

# Hybrid-Plasma-Katalyse zur Methanisierung im Power-to-Gas Prozess

Stefan Best\*, Carsten Cosse und Detlef Schulz

*Elektrische Energiesysteme*

*Helmut-Schmidt-Universität / Universität der Bundeswehr Hamburg*

D-22043 Hamburg, Holstenhofweg 85

\*E-Mail: stefan.best@hsu-hh.de

**Kurzfassung**—Zur Reduzierung der klimaschädlichen Emission von Treibhausgasen wird die Umstellung auf erneuerbare Energien vorangetrieben. Durch den steigenden Anteil erneuerbarer Energien im Zuge der Energiewende ergeben sich neue Herausforderungen zur Gewährleistung der Versorgungssicherheit. Die Einspeiseleistung von Wind- und Solaranlagen fluktuiert, wodurch eine Speicherung der Energie erforderlich wird. Power-to-Gas kann die notwendige Speicherung ermöglichen. Um zur Weiterentwicklung dieser Technologie beizutragen, wird im Projekt „Entwicklung und Test von elektrisch steuerbaren Membraneinheiten in Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzellen und Elektrolyseuren mit interner Methanisierung im Auslasskanal“ ein neuartiger Ansatz erforscht. Ein Ziel des Vorhabens ist die technische Entwicklung der internen Methanisierung im Gasauslasskanal von Elektrolyseuren. Eine erfolversprechende Möglichkeit zur Integration der Methanisierung kann die Hybrid-Plasma-Katalyse bieten.

**Stichworte**—Power-to-Gas, Methanisierung, Plasma-Katalyse, Hybrid-Plasma-Katalyse

## I. EINLEITUNG

Eine große Herausforderung des 21. Jahrhunderts besteht in der Reduzierung der Treibhausgasemission zum Schutz des Klimas und zur Begrenzung der weltweiten Klimaerwärmung. Der Klimawandel wird vor allem durch die weltweite Emission des Treibhausgases Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) in die Erdatmosphäre verursacht. Dieses entsteht durch die Verbrennung von fossilen Energieträgern. Zum Schutz des Klimas ist eine Begrenzung des  $\text{CO}_2$ -Gehaltes in der Erdatmosphäre unabdingbar. Die Umstellung auf erneuerbare Energien und die Reduzierung der  $\text{CO}_2$ -Emissionen sind notwendig, um den Klimawandel entgegen zu treten und die negativen Auswirkungen der Klimaerwärmung für die gesellschaftliche Entwicklung abzumildern.

Im Zusammenhang mit der angestrebten Energiewende und dem damit verbundenen Ausbau der erneuerbaren Energien ergeben sich neue Herausforderungen. Bis zum Jahr 2050 sollen 60 % des Endenergieverbrauchs in Deutschland durch erneuerbare Energien abgedeckt werden [1]. Dabei spielen Wind- und Solarenergie eine entscheidende Rolle für die elektrische Energieversorgung. Die Energieerzeugung durch Wind- und Solarenergie ist jedoch fluktuierend und periodisch. Die daraus resultierenden Schwankungen müssen ausgeglichen werden, um die Stabilität der elektrischen Versorgungsnetze auch in Zukunft zu gewährleisten. Damit ergibt sich die Notwendigkeit einer Zwischenspeicherung der elektrischen Energie. Für eine kurzfristige Zwischen-

speicherung kleinerer Energiemengen können unter anderem Akkumulatoren, Kondensatoren und Schwungradspeicher eingesetzt werden. Eine vielversprechende Möglichkeit zur langfristigen Speicherung großer Energiemengen und somit zur Gewährleistung der Versorgungssicherheit ist Power-to-Gas (PtG). Um den Durchbruch von PtG zu befördern entstand ein innovativer Ansatz zur Verbesserung der dahinterstehenden Technologie. Im Rahmen des Projektes „Entwicklung und Test von elektrisch steuerbaren Membraneinheiten in Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzellen und Elektrolyseuren mit interner Methanisierung im Auslasskanal“ wird dieser Ansatz nun technisch umgesetzt und untersucht.

## II. HAUPTTEIL

### A. Power-to-Gas

Power-to-Gas beschreibt ein Konzept, bei dem überschüssige elektrische Energie in chemische Energie umgewandelt und damit gespeichert werden kann.

Im ersten Schritt wird Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ) aus Wasser mittels elektrischer Energie erzeugt. Der entstehende Wasserstoff kann lokal in Druckspeichern, Methanhydridspeichern oder Flüssigspeichern eingelagert werden. Bei Bedarf kann er in Brennstoffzellen rückverstromt werden oder als Treibstoff dem Mobilitätssektor zur Verfügung gestellt werden. Eine Einspeisung in die bestehenden Gasnetze ist nur zu einem geringen Anteil zulässig. Der Anteil ist länderspezifisch geregelt und liegt in Deutschland im einstelligen Volumenprozentbereich. Untersuchungen legen nahe, dass höhere Wasserstoffanteile im Erdgasnetz technisch verträglich sind [2].

In einem zweiten Schritt kann der Wasserstoff zu Methan ( $\text{CH}_4$ ) bzw. einem methanreichen Gas umgewandelt werden, auch bekannt als synthetisches Erdgas (SNG). Dabei wird das Treibhausgas  $\text{CO}_2$  oder Kohlenmonoxid ( $\text{CO}$ ) mit Wasserstoff methanisiert. Vor allem durch die Verwendung von  $\text{CO}_2$  kann das Abfallprodukt in einen klimafreundlichen Kreislauf zurückgeführt werden.  $\text{CO}_2$  kann Verbrennungsprozessen, Biogasanlagen oder der Atmosphäre entnommen werden. Das methanreiche Gas kann unbegrenzt in das bereits existierende Erdgasnetz oder in Erdgasspeicher eingespeist werden. Durch die enorme Speicherkapazität des Erdgasnetzes, in Deutschland von rund 220 TWh, ergibt sich eine langfristige Speichermöglichkeit [3]. Zudem ist der Transport der gespeicherten Energie durch das bestehende Verteilnetz gegeben. PtG schafft somit eine Verbindung zwischen dem Stromnetz und dem Erdgasnetz. Bestehende Anlagen, wie

Gaskraftwerke und Gasheizungen können mit SNG einfach weiter betrieben werden, da SNG sehr ähnliche Eigenschaften wie Erdgas besitzt. Im Mobilitätssektor können Erdgasfahrzeuge ebenfalls SNG als Treibstoff nutzen.

### B. Stand der Technik

Bei der elektrolytischen Spaltung von Wasser entsteht neben Wasserstoff auch Sauerstoff. Diese Elektrolyse wird durch folgende chemische Gleichung beschrieben:



Zur elektrochemischen Spaltung von Wasser sind drei Technologien für PtG von Bedeutung: Alkalische Elektrolyse, Polymer-Elektrolyt-Membran-Elektrolyse (PEM-Elektrolyse) und Festoxid-Elektrolyse. Die PEM-Elektrolyse ist im Vergleich zur alkalischen Elektrolyse ein neueres Verfahren. Bei diesem Verfahren findet die Elektrolyse über eine feste protonenleitende Polymermembran statt. Vorteile gegenüber den anderen Verfahren sind ein schnelleres Kaltstart- und Lastwechselverhalten im Bereich von Sekunden bis Minuten [4]. PEM-Elektrolyse eignet sich damit besser zur Kopplung an fluktuierende Energieerzeuger [5]. Zudem kann Wasserstoff hoher Reinheit und mit hohem Druck erzeugt werden. Die Betriebstemperatur bewegt sich typischerweise im Bereich von 50 °C bis 80 °C [6].

Der in Elektrolyseuren erzeugte Wasserstoff wird zunächst zwischengespeichert, bevor er in einem separaten Reaktor zur Methanisierung genutzt wird [7]. Die Zwischenspeicherung ist notwendig, da die Reaktoren nur für einen begrenzten Betriebsbereich ausgelegt werden können. Die Reaktoren können im Vergleich zur Elektrolyse typischerweise weniger dynamisch auf Schwankungen reagieren und den Schwankungen sind engere Grenzen gesetzt [4,7]. Mit der Zwischenspeicherung erreicht man die Anpassung an die Anforderungen einer fluktuierenden Energieerzeugung. Dadurch erhöht sich der apparative Aufwand und die Systemeffizienz wird auch durch eine oftmals erforderliche Kompressionsstufe verringert.

Die Methanisierung wird konventionell durch heterogene Katalyse in Reaktoren umgesetzt. Für die Methanisierung wurden verschiedene Reaktortypen entwickelt, dabei handelt es sich vorwiegend um Festbettreaktoren, Wirbelschichtreaktoren, Wabenreaktoren und Drei-Phasen-Reaktoren [8]. Die Reaktoren arbeiten üblicherweise bei erhöhten Temperaturen im Bereich von 200 °C bis 550 °C, die Reaktion wird in diesem Bereich durch feste Katalysatoren aktiviert. Dabei muss die entstehende Reaktionswärme effizient abgeführt werden [9]. Am häufigsten werden Katalysatoren aus Nickel zusammen mit Aluminiumoxid als Trägermaterial eingesetzt [10]. Um die Reaktion zu starten, muss das nötige Temperaturniveau durch zusätzliche Heizprozesse erreicht werden.

Durch die Prozesskopplung zwischen Elektrolyse und Methanisierung wird die Nutzung von Temperatursynergien jedoch verhindert.

### C. Projektvorhaben

In dem patentierten Ansatz sollen die Prozesse Wasserelektrolyse und Methanisierung direkt miteinander kombiniert werden, wobei der Auslasskanal eines PEM-Elektrolyseurs als Methanisierungsreaktor dienen soll [11]. Es entsteht dadurch ein neuartiger Reaktionsapparat für eine gekoppelte Elektrolyse-Methan-Reaktion.

Die Zusammenführung der Prozesse Elektrolyse und Methanisierung in einer Einheit, einer Elektrolyse-Methan-Zelle, soll zu einer Verringerung des apparativen Aufwandes und der damit verbundenen Herstellungskosten führen. Es entfällt die aufwändige Zwischenspeicherung des Wasserstoffs. Zudem können durch die Integration der Methanisierung Temperatursynergien genutzt werden, wodurch die Effizienz des Systems verbessert werden kann. Durch das Temperaturniveau der Elektrolyse, insbesondere durch den zukünftigen Einsatz von Hochtemperatur-PEM-Elektrolyseuren, ist nur ein geringer zusätzlicher Energieeintrag notwendig, um die Methanisierungsreaktion zu aktivieren. Die Verlustwärme der Elektrolyse kann so optimal genutzt werden.

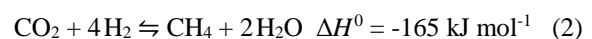
Für die Entwicklung der internen Methanisierung ist eine vollständige Umwandlung des Wasserstoffs nicht zwingend erforderlich. Ein erzeugtes Gasgemisch aus Methan und Wasserstoff kann zu höheren Anteilen als reiner Wasserstoff in das Erdgasnetz eingespeist werden und somit die Menge der gespeicherten Energie erhöhen. Optional nachfolgende Reaktorstufen zur Erzeugung von SNG können kleiner ausgelegt werden, um die Herstellungskosten der Gesamtanlage zu senken. Daraus resultierend können die Herstellung und der Einsatz kleinerer dezentraler Anlagen wirtschaftlich attraktiver werden.

Durch die Integration der Methanisierung ergeben sich verschiedene Anforderungen an den zu entwickelnden Reaktor, unter denen eine möglichst hohe Ausbeute an Methan erreicht werden sollte. Der Reaktor sollte eine hohe Raumeschwindigkeit ermöglichen, um die interne Einheit kompakt konstruieren zu können. Die Raumeschwindigkeit gibt das Verhältnis vom Volumenstrom des durchströmenden Gases zum Reaktorvolumen an. Um den Bedürfnissen fluktuierender Energiequellen zu genügen, sollte ein dynamischer Betrieb sowie Teillastbetrieb möglich sein. Der stationäre Betriebszustand sollte demnach möglichst schnell erreicht werden können. Das Temperaturniveau der Methanisierung sollte niedrig sein, um den dynamischen Betrieb und die Integration in einen PEM-Elektrolyseur zu ermöglichen. Die Ausbeute sollte zudem nur geringfügig durch die Versorgung mit wassergesättigtem Wasserstoff beeinträchtigt werden.

Eine ausführliche Darstellung der Eigenschaften geeigneter Reaktortypen und den gestellten Anforderungen wird im Beitrag „Anforderungen an die Elektrolyse-Methan-Zelle“ in dieser Publikationsreihe gegeben.

### D. Methanisierung

Die Methanisierung wird auch als Sabatier-Prozess bezeichnet und wurde 1902 von Paul Sabatier und Jean Baptiste Senderens entdeckt [12]. Die chemischen Reaktionen von CO<sub>2</sub> und CO mit Wasserstoff sind in Gleichung 2 und 3 dargestellt.



Es handelt sich um stark exotherme Reaktionen, bei denen Reaktionswärme abgegeben wird. Das thermodynamische Gleichgewicht liegt für niedrige Temperaturen auf der Produktseite. Obwohl die Methanisierung von CO<sub>2</sub> also thermodynamisch begünstigt ist, existieren hohe kinetische Barrieren bei niedrigen Temperaturen [13]. Die Methanisierung von Kohlenstoffdioxid ist hoch selektiv im

Vergleich zur CO-Methanisierung und Methan ist für gewöhnlich der einzig gebildete Kohlenwasserstoff [14]. Die Aktivierungsenergie der CO<sub>2</sub>-Methanisierung ist gewöhnlich geringer und die Reaktionsrate unter ähnlichen Bedingungen höher [15]. Meist werden stöchiometrische Verhältnisse von CO<sub>2</sub> zu H<sub>2</sub> um 1 : 4 verwendet, da bei geringeren Verhältnissen die Neigung zu Produkten mit größerer Molekularmasse zunimmt [16]. Ein höherer Druck fördert die Reaktion und verschiebt das thermodynamische Gleichgewicht hin zu höheren Temperaturen. Signifikante Ausbeuten an CH<sub>4</sub> sind konventionell nur mit Hilfe von Katalysatoren bei erhöhten Temperaturen zu erreichen.

Als katalytisch aktiv für die CO<sub>2</sub>-Methanisierung zeigten sich Metalle der VIII. Nebengruppe, wie beispielsweise Nickel, Rhodium, Ruthenium und Cobalt. Das wohl am intensivsten untersuchte Metall Nickel wird aufgrund der hohen Aktivität, Selektivität und des geringen Preises eingesetzt [8]. Die Entwicklung konzentriert sich dabei auf Katalysatoren, die sich auf Trägermaterialien befinden. Die Trägermaterialien beeinflussen, auch durch die Wechselwirkung mit dem Katalysator, maßgeblich die Leistungsfähigkeit der Katalysatoren [10]. Bei den untersuchten Trägermaterialien handelt es sich um verschiedenste Oxide, wie Aluminiumoxid, Silicium- und Titandioxid, oder auch Zeolithe [17].

### E. Plasma

Eine vielversprechende Alternative zu konventionellen katalytischen Verfahren können Plasmaprozesse bieten, um Treibhausgase in Synthesegas, Methan oder andere Stoffe umzuwandeln. Während dafür hohe Temperaturen und teilweise hohe Drücke bei konventionellen katalytischen Prozessen nötig sind, ist dies durch Plasma bereits bei atmosphärischem Druck und geringer Temperatur möglich. Nicht-thermisches Plasma (NTP) ermöglicht aufgrund seiner einzigartigen Eigenschaften selbst unter Umgebungsbedingungen chemische Reaktionen. Während die Temperatur der gasförmigen Reaktanten niedrig bleibt, werden hochenergetische Elektronen freigesetzt, die kinetische Temperaturen von 10000 K bis 100000 K ( $\approx 1 \text{ eV} - 10 \text{ eV}$ ) aufweisen [18]. Elektronen in diesem Energiebereich können Moleküle und Atome anregen und chemische Bindungen brechen, so dass hochreaktive Spezies erzeugt werden [19]. Zur Dissoziation von CO<sub>2</sub> ist beispielsweise eine Energie von 5,5 eV nötig, um die OC=O-Doppelbindung zu spalten. Plasmaprozesse verfügen über hohe Reaktionsraten und erreichen schnell einen stationären Zustand [20]. Dies erlaubt einen kurzen Einschalt- sowie Ausschaltvorgang im Gegensatz zu thermokatalytischen Verfahren. Diese Eigenschaft erscheint sehr geeignet um überschüssige elektrische Energie aus fluktuierenden Energiequellen chemisch zu speichern [21].

Nicht-thermisches Plasma kann durch elektrische Gasentladungen erzeugt werden. Zur Initiierung chemischer Reaktionen wurden unterschiedliche Typen von nicht-thermischen Plasmen untersucht, dazu gehören Korona-Entladungen [22], Glimmentladungen [23] und Gleitlichtbögen [24]. Es wurde gezeigt, dass eine direkte Methanisierung von CO<sub>2</sub> mit Wasser bei atmosphärischem Druck möglich ist. In einer Anordnung mit einer CO<sub>2</sub>-Atmosphäre und darunter befindlichen Wasserfilm konnte durch gepulste Korona-Entladungen Methan erzeugt werden [25].

Eine weitere Möglichkeit nicht-thermisches Plasma zu erzeugen bietet die dielektrische Barriereentladung (DBE) oder auch „stille Entladung“ genannt. Die ersten Untersuchungen zur dielektrischen Barriereentladung wurden durch Werner von Siemens 1857 durchgeführt, diese konzentrierten sich auf die Erzeugung von Ozon [26]. In Abbildung 1 sind verschiedene Anordnungen der DBE dargestellt. Das Plasma wird zwischen zwei Elektroden erzeugt, kennzeichnend dabei ist, dass sich im Raum zwischen den Elektroden ein Dielektrikum (Isolator) befindet. Bei einer ausreichend hohen Wechselspannung oder gepulsten Spannung an den Elektroden entstehen eine homogene Entladung oder filamentierte Entladungen (Mikroentladungen) [27]. Durch DBE konnte ein Umsatz an Kohlendioxid von 36 % erreicht werden. Dazu strömte ein Gasmisch von CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> mit stöchiometrischen Verhältnis von 1 : 4 durch ein Plasma in einen Reaktor mit einer mäßigen Raumgeschwindigkeit von 85 h<sup>-1</sup> [28].

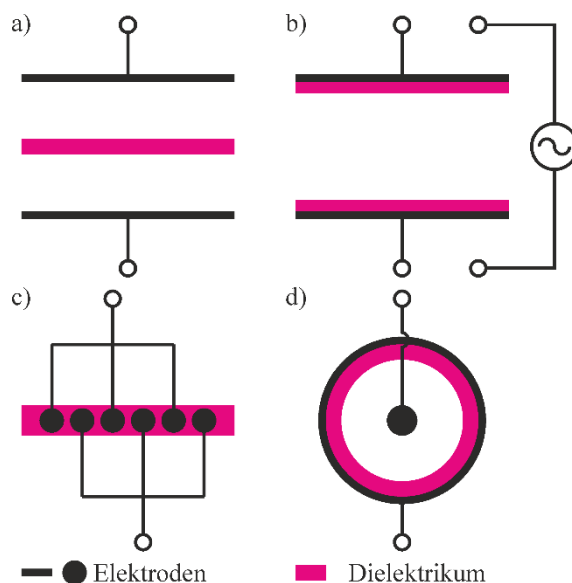


Abbildung 1: Schematische Darstellung von Anordnungen der dielektrischen Barriereentladung: a) planare Elektrodenanordnung mit einem Dielektrikum und b) zwei Dielektrika, c) Anordnung mit alternierenden Elektroden und d) koaxiale Elektrodenanordnung (Adaption nach [29]).

### F. Hybrid-Plasma-Katalyse

Sehr aussichtsreich erscheint die Kombination von Plasma und heterogener Katalyse, die als Hybrid-Plasma-Katalyse bezeichnet werden kann. Dies kann in DBE-Anordnungen besonders vorteilhaft realisiert werden. Durch das Zusammenwirken von Plasma mit festen Katalysatoren kann potentiell der Umsatz einer Reaktion erhöht und der Katalysator aktiviert werden [30]. Zudem kann die Betriebstemperatur der Katalysatoren gesenkt werden. Dies verbessert die Langzeitstabilität der Katalysatoren, es verhindert die Ablagerung von Kohlenstoff und Sinterungseffekte und verringert die Empfindlichkeit gegen eine Vergiftung, was zur Desaktivierung von Katalysatoren führt [31]. Sinterungseffekte treten vorwiegend bei Nickel auf [32]. Außerdem reagiert Nickel empfindlich auf Vergiftung durch Sauerstoff und Schwefelverbindungen [8]. Ein weiterer Vorteil ist, dass Nickelcarbonyle durch Plasma zersetzt werden. Bei der thermischen Katalyse mit Nickel als Katalysator entstehen unterhalb von 200 °C giftige Nickelcarbonyle, die Reaktionszentren blockieren [33]. In Abbildung 2 sind mögliche Ausführungen eines Reaktors zur Hybrid-Plasma-Katalyse dargestellt.

Durch nicht-thermisches Plasma in einem DBE-Reaktor konnte der Umsatz von Kohlenmonoxid auf 96 % bei 260 °C gesteigert werden. Der verwendete Katalysator bestand aus 5 Gew.-% Ruthenium und einem Trägermaterial aus Aluminiumoxid und Titandioxid [34]. Jwa et al. erzielten einen Umsatz von 97 % an CO und 96 % an CO<sub>2</sub> bei 180 °C bzw. 260 °C in einem vergleichbaren Reaktor mit einem Katalysator aus 10 Gew.-% Nickel und Zeolith als Trägermaterial, wohingegen ohne Plasma keine signifikanten Umsätze bei diesen Temperaturen beobachtet werden konnten [35]. Amouroux und Cavadias konnten bei einer hohen Raumgeschwindigkeit von 20000 h<sup>-1</sup> einen Umsatz an Kohlendioxid von 80 % bei 150 °C durch den Einsatz von Plasma erzielen. Verwendet wurde ein Katalysator mit 15 Gew.-% Nickel auf einem Trägermaterial aus mesoporösem Cerium-Zirkonium-Mischoxid [36]. Mit Hilfe eines NTP konnten Nizio et al. eindrucksvoll zeigen, dass bei einer Raumgeschwindigkeit von 50000 h<sup>-1</sup> ein Umsatz an CO<sub>2</sub> von 80 % mit einer Selektivität zu CH<sub>4</sub> von 100 % bei einer Temperatur von 90 °C möglich ist. Dies wurde durch einen DBE-Festbettreaktor mit einem Katalysator aus 15 Gew.-% Nickel auf einem Trägermaterial aus einem ähnlichen Cerium-Zirkonium-Mischoxid erreicht. Dem entgegen wurde die gleiche Ausbeute und Selektivität erst bei Temperaturen um 300 °C erzielt, wobei der Umsatz an CO<sub>2</sub> bei Temperaturen unterhalb von 280 °C vernachlässigbar war [37].

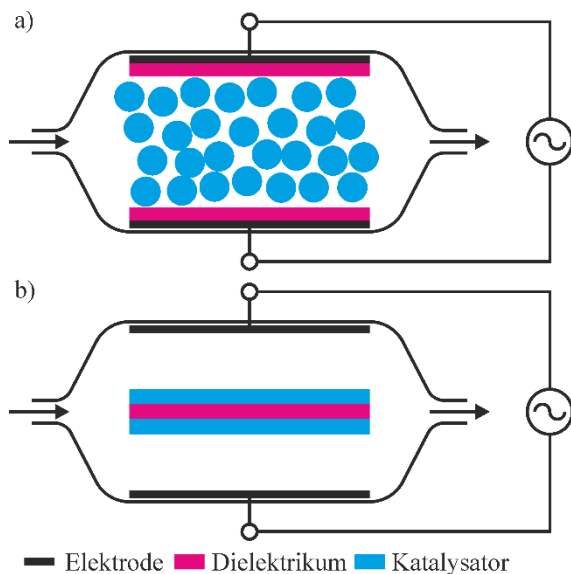


Abbildung 2: Schematische Darstellung von Anordnungen zur Hybrid-Plasma-Katalyse: a) Festbettreaktor mit Katalysatorpartikeln und b) Reaktor mit einer katalytischen Beschichtung des Dielektrikums.

### G. Gegenstand der Entwicklung

Untersucht werden wird, wie der erzeugte Wasserstoff intern und direkt methanisiert werden kann. Dazu werden in diesem Vorhaben Ausführungsmöglichkeiten der internen Methanisierung erarbeitet und getestet. Der Auslasskanal eines Elektrolyseurs wird so modifiziert, dass er einen Methanisierungsreaktor bildet. Um die gewünschten Umsätze zu erzielen, werden verschiedene Katalysatoren untersucht, die sich auf unterschiedlichen Trägermaterialien und Trägerstrukturen befinden. Möglichkeiten sind beispielweise Kugelfüllungen oder wabenartige Strukturen. Die Auswirkungen von verschiedenen Gasinjektions- und Gasführungsvarianten auf die Methanisierung wird ein weiterer Bestandteil der Untersuchungen sein. Der Einfluss der Temperatur bzw. des Temperaturmanagements auf das

Reaktionsverhalten wird ebenfalls intensiv betrachtet werden. Zudem werden die Eigenschaften der Hybrid-Plasma-Katalyse erforscht und deren Eignung zur internen Methanisierung evaluiert.

### III. AUSBLICK

Es wird erwartet, dass die Erforschung des neuen technologischen Konzeptes der internen Methanisierung und die Entwicklung von technischen Realisierungsmöglichkeiten zu einer Verbesserung der PtG-Technik führt. Insbesondere könnte die Hybrid-Plasma-Katalyse diese Möglichkeit bieten. Angestrebt wird eine Reduzierung der Herstellungskosten durch die Minderung des apparativen Aufwandes gegenüber konventionellen Systemen. Darüber hinaus wird darauf abgezielt die Systemeffizienz durch die Nutzung von Synergieeffekten zu erhöhen. Durch die erfolgreiche Umsetzung des Vorhabens kann die Marktreife dieser Technologie befördert werden. Der vermehrte Einsatz von PtG-Anlagen kann zur Netzstabilität, einer zukünftig überwiegend aus regenerativen Quellen gespeisten Energieversorgung, beitragen und somit einen Anteil zum Gelingen der Energiewende leisten. Durch den Ausbau der Speicherleistung mit PtG-Systemen kann der Anteil erneuerbarer Energien stetig erweitert werden, ohne dass wie heute üblich, bei einem Energieüberangebot, Windkraft- und Solaranlagen abgeschaltet werden müssen. Im Gegenzug führt verminderte Nutzung fossiler Energieträger zur Energieerzeugung und die Rückführung von CO<sub>2</sub> in einen nachhaltigen Kreislauf zur Senkung der Treibhausgasemissionen und den damit einhergehenden negativen Folgen der Klimaerwärmung. Die Schaffung einer nachhaltigen Energiewirtschaft bringt zudem die Lösung aus der Abhängigkeit von Energieimporten, seien es die Einfuhr von fossilen Energieträgern oder Stromimporten, mit sich.

### DANKSAGUNG

Der vorgestellte Beitrag wurde ermöglicht im Rahmen des Projektes „Entwicklung und Test von elektrisch steuerbaren Membran-einheiten in Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzellen und Elektrolyseuren mit interner Methanisierung im Auslasskanal“. Das Projekt wird gefördert durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (FKZ: 03ET6133A) und durchgeführt in Kooperation mit dem Projektpartner Altran.

### LITERATUR

- [1] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie, „Sechster Monitoring-Bericht zur Energiewende "Energie der Zukunft": Berichtsjahr 2016“, Berlin, 2018.
- [2] H. Dörr et al., „Untersuchungen zur Einspeisung von Wasserstoff in ein Erdgasnetz“, energie | wasser-praxis, Bd. 67, Nr. 11, S. 50–59, 2016.
- [3] R. van Basshuysen, Hg., Natural Gas and Renewable Methane for Powertrains. Cham: Springer International Publishing, 2016.
- [4] M. Götz et al., „Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review“, Renewable Energy, Bd. 85, S. 1371–1390, 2016.
- [5] G. Gahleitner, „Hydrogen from renewable electricity: An international review of power-to-gas pilot plants for stationary applications“, International Journal of Hydrogen Energy, Bd. 38, Nr. 5, S. 2039–2061, 2013.
- [6] M. Carmo, D. L. Fritz, J. Mergel und D. Stolten, „A comprehensive review on PEM water electrolysis“, International Journal of Hydrogen Energy, Bd. 38, Nr. 12, S. 4901–4934, 2013.
- [7] G. Müller-Syring et al., „Power-to-Gas: Entwicklung von Anlagenkonzepten im Rahmen der DVGW-Innovationsoffensive“, gwf-Gas | Erdgas, Bd. 152, Nr. 11, S. 770–777, 2011.

- [8] S. Bajohr, M. Götz, F. Graf und F. Ortloff, „Speicherung von regenerativ erzeugter elektrischer Energie in der Erdgasinfrastruktur“, *gwf-Gas | Erdgas*, Bd. 152, Nr. 4, S. 200–210, 2011.
- [9] T. Schaaf, J. Grünig, M. R. Schuster, T. Rothenfluh und A. Orth, „Methanation of CO<sub>2</sub> - storage of renewable energy in a gas distribution system“, Bd. 4, Nr. 1, Beitrag 2, 2014. [Online]. Verfügbar: <https://link.springer.com/article/10.1186/s13705-014-0029-1>. [letzter Zugriff am: 27.05.2019]
- [10] I. Fechete und J. C. Vadrine, „Nanoporous materials as new engineered catalysts for the synthesis of green fuels“, *Molecules*, Bd. 20, Nr. 4, S. 5638–5666, 2015.
- [11] D. Schulz, „High efficiency fuel cell“, Europäisches Patent, EP2978875B1, 2018.
- [12] P. Sabatier und J. B. Senderens, „Direct hydrogenation of oxides of carbon in presence of various finely divided metals“, *CR Acad Sci*, Bd. 134, S. 689–691, 1902.
- [13] K. R. Thampi, J. Kiwi und M. Grätzel, „Methanation and photo-methanation of carbon dioxide at room temperature and atmospheric pressure“, *Nature*, Bd. 327, Nr. 6122, S. 506–508, 1987.
- [14] S.-I. Fujita und N. Takezawa, „Difference in the selectivity of CO and CO<sub>2</sub> methanation reactions“, *Chemical Engineering Journal*, Bd. 68, Nr. 1, S. 63–68, 1997.
- [15] M. A. Henderson und S. D. Worley, „An infrared study of the hydrogenation of carbon dioxide on supported rhodium catalysts“, *J. Phys. Chem.*, Bd. 89, Nr. 8, S. 1417–1423, 1985.
- [16] E. Baraj, S. Vagaský, T. Hlinčík, K. Ciahotný und V. Tekáč, „Reaction mechanisms of carbon dioxide methanation“, *Chemical Papers*, Bd. 70, Nr. 4, S. 395–403, 2016.
- [17] W. Li et al., „A short review of recent advances in CO<sub>2</sub> hydrogenation to hydrocarbons over heterogeneous catalysts“, *RSC Adv.*, Bd. 8, Nr. 14, S. 7651–7669, 2018.
- [18] A. M. Harling, D. J. Glover, J. C. Whitehead und K. Zhang, „Novel Method for Enhancing the Destruction of Environmental Pollutants by the Combination of Multiple Plasma Discharges“, *Environ. Sci. Technol.*, Bd. 42, Nr. 12, S. 4546–4550, 2008.
- [19] B. Ashford und X. Tu, „Non-thermal plasma technology for the conversion of CO<sub>2</sub>“, *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, Bd. 3, S. 45–49, 2017.
- [20] X. Tu und J. C. Whitehead, „Plasma dry reforming of methane in an atmospheric pressure AC gliding arc discharge: Co-generation of syngas and carbon nanomaterials“, *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 39, Nr. 18, S. 9658–9669, 2014.
- [21] R. Snoeckx, Y. X. Zeng, X. Tu und A. Bogaerts, „Plasma-based dry reforming: improving the conversion and energy efficiency in a dielectric barrier discharge“, *RSC Adv.*, Bd. 5, Nr. 38, S. 29799–29808, 2015.
- [22] M.-w. Li, G.-h. Xu, Y.-l. Tian, L. Chen und H.-f. Fu, „Carbon dioxide reforming of methane using DC corona discharge plasma reaction“, *The Journal of Physical Chemistry A*, Bd. 108, Nr. 10, S. 1687–1693, 2004.
- [23] D. Li et al., „CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> by atmospheric pressure glow discharge plasma: A high conversion ability“, *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 34, Nr. 1, S. 308–313, 2009.
- [24] T. Nunnally et al., „Dissociation of CO<sub>2</sub> in a low current gliding arc plasmatron“, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Bd. 44, Nr. 27, Beitrag 274009, 2011. [Online]. Verfügbar: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0022-3727/44/27/274009/pdf>. [letzter Zugriff am: 27.05.2019]
- [25] W. F. L. M. Hoeben, E. J. M. van Heesch, F. J. C. M. Beckers, W. Boekhoven und A. J. M. Pemen, „Plasma-Driven Water Assisted CO<sub>2</sub> Methanation“, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, Bd. 43, Nr. 6, S. 1954–1958, 2015.
- [26] W. Siemens, „Ueber die elektrostatische Induction und die Verzögerung des Stroms in Flaschendrähnen“, *Annalen der Physik*, Bd. 178, Nr. 9, S. 66–122, 1857.
- [27] S. Liu und M. Neiger, „Excitation of dielectric barrier discharges by unipolar submicrosecond square pulses“, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Bd. 34, Nr. 11, S. 1632–1638, 2001.
- [28] E. Y. Mora, A. Sarmiento und E. Vera, „Alumina and quartz as dielectrics in a dielectric barrier discharges DBD system for CO<sub>2</sub> hydrogenation“, *J. Phys.: Conf. Ser.*, Bd. 687, Nr. 1, Beitrag 12020, 2016. [Online]. Verfügbar: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/687/1/012020/pdf>. [letzter Zugriff am: 27.05.2019]
- [29] U. Kogelschatz, „Fundamentals and applications of dielectric barrier discharges“ in *HAKONE VII Int. Symp. On High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry*, Greifswald, 2000.
- [30] Y. S. Mok, H.-C. Kang, H.-J. Lee, D. J. Koh und D. N. Shin, „Effect of Nonthermal Plasma on the Methanation of Carbon Monoxide over Nickel Catalyst“, *Plasma Chem Plasma Process*, Bd. 30, Nr. 4, S. 437–447, 2010.
- [31] J. C. Whitehead, „Plasma catalysis: A solution for environmental problems“, *Pure and Applied Chemistry*, Bd. 82, Nr. 6, S. 1329–1336, 2010.
- [32] J. Sehested, J. A.P. Gelten und S. Helveg, „Sintering of nickel catalysts: Effects of time, atmosphere, temperature, nickel-carrier interactions, and dopants“, *Applied Catalysis A: General*, Bd. 309, Nr. 2, S. 237–246, 2006.
- [33] J. Amouroux, S. Cavadias und A. Doubla, „Carbon Dioxide reduction by non-equilibrium electrocatalysis plasma reactor“, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, Bd. 19, Beitrag 12005, 2011. [Online]. Verfügbar: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/19/1/012005/pdf>. [letzter Zugriff am: 27.05.2019]
- [34] Y. S. Mok, H.-C. Kang, D. J. Koh, D. N. Shin und J. H. Baik, „Nonthermal Plasma-enhanced Catalytic Methanation of CO over Ru/TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>“, *J. Korean Phys. Soc.*, Bd. 57, Nr. 3, S. 451–457, 2010.
- [35] E. Jwa, S. B. Lee, H. W. Lee und Y. S. Mok, „Plasma-assisted catalytic methanation of CO and CO<sub>2</sub> over Ni-zeolite catalysts“, *Fuel Processing Technology*, Bd. 108, S. 89–93, 2013.
- [36] J. Amouroux und S. Cavadias, „Electrocatalytic reduction of carbon dioxide under plasma DBD process“, *Journal of Physics D: Applied Physics*, Bd. 50, Nr. 46, Beitrag 465501, 2017. [Online]. Verfügbar: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1361-6463/aa8b56/pdf>. [letzter Zugriff am: 27.05.2019]
- [37] M. Nizio et al., „Hybrid plasma-catalytic methanation of CO<sub>2</sub> at low temperature over ceria zirconia supported Ni catalysts“, *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 41, Nr. 27, S. 11584–11592, 2016.