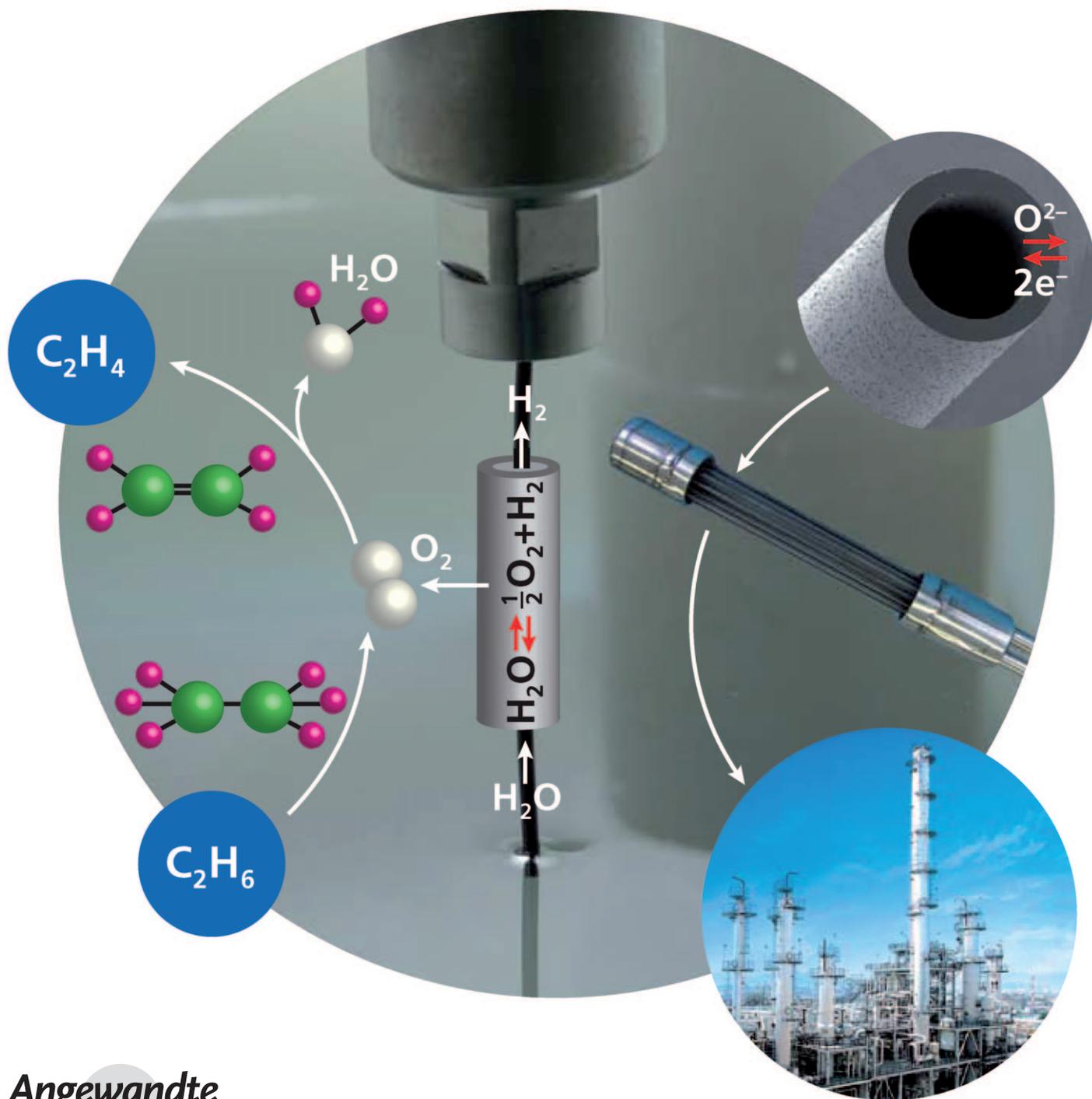


Gekoppelte Herstellung von Wasserstoff und Ethylen in einem Membranreaktor**

Heqing Jiang,* Zhengwen Cao, Steffen Schirrmeyer, Thomas Schiestel und Jürgen Caro*



Mit Blick auf die Prozessintensivierung^[1,2] ist die Kopplung von zwei chemischen Reaktionen in einer Anlage sowohl für die Forschung als auch für die Industrie zunehmend interessant.^[3-5] In den vergangenen Jahren konzentrierten sich die meisten dieser Studien auf die Verknüpfung einer endothermen Dehydrierung mit einer exothermen Hydrierung von Kohlenwasserstoffen in einem Pd-Membranreaktor.^[6,7] Solche gekoppelten Dehydrierungen/Hydrierungen werden auch in Festbettreaktoren untersucht; ein Beispiel ist die simultane Dehydrierung von Ethylbenzol und Hydrierung von Benzol.^[8] Vor einiger Zeit berichteten Kondratenko et al. über die Herstellung von Ethylen bei gleichzeitig annähernd 100-proz. Umsatz von Lachgas (N₂O) durch die Kopplung des N₂O-Abbaus mit der thermischen Dehydrierung von Ethan in einem katalytischen Festbettreaktor.^[9] Durch die Kopplung der beiden Reaktionen im Festbettreaktor wird jedoch ein nachträgliches Trennverfahren notwendig, um das Zielprodukt Ethylen zu separieren. Führt man die Reaktionen dagegen in einem Membranreaktor durch, können die Produkte auf beiden Seiten der Membran getrennt gehalten werden. Deshalb ist es attraktiv, nach neuen industriell interessanten Reaktionspaaren für Membranreaktoren zu suchen.

In den vergangenen Jahrzehnten hat die Wasserstoffproduktion durch Wasserspaltung viel Aufmerksamkeit auf sich gezogen, da Wasserstoff eine vielversprechende Alternative zu fossilen Energieträgern ist.^[10,11] Um die Wasserstoffproduktion der gleichgewichtskontrollierten thermischen Wasserspaltung zu beschleunigen, kann der simultan anfallende Sauerstoff in situ entnommen werden, indem eine gemischtleitende Membran für Sauerstoffionen- und Elektronenleitung eingesetzt wird.^[12-16] Hierbei war eine hohe Betriebstemperatur von 1683 °C notwendig, um eine brauchbare Wasserstoffproduktionsgeschwindigkeit von 0.6 cm³ min⁻¹ cm⁻² mit einer gemischtleitenden ZrO₂-TiO₂-Y₂O₃-Membran zu erhalten.^[17] Um die Betriebstemperatur abzusenken, koppelten Balachandran et al. die Wasserspaltung mit einer Wasserstoffverbrennung als Modellreaktion in einem Membranreaktor, indem Wasserstoff auf der Permeatseite zugeführt wurde, um den permeierten Sauerstoff zu verbrauchen.^[18] Eine maximale Wasserstoffproduktionsgeschwindigkeit

von 10.0 cm³ min⁻¹ cm⁻² wurde bei 900 °C als Nachweis der prinzipiellen Machbarkeit des Konzepts erreicht.

Da bei dieser Modellreaktion die Menge des hergestellten Wasserstoffs maximal der Menge des verbrauchten Wasserstoffs entsprechen kann, haben wir nach praxisrelevanten gekoppelten Reaktionen in Membranreaktoren mit sauerstofftransportierender Membran gesucht. Vor einiger Zeit berichteten wir über die Kopplung der Wasserspaltung mit der Partialoxidation von Methan für die simultane Herstellung von Wasserstoff und Synthesegas (Gemisch aus CO + H₂) bei Temperaturen zwischen 850 und 950 °C in einem Perowskit-BaCo_xFe_yZr_{1-x-y}O_{3-δ}(BCFZ)-Hohlfasermembranreaktor.^[19] Die BCFZ-Hohlfasermembran zeigt eine hohe Sauerstoffpermeationsrate und wurde daher für die Herstellung von sauerstoffangereicherter Luft und den Abbau von Stickoxiden ausgeprüft.^[20-22]

In vorliegender Arbeit kombinieren wir Wasserspaltung und oxidative Ethandehydrierung in einem sauerstoffpermeablen BCFZ-Hohlfasermembranreaktor bei moderaten Temperaturen (700 bis 800 °C) (Abbildung 1). Zuerst disso-

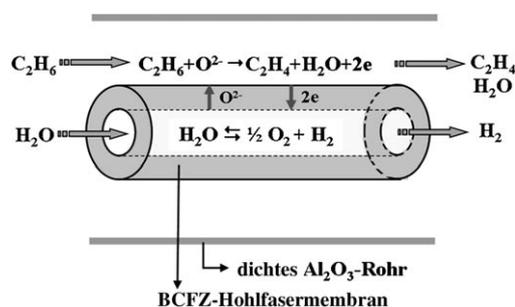


Abbildung 1. Diagramm der gekoppelten Wasserspaltung und Ethandehydrierung in einem sauerstoffpermeablen Perowskit-Membranreaktor.

ziiert Wasser zu Wasserstoff und Sauerstoff auf der Innenseite der BCFZ-Membran. Der entstandene Sauerstoff wird als Sauerstoffion (O²⁻) auf Vakanzen des Perowskitgitters eingebaut und durch Bulk-Diffusion auf die Ethanseite der Membran transportiert, wo Sauerstoff verbraucht wird, um Ethan zu Ethylen nach $C_2H_6 + O^{2-} \rightarrow C_2H_4 + H_2O + 2e$ oxidativ zu dehydrieren. Die lokale Ladungsneutralität wird durch die Gegendiffusion von Elektronen aufrechterhalten. Der bei der thermischen Wasserspaltung entstehende Sauerstoff kann auf diese Weise kontinuierlich über die BCFZ-Membran abgeführt werden, und der Wasserstoff verbleibt zusammen mit unreaktiertem Dampf im Retentat. Gleichzeitig kann mehr Ethylen nach Kondensation des Dampfes auf der Außenseite der Membran gewonnen werden. Der Vorteil dieser Kopplungsstrategie besteht darin, dass der durch Wasserspaltung hergestellte Wasserstoff und das durch oxidative Ethandehydrierung entstandene Ethylen im Membranreaktor immer getrennt anfallen.

Experimentell wurde festgestellt, dass die Wasserstoffproduktion durch Wasserspaltung auf der Innenseite der Hohlfaser bei Temperaturen unter 950 °C sehr langsam ist (<0.025 cm³ min⁻¹ cm⁻²), wenn nur das inerte Spülgas He auf

[*] Dr. H. Jiang, Z. Cao, Prof. Dr. J. Caro
 Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie
 Leibniz-Universität Hannover
 Callinstraße 3A, 30167 Hannover (Deutschland)
 Fax: (+49) 511-7621-9121
 E-Mail: heqing.jiang@pci.uni-hannover.de
 juergen.caro@pci.uni-hannover.de

Dr. S. Schirrmeister
 Uhde GmbH
 Friedrich-Uhde-Straße 15, 44141 Dortmund (Deutschland)

Dr. T. Schiestel
 Fraunhofer Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik
 (IGB), Nobelstraße 12, 70569 Stuttgart (Deutschland)

[**] Die Autoren danken dem BMBF (Projekt 03C0343A SynMem unter der Schirmherrschaft von ConNeCat (Competence Network Catalysis)) für die finanzielle Unterstützung sowie A. Feldhoff und F. Steinbach für Hilfe bei der Elektronenmikroskopie.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201000664> zu finden.

der Außenseite der BCFZ-Hohlfasermembran eingesetzt wird, um den Sauerstoff-Partialdruck zu reduzieren.^[19] Signifikante Mengen von Wasserstoff wurden jedoch auf der Dampfseite sogar bei mäßigen Temperaturen (700–800 °C) gewonnen, wenn der Sauerstoff reaktiv verbraucht wurde, indem die Wasserdissoziation mit der Ethandehydrierung gekoppelt wurde. Abbildung 2a zeigt, dass bei Zufuhr von

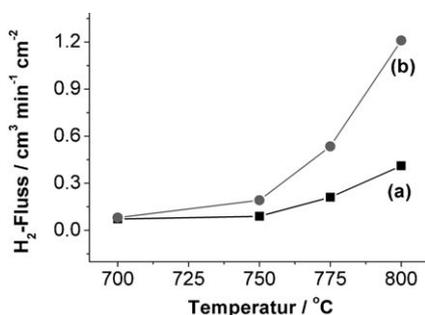


Abbildung 2. Geschwindigkeit der H₂-Produktion auf der Innenseite der Membran als Funktion der Temperatur. Innenseite: $F_{\text{H}_2\text{O}} = 30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $F_{\text{He}} = 10 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; Außenseite: $F_{\text{total}} = 40 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ mit einer Ethankonzentration von a) 7,5 % und b) 20 %.

7,5 Vol.-% Ethan an die Außenseite der Hohlfaser die Wasserstoffproduktionsrate durch Wasserspaltung von 0,1 auf $0,4 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ steigt, wenn die Temperatur von 700 auf 800 °C ansteigt. Durch die ansteigende Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht der endothermen Wasserspaltung in Richtung auf die Spaltprodukte Sauerstoff und Wasserstoff. Laut Wagner-Theorie steigt die Sauerstoffpermeationsrate der BCFZ-Membran mit steigender Temperatur.^[23,24] Die schnelle Entnahme des durch Wasserspaltung hergestellten Sauerstoffs führt dazu, dass mehr Wasser dissoziiert und so die Gleichgewichtslimitierung der Wasserstoffproduktion überwunden wird.

Laut der Wagner-Theorie ist die Sauerstoffpermeationsrate neben der Betriebstemperatur und der Membrandicke^[23,24] auch vom Gradienten des Sauerstoff-Partialdrucks über die Membran abhängig. Indem mehr sauerstoffverbrauchendes Ethan der Außenseite der BCFZ-Membran zugeführt wird, kommt eine größere Triebkraft für die schnelle Entnahme des Sauerstoffs von der Dampfseite her zustande, und die Wasserstoffproduktion wird beschleunigt. Abbildung 2 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Wasserstoffproduktionsrate, wenn 7,5 Vol.-% (a) oder 20 Vol.-% Ethan (b) im Eduktgas an die Außenseite der Hohlfaser geführt werden. Im Fall (b) ist die Wasserstoffproduktionsrate höher als im Fall (a) und erreicht bei 800 °C $1,2 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ (Abbildung 2b).

Der permeierte Sauerstoff aus der Wasserspaltung kann für die oxidative Dehydrierung von Ethan (ODE) zu Ethylen auf der Außenseite der Membran benutzt werden. Tabelle 1 zeigt, wie sich der Ethanumsatz von 6 % auf 59 % und die Ethylenselektivität von 67 % auf 89 % bei Temperaturerhöhung von 700 auf 800 °C erhöhte. Bei einer Temperatur von 700 °C wurde nur eine sehr kleine Menge Wasserstoff auf der

Tabelle 1: Ethanumsatz $X(\text{C}_2\text{H}_6)$ und Ethylenselektivität $S(\text{C}_2\text{H}_4)$ auf der Außenseite der BCFZ-Membran bei unterschiedlichen Temperaturen.

T [°C]	X(C ₂ H ₆) [%]	S(C ₂ H ₄) [%]
700	6	67
750	20	89
775	37	88
800	59	89

Innenseite: $40 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ($F_{\text{H}_2\text{O}} = 30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $F_{\text{He}} = 10 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$).
 Außenseite: $40 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ($F_{\text{C}_2\text{H}_6} = 3 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $F_{\text{He}} = 36 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $F_{\text{Ne}} = 1 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$).

Außenseite (< 0,15 % H₂) nachgewiesen. Dies zeigt, dass der ODE-Prozess ($\text{C}_2\text{H}_6 + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}$) gegenüber der thermischen Dehydrierung von Ethan (TDE: $\text{C}_2\text{H}_6 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$) dominiert. Da lediglich Spuren von CO_x gefunden wurden und der permeierte Sauerstoff hauptsächlich mit Wasserstoff zu Wasser reagierte, kann die Menge Wasser, die auf der Außenseite produziert wird, aus der Differenz der Strömungsgeschwindigkeiten zwischen H₂ und C₂H₄ am Ausgang abgeschätzt werden. Die Produktionsrate für Wasser auf der Außenseite beträgt $0,06 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ bei 700 °C und $0,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ bei 800 °C, was ungefähr dem Wasserverbrauch auf der Innenseite entspricht. Bei einer Temperatur von 800 °C kann der TDE-Prozess nicht vernachlässigt werden, er findet parallel zum ODE-Prozess statt.^[25–27] Als Folge waren Ethylen, Wasserstoff, Wasser und nichtumgesetztes Ethan auf der Außenseite vorhanden; die Ethylenausbeute beträgt ca. 55 % bei 800 °C. Als Referenzversuch wurde die Dehydrierung von Ethan in der Anwesenheit von Wasserdampf auch in einem mit BCFZ-Perowskit gefüllten Festbettreaktor untersucht. Bei einer Temperatur von 800 °C wurde eine Ethylenausbeute von 47 % mit einer Ethylenselektivität von 71 % im Festbettreaktor erreicht (Tabelle S1 in den Hintergrundinformationen). Es liegt auf der Hand, dass auf der Basis der Kopplungsstrategie im BCFZ-Membranreaktor mehr Ethylen gewonnen wurde.

Abbildung 3 zeigt die simultane Herstellung von Wasserstoff und Ethylen im BCFZ-Hohlfasermembranreaktor als Funktion der Zeit. Über 100 h wurden konstant ca. 60 % Ethanumsatz und 90 % Ethylenselektivität erzielt. Gleichzeitig erreichte die Wasserstoffproduktionsrate

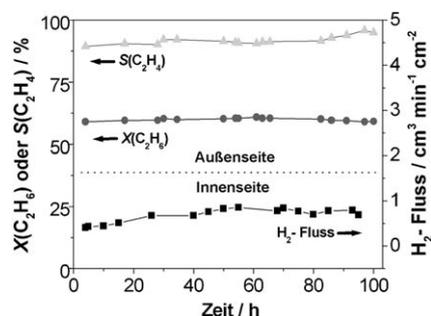


Abbildung 3. H₂-Produktion an der Innenseite des Membranreaktors und simultane Ethylenproduktion an der Außenseite bei 800 °C. Innenseite: $F_{\text{H}_2\text{O}} = 30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ und $F_{\text{He}} = 10 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; Außenseite: $40 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ($F_{\text{C}_2\text{H}_6} = 3 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $F_{\text{He}} = 36 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ und $F_{\text{Ne}} = 1 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$).

$0.8 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ auf der Dampfseite. Nach Abbruch des Versuchs nach 100 h war die BCFZ-Hohlfasermembran noch intakt und gebrauchsfähig.

Die ausgebaute Hohlfaser wurde durch Rasterelektronenmikroskopie (SEM) charakterisiert. Die Membranoberfläche war zwar auf der Ethanseite erodiert, aber es gab keine Rissentwicklung in den mittleren dichten Teil der Membran hinein. Im Unterschied zu den porösen Membranen^[28,29] erlaubt die nichtporöse, „dichte“ BCFZ-Membran den Transport von Sauerstoffionen mit unendlicher Selektivität, und deshalb gibt es keine Permeation von anderen Gasen (einschließlich Wasser) durch diese Membran.^[13,22] Abbildung 4 a

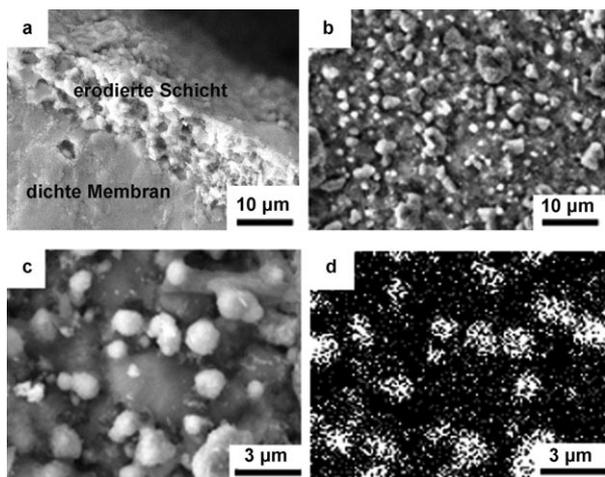


Abbildung 4. SEM-Aufnahmen der Ethanseite der BCFZ-Hohlfasermembran nach 100 h Reaktionszeit (siehe Abbildung 3). a) Querschnitt; b, c) Draufsicht; d) Verteilung von elementarem Cobalt.

zeigt den Querschnitt der eingesetzten BCFZ-Hohlfaser auf der Ethanseite mit einer ca. $10 \mu\text{m}$ erodierten Schicht auf der Membranoberfläche. Kleine Partikel von $0.2\text{--}1.0 \mu\text{m}$ waren auf der Membranoberfläche gleichmäßig verteilt (Abbildung 4b und c). Mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDXS) (Abbildung 4d) wurde Cobaltoxid als Hauptbestandteil der kleinen Partikel nachgewiesen. Schon früher wurde berichtet, dass es durch Cobalt-Extraktion infolge der Reduktion von Cobaltkationen im Perowskit zur Bildung von Cobalt-angereicherten Oberflächenpartikeln kommt.^[30] Wegen der reduzierenden Ethan/Ethylen-Atmosphäre könnten auch hier Cobaltkationen des Perowskit-BCFZ-Gitters teilweise reduziert werden. Dies führte zur Bildung der auf der Oberfläche erodierten Schicht mit einer Stärke von ca. $10 \mu\text{m}$.

Prinzipiell kann Wasserstoff aus Wasser auch durch Elektrolyse oder Photokatalyse hergestellt werden.^[31–33] Gegenwärtig ist die Wasserelektrolyse eine übliche Methode für die Herstellung von Wasserstoff in kleinen Mengen. Das Hauptproblem bei der kommerziellen Anwendung dieser Technik für die Wasserstoffproduktion in großen Mengen sind die hohen Kosten für den Strom, die Edelmetallkatalysatoren und letztlich die geringe Effizienz.^[31,32] Gegenwärtige

Forschungsanstrengungen zielen darauf, die niedrige Effizienz und die ungenügende Stabilität photoelektrolytischer und photokatalytischer Verfahren unter Einsatz von Sonnenlicht zu überwinden.^[32,33] Verglichen mit der Wasserspaltung durch Elektrolyse oder Photokatalyse würde die direkte thermische Wasserstoffherstellung erfordern, Wasser auf über 2500°C zu erhitzen, um eine nennenswerte Ausbeute zu erzielen. Insbesondere im Hinblick auf die Materialien ist es schwierig, diese Temperatur zu erreichen und zu erhalten.

In dieser Arbeit wurde die Gleichgewichtslimitierung der Wasserspaltung überwunden, indem die Wasserspaltung mit dem ODE-Verfahren auf den beiden Seiten eines sauerstoffpermeablen BCFZ-Membranreaktors gekoppelt wurde. Bei einer Betriebstemperatur von nur 800°C wurde dadurch eine Wasserstoffproduktion von ca. $1.0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ erreicht. Gleichzeitig kann der permeierte Sauerstoff der Wasserspaltung verwendet werden, um auf der anderen Seite der Membran Ethan oxidativ zu Ethylen zu dehydrieren. Wir weisen darauf hin, dass sich die membranbasierte Wasserstoffherstellung durch Wasserspaltung noch in einem Anfangsstadium befindet und weitere Bemühungen im Labor notwendig sind, um in naher Zukunft die Eigenschaften und die Stabilität der Membran zu verbessern.

Experimentelles

Die dichten BCFZ-Hohlfasermembranen wurden durch ein Phasen-inversionsverfahren mit anschließendem Sintern hergestellt.^[34] Die gesinterte Faser hatte eine Wandstärke von ca. 0.17 mm mit einem Außendurchmesser von 1.1 mm und einem Innendurchmesser von 0.76 mm . Um die gewünschten isothermen Bedingungen zu erreichen, wurden zwei Enden der Faser mit einer Au-Paste beschichtet und bei 950°C gesintert; dadurch entstand eine dichte Au-Schicht, die für Sauerstoff nicht permeabel ist. Die Länge des unbeschichteten mittleren Teils beträgt hier 3 cm , und die wirksame Membranfläche beträgt 0.86 cm^2 . Die Messungen wurden, wie in einer früheren Studie beschrieben, in einem Hochtemperaturreaktor durchgeführt.^[19–21] Abbildung S1 in der Hintergrundinformationen zeigt ein Diagramm des eingesetzten Membranreaktors. Die Au-beschichtete Hohlfaser wurde mit einem Silicon-Gummiring abgedichtet, und der unbeschichtete Teil, der für den Sauerstoff permeabel ist, wurde in die Mitte des Ofens gehalten. Verdünntes H_2O wurde in einem He-Strom an der Membraninnenseite zugeführt; ein Gemisch von C_2H_6 , Ne und He wurde an der Außenseite zugeführt. Die Strömungsgeschwindigkeiten für C_2H_6 , He und Ne wurden durch Gasdurchflussregler kontrolliert (Bronkhorst). Die Strömungsgeschwindigkeit für H_2O wurde durch einen Flüssigkeitsdurchflussregler kontrolliert (Bronkhorst). Wasser wurde bei 180°C vollständig verdampft, bevor es zum Reaktor geführt wurde. Alle Gasleitungen des Reaktors und des Gaschromatographen wurden auf 180°C erhitzt. Die Gaskonzentrationen am Ausgang des Reaktors wurden durch einen Online-Gaschromatographen (Agilent 6890) ermittelt. Unter der Annahme, dass der Sauerstoff der Wasserspaltung auf der Innenseite vollständig permeiert und die Strömungsgeschwindigkeit am Ausgang der Geschwindigkeit am Eingang gleichkommt, wurde die H_2 -Produktionsrate auf der Innenseite mit der Gesamtströmungsgeschwindigkeit F_{core} ($\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$), der Wasserstoffkonzentration $c(\text{H}_2)$ und der wirksamen Membranfläche S (cm^2) mit Gleichung (1) berechnet:

$$J(\text{H}_2) = \frac{F_{\text{core}} c(\text{H}_2)}{S} \quad (1)$$

Die C_2H_6 -Umwandlung $X(\text{C}_2\text{H}_6)$ und die C_2H_4 -Selektivität $S(\text{C}_2\text{H}_4)$ wurden mit den Gleichungen (2) und 3 berechnet, wobei $F(i)$

die Strömungsgeschwindigkeit der Moleküle i auf der Außenseite der Hohlfasermembran ist.

$$X(\text{C}_2\text{H}_6) = \left(1 - \frac{F(\text{C}_2\text{H}_6, \text{out})}{F(\text{C}_2\text{H}_6, \text{in})}\right) 100\% \quad (2)$$

$$S(\text{C}_2\text{H}_4) = \frac{F(\text{C}_2\text{H}_4, \text{out})}{F(\text{C}_2\text{H}_6, \text{in}) - F(\text{C}_2\text{H}_6, \text{out})} 100\% \quad (3)$$

Die Oberflächenmorphologie der eingesetzten Faser wurde mit einem Feldemissions-SEM der Bauart JEOL JSM-6700F untersucht. Ein EDX-Spektrometer der Bauart Oxford Instruments INCA-300 wurde für die Elementaranalyse verwendet.

Eingegangen am 3. Februar 2010,
veränderte Fassung am 22. März 2010
Online veröffentlicht am 9. Juni 2010

Stichwörter: Ethandehydrierung · Membranreaktoren · Perowskit · Wasserspaltung · Wasserstoff

-
- [1] S. A. Bhat, J. Sadhukhan, *AIChE J.* **2009**, *55*, 408–422.
 [2] J. Pérez-Ramírez, B. Vigeland, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1136–1139; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1112–1115.
 [3] V. R. Choudhary, B. S. Uphade, S. A. R. Mulla, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 721–723; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 665–666.
 [4] R. C. Ramaswamy, P. A. Ramachandran, M. P. Dudukovic, *Chem. Eng. Sci.* **2008**, *63*, 1654–1667.
 [5] J. H. Blank, J. Beckers, P. E. Collignon, F. Clerc, G. Rothenberg, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 5121–5128.
 [6] T. M. Moustafa, S. S. E. H. Elnashaie, *J. Membr. Sci.* **2000**, *178*, 171–184.
 [7] M. H. Khademi, A. Jahanmiri, M. R. Rahimpour, *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 5091–5107.
 [8] M. E. E. Abashar, *Chem. Eng. Process.* **2004**, *43*, 1195–1202.
 [9] E. V. Kondratenko, O. Ovsitser, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3271–3273; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3227–3229.
 [10] D. Lu, T. Takata, N. Saito, Y. Inoue, K. Domen, *Nature* **2006**, *440*, 295–297.
 [11] O. Coskuner, E. A. A. Jarvis, T. C. Allison, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7999–8001; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7853–7855.
 [12] H. H. Wang, Z. Cong, W. S. Yang, *Chem. Commun.* **2002**, 1468–1469.
 [13] J. Sunarso, S. Baumann, J. M. Serra, W. A. Meulenber, S. Liu, Y. S. Lin, J. D. Costa, *J. Membr. Sci.* **2008**, *320*, 13–41.
 [14] Y. T. Liu, X. Y. Tan, K. Li, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **2006**, *48*, 145–198.
 [15] C. Chen, S. J. Feng, S. Ran, D. C. Zhu, W. Liu, H. J. M. Bouwmeester, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5354–5356; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5196–5198.
 [16] J. Caro, K. J. Caspary, C. Hamel, B. Hoting, P. Kölsch, B. Langanke, K. Nassauer, T. Schiestel, A. Schmidt, R. Schomäcker, A. Seidel-Morgenstern, E. Tsotsas, I. Voigt, H. H. Wang, R. Waritz, S. Werth, A. Wolf, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46*, 2286–2294.
 [17] H. Naito, H. Arashi, *Solid State Ionics* **1995**, *79*, 366–370.
 [18] U. Balachandran, T. H. Lee, S. E. Dorris, *Int. J. Hydrogen Energy* **2007**, *32*, 451–456.
 [19] H. Q. Jiang, H. H. Wang, S. Werth, T. Schiestel, J. Caro, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9481–9484; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9341–9344.
 [20] H. Q. Jiang, L. Xing, O. Czuprat, H. H. Wang, S. Schirrmeister, T. Schiestel, J. Caro, *Chem. Commun.* **2009**, 6738–6740.
 [21] H. Q. Jiang, H. H. Wang, F. Y. Liang, S. Werth, T. Schiestel, J. Caro, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3027–3030; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2983–2986.
 [22] H. H. Wang, S. Werth, T. Schiestel, J. Caro, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7066–7069; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6906–6909.
 [23] M. Schroeder, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 166–172.
 [24] R. Merkle, J. Maier, H. J. M. Bouwmeester, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5179–5183; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5069–5073.
 [25] S. Gaab, M. Machli, J. Find, R. K. Grasselli, J. A. Lercher, *Top. Catal.* **2003**, *23*, 151–158.
 [26] F. Cavani, N. Ballarini, A. Cericola, *Catal. Today* **2007**, *127*, 113–131.
 [27] O. Czuprat, S. Werth, S. Schirrmeister, T. Schiestel, J. Caro, *ChemCatChem* **2009**, *1*, 401–405.
 [28] A. V. Gaikwad, V. Boffa, J. E. ten Elshof, G. Rothenberg, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5487–5490; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5407–5410.
 [29] R. Kreiter, M. D. A. Rietkerk, H. L. Castricum, H. M. van Veen, J. E. ten Elshof, J. F. Vente, *ChemSusChem* **2009**, *2*, 158–160.
 [30] L. Bedel, A. C. Roger, C. Estournes, A. F. Sammels, *Catal. Today* **2003**, *85*, 207–218.
 [31] M. C. Petri, B. Yildiz, A. E. Klickman, *Int. J. Nuclear Hydrogen Production and Application* **2006**, *1*, 79–91.
 [32] J. D. Holladay, J. Hu, D. L. King, Y. Wang, *Catal. Today* **2009**, *139*, 244–260.
 [33] R. M. Navarro, M. C. Sánchez-Sánchez, M. C. Alvarez-Galvan, F. del Valle, J. L. G. Fierro, *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 35–34.
 [34] T. Schiestel, M. Kilgus, S. Peter, K. J. Caspary, H. H. Wang, J. Caro, *J. Membr. Sci.* **2005**, *258*, 1–4.
-