

Molekulare Phosphan-Feststoffkatalysatoren zur Ameisensäure-zersetzung in der Bioraffinerie

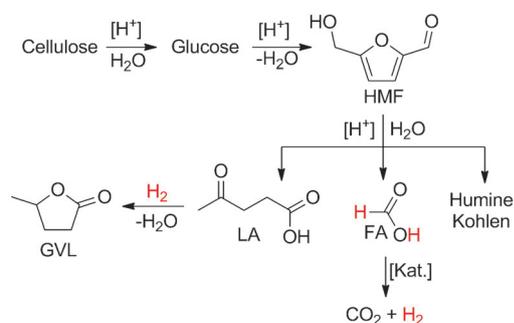
Peter J. C. Hausoul,* Cornelia Broicher, Roberta Vegliante, Christian Göb und Regina Palkovits*

Abstract: Bei der Lävulinsäureherstellung aus Cellulose fällt Ameisensäure als Koppelprodukt an. Dadurch werden eine integrierte Wasserstoffproduktion oder reduktive chemische Umsetzungen möglich. Mit Rutheniumkomplexen beladene phosphorasierte poröse Polymere erreichen eine hohe Aktivität und Selektivität in der basenfreien Zersetzung von Ameisensäure zu CO_2 und 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. Anwendungsnaher 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, 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).^[1]

LA ist eine Plattformchemikalie, die einen Zugang zu zahlreichen interessanten Produkten ermöglicht.^[2,3] Ihre

Hydrierung liefert γ -Valerolacton (GVL),^[4] das weiter zu 2-MeTHF,^[5] Pentansäure^[6] oder Butenen umgesetzt werden kann.^[7] Diese Verbindungen können als Treibstoffadditive, Monomere, Lösungsmittel oder Duftstoffintermediate genutzt werden. Auch die LA-Ester sind brauchbare Treibstoffkomponenten.^[8] 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.^[9] Die selektive Dehydrierung von FA zu H_2 und CO_2 ermöglicht eine integrierte Wasserstoffbereitstellung für reduktive Umwandlungen, gegebenenfalls sogar in Eintopfreaktionen.^[10] Die katalytische FA-Zersetzung ist gut bekannt und sowohl mit Übergangsmetallkomplexen als auch mit trägerfixierten Metallkatalysatoren effizient möglich. Insbesondere Ru/PR₃- und Ir/Bipyridin-Komplexe sind bei dieser Zersetzung sehr aktiv und selektiv.^[11] Diese Systeme werden vorwiegend im Kontext der Wasserstoffspeicherung und der Brennstoffzellentechnik untersucht.^[12] 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.^[13] 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 SiO_2 immobilisiert wurden.^[14] Wechselzahlen (turnover frequencies; TOFs) bis 960 h^{-1} wurden bei 80°C für einen Pd/S-Katalysator erreicht. Laurenczy et al.^[15] verankerten Ru/TPPTS auf Phosphan-modifiziertem MCM41 und berichteten eine TOF von 2780 h^{-1} bei 110°C . Stathi et al. immobilisierten Fe^{II} auf phosphanmodifiziertem SiO_2 und erzielten bei 93°C TOFs über 7600 h^{-1} .^[16] 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°C eine TOF von 27000 h^{-1} .^[17] Diese Untersuchungen belegen das große Potenzial immobilisierter Katalysatoren. Allerdings sind für industriell relevante Anwendungen über einen weiten Temperaturbereich korrosionsbeständige Materialien erforderlich.^[18] 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.

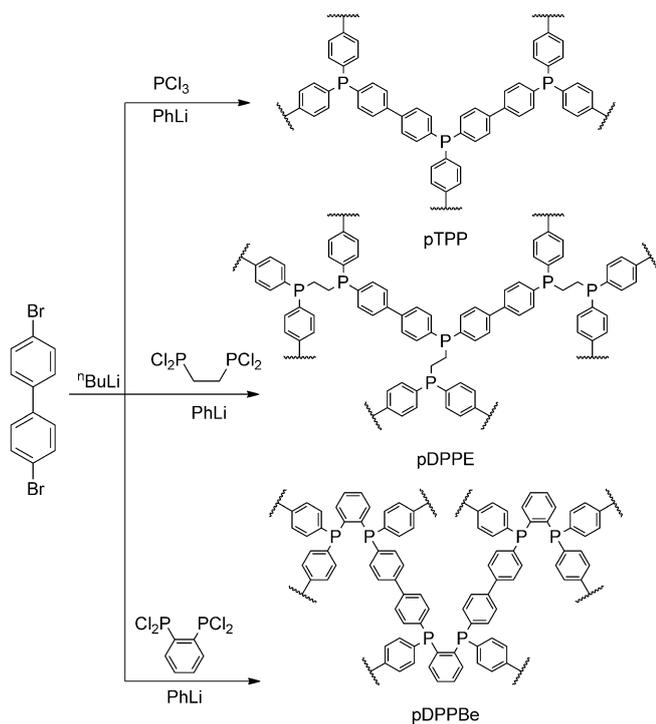


Schema 1. Herstellung von LA, ihre Aufwertung und die integrierte Wasserstoffherzeugung aus dem Koppelprodukt FA.

[*] 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 PPh_3 (pTPP), DPPE (pDPPE) und 1,2-(Diphenylphosphanyl)benzol (pDPPBe) wurden mit einer bereits bekannten Methode synthetisiert (Schema 2).^[19]



Schema 2. Synthese von phosphanbasierten quervernetzten Polymeren.

Die Polymere wurden thermogravimetrisch, röntgenographisch (XRD), durch 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}P -NMR-Spektren belegen, dass alle Phosphorzentren trivalent vorliegen, und die ^{13}C -NMR-Spektren bestätigen die vorgeschlagenen Strukturen. Alle Polymere sind in üblichen Lösungsmitteln unlöslich, thermisch stabil (bis 340°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 Auslagern durch ein Verringern der Metallbeladung minimiert werden kann.^[19] 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 (Ru@pTPP ($\text{P/Ru} = 39\text{ mol mol}^{-1}$), Ru@pDPPE ($\text{P/Ru} = 51\text{ mol mol}^{-1}$) und Ru@pDPPBe ($\text{P/Ru} = 45\text{ mol mol}^{-1}$)) wurden in der basenfreien FA-Zersetzung bei 160°C untersucht (Abbildung 1, Tabelle 1). Ein Blindtest von 100 min lieferte nur 2% Umsatz

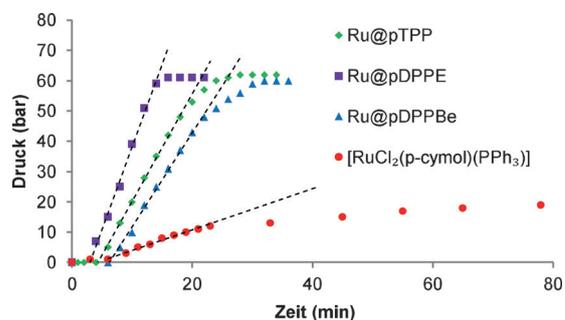


Abbildung 1. Reaktionsdruck der Ru-katalysierten Zersetzung von wässriger Ameisensäure bei 160°C (Bedingungen: siehe Tabelle 1).

Tabelle 1: Ru-katalysierte Ameisensäurezerlegung.^[a]

Katalysator	FA-Umsatz [%]	TOF [h^{-1}]	$[\text{CO}]_{(\text{g})}$ [ppm]	$[\text{Ru}]_{(\text{aq})}$ [ppm]	Ru-Verlust [%]
Blindtest ^[b]	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	–	–
$[\text{RuCl}_2(p\text{-cymol})\text{-}(\text{PPh}_3)]$	30	2740	< 10	–	–
Ru@pTPP	99	15 050	67	0.22	0.7
Ru@pDPPE	99	22 900	13	0.19	0.6
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°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 H_2/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 Ru@pTPP und Ru@pDPPBe sind ähnlich (15 050 bzw.

13 650 h⁻¹), während Ru@pDPPE mit einer TOF von 22 900 h⁻¹ 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 ³¹P-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 30 760.

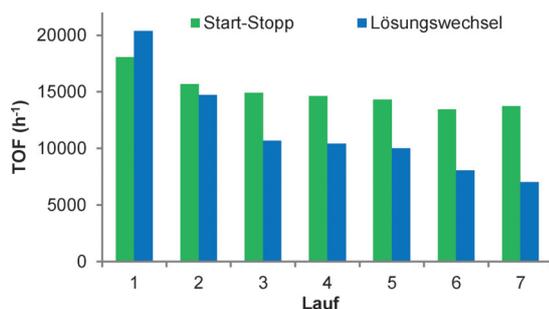


Abbildung 2. Rezyklierbarkeit von Ru@pDPPE.

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 aufgebracht Katalysatoren bei der Zersetzung reiner wässriger Ameisensäure. Doch bei der Überführung von Cellulose in LA entsteht ein komplexes Gemisch aus LA, FA, H₂SO₄ sowie Kohlen und löslichen Huminen. Unlösliche Begleitprodukte können abfiltriert werden. Für H₂SO₄ bietet sich ein Ausfällen mit CaO zu CaSO₄ an, das anschließend wieder zu CaO und SO₃ 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.^[a]

FA-Konzentration [Gew.-%]	t [min]	FA-Umsatz [%]	[CO] _(g) [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 13 160). 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 H₂SO₄ auf die Ameisensäurezersetzung wurde mit Ru@pDDPE als Katalysator getestet (Abbildung 3). Befanden sich 0.33 Äquiv. LA bezogen auf FA

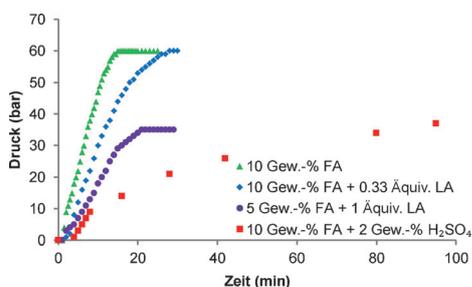


Abbildung 3. Einfluss verschiedener Verunreinigungen auf die Ru@pDPPE-katalysierte Ameisensäurezersetzung.

in einer Lösung mit 10 Gew.-% FA, wurde FA weiterhin schnell umgesetzt; die TOF sank nur geringfügig auf 14000 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.-% H_2SO_4 verlangsamte sich die Reaktion deutlich, und die CO-Bildung nahm auf 5042 ppm zu. Diese Ergebnisse belegen, dass bereits 2 Gew.-% H_2SO_4 sich sehr nachteilig auf die Reaktion auswirken und H_2SO_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°C erhitzt (Abbildung 4 a). Das resultierende Rohgemisch enthielt eine große Menge Kohlen, die abfiltriert wurden (Abbildung 4 b). 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 CaSO_4 abfiltriert worden war (Abbildung 4 c), wurde die resultierende Lösung als Substrat der Ameisensäurezersetzung

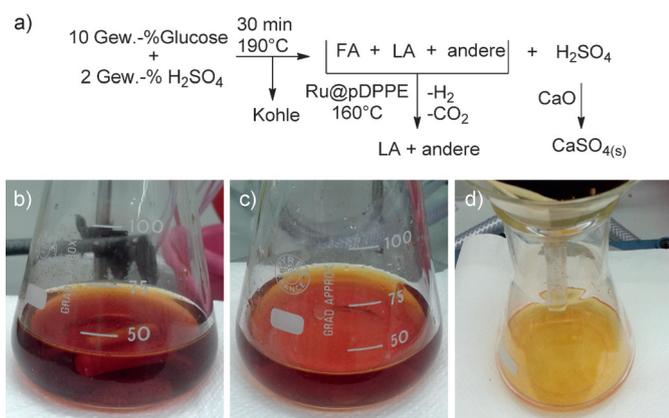


Abbildung 4. Selektive Ameisensäurezersetzung in einem Rohgemisch der LA-Synthese mithilfe von Ru@pDPPE. a) Reaktionsschema; b) Rohgemisch der LA-Synthese nach Filtration; c) nach CaO-Zugabe und Entfernen von CaSO_4 ; d) nach Ameisensäurezersetzung und Abfiltrieren von Ru@pDPPE.

zung an Ru@pDPPE eingesetzt. Die Reaktion wurde bei 160°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 4 d). 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 phosphor-basierte Polymere geeignete feste Liganden zur basenfreien Ru-katalysierten Zersetzung wässriger FA zu H_2 und 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 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 H_2SO_4 oder der Einsatz eines Rohgemisches unterstreichen, dass der Katalysator aktiv und selektiv für die Ameisensäurezersetzung ist. Ru-beladene phosphor-basierte Polymere sind damit vielversprechende Katalysatoren zur integrierten Wasserstoffherzeugung in künftigen Bioraffineriekonzepten.

Danksagung

Wir danken Karl-Josef Vaeßen für 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 Forschungscluster 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] „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. Laurency, *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. Laurency, *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