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7298–7318; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7164–7183; b) M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, *Green Chem.* **2011**, *13*, 520–540.
- [101] M. Besson, F. Lahmer, P. Gallezot, P. Fuertes, G. Fleche, *J. Catal.* **1995**, *152*, 116–121.
- [102] a) S. Biella, L. Prati, M. Rossi, *J. Catal.* **2002**, *206*, 242–247; b) C. Baatz, U. Prüße, *J. Catal.* **2007**, *249*, 34–40.
- [103] M. Comotti, C. Della Pina, M. Rossi, *J. Mol. Catal. A* **2006**, *251*, 89–92.
- [104] a) P. Gallezot, P. J. Cerino, B. Blanc, G. Flèche, P. Fuertes, *J. Catal.* **1994**, *146*, 93–102; b) L. N. Ding, A. Q. Wang, M. Y. Zheng, T. Zhang, *ChemSusChem* **2010**, *3*, 818–821.
- [105] a) C. Luo, S. Wang, H. C. Liu, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7780–7783; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7636–7639; b) A. Fu-kuoka, P. L. Dhepe, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5285–5287; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5161–5163.
- [106] a) J. Kuusisto, A. V. Tokarev, E. V. Murzina, M. U. Roslund, J. P. Mikkola, D. Y. Murzin, T. Salmi, *Catal. Today* **2007**, *121*, 92–99; b) Q. Yuan, A. X. Yin, C. Luo, L. D. Sun, Y. W. Zhang,

- W. T. Duan, H. C. Liu, C. H. Yan, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3465–3472.
- [107] N. Ji, T. Zhang, M. Y. Zheng, A. Q. Wang, H. Wang, X. D. Wang, J. G. G. Chen, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8638–8641; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8510–8513.
- [108] Y. Liu, C. Luo, H. C. Liu, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3303–3307; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3249–3253.
- [109] a) T. Ståhlberg, W. J. Fu, J. M. Woodley, A. Riisager, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 451–458; b) A. A. Rosatella, S. P. Simeonov, R. F. M. Frade, C. A. M. Afonso, *Green Chem.* **2011**, *13*, 754–793.
- [110] a) S. Q. Hu, Z. F. Zhang, Y. X. Zhou, B. X. Han, H. L. Fan, W. J. Li, J. L. Song, Y. Xie, *Green Chem.* **2008**, *10*, 1280–1283; b) F. Liu, J. Barrault, K. De Oliveira Vigier, F. Jérôme, *ChemSusChem* **2012**, *5*, 1223–1226.
- [111] X. H. Qi, M. Watanabe, T. M. Aida, R. L. Smith, *ChemSusChem* **2010**, *3*, 1071–1077.
- [112] a) H. B. Xie, Z. K. Zhao, Q. Wang, *ChemSusChem* **2012**, *5*, 901–905; b) S. Q. Hu, Z. F. Zhang, Y. X. Zhou, J. L. Song, H. L. Fan, B. X. Han, *Green Chem.* **2009**, *11*, 873–877.
- [113] a) H. B. Zhao, J. E. Holladay, H. Brown, Z. C. Zhang, *Science* **2007**, *316*, 1597–1600; b) G. Yong, Y. G. Zhang, J. Y. Ying, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9485–9488; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9345–9348; c) S. Q. Hu, Z. F. Zhang, J. L. Song, Y. X. Zhou, B. X. Han, *Green Chem.* **2009**, *11*, 1746–1749; d) P. Azadi, R. Carrasquillo-Flores, Y. J. Pagán-Torres, E. I. Gürbüz, R. Farnood, J. A. Dumesic, *Green Chem.* **2012**, *14*, 1573–1576.
- [114] Y. Román-Leshkov, C. J. Barrett, Z. Y. Liu, J. A. Dumesic, *Nature* **2007**, *447*, 982–985.
- [115] M. Chidambaram, A. T. Bell, *Green Chem.* **2010**, *12*, 1253–1262.
- [116] a) A. S. Dias, S. Lima, P. Brandão, M. Pillinger, J. Rocha, A. A. Valente, *Catal. Lett.* **2006**, *108*, 179–186; b) S. Lima, M. Pillinger, A. A. Valente, *Catal. Commun.* **2008**, *9*, 2144–2148.
- [117] a) S. R. Collinson, W. Thielemans, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1854–1870; b) C. Crestini, M. Crucianelli, M. Orlandi, R. Saladino, *Catal. Today* **2010**, *156*, 8–22.
- [118] a) R. K. Sharma, N. N. Bakhshi, *Energy Fuels* **1993**, *7*, 306–314; b) M. Al-Sabawi, J. W. Chen, S. Ng, *Energy Fuels* **2012**, *26*, 5355–5372.
- [119] a) N. Yan, C. Zhao, P. J. Dyson, C. Wang, L. T. Liu, Y. Kou, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 626–629; b) A. G. Sergeev, J. F. Hartwig, *Science* **2011**, *332*, 439–443.
- [120] a) F. G. Sales, L. C. A. Maranhão, N. M. Lima Filho, C. A. M. Abreu, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 6627–6631; b) S. Bhargava, H. Jani, J. Tardio, D. Akolekar, M. Hoang, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46*, 8652–8656; c) S. K. Badamali, R. Luque, J. H. Clark, S. W. Breeden, *Catal. Commun.* **2011**, *12*, 993–995.
- [121] a) W. M. Zhu, W. T. Ford, *J. Mol. Catal.* **1993**, *78*, 367–378; b) B. Sedai, C. Díaz-Urrutia, R. T. Baker, R. L. Wu, L. A. „Pete“ Silks, S. K. Hanson, *ACS Catal.* **2011**, *1*, 794–804; c) S. K. Hanson, R. L. Wu, L. A. „Pete“ Silks, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3466–3469; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3410–3413.
- [122] a) J. M. Nichols, L. M. Bishop, R. G. Bergman, J. A. Ellman, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12554–12555; b) S. Son, F. D. Toste, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 3879–3882; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3791–3794.