

Den fornybare kemiske industri

En af de største udfordringer for den kemiske industri i dag er udviklingen af selektive reaktioner, hvor kulhydrater, ethanol og glycerol omdannes til simple kemikalier. Udfordringen vanskeliggøres af, at kun de simpleste reagenser som ilt og brint er tilladte, da processerne ellers vil blive ikke-rentable

Af Betina Jørgensen, Esben Taarning og Claus Hviid Christensen, Center for Sustainable and Green Chemistry, Danmarks Tekniske Universitet

I dag er vores verden bygget op fra fossile ressourcer, men sådan kan det ikke nødvendigvis fortsætte. Vi står så over for at skulle opbygge den kemiske industri fra fornybare ressourcer som eneste reelle alternativ. I stedet for kontrolleret tilførelse af funktionalitet til fossile kulbrinter, skal vi kontrolleret fjerne funktionalitet fra fornybare kulhydrater. Det kræver udvikling af grundlæggende ny kemi, som interessant nok samtidig kan være vigtig teknologisk innovation. I Danmark har vi unikke forudsætninger for at løfte denne opgave.

Olieafhængighed

Addicted to oil – det var de ord, George W. Bush brugte om USA, da han i 2006 holdt sin årlige tale om nationens tilstand. Bush har selvfølgelig ret. USA og hele den vestlige verden er afhængig af olie. Så afhængige at vi vanskeligt kan forestille os at leve uden. Nu vil nogle måske tænke ”jeg er da ikke afhængig af olie”. Men selvom man ikke er den stolte ejer af en 4-hjulstruktet benzinsluger, er man stadig afhængig af olie. Det er nok de færreste, der tænker over, at meget af maden i supermarkedet har kørt rundt på de europæiske motorveje. Det koster også olie at transportere billige kinesiske varer til Europa, for slet ikke at nævne ferien til Mallorca.

Men olie bruges også til andre formål end transport. Hver gang der pumpes 10 tønder olie op, bruges den ene til at lave kemikalier med. Mange af disse kemikalier ender i produkter vi kender fra vores hverdag. Uden olie ville vi derfor vinke farvel til bekvemmeligheder som fødevareremballage, shampoo, vandtæt tøj og mange andre produkter, som vi tager for givet. Endvidere ville elektriske ledninger være blottet ind til kobberet og malingen på væggen ville være en saga blot. Hertil kommer, at mange livsvigtige lægemidler produceres ud fra olie.

Alle danskere må derfor nok erkende, at de er uhyggeligt afhængige af olie hver evig eneste dag. Det er derfor nødvendigt at se fremad – og se tingene i et nyt perspektiv. Kan og skal vi gøre tingene på en helt anden måde? I disse år oplever vi, at debatten omkring klimaforandringer og oliepriser fylder mere og mere. Carbondioxidindholdet i atmosfæren slår rekorder mange gange om året, og olieprisen når også nye højder. Det er bl.a. disse overvejelser, der ligger bag ideen om ”Den Fornybare Kemiske Industri”.

Den petrokemiske industri

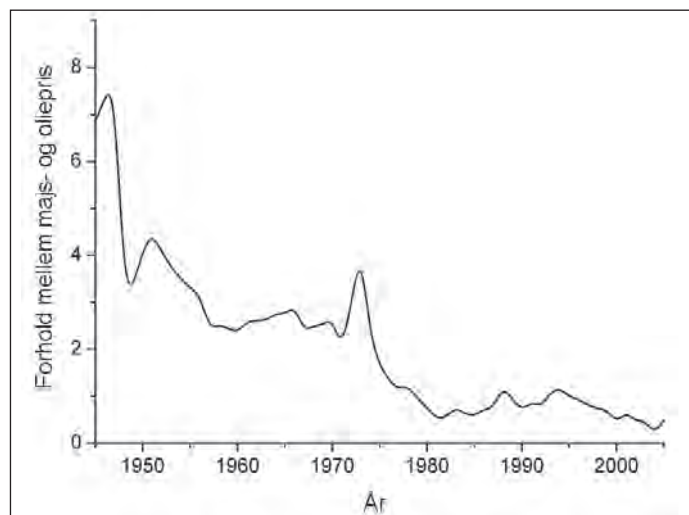
Den petrokemiske industri voksede sig stor i midten af sidste århundrede på at omdanne billige, let tilgængelige kemikalier fra olieraffinering til højværdiprodukter som f.eks. plastik. Den meget lave pris på råolie betød, at ældre kemiske processer, der benyttede andre råstoffer, som f.eks. biomasse, blev udkonkurreret. Dette er hovedårsagen til at langt størstedelen af alle de kemikalier der produceres i dag stammer fra olie.

De petrokemiske processer er blevet optimeret gennem mange år og har som følge heraf opnået høje effektiviteter og en stærk konkurrenceevne over for nye processer, som benytter alternative råstoffer. Det ændrer dog ikke ved at hele den kemiske industri er baseret på en begrænset råstofkilde.

Biomasse som råstof

Biomasse anvendes i dag i et vist omfang som råstof til fremstilling af brændstoffer som bioethanol og biodiesel. Mindst lige så interessant vil det dog være at kunne fremstille nyttige kemikalier fra biomasse, og derved erstatte olie som råstofkilde til kemikalieproduktion. Grunden er selvfølgelig, at biomasse er en begrænset ressource og det derfor er attraktivt at omdanne den til produkter med så høj værdi som muligt.

Da transportbrændstoffer er de billigste forbindelser vi overhovedet har, er det oplagt i stedet at prøve at lave andre mere værdifulde forbindelser fra biomassen. Det viser sig, at man på denne måde undertiden også kan nedsætte produktionen af drivhusgasser mere end det er muligt ved at bruge biomasse til fremstilling af transportbrændstoffer. Det er nok særligt basiskemikalier der i første omgang er interessante, da de produceres i tilstrækkeligt store mængder til at det betyder noget i det store billede. Før dette kan lade sig gøre, er det dog nødvendigt at udvikle de rette kemiske og biokemiske processer, der muliggør, at råstoffer som f.eks. halm og træ kan omdannes til plastik og hårlak. Nye processer, som baseres på biomasse skal nødvendigvis være konkurrencedygtige med de tilsvarende petrokemiske processer. Det er en hård konkurrence, eftersom de petrokemiske processer er veletablerede og optimerede. De seneste ti år er der dog, samtidig med en voksende bevidsthed om at de fossile ressourcer er begrænsede og at vores klima måske har brug for en hjælpende hånd, sket en voldsom stigning i prisen på råolie i forhold til prisen på eksempelvis majs (Figur



Figur 1: Udviklingen af forholdet (vægt/vægt-basis) mellem majs- og oliepriser de sidste 60 år [1].

1). Biomasse som råstof er derfor blevet et interessant udgangspunkt for kemikaliefremstilling, hvor man i visse tilfælde kan opnå både en økonomisk fortjeneste og samtidig en bæredygtig vej til fremstilling af kemikalier.

Petrokemien vs. den fornybare kemi

Biokemisk omdannelse af glukose har været velkendt i årtusinder. Bioethanol-fremstilling er et eksempel på, at det er muligt at opskalere en biokemisk proces og derved producere kemikalier på kæmpeskala. Man kan derfor spørge sig selv, om kemisk omdannelse af biomasse overhovedet er nødvendigt når nu biokemiske processer har vist sig brugbare. Som så meget andet i den kemiske industri, er svaret *økonomi*. Mange biokemiske processer er resursekrævende, pga. begrænsede muligheder for at justere procesbetingelser.

Typisk anvendes store reaktionsbeholdere, relativt lave temperaturer, lange reaktionstider og vandige opløsninger, som kræver helt bestemte pH-niveauer. Ofte skal produkterne herefter isoleres fra en fortyndet vandig opløsning, hvilket kan være meget fordyrende for en proces. Til gengæld tilbyder biokemiske processer undertiden mulighed for at gennemføre reaktioner, der ikke kan laves på andre måder, eller gennemføre reaktioner med meget høj specificitet.

Kemisk omdannelse af biomasse åbner derimod op for en lang række andre værktøjer som de biokemiske processer ikke altid kan tolerere. Reaktionstemperaturer kan skrues i vejret, høje tryk kan typisk anvendes og det vandige reaktionsmedie i mange tilfælde undgås, hvorved produktoprensningen forsimples. Alt sammen kan være vigtige værktøjer til at reducere reaktionstider, mindske reaktorstørrelser og gøre processer rentable.

Det vigtige er ikke, om der bruges en biokemisk eller en kemisk proces. Det vigtigste er, at produktet produceres på den mest effektive måde. Uanset hvad, så forekommer det altovervejende sandsynligt, at næsten alle processerne skal katalyseres – det giver os i Danmark en næsten unik mulighed, da vi, interessant nok, har verdensførende virksomheder inden for både biokemisk/biologisk katalyse og inden for kemisk/heterogen katalyse.

Et råstofsifte fra olie til biomasse er fra et kemisk og procesmæssigt synspunkt meget dramatisk. Råolie består af lange ufunktionaliserede kulbrinter og aromatiske forbindelser.

Disse molekyler er relativt stabile over for varme, hvorfor de fleste raffineringsprocesser, som f.eks. cracking, finder sted ved meget høje temperaturer (400-800°C). Når kulbrinterne er blevet nedbrudt til kortkædede molekyler, er de klar til den videre forarbejdning, før de er anvendelige som byggesten i den kemiske industri. Forarbejdningen består overvejende af oxidationer, hvorved funktionalitet introduceres i kulbrintemolekylerne og i de aromatiske forbindelser.

I modsætning til råolie er biomasse-molekyler som glukose og glycerol højtfunctionaliserede forbindelser, der ikke tåler høje temperaturer. Termisk nedbrydning af glukose indtræffer allerede ved temperaturer i nærheden af 100 °C. Endvidere er kulstofatomerne i glukose og glycerol højt oxideret i forhold til i kulbrinterne. Det er derfor helt andre processer, der skal implementeres for at omdanne disse til brugbare byggesten i kemisk sammenhæng.

De kemiske reaktioner

Hvor oxidationsreaktioner er vigtige i forbindelse med at introducere funktionalitet i

petrokemiske mellemprodukter, synes det at være lige så vigtigt at fjerne funktionalitet fra biomasse, når det skal omdannes til brugbare kemikalier. Herved forenkles biomassen, hvilket bevirker at biomasse-produkterne bliver mere flygtige og termisk stabile. Dette kan være medvirkende til at skabe flere muligheder for omdannelse til andre byggesten.

Der findes to typer af reaktioner, som direkte forenkler biomasse, nemlig hydrogeneringsreaktioner og dehydreringsreaktioner. En mere indirekte vej er steam-reforming af biomasse eller gasifikation, hvorved biomassen omdannes til CO og brint. Dette kan efterfølgende omdannes til kemikalier via veletablerede processer, men det virker umiddelbart langt mere attraktivt at "bevare så mange bindinger" som overhovedet muligt fra råstoffer, således at man ikke først skal nedbryde en masse C-C, C-H, C-O og O-H bindinger for så at skulle sætte dem sammen igen.

Hydrogenering af biomasse

Hydrogenering af biomasse er den direkte vej til nedbringelse af det høje oxidationstrin. Glukose kan eksempelvis hydrogeneres til sorbitol, som anvendes i fremstillingen af kunstige sødemidler. Professor J.A. Dumesic fra University of Wisconsin har endvidere vist, at man ved hydrogenering, kombineret med selektiv dehydrering og aldolkondensation, af monosaccharider kan fremstille alkaner af forskellig kædelængde varierende fra C₅ til C₁₃ [2]. En fordel ved at danne alkaner fra biomasse er at oprensingsprocessen bliver meget simpel, da produkterne kan ekstraheres ud af den vandige fase. Ved at ekstrahere produktet fra den vandige fase undgås en omkostningsfuld oprensning, som f.eks. destillation af den vandige blanding.

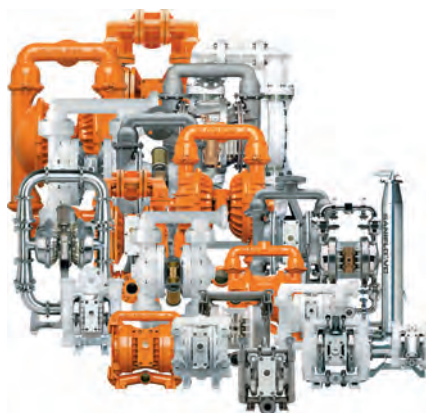
Dehydreringsreaktioner

En anden vigtig reaktion, som ikke spiller nogen rolle i omdannelsen af de petrokemiske byggesten, er selektiv dehydrering. I en dehydreringsreaktion kan biomasse-molekylerne forenkles rent funktionalitetsmæssigt, uden brug af fordyrende reagenser som brint. Dehydreringsreaktioner er især velegnede til forsimpning af kulhydrater, som har deres navn grundet deres grundkomposition C_n(H₂O)_n, hvilket ligefrem indbyder til dehydrering. Dehydrering kunne dog også anvendes til forsimpning af polyoler som glycerol og sorbitol.

Steam reforming

Biomasse kan forenkles ved omdannelse til hydrogen og CO. Steam reforming af methan er i dag den mest udbredte pro-

www.pumpegruppen.dk Tlf. +45 45 93 71 00
Fax +45 45 93 47 55



Mindre luftforbrug?

Den velkendte trykluftdrevne membranpumpe fra Wilden, fås nu med det patenterede EMS (Efficiency Management System), som introducerer en integreret luftventil til styring af luftflow og pumpeeffektivitet, hvilket resulterer i mindre luftforbrug, bedre ydelse, længere membranlevetid og dette helt uden meromkostninger.

PUMPE
GRUPPEN A/S

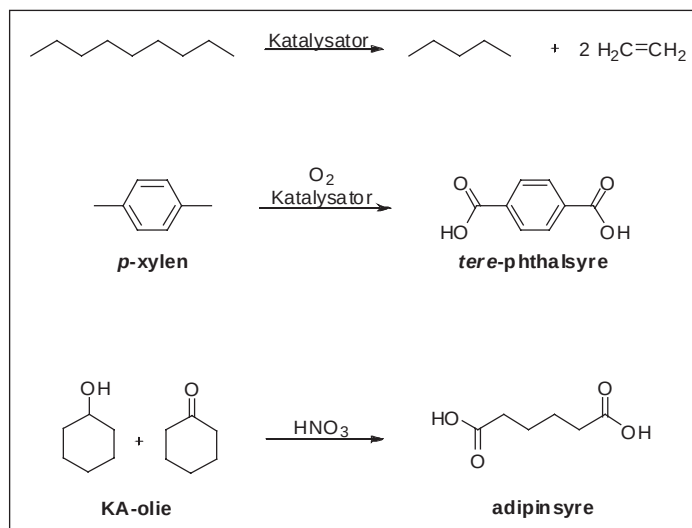
info@pumpegruppen.dk

duktionsmetode til fremstilling af brint. I reaktionen reageres methan med vanddamp over en katalysator, hvorved methanen nedbrydes til CO og H₂ [3], som efterfølgende kan benyttes til fremstilling af værdifulde kemikalier eller til rent brint.

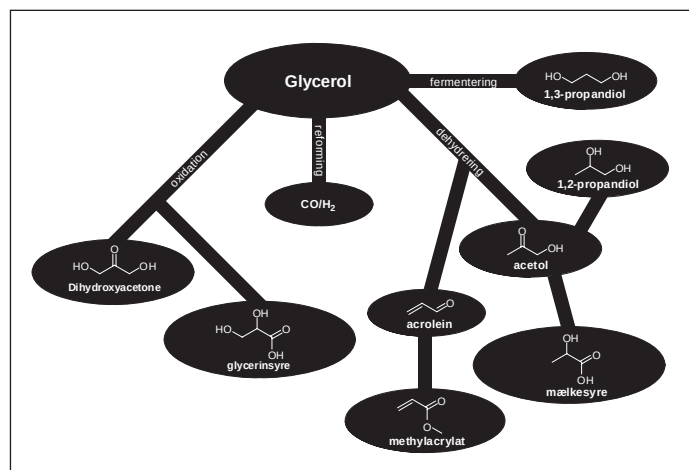
Mange forskellige råstoffer er blevet testet i steam-reforming reaktionen, og det har vist sig at forbindelser med et carbon til oxygenforhold på ca. 1 er velegnede til reaktionen (f.eks. methanol, ethylenglykol og glycerol). Steam-reforming af ethanol er et meget aktivt forskningsområde, og der kan opnås høje selektiviteter mod brint [4]. Steam-reforming af glukose er også rapporteret, men her er det nødvendigt først at hydrogenere

glucose til sorbitol, samlet bliver der dog stadig et overskud af brint. Begge steam-reforming reaktioner er mulige alternativer til fremstilling af fornybar brint indtil vandsplitning bliver rentabelt. Endnu er ingen af dem dog blevet implementeret industrielt.

Efter råstoffet er omdannet til syntesegas (CO og H₂) er teknikken for videre omdannelse forholdsvis veludviklet. I dag bliver f.eks. methanol hovedsagelig fremstillet fra syntesegas, og der forskes intensivt i Fischer-Tropsch syntese af flydende kulbrinter [5].



Ovenstående reaktioner er eksempler på omdannelser af petrokemiske forbindelser via cracking og oxidation [6].

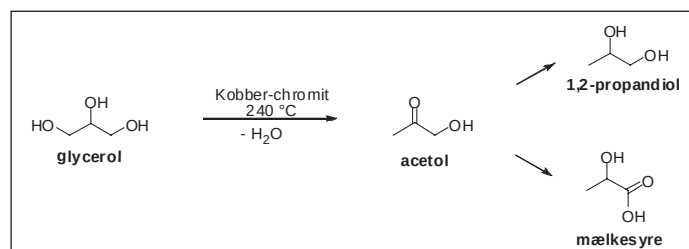


Figur 2. Nogle af de mange produkter man kan lave fra glycerol. Selektiv dehydrering efterfulgt af oxidation eller hydrogenering er gode bud på processer der i de kommende år vil blive kommercialiseret. Glycerin-syre som kan fremstilles billigt direkte fra glycerol ved oxidation over f.eks. en guldnanopartikel-katalysator, kan også blive et vigtigt kemikalie.

Glycerol

Glycerol fås i dag i meget store mængder som biprodukt fra biodiesel-produktionen, men det kan også fremstilles relativt billigt ved passende fermentering af glukose. Hver gang der fremstilles 10 tons biodiesel, dannes der omtrent 1-2 tons glycerol. Da glycerol er meget svært at få til at brænde, kan man ikke let slippe af med glycerolen på denne måde. Biodiesel fremstilles allerede i meget store mængder, så derfor kan glycerol anskues som en råstofkilde, der kan danne grundlag for kemikaliefremstilling. Problemet med glycerol er imidlertid, at det er et molekyle som er vanskeligt at "få hul på". Ved opvarmning dekomponerer glycerol på en ikke-selektiv måde og bliver bl.a. til acrolein og forskellige polyethere. Selektiv oxidation vanskeliggøres også af, at der er flere alkoholfunktionaliteter, der kan oxideres. Størst kommerciel succes har Du Pont haft, hvor de i en enzymatisk proces omdanner glycerol til 1,3-propandiol, som er egnet som monomer i forbindelse med tæppefiberfremstilling (Sorona™).

I de senere år er der imidlertid kommet særligt fokus på glycerol. G. J. Suppes fra University of Missouri har vist at glycerol ved opvarmning over en kobber-chromit katalysator dehydreres til acetol (1-hydroxyacetone) i udbyttet på omkring 90 % [7]. Processen foreløber som en reaktiv destillation, hvorved den lavtkogende acetol løbende destilleres fra. Dette forklarer det høje udbytte, hvilket er atypisk for en omdannelsesproces med glycerol.



ChemManager®

Software til kemikaliestyring

ChemManager® giver overblik og hjælper virksomheder med kravene i REACH og GHS, herunder:

- ♦ Kommunikation og registrering
- ♦ Eksponeringscenarier
- ♦ Kemikaliesikkerhedsrapporter
- ♦ Sikkerhedsdatablade
- ♦ Arbejdspladsbrugsanvisninger
- ♦ Transportdokumenter

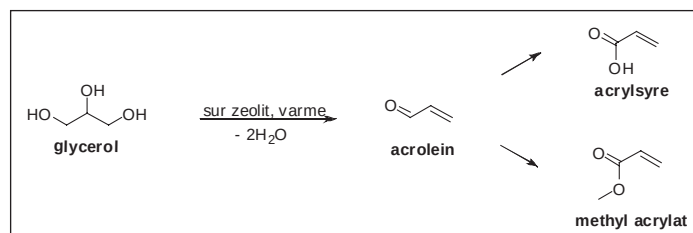
Se mere på www.chemmanager.com

DHI
VAND • MILJØ • SUNDHED

DHI Center for Miljø og Toksikologi Agern Allé 5 Hørsholm
Tel: 4516 9200 www.dhigroup.com

Acetol kan eksempelvis hydrogeneres til 1,2-propandiol og erstatte ethylenglykol som anti-frostmiddel. En anden mulighed er at oxidere acetol til mælkesyre. Mælkesyre kan danne polymeren polymælkesyre, som er en bionedbrydelig plastik, der finder mere og mere udbredelse.

Andre grupper har også haft fokus på omdannelse af glycerol. Hölderich fra Aachen har udviklet en fast sur katalysator, som er i stand til at dehydrere glycerol med høj selektivitet til acrolein [8]. Acrolein fremstilles i dag ved oxidation af propylen. Da glycerol potentielt er en billigere C_3 byggesten end propylen, er det derfor sandsynligt, at vi inden længe vil se acrolein-fremstilling baseret på glycerol.



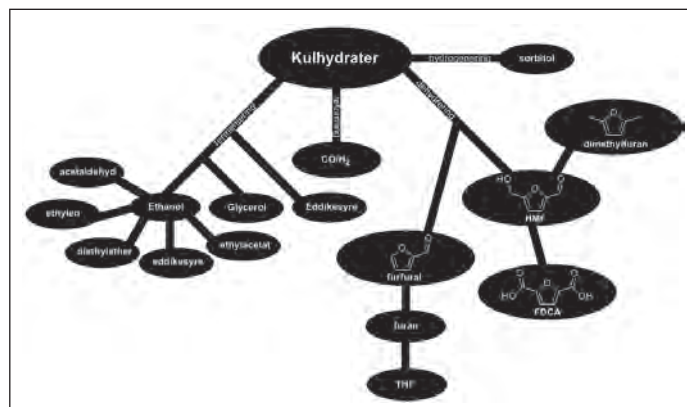
Acrolein er i sig selv et vigtigt kemikalie. Ved oxidation kan det omdannes til acrylsyre og forestres til methyl acrylat. Begge stoffer kan polymeriseres, og finder stor anvendelse i forskellige sammenhænge.

En helt anden mulighed er at omdanne glycerol til stoffer, som kan blandes i benzin eller diesel og brændes af på denne måde. Dette kan tænkes at være fordelagtigt, da man allerede har en masse biodiesel til stede på bioraffineriet. Det er f.eks. forsøgt at derivatisere glycerol med isobutylen, således at de 3 hydroxy-grupper i glycerol omdannes til *tert*-butyl ethergrupper. Herved omdannes den lipofobe glycerol til en lipofil tri-*tert*-butyl ether, som kan blandes i benzin og diesel. Det grundlæggende problem ved denne tilgang er dog, at glycerol i sig selv har en ringe brændværdi og hovedparten af brændværdien må tilføres fra fossile kilder. Derfor er det mest sandsynligt, at vi vil se et forsat fokus på at omdanne glycerol til kemikalier, enten direkte eller indirekte, ved først at reforme det til CO og brint.

Kulhydrater

En anden, og endnu vigtigere råstofklasse er kulhydrater.

Kulhydrater udgør størstedelen af biomassen i korn, strå og træ. De vigtigste byggesten heri udgøres af glukose og xylose med hhv. 6 og 5 kulstofatomer. Udfordringen med kulhydrater består i første omgang i at gøre et fast stof flydende. Her findes to oplagte tilgangsvinkler – fermentering og dehydrering.



Figur 5. Dehydrering af kulhydrater til furfural og HMF kan vise sig at blive en vigtig kemisk transformation. Videre forarbejdning kan føre til bl.a. THF og FDCA. Ethanol kan omdannes til mange C_2 -forbindelser og kan derfor ligeledes tænkes at spille en vigtig rolle i en bæredygtig kemisk industri.

Fermentering af glukose er en fornybar vej til ethanol. Ethanol kan derfor ansues som en fornybar C_2 -kilde på lige fod med f.eks. glycerol som C_3 -kilde. Ethanol kan danne grundlag til fremstilling af mange andre C_2 -forbindelser som f.eks. ethylen, acetaldehyd, eddikesyre, ethanol, diethyl ether og ethylacetat. Særlig opmærksomhed får i øjeblikket muligheden for at oxidere ethanol til eddikesyre blot med luft som oxidationsmiddel ved tilstedeværelsen af en ny guldkatalysator. Da eddikesyre er ca. 2-3 gange mere værdifuldt end benzin kan dette også være et skridt på vejen mod den fornybare kemiske industri [9,10].

Dehydrering af kulhydrater er en anden tilgang som kan vise sig at være mere vigtig når kulhydrater skal omdannes til kemikalier. Xylose kan ved opvarmning i vandig syre dehydrere til furfural.

Furfural er i sig selv ikke et specielt interessant kemikalie, og finder kun begrænset brug som industrielt solvent. Ved op-

Måling af niveau



Niveauvagter og -måling

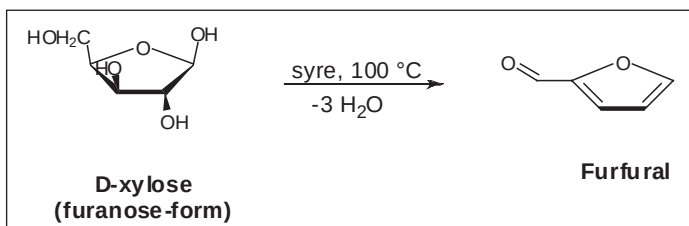
Vi leverer niveauløsninger til alle formål og brancher – selv de mest vanskelige opgaver kan løses.

Programmet omfatter switche der giver alarm når niveauet passerer et bestemt punkt, samt kontinuerlige målere, der hele tiden angiver niveauet i en tank, fra top til bund.

Bygstubben 6 | 2950 Vedbæk

Telefon: +45 39 903 905 | www.contech.dk

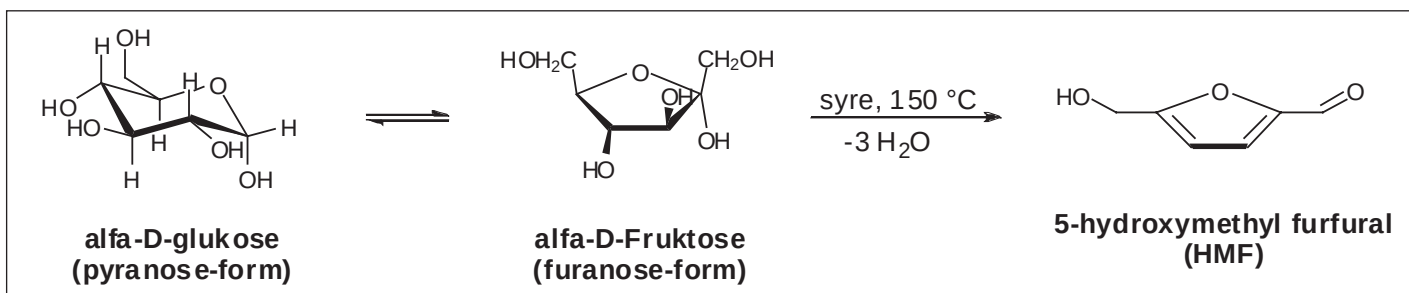
CONTECH
INSTRUMENTERING



varmning af furfural over platinmetalkatalysatorer kan furfural imidlertid decarbonyleres til furan og CO. Furan kan herefter hydrogeneres til tetrahydrofuran (THF), som er et udbredt og vigtigt solvent i mange sammenhænge.

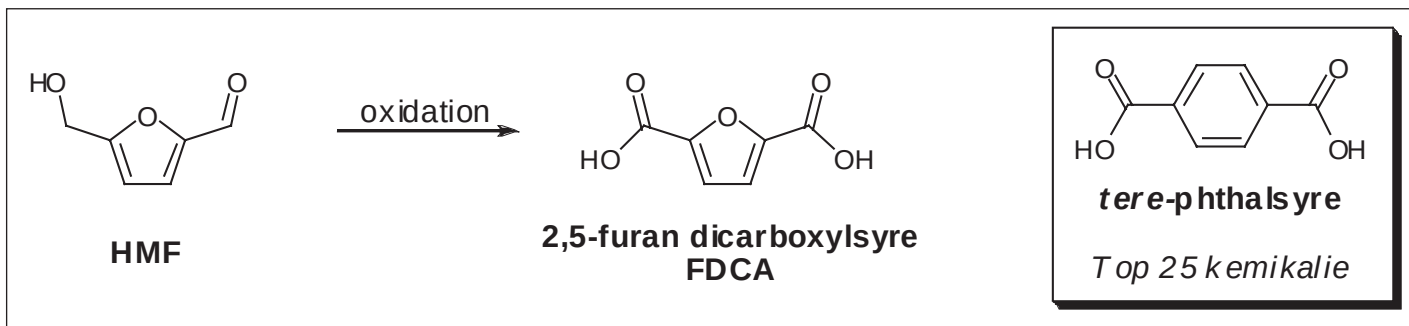
Glukose og dens tautomer, fructose, kan ligeledes dehydreres ved opvarmning i vandig syre. Produktet fra dehydrering er 5-hydroxymethyl furfural (HMF).

brint er tilladte, da processerne ellers vil blive ikke-rentable. Løsningen på denne udfordring skal findes i katalyse. Kemikere vil i de kommende år søge efter katalysatorer, der er særligt gode til dehydrering af kulhydrater i vand, selektive oxidationer med ilt, hydrogeneringer med brint og isomerisering af forskellige mellemprodukter. Herudover vil der komme øget fokus på at udvikle selektive biokemiske processer som også kan anvendes i forbindelse med omdannelse af biomasse. Alt sammen skal bruges som værktøjer til at omdanne biomasse til vigtige kemikalier så vi fortsat kan opretholde vores høje levestandarder når olien tørrer ud. Det er ikke et spørgsmål om hvorvidt det ene eller den anden vej er den fornemste – det er et spørgsmål om at udvikle den bedst mulige kemiske teknologi og bruge de værktøjer der er optimale i hvert enkelt trin. Den fornybare kemiske industri



Glukose findes hovedsageligt i den ringlukkede pyranoseform, og dehydreres langt vanskeligere end xylose og fructose, som er i furanoseform. HMF er et interessant kemikalie, fordi det ved oxidation danner 2,5-furan dicarboxylsyre (FDMC) som

vil inkludere biokemiske/biologiske og kemiske/heterogene katalytiske processer side om side. Kunsten er at opdage og udvikle den nye kemi og parallelt omsætte det til brugbar teknologi. Det bliver sjovt.



strukturelt minder meget om *tere*-phthalsyre. *tere*-Phthalsyre anvendes som monomer i fremstillingen af sodavandsflasker, og er et af de 25 størst producerede kemikalier. Det kan tænkes, at FDMC kan erstatte *tere*-phthalsyre, der fremstilles fra *p*-xylene og dermed fra olie [11].

Der forskes intenst i at finde metoder der kan opnå selektiv dehydrering af glukose til HMF. Den største udfordring ligger i, at HMF er ustabil under de betingelser hvorved det dannes. En løsning på dette problem er at ekstrahere det løbende, ved at bruge et to-fase system. På denne måde fjernes HMF fra den syreholdige vandige fase, og kommer over i en apolær fase, hvor det er stabilt [12]. En anden mulighed er at omdanne HMF til et stof der er stabilt under reaktionsbetingelserne. Det er f.eks. lykkedes Ribeiro og Schuhardt at kombinere dehydrering af fructose og oxidation til FDMC. Da FDMC er stabilt under reaktionsbetingelserne, opnås en højere selektivitet af FDMC end det var muligt hvis produktet var HMF [13].

Konklusion

Udviklingen af selektive reaktioner, hvori kulhydrater, ethanol og glycerol omdannes til simple kemikalier er en af de største udfordringer for kemien i dag. Udfordringen vanskeliggøres af, at kun de simpleste reagenser som ilt og

Referencer

1. J. Rass-Hansen, H. Falsig, B. Jørgensen, C.H. Christensen, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2007**, 329.
2. J. N. Chheda, J.A. Dumesic, *Catalysis Today* **2007**, 59-70.
3. A. Haryanto, S. Fernando, N. Murali, S. Adhikari, *Energy & Fuels* **2005**, 2098-2106.
4. J. Rass-Hansen, C.H. Christensen, J. Sehested, S. Helved, J.R. Rostrup-Nielsen, S. Dahl, *Green Chem.* **2007**, 9, 1016-1021.
5. B.H. Davis, *Fuel Process. Technol.* **2001**, 157-66.
6. K. Weissmehl, H.-J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, 3rd ed. Wiley-VCH Verlag Weinheim 1997.
7. C. Chiu, M.A. Dasari, G.J. Suppes, *AIChE Journal* **2006**, 3543-3548.
8. W. J.-L. Dubois, C. Duquenne, W. Hölderich, J. Kervennal, *Process for dehydrating glycerol to acrolein*, WO2006087084.
9. C.H. Christensen, B. Jørgensen, J. Rass-Hansen, K. Egeblad, R. Madsen, S.K. Klitgaard, S.M. Hansen, M.R. Hansen, H.C. Andersen, A. Riisager, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 4648-4651.
10. B. Jørgensen, S.E. Christiansen, M.L.D. Thomsen, C.H. Christensen, *J. Catal.* **2007**, 251, 332-337.
11. E. Taarning, I.S. Nielsen, K. Egeblad, R. Madsen, C.H. Christensen, *ChemSusChem*, **2007**, *accepteret*.
12. J.N. Chheda, Y. Román-Leshkov, J.A. Dumesic, *Green Chem.*, **2007**, 9, 342-350.
13. M.L. Ribeiro, U. Schuhardt, *Catal. Commun.*, **2003**, 4, 83-86.

chc@kemi.dtu.dk