

Abschlussbericht

Teil I

zur BMBF Förderrichtlinie:

„CO₂ als nachhaltige Kohlenstoffquelle – Wege zur industriellen Nutzung (CO₂-WIN)“
im Rahmen der Strategie zur Forschung für Nachhaltigkeit (FONA)

Gesamtvorhabentitel: Plasmainduzierte Generierung
von Kohlenmonoxid aus Kohlendioxid und dessen
chemische Verwertung

Akronym: PlasCO₂



**Finanziert von der
Europäischen Union**
NextGenerationEU

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Forschung, Technologie
und Raumfahrt

Projektleiter/Verbundkoordinator

Prof. Dr. Robert Franke
Evonik Oxeno GmbH & Co. KG
Paul-Baumann-Straße 1, 45772 Marl
Tel.: +49 2365 49 2899
E-Mail: robert.franke@evonik.com

**BMBF-Förderung
Gesamtmittel**

1.590.507,47 €
1.777.768,83 €

Laufzeit

01.04.2021 – 31.03.2025

Verbundpartner

Evonik Oxeno GmbH & Co.
Prof. Dr. Robert Franke



Rafflenbeul Anlagenbau GmbH
Langen/ Hessen
Dipl.-Ing. Bernd Hansel



Leibniz-Institut für Katalyse
Rostock e.V. (LIKAT)
Dr. Ralf Jackstell



Leibniz-Institut für Plasmaforschung
und Technologie e.V. (INP)
Prof. Dr. Ronny Brandenburg

I.1 Aufgabenstellung, Ausgangssituation und Ziele

Das Verbundprojekt „PlasCO2“ erforschte die Umwandlung von Kohlendioxid (CO_2) zu Kohlenmonoxid (CO) mittels Niedertemperaturplasmen (NTP). Ziel war es, die Plasmatechnologie in Kombination mit Katalyse zur Umwandlung von CO_2 zu nutzen, um C1-Bausteine für die chemische Industrie bereitzustellen. Die Technologie ermöglicht die flexible Erzeugung von CO vor Ort, was den Einsatz teurer Gasbehälter oder Pipelines überflüssig macht. Das Projekt konzentrierte sich auf Barrierenentladungen (DBD) als Plasmaquelle, die sich durch gute Skalierbarkeit und Robustheit auszeichnen. Zu Projektbeginn war unklar, ob die Energieeffizienz der CO_2 -Spaltung in DBDs prinzipiell limitiert ist und durch welche Betriebsparameter diese optimiert werden kann.

I.2 Ablauf des Vorhabens

Das Vorhaben gliederte sich in vier Arbeitspakete: den Aufbau eines Plasmareaktors, die kombinierte Nutzung von plasma-induzierter Synthesegaserzeugung und katalytischen Carbonylierungen, in-situ FTR-Spektroskopie sowie die Validierung und Demonstration. Zunächst wurden DBD-Plasmaquellen entwickelt und charakterisiert, wobei die Entladungsgeometrie und der Druckeffekt untersucht wurden. Die DBD-Reaktoren wurden in Zusammenarbeit mit Rafflenbeul Anlagenbau erstellt und an LIKAT übergeben, um komplexe chemische Systeme zu analysieren. Eine miniaturisierte Plasmaquelle für die *in-operando* Infrarot-Spektroskopie an Katalysatoren wurde ebenfalls am Partner LIKAT eingesetzt.

I.3 Wesentliche Ergebnisse

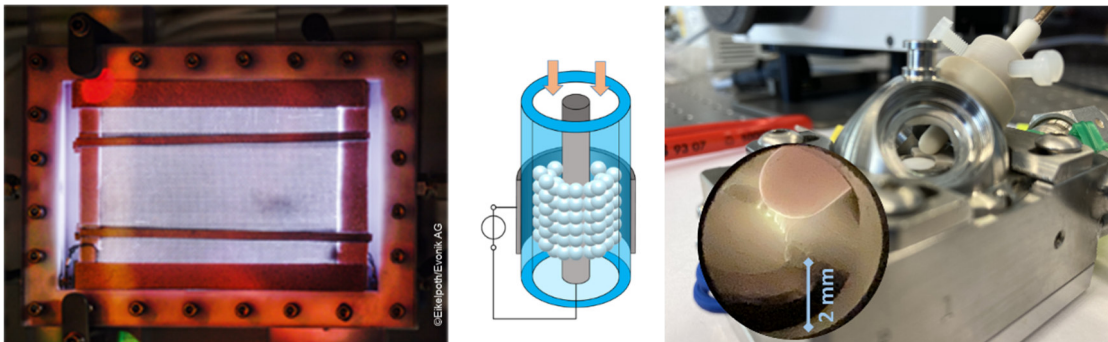


Abbildung 1: Verwendete Plasmareaktoren in Projekt: planare DBD, coaxiale DBD mit katalytischem Schüttgut und miniaturisierte DBD für DRIFT

Plasmatechnische Charakterisierung. Zur Beschreibung der Entladung und Bestimmung der Plasmaleistung wurde ein neues Ersatzschaltbild erstellt, das eine Interpretation der gemessenen Signale (Spannung und Ladung) ermöglicht, den Bedeckungsgrad der Elektroden mit Plasma sowie parasitäre Kapazitäten im Aufbau berücksichtigt und die für die Plasmachemie entscheidenden Größen (mittlere über dem Gasentladungsspalt abfallende Entladungsspannung U_D und in das Plasma dissipierte Ladung $2\Delta q_{dis}$) liefert.

Nachweis und Skalierung der plasmainduzierte Synthesegaserzeugung. Die CO_2 -Zerlegung in planaren DBDs führte zur Bildung von Kohlenmonoxid (CO), Sauerstoff (O_2) und Ozon (O_3). Die Entladungsgeometrie beeinflusste die Plasmaleistung, jedoch stellte sich heraus, dass sie nicht signifikant für die Effizienz der CO_2 -Dissoziation war. Die CO -Konzentration hing von der spezifischen Energie (SIE) ab, mit einer linearen Abhängigkeit bis zu etwa 3 kJ/Ln, was in anderen Studien nicht beobachtet wurde. Der Energy Yield (EY) lag bei etwa 25 gCO/kWh, was über dem Literaturwert war. Eine Konfiguration mit nur einem Entladungsspalt und bedeckten Elektroden ergab geringere CO -Konzentrationen als unbedeckte Metallelektroden. Im Vergleich zu anderen Plasmaquellen wie Mikrowellenplasmen war der Ertrag bezogen auf die Plasmaleistungen mindestens viermal niedriger, wobei elektrische Verluste in der Hochspannungsversorgung, die geringer als bei der Mikrowellenentladung sein können, nicht mitbetrachtet wurden.

Basierend auf den Ergebnissen wurde ein neuer Ähnlichkeitsparameter aus der Literatur bestätigt. Eine makroskopische Analyse der Plasmachemie zeigt, dass die CO-Erzeugung unabhängig von der Entladungsspannung erfolgt und dass die direkte Elektronenstoßdissoziation der dominierende Prozess ist. Es wird eine nahezu verlustfreie CO-Bildung nahegelegt, da Rückreaktionen von CO und O zu CO₂ bei moderaten Gastemperaturen durch die effektivere Bildung von O₂ und O₃ eingeschränkt werden. Mit steigender Ladungs- und Leistungseinkopplung und damit CO-Konzentration wird die Dissoziation dieser Produkte und damit auch die Rückreaktion an Bedeutung gewinnen.

Kombinierter Betrieb von plasma-induzierter Synthesegaserzeugung und katalytischer Carbonylierungen sowie Direktsynthesen im Plasmareaktor. In Zusammenarbeit zwischen LIKAT und INP wurde eine flexible Laboreinrichtung entwickelt, die aus einem Plasmareaktor zur CO- bzw. Synthesegaserzeugung sowie einem Reaktionssystem für Übergangsmetall-katalysierte Carbonylierungen besteht. Die Anlage wurde kontinuierlich optimiert, unter anderem durch den Einsatz optimierter Plasmareaktoren und einer geschlossenen Gaszirkulation. So konnten CO-Konzentrationen von bis zu 12% erreicht werden. Die optimierte Anlage wurde für die palladiumkatalysierte Methoxycarbonylierung und rhodiumkatalysierte Hydroformylierung von 1-Octen mit plasmageneriertem CO genutzt, wobei Ausbeuten von 67% bzw. 66% erzielt wurden, was die Zielvorgaben übertraf. Zudem wurde das Potenzial katalysatorfreier Direktsynthesen untersucht, wobei die Direktcarbonylierung von Ethen zu Propanal und die Plasma-assistierte Dimerisierung von Isobuten gezeigt werden konnten.

Aufbau einer Plasma-DRIFTS-MS Apparatur und Untersuchungen zur CO₂-Spaltung und CO₂-Hydrierung. In Kooperation zwischen LIKAT und INP wurde eine Versuchsanlage zur Untersuchung von Plasma-Katalysator-Wechselwirkungen entwickelt, die auf DRIFT-Spektroskopie basiert. Eine modifizierte Harrick-DRIFTS-Reaktionszelle ermöglichte die Plasmaerzeugung direkt über dem Katalysatorbett. Mit dieser Technik konnten die Interaktionen zwischen Adsorbaten auf der Katalysatoroberfläche und dem Plasma sowie die Produktgaszusammensetzung in Echtzeit analysiert werden. Die Studien konzentrierten sich auf die plasmakatalytische CO₂-Spaltung und die reverse Wassergas-Shift-Reaktion (rWGS) unter Verwendung von Ceriumoxid (CeO₂). Verschiedene Betriebsparameter wie Zündspannung, Gaszusammensetzung und Katalysatormorphologie beeinflussten den CO₂-Umsatz und die Adsorbatzusammensetzung. Höhere Zündspannungen, niedrigere CO₂-Konzentrationen und geringer Gasfluss maximierten den CO₂-Umsatz. Identifizierte Oberflächenadsorbate umfassten Carbonat- und Hydrogencarbonatspezies, deren Zusammensetzung sich mit variierenden Betriebsbedingungen veränderte. Der Einsatz von Wasserstoff in der rWGS-Reaktion bietet den Vorteil, die Rückreaktion von Sauerstoff mit CO in der CO₂-Spaltung zu vermeiden.

Aufbau und Betrieb von Demonstratoren. Der Reaktorbetrieb der Demonstratoren konnte analog zum Vorgehen im Labor durchgeführt werden und zeigte ein vergleichbares Verhalten. Auch in den Demonstratorexperimenten zeigte sich eine nahezu lineare Zunahme des CO₂-Umsatzes mit der Leistung. Bei 16 L/min Gasdurchsatz konnten bis zu 18 g_{CO}/kWh in einem CO₂ /Luft-Gemischen erhalten werden. Insgesamt kann man somit feststellen, dass die Laborergebnisse auf die Demonstratoren übertragbar und skalierbar sind.

Technoökonomische Betrachtung. Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigen, dass die Effizienz ein Schlüsselaspekt der Plasmatechnologie ist, um ökonomisch und ökologisch ins Spiel zu kommen. Die im Rahmen dieses Projektes erarbeiteten Erkenntnisse deuten klar darauf hin, dass insbesondere im Hinblick auf die erwartbaren Entwicklungen, die sich in natürlicher Weise aus den Rahmenbedingungen der zukünftigen industriellen Transformation ergeben, eine der klassischen Technologie überlegene Produktionsweise zu erwarten ist. Diese Ergebnisse waren keinesfalls zu Beginn des Projektes zu erwarten und müssen als sehr positives Ergebnis bewertet werden.

Abschlussbericht

Teil II

zur BMFTR Förderrichtlinie:

„CO₂ als nachhaltige Kohlenstoffquelle – Wege zur industriellen Nutzung (CO₂-WIN)“
im Rahmen der Strategie zur Forschung für Nachhaltigkeit (FONA)

Gesamtvorhabentitel: Plasmainduzierte Generierung
von Kohlenmonoxid aus Kohlendioxid und dessen
chemische Verwertung

Akronym: PlasCO₂

Gefördert durch:



**Finanziert von der
Europäischen Union**
NextGenerationEU



Bundesministerium
für Forschung, Technologie
und Raumfahrt

Projektleiter/Verbundkoordinator	Prof. Dr. Robert Franke Evonik Oxeno GmbH & Co. KG Paul-Baumann-Straße 1, 45772 Marl Tel.: +49 2365 49 2899 E-Mail: robert.franke@evonik.com
BMBF-Förderung Gesamtmittel	1.590.507,47 € 1.777.768,83 €
Laufzeit	01.04.2021 – 31.03.2025
Verbundpartner	 EVONIK Leading Beyond Chemistry Evonik Oxeno GmbH & Co. Prof. Dr. Robert Franke RAFFLENBEUL Anlagenbau  Rafflenbeul Anlagenbau GmbH Langen/ Hessen Dipl.-Ing. Bernd Hansel  Catalysis Leibniz-Institut für Katalyse LIKAT Leibniz-Institut für Katalyse e.V. (LIKAT), Rostock Dr. Ralf Jackstell, Dr. Christoph Kubis INP FROM IDEA TO PROTOTYPE  Leibniz-Institut für Plasmaforschung und Technologie e.V. (INP) Prof. Dr. Ronny Brandenburg

II.1 Aufgabenstellung und Ziele

Das Verbundprojekt „PlasCO2“ widmete sich der Konvertierung von Kohlendioxid (CO₂) zum Synthesegasbestandteil Kohlenmonoxid (CO) mittels Niedertemperaturplasmen (NTP). Ziel war es, die Möglichkeiten der Plasmatechnik in Verbindung mit Katalyse zur Umwandlung des Treibhausgases CO₂ zu erforschen. Das mittels NTP generierte CO ist ein C1-Baustein für die Herstellung von organischen Verbindungen der Fein- und Bulkchemie und findet in zahlreichen fein- und großtechnischen Verfahren Anwendung. Die Plasmatechnologie ermöglicht die Generierung von CO in kleinen flexiblen Reaktoren vor Ort („CO-on-demand“) und damit einen Verzicht auf die etablierten, aber teuren Gasbehälter oder unerwünschte CO-Pipelines. Von einer „CO-on demand“ verspricht sich die Industrie eine enorm breite Anwendung, vor allem wenn auf den ubiquitären Rohstoff CO₂ zurückgegriffen werden kann. Da NTP-Reaktoren elektrisch betrieben werden bieten sie die Möglichkeit, erneuerbaren Strom im Sinne eines Power-to-Gas Ansatzes zu verwenden.

Das Verbundvorhaben beinhaltet auch die Erarbeitung der Plasmaquellen und ihre plasmatechnische Charakterisierung. Insbesondere sollten die Möglichkeiten des Entladungstyps der Barrierenentladung weiter erforscht werden und die Rolle der Entladungsgeometrie und der Effekt einer Druckerhöhung untersucht werden. In erster Linie sollte eine Lösung erarbeitet werden, die kleine, leicht skalierbare und variabel einsetzbare CO-Generatoren für die Herstellung von CO aus CO₂ ermöglicht. Zudem sollte für die Anwendung der *in-operado* Infrarot-Spektroskopie an Katalysatoren in Wechselwirkung mit Plasmen beim Partner LIKAT eine miniaturisierte Plasmaquelle erarbeitet werden.

II.2 Wissenschaftliche und technische Ausgangssituation

Die Umwandlung von CO₂ in nützliche Produkte bietet einen Weg zur Verringerung der Treibhausgasemissionen und eine Möglichkeit, erneuerbare Energie in Energieträger und/oder hochwertige Produkte umzuwandeln. Im Gegensatz zu den herkömmlichen thermischen chemischen Verfahren eignen sich NTP-Verfahren gut für die Kopplung mit erneuerbaren Energiequellen. Allerdings ist der technologische Reifegrad der Plasmaprozesse noch gering, und es klafft eine erhebliche Lücke zwischen der bestehenden Grundlagenforschung und der industriellen Anwendung. Die größte Herausforderung bei der CO₂-Umwandlung ist die hohe Stabilität dieser Moleküle. Die Doppelbindungen zwischen Kohlenstoff- und Sauerstoffatom aufzubrechen ist thermodynamisch ungünstig. In einem NTP können die Moleküle durch Schwingungs- und Elektronenanregung, Dissoziation und Ionisation aktiviert und umgewandelt werden. Die Umwandlung umfasst viele mögliche chemische Reaktionen, darunter die CO₂-Spaltung, die CO₂-Hydrierung und die Trockenreformierung von Methan. Dieses Teilvorhaben fokussierte sich auf die Erzeugung von CO aus CO₂ als ersten wesentlichen Schritt für eine chemische Umwandlung in höhere Kohlenwasserstoffe oder als Methode zur Synthesegaserzeugung.

Aufgrund ihrer Möglichkeiten werden NTP seit Mitte der 1990er Jahre für die CO₂-Umwandlung erforscht (Bill, Wokaun, Eliasson, Killer, & Kogelschatz, 1997). Durch die Energiewende und den Bedarf einer Elektrifizierung der chemischen Industrie sowie an Power-to-Gas/Fuel Technologien sind sie seit etwa 2010 wieder verstärkt in den Fokus gerückt (Bogaerts & Centi, 2020). Auch im Kontext der Entwicklung von Hochleistungsgaslasern oder für die in-situ Erzeugung von Treibstoffen und Sauerstoff auf bemannten Marsmissionen wurden NTP in CO₂ untersucht, darunter auch vielfach in Kombination mit Katalysatoren, die die Effizienz und vor allem die Selektivität der chemischen Prozesse fördern können. Betrachtete Plasmaquellen sind dabei mikrowellengenerierte Plasmen, Gleitlichtbögen, Hochfrequenzplasmen und Barrierenentladungen. Die drei erstgenannten zeigen eine deutlich bessere Energieeffizienz und

höhere Umwandlungsgrade als Barrierenentladungen. Dennoch bringt dieser Entladungstyp für eine industrielle Umsetzung einige Vorteile mit sich. Er ist einfach im Aufbau und robust im Betrieb. Daher wird er auch schon in anderen Anwendungsfeldern, z.B. der industriellen Abgasbehandlung (beim Verbundpartner Rafflenbeul sogar für Gasdurchsätze von mehreren 1.000 m³/h) oder in Ozongeneratoren für die Trinkwasseraufbereitung eingesetzt (Rafflenbeul & Rafflenbeul, 2022). Darüber hinaus benötigen sie keine spezielle und oftmals verlustbehaftete Hochspannungsversorgung und EMV-Probleme sind relativ einfach zu lösen. Die Mikrowellenplasmen erreichen zudem nur bei leichtem Unterdruck (< 1bar) ihre höchste Effizienz. Auch die Aufskalierung ist mit Barrierenentladungen relativ einfach. Der Entladungstyp ermöglicht die direkte Interaktion mit einem Katalysator, da er nur hier direkt in den Entladungsspalt als Festbettschüttung eingebracht werden kann. Trotz dieser Vorteile gibt es bislang vor allem aufgrund der zu geringen Effizienz keine industrielle Anwendung einer Barrierenentladung in der CO₂-Umwandlung.

Die Barrierenentladung (DBD, von engl. dielectric barrier discharge) ist durch die Anwesenheit eines Isolators im Entladungsspalt gekennzeichnet. Diese sog. Barriere wird bei Einsetzen des elektrischen Durchbruchs durch die Entladung an den Oberflächen aufgeladen. Dadurch wird das elektrische Feld lokal geschwächt und die Entladung kommt (im Fall von CO₂) nach einigen Nanosekunden wieder zum Erliegen. Auf diese Weise wird eine Funkenbildung verhindert und ein ausgeprägt nicht-thermisches NTP erhalten (Kogelschatz, 2003). Abb. 1 zeigt das Prinzip und einige Anordnungen. Das Plasma ist in der Regel filamentiert, es bilden sich nach dem sog. Streamer-Mechanismus kurzlebige Einzelentladungen mit Durchmessern von ca. 100 µm aus, die das Gas beim Durchqueren der Anordnung nach und nach durchsetzen.

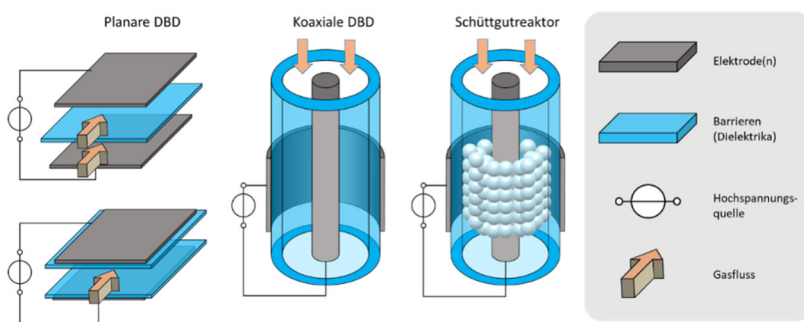


Abb. 1: Beispiele für DBD-Anordnungen für die Behandlung von Gasen. Der Elektrodenabstand beträgt typischerweise 1 -2 mm. Die Hochspannung ist typischerweise eine Wechselspannung mit Amplituden von einigen kV und Frequenzen bis 100 kHz.

Beim Verbundpartner INP lagen zu Projektbeginn bereits einschlägige Erfahrungen zur

DBD, u.a. zur Luftreinigung und Abgasbehandlung (z.B. Schiffsdieselabgase) vor (Brandenburg, Kovacevic, Schmidt, & et al., 2014). Erste Erfahrungen zur Behandlung von CO₂ erfolgten in einer sog. coplanaren DBD, die sich jedoch hinsichtlich von Ertrag und Effizienz als nicht wirtschaftlich herausgestellt hatte (Schorlin, Klink, & Brandenburg, 2016). Die Grundlagenforschung an DBDs im INP fokussiert sich auf sog. Einzelentladungsanordnungen, in denen die Filamente mit hoher Zeit- und Ortsauflösung (sub-ns bzw. sub-mm) untersucht werden können (Brandenburg & Sarani, Eur. Phys. J. Special Topics, 2017).

Es war bekannt, dass die Wirksamkeit von DBDs zur CO₂-Spaltung von der Elektrodenkonstruktion abhängig ist und durch die Wahl der Betriebsparameter bestimmt wird. Die Analyse der Literatur zeigte aber auch z.T. widersprüchliche Aussagen, z.B. zur Rolle des Barrierenmaterials, der Frequenz der angelegten Wechselhochspannung oder des Elektrodenabstandes. Es gab umfangreiche Simulationen, z.B. durch Aerts et al. (Aerts, Somers, & Bogaerts, 2015) und Ponduri et al. (Ponduri, Becker, Welzel, & et al., 2016), die jeweils in enger Kopplung mit Experimenten durchgeführt wurden. Eine detaillierte Übersicht zum Stand der Literatur findet sich in einem im Rahmen des Projektes veröffentlichten Artikels (Brandenburg, Schiorlin, Schmidt, & et al., 2023). Laut aktuellem Stand der Literatur ist der dominante Dissoziationsprozess von CO₂ die direkte elektronische Dissoziation. Dissoziative Elektronenanlagerung trägt in geringerem Maße bei. Die in vielen Publikationen postulierte

Dissoziation über die Kopplung schwingungsangeregter Moleküle spielt nach heutigem Stand des Wissens in DBDs keine Rolle (Aerts, Somers, & Bogaerts, 2015). Entscheidend für den Ertrag der Umwandlung ist jedoch die Rückreaktion der im Dissoziationsprozess erzeugten Sauerstoffatome mit CO, die neben der Bildung von molekularem Sauerstoff oder Ozon erfolgt. Dies wurde unter anderem durch Brehmer et al. (Brehmer, Welzel, van de Sanden, & et al., 2014) diskutiert.

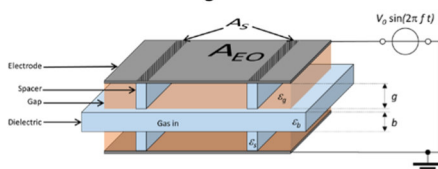
Zu Beginn des Projektes war anhand der vorhandenen Literatur nicht abzuschätzen, ob die Energieeffizienz der CO₂-Spaltung in DBDs prinzipiell limitiert ist und ob höhere Drücke zu einer Verbesserung dieser führen können. Daher stand diese Fragestellung im Verlauf des Vorhabens immer wieder im Fokus.

II.3 Ergebnisse und Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens

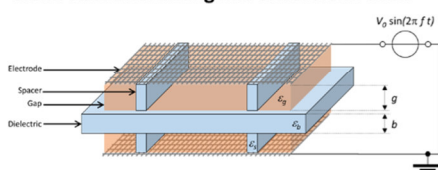
II.3.1 Konstruktion, Aufbau und Charakterisierung von Plasmareaktoren (AP1)

Im Projekt wurde mit zwei DBD-Anordnungen gearbeitet. Der Schwerpunkt lag auf einer planaren Anordnung, die sich durch Aufeinanderstapeln der Elektroden sehr gut vom Laboraufbau mit kleinen Gasströmungen auf anwendungsrelevante Gasdurchsätze skalieren lassen. Während im INP der Reaktoraufbau und die elektrische Charakterisierung in reinem CO₂ erfolgen, wurde am LIKAT mit Gasgemischen von CO₂ und H₂ gearbeitet. Die planare DBD gestattete eine einfache Variation der Geometrie (Platten- und Gitterelektroden, Art und Dicke des Dielektrikums, Entladungsspalt, Anzahl und Anordnung der Elektroden). Neben den in Abb. 2 gezeigten Anordnungen wurden Anordnung mit bis zu 5 Elektroden aufgebaut und untersucht. In der Regel sind die Elektroden nicht mit dem Dielektrikum bedeckt, da dieses in der Mitte zwischen den Metallelektroden angeordnet ist. Zum Vergleich mit der Literatur wurde aber auch eine symmetrische Anordnung aufgebaut, in der beide Elektroden mit einem Dielektrikum bedeckt waren und nur ein Gasentladungsspalt vorlag. Zusätzlich wurde am INP mit einer koaxialen DBD gearbeitet, da sich in dieser Anordnung die Erhöhung des Gasdruckes besser umsetzen ließ.

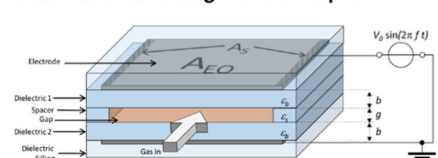
Elektrodenanordnung mit Plattenelektroden



Elektrodenanordnung mit Gitterelektroden



Elektrodenanordnung mit einem Spalt



Gesamter Reaktor

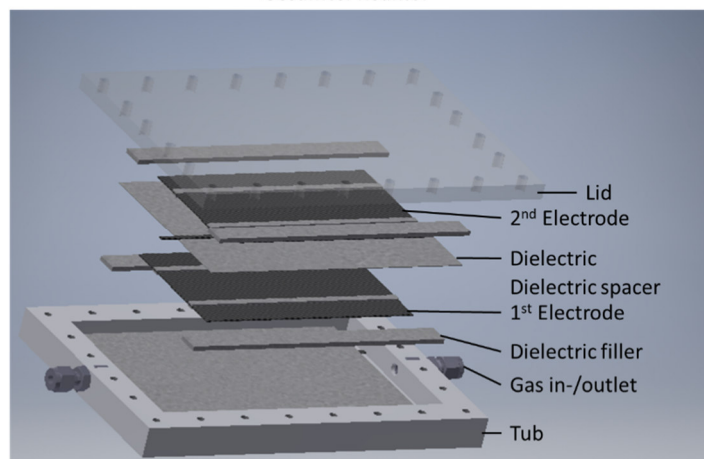


Abbildung 2: Skizzen der verwendeten Elektrodenanordnungen und Plasmareaktoren (planare DBDs).

Die Untersuchung der DBD erfolgte durch elektrische Messungen und Gasanalytik (μGC, GC, FTIR). Die elektrischen Messungen beinhalten die Erfassung der angelegten Spannung $V(t)$ und übertragenen Ladung $Q(t)$, die mit Spannungstastköpfen und einem Messkondensator an einem Oszilloskop zeitaufgelöst aufgenommen werden. Die Interpretation der gemessenen Signale

erfolgt anhand eines Ersatzschaltbildes, das im Rahmen des Projektes erarbeitet wurde. Dies ist zusammen mit einer exemplarischen Messung in der Abb. 3 dargestellt.

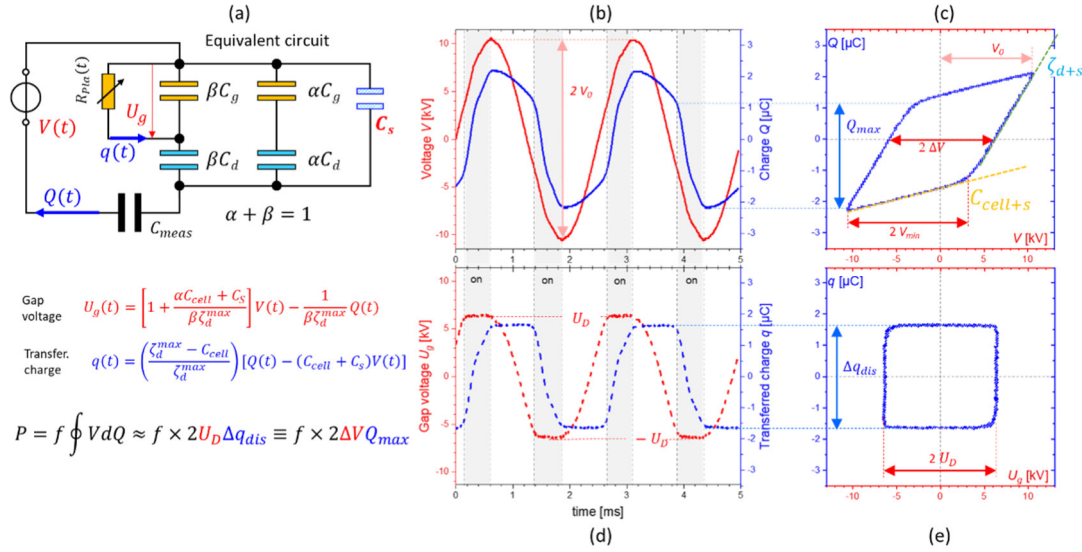


Abbildung 3: Ersatzschaltbild (a) für eine planare DBD und Beispiele einer elektrischen Messung (b - e)

In Übereinstimmung mit der Literatur werden Parallelogramm-förmige Spannungs-Ladungsdiagramme (sog. Lissajous-Figuren, siehe Abb. 3 c) erhalten (Peeters & van de Sanden, 2015) (Pipa & Brandenburg, 2019). Ihre Analyse erfordert die richtige Annahme der Systemkapazitäten (C_g, C_d, C_{cell}, C_s) und liefert die entscheidenden elektrischen Größen, nämlich die mittlere über dem Gasentladungsspalt abfallende Entladungsspannung U_D und die in das Plasma dissipierte Ladung $2\Delta q_{dis}$, deren Produkt die Bestimmung der Plasmaleistung P ermöglicht. Die Details dieser Betrachtung sind einer Publikation, die im Rahmen des Projektes erstellt wurde zu entnehmen (Brandenburg, Schiorlin, Schmidt, & et al., 2023). Die Ergebnisse für die koaxiale DBD bei erhöhtem Druck sind einer weiteren Publikation zu entnehmen (Hosseini Rad, Brüser, Schiorlin, & et al., 2023).

II.3.2 Plasmainduzierte Synthesegaserzeugung (AP2)

Verfahrensoptimierung

Die CO_2 -Zerlegung in den planaren DBDs in reinem CO_2 führte erwartungsgemäß zur Bildung von Kohlenmonoxid (CO), Sauerstoff (O_2) und Ozon (O_3). Die Variationen der Entladungsgeometrie führten zu einer unterschiedlichen Plasmaleistung P , was auch mittels der im Projekt neu formulierten Manley-Gleichung gut beschrieben wird (Brandenburg, Schiorlin, Schmidt, & et al., 2023).

$$P = 4 f \beta (\zeta_d^{max} - C_{cell}) V_{min} (V_0 - V_{min}) \quad \text{mit } V_{min} = U_D \left[\frac{\zeta_d^{max}}{\zeta_d^{max} - C_{cell}} \right]$$

In diese Gleichung geht der Bedeckungsgrad der Elektroden mit Plasma (β) und die maximale effektive Kapazität (ζ_d^{max}) sowie die minimale Spannungsamplitude (V_{min}) ein. Letztere ergibt sich aus der Entladungsspannung (U_D) und den Kapazitäten (ζ_d^{max}, C_{cell}). Die Entladungsspannung ist abhängig von der Gaszusammensetzung, dem Druck und dem Elektrodenabstand. Die Kapazitäten sind i.W. von der Elektrodengeometrie vorgegeben. Es zeigt sich (siehe Abb. 4 a), dass Keramik als Dielektrikum aufgrund seiner höheren relativen elektrischen Permittivität bei gleicher Spannungsamplitude V_0 zu höheren Leistungen führt als Glimmer. Allerdings zeigt sich auch, dass die CO -Konzentration ($[CO]$) bei gleichem Gasdurchsatz ϕ nur von der Leistung abhängig ist. In der Abb. 4 b sind diese als Funktion der

spezifischen Energie SIE in doppelt-logarithmischer Darstellung aufgetragen. Die spezifische Energie ist der Quotient aus der Plasmaleistung und dem Gasdurchsatz

$$SIE = P/\phi$$

und kann hier als Skalierungsparameter angesehen werden. Bis zu einer spezifischen Energie von etwa 3 kJ/L_n (n bedeutet 1 Liter bei den Standardbedingungen $p_0 = 1013$ mbar und $T_0 = 273$ K) zeigt sich eine lineare Abhängigkeit von SIE . Die Abb. 4 b vergleicht die Resultate aus dem Projekt mit Literaturergebnissen. Die gestrichelten Linien zeigen den Energy Yield EY als Maß für die Energieeffizienz des Prozesses an. Diese ergibt sich unter der Annahme, dass hauptsächlich CO und O₂ entstehen mit der molaren Masse von CO und dem molaren Volumen (M_{CO} , V_m) zu:

$$EY[\text{g}_{\text{CO}}/\text{kWh}] = \frac{[\text{CO}]}{SIE} \frac{M_{\text{CO}}}{V_m} \frac{1}{(1-0.5[\text{CO}])} \quad \text{bei Brutto-Reaktion } 2\text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + \text{O}_2$$

Die Resultate für DBDs liegen in einem „Korridor“ von etwa 3 bis 30 g_{CO}/kWh, wobei zu sehen ist, dass mit der planaren DBD im Projekt höhere EY erreicht werden, als in den anderen Arbeiten. Außerdem zeigen nicht alle DBD-Reaktoren eine lineare Abhängigkeit. In unserem Fall wird diese für hinreichend geringe SIE immer erhalten, wobei aber die Konfiguration mit nur einem Entladungsspalt und der Bedeckung beider Elektroden geringere CO-Konzentrationen liefert, als die Anordnungen mit unbedeckten Metallelektroden, die unabhängig von den Details der Geometrie alle auf einer Geraden liegen. Ein optimaler Bereich liegt als bei ca. 3 kJ/L_n in dem CO-Konzentrationen von ca. 1,5 vol.% bei einem Ertrag von 25 g/kWh oder Aufwand 1,1 kWh/mol erhalten werden. Vergleicht man diese Werte mit anderen Plasmaquellen wie den Mikrowellenplasmen und Gleitlichtbögen, ist der Ertrag bezogen auf die Plasmaleistungen mindestens einen Faktor vier niedriger. Zudem können die CO-Konzentrationen im gleichen SIE -Bereich etwa 10-mal höher und mehr sein. Man muss allerdings auch beachten, dass die elektrischen Verluste der Hochspannungsversorgung bei einer DBD geringer sein können als z.B. bei einer Mikrowellenentladung, in der die CO₂-Zersetzung zudem vorrangig thermochemisch abläuft (Kiefer, Antunes, Hecimovic, & et al., 2024). In einer Gesamtenergiebetrachtung könnte die DBD also durchaus ähnlich abschneiden wie andere Plasmaquellen.

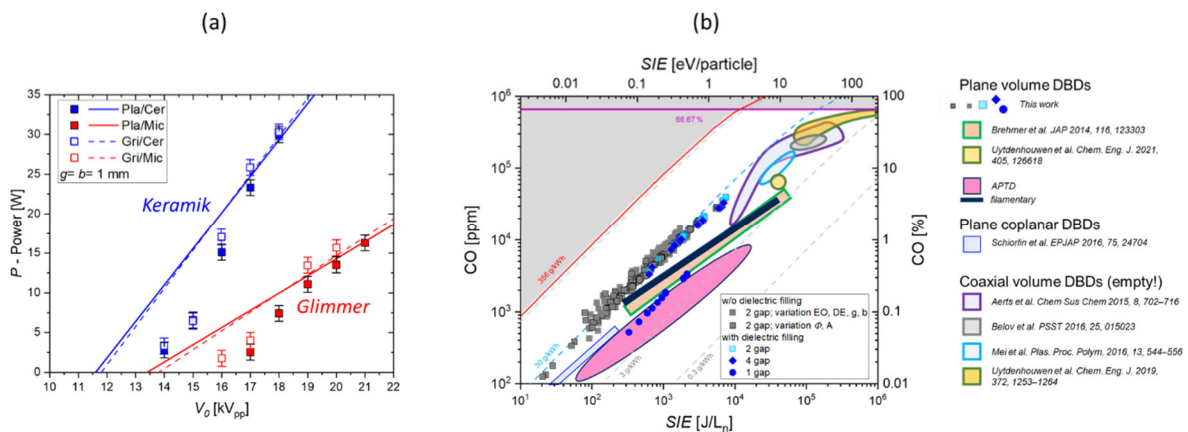


Abbildung 4: Plasmaleistung in Abhängigkeit von der Spannungsamplitude (a) und CO-Konzentration als Funktion der spezifischen Energie SIE (Datenpunkte) im Vergleich zu Literaturwerten (farbige Bereiche).

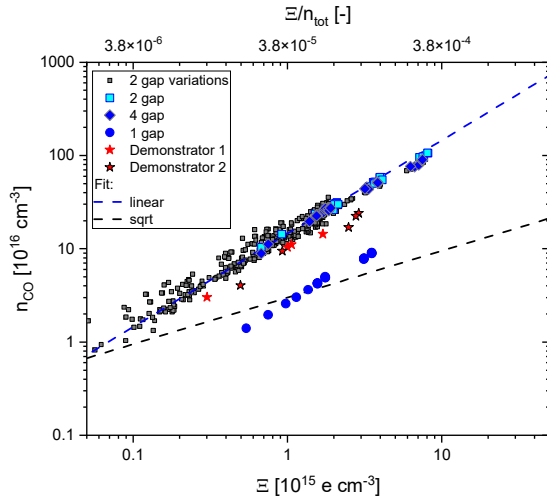
Die lineare Abhängigkeit und der Unterschied zwischen den Anordnungen motivierten eine weiterführende Diskussion. Den Ansatz von Brehmer et al. (Brehmer, Welzel, van de Sanden, & et al., 2014) aufgreifend wird die CO-Konzentration in Abb. 5 als Funktion eines weiteren Ähnlichkeitsparameters, Ξ aufgetragen. Dieser Parameter kann als die gesamte in das Plasma eingekoppelte elektrische Ladung pro mittlere Verweilzeit τ_{res} eines CO₂-Moleküls im Reaktor

mit dem Volumen V_r angesehen werden. Sie ergibt sich aus SIE mit der pro Hochspannungsperiode ($T = 1/f$, f als Frequenz von $V(t)$) eingekoppelten Energie W und der Entladungsspannung U_D wie folgt.

$$SIE = f \frac{W}{\Phi} = f \frac{W}{V_r} \tau_{res} \frac{p_0 T_{gas}}{p T_0} \text{ wobei } P = f W \text{ mit } W \approx U_D 2 \Delta q_{dis} \text{ und } \Phi = \frac{V_r}{\tau_{res}} \cdot \frac{p T_0}{p_0 T_{gas}}$$

$$SIE \approx U_D \left[f \frac{2 \Delta q_{dis}}{V_r} \tau_{res} \right] \cdot \frac{p_0 T_{gas}}{p T_0} \approx U_D \Xi \cdot \frac{p_0 T_{gas}}{p T_0} \quad \text{mit } \Xi := \left[f \frac{2 \Delta q_{dis}}{V_r} \tau_{res} \right] \text{ und } \Xi = \frac{SIE}{U_D} \cdot \frac{p T_0}{p_0 T_{gas}}$$

Der Ausdruck $(2 \Delta q_{dis}/V_r)$ kann als mittlere Elektronendichte interpretiert werden.



Dominant gross processes:

- 1) Direct electron impact dissociation k_1
 $\text{CO}_2 + e^- \rightarrow \text{CO} + \text{O} + e^-$
- 2) Volume recombination k_2
 $\text{CO} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{M}$
- 3) Wall recombination k_3
 $\text{CO} + \text{O} + \text{Wall} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{Wall}$
- 4) Oxygen atom consumption k_4
 $\text{nO} + \text{X} \rightarrow \text{O}_n + \text{X}; \text{n} = 2, 3; \text{X} = \text{M};$

$k_i \left(\frac{E}{n}, T_{gas} \right) \dots$ rate coefficients

Abbildung 5: Dichte von CO als Funktion der gesamten in das Plasma eingekoppelte elektrische Ladung pro mittlere Verweilzeit eines CO_2 -Moleküls im Reaktor

Auch in dieser Darstellung zeigt sich, dass die Datenpunkte der Reaktoren mit 2 bzw. 4 Entladungspalten dem gleichen Verlauf folgen. Die blau gestrichelte Linie im Diagramm entspricht genau einem Anstieg von 1 und damit einem linearen Zusammenhang. Erst bei über $3 \times 10^{15} \text{ e/cm}^3$ weichen die Datenpunkte vom linearen Verlauf ab. Die Entladungsspannung U_D beeinflusst die CO-Bildung also nicht signifikant, im Gegensatz zur Erwartung aus der Literatur. Die Datenpunkte für den symmetrischen Reaktor mit einem Entladungsspalt („1 gap“) sind ebenfalls linear im Verhalten, allerdings mit einem kleineren Proportionalitätsfaktor als die anderen Ergebnisse.

Brehmer et al. diskutieren diese Zusammenhänge auch in ihrer Arbeit auf Grundlage eines einfachen makroskopischen Ansatzes (Brehmer, Welzel, van de Sanden, & et al., 2014). Sie gehen von drei wesentlichen Prozessen aus: (1) direkte Elektronenstoßdissoziation als dominanter CO-Erzeugungsprozess sowie (2) Rückreaktion von CO und O zu CO_2 im Volumen und (3) an der Wand als Vernichtungsprozesse. Alle drei Prozesse sind durch einen Ratenkoeffizienten k_i ($i = 1, 2, 3$) charakterisiert. Die Gleichungen sind auch neben der Abb. 5 angegeben. Die kinetische Betrachtung bei Brehmer et al. ergibt eine Abhängigkeit $\sim \sqrt{\Xi}$, die in Abb. 5 als schwarze gestrichelte Linie (Anstieg 0,5) eingezeichnet ist. Die Messergebnisse bei Brehmer et al. zeigen einen Anstieg von 0,75. Diese einfache Betrachtung berücksichtigt noch nicht, dass mit zunehmender Ladungs- und Energieeinkopplung die Gastemperatur ansteigt. In Abb. 5 wird von einer moderaten Temperaturerhöhung ($T_{gas} \approx T_0$) ausgegangen, die im Falle von Brehmer nicht mehr gegeben ist ($T_{gas} = 320 - 540 \text{ K}$). Für unsere Anordnungen gehen wir unter $3 \times 10^{15} \text{ e/cm}^3$ weiter von einer nur moderaten Erhöhung aus, da die Elektrodenfläche mind. 11-mal größer ist als bei Brehmer. Diese Annahme ist weiter dadurch gestützt, dass hier eine viel höhere Konzentration vom temperaturempfindlichen Ozon gemessen wird als bei Brehmer. Ein Temperaturfühler ca. 2 cm hinter den Elektroden zeigt in unseren Experimenten maximal 320 K

an. Die erhöhte Temperatur wird die Datenpunkte in Richtung kleineren Ξ stauchen. Zudem sind die Ratenkoeffizienten der drei Prozesse temperaturabhängig, für die Prozesse (2, 3) nehmen diese zu, für die Bildung (1) jedoch ab, wie auch neuste Simulationen von Mohanan et al. (Mohan, Snoeckx, & Cha, 2024) zeigen.

Der lineare Zusammenhang für unsere Messergebnisse zeigt einen nahezu verlustfreien CO-Bildungsprozess an, der damit zu erklären ist, dass die Sauerstoffradikale vorrangig zu O_2 und O_3 rekombinieren. Daher ist das einfache Reaktionsschema um einen vierten Bruttoprozess (4) erweitert worden. Mit zunehmender Ladungs- und Leistungseinkopplung wird auch die Dissoziation dieser Produkte und damit auch die Rückreaktion an Bedeutung gewinnen. Die Ratenkoeffizienten nehmen für die Elementarprozesse, die an (4) beteiligt sind mit der Temperatur signifikant ab, d.h. von k_4 und die Bildung von O_2 und O_3 wird auch geringer. Zusammenfassend kann also festgestellt werden, dass die verwendete Elektrodenkonfiguration bei entsprechend begrenzter Leistungsdichte eine nahezu verlustfreie CO-Bildung ermöglicht und die erhaltenen 25 g_{CO}/kWh nach derzeitigem Erkenntnisstand das Maximum der Effizienz darstellen.

Der Brutto-Ratenkoeffizient k_1 scheint in unseren Daten auch konfigurationsabhängig. Sind beide Metallelektroden bedeckt, ist die CO-Bildung stärker. Bereits Belov et al. (Belov, Paulussen, & Bogaerts, 2016) wiesen auf den Effekt einer asymmetrischen Elektrodengeometrie hin und erhielten den gleichen Effekt bei viel höheren *SIE* (siehe Abb. 4 b) in einer koaxialen DBD. Die Autoren führten diese Ergebnisse auf die unterschiedlichen Betriebsbedingungen und Stromverläufe der Reaktorvarianten zurück und berichteten über die Ablagerung von kohlenstoffhaltigen Schichten auf den Barrieren, die die Stromverläufe und damit die chemische Leistung beeinflussen. Eine Ablagerung von Kohlenstoff wurde in unseren Experimenten nicht beobachtet, lediglich ein leichtes Korrodieren der Metallelektroden nach mehr als ca. 10 Betriebsstunden. Ein Einfluss der Einzelentladungseigenschaften oder ein zusätzlicher Wandprozess kann aufgrund der Skalierung mit Ξ ausgeschlossen werden, womit die Aufklärung dieses Unterschiedes zukünftigen Untersuchungen vorbehalten bleibt.

Der Einfluss der Druckerhöhung wurde in einem koaxialen DBD Reaktor untersucht. Um die Plasmazündung und vollständige Ausbildung im Entladungsvolumen auch bei höherem Drücken und noch moderaten Hochspannungsamplituden bis 20 kV sicherstellen zu können, wurde die Entladung in Argon/CO₂ Gasgemischen untersucht, da Argon eine geringere Zündspannung aufweist (Hosseini Rad, Brüser, Schiorlin, & et al., 2023). In der Abb. 6 sind einige Ergebnisse darstellt.

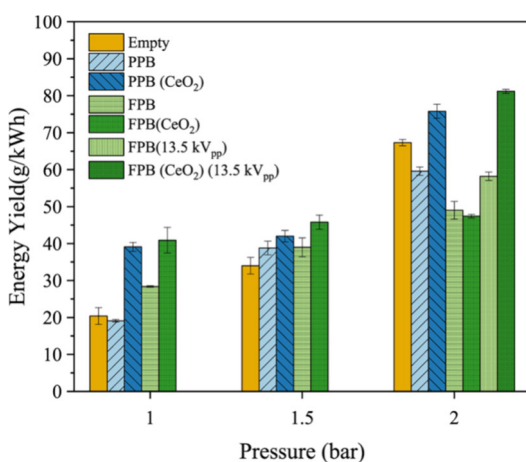


Abbildung 6: Energy Yield der CO-Erzeugung in einem koaxialen DBD-Reaktor unter Variation des Druckes. Vergleichen sind ein leerer Reaktor mit einem vollständig (FPB, full packed bed) oder zur Hälfte (PPB, partially packed bed) mit Glaskugeln gefüllten Reaktorraum, der zusätzlich mit Ceriumoxid als Katalysator belegt war (Hosseini Rad, Brüser, Schiorlin, & et al., 2023).

Es zeigt sich, dass im betrachteten Gemisch (Ar:CO₂= 4:1) die Verdopplung des Druckes zu einer 3,5-fachen Erhöhung des EY führt. Die Hinzunahme von Schüttgut mit Katalysator erhöht den Ertrag ebenfalls, wirkt sich bei höheren Drücken aber nicht mehr so signifikant aus wie bei Atmosphärendruck.

Der Effekt der Druckerhöhung ist möglicherweise auf einen CO-Bildungskanal über die dissoziative Rekombination von CO₂⁺-Ionen mit Elektronen zurückzuführen, wobei im Gemisch mit Argon zusätzlich CO₂⁺-Ionen über

Ladungsaustauschstöße mit Ar^+ -Ionen erzeugt werden. In reinem CO_2 zeigte sich keine Erhöhung des energetischen Ertrags mit dem Druck.

Aufbau und Inbetriebnahme einer kombinierten Laboranlage

Über die Projektlaufzeit wurde eine flexible Laboranlage erfolgreich aufgebaut, in der die plasmainduzierte Synthesegaserzeugung mit katalytischen Carbonylierungsreaktionen gekoppelt wurde. Die systematische Optimierung der Prozessparameter, des Reaktordesigns und der Elektrodenmaterialien führte zu signifikanten Steigerungen der CO-Ausbeute und Energieeffizienz. Es konnte der Nachweis erbracht werden, dass das *in-situ* erzeugte Synthesegas erfolgreich für anspruchsvolle katalytische Reaktionen wie die Hydroformylierung und Alkoxy-carbonylierung eingesetzt werden kann. Darüber hinaus zeigten erste Versuche das Potenzial für Direktsynthesen im Plasmareaktor, bei denen wertvolle chemische Produkte ohne zusätzliche Katalysatoren erzeugt wurden. Das Projekt liefert damit eine wichtige Grundlage für die Entwicklung dezentraler, elektrifizierter Prozesse zur stofflichen Nutzung von CO_2 .

Zu Beginn des Projekts wurde eine kombinierte Laboranlage (Abb.7) konzipiert und aufgebaut, die als Kernstück einen planaren DBD-Reaktor zur Umwandlung von CO_2 und Wasserstoff (H_2) in Synthesegas (CO/H_2) enthielt. Die Anlage umfasste eine präzise Gasversorgung und -mischung (Bronkhorst-Flowmeter), eine regelbare Hochspannungsversorgung zur Plasmaerzeugung sowie eine nachgeschaltete Reaktionseinheit für die chemische Umsetzung des erzeugten Gases. Für die Prozessüberwachung wurde ein Online-FTIR-Spektrometer (Bruker Alpha 1) mit Gaszelle integriert, das eine zeitaufgelöste Analyse der Gaskonzentrationen (CO_2 , CO , CH_4 , etc.) ermöglichte.

Im Laufe des Projekts wurde die Anlage kontinuierlich weiterentwickelt. Ein entscheidender Schritt war die Umstellung des initialen Plasmareaktors auf optimierte Designs (Stapelreaktor, GROW-1, GROW-2), die vom Projektpartner INP Greifswald bereitgestellt wurden. Diese neuen Reaktoren ermöglichten eine verbesserte Energieeinkopplung und höhere CO-Ausbeuten. Eine weitere wesentliche Verbesserung war die Integration einer Gaszirkulationspumpe. Dadurch konnte die Reaktion in einem geschlossenen Kreislauf betrieben werden, was die Verweilzeit der Gase im Plasma erhöhte und zu einer signifikant höheren Anreicherung von CO im System führte, wobei Konzentrationen von über 12% (120.000 ppm) erreicht wurden.

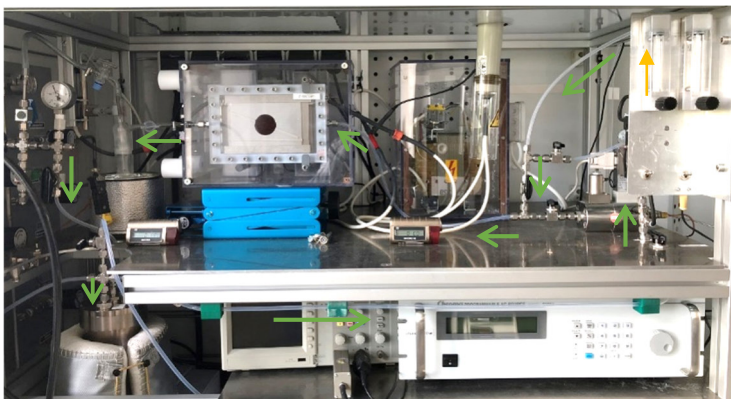


Abbildung 7: Aufbau der Plasmaanlage mit Zirkulationspumpe bei LIKAT.

Optimierung der Synthesegaserzeugung

Ein zentraler Arbeitsschwerpunkt war die systematische Optimierung der plasmakatalytischen CO_2 -Reduktion. Die Auswirkungen verschiedener Betriebsparameter auf die CO-Ausbeute, CO_2 -Umwandlung und

Energieeffizienz wurden detailliert untersucht.

- **Elektrische Parameter:** Es wurde gezeigt, dass sowohl eine Erhöhung der angelegten Spannung als auch der Frequenz zu einer Steigerung der CO-Produktion führt. Beispielsweise konnte durch Anheben der Spannung von 90 V auf 110 V (Primärseite des Hochspannungstransformators) die CO-Konzentration im Gasstrom von 1,1% auf 3,9% gesteigert werden.

- **Gaszusammensetzung:** Der Einfluss der Eduktgaskonzentration wurde untersucht. Höhere CO₂-Anteile im Feedgas führten unter sonst gleichen Bedingungen zu höheren CO-Konzentrationen im Produktstrom.
- **Reaktordesign und Elektrodenmaterial:** Verschiedene vom INP entwickelte Reaktoren (GROW-1 mit Gitterelektroden, GROW-2 mit Plattenelektroden) wurden getestet, wobei der GROW-2-Reaktor einen besonders hohen Leistungsverbrauch zeigte. Ein entscheidender Faktor für die Effizienz und Stabilität des Prozesses war das Elektrodenmaterial. In einer vergleichenden Studie wurden Elektroden aus Edelstahl (SS), Kupfer (Cu) und Nickel (Ni) unter identischen Bedingungen getestet. Die Edelstahlelektroden zeigten die beste Gesamtpformance: Sie ermöglichten die höchste Plasmaleistung bei der niedrigsten Zündspannung und erzielten mit 37% die höchste CO₂-Umwandlungsrate sowie eine Energieausbeute von 70,6 g/kWh. Die Kupfer-Elektroden produzierten die geringsten Mengen an unerwünschten Nebenprodukten (Methan), während die Nickel-Elektroden eine Tendenz zur Bildung von flüchtigem Nickeltetracarbonyl ([Ni(CO)₄]) zeigten, was die Stabilität beeinträchtigte.

Die Kombination aus optimiertem Reaktordesign (GROW-2), dem Betrieb im geschlossenen Gaskreislauf und der Verwendung von Edelstahlelektroden stellte die leistungsfähigste Konfiguration dar, die für die nachfolgenden chemischen Versuche genutzt wurde.

Kombinierter Betrieb - Kopplung mit chemischen Folgereaktionen

Ein wesentliches Ziel des Projekts war der Nachweis, dass das plasmagenerierte Synthesegas direkt für die chemische Synthese genutzt werden kann. Dies wurde erfolgreich anhand von zwei etablierten, palladium- und rhodiumkatalysierten Carbonylierungsreaktionen bei Raumtemperatur demonstriert.

1. **Palladiumkatalysierte Methoxycarbonylierung:** Der aus der Plasmareaktion stammende Gasstrom wurde direkt in eine Lösung von 1-Octen, Methanol und einem Palladium-Katalysator eingeleitet. Dabei wurde das 1-Octen erfolgreich zum entsprechenden Methylester umgesetzt. Es wurde eine Produktausbeute von 67% (gemessen mit GC) erzielt, was die prinzipielle Eignung des *in-situ* erzeugten CO für diese Transformation belegt.
2. **Rhodiumkatalysierte Hydroformylierung:** In einem analogen Versuchsaufbau wurde der CO/H₂-Strom für die Rhodiumkatalysierte Hydroformylierung von 1-Octen zu den entsprechenden Aldehyden genutzt. Auch hier war die Reaktion erfolgreich und lieferte eine Produktausbeute von 66% (gemessen mit NMR) mit hoher Selektivität zum linearen Aldehyd.

Mit diesen Ergebnissen konnte der Projektmeilenstein M4 (erfolgreicher Kombinationsbetrieb mit Ausbeuten von ≥50%) bereits frühzeitig im 12. Projektmonat erreicht werden. Dies beweist eindrücklich, dass die plasmainduzierte CO₂-Konvertierung eine praktikable Methode zur dezentralen Bereitstellung von reaktivem Synthesegas für die chemische Industrie sein kann.

Direktsynthesen im Plasmareaktor

Aufbauend auf den positiven Ergebnissen wurden orientierende Versuche durchgeführt, um die Grenzen des Systems auszuloten und das Potenzial für neuartige, katalysatorfreie Synthesen direkt im Plasmareaktor zu untersuchen.

- **Direktcarbonylierung von Ethylen:** Ein Gasgemisch aus CO₂, H₂ und Ethylen wurde im Plasmareaktor umgesetzt. Die Analyse der in einer Kühlfalle gesammelten Produkte zeigte die Bildung von Aldehyden wie Propanal sowie von ungesättigten C5-Aldehyden. Dieser Befund ist bemerkenswert, da die Reaktion ohne Zugabe eines metallischen Katalysators

abließ, was auf einen radikalischen Mechanismus hindeutet, der durch das Plasma initiiert wird.

- **Dimerisierung von Isobuten:** Ein industriell relevanter Prozess ist die Dimerisierung von Isobuten zu Diisobuten, einem wichtigen Kraftstoffadditiv. Es wurde getestet, ob diese Reaktion im Plasmareaktor realisiert werden kann. Ein Gasgemisch aus Isobuten und H_2 wurde durch das Plasma geleitet. Die NMR- und GC-MS-Analyse des aufgefangenen Produktgemisches bestätigte erfolgreich die Bildung von Diisobuten.

Diese vorläufigen Ergebnisse eröffnen vielversprechende Perspektiven für die Entwicklung von Ein-Schritt-Prozessen, bei denen die Aktivierung von CO_2 und die C-C-Kopplungsreaktion simultan im Plasma stattfinden, was Prozessketten signifikant vereinfachen könnte.

Die bei LIKAT erzielten Schlüsselergebnisse sind nachfolgend aufgelistet:

No.	Gas	F (Hz)	f (L/h)	SEI (J/L)	EY (g/kWh)
014	$CO_2/H_2 = 1$	250	12	7080	73.2
015	$CO_2/H_2 = 1$	400	12	11400	46.9
016	$CO/H_2 = \frac{1}{2}$	250	12	5910	-
017	$CO_2/CH_4 = 1/3,5$	250	12	8250	64.3
018	$CO_2/CH_4 = 1/3,5$	400	12	15990	33.2
019	$CO_2/H_2 = \frac{1}{4}$	400	12	7380	58.7
019	$CO_2/H_2 = \frac{1}{4}$	400	4	27360	15.0
020	$CO_2/H_2 = \frac{1}{4}$	250	8	7290	44.5
032	$CO_2/H_2 = \frac{1}{4}$	400	4	28693	14.9
033	$CO_2/CH_4 = 1/3,5$	400	4	47852	16.9
SS	$CO_2/H_2 = \frac{1}{4}$	250	8	4001	70.6
Cu	$CO_2/H_2 = \frac{1}{4}$	250	8	3839	58.5
038	CO_2	250	4	30158	19.3
039	CO_2	400	4	295566	2.6

Tabelle 1: Schlüsselergebnisse aus Versuchen bei LIKAT.

II.3.3 In-situ FTIR Spektroskopie (AP3)

Für die Durchführung der *in situ* FTIR Spektroskopie von Oberflächenadsorbaten in der Plasmakatalyse mit Feststoffkatalysatoren mittels DRIFTS (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy) bestand die Herausforderung zunächst in der Konstruktion und Erstellung einer Entladungsanordnung, die einerseits die Erzeugung des Plasmas auf oder in unmittelbarer Nähe des Katalysators ermöglicht, aber auch in der Handhabung den Wechsel von unterschiedlichen Katalysatormaterialien ermöglicht. Dazu wurde durch das Sichtfenster einer etablierten Harrick-Reaktionskammer (HVC-DRM-5) eine miniaturisierte DBD integriert. Die erweiterte Reaktionskammer konnte erfolgreich in ein Bruker Invenio S FTIR-Spektrometer implementiert werden. Die Entladungsanordnung besteht aus einer Kupferelektrode, die in einem vorne halbrund abgeschlossenen Keramikröhrchen steckt und analog zu anderen DBD-Reaktoren mit sinusförmiger Wechselspannung beaufschlagt wird. Die Elektrodenrohr-Anordnung ist mittels eines zylindrischen Halters aus PEEK im Sichtfenster montiert (Abb. 8a,b). Das Plasma zündet an der halbrunden Spitze der Elektrode zur Tiegelwand mit der Probe

und/oder auf der Probe, je nach gewählter Position (Abb. 8b). Die Abb. 8c zeigt ein vereinfachtes Schema der *in situ* Plasma-DRIFTS-MS Apparatur.

Die Plasmen können aus Gasgemischen aus Argon, CO₂, Wasserstoff und Wahlgas betrieben werden und werden durch elektrische Messungen überwacht, die auch an diesem kleinen Aufbau die Bestimmung der Entladungsleistung ermöglichen. Der Gasauslass der Zelle ist mit einem Massenspektrometer (Hiden Analytical, ExQ) verbunden, welches eine quantitative Online-Produktgasanalyse ermöglicht und auf diese Weise *operando* FTIR-spektroskopische Untersuchungen von plasmaunterstützten heterogen katalysierten Reaktionen ermöglicht. Der Einfluss der angelegten Entladungsspannung unter Variation der Gaszusammensetzung, des Gasflusses, der Katalysatorvorbehandlung und des Abstands zwischen Elektrode und Katalysatorbett wurde unter Verwendung von CeO₂ als Katalysator untersucht.

Der experimentelle Aufbau dieser Plasma-DRIFTS-MS Apparatur und ihr Einsatz für Untersuchungen zur Plasma-katalytischen CO₂-Spaltung wurde im Rahmen des Projekts publiziert (Peña Fuentes, Franke, Brandenburg, Kubis et al., 2025).

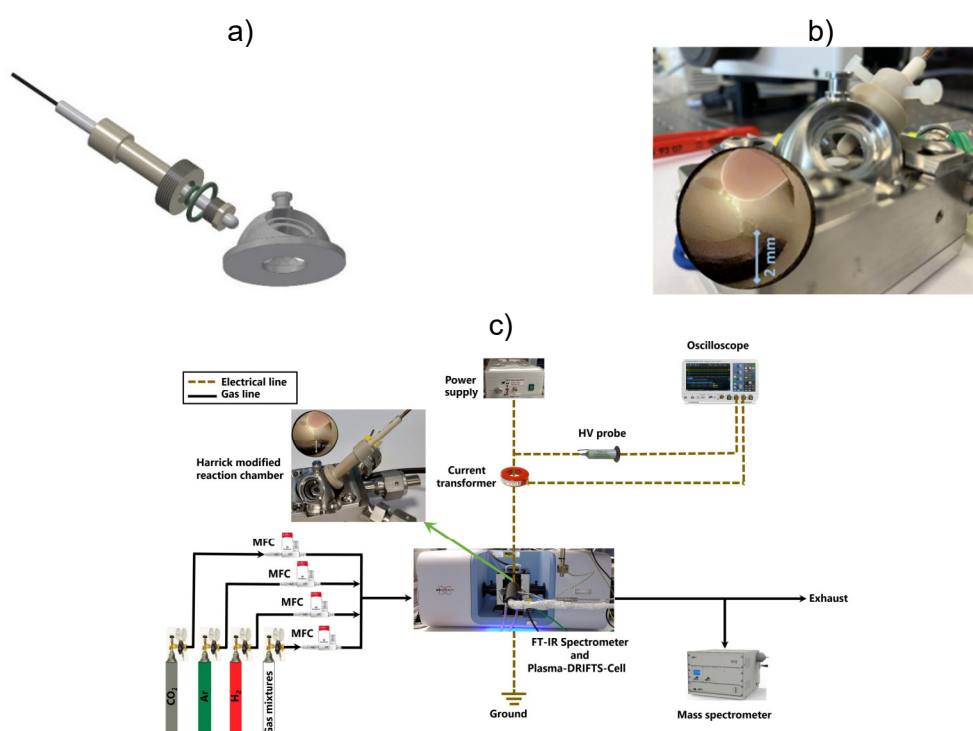


Abbildung 8: Konstruktion der miniaturisierten DBD Elektrode (a), Foto der insertierten DBD Elektrode in Harrick-DRIFTS-Zelle (b) und Schema der *in situ* Plasma-DRIFTS-MS Apparatur (c).

Im Rahmen der Plasma-induzierten CO₂-Spaltung zu CO und O₂ wurde gefunden, dass die Art der Vorbehandlung (oxidativ, reduktiv, inert) von kommerziellem CeO₂ (CeO₂-c) keinen signifikanten Einfluss auf den CO₂-Umsatz sowie auf die Zusammensetzung der Oberflächenadsorbate hat. Als Hauptkomponenten unter CO₂-Atmosphäre wurden tridentat gebundene Carbonat-Spezies (1013, 1289, 1584 cm⁻¹), Hydrogencarbonat-Spezies (1035, 1218, 1409, 1603 cm⁻¹) sowie hochsymmetrische tridentat oder polydentat gebundene Carbonat-Spezies (1344, 1368, 1465, 1500, 1535 cm⁻¹) identifiziert. Während der Plasmabehandlung (5.2, 7.2, 9.2 kV) konnte eine Abnahme der Bandenintensitäten, die der tridentat gebundenen Carbonat-Spezies zugeordnet wurden, bei hohen Spannungen beobachtet werden. Dies spricht für eine schnellere Umsetzung oder Desorption dieser Spezies. Die CO₂-Konzentration im Feedgas (10, 20, 50 und 70 % CO₂ in Ar) hat einen signifikanten Einfluss auf den Umsatz, welcher mit steigendem Anteil an CO₂ abnimmt. Die Plasmazündung bei erhöhten CO₂

Konzentrationen benötigt höhere Spannungen. Die Art der Oberflächenspezies bleibt allerdings unverändert. Auch die Gasflussrate (15, 25, 50 und 100 mL/min mit 10 % CO₂ in Ar) und damit die Verweilzeit hat einen starken Einfluss auf den Umsatz, welcher mit steigendem Gasfluss abnimmt (Abb. 9). Bei niedrigeren Gasflüssen (15, 25 ml/min) zeigt sich bei 7.2 und 9.2 kV neben der Intensitätsabnahme der Banden der tridentat gebundenen Carbonat-Spezies, dass sich Banden von hochsymmetrische tridentat oder polydentat gebundenen Carbonat-Spezies (1555 cm⁻¹) ausbilden und an Intensität zunehmen. Der Abstand zwischen Elektrode und Katalysatorbett beeinflusst die Wechselwirkung zwischen Plasma und Adsorbatspezies. Bei geringerem Abstand nimmt die Bandenintensität von Adsorbaten stärker ab. Die Morphologie des Katalysators beeinflusst den Umsatz sowie die Art der Oberflächenspezies. Im Vergleich zu kommerziellem CeO₂ wird durch Einsatz eines Materials mit einem Anteil an Nanorod-Struktur erhöhte Umsätze gefunden.

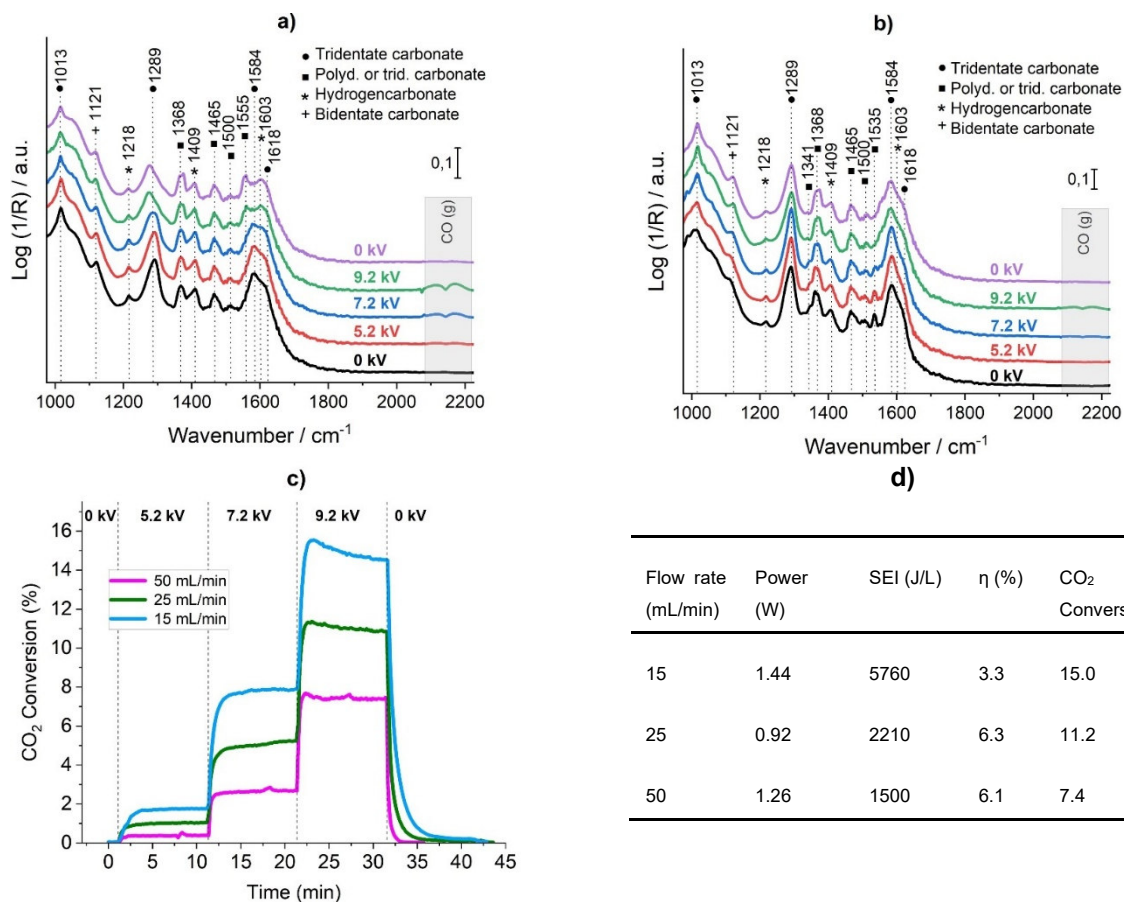


Abbildung 9: DRIFT-Spektren der Adsorbatspezies bei 15 ml/min (a) und 50 ml/min (b) unter Variation der Zündspannung. c) Zeit-Profile des CO₂-Umsatzes in Abhängigkeit des Gasflusses. d) Werte zur Plasma-Leistung, spezifischer Energieeintrag (SEI) und Energieeffizienz (η).

Neben den Plasma-DRIFT-Untersuchungen zur CO₂-Spaltung sind umfangreiche Versuchsreihen im Kontext der reverse Wassergas-Shift Reaktion (CO₂:H₂ = 1:1) durchgeführt worden. Hieraus ist eine Masterarbeit hervorgegangen.

II.3.4 Validierung und Demonstratorversuche (AP4)

Für die Validierung der Ergebnisse und Demonstration des Verfahrens wurde im AP4 ein Demonstrator errichtet. In einem zweistufigen Prozess wurden zunächst skalierbare Plasmareaktoren aufgebaut und getestet. Dazu wurde analog zu den Laborreaktoren mit planaren Stapelreaktoren gearbeitet. Für den industrienahen Demonstrationsbetrieb wurde ein Scale-up durchgeführt. Durch größere Elektrodenflächen (225 – 400 cm²) und „Numbering-up“ der Zellenanzahl wurden die Reaktoren auf bis zu 26 Zellen pro Modul vergrößert.

Besonderer Fokus beim Scale-up lag neben der Steigerung der einkoppelbaren Plasmaleistung auf der Verfahrenssicherheit. Langzeitversuche und Betrachtungen aus anderen Anwendungsfällen zeigten die Gefahr von Kurzschlüssen und Durchbrennen der Barrieren. Durch inhomogene Feldstärken innerhalb des Moduls zentriert sich die Entladung bei nicht ausreichend exakten Geometrien auf lokale Bereiche der Barrieren, was schlussendlich zu einem Durchbrennen der Barrieren und Kurzschluss des Moduls führen kann. Aufgrund der hohen angestrebten Leistung für die CO-Bildung lag daher besonderes Augenmerk auf eine möglichst homogene Plasmaentladung im Modul.

Dafür sind möglichst exakte Strukturen und gleichmäßige Abstände zwischen den Elektroden sowie den Barrieren notwendig, wofür möglichst geringe Fertigungstoleranzen einzuhalten sind. Nach verschiedenen Versuchen mit Abstandhaltern und unterschiedlichen Anordnungen, wurde die additive Fertigung als zentrales Fertigungsverfahren gewählt. Mit Hilfe moderner 3D-Drucker lassen sich Strukturen mit Toleranzen $<0,1$ mm erreichen. Durch die gedruckten Tragstrukturen lassen sich die Elektroden präzise platzieren und auf Position halten. Ein vollständig gedrucktes Modulgehäuse inklusive Halterungen für Barrieren und Elektroden ist in Abbildung 10 dargestellt.

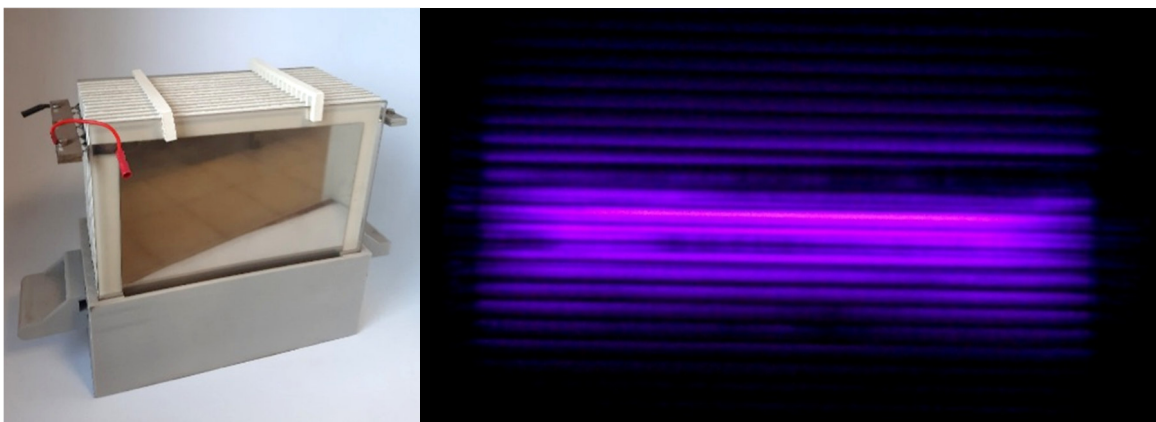


Abbildung 10: aufbautes Plasmamodul (links) und im Betrieb des Moduls (rechts)

Durch die additive Fertigung konnten bei akzeptablem Zeitaufwand verschiedene Reaktorprototypen realisiert werden. Dabei wurden unterschiedliche Entladungsgeometrien und Materialien für Barrieren und die Tragstrukturen untersucht. In gemeinsamen Versuchen mit dem INP wurden die verschiedenen Reaktoren getestet. Dafür wurde ein erster Plasmateststand aufgebaut. Nach erfolgreicher Erprobung der Reaktoren und Analyse der Betriebsparameter wurde ein vollautomatisierter computergesteuerter Demonstrator errichtet (siehe Abbildung 11).

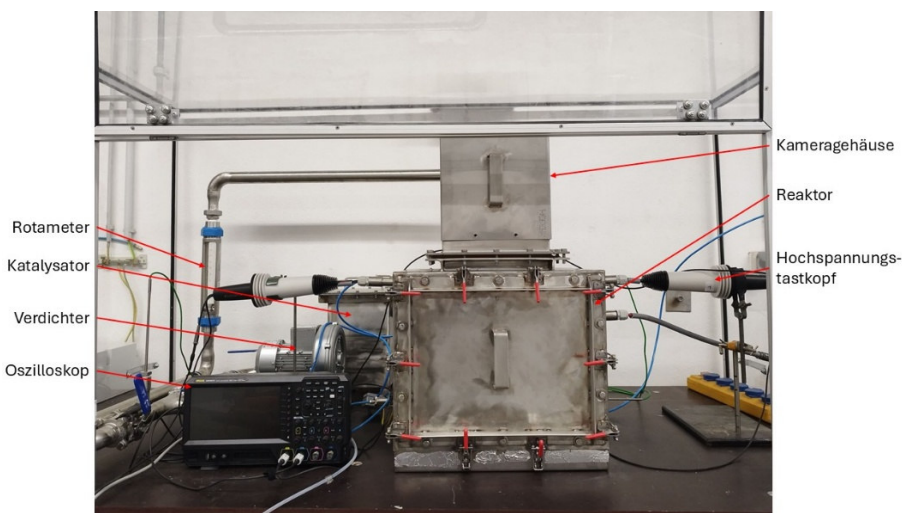


Abbildung 11: Demonstrator

Innerhalb des Reaktors kann ein Umlaufvolumenstrom von bis zu 45 m³/h realisiert werden. Der Feedstrom des Demonstrators liegt bei bis zu 16 l/min CO₂. Um die Konzentration des im Prozess entstehenden Ozons zu limitieren, ist zusätzlich ein Katalysator im Kreislaufbetrieb installiert. Dieser ist so ausgeführt, dass er perspektivisch durch andere Katalysatoren zum Aufbau von Kohlenwasserstoffverbindungen außerhalb des Plasmabereichs ersetzt werden kann. Zur Beobachtung der Plasmaentladung ist zudem eine Kamera im oberen Bereich des Reaktors vorhanden, mit dem sich permanent die Entladung innerhalb des Reaktors beobachten lässt. Die zur Analyse der Plasmaentladung notwendige Hochspannungs-messtechnik ist direkt in den Demonstrator integriert und lässt so eine permanente Erfassung und Auswertung der Plasmakennwerte zu. Durch den Reaktor und die angeschlossene Hochspannungsversorgung können Versuche mit bis zu 30 kV_{PP} und mit Frequenzen bis zu 400 Hz durchgeführt werden.

Der Reaktorbetrieb der Demonstratoren konnte analog zum Vorgehen unter II.3.1 durchgeführt werden. Mit einer mittleren Entladungsspannung von ca. 5 kV sind die Werte für den neuen Reaktor vergleichbar zum Laboraufbau im INP. Es können bis zu 600 W Plasmaleistung in diesen eingekoppelt werden. Das Verhältnis von Leistung zur Elektrodenfläche von ca. 0,1 W/cm² sind ebenfalls ähnlich zum Aufbau im INP. Die Abb. 12, links zeigt die gemessene CO-Konzentration als Funktion der Betriebszeit.

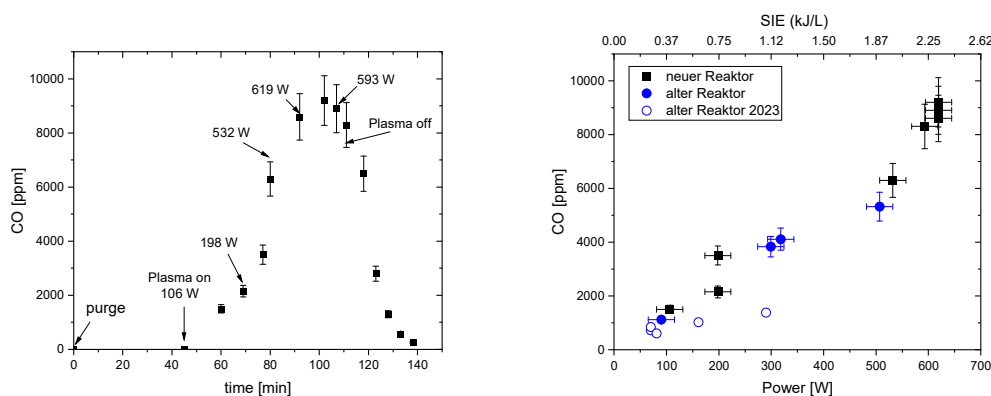


Abbildung 12: Ergebnisse der Demonstratorversuche; links Verlauf der Messungen am neuen Reaktor; rechts Darstellung der CO-Konzentration als Funktion der Leistung bzw. spezifischen Energie

Nach etwa 45 min Spülen des Reaktors wird das Plasma eingeschaltet und zunächst bei ca. 106 W betrieben. Nach etwa 25 min stellt sich im μ GC ein stabiler Messwert der Konzentration ein und die Leistung wird erhöht auf 198 W. Nach einer weiteren Messung wird die Plasmaleistung sukzessive erhöht auf bis zu 619 W. Dann wird das Plasma abgeschaltet und die CO-Konzentration schleicht innerhalb von ca. 30 min aus. Die Abb. 12, rechts fasst die Werte zusammen indem die maximale gemessene Konzentration pro Leistungsstufe als Funktion von dieser für beide Reaktoren aufgetragen wird. Es zeigt sich auch hier eine nahezu lineare Zunahme des CO₂-Umsatzes mit der Leistung. Diese Daten sind auch in das Diagramm der Abb. 5 aufgenommen worden und zeigen einen ähnlichen Trend und Lage wie die Laborergebnisse mit der gleichen Grundkonfiguration.

Die 9.000 ppm bei ca. 600 W Plasmaleistung und 16 L_n/min Gasdurchsatz (und damit (SIE= 2,3 kJ/L_n) entsprechen etwa 18 g_{CO}/kWh mit dem neuen Reaktor. Beim alten Reaktor ist es mit ca. 16 g_{CO}/kWh ein ähnlicher Wert. Die energetischen Erträge sind offensichtlich etwas geringer, weil noch 25 vol.% Luft im CO₂ als Verunreinigung vorhanden sind. Entsprechend geringer ist die Reaktionsrate für die Elektronenstoßdissoziation $k_1 n_{CO_2} n_e$.

Insgesamt kann man somit feststellen, dass die Laborergebnisse auf die Demonstratoren übertragbar und skalierbar sind. Der neue Reaktor hat zudem eine sehr gute Energieeffizienz: 87 % der Gesamtleistung („Plug-Power“) werden als Plasmaleistung eingetragen, so dass ca.

15,7 g_{CO}/kWh_{ges} erzeugt werden. In reinem CO₂ würde das bei 25 g_{CO}/kWh etwa 21,8 g_{CO}/kWh_{ges} entsprechen.

In den vergangenen Jahren sind einige Start-ups entstanden, die sich der Umwandlung von CO₂ widmen. Darunter nutzen einige auch die DBD als Plasmaquelle. Am weitesten in der Industrialisierung fortgeschritten scheint die belgische Firma D-CRBN, die auf eine patentierte Atmosphärendruck-Glimmentladung setzt und angibt im CAPEX 50 % niedriger zu sein als die Reverse Water Gas Shift RWGS), was in erster Linie auf eine einfache Reaktorgeometrie und den Verzicht auf Metalle der seltenen Erden zurückgeführt wird. Auch bei den Betriebskosten wird ein um 30 % niedrigerer Energiebedarf als für die RWGS angegeben. Bis zu 2.000 t CO₂ pro Quadratmeter Platzbedarf einer Anlage können jährlich umgewandelt werden. Das Verfahren arbeitet lt. Internetpräsentation mit Stickstoff verdünnten CO₂ Gasströmungen. Dieses Beispiel zeigt, dass die Plasmatechnologie ein großes Potenzial für die Gasumwandlung im Kontext von P-t-X Lösungen bietet. Auch in diesem Projekt sind einfach aufgebaute und konzipierte Reaktoren erarbeitet worden, die mit breit verfügbaren Materialien umgesetzt werden können. Ein Vergleich ist nicht möglich, da die publizierten Daten zu diesem Plasmatyp die CO₂-Conversion aber keinen CO-yield oder eine CO-Selektivität angeben (O'Modhrain, Trenchev, Gorbaney, & Bogaerts, 2024) (Ramakers, Trenchev, Heijkers, & et al., 2017).

II.3.5 Technoökonomische Betrachtung

Um die industrielle Relevanz der Plasmatechnologie zu beurteilen, wurde eine technoökonomische Analyse durchgeführt. Dazu wurde eine theoretische, hochskalierte Plasmaanlage mit einer konventionellen Synthesegasanlage, die in ihrer Form von der Evonik betrieben und in Marl ansässig ist, verglichen. Die konventionelle Synthesegasanlage basiert dabei auf einer Ölvergasung, bei der primär schweres Heizöl als Rohstoff verwendet wird, um unter Zugabe von Sauerstoff und Dampf Synthesegas herzustellen. Die theoretische Plasmaanlage soll am Standort Marl stehen und der konventionellen Anlage entsprechend im lokalen Gas und Dampfnetz eingebunden werden. Aus den Laborergebnissen der Demonstratoren aus AP4 ergibt sich eine Energieeffizienz für eine Plasmaanlage von ca. 22 g_{CO}/kWh. Diese Effizienz soll hier dazu dienen die Technologien miteinander zu vergleichen. Um die Vergleichbarkeit zu gewährleisten, wurden sämtliche Größen spezifisch auf die produzierte Menge an CO sowohl aus der Plasmaanlage als auch auf den Anteil an CO im erzeugten Synthesegas der konventionellen Anlage bestimmt.

Zunächst wurde eine ökologische Betrachtung der beiden Technologien durchgeführt. Für die Berechnung des CO₂-Fußabdrucks wurden die spezifischen CO₂ Mengen sämtlich eingesetzter Rohstoffe bilanziert. Dazu gehört das eingesetzte Heizöl, aber auch der Fußabdruck der Anlage selbst, des eingesetzten Sauerstoffs und Stroms. Positiv in die Bilanz geht der eingesetzte Dampf ein, welcher an anderer Stelle wieder verwendet werden kann.

Ein erstes Szenario entspricht der aktuellen Situation im Chemiapark Marl, in der davon ausgegangen werden kann, dass die CO₂ Emissionen dem aktuellen Strommix entsprechen. Zusätzlich wurden noch 3 weitere Szenarien analysiert, bei denen angenommen wird, dass die CO₂ Emissionen denen von Strom aus Photovoltaik, onshore Windenergie und offshore Windenergie entspricht. (Quelle: Umweltbundesamt, https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/11850/publikationen/03_2025_cc_e_missionsbilanz_erneuerbarer_energien_2023.pdf). Die spezifischen Emissionen für Strom aus Photovoltaik entsprechen 56,5 g_{CO2}/kWh, von onshore Windenergie 17,6 g_{CO2}/kWh und von offshore Windenergie 9,6 g_{CO2}/kWh. An dieser Stelle wird davon ausgegangen, dass die CO₂ Emissionen der Plasmaanlage primär durch den eingesetzten Strom eingebracht werden. Zusätzlich wird berücksichtigt, dass bei der Plasmareaktion CO₂ als Rohstoff zum Einsatz kommt und somit positiv in die CO₂ Bilanz eingeht.

Es zeigt sich, dass bei Einsatz von Strom aus einem typischen Strommix die CO₂ Emissionen signifikant über denen der konventionellen Herstellung liegen. Dies liegt zum einen an den hohen CO₂ Emissionen von durch Verbrennung von Kohle hergestelltem elektrischen Strom, aber auch an der im Vergleich zur konventionellen Anlage geringeren Effizienz der Plasmaanlage. Nimmt jedoch der Anteil von erneuerbaren Energien im Strommix zu, so sinken die CO₂ Emissionen der Plasmaanlage deutlich. Jedoch würde die reine Nutzung von Photovoltaik als Stromquelle noch nicht reichen, um zur konventionellen Anlage vergleichbare CO₂ Emissionen zu erhalten. Sobald ausschließlich eine Kombination aus Wind- und Photovoltaikenergie genutzt werden kann, führt dies zu deutlich verbesserten CO₂ Emissionen der Plasmaanlage. Unter reiner Nutzung von Windenergie dreht sich der Wert und führt zu einem Nettoverbrauch an CO₂ durch die Plasmatechnologie. Die Ergebnisse zeigen, dass die Rahmenbedingungen des Stromangebots entscheidend für den ökologischen Einfluss der Plasmaanlage sind.

Um auch die Wirtschaftlichkeit der Plasmaanlage zu analysieren, wurden die Produktionskosten für CO auf Basis der beiden Technologien miteinander verglichen. Dabei gilt die Annahme, dass sobald die Kosten für die Produktion einen Break-even Point erreichen, die Plasmaanlage genau den Investitionskosten der konventionellen Synthesegasanlage entsprechen darf. Zudem kann angenommen werden, dass die Bauweise der Plasmamodule zu deutlich geringeren Investitionskosten führen wird. Für den Vergleich der Wirtschaftlichkeit wurden verschiedene Wirtschaftlichkeitsszenarien betrachtet.

Für ein Szenario mit aktuellen Randbedingungen zeigt sich, dass die Plasmaanlage deutlich hinter der Wirtschaftlichkeit der konventionellen Anlage zurückliegt. Die Produktionskosten sind auf Grund der geringen Effizienz der Plasmaanlage um ein Vielfaches höher. Eine Verdopplung der Effizienz im aktuellen Szenario zeigt auch eine Halbierung der Produktionskosten und demonstriert den Einfluss der Anlageneffizienz auf die Wirtschaftlichkeit einer solchen Anlage. Aus den Ergebnissen weiterer Szenarien (z.B. Strompreise, CO₂-Bepreisung) wird deutlich, dass keine Einzelentwicklung ausreicht, um die Wirtschaftlichkeit der Plasmaanlage auf das Niveau der konventionellen Anlage zu heben. Insbesondere hätte die CO₂ Bepreisung auch bei deutlicher Steigerung nur einen geringen Effekt auf die Wirtschaftlichkeit.

Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigen, dass die Effizienz ein Schlüsselaspekt der Plasmatechnologie ist, um ökonomisch und ökologisch ins Spiel zu kommen. Zudem müssen weitere extrinsische Entwicklungen wie verringerte Stromkosten und höhere CO₂ Zertifikatpreise hinzukommen, damit eine großskalige Plasmaanlage kompetitiv produzieren kann. Auch hinsichtlich der CO₂ Emissionen muss eine Diversifizierung des Strommixes geschehen, oder eine solche Anlage direkt an erneuerbare Energien angeschlossen werden um das ökologische Potential welches in der Plasmatechnologie liegt, vollständig ausnutzen zu können. Die im Rahmen dieses Projektes erarbeiteten Erkenntnisse deuten klar darauf hin, dass insbesondere im Hinblick auf die erwartbaren Entwicklungen, die sich in natürlicher Weise aus den Rahmenbedingungen der zukünftigen industriellen Transformation ergeben, eine der klassischen Technologie überlegene Produktionsweise zu erwarten ist. Vor diesem Hintergrund ist der nächste forschungsstrategische Schritt eine Fortsetzung der Arbeiten, insbesondere mit Fokus auf ein höheres TRL-Niveau. Diese Ergebnisse waren keinesfalls zu Beginn des Projektes zu erwarten und müssen als sehr positives Ergebnis bewertet werden.

II.4 Ablauf des Vorhabens. Verwendung der Mittel. Kooperationen

Ablauf des Vorhabens

Das Projekt war in 4 Arbeitspakete (AP) gegliedert. Die Arbeiten konnten direkt mit Projektstart bei allen Partnern aufgenommen werden.

Die AP wurden im Wesentlichen wie geplant umgesetzt, mit geringen Anpassungen. Die Arbeiten mit dem Überdruckreaktor am INP wurden vorgezogen, da sich hier ein höherer Zeitbedarf andeutete. Der Aufbau der Plasmaquelle für die *in situ* FTIR Diagnostik konnte aufgrund der viel komplizierteren und umfangreicheren Konstruktionsarbeiten erst im dritten Jahr fertiggestellt werden. Im AP3 (In-situ FTIR-Spektroskopie) wurde eine Apparatur auf Basis der DRIFT-Spektroskopie mit Online-MS Kopplung aufgebaut und die Untersuchungen zu Plasma-Katalysatorwechselwirkungen mit dieser Versuchsanordnung durchgeführt.

Arbeitspakete	Jahr 1				Jahr 2				Jahr 3				Jahr 4			
	Q1	Q2	Q3	Q4	Q1	Q2	Q3	Q4	Q1	Q2	Q3	Q4	Q1	Q2	Q3	Q4
AP1: Plasmareaktor-Aufbau																
AP 1.1 Reaktorkonstruktion und -aufbau		1														
AP 1.2 Plasmareaktor-Diagnostik-Plattform																
AP 1.3 Reaktorgeometrie							2									
AP 1.4 Katalysatorintegration																
AP 1.5 Überdruckreaktor																
AP 2: Kombierter Betrieb von plasma-induzierter Synthesegas-erzeugung und katalytischer Carbonylierungen sowie Direktsynthesen																
AP 2.1 Aufbau und Inbetriebnahme einer kombinierten Laboranlage aus ...			3													
AP 2.2 Verfahrensoptimierung der Synthesegaserzeugung																
AP 2.3 Kombierter Betrieb aus plasma-induzierter Synthesegas-Formierung und ...						4										
AP 2.4 Direktsynthesen von Carbonylierungsprodukten im Plasmareaktor										5						
AP 3: In-situ FTIR-Spektroskopie																
AP 3.1 Aufbau von Plasmaquellen für die in-situ FTIR Diagnostik und ...																
AP 3.2 Aufbau eines Versuchsstandes für die in-situ FTIR-Diagnostik																
AP 3.3 Aufbau von Plasmaquellen für die in-situ ATR-Spektroskopie																
AP 3.4 In situ-ATR-Spektroskopie Untersuchungen an Katalysatoroberflächen unter ...												6				
AP 3.5 Explorative Forschungsarbeiten zur Transmissions-FTIR-Spektroskopie																
AP 4: Validierung und Demonstration																
AP 4.1 Konstruktion und Erstellung eines Demonstrators										7						
AP 4.2 Validierung der chemischen Ergebnisse mit Demonstrator																
AP 4.3 Konstruktion der Demonstrationsanlage																
AP 4.4 Erstellung der Demonstrationsanlage																
AP 4.5 Betrieb der Demonstrationsanlage														8		

Insgesamt konnten aber alle AP abgeschlossen und die geplanten Meilensteine erreicht werden. Der Meilenstein 1 „Konstruktion und Aufbau der Laborreaktoren liegen vor“ wurde wie geplant nach 6 Monaten erreicht. Eine vorerst optimierte Elektrodengeometrie für den Plasma-Katalyse-Reaktor (Meilenstein 2) lag ebenfalls planmäßig nach 18 Monaten vor. Der Aufbau einer kombinierten Versuchsanlage aus Plasmareaktor und chemischer Reaktionseinheit wurde plangemäß nach 9 Monaten abgeschlossen (Meilenstein 3). Der Meilenstein 4 „Nachweis über erfolgreichen Kombinationsbetrieb aus plasma-induzierter Synthesegaserzeugung und Carbonylierung (Hydroformylierung, Alkoxy-carbonylierung) mit CO-Gehalten ≥ 15000 ppm und Ausbeuten an Carbonylierungsprodukten ≥ 50 % ist erbracht“ wurde bereits nach 12 Monaten erreicht.

Der kritische Meilenstein 5 „Identifikation einer optimierten Verfahrensanwendung und Bestimmung von Reaktorkonzept und chemischer Betriebsweise für die Demonstrationsanlage sind abgeschlossen“ wurde planmäßig nach 30 Monaten erreicht. Spektroskopische in-situ Messungen an mind. einem aktiven Katalysatorsystem unter Plasmabehandlung (Meilenstein 6) lagen beim Partner LIKAT nach 39 Monaten vor und gemeinsam mit dem Partner Rafflenbeul wurden die Experimente am Demonstrator (Meilenstein 8) nach 43 Monaten abgeschlossen.

Kooperationen

Während der Projektlaufzeit wurde sich auch intensiv mit anderen Forschungsgruppen ausgetauscht. Dies passierte vor allem über den Besuch von internationalen Tagungen. Eine weitere Zusammenarbeit gab es mit der Arbeitsgruppe von Dr. Hya-Ha Kim vom National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST) in Tsukuba, Japan.

Verwendung der Mittel

Die Fördermittel wurden i.W. für die Finanzierung des wissenschaftlichen und technischen Personals, das die Projektarbeiten durchgeführt und i.W. die beschriebenen Ergebnisse erzielt

hat aufgewendet. Weitere Ausgaben waren nötig für Komponenten und Geräte für die Gasanalytik und elektrische Messungen, Hochspannungsversorgungen und den Aufbau von Reaktoren und Demonstratoren sowie für Reisekosten und Verbrauchsmaterialien.

Alle Fördermittel wurden verwendungsgemäß eingesetzt.

II.5 Verwertung

II.5.1 Wissenschaftliche Verwertung

Während der Projektlaufzeit erfolgten folgende Veröffentlichungen:

- R. BRANDENBURG, M. SCHIORLIN, M. SCHMIDT, H. HÖFT, A.V. PIPA, V. BRÜSER
“Plane Parallel Barrier Discharges for Carbon dioxide Splitting: Influence of Discharge Arrangement on Carbon Monoxide Formation” *Plasma* 6, 1 (2023) 162-180;
doi: 10.3390/plasma6010013
- R. HOSSEINI RAD, V. BRÜSER, M. SCHIORLIN, J. SCHÄFER, R. BRANDENBURG
“Enhancement of CO₂ splitting in a coaxial dielectric barrier discharge by pressure increase, packed bed and catalyst addition” *Chemical Engineering Journal* 456 (2023) 141072; doi.org/10.1016/j.cej.2022.141072
- D. Peña Fuentes, C-J. Mussweiler, M. Schiorlin, H. Höft, A. I. M. Rabee, T. Huyen Vuong, R. Franke, R. Brandenburg, C. Kubis. Plasma DRIFTS Cell Design and Experimental Set-up for Operando-DRIFTS Investigations on Plasma Induced Heterogeneous Catalyzed Reactions. *Chem. Methods* (2025), DOI: 10.1002/cmtd.202500057 (in press)

Weitere Veröffentlichungen sind in Vorbereitung.

Ergebnisse aus dem Projekt wurden auf insgesamt 10 nationalen und internationalen Tagungen im Themenfeld Plasmaforschung und Katalysatorforschung (darunter 8 eingeladene Vorträge) vorgestellt:

- BioComBat Symposium, Juni 2022 in Rostock
- Plasma Surface Engineering Conference PSE, September 2022 in Erfurt (eingeladener Vortrag)
- 785. WE-Heraeus Seminar on Non-Thermal Plasmas for Sustainable Chemistry, März 2023 in Bad Honnef (eingeladener Vortrag).
- 25th International Symposium on Plasma Chemistry, Mai 2023 in Kyoto/Japan (Poster).
- Plasma Thin Film International Union Meeting PLATHINIUM, September 2023 in Antibes/Frankreich (eingeladener Vortrag).
- 18th International Symposium on High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry (HAKONE XVIII), September 2024 in Abano Terme, Padova/Italy (Vortrag und Poster).
- 13th International Symposium on Plasma Nanoscience iPlasmaNano XIII, September 2024 in Hamburg (2 eingeladene Vorträge).
- 18th International Conference on Plasma-Nano Technology & Science ISPlasma2025, März 2025 in Nagoya/Japan (eingeladener Vortrag).
- Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft DPG, April 2025 in Göttingen (eingeladener Vortrag).
- International Workshop “Plasma, Catalysis and Thin Films for Conversion Processes” der EFDS, April 2025 in Marl (eingeladener Vortrag).

Ergebnisse und Erkenntnisse zum Betrieb und zur elektrischen Charakterisierung der DBD sind auch Inhalt der Vorlesung „Atmosphärendruckplasmen“ an der Universität Rostock. Darüber hinaus ist eine Masterarbeit mit dem Titel „In-situ DRIFT Spektroskopische Untersuchungen zur Plasma-assistierten CO₂ Hydrogenierung“ (Abgabe: 11/2024, Univ. Rostock, Institut für Chemie, LIKAT) entstanden.

II.5.2 Wirtschaftliche Verwertung (und weitere Zusammenarbeit)

Die chemische Industrie steht vor der größten Transformation ihrer Geschichte. Während man die Energieversorgung nicht nur defossilieren sondern im besten Fall auch dekarbonisieren kann, ist für die Synthese von organischen Chemikalien weiter eine Kohlenstoffbasis unbedingt erforderlich.

Oxeno hat als Unternehmen der Spezialchemie den Anspruch, seinen weltweiten Kunden die besten Lösungen für Produkte mit einem ausgeprägtem Nachhaltigkeitsprofil zu bieten. Neben der Wirtschaftlichkeit ist daher die Nachhaltigkeit chemischer Prozesse ein wichtiges Kriterium für die Implementation neuer Verfahren in der großindustriellen Produktion. Die notwendige Defossilierung der Rohstoffbasis der petrochemischen Industrie stellt eine extreme Herausforderung dar. Das betrifft sowohl chemisch-technische Aspekte als auch die zukünftige Wettbewerbsfähigkeit der gesamten Industrie. Aus diesem Grund müssen neuartige, zirkuläre Prozessketten entwickelt werden, wie sie mit dem Projekt PlasCO₂ adressiert wurden. Die Nutzung der Plasmatechnologie bietet exzellente Chancen, durch die Verwendung von CO₂ als Rohstoffbasis einen großen Schritt zu einer nachhaltigen Produktion zu gehen.

Es ist geplant, das Projekt gemeinsam mit den Forschungspartnern industriell weiterzuentwickeln und in den kommenden Jahren auf ein höheres TRL-Niveau (angestrebt ist TRL 5) zu heben. Dies soll mit einem Demonstrator mit einer Förderkapazität von 10 m³/h bis Ende des Jahrzehnts gezeigt werden. Im Erfolgsfall ist geplant, anschließend eine Piloteinheit zur Integration in die bestehende industrielle Produktionsanlage zu entwickeln. Typischerweise kann die Kapazität einer solchen Einheit 100t p.a. Hydroformylierungsprodukt betragen.

Die Rafflenbeul Anlagenbau GmbH plant und entwickelt seit 30 Jahren innovative Lösungen im Bereich Abluftreinigung und Energieeffizienz industrieller Prozesse. Als deutsches Familienunternehmen mit Standort in der Nähe von Frankfurt am Main realisiert Rafflenbeul Anlagenbau weltweit schlüsselfertige Anlagen. Die mehr als 700 Kunden kommen aus den Branchen Druck, Beschichtung, Gummiverarbeitung, Lebensmittelindustrie, der chemischen Industrie oder dem produzierenden Gewerbe.

Durch die im Zuge des Projektes gewonnenen Erkenntnisse in Bezug auf die Fertigung von Entladungsmodulen sowie Relevanz der Auswahl der Barrieren und Elektrodenwerkstoffe konnten Fertigungsqualität und Betriebssicherheit von Plasmamodulen allgemein, d.h. nicht nur auf den im Projekt angestrebten Einsatzbereich, deutlich gegenüber dem Status vor Projektbeginn erhöht werden. Die Ergebnisse sind daher auch auf bisherige Anwendungen der Niedertemperatur-Plasmatechnik übertragbar und nicht auf den Einsatz mit dem Ziel der CO-Erzeugung, wie im Projekt gegeben, begrenzt. Dies betrifft z.B. den Einsatz der NTP-Technik im Bereich der Abluft- und Gasreinigung. Aus den Projektergebnissen sind Übertragungen von Ergebnissen auch auf diesen Bereich möglich.

Die errichteten Versuchsaufbauten (Demonstrator) können zum einen für Nachfolgeprojekte mit weiterführendem Inhalt (z.B. CO-Erzeugung im Dauerbetrieb, Erzeugung von CO-Aufbau- bzw. Folgeprodukten, Einsatz von Synthesegasen als Betriebsgas, Leistungserhöhung und weiteres Scale-up) genutzt werden. Da diese Aufbauten nicht auf die Verwendung von CO₂ als Arbeitsgas begrenzt sind, können verschiedenste Gasreaktionen im Kreislauf- oder Durchlaufbetrieb untersucht werden. Wir sehen daher sowohl eine Ergebnisverwertung für Nachfolgeprojekte bis hin zu technischen Anwendungen der untersuchten CO-Synthese, ebenso aber auch die

Möglichkeit einer Weiterführung von Grundlagenuntersuchungen der NTP-Technik hinsichtlich anderer angestrebter Reaktionen, wie z.B. in der Gas- und Abluftreinigung.

II.5.3 Fortschritt bei anderen Stellen

Die Umwandlung von CO₂ mittels nicht-thermischer Plasmen ist weiterhin ein weltweit aktives Forschungsfeld, was auch durch zahlreiche neue Reviewartikel dokumentiert ist, die auch die letzten Entwicklungen beinhalten (Sun, Qu, Gao, & al., 2024) (Yang & Murphy, 2025) (Li, Liu, Du, & al., 2025) (Bogaerts, Nature Chem. Eng., 2025) (Nozaki, Chen, D.-Y., & C., 2023). Neben der Erzeugung von CO wird zunehmend auch die Methanisierung sowie die Synthese höherwertiger Kohlenwasserstoffe wie z.B. Methanol durch Plasmakatalyse untersucht. Zudem wenden sich die F&E-Arbeiten einer Kombination von Plasma mit Membranen oder Sorptionsmaterialien zu, um Produkte nach dem Plasmaprozess zu trennen. Tatsächlich erzeugt die hohe Reaktivität von Plasma und Chemikalien gleichzeitig mehrere verschiedene Verbindungen, beispielsweise bei der Umwandlung von Methan.

Dem Projekt entgegenstehende Patentanmeldungen Dritter sind nicht bekannt. Auch in der wissenschaftlichen Literatur ist kein Stand der Technik zu einer Kopplung von Plasma-Reaktoren zur CO-Erzeugung mit einer Verbrauchsreaktion bekannt.

Literaturverzeichnis

- Aerts, R., Somers, W., & Bogaerts, A. (2015). *ChemSusChem*, S. 702-716.
- Belov, I., Paulussen, S., & Bogaerts, A. (2016). *Plasma Sources Sci. Technol.*, S. 015023.
- Bill, A., Wokaun, A., Eliasson, B., Killer, E., & Kogelschatz, U. (1997). *Energ. Convers. Manag.*, pp. S415-S422.
- Bogaerts, A. (2025). *Nature Chem. Eng.*, 2, S. 336-340.
- Bogaerts, A., & Centi, G. (2020). *Front. Energy Res.*, S. 111.
- Brandenburg, R., & Sarani, A. (2017). *Eur. Phys. J. Special Topics*, S. 2911-2922.
- Brandenburg, R., Kovacevic, V., Schmidt, M., & et al. (2014). *Contrib. Plasma Phys.*, S. 202-214.
- Brandenburg, R., Schiorlin, M., Schmidt, M., & et al. (2023). *Plasma*, S. 162-180.
- Brehmer, F., Welzel, S., van de Sanden, M., & et al. (2014). *J. Appl. Phys.*, S. 123303.
- Hosseini Rad, R., Brüser, V., Schiorlin, M., & et al. (2023). *Chem. Eng. J.*, S. 141072.
- Kiefer, C., Antunes, R., Hecimovic, A., & et al. (2024). *Chem. Eng. J.*, S. 148326.
- Kogelschatz, U. (2003). *Plasma Chem. Plasma Proc.*, S. 1-46.
- Li, R., Liu, J., Du, J., & al., e. (2025). *Industrial & Eng. Chem. Res.*, 64(13), S. 6931-6955.
- Mohanan, A., Snoeckx, R., & Cha, M. (2024). *SusChemSus*, S. e202401526.
- Nozaki, T., Chen, X., D.-Y., K., & C., Z. (2023). *Plas. Chem. Plas. Proc.*, 43, S. 1385-1410.
- O'Modhrain, C., Trenchev, G., Gorbanev, Y., & Bogaerts, A. (2024). *ACS Engineering*, S. 333-344.
- Peeters, F., & van de Sanden, M. (2015). *Plasma Sources Sci. Technol.*, S. 015016.
- Pipa, A., & Brandenburg, R. (2019). *Atoms*, S. 14.
- Ponduri, S., Becker, M., Welzel, S., & et al. (2016). *J. Appl. Phys.*, S. 093301.
- Rafflenbeul, L., & Rafflenbeul, R. (2022). *Chem. Ing. Tech.*, S. 471-478.
- Ramakers, M., Trenchev, G., Heijkers, S., & et al. (2017). *SusChemSus*, S. 2642-2652.
- Schiorlin, M., Klink, R., & Brandenburg, R. (2016). *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, S. 24704.
- Sun, J., Qu, Z., Gao, Y., & al., e. (2024). *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 57, S. 503002.
- Umweltbundesamt. (2023). *Umweltbundesamt*,
https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/11850/publikationen/03_2025_c_c_emissionsbilanz_erneuerbarer_energien_2023.pdf.
- Yang, Y., & Murphy, T. (2025). *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 51, S. 100994.