

N₂O-Zersetzung**Zersetzung von Lachgas in die Elemente mit In-situ-Entfernung des Sauerstoffs durch eine Perowskitmembran****

Heqing Jiang, Haihui Wang,* Fangyi Liang, Steffen Werth,* Thomas Schiestel und Jürgen Caro*

Distickstoffmonoxid (N₂O) hat wegen seiner Wirkung als Treibhausgas und seines Einflusses auf die Ozonschicht in jüngster Vergangenheit erhebliche Aufmerksamkeit erfahren.^[1,2] Abgesehen von natürlichen Emissionen wird N₂O beispielsweise von Anlagen zur Produktion von Adipinsäure oder Salpetersäure freigesetzt. Diese anthropogenen Quellen bilden die Hauptansatzpunkte für eine Emissionssenkung.^[3–7] In den vergangenen Jahrzehnten wurde erheblicher Aufwand in die Entwicklung von Konzepten zur N₂O-Reduktion investiert. Die verfügbaren Verfahren umfassen: 1) nichtselektive katalytische Reduktion (NSCR), 2) selektive katalytische Reduktion (SCR) und 3) katalytische Zersetzung von N₂O in die Elemente O₂ und N₂. Die NSCR – ursprünglich entwickelt für den NO_x-Abbau – zeigt ein erhebliches Potenzial für die N₂O-Zersetzung, erkauft dieses jedoch durch hohe CO₂-Folgeemissionen sowie entsprechende Kosten für das Reduktionsmittel.^[8,9] Die SCR von N₂O mit Kohlenwasserstoffen an Fe-Zeolithen wurde ebenfalls intensiv untersucht und erzielt im industriellen Einsatz hervorragende Ergebnisse;^[10–13] auch dieses Verfahren benötigt jedoch ein Reduktionsmittel.^[7]

Die direkte katalytische Zersetzung von N₂O ohne Zugabe eines weiteren Reduktionsmittels oder zumindest mit stofflicher Nutzung des Reduktionsmittels ist daher eine interessante Option zur Verringerung von N₂O-Emissionen.

Bei der direkten Zersetzung wurden Edelmetall- und Metalloxid- sowie Perowskit-Katalysatoren untersucht.^[14–16] Die derzeit kommerziell eingesetzten Fe-Zeolith-Katalysatoren verfügen über hervorragende Standzeiten auch in Gegenwart von anderen Gasen wie O₂, NO_x, H₂O, CO₂ oder SO₂. Oxid-Katalysatoren zeigen wegen einer starken Adsorption des gebildeten Sauerstoffs an ihren aktiven Zentren jedoch nur vergleichsweise geringe Reaktionsgeschwindigkeiten.^[17]

Eine Möglichkeit, die Inhibition durch adsorbierten Sauerstoff zu umgehen, ist die direkte Entfernung von gebildetem O₂ aus der Reaktionszone durch eine sauerstoffselektive Membran. Als Membran – und gleichzeitig als Katalysator – dient dabei eine neuartige Perowskit-Hohlfaser der Zusammensetzung BaCo_xFe_yZr_{1–x–y}O_{3–δ} (BCFZ).^[18–27]

Das Grundkonzept ist in Abbildung 1 dargestellt: N₂O wird an der Membranoberfläche gemäß Gleichung (1) zu elementarem Stickstoff und adsorbierten Sauerstoff (O*) zersetzt.



Der adsorbierte Sauerstoff wird in einem Folgeschritt in ionischer Form (O^{2–}) durch die Membran abtransportiert, wobei die elektrische Neutralität des Systems durch eine gleichzeitige Gegendiffusion von Elektronen (e[–]) gewahrt wird. Um eine hinreichende Triebkraft für die Permeation zu schaffen – und somit einen schnellen Sauerstoffabtransport zu erzielen –, wird der durch die Membran transportierte Sauerstoff auf der Permeatseite in der partiellen Oxidation von Methan (POM) zu Synthesegas gemäß CH₄ + O^{2–} → CO + 2H₂ + 2e[–] umgesetzt. Als Ergebnis dieses Sauerstoffabtransports wird die mittlere Konzentration an adsorbiertem Sauerstoff (O*) auf der Membran (respektive der Katalysa-

[*] Prof. Dr. H. Wang
School of Chemistry & Chemical Engineering
South China University of Technology
Wushan Road, Guangzhou 510640 (China)
Fax: (+86) 20-87110131
E-Mail: hhwang@scut.edu.cn
Dr. S. Werth
Uhde GmbH
Friedrich-Uhde-Straße 15, 44141 Dortmund (Deutschland)
Fax: (+49) 212-6455872
E-Mail: steffen.werth@werthnetz.de
H. Jiang, F. Liang, Prof. Dr. J. Caro
Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie
Leibniz-Universität Hannover
Callinstrasse 3–3A, 30167 Hannover (Deutschland)
Fax: (+49) 511-762-19121
E-Mail: juergen.caro@pci.uni-hannover.de
Dr. T. Schiestel
IGB, Nobelstraße 12, 70569 Stuttgart (Deutschland)

[**] Die Autoren danken dem BMBF für die finanzielle Unterstützung des Projekts 03C0343/SynMem im Rahmen von ConNeCat sowie Prof. F. Kapteijn (TU Delft) und Dr. M. Schaefer (Uhde GmbH, Dortmund) für hilfreiche Diskussionen. H.W. dankt ferner der NSFC (No.20706020) für finanzielle Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200804582> zu finden.

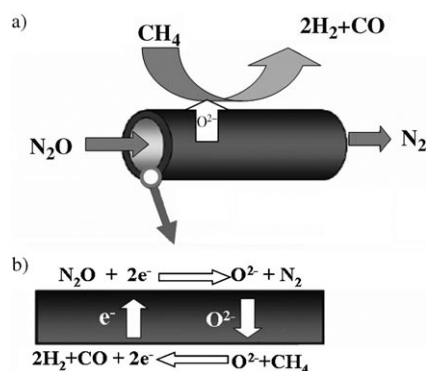


Abbildung 1. a) Konzept der direkten Zersetzung von N₂O mit Entfernung des gebildeten Sauerstoffs durch eine Perowskit-Hohlfasermembran. b) Details der Reaktionen an der Membran.

toroberfläche) gesenkt. Dadurch sind mehr aktive Zentren verfügbar, und die Reaktionsgeschwindigkeit ist folglich erhöht.

Dieses Konzept wurde anhand von Untersuchungen in einem Membranreaktor mit und ohne Sauerstoffentfernung durch eine BCFZ-Hohlfasermembran überprüft. In einer ersten Versuchsreihe wurde dabei N_2O auf der Innenseite der Membran vorgelegt. Auf der Außenseite der Membran wurde kein Spülgas vorgegeben, sodass keine Triebkraft für einen Abtransport des Sauerstoffs durch die Membran gegeben war (siehe Abbildung S1). Die BCFZ-Membran wirkte daher ausschließlich als Katalysator.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Abbildung 2A dargestellt. Es zeigt sich, dass der N_2O -Umsatz mit zunehmender Temperatur steigt, jedoch bei den gewählten Ver-

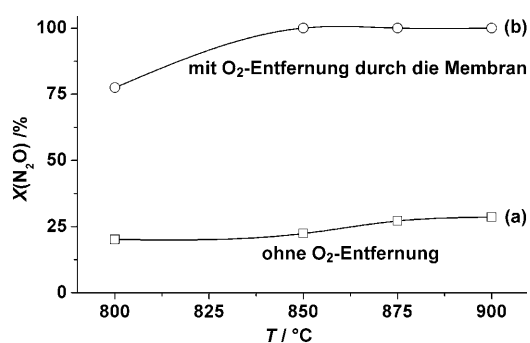


Abbildung 2. N_2O -Umsatz bei verschiedenen Temperaturen mit und ohne Sauerstoffabfuhr durch die Membran. Faserinnenseite: $30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ($F_{N_2O} = 6 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $F_{He} = 24 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$). Faseraußenseite: a) kein oxidierbares Medium, b) Methan als oxidierbares Spülgas, $40 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ($F_{CH_4} = 8 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $F_{Ne} = 12 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ und $F_{H_2O} = 20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$). Membranfläche: 0.86 cm^2 . Menge des Nickelkatalysators: 1.2 g.

weilzeiten auch bei 900°C unterhalb von 30% liegt. Die katalytische Zersetzung von N_2O umfasst dabei im Wesentlichen zwei Schritte: 1) Zersetzung von adsorbiertem N_2O in N_2 und eine an der Oberfläche adsorbierte Sauerstoffspezies (O^*) entsprechend Gleichung (1) und 2) Desorption von O^* als elementarer Sauerstoff in die Gasphase gemäß Gleichung (2).



Es wird vermutet, dass die in Gleichung (2) dargestellte Rekombination und anschließende Desorption des adsorbierten Sauerstoffs den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Umsetzung darstellt.^[28,29] Gleichzeitig verringert auf der Katalysatoroberfläche adsorbierter Sauerstoff die Zahl an aktiven Zentren, die für die Umsetzung von N_2O zur Verfügung stehen, sodass nur geringe effektive Reaktionsgeschwindigkeiten und somit (im Rahmen der gewählten Verweilzeiten) nur geringe Umsätze erzielt werden.

In einer zweiten Versuchsreihe wurde nun Methan auf der Außenseite der Hohlfaser zugegeben. Durch die partielle Oxidation von Methan wird in diesem Bereich Sauerstoff verbraucht, was eine Triebkraft für die weitere Sauerstoff-

permeation durch die Membran erzeugt (siehe Abbildung S1). Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Abbildung 2B dargestellt. Es zeigt sich ein gegenüber dem Versuch ohne Sauerstoffabfuhr durch die Membran deutlich erhöhter Umsatz (und entsprechend eine höhere effektive Reaktionsgeschwindigkeit). So wurde bereits bei 850°C ein vollständiger N_2O -Umsatz erzielt. Der Grund hierfür ist die beschleunigte Abfuhr von adsorbiertem Oberflächensauerstoff: Anders als beim Vergleichsversuch kann nun der adsorbierte Oberflächensauerstoff neben der Desorption in die freie Gasphase auch direkt durch das Katalysatormaterial, respektive die Membran, abgeführt werden. Dadurch ergibt sich eine verringerte Belegung der aktiven Zentren auf der Katalysatoroberfläche durch adsorbierten Sauerstoff und damit eine erhöhte effektive Reaktionsgeschwindigkeit.

Aufgrund der beschriebenen Blockierung aktiver Zentren durch Sauerstoff sind Oxid-Katalysatoren häufig ungeeignet für die N_2O -Zersetzung, sobald Sauerstoff im Ausgangsgemisch enthalten ist. Bei Versuchen im Membranreaktor mit einem reaktiven Spülgas ist dies jedoch erwartungsgemäß nicht der Fall, wie die Ergebnisse in Tabelle 1 zeigen. Es ist

Tabelle 1: Sauerstoffkonzentration im Produktgas in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration des Ausgangsgemischs bei vollständigem N_2O -Umsatz.^[a]

$C(O_2)$ im Ausgangsgemisch an der Faserinnenseite [Vol.-%]	$C(O_2)$ am Reaktorausstritt der Faserinnenseite [Vol.-%]
0	0.011
5	0.014
7.5	0.019
15	0.022

[a] Bei 875°C . Faserinnenseite: $30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ($F_{N_2O} = 6 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $F_{O_2} = 1.5\text{--}4.5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $F_{He} = \text{Rest}$). Faseraußenseite: $40 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ($F_{CH_4} = 18 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $F_{H_2O} = 22 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$). Membranfläche: 0.86 cm^2 . Menge des Nickelkatalysators: 1.2 g.

vielmehr offensichtlich, dass auch mit zunehmender Sauerstoffkonzentration im Ausgangsgemisch ein vollständiger Umsatz erreicht wird und keine messbare Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit auftritt. Dieser Effekt ist damit zu erklären, dass sowohl der während der Reaktion gebildete als auch der bereits im Gemisch vorhandene Sauerstoff durch die Membran abgeführt wird.

Abbildung 3 zeigt den Einfluss der N_2O -Konzentration auf den Zersetzungsprozess: Im BCFZ-Membranreaktor werden sowohl bei geringen (5%) als auch hohen N_2O -Konzentrationen (50%) Umsätze über 99.9% erreicht.

Der vorgestellte Membranansatz beruht auf der In-situ-Entfernung von reinem Sauerstoff, der anschließend stofflich genutzt werden kann. Eine interessante Option zur Verwendung dieses Sauerstoffs ist die Gewinnung von stickstofffreiem Synthesegas. Abbildung 4 zeigt das Ergebnis eines derartigen Versuchs. Auf der Innenseite der keramischen Hohlfaser wurde das Lachgas vollständig zersetzt, während der permeierende Sauerstoff für die Gewinnung von Synthesegas auf der Außenseite der Hohlfaser durch die partielle Oxidation von Methan genutzt wurde. Unter geeigneten Reaktionsbedingungen konnte ein Methanumsatz von 90% bei

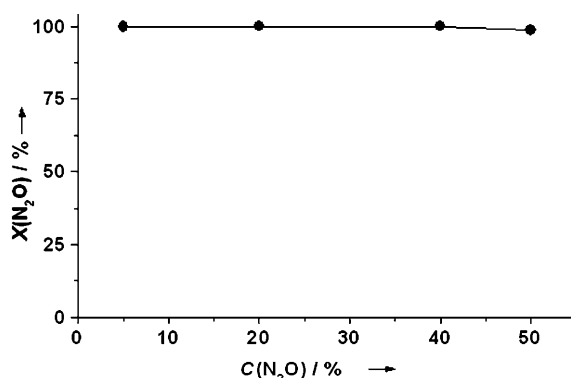


Abbildung 3. Einfluss der N_2O -Konzentration im Ausgangsgemisch auf den N_2O -Umsatz bei 875°C . Faserinnenseite: $30\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ ($F_{\text{N}_2\text{O}} = 1.5\text{--}15\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$, $F_{\text{He}} = \text{Rest}$). Faseraußenseite: $40\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ ($F_{\text{CH}_4} = 8\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$, $F_{\text{N}_2} = 12\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ und $F_{\text{H}_2\text{O}} = 20\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$). Membranfläche: 0.86 cm^2 . Menge des Nickelkatalysators: 1.2 g .

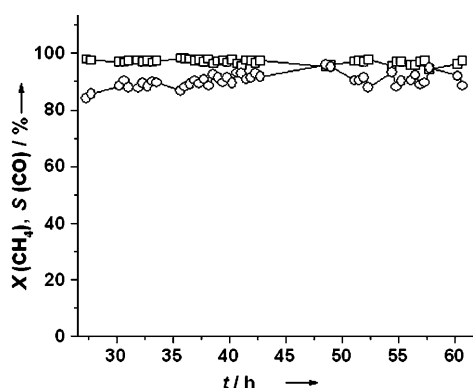


Abbildung 4. Methan-Umsatz $X(\text{CH}_4)$ (\square) und CO-Selektivität $S(\text{CO})$ (\circ) als Funktion der Versuchsdauer bei 875°C und vollständigem N_2O -Umsatz. Ursprüngliches Diagramm (a) wurde entfernt, da $X(\text{N}_2\text{O})$ stets 100%. Faserinnenseite: $30\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ ($F_{\text{N}_2\text{O}} = 6\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$, $F_{\text{O}_2} = 1.5\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$, $F_{\text{He}} = 22.5\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$). Faseraußenseite: $40\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ ($F_{\text{CH}_4} = 23\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$, $F_{\text{H}_2\text{O}} = 17\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$). Membranfläche: 0.86 cm^2 . Menge des Nickelkatalysators: 1.2 g .

einer CO-Selektivität von 90 % über einen Zeitraum von 60 h erzielt werden. Diese Option ist naturgemäß besonders interessant, wenn die N_2O -Konzentration im Ausgangsgemisch hinreichend hoch ist (beispielsweise bei Anlagen zur Adipinsäure-Produktion).

Als Fazit bleibt festzuhalten, dass ein Perowskitmembranreaktor eine interessante Option für die Verringerung des N_2O -Gehalts von Abgasen darstellt. Die keramische Membran erfüllt dabei zwei Funktionen: 1) Sie katalysiert die Zersetzung von N_2O auf der Membranoberfläche, und 2) sie erhöht die Zahl an verfügbaren aktiven Zentren auf der Oberfläche (und damit die effektive Reaktionsgeschwindigkeit) durch eine kontinuierliche Abfuhr des adsorbierten Sauerstoffs. Auch dieser Ansatz zur N_2O -Zersetzung benötigt ein Reduktionsmittel, das jedoch räumlich getrennt von dem zu behandelnden Abgasstrom eingesetzt und damit stofflich genutzt werden kann – im Fall des Reduktionsmittels Methan beispielsweise durch partielle Oxidation zu Synthesegas.

Das vorgestellte Konzept zeigt darüber hinaus eine neue reaktionstechnische Option zur Beschleunigung heterogen-katalytischer Prozesse, deren geschwindigkeitsbestimmender Schritt die Desorption eines Reaktionsprodukts von der Katalysatoroberfläche ist. Parallel zu der ohnehin stattfindenden Desorption wird bei Verwendung einer für die adsorbierte Spezies permeablen Membran als Katalysator oder Katalysatorträger ein zusätzlicher Weg zur Entfernung der adsorbierten Spezies von der Katalysatoroberfläche etabliert. Als Resultat beschleunigt sich die Freigabe der aktiven Zentren durch die adsorbierte Spezies, mit dem Ergebnis einer im Mittel größeren Zahl an freien aktiven Zentren und folglich einer höheren effektiven Reaktionsgeschwindigkeit.

Experimentelles

Die dichten BCFZ-Hohlfasern wurden durch ein Phaseninversions-spinnverfahren hergestellt^[18–21] und anschließend in den in Abbildung S1 dargestellten Reaktoren verwendet. Um isotherme Messungen zu ermöglichen, wurden die beiden Enden der jeweiligen Faser vor dem Einbau in den Reaktor mit einer kommerziell erhältlichen Goldpaste beschichtet. Nach Sintern bei 950°C erhielt man im beschichteten Faserteil eine dichte Goldschicht, die jegliche Sauerstoffpermeation unterbindet. Die derart vorbereiteten Fasern wurden anschließend mithilfe von Silicondichtungen in den Reaktor eingebaut, sodass der mittlere, unbeschichtete Teil der Faser (3 cm) im isothermen Bereich des Ofens angeordnet war. Während des Versuchs wurde entsprechend den jeweiligen Reaktionsbedingungen eine Mischung aus N_2O und He an die Innenseite der Faser sowie gegebenenfalls eine Mischung aus CH_4 und He an die Außenseite der Faser geleitet. Ein Nickel-Steamreformingkatalysator (Süd-Chemie) wurde als Festbett um die Faser gepackt. Um Koksbildung zu vermeiden, wurde gegebenenfalls zusätzlich Wasserdampf zur Außenseite der Faser geleitet. Zur Vermeidung von Kondensationen wurden sämtliche Gasleitungen auf 180°C erwärmt. Die Konzentrationen an den jeweiligen Reaktorausstritten wurden mit einem Gaschromatograph (Agilent 6890/Carboxen 1000) bestimmt, wobei periodisch zwischen den beiden Reaktorausstritten umgeschaltet wurde. Der Methanumsatz $X(\text{CH}_4)$, die CO-Selektivität $S(\text{CO})$ sowie der N_2O -Umsatz wurden nach Gleichung (3)–(5) berechnet.

$$X(\text{CH}_4) = \left(1 - \frac{F(\text{CH}_4, \text{out})}{F(\text{CH}_4, \text{in})}\right) \times 100\% \quad (3)$$

$$S(\text{CO}) = \frac{F(\text{CO}, \text{out})}{F(\text{CH}_4, \text{in}) - F(\text{CH}_4, \text{out})} \times 100\% \quad (4)$$

$$X(\text{N}_2\text{O}) = \left(1 - \frac{F(\text{N}_2\text{O}, \text{out})}{F(\text{N}_2\text{O}, \text{in})}\right) \times 100\% \quad (5)$$

Hierbei ist $F(i)$ der Volumenstrom der Spezies i an der Innen- oder Außenseite der Hohlfasermembran.

Eingegangen am 17. September 2008,
veränderte Fassung am 16. November 2008
Online veröffentlicht am 23. Januar 2009

Stichwörter: Membranreaktoren · N_2O -Zersetzung · Partielle Oxidation von Methan · Perowskite · Synthesegas

- [1] R. E. Dickinson, R. J. Cicerone, *Nature* **1986**, 319, 109.
- [2] M. J. Prather, *Science* **1998**, 279, 1339.
- [3] S. J. Hall, P. A. Matson, *Nature* **1999**, 400, 152.

- [4] J. E. Dore, B. N. Popp, D. M. Karl, F. J. Sansone, *Nature* **1998**, 396, 63.
- [5] T. Nobukawa, K. Sugawara, K. Okumura, K. Tomishige, K. Kunimori, *Appl. Catal. B* **2007**, 70, 342.
- [6] F. Kapteijn, J. Rodriguez-Mirasol, J. A. Moulijn, *Appl. Catal. B* **1996**, 9, 25.
- [7] J. Pérez-Ramírez, F. Kapteijn, K. Schöffel, J. A. Moulijn, *Appl. Catal. B* **2003**, 44, 117.
- [8] M. Schwefer, R. Maurer, M. Groves in *Proceedings of the International Conference and Exhibition on Nitrogen*, Wien, 12.–14. März **2000**, S. 60–81.
- [9] C. Pophal, T. Yogo, K. Yamada, K. Segawa, *Appl. Catal. B* **1998**, 16, 177.
- [10] M. Kögel, R. Moenning, W. Schwieger, A. Tissler, T. Turek, *J. Catal.* **1999**, 182, 470.
- [11] Z. S. Rak, M. J. F. M. Verhaak, B. Bos, G. Centi (ECN), WO99/49954, **1999**.
- [12] M. Schwefer, R. Mauer, T. Turek, M. Kögel (Krupp Uhde), WO0151182, **2001**.
- [13] J. Pérez-Ramírez, F. Kapteijn, G. Mul, J. A. Moulijn, *Chem. Commun.* **2001**, 693.
- [14] G. Centi, A. Galli, B. Montanari, S. Perathoner, A. Vaccari, *Catal. Today* **1997**, 35, 113.
- [15] N. Russo, D. Fina, G. Saracco, V. Specchia, *Catal. Today* **2007**, 119, 228.
- [16] N. Gunasekaran, S. Rajadurai, J. J. Carberry, *Catal. Lett.* **1995**, 35, 373.
- [17] J. Pérez-Ramírez, F. Kapteijn, G. Mul, J. A. Moulijn, *Appl. Catal. B* **2002**, 35, 227.
- [18] T. Schiestel, M. Kilgus, S. Peter, K. J. Caspary, H. H. Wang, J. Caro, *J. Membr. Sci.* **2005**, 258, 1.
- [19] H. H. Wang, S. Werth, T. Schiestel, J. Caro, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 7066; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 6906.
- [20] H. H. Wang, P. Kölsch, T. Schiestel, C. Tablet, S. Werth, J. Caro, *J. Membr. Sci.* **2006**, 284, 5.
- [21] C. Hamel, A. Seidel-Morgenstern, T. Schiestel, S. Werth, H. H. Wang, C. Tablet, J. Caro, *AIChE J.* **2006**, 52, 3118.
- [22] J. Y. Ren, Y. Q. Fan, F. N. Egolfopoulos, T. T. Tsotsis, *Chem. Eng. Sci.* **2003**, 58, 1043.
- [23] R. Merkle, J. Maier, H. J. M. Bouwmeester, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 5179; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 5069.
- [24] J. Pérez-Ramírez, B. Vigeland, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 1136; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 1112.
- [25] Z. P. Shao, W. S. Yang, Y. Cong, H. Dong, J. H. Tong, G. X. Xiong, *J. Membr. Sci.* **2000**, 172, 177.
- [26] C. Chen, S. J. Feng, S. Ran, D. C. Zhu, W. Liu, H. J. M. Bouwmeester, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 5354; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 5196.
- [27] F. T. Akin, Y. S. Lin, *AIChE J.* **2002**, 48, 2298.
- [28] D. A. Bulushev, L. Kiwi-Minsker, A. Renken, *J. Catal.* **2004**, 222, 389.
- [29] S. Bennici, A. Gervasini, *Appl. Catal. B* **2006**, 62, 336.