

# Molekulare Phosphan-Feststoffkatalysatoren zur Ameisensäure-zersetzung in der Bioraffinerie

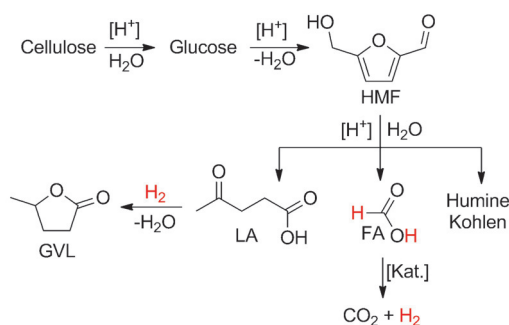
Peter J. C. Hausoul,\* Cornelia Broicher, Roberta Vegliante, Christian Göb und Regina Palkovits\*

**Abstract:** Bei der Lävulinsäureherstellung aus Cellulose fällt Ameisensäure als Koppelprodukt an. Dadurch werden eine integrierte Wasserstoffproduktion oder reduktive chemische Umsetzungen möglich. Mit Rutheniumkomplexen beladene phosphorisierte poröse Polymere erreichen eine hohe Aktivität und Selektivität in der basenfreien Zersetzung von Ameisensäure zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$ . Ein polymeres Analogon von 1,2-Bis(diphenylphosphanyl)ethan (DPPE) hat die höchste katalytische Aktivität und ist unter den Reaktionsbedingungen stabil. Bei wiederholtem Einsatz des Katalysators traten nur ein geringfügiges Auslaugen von Ruthenium und eine langsame Deaktivierung über sieben Zyklen auf. Anwendungsnahe Untersuchungen ergaben außerdem, dass mit diesen Katalysatoren Ameisensäure sogar in rohen Produktmischungen der Lävulinsäureherstellung selektiv zersetzt werden kann.

Derzeit werden verschiedenste Routen untersucht, um Treibstoffe und Chemikalien nachhaltig aus erneuerbaren Ressourcen wie Biomasse,  $\text{CO}_2$  und Sonnenenergie zu produzieren. Vielleicht einer der technisch gangbarsten Ansätze ist die Umsetzung cellulosehaltiger Abfallströme zu Lävulinsäure (LA), beispielsweise im Biofine-Prozess (Schema 1).<sup>[1]</sup>

LA ist eine Plattformchemikalie, die einen Zugang zu zahlreichen interessanten Produkten ermöglicht.<sup>[2,3]</sup> Ihre

Hydrierung liefert  $\gamma$ -Valerolacton (GVL),<sup>[4]</sup> das weiter zu 2-MeTHF,<sup>[5]</sup> Pentansäure<sup>[6]</sup> oder Butenen umgesetzt werden kann.<sup>[7]</sup> Diese Verbindungen können als Treibstoffadditive, Monomere, Lösungsmittel oder Duftstoffintermediate genutzt werden. Auch die LA-Ester sind brauchbare Treibstoffkomponenten.<sup>[8]</sup> Die Synthese von LA aus Cellulose verläuft über eine säurekatalysierte Hydrolyse mit Glucose und Hydroxymethylfurfural (HMF) als Intermediaten. Im Schritt von HMF zu LA entsteht Ameisensäure (FA) als Koppelprodukt in stöchiometrischen Mengen.<sup>[9]</sup> Die selektive Dehydrierung von FA zu  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}_2$  ermöglicht eine integrierte Wasserstoffbereitstellung für reduktive Umwandlungen, gegebenenfalls sogar in Eintopfreaktionen.<sup>[10]</sup> Die katalytische FA-Zersetzung ist gut bekannt und sowohl mit Übergangsmetallkomplexen als auch mit trägerfixierten Metallkatalysatoren effizient möglich. Insbesondere Ru/ $\text{PR}_3$ - und Ir/Bipyridin-Komplexe sind bei dieser Zersetzung sehr aktiv und selektiv.<sup>[11]</sup> Diese Systeme werden vorwiegend im Kontext der Wasserstoffspeicherung und der Brennstoffzellentechnik untersucht.<sup>[12]</sup> Allerdings werden für eine kontinuierliche FA-Zersetzung aus großvolumigen wässrigen Strömen geeignete Feststoffkatalysatoren benötigt. In neueren Übersichtsartikeln wird darauf hingewiesen, dass trägerfixierte Metallkatalysatoren überwiegend eine geringere Aktivität und Selektivität als Molekülkatalysatoren aufweisen.<sup>[13]</sup> Daher dürfte eine Immobilisierung dieser Komplexe die vielversprechendste Strategie zur Katalysatorheterogenisierung sein. Zhao et al. testeten Ru- und Pd-Katalysatoren, die auf zuvor mit verschiedenen Heteroatom-Donorliganden (z. B. N, S und P) funktionalisiertem  $\text{SiO}_2$  immobilisiert wurden.<sup>[14]</sup> Wechselzahlen (turnover frequencies; TOFs) bis  $960 \text{ h}^{-1}$  wurden bei  $80^\circ\text{C}$  für einen Pd/S-Katalysator erreicht. Laurenczy et al.<sup>[15]</sup> verankerten Ru/TPPTS auf Phosphan-modifiziertem MCM41 und berichteten eine TOF von  $2780 \text{ h}^{-1}$  bei  $110^\circ\text{C}$ . Stathi et al. immobilisierten  $\text{Fe}^{\text{II}}$  auf phosphanmodifiziertem  $\text{SiO}_2$  und erzielten bei  $93^\circ\text{C}$  TOFs über  $7600 \text{ h}^{-1}$ .<sup>[16]</sup> Bavykina et al. berichteten über mit  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{OH})]$  beladene Biphenyl/Pyridin-basierte CTF-Materialien (CTF: covalent triazine framework) zur Ameisensäurezerersetzung. Damit erreichten sie bei  $80^\circ\text{C}$  eine TOF von  $27000 \text{ h}^{-1}$ .<sup>[17]</sup> Diese Untersuchungen belegen das große Potenzial immobilisierter Katalysatoren. Allerdings sind für industriell relevante Anwendungen über einen weiten Temperaturbereich korrosionsbeständige Materialien erforderlich.<sup>[18]</sup> Unter diesem Gesichtspunkt sind poröse organische Polymere organisch/anorganischen Hybridverbindungen klar überlegen. Daher stellten wir phosphanbasierte vernetzte Polymere als feste Liganden für Rutheniumkomplexe her und setzten diese Katalysatoren in der basenfreien Ameisensäurezerersetzung ein.

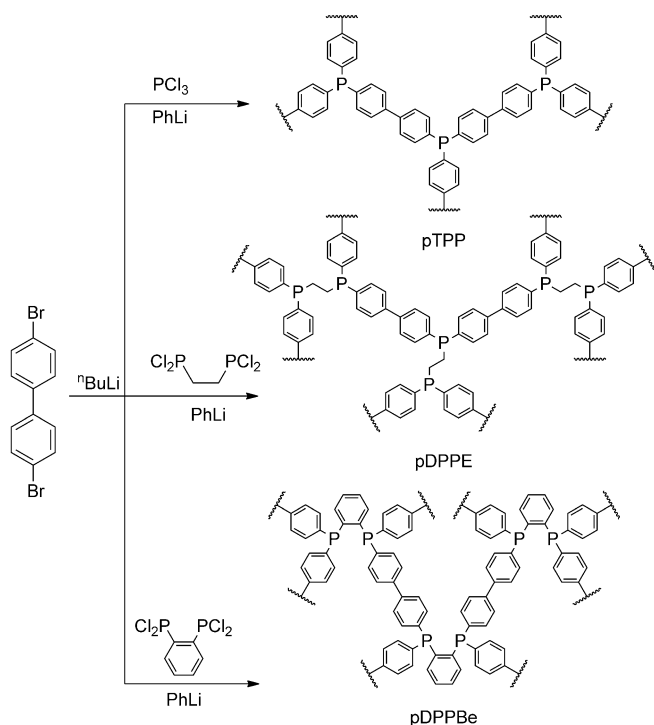


**Schema 1.** Herstellung von LA, ihre Aufwertung und die integrierte Wasserstoffherzeugung aus dem Koppelprodukt FA.

[\*] Dr. P. J. C. Hausoul, C. Broicher, R. Vegliante, C. Göb,  
Prof. Dr. R. Palkovits  
Institut für Technische und Makromolekulare Chemie  
RWTH Aachen  
Worringerweg 1, 52074 Aachen (Deutschland)  
E-Mail: hausoul@itmc.rwth-aachen.de  
palkovits@itmc.rwth-aachen.de

Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID)  
eines Autors sind unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201510681>  
zu finden.

Polymere Analoga von  $\text{PPh}_3$  (pTPP), DPPE (pDPPE) und 1,2-(Diphenylphosphanyl)benzol (pDPPBe) wurden mit einer bereits bekannten Methode synthetisiert (Schema 2).<sup>[19]</sup>

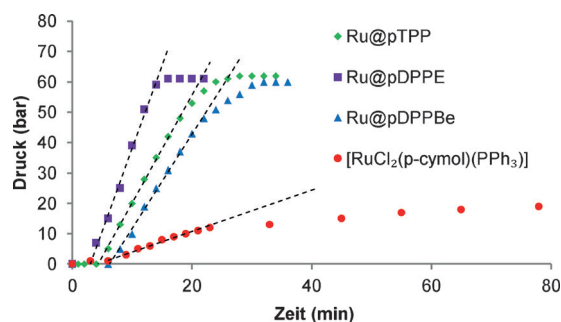


**Schema 2.** Synthese von phosphanbasierten quervernetzten Polymeren.

Die Polymere wurden thermogravimetrisch, röntgenographisch (XRD), durch  $\text{N}_2$ -Physisorption, transmissionselektronenmikroskopisch (TEM) und mithilfe der Festkörper-NMR-Spektroskopie untersucht (siehe die Hintergrundinformationen). Die physikalischen und chemischen Eigenschaften von pDPPE und pDPPBe entsprechen weitestgehend den für pTPP beschriebenen. Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren belegen, dass alle Phosphorzentren trivalent vorliegen, und die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren bestätigen die vorgeschlagenen Strukturen. Alle Polymere sind in üblichen Lösungsmitteln unlöslich, thermisch stabil (bis  $340^\circ\text{C}$ ), XRD-amorph und liegen als lockere Pulver vor. Die spezifischen Oberflächen von pDPPE und pDPPBe betragen  $33\text{--}42\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  und liegen damit unter den Werten von pTPP ( $150\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ). TEM-Analysen unterstreichen, dass sich die Materialien aus polydispersen Partikeln zusammensetzen, die wiederum durch Koaleszenz kleinerer Partikel entstanden sind. Anders als bei pTPP und pDPPBe bestehen die Partikel von pDPPE aus Clustern diskreter polydisperser Kugeln (siehe die Hintergrundinformationen).

Frühere Studien an pTPP hatten ergeben, dass das Auslaugen durch ein Verringern der Metallbeladung minimiert werden kann.<sup>[19]</sup> Deshalb wurden die Polymere mit nur 1 Gew.-%  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymol})]_2$  (MeOH, 2 Tage, RT) beladen. Die ICP-Analyse der Filtrate bestätigte, dass etwa 95–99 % des zugegebenen Komplexes vom Polymer aufgenommen

wurden. Die beladenen Materialien ( $\text{Ru@pTPP}$  ( $\text{P/Ru} = 39\text{ mol mol}^{-1}$ ),  $\text{Ru@pDPPE}$  ( $\text{P/Ru} = 51\text{ mol mol}^{-1}$ ) und  $\text{Ru@pDPPBe}$  ( $\text{P/Ru} = 45\text{ mol mol}^{-1}$ )) wurden in der basenfreien FA-Zersetzung bei  $160^\circ\text{C}$  untersucht (Abbildung 1, Tabelle 1). Ein Blindtest von 100 min lieferte nur 2 % Umsatz



**Abbildung 1.** Reaktionsdruck der Ru-katalysierten Zersetzung von wässriger Ameisensäure bei  $160^\circ\text{C}$  (Bedingungen: siehe Tabelle 1).

**Tabelle 1:** Ru-katalysierte Ameisensäurezersetzung.<sup>[a]</sup>

Katalysator	FA-Umsatz [%]	TOF [ $\text{h}^{-1}$ ]	$[\text{CO}]_{(\text{g})}$ [ppm]	$[\text{Ru}]_{(\text{aq})}$ [ppm]	Ru-Verlust [%]
Blindtest <sup>[b]</sup>	2	–	n.d.	–	–
$\text{Ru/C}^{[d]}$	24	810	7880	5.13	34.2
$[\text{RuCl}_2(p\text{-cymol})]_2^{[c]}$	23	750	3270	–	–
$[\text{RuCl}_2(p\text{-cymol})\text{-(PPh}_3)]$	30	2740	< 10	–	–
$\text{Ru@pTPP}$	99	15 050	67	0.22	0.7
$\text{Ru@pDPPE}$	99	22 900	13	0.19	0.6
$\text{Ru@pDPPBe}$	99	13 650	142	0.80	1.4

[a] Bedingungen: 50-mL-Hastelloy-Autoklav, 15 mL wässrige Lösung (10 Gew.-% FA, 2.17 M, 32.6 mmol FA), 0.022 Mol-% Ru,  $160^\circ\text{C}$ .

[b] 100 min. [c] 2.25 mg  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymol})]_2$ , 80 min. [d] 15 mg Ru/C (5 Gew.-%, 0.022 Mol-% Ru), 80 min.

und belegt damit, dass die thermische Zersetzung vernachlässigt werden kann. In Gegenwart von Ru/C betrug der Umsatz nach 80 min 24 %, und der Druck war auf 15 bar gestiegen. Eine Analyse der Gasphase ergab einen hohen CO-Gehalt (7880 ppm). Nach einer ICP-Analyse waren unter diesen Reaktionsbedingungen 34 % des eingesetzten Metalls ausgelaugt wurden. Der Präkatalysator  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymol})]_2$  ermöglichte innerhalb von 80 min 23 % Umsatz bei einer finalen CO-Konzentration von 3270 ppm. Der Monophosphankomplex  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymol})(\text{PPh}_3)]$  wurde ebenfalls getestet und lieferte mit 30 % einen etwas besseren Umsatz bei zugleich deutlich besserer  $\text{H}_2/\text{CO}_2$ -Selektivität ( $\text{CO} < 10\text{ ppm}$ ).

Hingegen wurde mit den Ru-beladenen Polymeren in allen Fällen in nur 15–30 min Vollumsatz erreicht (Abbildung 1). Nach einer kurzen Induktionsphase (4–6 min) stieg der Druck im Reaktionsverlauf nahezu linear an und lässt damit eine Kinetik pseudonullter Ordnung vermuten. Aus dem Druckverlauf wurden die TOFs abgeleitet. Die TOFs von  $\text{Ru@pTPP}$  und  $\text{Ru@pDPPBe}$  sind ähnlich (15050 bzw.

13650 h<sup>-1</sup>), während Ru@pDPPE mit einer TOF von 22900 h<sup>-1</sup> eine deutlich höhere Reaktionsgeschwindigkeit erreicht. Für Ru@pTPP, Ru@pDPPE und Ru@pDPPBe wurden 67, 13 bzw. 142 ppm CO beobachtet. ICP-Analysen der filtrierten Reaktionslösungen belegten nur geringe Rutheniumkonzentrationen (0.2–0.8 ppm, entsprechend 0.6–1.4 % Verlust durch Auslaugen). Das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum des Katalysators nach der Reaktion enthielt keine Hinweise auf Oxidation. Da nur 1.5 ppm Phosphor in der Lösung detektiert wurden, sind Polymerverluste durch den Filter als vernachlässigbar anzusehen. Unsere Ergebnisse unterstreichen deutlich, dass Katalysatoren auf Polymerträgern in dieser Reaktion sehr aktiv und selektiv sind. Weiterhin übertreffen sie die Aktivität des homogenen Analogons um eine Größenordnung.

Aufgrund dieser vielversprechenden Ergebnisse wählten wir Ru@pDPPE für eine Untersuchung der Rezyklierbarkeit aus (Abbildung 2). Zunächst führten wir Start-Stopp-Experimente durch, d.h. wir gaben nach jedem Lauf frische Ameisensäure zu. In der zweiten Versuchsreihe wurde der Katalysator jeweils nach dem Experiment abfiltriert und in frische Ameisensäurelösung gegeben. Alle Versuche wurden bis zum Vollumsatz durchgeführt, und in beiden Fällen betrug die summierte Umsatzzahl (TON) nach sieben Läufen 30760.

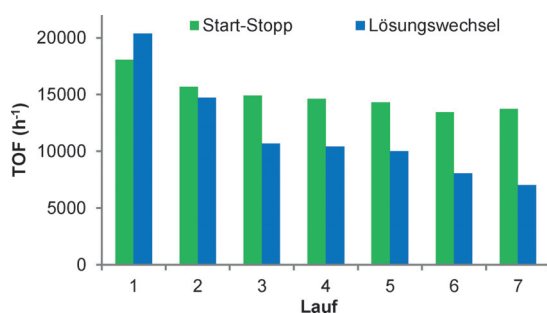


Abbildung 2. Rezyklierbarkeit von Ru@pDPPE.

Bei der ersten Versuchsreihe war die TOF nach dem ersten Lauf deutlich kleiner, nahm aber dann bei den weiteren Läufen nur noch langsam ab. Am Ende der Versuchsreihe wurden noch 76 % der Ausgangsaktivität erzielt, ein Hinweis auf einen vergleichsweise stabilen Katalysator. Die CO-Konzentration erhöhte sich leicht auf 89 ppm, und insgesamt gingen 10 % des eingesetzten Rutheniums im Verlauf der Versuchsreihe verloren. TEM-Aufnahmen des eingesetzten Katalysators zeigen einige wenige Rutheniumnanopartikel und einen insgesamt sauberen Katalysator (siehe die Hintergrundinformationen). Die Daten sprechen somit dafür, dass der überwiegende Teil des Metalls molekular auf dem Polymer dispergiert bleibt. In der zweiten Versuchsreihe nahm die Aktivität über die ersten drei Läufe deutlich ab. Danach nahm die Aktivität nur noch langsam ab, und die CO-Konzentration erhöhte sich auf 318 ppm im letzten Lauf. Interessanterweise ist der in den ersten drei Läufen ausgelaugte Ru-Anteil mit 0.4–0.5 % gering. Als Ursache für die deutliche Aktivitätsabnahme werden daher Katalysatorverluste beim Filtrieren angenommen. Nach dem vierten Lauf nimmt der

ausgelaugte Ru-Anteil zu (0.6–4.6 %), und über die gesamte Versuchsreihe gehen 11 % Ruthenium in Lösung.

Diese Ergebnisse belegen die hervorragende Aktivität und Stabilität der auf Polymerträgern aufgetragenen Katalysatoren bei der Zersetzung reiner wässriger Ameisensäure. Doch bei der Überführung von Cellulose in LA entsteht ein komplexes Gemisch aus LA, FA, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sowie Kohlen und löslichen Huminen. Unlösliche Begleitprodukte können abfiltriert werden. Für H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bietet sich ein Ausfällen mit CaO zu CaSO<sub>4</sub> an, das anschließend wieder zu CaO und SO<sub>3</sub> regeneriert werden kann. Geeignete Trennverfahren für andere organische Verbindungen sind Extraktion und Rektifikation. So kann LA mit organischen Lösungsmitteln wie MeTHF extrahiert werden. Alternativ bietet sich eine fraktionierende Destillation an, um Wasser/FA (Azeotrop bei 22 % FA) und LA aus dem Reaktionsgemisch abzutrennen. Je nach genutztem Prozessdesign treten somit andere Produktströme auf. Aus diesem Grund entschlossen wir uns zu untersuchen, wie leistungsfähig der Katalysator unter verschiedenen Reaktionsbedingungen ist, inklusive einer Variation der FA-Konzentration und der Gegenwart von Schwefel- oder Lävulinsäure im Gemisch. Abschließend wurde ein Rohgemisch der Dehydratisierung von Glucose als Substrat für die selektive FA-Zersetzung genutzt.

Der Einfluss der FA-Konzentration wurde mit Ru@pTPP untersucht (Tabelle 2). Die Konzentrationen wurden durch Variation des Wassergehalts bei konstanten FA- und Katalysatormengen modifiziert.

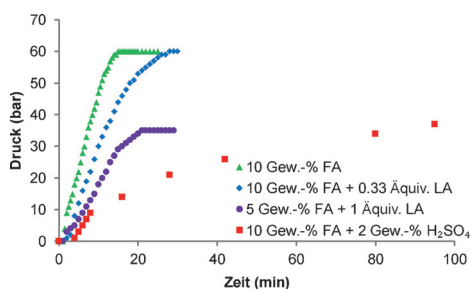
Tabelle 2: Einfluss der FA-Konzentration auf die Ru@pTPP-katalysierte Ameisensäurezersetzung.<sup>[a]</sup>

FA-Konzentration [Gew.-%]	t [min]	FA-Umsatz [%]	[CO] <sub>(g)</sub> [ppm]	Ru-Verlust [%]
30	126	99	249	0.7
60	150	99	465	11.2
90	150	88	3108	31.3

[a] Bedingungen: 50-mL-Hastelloy-Autoklav, 3 g (=97.8 mmol) FA, 75 mg Ru@pTPP (=0.0076 Mol-% Ru).

Bei 30 Gew.-% FA war der Umsatz nach 126 min vollständig (TON 13160). Dann enthielt das Gasgemisch 249 ppm CO, und 0.7 % Ruthenium wurden ausgelaugt. Ein Vergleich mit den Daten in Tabelle 1 zeigt, dass die höhere FA-Konzentration zu einer höheren CO-Konzentration führte, Rutheniumverluste durch Auslaugen aber weiterhin stabil auf niedrigem Niveau waren. Bei noch höheren FA-Konzentrationen dagegen sind CO-Bildung und Rutheniumauslaugen deutlich erhöht. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass bei hohen Konzentrationen die Carbonsäure das Phosphan am Metallzentrum ersetzt und sich homogene Spezies und möglicherweise Nanopartikel bilden, die deutlich weniger selektiv sind. Nichtsdestotrotz belegen die Ergebnisse, dass der Katalysator bis zu 30 Gew.-% FA ohne signifikante Einbuße an Leistungsfähigkeit toleriert.

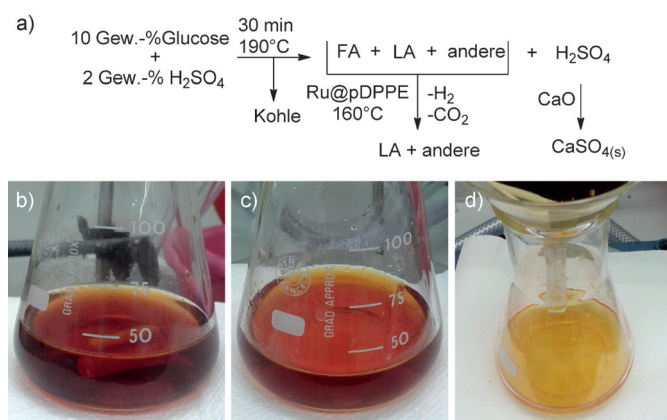
Der Einfluss von LA und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf die Ameisensäurezersetzung wurde mit Ru@pDDPE als Katalysator getestet (Abbildung 3). Befanden sich 0.33 Äquiv. LA bezogen auf FA



**Abbildung 3.** Einfluss verschiedener Verunreinigungen auf die Ru@pDPPE-katalysierte Ameisensäurezersetzung.

in einer Lösung mit 10 Gew.-% FA, wurde FA weiterhin schnell umgesetzt; die TOF sank nur geringfügig auf  $14000\text{ h}^{-1}$ , und CO-Bildung sowie Ru-Verlust wurden nicht beeinflusst. Auch bei 5 Gew.-% FA und 1 Äquiv. LA erzielte der Katalysator bei Vollumsatz nach 22 min vergleichbare Ergebnisse. Interessanterweise wurde LA bei diesen Reaktionen nicht zu GVL hydriert. Eine Eintopfreaktion von LA über 24 h lieferte nur 6 % GVL, was belegt, dass Ru@pDPPE nicht zur Hydrierung von LA unter diesen Bedingungen geeignet ist. Dennoch konnte Ameisensäure selektiv aus einem LA-haltigen Produktstrom entfernt werden. In Gegenwart von 2 Gew.-%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verlangsamte sich die Reaktion deutlich, und die CO-Bildung nahm auf 5042 ppm zu. Diese Ergebnisse belegen, dass bereits 2 Gew.-%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sich sehr nachteilig auf die Reaktion auswirken und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vor der Ameisensäurezersetzung entfernt werden sollte.

Zum Abschluss wurde eine direkte Ameisensäurezersetzung aus einem Rohgemisch der LA-Synthese versucht. Dazu wurde eine schwefelsäurehaltige Glucoselösung 30 min auf  $190^\circ\text{C}$  erhitzt (Abbildung 4a). Das resultierende Rohgemisch enthielt eine große Menge Kohlen, die abfiltriert wurden (Abbildung 4b). Laut HPLC-Analyse wurden 81 % Glucose zu einem komplexen Gemisch mit 2.4 % LA und 1 % FA umgesetzt. Nachdem die Schwefelsäure mit CaO gefällt und als  $\text{CaSO}_4$  abfiltriert worden war (Abbildung 4c), wurde die resultierende Lösung als Substrat der Ameisensäurezersetzung



**Abbildung 4.** Selektive Ameisensäurezersetzung in einem Rohgemisch der LA-Synthese mithilfe von Ru@pDPPE. a) Reaktionsschema; b) Rohgemisch der LA-Synthese nach Filtration; c) nach CaO-Zugabe und Entfernen von  $\text{CaSO}_4$ ; d) nach Ameisensäurezersetzung und Abfiltrieren von Ru@pDPPE.

zung an Ru@pDPPE eingesetzt. Die Reaktion wurde bei  $160^\circ\text{C}$  durchgeführt und bewirkte innerhalb von 24 h einen Druckanstieg auf 35 bar. Eine Analyse der Gasphase belegte einen hohen CO-Gehalt von 2385 ppm. Im Reaktionsverlauf wurden weitere 9 % Glucose umgesetzt, und FA wurde vollständig zersetzt, während sich der LA-Gehalt nicht änderte. Der Katalysator wurde als dunkelbrauner Feststoff wiedergewonnen, und das Filtrat wies eine leicht gelbe Färbung auf (Abbildung 4d). Vermutlich erfolgt eine weitere Polymerisation, was zur Ausfällung der löslichen Humine auf dem Katalysator führt. Insgesamt belegen die Ergebnisse aber, dass der Katalysator auch in Gegenwart von Verunreinigungen katalytisch aktiv ist. Folglich sollte das System sowohl in der Aufarbeitung als auch am Ende der Prozesskette eingesetzt werden können.

Wir konnten somit zeigen, dass phosphorisierte Polymere geeignete feste Liganden zur basenfreien Ru-katalysierten Zersetzung wässriger FA zu  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}_2$  sind. Die besten Ergebnisse hinsichtlich TOF und Selektivität wurden mit einem festen Analogon von DPPE erzielt. Zusätzlich zeigt diese Studie, dass ein polymerer  $\text{PPh}_3$ -Katalysator sein molekulares Analogon unter den gleichen Reaktionsbedingungen deutlich übertrifft. Recyclingversuche bestätigten eine stabile katalytische Aktivität über mehrere Läufe und nur geringfügiges Auslaugen von Ruthenium. Variation der FA-Konzentration ergab eine sehr gute katalytische Aktivität für 0–30 Gew.-% FA. Auch Versuche in Gegenwart von LA und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder der Einsatz eines Rohgemisches unterstreichen, dass der Katalysator aktiv und selektiv für die Ameisensäurezersetzung ist. Ru-beladene phosphorisierte Polymere sind damit vielversprechende Katalysatoren zur integrierten Wasserstoffherzeugung in künftigen Bioraffineriekonzepten.

## Danksagung

Wir danken Karl-Josef Vaeßen für  $\text{N}_2$ -Physisorptions-, XRD- und TGA-Messungen, Noah Avraham für HPLC-Analysen, Elke Biener für GC-Analysen sowie Cleopatra Herwartz und Dr. Thomas Weirich für TEM-Analysen. Das Projekt wurde durch den regionalen NRW Forschungsbereich Sustainable Chemical Synthesis (SusChemSys), cofinanziert durch den Europäischen Fonds für regionale Entwicklung (ERDF) und das Land Nordrhein-Westfalen im Rahmen des Operationsprogramms zur regionalen Wettbewerbsfähigkeit und Beschäftigung 2007–2013, unterstützt.

**Stichwörter:** Ameisensäure · Phosphane · Poröse Polymere · Ruthenium · Wasserstoff

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 5597–5601  
*Angew. Chem.* **2016**, 128, 5687–5691

- [1] a) „Production of levulinic acid from carbohydrate-containing materials“: S. W. Fitzpatrick, WO1996040609, A1, **1997**; b) A. Morone, M. Apte, R. A. Pandey, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2015**, 51, 548–565.
- [2] M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, *Green Chem.* **2014**, 16, 516–547.



- [3] a) R. Cao, J. Xin, Z. Zhang, Z. Liu, X. Lu, B. Ren, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2014**, 2, 902–909; b) M. G. Al-Shaal, P. J. C. Hausoul, R. Palkovits, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 10206–10209.
- [4] a) W. R. H. Wright, R. Palkovits, *ChemSusChem* **2012**, 5, 1657–1667; b) W. Luo, M. Sankar, A. M. Beale, Q. He, C. J. Kiely, P. C. A. Bruijninx, B. M. Weckhuysen, *Nat. Commun.* **2015**, 6, 6540.
- [5] a) X.-L. Du, Q.-Y. Bi, Y.-M. Liu, Y. Cao, H.-Y. He, K.-N. Fan, *Green Chem.* **2012**, 14, 935–939; b) M. G. Al-Shaal, A. Dzierbinski, R. Palkovits, *Green Chem.* **2014**, 16, 1358–1364.
- [6] W. Luo, P. C. A. Bruijninx, B. M. Weckhuysen, *J. Catal.* **2014**, 320, 33–41.
- [7] a) S. M. Sen, E. I. Gürbüz, S. G. Wettstein, D. M. Alonso, J. A. Dumesic, C. T. Maravelias, *Green Chem.* **2012**, 14, 3289–3294; b) D. J. Braden, C. A. Henao, J. Heltzel, C. C. Maravelias, J. A. Dumesic, *Green Chem.* **2011**, 13, 1755–1765.
- [8] a) A. Démolis, N. Essayem, F. Rataboul, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2014**, 2, 1338–1352; b) M. G. Al-Shaal, W. Ciptonugroho, F. J. Holzhäuser, J. B. Mensah, P. J. C. Hausoul, R. Palkovits, *Catal. Sci. Technol.* **2015**, 5, 5168–5173.
- [9] J. Zhang, E. Weitz, *ACS Catal.* **2012**, 2, 1211–1218.
- [10] a) H. Mehdi, V. Fábos, R. Tuba, A. Bodor, L. T. Mika, I. T. Horváth, *Top. Catal.* **2008**, 48, 49–54; b) H. Heeres, R. Handana, D. Chunai, C. B. Rasrendra, B. Girisuta, H. J. Heeres, *Green Chem.* **2009**, 11, 1247–1255.
- [11] a) T. C. Johnson, D. J. Morris, M. Wills, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 81–88; b) B. Loges, A. Boddien, F. Gärtner, H. Junge, M. Beller, *Top. Catal.* **2010**, 53, 902–914; c) P. G. Jessop, F. Joó, C.-C. Thai, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 2425–2442.
- [12] a) J. F. Hull, Y. Himeda, W.-H. Wang, B. Hashiguchi, R. Periana, D. J. Szalda, J. T. Muckerman, E. Fujita, *Nat. Chem.* **2012**, 4, 383–388; b) S. Enthaler, J. von Langermann, T. Schmidt, *Energy Environ. Sci.* **2010**, 3, 1207–1217; c) F. Joó, *ChemSusChem* **2008**, 1, 805–808; d) S. Enthaler, *ChemSusChem* **2008**, 1, 801–804.
- [13] a) M. Grasmann, G. Laurenczy, *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 8171–8181; b) J. Li, Q.-L. Zhu, Q. Xu, *Chimia* **2015**, 69, 348–352.
- [14] Y. Zhao, L. Deng, S.-Y. Tang, D.-M. Lai, B. Liao, Y. Fu, Q.-X. Guo, *Energy Fuels* **2011**, 25, 3693–3697.
- [15] W. Gan, P. J. Dyson, G. Laurenczy, *ChemCatChem* **2013**, 5, 3124–3130.
- [16] P. Stathi, Y. Deligiannakis, G. Avgouropoulos, M. Louloudi, *Appl. Catal. A* **2015**, 498, 176–184.
- [17] A. V. Bavykina, M. G. Goesten, F. Kapteijn, M. Makkee, J. Gascon, *ChemSusChem* **2015**, 8, 809–812.
- [18] M. Rose, *ChemCatChem* **2014**, 6, 1166–1182.
- [19] P. J. C. Hausoul, T. M. Eggenhuisen, D. Nand, M. Baldus, B. M. Weckhuysen, R. J. M. Klein Gebbink, P. C. A. Bruijninx, *Catal. Sci. Technol.* **2013**, 3, 2571–2579.

Eingegangen am 18. November 2015,  
veränderte Fassung am 24. Februar 2016  
Online veröffentlicht am 4. April 2016