

Neue Membranen und Katalysatoren

WIE ERDGAS IN FLÜSSIGE ENERGIETRÄGER UND CHEMIKALIEN GEWANDELT WIRD

Der Energieträger Erdöl ist eine endliche Ressource – vorsichtigen Schätzungen zufolge reichen die Vorräte noch für etwa 40 Jahre. Forscher nehmen daher Alternativen in den Blick.

Ein Wissenschaftler des Instituts für Physikalische Chemie und Elektrochemie stellt seine Forschungsergebnisse zur stoffwirtschaftlichen Nutzung von Erdgas vor. Der Autor erhielt 2013 für die vorgestellten Arbeiten die Ostwald-Medaille und den Breck-Award.

Die fossile Ressource Erdgas wird für die Menschheit längerfristig verfügbar bleiben als das Erdöl. Es gibt daher zahlreiche Forschungs- und Entwicklungsinitiativen, für das Nach-Erdöl-Zeitalter effektive Wege zu erkunden, das dann noch vorrätige Erdgas in flüssige Energieträger und Chemikalien zu wandeln. Für diese Reaktionen von Methan als dem Haupterdgasbestandteil zu Dieselkraftstoff, Methanol oder Chemierohstoffen wird reiner Sauerstoff benötigt.

Katalytische Membranreaktoren repräsentieren ein innovatives Konzept der Prozessintensivierung: In ein und demselben Apparat wird in situ der Sauerstoff aus Luft abgetrennt und zusammen mit Methan katalytisch umgesetzt. Der benötigte Sauerstoff kann direkt aus der Luft durch neue sauerstoff-transportierende Membranen abgetrennt werden.

Im *Unimagazin* wurde die Endlichkeit des Rohstoffes Erdöl bereits mehrfach kontrovers diskutiert [1]. Sicher besteht kein Zweifel daran, dass wir momentan die fossile Ressource Erdöl plündern: Wir entnehmen der Erde um Größenordnungen mehr Öl als sich gegenwärtig bilden kann. Allerdings verwarre ich mich im *Unimagazin* [2] gegen Panikmache der Art, dass wir bezüglich der Versorgung mit Erdöl auf »eine Abbruchkante zu(zu)rasen« [3]. Anstelle der



»Abbruchkante« wird es ein länger andauerndes flaches Maximum der Ölförderung (Peak Oil) geben. Dieser lange Zeithorizont gibt den Chemikern und Ingenieuren die Chance, effektive Wege zu erkunden, um das nach dem Öl-Zeitalter dann noch verfügbare Erdgas stoffwirtschaftlich zu nutzen. Neue Membranen und Katalysatoren nehmen dabei eine Schlüsselrolle ein.

Logischerweise bildet daher die Herausforderung, Methan – der Hauptbestandteil des Erdgases – in flüssige Energieträger und Chemikalien zu wandeln, einen Schwerpunkt der Europäischen Forschungsförderung. Oft sehen wir auf Ölfeldern noch Erdgasfackeln brennen (*Abbildung 1*); kleinere Erdgasmengen werden einfach verbrannt, weil sich der Abtransport aus Kostengründen

– zum Beispiel *off shore* – nicht lohnt (Verflüssigung für einen Tankertransport, Kompression für einen Pipelinetransport) oder Begleitgase des Erdgases wie Kohlendioxid (CO₂) oder Schwefelwasserstoff (H₂S) eine aufwändige Gasreinigung erfordern. Jedes Jahr werden bei der Ölförderung weltweit etwa 150 Milliarden Kubikmeter Erdgas abgefackelt oder einfach in die Atmosphäre abgelassen. Herausgefunden hat dies die amerikanische Wetterbehörde NOAA mit Hilfe von Satellitenbildern [4]. Durch das Verbrennen verlieren wir den wertvollen Chemierohstoff und Energieträger Methan, gleichzeitig muss eine CO₂-Steuer entrichtet werden.

Im 7. Rahmenprogramm der Europäischen Forschungsför-

und Industrie aus zwölf Ländern. In diesem Artikel werden die Beiträge der Leibniz Universität zum Gelingen des Forschungsprojektes NEXT-GTL vorgestellt. *Abbildung 2* zeigt die verschiedenen Konzepte der stoffwirtschaftlichen Nutzung von Erdgas.

Neue Materialchemie: Leistungsfähige Sauerstoffleiter

Es werden gegenwärtig verschiedene Technologien eingesetzt, um Sauerstoff aus unserer Umgebungsluft abzutrennen: die Destillation verflüssigter Luft nach Linde, die Druckwechseladsorption oder die Membranpermeation mit organischen Polymermembranen. Unser neues Konzept

geringerer Sauerstoffdruck herrschen als auf der Luftseite, damit es zu einem ständigen Fluss des Sauerstoffs durch die Keramik kommt. Dieser geringe Sauerstoffdruck wird unter anderem dadurch erreicht, dass der Sauerstoff in einer chemischen Oxidationsreaktion direkt an der Membranoberfläche verbraucht wird.

Wichtig für das Verständnis des Wirkungsmechanismus ist, dass der Sauerstoff nicht als Molekül O₂ durch eine poröse Membran wandert. Stattdessen diffundieren Sauerstoffionen, O²⁻ durch das kompakte keramische Material. Auf der Luftseite wird das Sauerstoffmolekül in 2 Atome gespalten, jedes Sauerstoffatom wird durch Aufnahme von

2 Elektronen zum Ion und tritt in das Membranmaterial ein, wo es freie Gitterplätze auffüllt. Auf der Gegenseite der Sauerstofftransportierenden Membran erfolgen diese Schritte in umgekehrter Reihenfolge. Damit dieser Mechanismus des Sauerstoffionentransports so ablaufen kann,

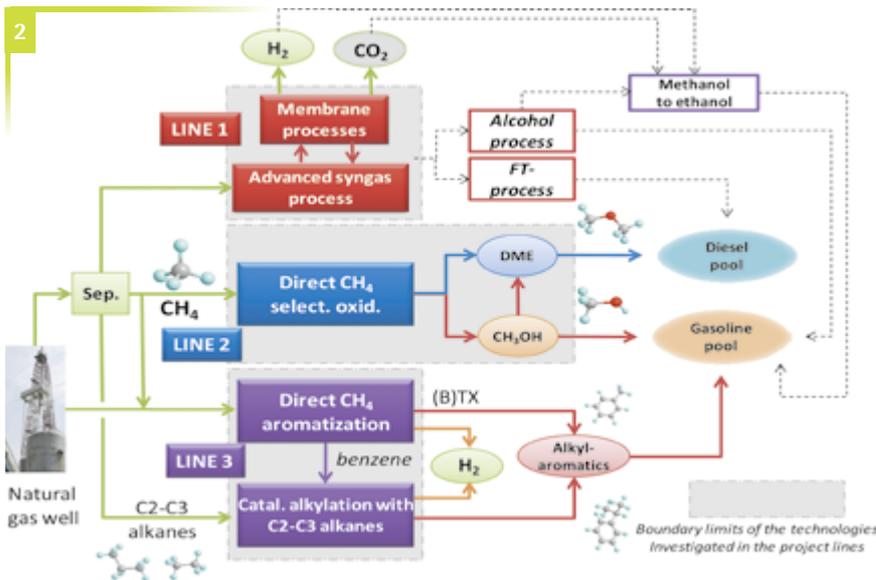


Abbildung 1
Abfackeln von Erdgas als unerwünschtes Begleitgas der Ölförderung in der Nordsee [5]
Quelle: Gas flare, Wikipedia, the free encyclopedia

Abbildung 2
Konzepte für die stoffwirtschaftliche Nutzung von Erdgas im EU-Vorhaben NEXT-GTL. Linie 1: Umsetzung von Methan (CH₄) mit Wasserdampf/Sauerstoff (H₂O/O₂) zu Synthesegas, einem Gemisch aus Kohlenstoffmonoxid (CO) und Wasserstoff (H₂) im Verhältnis 1:2. Linie 2: Direkte Schritte in umgekehrter Reihenfolge. Damit dieser Mechanismus des Sauerstoffionentransports so ablaufen kann,

derung ist die Leibniz Universität Hannover am Vorhaben NEXT-GTL (GTL steht für *gas to liquid*) mit neuen Materialentwicklungen für Membranen und Katalysatoren beteiligt, um effektive Verfahren für eine Erdgaswandlung »vor Ort« in transportable Energieträger und Chemikalien auszuwickeln. In diesem Konsortium arbeiten seit 2009 für vier Jahre 23 Partner aus Akademia

besteht darin, robuste keramische Mischoxid-Materialien als sauerstofftransportierende Membranen mit 100 Prozent Sauerstoffselektivität bei hohen Temperaturen von 800 bis 900 °C einzusetzen. Diese Keramikmembranen können Sauerstoff aus einem Gasgemisch, zum Beispiel Luft, höchst selektiv auf die andere Seite der Membran transportieren. Dort muss lediglich ein

müssen im Gegenzug Elektronen durch das Material wandern. Das Membranmaterial muss also sowohl Sauerstoffionen als auch Elektronen transportieren können und wird daher »Gemischtleiter« genannt. Zwei Funktionalitäten wie die Ionen- und Elektronenleitung in einem Material einzustellen, ist immer eine Herausforderung. Effizienter ist es oft, ein bestimmtes Mate-

rial in Richtung nur einer Eigenschaft zu optimieren. Die so genannte »Dual Phase«-Membran verfolgt dieses Konzept. Die Membran besteht aus einem nanoskaligen Gemisch eines optimalen Sauerstoffionenleiters und eines optimalen Elektronenleiters (Abbildung 3). Wichtig ist, dass sich diese beiden Oxidphasen auch bei den hohen Anwendungstemperaturen von 800 bis 1000 °C nicht mischen, also

Innovative Katalysatoren und Sauerstoffleiter: Prozessintensivierung durch Membranreaktoren

Es ist leicht einzusehen, dass durch Einsatz dieser Sauerstoff-transportierenden Membranen relativ einfacher Sauerstoff aus Luft abgetrennt werden kann – eine zum Lindeverfahren konkurrierende Technologie. Noch spektakulärer ist die Kombination der

schen Gründen ansonsten nicht freiwillig ablaufen. Als erstes Beispiel zeigt (Abbildung 4) die Wandlung von Methan in Synthesegas. Aus Synthesegas lassen sich direkt die transportfähigen flüssigen Energieträger Diesel oder Methanol herstellen. Der für die Wandlung des Methans zu Synthesegas erforderliche Sauerstoff stammt aus dem Zerfall von Lachgas in Sauerstoff und Stickstoff in der zweiten Reaktionskammer und wird durch eine sauerstoff-transportierende Membran zur Methan-Reaktionskammer gebracht. Lachgas kommt im Abgas der chemischen Industrie vor und darf als Treibhausgas nicht in die Atmosphäre entweichen. Im zweiten Beispiel wird aus zwei Methanmolekülen durch Dimerisierung in einem Membranreaktor mit Sauerstoff-transportierender Membran die wichtige Chemikalie Ethylen gebildet (Abbildung 5). Ethylen ist Ausgangsstoff für den Kunststoff Poly-Ethylen. Der für diese Reaktion erforderliche Sauerstoff wird aus Wasser erzeugt. Sozusagen als »Nebenprodukt« fällt bei der thermischen Wasserzersetzung wertvoller Wasserstoff an. Im dritten Beispiel wandeln sich sechs Methanmoleküle zu einem aromatischen Kohlenwasserstoff, vorzugsweise Benzol, aber auch zu den anderen aromatischen Verbindungen Toluol oder Xylol als Chemierohstoffe, um (Abbildung 6). Der für diese Reaktion benötigte Sauerstoff wird der Umgebungsluft entnommen und über die Sauerstoff-transportierende Membran dem Reaktionssystem zu geführt.

Abbildung 3
Das Sauerstoffionen-transportierende Material (a) $Ce_{0,9}Nd_{0,1}O_2$ und das Elektronen-transportierende Material (b) $Nd_{0,6}Sr_{0,4}FeO_3$ bilden ein nanoskaliges Gemisch. c) Rückstreu-Elektronenmikroskopie, (d) Energie-dispersive Röntgenspektroskopie [7].
Quelle: Caro, Luo, Leibniz Universität Hannover

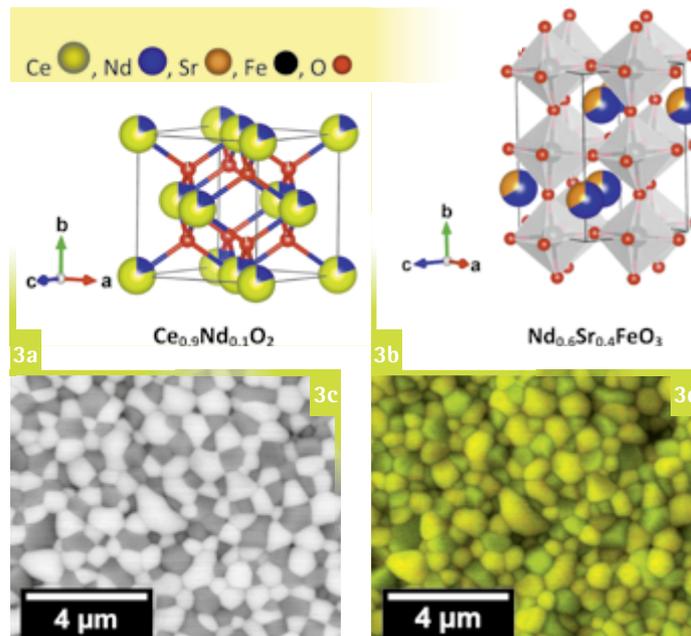
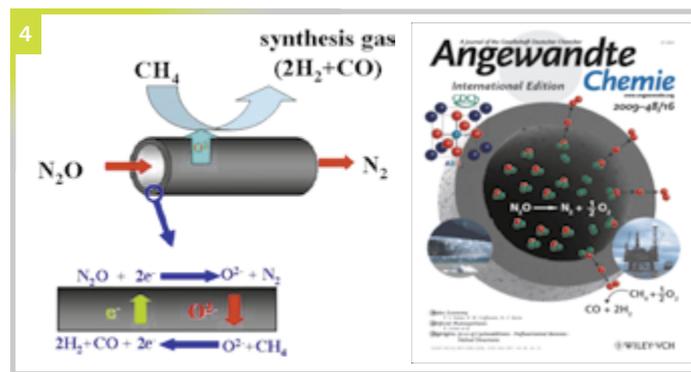


Abbildung 4
Herstellung von Synthesegas ($CO + 2 H_2$) durch partielle Oxidation des Methans nach $CH_4 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO + 2 H_2$. Der für diese Reaktion erforderliche Sauerstoff wird durch gleichzeitige Entgiftung von Lachgas, N_2O , durch Zerfall in seine Elemente nach $N_2O \rightarrow \frac{1}{2} N_2 + O_2$ gewonnen. Der entstehende Sauerstoff tritt durch die Sauerstoff-transportierende Membran auf die Methanseite, wo er verbraucht wird [8].
Quelle: Caro, Jiang, Leibniz Universität Hannover



stabil nebeneinander existieren. Im folgenden Abschnitt werden einige Beispiele für den Einsatz Sauerstoff-transportierender gemischtleitender Membranen im Rahmen des EU-Vorhabens NEXT-GTL gegeben.

neuen Sauerstoffleiter mit leistungsfähigen Katalysatoren in chemischen Membranreaktoren. Dadurch werden chemische Reaktionen zur Nutzung des Rohstoffes Methan möglich, die aus thermodynamischen oder reaktionskineti-

Anhand der Beispiele sollte gezeigt werden, dass Chemiker, Ingenieure und Materialwissenschaftler gegenwärtig dabei sind, Wege zu erkunden, um den im Unterschied zum Öl noch verfügbaren Rohstoff Erdgas stoffwirtschaftlich zu

nutzen. Im Mittelpunkt stehen Verfahren und Technologien, um Erdgas in effektiv zu transportierende und leicht zu lagernde flüssige Energieträger umzuwandeln. Im Dreiklang (i) Verantwortungsvolle Nutzung der uns verbliebenen Ölvorkommen, (ii) stoffwirtschaftliche Nutzung des Erdgases im Mix mit (iii) einem zunehmenden Anteil an regenerativ erzeugten Energieträgern und Chemikalien wird

Verweise

- 1 J. Caro, Energetische und stoffliche Nutzung von Erdgas, Unimagazin 01/02, 2009, S. 34.
- 2 J. Caro, Gase einfach gesiebt, Unimagazin, 01/02, 2011, S. 56.
- 3 T. Köhler, Lebensweisen nach dem »Peak Oil«, Unimagazin, 03/04, 2010, S. 14.
- 4 A. Waldermann, Erdgas-Verschwendung: Profitdenken schlägt Umweltschutz, Spiegel OnLine, 6.9.2007.
- 5 Wikipedia, Gas flare.
- 6 NEXT GTL Homepage.

on of nitrous oxide to nitrogen by in situ oxygen removal with a perovskite membrane, Angew. Chem. Int. Ed. 48 (2009) 2983.

- 9 Z. Cao, H. Liang, H. Luo, S. Baumann, W.A. Meulenberg, H. Voss, J. Caro, Simultaneous overcome of the equilibrium-limitations in BSCF oxygen permeable membrane reactors: water splitting and methane coupling, Catal. Today 193 (2012) 2.
- 10 Z. Cao, H. Liang, H. Luo, S. Baumann, W.A. Meulenberg, J. Assmann, L. Mleczko, Y. Liu, J. Caro, Natural gas to fuel and chemicals: Improved methane dehydroaromatization in an oxygen permeable membrane reactor, Angew. Chem. Int. Ed., 52 (2013) 13794.



Prof. Dr. Jürgen Caro

Jahrgang 1951, ist seit 2001 Professor für Physikalische Chemie am gleichnamigen Institut der Leibniz Universität Hannover. Er arbeitet auf dem Gebiet nanoporöser Materialien mit Anwendungen in der Katalyse und Gastrennung durch Permeation und Adsorption. Kontakt: juergen.caro@pci.uni-hannover.de

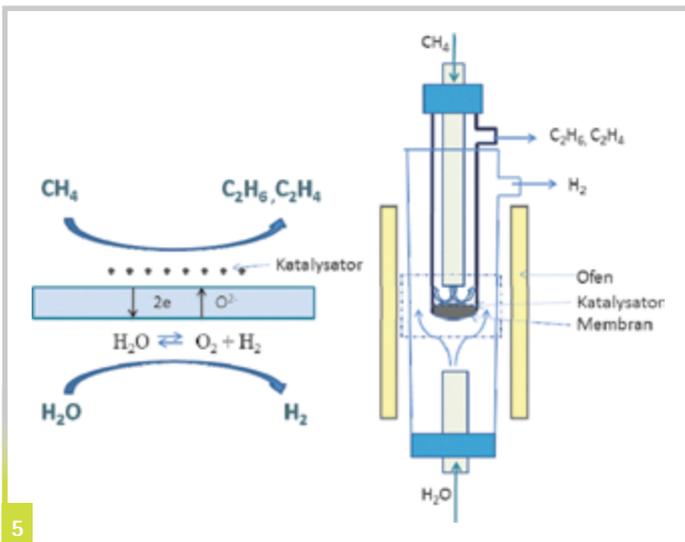


Abbildung 5 Prinzip der oxidativen Kopplung von Methan: Aus Methan entstehen durch Dimerisierung die wertvollen Chemierohstoffe Ethan und Ethylen nach der Reaktionsgleichung $2 \text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + 2 \text{H}_2\text{O}$, wobei der für diese Reaktion erforderliche Sauerstoff aus Luft durch eine Sauerstoff-transportierende Membran abgetrennt wird [9].
Quelle: Caro, Cao, Leibniz Universität Hannover

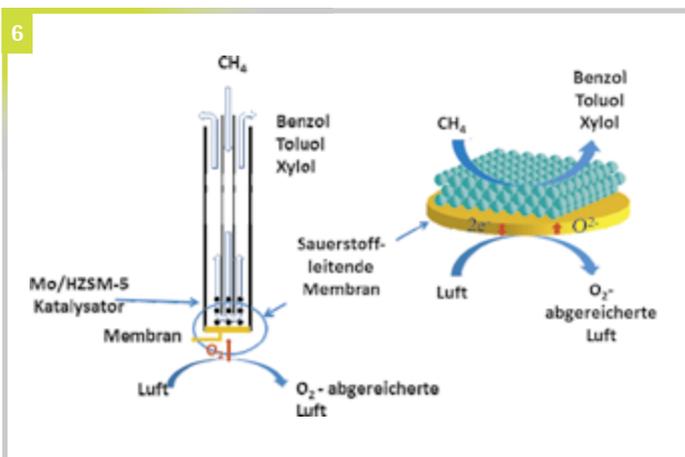


Abbildung 6 Wandlung von Methan in aromatische Energieträger und Chemikalien nach der Gleichung $6 \text{CH}_4 + 4,5 \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + 9 \text{H}_2\text{O}$. Der in dieser Reaktion benötigte Sauerstoff wird durch eine Sauerstoff-transportierende Membran abgetrennt [10].
Quelle: Caro, Cao, Leibniz Universität Hannover

die es eine stabile Versorgung der Bevölkerung mit Kraftstoffen und der Volkswirtschaft mit Basischemikalien geben.

- 7 H. Luo, T. Klande, Z. Cao, F. Liang, H. Jiang, H.H. Wang, J. Caro, CO₂-stable reduction-tolerant Nd-containing dual phase membrane for oxyfuel CO₂ capture, Advanced Energy Materials, im Druck.
- 8 H. Jiang, H.H. Wang, F. Liang, S. Werth, T. Schiestel, J. Caro, Direct decompositi-