

Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg
Fakultät Life Science

Literaturrecherche zur Technologie und zum Einsatz von grünem Ammoniak

Bachelorarbeit
Bachelor of Science
Verfahrenstechnik

vorgelegt von

Philip-Christopher Chakhnovitch



Hamburg
am 14. Januar 2022

Erstgutachter: Prof. Dr. Marc Hölling	HAW Hamburg
Zweitgutachter: Prof. Dr. Falk Beyer	HAW Hamburg

Inhaltsverzeichnis

Eidesstattliche Erklärung	I
Abkürzungsverzeichnis	II
Abbildungsverzeichnis	IV
Tabellenverzeichnis	VI
1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen	2
2.1 Eigenschaften von Ammoniak	2
2.2 Herkömmliche Ammoniaksynthese (Steam-Reforming).....	4
2.3 Verfahrensweise des Haber-Bosch-Verfahrens	6
2.4 Problematik des konventionellen Haber-Bosch-Verfahrens	7
2.5 Herstellungsverfahren von Wasserstoff	8
2.6 Grüner Ammoniak und dessen Produktion	8
2.6.1 Elektrolyseverfahren	9
2.6.2 Vorteile von grünem Ammoniak	14
3 Emissionsfreies Power-to-Ammonia-Verfahren	16
3.1 Zukünftiges Ammoniaksyntheseverfahren.....	16
3.2 Transport und Lagerung von grünem Ammoniak	17
4 Einsatzgebiete von grünem Ammoniak.....	19
4.1 Grüner Ammoniak als Wasserstoffträger	19
4.2 Ammoniak in Brennstoffzellen.....	22
4.2.1 Ammoniak basierte Brennstoffzellen in der maritimen Schifffahrt	23
4.2.2 Projekt ShipFC	24
4.3 Die Dekarbonisierung des Dieselmotors in Automobilen	26
4.3.1 Änderungen am Motorsystem.....	28
4.3.2 Ammoniak-Diesel-Zweistoffbetrieb	30
4.3.3 Grünes Ammoniak in Traktoren.....	31
4.3.4 Projekt CSIRO	32
4.4 Grüner Ammoniak als Kerosinersatz	33
4.5 Ammoniak als Energiespeicher	35
4.6 Ammoniak in Gasturbinen	37
4.7 Grüner Ammoniak zur CO ₂ Abscheidung in der Stahlindustrie/Eisenerzreduktion ..	39
5 Projekte zur Herstellung von grünem Ammoniak.....	43

5.1	Asian Renewable Energy Hub (AREH)	44
5.2	Projekt Neom	46
5.3	Projekt Yara	48
5.4	Projekt HyEx	49
5.5	CF Industries.....	50
5.6	Iberdrola and Fertiberia.....	51
5.7	Projekte in Deutschland	53
6	Wirtschaftlichkeit	55
6.1	Investitions- und Betriebskosten (CAPEX und OPEX).....	56
6.2	Herstellungskosten von grünem Ammoniak im Vergleich mit konventionell hergestelltem.....	57
7	Zusammenfassung und Ausblick.....	62
	Anhang.....	65
	Literatur- und Quellenverzeichnis.....	69

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit eigenständig und ohne fremde Hilfe angefertigt habe. Textpassagen, die wörtlich oder dem Sinn nach auf Publikationen oder Vorträgen anderer Autoren beruhen, sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und auch noch nicht veröffentlicht.

Hamburg, 14.01.2022

Philip-Christopher Chakhnovitch

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
AAFC	Alkalische Ammoniak-Brennstoffzellen
AEC	Ammoniak-Elektrolyt-Zelle
AEL	Alkalische Elektrolyse
AMFCs	Alkalische Brennstoffzellen auf Membranbasis
ATR	Autotherme Reformierung
BF	Hochofen
BFG	Hochofengas
BOF	Sauerstoffblasverfahren
CAPEX	Investitionskosten
CO	Kohlenstoffmonoxid
DRI	Reduziertes Eisen
EAF	Direktreduktion
EW	Eisenerzelektrolyse
FeO	Wüstit
ICE	„Internal combustion engine“, Verbrennungsmotor
MCH	Methylcyclohexan
PEM	Protonenaustauschmembranen
ppm	parts per million
Psi	Pound-force per square inch (Maßeinheit in den USA)
SCR	Selektive katalytische Reaktion
SMR	Steam Reforming
SOE	Hochtemperatur-Festoxid-Elektrolyse
SOEC	Festoxid-Elektrolyseure
SOFC	Festoxid-Brennstoffzelle
SOFC-H	Protonenleitende Festoxid-Brennstoffzellen auf Elektrolytbasis
SOFC-O	Sauerstoffanionenleitende Elektrolyte
TEG	Thermoelektrischer Generator
TGR	Top-Gas-Recycling
ZBT	Zentrum für Brennstoffzellen Technik GmbH

Abkürzungsverzeichnis

N ₂	Stickstoff
H ₂	Wasserstoff
NH ₃	Ammoniak
O ₂	Sauerstoff
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
NO _x	Stickoxid
CH ₄	Methan
Fe ₃ O ₄	Magnetit

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Fließdiagramm für die Ammoniakherstellung mittels Steam-Reforming und Haber-Bosch-Verfahren [8, p. 1057]	5
Abbildung 2: Beispielhafte Herstellungsschritte von grünem Ammoniak [13].....	9
Abbildung 3: Schema eines AEL-Elektrolysezelle [17]	10
Abbildung 4: Schema einer PEM-Elektrolysezelle [17]	11
Abbildung 5: Schema einer SOEC-Elektrolysezelle [17]	11
Abbildung 6: SOEC-Prinzip in Verbindung mit der Ammoniaksynthese ohne eine Luftzerlegungsanlage [18, p. 6]	12
Abbildung 7: Emissionen der Wasserstoffproduktion [16, p. 11]	15
Abbildung 8: Blockdiagramm des Power-to-Ammonia-Prozesses mit zwei Optionen für den Ammoniaksynthesekreislauf [21, p. 2]	16
Abbildung 9: Versuchsaufbau für einen Ammoniak-Cracker [28, p. 11]	21
Abbildung 10: Optionen für eine kohlenstofffreie Schifffahrt [5, p. 3]	23
Abbildung 11: Offshore-Schiff Viking Energy [30]	25
Abbildung 12: Schema des Funktionsprinzips einer Brennstoffzelle in der Schifffahrt [31] ...	25
Abbildung 13: Illustration eines Verbrennungsmotors mit Ammoniak-Kraftstoff-Gemisch: (A) Ammoniakzufuhr mit Luft in Gasform und (B) Ammoniakzufuhr getrennt mit Kraftstoff [32, p. 4831]	27
Abbildung 14: Schema des von Ezzat und Dincer vorgeschlagenen integrierten System aus einem Verbrennungsmotor (ICE), thermoelektrischem Generator (TEG) und einer Ammoniak-Elektrolyt-Zelle (AEC) [20, p. 8]	29
Abbildung 15: Ammoniak-Traktor der University of Minnesota [36].....	32
Abbildung 16: CSIRO-Technologie zur Gewinnung von reinem Wasserstoff aus Ammoniak [37].....	33
Abbildung 17: Raketenflugzeug X-15 [39].....	34
Abbildung 18: Funktionsprinzip der Verwendung von Ammoniak als Kerosinersatz [40]	35
Abbildung 19: Kosten pro Speicherzeit der drei Energiespeichermedien [24, p. 103]	37
Abbildung 20: Gasturbine der Serie H-25 [42]	39
Abbildung 21: Verfahrensschema der CO ₂ -Abscheidung mit wässriger Ammoniaklösung von BFG [43, p. 602]	41
Abbildung 22: Projektareal des AREH-Projekts [47]	45
Abbildung 23: Projektzeitplan des AREH-Projekts [36]	46
Abbildung 24: Das 500-Milliarden-Dollar-Megacity-Projekt Neom in Saudi-Arabien an der Küste des Roten Meeres [54].....	47
Abbildung 25: Funktions- und Lebensprinzip von "The Line" [54]	48
Abbildung 26: Zeit- und Projektplan des Projektes Yara [56]	49
Abbildung 27: Der Ammoniak-Produktionskomplex in Donaldsonville [61]	51
Abbildung 28: Verfahrensprinzip der Wasserstoffgewinnung und Ammoniakherzeugung von Iberdrola [63]	52
Abbildung 29: Region Nord-Ost des Bündnis CAMPFIRE [65].....	54
Abbildung 30: Kostenaufschlüsselung für die grüne Ammoniakproduktion [14, p. 2825]	56
Abbildung 31: LCOA Kostenaufschlüsselung für 2040 [70, p. 8]	57

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 32: Geschätzte Produktionskosten von grünem Ammoniak [71, p. 22]	59
Abbildung 33: Kosten von konventionell hergestelltem Ammoniak [71, p. 18]	61

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Brennstoffeigenschaften von flüssigem Ammoniak im Vergleich mit gasförmigem und flüssigem Wasserstoff [5, p. 4]	3
Tabelle 2: Vergleich der Elektrolyseure hinsichtlich verschiedener Parameter [17]	13
Tabelle 3: Vergleich der H ₂ -Speicheroptionen, einschließlich komprimiertem H ₂ , flüssigem H ₂ , MCH und flüssigem NH ₃ [7, p. 14458]	20
Tabelle 4: Vergleich verschiedener Energiespeichermethoden [20, p. 102]	36
Tabelle 5: Volumenanteile der einzelnen Gaskomponenten im BFG [44, p. 1489]	41
Tabelle 6: Liste der öffentlich angekündigten grünen Ammoniakprojekte (Stand: April 2021) [15].....	43
Tabelle 7: LCOA Sensibilitätsannahmen [70, p. 9]	60

1 Einleitung

Erneuerbare Energien spielen eine immer wichtigere Rolle bei der Bewältigung des Klimawandels, einer der größten Herausforderungen vor dem die heutige Gesellschaft steht. Dieser schreitet immer weiter voran und rückt damit grünen Ammoniak vermehrt in den Fokus des Interesses. Ammoniak zeichnet sich als hervorragender Energiespeicher, -träger und kohlenstofffreie Kraftstoffalternative aus. Während in konventionellen Ammoniakanlagen Wasserstoff überwiegend durch eine Dampfreformierung von Erdgas erzeugt wird, wird grüner Wasserstoff, welcher für die grüne Herstellung von Ammoniak benötigt wird, aus Luft, Wasser und erneuerbaren Energien synthetisiert. Während der Ammoniaksynthese herrschen Drücke von 10 bis 30 MPa und Temperaturen zwischen 400 und 500 °C [1, p. 3].

Grüner Ammoniak ist daher ein kohlenstofffreies Energiespeichermedium mit zahlreichen potenziellen Energieanwendungen, darunter als einsatzfähiger Ökostrom für den Energiesektor [2, p. 64]. Dabei wird Stickstoff (N_2) durch eine Luftzerlegungsanlage nachhaltig gewonnen. Jedoch erweist sich dieses Verfahren, zur Herstellung von Stickstoff, als träge und kostenintensiv, wodurch die Entwicklungen bei den Technologien für erneuerbare Energien in den letzten zehn Jahren ein neues Bewusstsein dafür geschaffen haben, dass der kritische Mangel an transportablen Energieformen zum Hauptengpass bei einer umfassenden und globalen Umstellung auf erneuerbare Energien geworden ist. Anhand dieser Tatsache hat sich Ammoniak als ein starker und zunehmend überzeugender Kandidat für den Kraftstoff der Zukunft auf der Basis erneuerbarer Energien herauskristallisiert [3, p. 1186]. Aufgrund der wichtigen Rolle von Ammoniak als Düngemittel in der Landwirtschaft und seiner vielversprechenden Aussichten als Energieträger haben viele Studien in letzter Zeit versucht, einen umweltverträglichen, energieeffizienten und wirtschaftlichen Produktionsprozess zu finden. Entgegen der herkömmlichen Herstellung, wird der kohlenstoffdioxidfreie Ammoniak ohne den kohlenstoffdioxidintensiven Steam-Reforming Prozess hergestellt. Bei diesem Prozess entsteht das sogenannte grüne Ammoniak [4, p. 1]. Grüner Ammoniak eignet sich mit geringen Anpassungen als Brennstoff in Benzin- und Dieselmotoren sowie in Gasturbinen, Flugzeugantrieben und in der Stahlherstellung [1, p. 3].

Im Rahmen dieser Bachelorarbeit wird eine breit angelegte Literaturrecherche zu geplanten Projekten und Konzepten mit grünem Ammoniak durchgeführt. Dabei wird auf den Herstellungsprozess von grünem Ammoniak eingegangen und erläutert, worin der Unterschied zu konventionell hergestellten Ammoniak besteht. Des Weiteren wird auf die verschiedenen nachhaltigen Wasserstoffproduktionsverfahren und Technologien sowie die größten Projekte zur Herstellung von grünem Ammoniak eingegangen und erläutert, inwieweit sich die Herstellung und der Verbrauch von grünem Ammoniak wirtschaftlich rentiert.

2 Theoretische Grundlagen

Im Folgenden werden die Grundlagen, die für das Verständnis dieser Bachelorarbeit benötigt werden, erläutert.

2.1 Eigenschaften von Ammoniak

Ammoniak ist ein farbloses Gas mit einem scharfen, durchdringenden Geruch. Der Siedepunkt von Ammoniak liegt bei 239,8 K, beziehungsweise $-33,4\text{ }^{\circ}\text{C}$, sein Gefrierpunkt bei 195,5 K, also circa $-77,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ und seine Dichte bei $0,73\text{ kg/m}^3$. Die Selbstzündungstemperatur von Ammoniak liegt bei circa $651\text{ }^{\circ}\text{C}$. Das ist die Temperatur, auf die Ammoniak erhitzt werden muss, damit es sich in Gegenwart von Sauerstoff selbst entzündet [2, p. 70]. Durch seine korrosive Eigenschaft reagiert es mit Messing-, Kupfer- und Zinklegierungen, weshalb es wichtig ist, kompatible Materialien für das Speichersystem, die Brennstoffleitungen und die Brennstoffzelle auszuwählen. Es besteht kein kryogenes Risiko, da in Ammoniak keine kryogene¹ Flüssigkeit vorliegt. Ammoniak weist ein geringes Explosions-/Brandrisiko auf [5, p. 6]. Ein wichtiges Charakteristikum ist die Tatsache, dass Ammoniak NO_x Abgase erzeugt. Es ist bekannt, dass NO_2 Herz-Kreislauf- und Atemwegserkrankungen verschlimmern kann, wobei die Zahl der vorzeitigen Todesfälle allein im Vereinigten Königreich auf 23500 pro Jahr geschätzt wird [2, p. 67].

Neben einer Oktanzahl von circa 130, hat Ammoniak eine hohe Verdampfungswärme von 1371 kJ/kg und kann damit als Flüssigkeit in wärmeisolierten Behältern transportiert werden. Aufgrund der Tatsache, dass Ammoniak einen sehr stechenden Geruch hat, ist es leicht, diesen am Geruch zu erkennen und da es leichter als Luft ist, verdünnt es sich bei einem Austritt schnell. Der Energiegehalt von flüssigem Ammoniak liegt bei 11333 MJ/m^3 . Als Vergleich kann hier Wasserstoff herangezogen werden, dessen Energiegehalt liegt im flüssigem Zustand bei 8539 MJ/m^3 und im gasförmigem bei 2101 MJ/m^3 [2, p. 70]. Es wird deutlich, dass gasförmiges Ammoniak und Wasserstoff eine ähnliche Dichte, Viskosität und Wärmekapazität unter Normalbedingungen aufweisen, dass den Einsatz in Mitverbrennungsanwendungen einfach macht. Somit hat Ammoniak das Potenzial mit anderen wasserstofftragenden Brennstoffen zu konkurrieren. Ammoniak führt bei einer Konzentration zwischen 2000 und 3000 ppm² innerhalb einer halben Stunde zum Tod und kann bei einer Konzentration von mehr als 5000 ppm in weniger als in einer halben Stunde zum Tod führen [5, p. 6]. Dennoch ist nicht schlimm, dass Ammoniak giftig ist, denn dieses wird regelmäßig in Kohlenstoffstahlpipelines, Eisenwaggons, Lastwagen und Schiffen transportiert. Es ist daher eine umfangreiche Infrastruktur für den Transport und die Lagerung vorhanden [6, p. 17296]. Des Weiteren gibt es schon lange Erfahrungen mit Ammoniak als Chemikalie bei der Düngemittelherstellung oder in Kälteanlagen. Dafür wird es derzeit in großen Mengen produziert, was zu gut etablierten Verfahren für

¹ Als kryogene Flüssigkeiten werden kalte Flüssigkeiten bezeichnet, die verwendet werden, um tiefe Temperaturen bereitzustellen.

² „ppm“ ist eine Konzentrationsangabe wässriger Lösungen von gelösten Stoffen. Es bedeutet, dass 1 μg einer Substanz in einem Gramm einer Lösung enthalten ist. Näherungsweise gilt: $1\text{ ppm} \approx 1\text{ mg/L}$.

den sicheren Umgang führt [7, p. 14459]. Da Ammoniak als Brenn- und Kraftstoff im flüssigem Zustand vorliegt, ändern sich einige Eigenschaften, wie beispielsweise die Dichte, dieses Stoffes. Tabelle 1 vergleicht die Brennstoffeigenschaften von flüssigem Ammoniak mit denen von Wasserstoff im flüssigem und gasförmigem Zustand.

Tabelle 1: Brennstoffeigenschaften von flüssigem Ammoniak im Vergleich mit gasförmigem und flüssigem Wasserstoff [5, p. 4]

Eigenschaften	Gasförmiges H ₂	Flüssiges H ₂	Flüssiges NH ₃
Selbstentzündungstemperatur (°C)	571	571	651
Brennpunkt (°C)	Keine Angabe	Keine Angabe	-33,4
Entflammbarkeitsgrenzen (Vol. %)	4 - 75	4 - 75	16 - 25
Flammgeschwindigkeit (m/s)	3,51	3,51	0,15
Unterer Heizwert (MJ/kg)	120,1	120,1	18,8
Oktanzahl	> 130	> 130	110
Dichte (kg/m ³)	17,5 - 20,54	70,85 - 71,1	602,8
Energiedichte (MJ/m ³)	2101	8539	11333
Lagertyp	Komprimiertes Gas	Kryogene Flüssigkeit	Komprimierte Flüssigkeit
Lagertemperatur (°C)	25	-253	25
Lagerdruck (bar)	300	1	10,3
Kosten für die Speicherung an Bord (€/kWh)	1,29 - 1,71		0,23 - 0,29
Treibstoffkosten (€/kWh)	153		120
Well to wheel Lebenszyklusemissionen (g _{CO2} /MJ)	Netzstrom: 139 Windenergie: 2,59 - 20,74 Solarenergie: 6,67 - 66,67		Netzstrom: 173 Windenergie: 3,24 - 25,93 Solarenergie: 8,33 - 83,33

Anhand der Tabelle 1 lässt sich ein Sicherheits-, Kosten-, Kommerzialisierungs- und Nachhaltigkeitsvergleich tätigen. Ein Sicherheitsvergleich lässt sich unter der Berücksichtigung des Explosions- und Brandrisikos, der Toxizität, der Korrosivität und der kryogenen Eigenschaft von Wasserstoff und Ammoniak durchführen. Wasserstoff hat, wie in Tabelle 1 zu erkennen ist, eine hohe Selbstzündungstemperatur von 571 °C, eine breite Entflammbarkeitsgrenze von 4 bis 75 % und eine hohe Flammgeschwindigkeit von 3,51 m/s. Zwar ist eine Selbstzündung von Wasserstoff schwierig, aber die weiten Entflammbarkeitsgrenzen in der Luft führen zu einem hohen Explosions- und Brandrisiko. Des Weiteren sorgt die hohe Flammgeschwindigkeit für eine schnelle Ausbreitung der Flammen. Es ist weder giftig noch wirkt es ätzend auf

Materialien. Falls Wasserstoff als kryogene Flüssigkeit gelagert wird, so besteht die Gefahr einer Kaltverbrennung. Im Vergleich zu Wasserstoff hat Ammoniak eine höhere Selbstzündungstemperatur von 651 °C. Ebenso hat Ammoniak engere Entflammbarkeitsgrenzen von 16 bis 25 % als Wasserstoff und eine geringere Flammgeschwindigkeit von 0,15 m/s. Dies sorgt für ein geringeres Risiko einer Explosions- und Brandgefahr und zu einer langsameren Ausbreitung der Flammen, was deren Löscharbeit erleichtert.

Unter dem Sicherheitsaspekt hat Wasserstoff in den Bereichen des Explosions- und Brandrisikos und des Kälterisikos zwei hohe Gefahrenpotenziale, die Ammoniak, unter diesem Aspekt, Vorteile verschaffen. Unter dem Kostenaspekt werden, in Tabelle 1, die Kraftstoff- und Lagerungskosten verglichen. Wasserstoff weist Brennstoffkosten von 153 €/kWh und Ammoniak von 120 €/kWh auf. Dieser Preis hängt vom Strompreis und der dafür benötigten Infrastruktur ab. Zur Herstellung von Ammoniak wird ebenfalls Wasserstoff erfordert und die Abtrennung von Stickstoff aus der Luft, was einen höheren Stromverbrauch zur Folge hat. Die Betriebskosten für die Speicherung (z.B. an Bord eines Schiffes) betragen für Wasserstoff 1,29 bis 1,71 €/kWh und für Ammoniak 0,23 bis 0,29 €/kWh. Da Wasserstoff in kryogenen Tanks gelagert werden muss, sind die Lagerungskosten höher als die für Ammoniak. Daher ist Ammoniak unter dem Kostenkriterium vorteilhafter als Wasserstoff. Eine höhere Energiedichte bedeutet einen geringeren Bedarf an Lagerflächen. Gasförmiger Wasserstoff hat eine Energiedichte von 2.101 MJ/m³ und flüssiger Wasserstoff von 8.539 MJ/m³. Da Ammoniak eine höhere Energiedichte als Wasserstoff hat, lässt sich daraus schließen, dass somit ein geringerer Speicherplatzbedarf und damit verbundene kommerzielle Beschränkungen nötig sind. Denn das kommerzielle Hindernis für die Verwendung von Wasserstoff oder Ammoniak ist die Ladekapazität. Um Ammoniak unter dem Umwelt- und Nachhaltigkeitsaspekt zu beurteilen, müssen die Well-to-Wheel-Emissionen³ verglichen werden. Wasserstoff hat Lebenszyklusemissionen von 139 g_{CO2}/MJ, wenn er mit Netzstrom, 2,59 bis 20,74 g_{CO2}/MJ, wenn er mit Windkraft und 6,67 bis 66,67 g_{CO2}/MJ, wenn er mit Solarstrom erzeugt wird. Die Lebenszyklusemissionen von Ammoniak betragen 173 g_{CO2}/MJ, 3,24 bis 25,93 g_{CO2}/MJ und 8,83 bis 83,33 g_{CO2}/MJ bei der gleichen Art der Stromgewinnung. Der Grund für die geringeren Lebenszyklusemissionen des Wasserstoff ist dessen höherer unterer Heizwert. Daher hat Wasserstoff, gegenüber Ammoniak, einen Vorteil bei den Umweltauswirkungen, auch wenn der Unterschied gering ist.

2.2 Herkömmliche Ammoniaksynthese (Steam-Reforming)

Ammoniak wird und wurde in der Vergangenheit als Düngemittel zur Verbesserung der Lebensmittelproduktion eingesetzt. Das Verfahren dazu heißt Haber-Bosch-Verfahren. Ungefähr 97 % des Stickstoffdüngers werden dabei aus Ammoniak gewonnen. Beim Haber-Bosch-Verfahren werden hochreiner Wasserstoff (99,99 %) und Stickstoff bei einer Temperatur zwischen 623,2 und 823,2 K und einem Druck zwischen 10 und 25 MPa unter Vorhandensein eines katalytischen Materials miteinander umgesetzt. Der Wasserstoff wird bei der herkömmlichen

³ Die Well-to-Wheel-Emissionen umfassen alle Emissionen von der Produktion bis zum Transport des Energieträgers.

Ammoniakherstellung hauptsächlich aus Kohlenwasserstoffen gewonnen, die aus der Dampfreformierung von Methan und der partiellen Oxidation von Kohle stammen [2, p. 73]. In der nachfolgenden Abbildung 1 ist das Fließdiagramm des Haber-Bosch-Verfahrens zur Produktion von Ammoniak dargestellt.

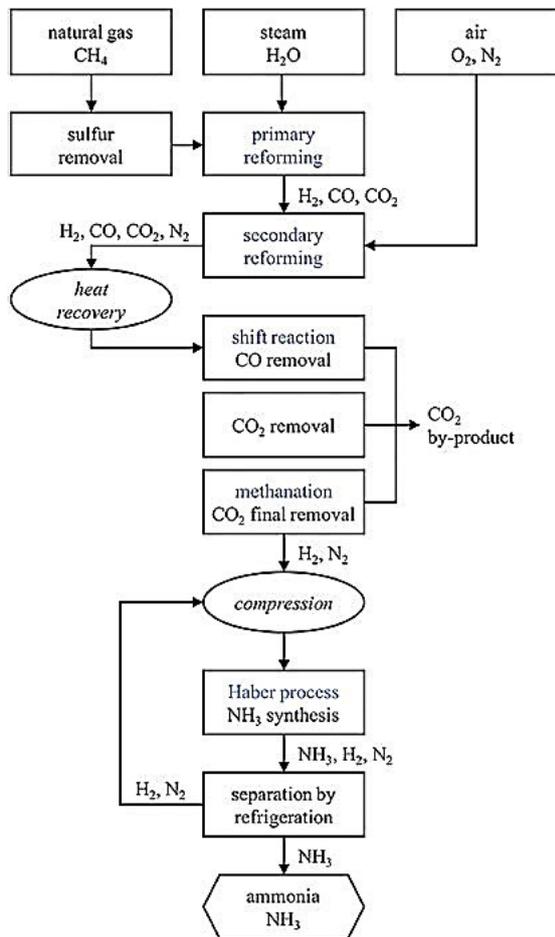


Abbildung 1: Fließdiagramm für die Ammoniakherstellung mittels Steam-Reforming und Haber-Bosch-Verfahren [8, p. 1057]

Wie in Abbildung 1 zu erkennen ist, wird zunächst das Erdgas (Methan) in gasförmigen Wasserstoff (H_2) umgewandelt. Der Prozess zur Herstellung des Wasserstoffs beginnt mit der Entfernung von Schwefel, da dieser die verwendeten Katalysatoren deaktiviert. Im Primärreformer reagiert das Methangas mit Wasserdampf, mit Hilfe eines Nickeloxid-Aluminiumoxid-Katalysators. Dadurch entstehen Kohlenstoffmonoxid (CO) und Wasserstoff. Im Sekundärreformer wird das Methangas nicht vollständig umgesetzt, weshalb das restliche Methangas, in einem zweiten Prozessschritt, mit Sauerstoff zu Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff reagieren (Sekundärreformer). Der Sekundärreformer wird dazu mit Luft versorgt, wobei der für die spätere Ammoniaksynthese erforderliche Stickstoff (N_2) automatisch in das Gasgemisch integriert wird. Im letzten Prozessschritt muss das Kohlenstoffmonoxid zu Kohlenstoffdioxid oxidieren (Wassergas-Shift-Reaktion). Mit Hilfe einer Gaswäsche lässt sich das Kohlenstoffdioxid leichter aus dem Gasgemisch entfernen [9]. Anschließend wird das Gasgemisch mit Hilfe eines Kompressors auf den benötigten Betriebsdruck komprimiert. Das erzeugte Wasserstoff-Stickstoff-Gemisch wird anschließend bei Hochdruck und etwa $450\text{ }^\circ\text{C}$ katalytisch zu Ammoniakgas

umgesetzt. Die Reaktionsprodukte werden im Ammoniakreaktor für eine maximale Ausbeute laufend entfernt. Der Ammoniak wird von 450 °C heruntergekühlt und kondensiert. Die nicht reagierten Produkte Stickstoff und Wasserstoff werden im Kreislauf wieder dem Reaktor zugeführt [10]. Die chemische Reaktion ist in Gleichung (1) dargestellt [9]:



Die Reaktion ist exotherm und weist eine Reaktionsenthalpie von $\Delta H_R = -46,11 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ auf [9].

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird auf den Druck- und Temperatureinfluss auf die Ammoniaksynthese eingegangen, weswegen ein grundlegendes Verständnis zum Prinzip des kleinsten Zwanges (Le Chatelier) und Reaktionsenthalpien notwendig sind. In der stöchiometrischen Reaktionsgleichung zur Ammoniaksynthese aus (1) reagieren immer 0,5 mol Stickstoff mit 1,5 mol Wasserstoff. Somit befinden sich auf der Seite der Edukte 2 mol und auf der Seite der Produkte 1 mol Gas. Das Prinzip von Le Chatelier, auch bekannt als Prinzip des kleinsten Zwanges, besagt, dass sich ein System im Gleichgewicht bei einer Änderung von Druck und/oder Temperatur so anpassen wird, dass es der Änderung ausweicht. Bei einer Druckerhöhung verschiebt sich das Gleichgewicht auf die Seite der Produkte. Es wird somit mehr Ammoniak produziert. Wie der ermittelten Reaktionsenthalpie ΔH_R aus (1) zu entnehmen ist, handelt es sich um eine exotherme Reaktion. Aufgrund dessen und weil eine Molzahlabnahme erfolgt, begünstigt nach dem Prinzip von Le Chatelier eine niedrige Temperatur die Hinreaktion (Ammoniaksynthese). Deshalb wird die technische Ammoniaksynthese unter hohen Drücken durchgeführt. Jedoch sollte dabei beachtet werden, dass eine gleichzeitig niedrige Temperatur den Nachteil hätte, dass die Ammoniaksynthese nur mit geringer Reaktionsgeschwindigkeit ablaufen würde. Deshalb wird ein Katalysator als Hilfsmittel verwendet, der die Aktivierungsenergie der Reaktionskinetik herabsetzt.

2.3 Verfahrensweise des Haber-Bosch-Verfahrens

Das Haber-Bosch-Verfahren ist für mehr als 96 % der weltweiten Ammoniakproduktion verantwortlich. Es wandelt die Ausgangsstoffe Wasserstoff (H_2) und Stickstoff (N_2) in Ammoniak (NH_3) um. Normalerweise wird der Wasserstoff aus fossilen Brennstoffen, wie Erdgas, gewonnen, während Stickstoff durch die Zufuhr von Luft in dem Sekundärreformer produziert wird. Die Grundreaktion des Haber-Bosch-Prozesses kann der Gleichung (1) entnommen werden. Eine Ammoniakproduktionsanlage besteht in der Regel aus einem System, in dem Methan (CH_4) als Hauptbrennstoff und H_2 -Quelle verwendet wird. Die Anlage besteht aus zwei Hauptprozessen: Der H_2 -Produktion und dem Haber-Bosch-Verfahren. Bei der Wasserstoffproduktion wird das Methan zunächst einer Methanreformierung und Wassergas-Shift-Reaktion ausgesetzt. Hierzu sollte die Abbildung 1 betrachtet werden. Der erzeugte Wasserstoff wird in den Haber-Bosch-Reaktor geleitet und reagiert mit Stickstoff zu Ammoniak. Die Reaktion erfolgt unter Druck- und Temperaturbedingungen von 10 bis 25 MPa und 400 bis 450 °C. Des Weiteren wird die Reaktion durch einen Katalysator auf Eisenbasis, bei dem es sich in der Regel um Magnetit (Fe_3O_4) oder Wüstit (FeO) handelt, unterstützt. Der synthetisierte

Ammoniakstrom wird dann durch Kondensation abgetrennt und die nicht umgesetzten Stickstoff- und Wasserstoffgase werden in den Haber-Bosch-Reaktor zurückgeführt. Diese Art des Gaszufuhr- und Recyclingsystems erfolgt unter Kompression, was mittels eines Dampfsystems angetrieben wird. Dieser Dampf wird durch die Dampfreformierung und Wassergas-Shift-Reaktion freigesetzt. In der Vergangenheit hatte das Haber-Bosch-Verfahren einen Energieverbrauch von etwa $60 \text{ GJ/t}_{\text{NH}_3}$. Derweil wird dieses stetig verbessert, sodass derzeit ein Energieverbrauch von 27 bis $31,8 \text{ GJ/t}_{\text{NH}_3}$ benötigt wird. Die Weiterentwicklung der Ausrüstung, wie dem Zentrifugalkompressor und dem internen Wärmetauscher, fördert eine effiziente Wasserstoffrückgewinnung⁴ und die Reduzierung des Energieverbrauchs der Anlage. Die derzeitige Gesamtenergieeffizienz des konventionellen Haber-Bosch-Verfahrens aus Methan beträgt 62 bis 65 % [7, p. 14462]. Darüber hinaus produziert das konventionelle Haber-Bosch-Verfahren Ammoniak aus 50 % Erdgas, 31 % Erdöl und 19 % Kohle. Auf diese Weise werden bei einem Haber-Bosch-Verfahren jährlich zwischen 1,5 und 1,6 [7, p. 14463] bis $2,16 \text{ t}_{\text{CO}_2/\text{t}_{\text{NH}_3}}$ [4, p. 3] erzeugt. Dieser Prozess ist für 1,2 % der globalen Kohlenstoffdioxidemissionen verantwortlich [7, p. 14463].

2.4 Problematik des konventionellen Haber-Bosch-Verfahrens

Das Hauptproblem des Verfahrens sind die hohen Kohlenstoffemissionen. Die Herstellung von Ammoniak verbraucht schätzungsweise 1,8 % bis 3,0 % der gesamten weltweiten Energie, die aus fossilen Brennstoffen stammt. Damit ist dieses Verfahren zur Ammoniakherstellung einer der größten Kohlendioxidproduzenten. Des Weiteren entstehen bei der Herstellung von Ammoniak große Mengen an NO_x Abgasen, die mittels selektiver nichtkatalytischer Reduktion entfernt werden müssen. Dieser Prozessschritt erhöht daher die Betriebskosten [2, p. 73]. Global gesehen, werden mehr als 90 % des Ammoniaks durch dieses Verfahren aus fossilen Brennstoffen hergestellt. Etwa 96 % des Wasserstoffs, der für die Herstellung von Ammoniak über das Haber-Bosch-Verfahren benötigt wird, wird aus fossilen Brennstoffen gewonnen und die verbleibenden 4 % werden aus Strom erzeugt, der die indirekte Nutzung von fossilen Brennstoffen aus Kohle und Erdgas, verwendet. Ein typischer Dampf-Methan-Reformierungsprozess erzeugt etwa 9-10 Tonnen an Kohlenstoffdioxid für jede Tonne von erzeugtem Wasserstoff. Das Haber-Bosch-Verfahren hat den Nachteil, dass dieser hohe Treibhausgas erzeugt und einen hohen Energieverbrauch von über $30 \text{ GJ/t}_{\text{NH}_3}$ aufweist, was auf den hohen Betriebsdruck und auf die hohe Betriebstemperatur zurückzuführen ist. Ungefähr 3-5 % des weltweit geförderten Erdgases werden für die Ammoniaksynthese nach dem Haber-Bosch-Verfahren verwendet. Diese Zahl entspricht 1-2 % der globalen Energieversorgung [4, p. 3].

⁴ Wasserstoffverluste entstehen in der Kreislaufspülung. Mittels einer Rückgewinnung von Wasserstoff aus dem Spülgas, lassen sich ein Großteil der Energieverluste ausgleichen [83, p. 335].

2.5 Herstellungsverfahren von Wasserstoff

Ob ein Ammoniakherstellungsverfahren als grün oder beispielsweise blau betitelt wird, entscheidet der Herstellungsprozess von Wasserstoff, denn dieser kann grün, grau, blau oder türkis hergestellt werden. Je nach seinem Ursprung trägt Wasserstoff unterschiedliche Namen. Die Herstellung von grünem Wasserstoff ist komplett CO₂-frei, denn grüner Wasserstoff wird durch eine mit Grünstrom arbeitende Elektrolyse von Wasser hergestellt, wobei es verschiedene Elektrolyseverfahren gibt, die in Kapitel 2.6.1 näher beschrieben werden. Unabhängig von der Wahl der Elektrolysetechnologie, erfolgt die Produktion von Wasserstoff komplett CO₂-frei. Grauer Wasserstoff wird aus fossilen Brennstoffen hergestellt. Zur Herstellung von Wasserstoff wird Erdgas unter Hitze in Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid umgewandelt. Dieses Verfahren wird als Dampfreformierung bezeichnet.

Das entstehende Kohlenstoffdioxid wird im Anschluss in die Atmosphäre abgegeben, wodurch der Treibhauseffekt verstärkt wird, denn bei der Produktion von einer Tonne Wasserstoff, werden rund zehn Tonnen Kohlenstoffdioxid in die Atmosphäre abgegeben. Blauer Wasserstoff ist wie grauer Wasserstoff, nur mit dem Unterschied, dass dessen Kohlenstoffdioxid bei der Entstehung abgeschieden und gespeichert wird⁵. Dieses gespeicherte Kohlenstoffdioxid gelangt so nicht in die Atmosphäre und die Wasserstoffproduktion kann bilanziell als CO₂-neutral betrachtet werden. Wasserstoff wird als türkis bezeichnet, sobald dieser über die thermische Spaltung von Methan (Methanpyrolyse) hergestellt wird. Anstelle vom klimaschädlichen Treibhausgas CO₂ entsteht hier fester Kohlenstoff. Die Voraussetzung für die CO₂-Neutralität dieses Verfahrens ist die Wärmeversorgung des Hochtemperaturreaktors aus erneuerbaren Energien. Des Weiteren muss die dauerhafte Lagerung des entstehenden festen Kohlenstoffs gewährleistet sein [11].

2.6 Grüner Ammoniak und dessen Produktion

Wie dem Unterkapitel 2.4 zu entnehmen ist, ist die Ammoniaksynthese mittels des Haber-Bosch-Verfahrens auf Basis von Erdgas zwar ein klimaschädliches Verfahren zur Ammoniakherstellung, aber dennoch ist es aktuell fast das einzige. Dennoch eignet sich Ammoniak als Energieträger für eine Energiewende. Wenn der zur Ammoniakherstellung benötigte Wasserstoff mittels eines mit erneuerbaren Energien betriebenen Elektrolyseurs hergestellt wird, dann fungiert Ammoniak als klimaneutraler Energieträger. Dieses Verfahren hat den Namen „Power-to-Ammonia“. Es hat das Ziel, aus erneuerbaren Energiequellen die Energie transportier- und speicherfähig zu machen. Dabei wird Energie in Ammoniak chemisch gespeichert und anschließend wieder freigesetzt, wenn Ammoniak, beispielsweise als kohlenstofffreier Energieträger verwendet wird, oder als Wasserstofflieferant. Wasserstoff weist gegenüber Ammoniak einen großen Nachteil bezüglich des Transports auf. Es muss stets eine Temperatur von -253 °C gewährleistet werden, um diesen flüssig zu halten. Ammoniak lässt sich bereits bei -33 °C verflüssigen. Hinter diesem Hintergrund lassen sich beispielsweise pro Schiff etwa 50 %

⁵ Dieser Prozess wird im englischen Carbon Capture and Storage, kurz CCS, genannt.

mehr Energie transportieren als mit Wasserstoff. Dies hat finanzielle und wirtschaftliche Vorteile [12]. Die Produktion von grünem Ammoniak beruht auf zwei Schritten: Zunächst wird Strom aus Wind-, Solarenergie oder Wasserkraft zur Elektrolyse von Wasser genutzt. Der entstehende Wasserstoff wird anschließend katalytisch mit Luftstickstoff zu Ammoniak umgesetzt. Eine schemenhafte Darstellung des Herstellungsprozesses von grünem Ammoniak ist der Abbildung 2 zu entnehmen.

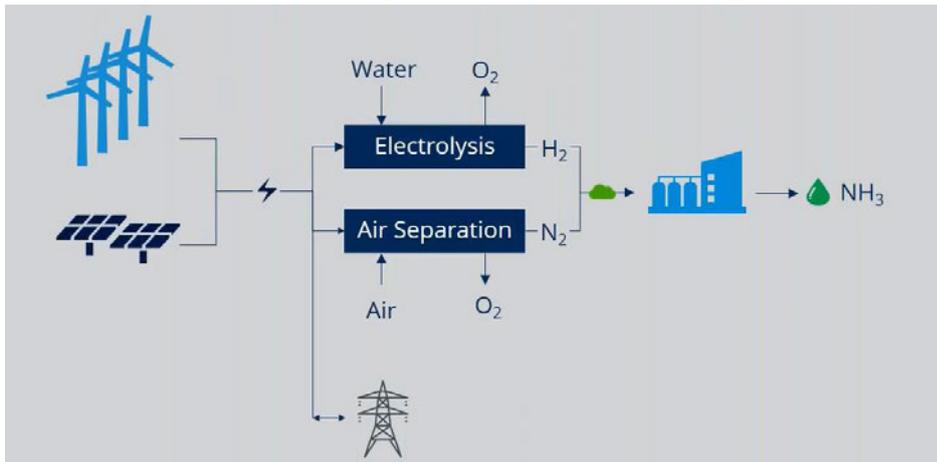


Abbildung 2: Beispielhafte Herstellungsschritte von grünem Ammoniak [13]

2.6.1 Elektrolyseverfahren

Grundsätzlich ist die Elektrolyse ein Prozess, bei dem elektrischer Strom eine chemische Stofftrennung erzwingt. Eine Elektrolysezelle besteht aus zwei Elektroden und einer leitfähigen Flüssigkeit (Elektrolyt). Der Elektrolyt besteht aus Kationen (positiv geladene Ionen) und Anionen (negativ geladene Ionen). Die mit dem Pluspol verbundene Elektrode wird als Anode und die mit dem Minuspol verbundene Elektrode als Kathode bezeichnet. Durch das Anlegen von Gleichstrom fließen die Elektronen in Richtung der Kathode, sodass an der Anode ein Elektronenmangel und an der Kathode ein Elektronenüberschuss entsteht. Die Kationen wandern zur negativ geladenen Kathode und nehmen Elektronen auf, wodurch sie reduziert werden. Die gleiche Ladung an Anionen wandert zur Anode und gibt dort ihre Elektronen ab (Oxidation). Die Zerlegung wird daher Redoxreaktion genannt [14].

Für die Produktion von grünem Wasserstoff können vier Arten von Elektrolyseuren verwendet werden: alkalische Elektrolyseure (AEL), Protonenaustauschmembranen (PEM), Festoxid-Elektrolyseure (SOEC) und die Hochtemperatur-Festoxidelektrolyse (SOE). Die alkalischen Elektrolyseure werden bereits in der Industrie zur Herstellung als Chlor-Alkali-Verfahren zur Herstellung von Natriumhydroxid und Chlorgas eingesetzt und besitzt Metallelektroden, die in eine alkalische wässrige Lösung eingetaucht werden. Bei dieser Technologie wird Kaliumhydroxid in den Kreislauf geführt, bei dem Katalysatoren auf Nickelbasis verwendet werden [15]. Dieses Verfahren wurde bereits in den 1920er-Jahren im großen Maßstab kommerziell eingesetzt. In Ländern, die große und kostengünstige Wasserkraftressourcen aufweisen, wie beispielsweise Kanada oder Norwegen, wurden damals, auch für heutige Verhältnisse, große

Anlagen mit bis zu 165 MW in Betrieb genommen. Das Dampfreforming-Verfahren, das sowohl kostengünstiger als auch nicht standortabhängig ist und Erdgas verwendet, verdrängte diese Anlagen vom Markt [16, p. 26]. Die Halbzellen, in denen die Elektroden hängen, werden durch eine permeable, also durchlässige, Membran getrennt. Durch das Anlegen einer Spannung entsteht an der Anode Sauerstoff und an der Kathode Wasserstoff [17]. In der nachfolgenden Abbildung 3 ist das Funktionsprinzip eines alkalischen Elektrolyseurs schematisch dargestellt.

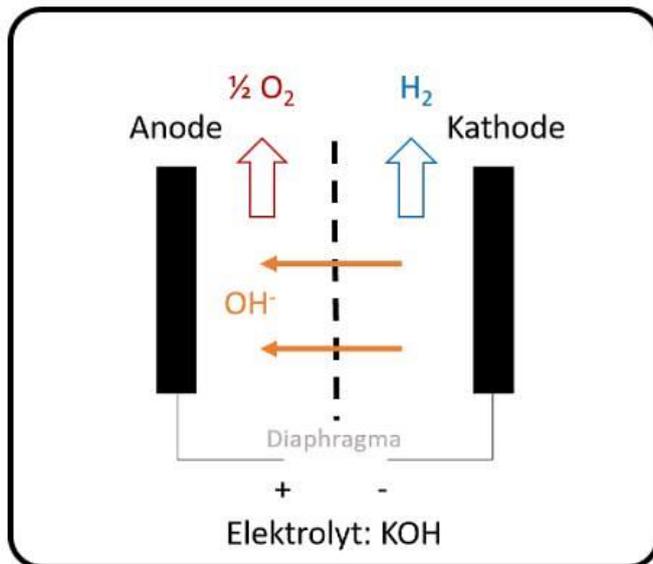


Abbildung 3: Schema eines AEL-Elektrolyseur [17]

Die Protonenaustauschmembranen (PEM) werden im Gegensatz zu den AEL noch nicht großindustriell eingesetzt. PEM-Anlagen sind auf Edelmetalle, wie Platin und Iridium, angewiesen. Somit lässt sich dahingehend sagen, dass eine Verknappung dieser Materialien, den Einsatz von PEM-Zellen verhindern könnte [15]. Anlagen, die auf Basis von Protonenaustauschmembranen (PEM) Wasserstoff herstellen, wurden in den 1960er-Jahren entwickelt und sind besser skalierbar und flexibler als die AEL. PEM-Anlagen produzieren den Wasserstoff in hoher Kompression, sodass Lagerung und Transport erleichtert werden. Ein wesentlicher Nachteil dieser Verfahrensart ist, dass die Kosten, in der Vergangenheit, merklich höher waren als bei der AEL. Doch diese Kostendifferenz verringert sich, wodurch es gerade in Europa vermehrt dazu kommt, dass PEM-Verfahren eingesetzt werden. Die durchschnittliche Größe solcher Anlagen belaufen sich derzeit von 1 MW bis 100 MW. Mittels einer PEM-Anlage ist es einfacher, im Gegensatz zu AEL, auf schwankende Solar- oder Windstromverfügbarkeiten zu reagieren. PEM-Anlagen könnten in dieser Funktion strategisch in der Nähe von großen Offshore-Windparks platziert werden, die ansonsten zeitweise abgeregelt werden müssten [16, p. 27]. Die PEM-Anlagen arbeiten in sauren Lösungen, was an der Wanderung der Wasserstoffionen zu erkennen ist und in der nachfolgenden Abbildung 4 schematisch dargestellt wurde. Die Trennung der beiden Halbzellen erfolgt, nicht wie in einem AEL mittels einer permeablen, sondern einer gasdichten Membran [17].

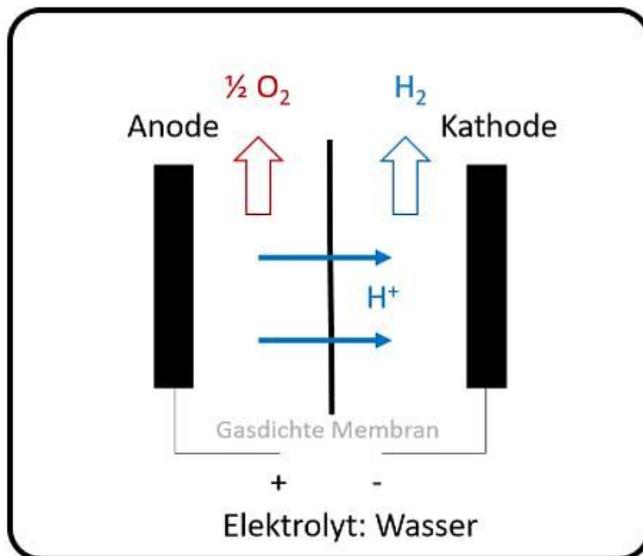


Abbildung 4: Schema einer PEM-Elektrolysezelle [17]

Die zurzeit neueste Methode zur Wasserstoffherstellung sind die Festoxid-Elektrolyseure (SOEC⁶). Diese stehen noch vor der kommerziellen Einführung. SOEC-Anlagen gelten als effizient und verwenden preiswerte Materialien, aber arbeiten bei sehr hohen Temperaturen [16]. Ein Teil der benötigten Energie, welche zur Spaltung des Wassers benötigt wird, kann aus Wärme gewonnen werden. Dieses positive Merkmal führt zu einem verringerten Strombedarf. Wohingegen in AEL permeable und in FEM gasdichte Membranen verwendet werden, bedient sich die SOEC an einem festen Oxid, das für die Trennung der Halbzellen benötigt wird. Durch dieses feste Oxid können Sauerstoff-Ionen diffundieren. Eine schematische Darstellung einer SOEC-Elektrolysezelle ist der nachfolgenden Abbildung 5 zu entnehmen.

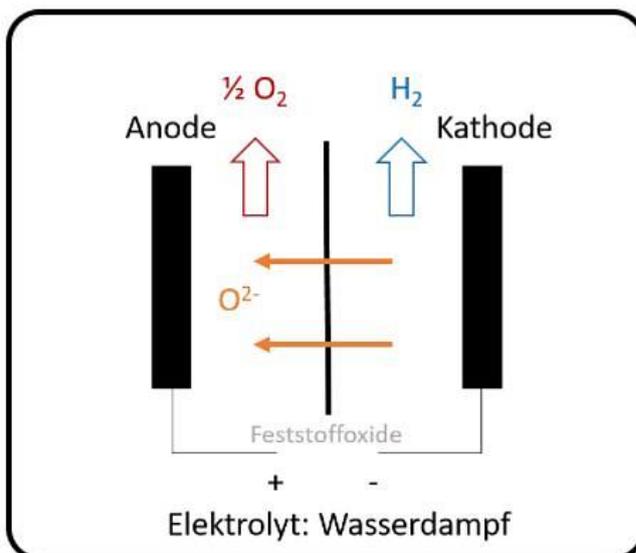


Abbildung 5: Schema einer SOEC-Elektrolysezelle [17]

⁶ SOEC ist Englisch und steht für Solid Oxide Electrolyzer Cell

Haldor Topsoe hat ein neues Verfahren zur Erzeugung von Ammoniak entwickelt. Dieses neuartige Verfahren verwendet die einzigartigen Fähigkeiten und die Funktion einer SOEC. Dabei wird die SOEC als Sauerstoffabscheidungsmembran und Wärme anstelle von Strom verwendet, sodass die teure und träge Luftzerlegungsanlage entfallen kann [18, p. 5]. Diese neue Technologie nutzt eine Festoxid-Elektrolysezelle (SOEC) zur Herstellung von Synthesegas (Wasserstoff und Stickstoff), das die bestehende Technologie, die Haber-Bosch-Anlage, versorgt. Das Produkt ist Ammoniak, das aus Luft, Wasser und erneuerbarem Strom hergestellt wird. Das Projekt trägt den Namen „SOC4NH3“. Das Funktionsprinzip ist in der nachfolgenden Abbildung 6 zu entnehmen.

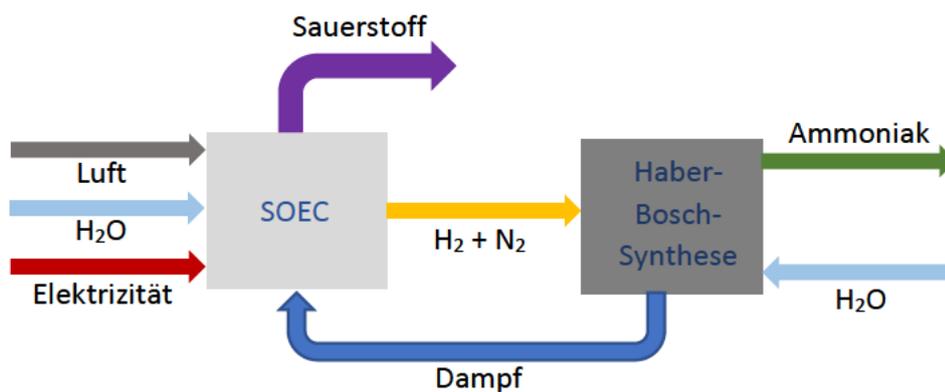


Abbildung 6: SOEC-Prinzip in Verbindung mit der Ammoniaksynthese ohne eine Luftzerlegungsanlage [18, p. 6]

Wie in der Abbildung 6 zu erkennen ist, fungiert die SOEC als Luftzerlegungsanlage, weil der Elektrolyt den Sauerstoff von der Seite des Brennstoffs, mit einem sehr hohen Wirkungsgrad, trennt. Genau wie bei der alkalischen Elektrolyse (AEL) könnte ein SOEC zur Erzeugung von Wasserstoff eine Luftzerlegungsanlage, die zur Herstellung von Stickstoff dient, beinhalten. Doch dann würde diese grüne Ammoniakanlage eine konventionelle Verwendung des Elektrolyseurs darstellen, ohne eine optimierte Technologie. Die AEL spaltet Wasser, indem sie Hydroxid-Ionen (OH^-) über eine Membran transportiert, wohingegen die SOEC Oxid-Ionen (O^{2-}) über ihre Membran transportiert. Dieser sauerstoffabsplattende Aspekt ermöglicht, bei der Konstruktion einer grünen Ammoniakanlage, die Abschaffung einer Luftzerlegungsanlage. Denn, wie in Abbildung 6 zu erkennen ist, produziert die SOEC sowohl den Wasserstoff als auch den Stickstoff (gelber Pfeil). Der Stickstoff wird aus der zugeführten Luft erzeugt, indem ein Teil des Wasserstoffs verbrannt wird. Dabei wird der Wasserstoff mittels des Elektrolyseurs bereitgestellt. Der Elektrolyseur entfernt den Sauerstoff aus der Luft und erzeugt Dampf.

Ein weiterer Vorteil dieser SOEC Technologie ist die Fähigkeit die Energie entweder in Form von Strom oder Wärme zu verbrauchen, weswegen der bei der Verbrennung von Wasserstoff erzeugte Dampf fast vollständig innerhalb des Systems recycelt werden kann (dunkelblauer Pfeil). Das System wurde so entwickelt, dass die Investitionskosten, durch den Wegfall einer Luftzerlegungsanlage, gesenkt werden können. Durch die Skalierbarkeit der Elektrolyseure wird die Wirtschaftlichkeit der Ammoniakproduktion im kleinem Maßstab verbessert, denn in einem kleinem Maßstab ist die Luftzerlegung ein kostenintensiver Produktionsschritt. Die geschätzten Energiebedarfe der SOEC-HB (Haber-Bosch)-Anlage betragen, für die Herstellung von grünem Ammoniak, 7,2 MWh/t, also 26 GJ/t. Infolgedessen bedeutet das, dass diese

grüne SOEC-HB-Ammoniakanlage energieeffizienter als die derzeit beste erdgasbetriebene Ammoniakanlage, die etwa 28 GJ/t verbraucht, ist [19].

Eine interessante Alternative für die Ammoniakproduktion ist die Hochtemperatur-Festoxid-elektrolyse (SOE). Diese kann die Abwärme der Haber-Bosch-Anlage nutzen. Dieses Verfahren, mit einer prognostizierten Gesamtenergieeffizienz von über 70 % für die Ammoniakproduktion, wird derzeit von Haldor Topsøe und Partnern entwickelt. Darüber hinaus kann die SOE nicht nur Wasserstoff mit einem Wirkungsgrad von nahezu 100 % erzeugen, sondern auch reinen Stickstoff aus der Luft an der Kathode erzeugen und damit herkömmliche träge Luftzerlegungsanlagen ersetzen, die ansonsten erheblich zu den Endenergiekosten von Ammoniak beitragen. Die Herausforderung ist die Unreife der SOE-Technologie, da sie sich noch im vorkommerziellen Stadium befindet. Des Weiteren muss, neben anderen Problemen, die Stabilität der Elektrolyseurkomponenten während des Langzeitbetriebs bei Betriebstemperaturen von 700 °C bis 900 °C noch nachgewiesen werden. Außerdem ist der effiziente Betrieb von solchen Hochtemperatur-Elektrolyseuren im intermittierenden Betrieb mit Strom aus erneuerbaren Energien ein derzeit schwieriges technisches Problem, das nicht ohne weitere Kosten behoben werden kann. Dieses Problem steht im Gegensatz zur PEM-Technologie, die ein schnelles An- und Abschalten ermöglicht und gut mit Betriebsunterbrechungen zurecht kommt [3, p. 1189].

Um die verschiedenen Elektrolysemethoden hinsichtlich ihrer Leistung miteinander vergleichen zu können, wird die Tabelle 2 herangezogen. In dieser werden die AEL, PEM-Elektrolyse und SOEC miteinander verglichen. Die SOE wird in dieser Gegenüberstellung nicht mit einbezogen, da sich diese, wie bereits erwähnt, noch in einem vorkommerziellen Stadium befindet und nur wenige leistungstechnische Daten öffentlich zugänglich sind.

Tabelle 2: Vergleich der Elektrolyseure hinsichtlich verschiedener Parameter [17]

		Alkalielektrolyse	PEM-Elektrolyse	Solid-Oxid-Elektrolyse
Wirkungsgrad in % [6]	2020	65	63	81
	2030	68	63	83
	2050	69	68	83
Stromdichte [4]	in A/cm ²	0,2-0,5	2	0,46-1,3
Verfügbarer Anlagenleistungsbereich	in MW	bis 130 [4]	bis 6 [4]	0,018 [5]
Temperaturbereich [4]	in °C	50-80	50-80	600-900
Teillastbereich	in %	20-100 [4]	5-100 [2]	-
Lastgradient [2]	In %/s	< 1	10	0,05
Produktionsraten pro Einheit [5]	in Nm ³ /h	1000	460	5,7
Lebensdauer [2]	in h	bis zu 90.000	bis zu 50.000	-

Wie in der Tabelle 2 zu erkennen ist, unterscheiden sich die drei Elektrolyseure hinsichtlich mehrerer Parameter. Erwähnenswert hierbei ist, dass der Lastgradient⁷ ein wichtiger Parameter zur Erbringung der Flexibilität in einem zukünftigen Energiesystem ist. Die PEM-Elektrolyse bietet einen wesentlichen Vorteil gegenüber den anderen Elektrolyseuren, denn deren Leistung lässt sich mit 10 % pro Sekunde verändern. Jedoch können bei der SOEC die höchsten Wirkungsgrade ($\eta > 80 \%$) erzielt werden. Dies liegt an der Kopplung von Strom und Wärme bei der SOEC. Allerdings spielt der Kostensektor keine untergeordnete Rolle. Denn aktuell sind die Kosten von PEM und SOEC deutlich höher als die der AEL [17]. Im Kapitel 6 wird auf die Wirtschaftlichkeit des Herstellungsprozesses von grünem Ammoniak eingegangen.

2.6.2 Vorteile von grünem Ammoniak

Ammoniak, das aus erneuerbaren Energien hergestellt wird, hat diverse Vorteile vorzuweisen. Der größte Vorteil an Ammoniak ist, dass dieser selbst kohlenstofffrei ist und damit keinen direkten Einfluss auf den Treibhauseffekt vorweist. Darüber hinaus kann Ammoniak in einem völlig kohlenstofffreien Verfahren aus erneuerbaren Energiequellen synthetisiert werden. Ein weiterer Vorteil von Ammoniak ist, dass es eine Energiedichte von 11333 MJ/m^3 im flüssigem Zustand aufweist und dieser vergleichbar mit fossilen Brennstoffen ist, denn Kohle weist eine Energiedichte von etwa 26.000 MJ/m^3 (20 MJ/kg) und Erdgas von circa 31 MJ/Nm^3 auf. Eine höhere Energiedichte bedeutet einen geringeren Bedarf an Lagerfläche. Wasserstoff hat eine Energiedichte von 2101 MJ/m^3 und 8539 MJ/m^3 für die Speicherung von komprimiertem Gas bzw. kryogener Flüssigkeit [20, p. 4]. Ein dritter, entscheidender Vorteil von Ammoniak ist, dass es leicht durch Kompression auf $0,8 \text{ MPa}$ bei atmosphärischer Temperatur verflüssigt werden kann. Ein weiterer Vorteil von Ammoniak ist, dass es für diesen bereits eine zuverlässige und etablierte Infrastruktur für die Lagerung und die Verteilung gibt (z.B. Pipelines, Schienen, Straßen, Schiff), denn bereits heute werde jährlich etwa 180 Millionen Tonnen an Ammoniak produziert und transportiert [2, p. 64]. Des Weiteren weist Ammoniak positive Ökobilanzen auf, die nicht zu vernachlässigen sind. Denn jüngste Ökobilanzen zeigen, dass die Verwendung von Ammoniak für den Transport und die Stromerzeugung erhebliche Vorteile bei der Minderung von Umweltauswirkungen, wie dem globalen Erderwärmungspotenzial, haben kann. Unter Verwendung von Ammoniak in Fahrzeugen kann festgestellt werden, dass die Fahrzeuge ihre Treibhausgasemissionen von $0,270$ auf $0,100 \text{ kg/km}$ reduzieren [2, p. 68].

In der nachfolgenden Abbildung 7 sind die Emissionen der Wasserstoffproduktion für verschiedene Stromherstellungsarten dargestellt.

⁷ Unter dem Lastgradienten versteht man die Leistungsänderung pro Zeit.

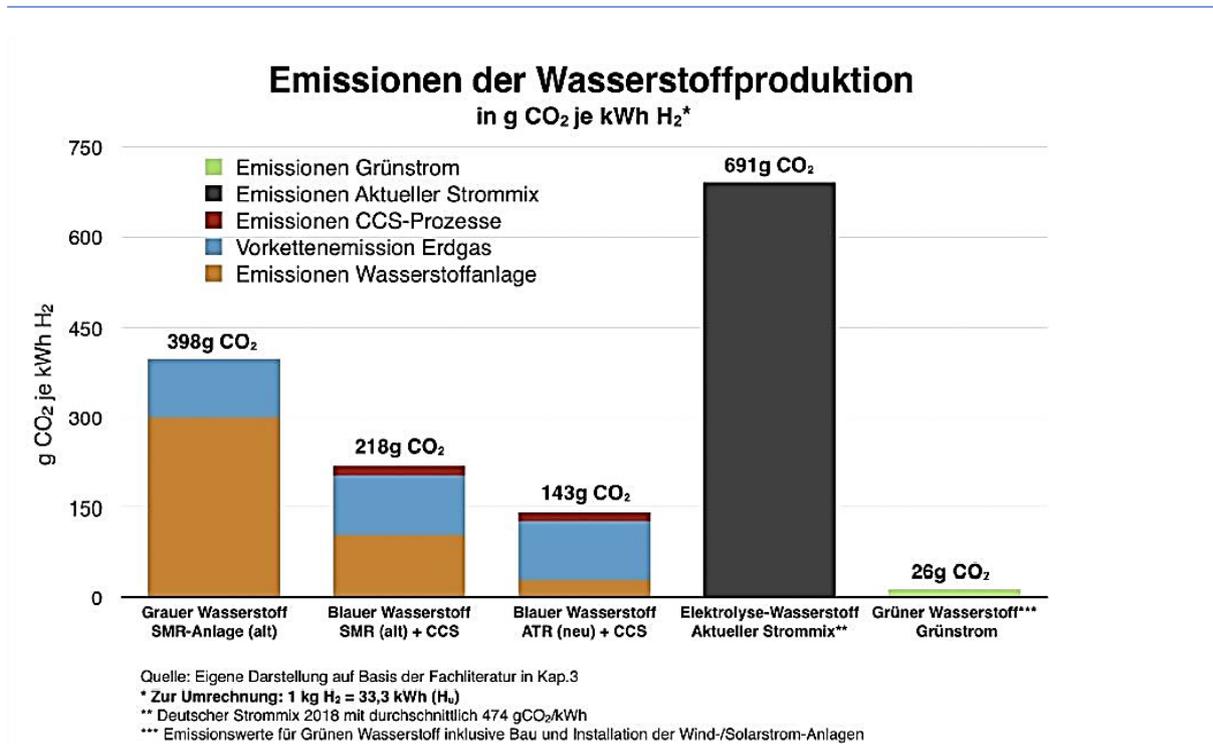


Abbildung 7: Emissionen der Wasserstoffproduktion [16, p. 11]

Wie der Abbildung 7 deutlich zu entnehmen ist, liegen die gesamten CO₂-Emissionen bei der Verwendung von Grünstrom für grünen Wasserstoff bei lediglich 26 g je Kilowattstunde H₂. Dieser Wert steht im direkten Vergleich mit dem derzeitigen Strommix (schwarze Säule), denn dieser ist mit 691 g CO₂ je Kilowattstunde H₂ am höchsten. Blauer Wasserstoff⁸ kann zwar den Herstellungsprozess in neuen Anlagen zum großen Teil dekarbonisieren, aber nicht die Vorkettenemissionen⁹. Aufgrund dessen belaufen sich die Emissionen auf 143-218 g CO₂ je Kilowattstunde. Für blauen Wasserstoff ist der Aufbau einer CCS-Infrastruktur unverzichtbar. Jedoch gibt es große CCS-Anlagen bisher fast ausschließlich im Zusammenhang mit der Öl- und Gasförderung. Die Klimabilanz ist dort suboptimal, da eingepresstes CO₂ teilweise wieder durch die Ölfelder frei wird oder nur Teilmengen abgeschieden werden, wie in Kraftwerken. Diese Abbildung macht ebenfalls deutlich, dass grüner Wasserstoff, welcher für die Herstellung von grünem Ammoniak benötigt wird, auf den zügigen Ausbau der erneuerbaren Energien angewiesen ist, um klimapolitisch eine sinnvolle Option zu werden [16, p. 10].

⁸ Blauer Wasserstoff wird in der Abbildung 7 in Verbindung mit SMR und ATR genannt.

SMR = Steam Methane Reforming (Dampfreformierung/ Dampfreforming)

ATR = Autotherme Reformierung, also eine Kombination aus Dampfreformierung und partieller Oxidation [76, p. 2].

⁹ Vorkettenemissionen beinhalten die Menge aller Treibhausgase, die bei der Förderung und Aufbereitung von Erdgas verursacht werden. Darin enthalten sind ebenfalls der Transport als auch die Speicherung und die Verteilung des Gases [73].

3 Emissionsfreies Power-to-Ammonia-Verfahren

Im Folgenden werden die Grundlagen, die für das emissionsfreie Power-to-Ammonia-Verfahren benötigt werden, erläutert. Des Weiteren wird dargelegt, wie der Transport und die Lagerung des damit erzeugten grünen Ammoniaks funktioniert.

3.1 Zukünftiges Ammoniaksyntheseverfahren

Wie bereits in Kapitel 2.6 erwähnt, besteht der einzige Unterschied zum konventionell hergestellten Ammoniak in der Gewinnung des Wasserstoffs über eine Elektrolyse von Wasser mit erneuerbarem Strom. Für ein emissionsfreies und nachhaltiges Power-to-Ammonia-Verfahren besteht das Ausgangsmaterial aus der Elektrolyse und der Luftzerlegung aus Wasserstoff und Stickstoff mit einem geringen Anteil an Argon. Die Gase werden in einen Haber-Bosch-Syntheseprozess geleitet, wie in der nachfolgenden Abbildung 8 zu sehen ist.

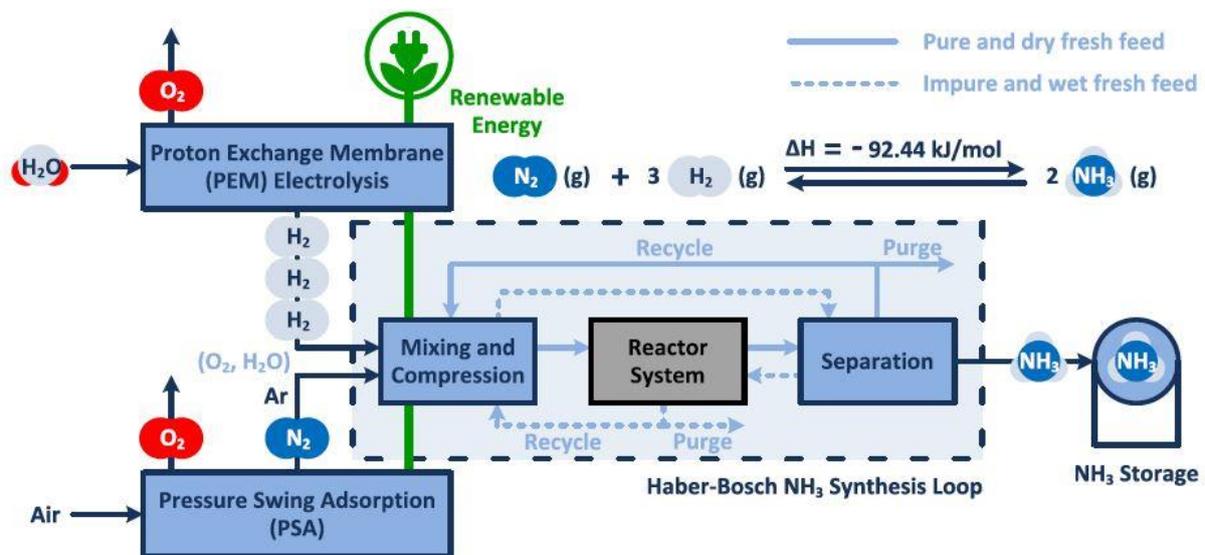


Abbildung 8: Blockdiagramm des Power-to-Ammonia-Prozesses mit zwei Optionen für den Ammoniaksynthesekreislauf [21, p. 2]

Wie in der Abbildung 8 zu erkennen ist, gibt es zwei Optionen zur Zufuhr von Feedgas: rein und trocken (durchgezogene Linie) oder unrein und nass (gestrichelte Linie). In dieser Arbeit wird die Konfiguration des Synthesekreislaufs auf der Grundlage eines reinen und trockenen Frischgases (Pure and dry fresh feed in Abbildung 8) betrachtet. Ein reines und trockenes Frischgas wird mit dem Rücklaufstrom gemischt und direkt in die Synthese des Reaktorsystems geleitet. Als Luftzerlegungsanlage wird hier eine Druckwechseladsorptionstechnologie (Pressure Swing Adsorption (PSA)) verwendet. Diese ermöglicht eine energieeffiziente Gewinnung aus einem Gas unter Druck. Die Druckwechseladsorption erfolgt durch Ausleitung des Sauerstoffs aus dem Druckluftstrom mithilfe von Adsorption. Die Adsorption findet statt, wenn die Moleküle sich an ein Adsorptionsmittel binden. PSA wird derzeit für die Herstellung von reinem Sauerstoff oder, wie in diesem Fall, Stickstoff verwendet [22].

Die Ammoniaksynthese ist eine exotherme Reaktion ($\Delta H_R = -92,44 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$) und aufgrund des thermodynamischen Gleichgewichts findet im Synthesereaktor keine vollständige Umwandlung der eingesetzten Reaktanten statt. Aufgrund dessen findet eine Kühlung des Prozessgases, das das Reaktorsystem verlässt, statt. Das Prozessgas durchläuft eine Reihe von Wärmetauschern und Kühlern, in welchen es kondensiert, abgetrennt, gespeichert und den Reaktanten zurückgeführt wird. Um eine niedrige Inertgaskonzentration (Argon) im Synthesekreislauf zu gewährleisten, wird eine Gasspülung aus dem Rücklaufstrom eingesetzt [21, p. 2].

Ammoniak-Synthesereaktorsysteme werden hauptsächlich in zwei Typen unterteilt: rohrgekühlte und Mehrbett-Systeme. Bei ersterem sind zwei Konfigurationen möglich, d.h. das Kühlmedium befindet sich innen und der Katalysator außen, oder andersherum. Bei Mehrbettreaktorsystemen ist der Katalysator über mehrere Betten verteilt, in denen die Reaktion unter adiabaten Bedingungen abläuft. Dabei wird zwischen den Katalysatorbetten direkt oder indirekt, mit kaltem Feedgas, gekühlt. Idealerweise werden die Prozessströme zur Beheizung oder Kühlung genutzt [21, p. 3]. Während eines Ausfalls der Stromproduktion, durch das Ausbleiben von Sonnenschein oder Winden, mittels erneuerbarer Energien, ist es von großem Vorteil, das Synthesereaktorsystem auf minimale Produktionslast zu schalten, also auf minimale Feedgaszufuhr [21, p. 4]. Power-to-Ammonia erfordert neben einem effizienten und autothermen¹⁰ Betrieb auch Produktions- und Betriebsflexibilität. Daher sollte ein besonderes Augenmerk auf die Auswahl des Reaktorsystems gelegt werden, das in der Lage ist, den autothermen Betrieb über einen breiten Bereich von Ammoniakproduktionsraten aufrechtzuerhalten.

3.2 Transport und Lagerung von grünem Ammoniak

Ein wichtiger Aspekt von grünem Ammoniak ist dessen Transport. Wasserfreies Ammoniak wird weltweit über Pipelines, Eisenbahnen, Lastkähne, Schiffe, Straßentrailer und Lagerhäuser verteilt. Die langjährige Erfahrung mit dem Vertrieb von Ammoniak hat die weltweite Verbreitung dessen erleichtert und dafür gesorgt, dass es überall auf der Welt gut ausgebaute Vertriebsnetze gibt. Ein Beispiel für eine gute Infrastruktur bieten die Vereinigte Staaten. In den USA transportiert die NuStar-Leitung, über 3.070 km, Ammoniak von Mississippi bis zu den mittleren und nördlichen Bundesstaaten der USA, von wo es über die Magellan-Leitung (circa 1.900 km lang) weiter verteilt werden kann. Allein über diese beiden Leitungen werden jährlich etwa 2,9 Millionen Tonnen Ammoniak transportiert. Ein Beispiel für das Vorhandensein einer europäischen Infrastruktur zum Transport von Ammoniak bietet eine Pipeline von der Anlage von TogliattiAzot (in Tolyatti, Samara) nach Odessa. Diese Pipeline ist, mit einer Länge von circa 2.400 km, eine der größten und fördert jährlich etwa 3 Millionen Tonnen.

Allein in Westeuropa werden jährlich 1,5 Millionen Tonnen Ammoniak mit der Eisenbahn transportiert. Der Transport mittels einer Pipeline ist in der Europäischen Union nicht so bedeutend wie in den USA. Es wird vermehrt auf isolierte Kesselwagen gesetzt, die größere Mengen von etwa 126.800 Liter fassen können. Falls Pipeline- oder Bahnverbindungen nicht

¹⁰ Ein autothermer Betrieb beinhaltet sowohl exotherme als auch endotherme Reaktionen, die parallel ablaufen. Dadurch ist der Gesamtprozess nicht auf eine äußere Wärmezufuhr angewiesen.

möglich sind, werden große Lastkähne, Straßentrailer, Tanks und sogar Flaschen für den Ammoniaktransport verwendet und so exportiert. Es ist daher ersichtlich, dass eine umfangreiche Infrastruktur vorhanden ist, die das Konzept der Nutzung von Ammoniak für die Verteilung der gespeicherten Energie unterstützt [2, p. 74]. Ammoniak-Pipelines arbeiten normalerweise mit einem Druck von 250 psi¹¹ (17,23 bar). Flüssiges Ammoniak ist nicht korrosiv, so dass innere Korrosion kein Thema ist. Die Lagerung erfolgt im flüssigem Zustand in gekühlten und oberirdischen Stahltanks von jeweils 10.000 bis 60.000 Tonnen [23]. Als Alternative können bestehende Erdgas- und Erdölpipelines kostengünstig für den Transport von Ammoniak umgerüstet werden. Mehr als 3 Millionen Kilometer Erdgaspipelines könnten für den Transport von Ammoniak umgerüstet werden. Als Gegenbeispiel zu Ammoniak kann Wasserstoff herangezogen werden. Beim Transport von Wasserstoff sind enorme Investitionen nötig. Denn neben neuartigen Schiffen, müssten ebenso Hafenterminals mit entsprechenden Kühleinrichtungen erbaut werden, die den Wasserstoff bei - 253 °C flüssig halten. Bei Ammoniak stellt sich dieses Problem nicht, denn dieses kann bei etwa 9 bar bei Raumtemperatur oder -33 °C bei Atmosphärendruck verflüssigt werden, weswegen sich, pro Schiff, 50 % mehr Energie transportieren lässt [12]. Außerdem erfordert die Speicherung von Wasserstoff mehr Energie, um einen hohen Speicherdruck oder eine sehr niedrige Temperatur zu erreichen. Ein Speicherbehälter für Wasserstoff ist aufgrund des hohen Drucks und der Verwendung von sowohl speziellem als auch teurem Material besonders schwer. Ammoniak-Speichertanks sind viel leichter und kostengünstiger. Außerdem gibt es aufgrund des hohen Speicherdrucks von Wasserstoff ernsthafte Sicherheitsbedenken. Die Lagerung von Ammoniak ist aufgrund des niedrigen Drucks viel sicherer und wegen des beißenden Geruchs können Leckagen leicht entdeckt werden, wenn Ammoniak austritt. [24, p. 102].

¹¹ Psi steht für „Pound-force per square inch“ und ist eine in den USA gebräuchliche Maßangabe des Drucks. Dabei gilt 1 psi \approx 0,06895 bar \approx 6.895 Pa [81].

4 Einsatzgebiete von grünem Ammoniak

In diesem Kapitel wird das breite Spektrum der Einsatzgebiete von grünem Ammoniak erläutert. Dabei werden zu ausgewählten Einsatzgebieten aktuelle Projekte vorgestellt. Dabei muss erwähnt werden, dass einige laufende Projekte sich mit konkreten Funktionsprinzipien bedeckt halten und wenig bis gar nichts der Öffentlichkeit preisgeben.

4.1 Grüner Ammoniak als Wasserstoffträger

Wasserstoff (H_2) ist eine sekundäre Energiequelle (Energieträger) mit den Vorteilen der hohen Sauberkeit und Effizienz, was zu seiner potenziellen Nutzung in zukünftigen Energiesystemen führt. Jedoch stellt die Speicherung von Wasserstoff, aufgrund seiner geringen volumetrischen Energiedichte, eine große Herausforderung dar. Aufgrund dessen rückt immer weiter Ammoniak (NH_3) in den Vordergrund der Wasserstoffspeicherung, da es eine hohe Wasserstoffdichte, eine effiziente Speicherung, eine hohe Stabilität, eine ausgereifte Technologie und eine vorhandene Infrastruktur aufweist [7, p. 14455]. Die Energiegewinnung aus Ammoniak kann direkt durch thermochemische (Verbrennung) und elektrochemische Prozesse (Brennstoffzellen) gewonnen werden [7, p. 14457].

Als vielseitiges und flexibles Energiespeichermedium bietet grüner Wasserstoff, der durch Elektrolyse aus erneuerbaren Energien hergestellt wird, überzeugende Gründe für seinen Durchbruch im Energiesystem. Bislang gibt es zahlreiche Forschungsarbeiten über die effizienteste Art des Wasserstofftransports. Bisher haben sich aber nur wenige Studien mit den Kosten des Wasserstofftransports befasst und die meisten von ihnen haben gezeigt, dass diese nicht zu vernachlässigen sind. Unter allen Mitteln scheint Ammoniak einer der vielversprechendsten Wasserstoffträger zu sein. Ammoniak lässt sich durch Kompression bei 1 MPa und 25 °C leicht verflüssigen und weist einen ähnlichen Dampfdruck wie Propan auf. Des Weiteren weist Ammoniak eine hohe gravimetrische Wasserstoffdichte von 17,8 Gew.-% auf und außerdem eine vorteilhafte volumetrische Wasserstoffdichte von etwa $121 \text{ kg}_{H_2}/\text{m}^3$ ¹². Vergleicht man diesen Wert mit den von anderen Wasserstoffspeichersystemen, wie zum Beispiel flüssigen Wasserstoff (1,5-mal niedriger), so ist der Vorteil von Ammoniak als Wasserstoffspeicher immens. Dieser Fakt führt unter anderem dazu, dass Ammoniak geringere Kosten pro Einheit gespeicherter Energie verursacht als beispielweise Wasserstoff.

Eine Studie hierzu veröffentlichte eine Beispielrechnung über 182 Tage. Aus dieser Studie ging hervor, dass der Wasserstofftransport mit Ammoniak 0,54 $\$/\text{kg}_{H_2}$ und mit Wasserstoff 15 $\$/\text{kg}_{H_2}$ kosten würde [25]. Obwohl Ammoniak bereits in modifizierten Fahrzeugen verwendet wird, konzentrierte sich die Entwicklung von Ammoniak als Energieträger sehr stark auf dessen Verwendung als Wasserstoffträger in der Wasserstofflieferkette. Bei diesem Verfahren wird grünes Ammoniak produziert und anschließend am Empfangsort der Lieferkette in Wasserstoffgas umgewandelt. Eines der wichtigsten Entwicklungen dieses Konzepts ist die Australien Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation (CSIRO) Ammoniak-

¹² Die volumetrische Wasserstoffdichte bezieht sich auf Ammoniak bei 20 °C und 8,6 bar.

Cracking-Technologie, die reinen Wasserstoffstrom aus der Spaltung von Ammoniak bei hohen Temperaturen (>400 °C) durch den Einsatz einer einzigartigen metallbasierten Membran erzeugt [3, p. 1196]. Im Gegensatz zu anderen Formen der chemischen Speicherung ist Ammoniak der einzige kohlenstofffreie Wasserstoffträger, der aus erneuerbaren Energien synthetisiert werden kann. Da bei der grünen Ammoniakherstellung keine klimaschädlichen Gase entstehen, bietet sich die Verwendung eines kohlenstofffreien Wasserstoffträgers für einen zukünftigen, groß angelegten und nachhaltigen Energiespeicherkreislauf an [26].

In der nachfolgenden Tabelle 3 ist eine Übersicht der Wasserstoffspeicheroptionen dargestellt. Unter den verschiedenen Kandidaten für die Speicherung von Wasserstoff werden vor allem in Asien Ammoniak, flüssiger Wasserstoff und Methylcyclohexan (MCH) aufgrund ihrer Eigenschaften, ihrer Anwendungsmöglichkeiten und ihrer wirtschaftlichen Leistungsfähigkeit als potenzielle Wasserstoffträger angesehen. Aufgrund dessen wird in der nachfolgenden Tabelle 3 MCH als Vergleichsstoff herangezogen, um mit Ammoniak und komprimiertem und flüssigem Wasserstoff verglichen zu werden.

Tabelle 3: Vergleich der H₂-Speicheroptionen, einschließlich komprimiertem H₂, flüssigem H₂, MCH und flüssigem NH₃ [7, p. 14458]

Eigenschaften	Komprimiertes H ₂	Flüssiges H ₂	MCH	Flüssiges NH ₃
Speichermethode	Kompression	Verflüssigung	Normal	Kompression
Dichte (kg/m³)	39	70,8	769	600
Speicherdruck (MPa)	70	0,1	0,1	0,99
Speichertemperatur (°C)	25	-253	25	25
Gravimetrische H₂ Dichte (wt%)	100	100	6,2	17,8
Volumetrische H₂ Dichte (kg-H₂/m³)	42,2	70,8	47,3	121
Siedepunkt (°C)	-253	-253	101	-33,4
Zündtemperatur (°C)	571	571	283	651
Enthalpieänderung zur Freisetzung von H₂ (kJ/mol_{H₂})	-	0,9	67,5	30,6
Regenerationstemperatur (°C)	-	-	200 - 400	400 - 550

Die Tabelle 3 zeigt den Vergleich der technologischen Speicherung von Wasserstoff. Wie bereits erwähnt und in dieser Tabelle ersichtlich, besitzt Ammoniak eine volumetrische und gravimetrische Wasserstoffdichte von 121 kg_{H₂}/m³ bzw. 17,8 Gew.-%, was im Vergleich zu anderen Flüssigkeiten die höchste Dichte ist. MCH hat zwar die höchste Materialdichte, aber dafür eine geringere volumetrische Wasserstoffdichte von 47,3 kg_{H₂}/m³ und einen hohen Energieverbrauch zur Freisetzung von Wasserstoff von 67,5 kJ/mol_{H₂}. Daher kann MCH als die ineffizienteste Wasserstoffspeicheroption angesehen werden, was die Speicherkapazität, den Transport und die Energieeffizienz angehen. Im Gegensatz zu MCH verbraucht Ammoniak zur Wasserstofffreisetzung lediglich 30,6 kJ/mol_{H₂}, was deutlich höher ist als beim komprimiertem und flüssigem Wasserstoff. Dennoch ist der Energieverbrauch nur etwa halb so hoch wie von MCH [7, p. 14458]. Wissenschaftler der Universität Duisburg-Essen und des Zentrums für Brennstoffzellen Technik GmbH (ZBT) arbeiten an einer innovativen Anlage: Dem Ammoniak-Cracker. Das Projekt trägt den Namen „NH₃toH₂“, also „Ammoniak zu Wasserstoff“ und läuft bis zum Jahr 2022. Das Ziel dieses Projekts ist die Entwicklung eines möglichst effizienten Ammoniak-Crackers, der direkt mit einer Brennstoffzelle gekoppelt werden kann. Dieser kann

flüssiges Ammoniak wieder in seine Bestandteile, Wasserstoff und Stickstoff, zerlegen. Die Brennstoffzelle wandelt das so erzeugte Gas in elektrische Energie um. Das Abgas besteht lediglich aus Wasser, Stickstoff und Sauerstoff. Vor dem Hintergrund des Klimawandels könnte die Ammoniak-Cracker-Technologie einen wesentlichen Beitrag zur Verminderung der Treibhausgasemissionen leisten [27]. Um eine hohe Reinheit des Wasserstoffs zu erreichen, ist dann eine Trennung/Reinigung erforderlich. Leider sind sowohl die Zersetzung als auch die Abtrennung energieintensive Prozesse, was zu einer Verringerung der Gesamtenergieeffizienz führt [7, p. 14457]. Die Zersetzung von Ammoniak (Cracken) ist im Grunde genommen die Umkehrung der Ammoniaksynthesereaktion. Man beachte, dass die Reaktion endotherm ist.



Die Temperatur, die für eine effiziente Spaltung erforderlich ist, ist vom Katalysator abhängig. Es gibt eine Vielzahl an Materialien, die sich als wirksam erwiesen haben, aber einige erfordern Temperaturen von über 1000 °C. Andere haben eine hohe Umwandlungseffizienz bei Temperaturen im Bereich von 650 bis 700 °C. Aufgrund der Tatsache, dass solche Temperaturen weit über den Betriebstemperaturen von PEM-Brennstoffzellen liegen, müsste ein Teil des Brennstoffs verbrannt werden, um eine Reaktion zu gewährleisten [28, p. 9]. Der theoretische adiabatische Wirkungsgrad für diese thermoelektrische Reaktion liegt bei etwa 85 %¹³ [28, p. 10]. Eine schematische Darstellung des Versuchsaufbaus eines Ammoniak-Crackers ist in der nachfolgenden Abbildung 9 zu erkennen.

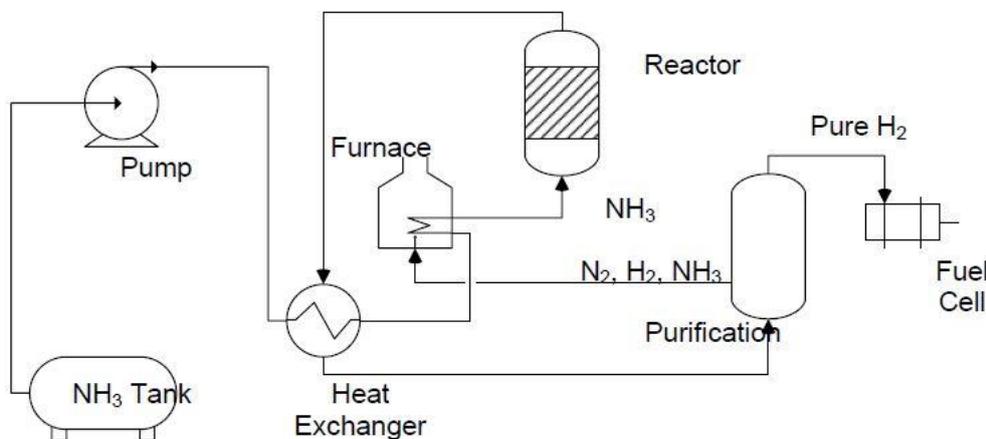


Abbildung 9: Versuchsaufbau für einen Ammoniak-Cracker [28, p. 11]

Flüssiges Ammoniak wird, wie in Abbildung 9 zu erkennen ist, aus einem Lagertank durch einen Wärmetauscher geleitet. Dieser Prozessschritt dient dem Auffangen der Abwärme der heißen Gase, die den Crackreaktor verlassen. Die vorgewärmten Gase werden anschließend durch einen Ofen bzw. eine katalytische Verbrennung geleitet, um die Gase auf die geforderte Betriebstemperatur zu erhitzen. Der Strom, der aus dem Reaktor austritt, wird in ein Abscheidesystem geleitet, das so optimiert ist, dass ein reiner Wasserstoffstrom erzeugt wird. In diesem Prozessschritt bleibt mit Stickstoff und dem nicht umgesetzten Ammoniak noch

¹³ Bezogen auf die Energie (LHV) des freigesetzten Wasserstoffs.

genügend Wasserstoff übrig, um die Wärme für die endotherme Reaktion zu liefern. Dieser „Abfallstrom“ wird im Anschluss verbrannt, sodass Wärme für die Reaktion geliefert werden kann und nicht umgesetztes Ammoniak entfernt wird [28, p. 11].

Zu diesem Konzept der Ammoniakspaltung muss zusätzlich erwähnt werden, dass dieses nur eines von vielen möglichen Konzepten darstellt. Das Verfahren, das für diese Arbeit ausgewählt wurde, dient dazu, das Funktionsprinzip und die Komplexität solcher Reaktorsysteme zu veranschaulichen. Die Komponenten Reaktor, Wärmerückgewinnung, Recycling des Abfallstroms und die Reinigung sind wesentliche Bestandteile jedes Systems.

4.2 Ammoniak in Brennstoffzellen

Ammoniak-Brennstoffzellen können entweder als direkt oder indirekt bezeichnet werden, je nachdem, wo die Zersetzung des Ammoniaks stattfindet. Bei indirekten Ammoniakbrennstoffzellen wird Ammoniak thermisch zersetzt, um Wasserstoff zu gewinnen. Die direkten Ammoniak-Brennstoffzellen hingegen nutzen die Vorteile der Verwendung von Ammoniak direkt in der Brennstoffzelle und machen sich die chemische Energie zunutze, die in Ammoniak enthalten ist. Bei der direkten Ammoniak-Brennstoffzelle entfällt die Wasserstoffspeicherung vor Ort (z.B. an Bord) und der Schritt der Zersetzung wird umgangen. Diese Tatsache führt zu Ersparnissen bei den Anlagen- und Betriebskosten und des Weiteren wird damit der Gesamtwirkungsgrad erhöht. Es gibt verschiedene Arten von Brennstoffzellen, die auf Basis von Ammoniak betrieben werden. Zu den gängigsten Typen zählen die Festoxid-Brennstoffzellen, die auf Basis eines sauerstoffanionenleitenden Elektrolyten (SOFC-O) arbeiten, protonenleitende Festoxid-Brennstoffzellen auf Elektrolytbasis (SOFC-H), alkalische Ammoniak-Brennstoffzellen (AAFCs), alkalische Brennstoffzellen auf Membranbasis (AMFCs) und mikrobielle Ammoniak-Brennstoffzellen. All diese Typen haben die Gemeinsamkeit, dass es direkte Ammoniak-Brennstoffzellen sind und, dass die chemische Energie des Ammoniaks in Elektrizität umgewandelt wird [29, pp. 729-730].

Aufgrund ihrer geringen Größe eignen sich Brennstoffzellen gut für die Energieerzeugung in kleinem Maßstab, wie zum Beispiel für dezentrale Energiesysteme wie Einfamilienhäuser, mobile Anwendungen wie Autos und kleine Nutzfahrzeuge, kleine industrielle Prozesse usw. Derzeit werden Brennstoffzellen in Fahrzeuganwendungen auf Ammoniakbasis von vielen Forschungsgruppen im Hinblick auf die Entwicklung neuer Kraftfahrzeugeinheiten mit Festoxid-Brennstoffzellen untersucht. Die Vorteile von Brennstoffzellen haben es einigen Forschern ermöglicht, Brennstoffzellen in andere Energieerzeugungseinheiten zu integrieren und damit Hybridsysteme zu erschaffen, die Energie im Kilowatt-Bereich erzeugen. So wurden beispielweise Simulationen eines Systems mit Festoxid-Brennstoffzellen (SOFC) und einem Stirlingmotor in einem Kraftwerk mit Ammoniak als Hauptbrennstoff durchgeführt. Dabei kam heraus, dass das einfachste Design mit Ammoniak erreicht wurde, da es direkt in die Brennstoffzelle eingespeist werden kann, im Gegensatz zu anderen Brennstoffen wie Erdgas, Ethanol etc., die eine Vorstufenreformierung erfordern. Dabei wurde festgestellt, dass es ausreichend ist, Ammoniak auf die gewünschte Eintrittstemperatur von 923 K vorzuwärmen, ohne die Verwendung einer Vorreformierung oder Entschwefelung. Jedoch beträgt der Wirkungsgrad des

gesamten Zyklus mit Ammoniak 57,9 %, was auf das Fehlen von Reformern zur Erhöhung der Betriebstemperatur, die höheren Brennstoffmassenströme und die geringere Energie für den Zyklus zurückzuführen ist [2, p. 77].

4.2.1 Ammoniak basierte Brennstoffzellen in der maritimen Schifffahrt

Ammoniak und Wasserstoff sind vielversprechende grüne Kraftstoffe für die vollständige Dekarbonisierung des Seeverkehrs. Mit ihrem Null-Kohlenstoff-Gehalt sind sie auch geeignete Kraftstoffe für Brennstoffzellen. In diesem Unterkapitel wird Ammoniak anhand der Kriterien für Sicherheit, Kosten, kommerzielle Beschränkungen, Nachhaltigkeit und Umweltauswirkungen in der Schifffahrtsbranche verglichen. Dabei wird geklärt, ob ein Kraftstoff aus grünem Ammoniak die bestmögliche Option für Brennstoffzellen im Hinblick auf den Einsatz in der Schifffahrtsbranche darstellt. Der Schiffstransport ist ein effektiver Weg für den Transport von Gütern und Passagieren. Es werden jährlich 300 Millionen Tonnen an fossilen Brennstoffen verwendet, wodurch der maritime Transport für etwa 3,1 % der weltweiten CO₂-Emissionen verantwortlich ist. Laut einer Studie der IMO¹⁴ ist ein Anstieg der CO₂-Emissionen der Schifffahrt um 50 bis 250 % bis 2050 zu erwarten, falls keine Verminderung stattfindet [5, p. 2].

Es gibt verschiedene Methoden und Möglichkeiten für den Antrieb von Schiffen. In Abbildung 10 werden die Optionen dargestellt, die eine kohlenstofffreie (siehe gelbe und grüne Markierungen) Schifffahrt ermöglichen.

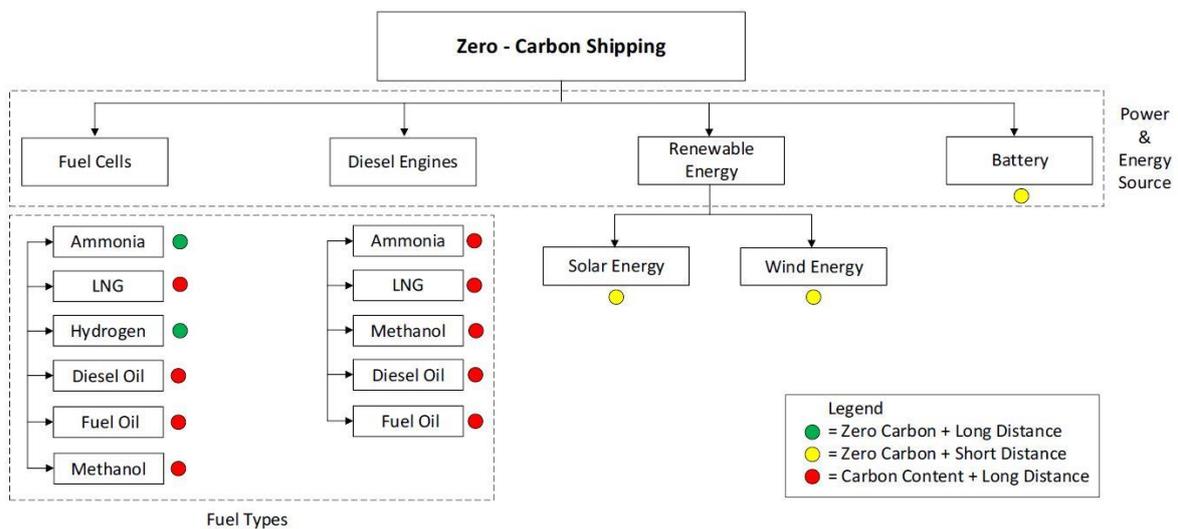


Abbildung 10: Optionen für eine kohlenstofffreie Schifffahrt [5, p. 3]

Wie der Abbildung 10 zu entnehmen ist, werden in der ersten Stufe die Energiequellen aufgelistet. Dabei spielen Brennstoffzellen, Dieselmotoren, erneuerbare Energien und Batterien eine wesentliche Rolle. Anschließend werden diese Optionen in Untertypologien entsprechend ihrer Kraftstoffnutzung zusammengefasst. Darüber hinaus wird der Kohlenstoffgehalt

¹⁴ International Maritime Organization

der Untertypologie und dessen Verfügbarkeit im Hinblick auf die Reichweite des Schiffes als Referenz überprüft. Daraus entstehen drei verschiedene Skalen (grün, gelb und rot). Die darunter beste ist der grüne Punkt, dass die Kohlenstofffreiheit bei langer Fahrtstrecke symbolisiert. Der gelbe Punkt symbolisiert ebenso die Kohlenstofffreiheit, jedoch auf kurzer Strecke und der rote Punkt steht für den Kohlenstoffgehalt bei einer langen Reichweite. Somit werden kohlenstoffhaltige Kraftstoffe mit einem roten Punkt gekennzeichnet. Für Brennstoffzellen kommen sechs verschiedene Brennstoffe in Frage, wobei lediglich Ammoniak und Wasserstoff kohlenstofffreie Optionen darstellen. Für den Dieselmotor werden fünf Kraftstoffoptionen in Betracht gezogen und dabei weisen alle, außer Ammoniak, einen Kohlenstoffgehalt auf. Ein Dieselmotor kann Ammoniak nicht direkt verbrennen und benötigt daher einen „Pilot-Dieselmotor“. Beim derzeitigen Stand der Technik ist ein kohlenstofffreier Betrieb für Dieselmotoren nicht möglich. Als zusätzliche Energiequelle werden für den Hybridbetrieb erneuerbare Energien, die mittels Solar- und Windenergie erzeugt werden, als auch Batterien in Betracht gezogen. Infolgedessen, sind sowohl Ammoniak als auch Wasserstoff die primären Lösungen für die Dekarbonisierung der Schifffahrt [5, p. 3].

4.2.2 Projekt ShipFC

Im Rahmen des ShipFC-Projekts wird das Offshore-Schiff Viking Energy, das Eidesvik gehört und im Auftrag des Energiekonzerns Equinor betrieben wird, mit einer 2 MW Ammoniak-Brennstoffzelle ausgerüstet. Diese wird es dem Schiff ermöglichen, bis zu 3.000 Stunden ausschließlich mit sauberem Brennstoff zu fahren. Das eingesetzte Brennstoffzellensystem basiert auf der Festoxid-Brennstoffzellentechnologie, die bei etwa 800 °C betrieben wird. Die Brennstoffzelle wird in einem parallelen Projekt an Land getestet und die Entwicklung und der Bau werden von Prototech übernommen. Die Tests werden im norwegischen Zentrum für nachhaltige Energie „Sustainable Energy Norwegian Catapult Centre“ durchgeführt. Das schiffsseitige Ammoniaksystem wird von Wärtsilä geliefert [30]. Ein Bild des Offshore-Schiffs Viking Energy, das in der zweiten Jahreshälfte 2023 in See stechen soll, ist der Abbildung 11 zu entnehmen.



Abbildung 11: Offshore-Schiff Viking Energy [30]

Das Hauptziel, neben der Dekarbonisierung des Schiffverkehrs, des Projekts ShipFC besteht darin, die Vorteile einer emissionsfreien Schifffahrt in großem Maßstab zu beweisen und aufzuzeigen [30]. Das Schema des Funktionsprinzips einer Schiffs-Brennstoffzelle auf Basis von grünem Ammoniak ist in der nachfolgenden Abbildung 12 dargestellt.

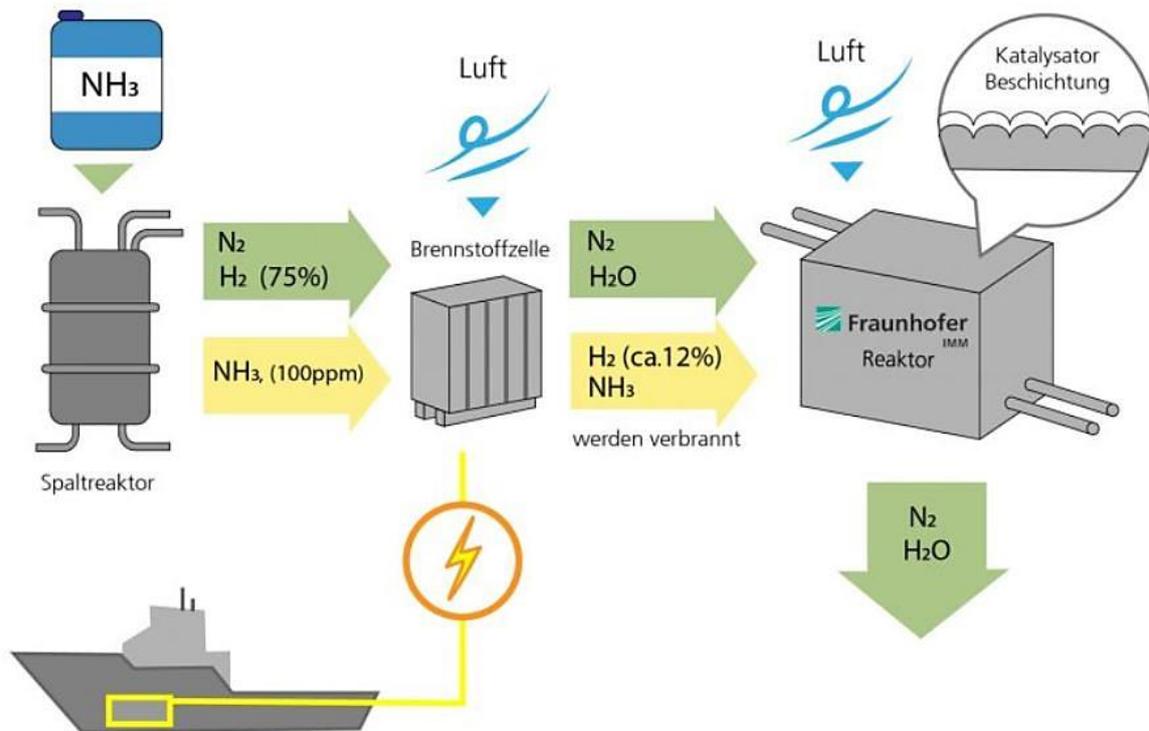


Abbildung 12: Schema des Funktionsprinzips einer Brennstoffzelle in der Schifffahrt [31]

Wie in der Abbildung 12 zu sehen ist, wird in dieser Technologie grüner Ammoniak in einem Spaltreaktor zu Stickstoff und Wasserstoff gespalten. Dabei enthält das entstehende Gas 75 % Wasserstoff. Eine geringe Menge an Ammoniak (100 ppm) wird nicht umgesetzt und verbleibt im Gasstrom. Der Wasserstoff reagiert unter Luftzufuhr in einer Brennstoffzelle zu Wasser. Dabei wird Strom erzeugt, der in den Akku des Schiffs fließt. Der Wasserstoff wird in der Brennstoffzelle nicht vollständig umgesetzt, weshalb ein geringer Wasserstoffanteil (ca. 12 %) sowie ein Rest vom Ammoniak die Brennstoffzelle unverbrannt verlassen. Das Gasgemisch wird nun in einem vom Fraunhofer IMM entwickelten Reaktor geleitet. Mittels einer Luftzufuhr und der Pulverbeschichtung der gewellten Metallfolie erfolgt eine chemische Reaktion, bei der keine klimaschädlichen Stickoxide entstehen. Die gewellte Metallfolie enthält Katalysatorpartikel, die zum Teil aus Platin bestehen. Als Abgase entstehen somit nur Wasser und Stickstoff. Das Ammoniak-Brennstoffzellensystem soll Ende 2023 bei Viking Energy installiert werden und das Schiff soll dann anschließend in der zweiten Jahreshälfte 2023 in See stechen. Verläuft alles nach Plan, so sollen weitere Schiffstypen, wie etwa Frachtschiffe, damit ausgestattet werden [31].

4.3 Die Dekarbonisierung des Dieselmotors in Automobilen

Der Dieselmotor hat in den vergangenen Jahrzehnten Zeiten des Umbruchs, des Booms und des Rückschlags erlebt. Zu Beginn des Jahrhunderts waren fast 50 % der Neuzulassungen des europäischen Markts Dieselmotoren. Doch die Nachrichten über die unzulässigen Stickoxidemissionen (NO_x) von Dieselfahrzeugen, die durch die Dieselabgasskandale unterstützt werden, haben den Markt des Dieselmotors erschüttert und seitdem ist die Nachhaltigkeit des Dieselmotors umstritten. Zuletzt kündigten große Automobilhersteller die Entwicklung von Dieselmotoren in Fahrzeugen mit vernachlässigbaren NO_x -Emissionen an. Die Dekarbonisierung des Dieselmotors kann durch den Einsatz eines kohlenstofffreien Kraftstoffs, wie Ammoniak, erreicht werden. Dieses Kapitel 4.3 gibt einen Überblick über Ammoniak als Kraftstoffersatz in Selbstzündungsmotoren. Ammoniak kann mit Diesel oder auch jedem anderen Kraftstoff mit einer niedrigen Selbstzündungstemperatur im Zweistoffbetrieb verbrannt werden, sodass eine erhebliche Reduzierung der Kohlenstoffdioxidemissionen stattfindet. Das derzeitige Problem, vor welchem Ammoniak steht, ist die hohe Menge an unverbranntem Ammoniak und die Stickoxidemissionen, aufgrund des im Brennstoff gebundenen Stickstoffs. Darum ist das Implementieren eines Nachbehandlungssystems erforderlich. Wegen der Platzbeschränkungen kann Ammoniak derzeit nur in Anwendungen in der Schifffahrt, der Stromerzeugung und schweren Nutzfahrzeugen als praktikable Lösung angesehen werden [20, pp. 1-2].

Die Einführung alternativer Kraftstoffe ist derzeit die offensichtlichste Lösung zur Dekarbonisierung dieses Sektors. Wasserstoff ist ein kohlenstofffreier Kraftstoff, der in Verbindung mit Diesel in einem Selbstzündungsmotor verwendet wird, um die Kohlenstoffemissionen zu verringern. Trotz der Leistungs- und Emissionsvorteile, die Wasserstoff mitbringt, besteht ein Problem hinsichtlich der Speichertechnologie von Wasserstoff. Aufgrund seiner geringen Dichte ist die Kompression von Wasserstoff unter hohen Drücken ein kostspieliges und gefährliches Medium für mobile Anwendungen. Deswegen rücken Wasserstoff-Energieträger immer weiter in den Fokus, die bei niedrigem oder sogar Umgebungsdruck gespeichert

werden. Ein Wasserstoff-Energieträger kann direkt im Zylinder verbrannt werden. Als Wasserstoff-Energieträger fungiert, unter anderem, Ammoniak (Siehe hierzu Kapitel 4.1) [20, p. 3]. Ammoniak ist, als kohlenstofffreier, leicht zu lagernder und zu transportierender Brennstoff, eine ideale Lösung zur Verringerung des weltweiten Verbrauchs fossiler Brennstoffe und kann somit zur Verringerung der Treibhausgasemissionen beitragen [20, p. 7].

Forscher haben eine Möglichkeit vorgeschlagen, den Betrieb von Wasserstoff-Brennstoffzellenfahrzeugen einfacher und billiger zu machen, indem sie diese mit Ammoniak betanken. Das Ammoniak kann leicht in Tanks, die den von Benzintankstellen ähneln, gelagert und dann mit relativ billigen Natrium- oder Lithiumkatalysatoren gecrackt werden. Die Energiedichte von flüssigem Ammoniak liegt bei 15,6 MJ/L. Diese ist 70 % größer als die von flüssigem Wasserstoff (9,1 MJ/L). Die Reichweite eines 60,6 L Tanks mit Ammoniak beträgt 756 km und ist damit fast doppelt so hoch, wie die Reichweite des gleichen Volumens an flüssigem Wasserstoff (417 km) [2, p. 76]. Um das schwierige Zündproblem von Ammoniak zu lösen, ist es üblich, Ammoniak mit herkömmlichen Kraftstoffen zu mischen, die in Verbrennungsmotoren verwendet werden [32, p. 4831]. Abbildung 13 veranschaulicht die Verwendung von Ammoniak-Kraftstoff-Gemischen in Verbrennungsmotoren.

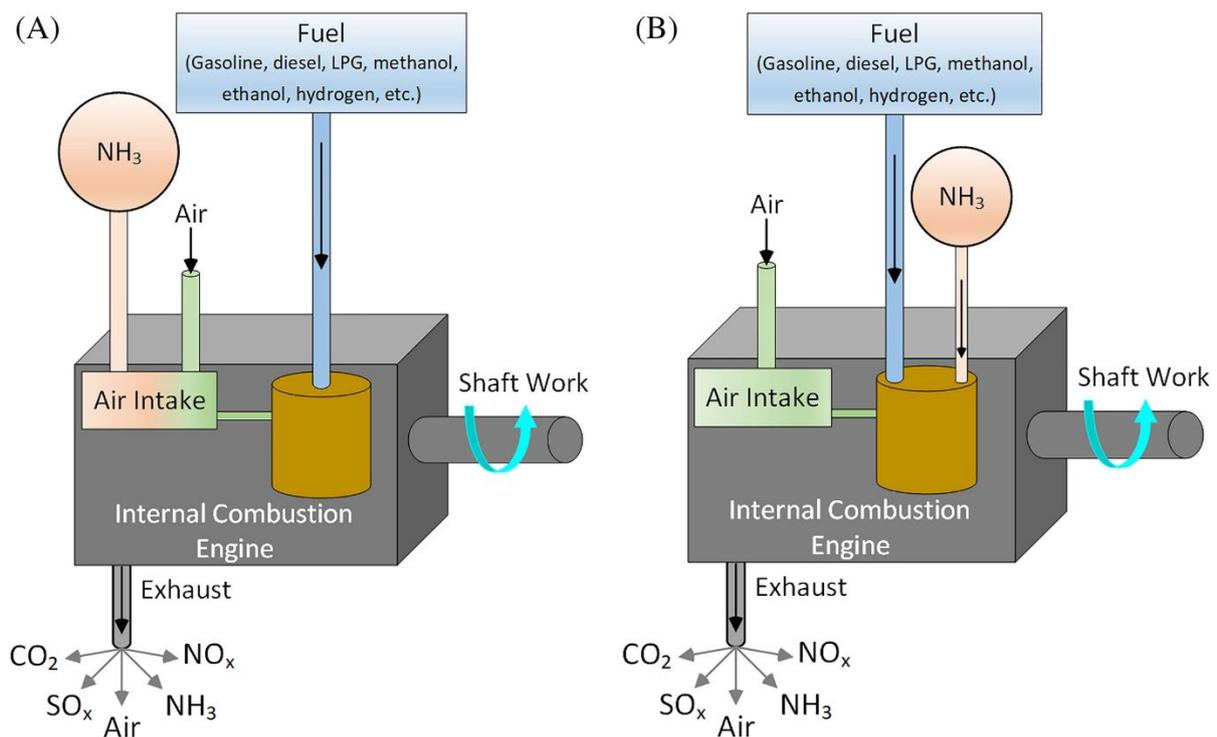


Abbildung 13: Illustration eines Verbrennungsmotors mit Ammoniak-Kraftstoff-Gemisch: (A) Ammoniakzufuhr mit Luft in Gasform und (B) Ammoniakzufuhr getrennt mit Kraftstoff [32, p. 4831]

Ammoniak kann dem Motor entweder in gasförmiger Form mit der Luft aus dem Ansaugkrümmer zugeführt werden oder in flüssiger Form getrennt vom zugehörigen Kraftstoff in den Zylinder eingespritzt werden. Die Entzündung von Ammoniak wird dadurch begünstigt, dass sich die herkömmlichen Kraftstoffe bei einer niedrigen Temperatur entzünden, wodurch sich die Temperatur im Zylinder erhöht. Der übliche Weg Ammoniak in den Motor zu leiten, ist die Zufuhr von Luft aus dem Ansaugkrümmer (A). Um eine möglichst hohe Leistung und möglichst

geringe Emissionen zu gewährleisten, sollte das Gemisch aus Ammoniak, Kraftstoff und Luft exakt eingestellt werden. Dafür wird ein automatisches Steuerungssystem und eine Mischkonstruktion benötigt. Es soll, idealerweise, ein Mischer für jeden konventionellen Kraftstoff, der mit Ammoniak gemischt werden soll, entwickelt und eingestellt werden, um das optimale Mischungsverhältnis von Ammoniak, Brennstoff und Luft zu erreichen.

Ammoniak kann auch durch getrennte Einspritzung von Ammoniak und Kraftstoff in der Flüssigphase in den Kolben gespritzt werden, wie in Abbildung 13 B dargestellt ist. Bei dieser Verfahrensweise sollten die Durchflussmengen von Ammoniak und dem Kraftstoff gut aufeinander abgestimmt werden. Des Weiteren sollten effiziente Ammoniakeinspritzdüsen entwickelt werden, um einen Ammoniakschlupf zu verhindern [32, p. 4831]. Ammoniakschlupf ist ein Industriebegriff für nicht umgesetztes Ammoniak, das durch den SCR¹⁵ (Selektiver katalytische Reduktion) gelangt. Dies tritt auf, wenn die injizierte Ammoniakmenge zu hoch oder die Temperatur zu niedrig ist, um Ammoniak reagieren zu lassen. Um die Verbrennungsvorgänge und die Leistung zu verbessern, kann ein Turbolader in den Motor integriert werden. Durch die hohe Oktanzahl von Ammoniak kann der Motor stärker aufgeladen werden als herkömmliche Motoren. Ein höherer Druck erhöht die Temperatur des Gemisches, wodurch die Verbrennung leichter stattfinden kann. Genauso verhält es sich mit der Vorerwärmung von Ammoniak. Ammoniak kann in Ottomotoren verwendet werden, indem Ammoniak und Benzin in flüssiger Phase getrennt in den Kolben eingespritzt werden. Da Ammoniak um ein Fünftel langsamer verbrennt als Benzin, muss der Zündzeitpunkt speziell auf den Kurbelwinkel/die Kolbenposition abgestimmt werden. Wenn 70 % des Benzins durch Ammoniak ersetzt werden, wird die gleiche Menge an Kohlendioxid reduziert [32, p. 4832].

Das Konzept der Nutzung von Ammoniak für Automobile wurde in zahlreichen Unternehmen und Forschungsgruppen in den letzten Jahrzehnten getestet. Eine der jüngsten Entwicklungen präsentierte Forscher des Korean Institute of Energy Research. Im Jahr 2014 stellten jene Forscher ihr erfolgreich betriebenes Fahrzeug vor, das teilweise mit Ammoniak (Direkteinspritzung) auf einer 70% hohen Energiebasis zusammen mit Benzin (Direkteinspritzung) betrieben wird [20, p. 7]. Ezzat und Dincer schlugen die Entwicklung eines neuartigen kohlenstofffreien integrierten Kraftstoffsystems für mit Ammoniak und Wasserstoff betriebene Fahrzeuge vor. Das System stellt eine neue Lösung zur Erzeugung von Wasserstoff im Fahrzeug durch elektrochemische Spaltung von Ammoniak dar [20, p. 7].

4.3.1 Änderungen am Motorsystem

Abweichend zu den oben erwähnten Dual-Fuel Konzept, gibt es auch einen Ansatz, bei dem lediglich Ammoniak als Kraftstoff in Motorsystemen verwendet wird. Diese Möglichkeit wird im Folgenden erläutert.

Ein herkömmlicher Verbrennungsmotor kann, ohne dass wesentliche Änderungen am Motor vorgenommen werden müssen, mit Ammoniak betrieben werden. Der Ammoniak-Kraftstoffbehälter und das Versorgungssystem sind die essenziellsten Änderungen, die den gesamten

¹⁵ Dieser wird verwendet, um Stickoxide, mit Hilfe eines Katalysators, in Stickstoff und Wasser umzuwandeln.

Elektrizität versorgen, damit vor Ort Wasserstoff erzeugt werden kann. Das Funktionsprinzip der Elektrolysezelle ist dem Kapitel 2.6.1 zu entnehmen. Während des ICE Betriebs werden die Abgase, die durch die Ammoniak- und Wasserstoffverbrennung mit Luft entstehen, in den TEG an Punkt 5 geleitet. An Punkt 8 verlassen die Abgase den TEG. Der TEG wandelt die thermische Energie in Elektrizität um und ist damit ein nützliches Instrument zur Rückgewinnung der Abwärme aus dem Fahrzeugauspuff. Der aus dem TEG erzeugte Strom wird an Punkt 9 in die AEC mit dem Ammoniak aus dem Ammoniaktank an Punkt 3 zugeführt. Sowohl der TEG als auch die AEC wurden mit einer maximalen Ausgangsleistung von 4 kW entwickelt. Die elektrochemische Reaktion findet in der AEC Einheit statt und führt zu einer Zersetzung von Ammoniak und der Freisetzung von Stickstoffgas aus der Anode an Punkt 12. Wasserstoffgas wird an der Kathode an Punkt 10 freigesetzt. Der Wasserstoffdruck wird auf 0,5 bar reduziert und dem ICE im Anschluss zugeführt [33, p. 229].

4.3.2 Ammoniak-Diesel-Zweistoffbetrieb

Die Verbrennung von Ammoniak im Zweistoffbetrieb ist ein realistisches Konzept, da der Sekundärbrennstoff mit niedriger Selbstzündungstemperatur die Verbrennung des Gemisches auslösen kann. Forschern gelang der Betrieb eines Diesel-Ammoniak-Doppelzündungsmotors mit einem Verdichtungsverhältnis von 15,2:1, verglichen mit dem 35:1 Verhältnis, welches für den Betrieb mit reinem Ammoniak verwendet wird. Laut den Forschern ist eine zufriedenstellende Verbrennung dann möglich, wenn das Ammoniak spätestens 40 Kurbelwinkelgrade vor dem Ende der Dieseleinspritzung in den Zylinder eingespritzt wird. Erfolgt eine spätere Ammoniakeinspritzung, so kann das zu Zündaussetzern führen [20, p. 9]. Im Jahr 2008 demonstrierten Reiter und Kong [34] den Betrieb eines Selbstzündungsmotors mit Ammoniak im Zweistoffbetrieb. Dieselkraftstoff wurde als Zündquelle verwendet, während der gasförmige Kraftstoff mit Ammoniakeinspritzung als Ersatz für den Dieselkraftstoff verwendet wird, um den Kohlestoffgehalt des zugeführten Kraftstoffs und die damit verbundenen Treibhausgase zu reduzieren. Der Motor wurde erfolgreich unter verschiedenen Drehzahlen, Lasten und Ammoniak-Anteilsverhältnissen (bis zu 95 %) betrieben. Ein idealer Kraftstoffverbrauch mit einem Verbrennungswirkungsgrad von circa 95 % ist bei einem Ammoniakanteil zwischen 40 und 80 % gewährleistet. Eine Stickoxidreduzierung erfolgt trotz des im Kraftstoff gebundenen Stickstoffs. Das National Institute of Maritime, Port and Aviation Technology in Japan hat umfangreiche Forschungsarbeiten [20, p. 11] zu dem Einsatz von Ammoniak als Kraftstoff in einem Zweistoff-Kompressionsmotor mit Doppelzündung durchgeführt. Der Motor war mit einem selektiven katalytischen Reduktionssystem (SCR) ausgestattet, der die Stickoxid- und unverbrannten Ammoniak-Emissionen reduzieren soll. Es wurde festgestellt, dass eine Erhöhung der Ammoniakzufuhr bei gleichbleibender Leistung des Motors zu einem niedrigeren Verdichtungs- und Spitzendruck mit einer längeren Zündverzögerung führt. Diese Tatsache führt zu einem erheblichen Anstieg der unverbrannten Ammoniak- und Stickstoff-Emissionen. Ammoniak ist eine praktikable Lösung für selbstzündungsmotoren, vorausgesetzt es werden Mehrfacheinspritzungen und SCR-Technologien zur Kontrolle der Emissionsbildung verwendet und implementiert [20, p. 11].

Zu diesem Gebiet gibt es relevante Projekte wie das Projekt AmmoniaMot der Firma MAN Energy Solutions und das Projekt HydroFuel. Das Projekt AmmoniaMot hat das Ziel, einen Dual-Fuel-Motor für mittlere Drehzahlen zu entwickeln. Der Motor soll mit Diesel und Ammoniak betrieben werden [35]. Bei dem Projekt HydroFuel handelt es sich um eine Zusammenarbeit zwischen Forschern der University of Ontario Institute of Technology und der Firma HydroFuel. Dabei ist erwähnenswert, dass HydroFuel das erste mit Ammoniak betriebene Auto in Kanada gebaut hat. Seitdem hat das Unternehmen Diesel-Ammoniak-Zweikraftstoffsysteme für verschiedene Anwendungen entwickelt, wie beispielsweise schwere Nutzfahrzeuge, Lokomotiven, Schiffe und stationäre Maschinen sowie die Kommerzialisierung von Ammoniak basierten Methoden zur chemischen Speicherung zu erneuerbaren Energien. Dabei muss erwähnt werden, dass der Ersatz fossiler Kraftstoffe durch ammoniakbasierte Kraftstoffe derzeit eher riskant ist, da die Abgase umweltschädliche Stickoxide enthalten. Daher ist es wünschenswert, eine NO_x-Reinigungstechnik in ein jedes auf Ammoniak basierende Energiesystem zu integrieren [8, p. 1060]. Eine ausgiebige Literaturrecherche hat ergeben, dass es kaum technische Informationen zu diesen Projekten gibt, sodass eine ausführliche Darlegung der technischen Spezifikationen nicht im Bereich des Möglichen liegt.

4.3.3 Grünes Ammoniak in Traktoren

Forscher an der University of Minnesota haben kürzlich erfolgreiche Praxistests ihres Ammoniak-Motors durchgeführt, bei denen sie einen Schwerlasttraktor mit einer Mischung aus 70 % Diesel und 30 % Ammoniak auf landwirtschaftliche Flächen betreiben. Das Projekt ist Teil des multidisziplinären Ammoniak-Forschungsprogramms der Universität, zu dem auch die Wind-to-Ammonia-Demonstrationsanlage gehört. Das Projekt trägt den Namen „Clean Vehicles Fueled by Hydrogen from Renewable Ammonia“, was übersetzt „Saubere Fahrzeuge, die mit Wasserstoff aus erneuerbarem Ammoniak betrieben werden“ bedeutet. Das Dual-Fuel-System der University of Minnesota gewinnt die Abwärme des Motors zurück und wandelt sie in chemische Energie um, indem es einen Teil des Ammoniak-Kraftstoffs spaltet. Beim Zersetzen oder Aufbrechen des Ammoniakmoleküls entsteht aus dem Ammoniak Wasserstoff.

Die Reaktion ist endotherm und verbraucht viel Energie. Indem diese Reaktion mit Motorwärme angetrieben wird, wandelt dieses Zweistoffsystem Abwärme in Brennstoffenergie um und erhöht so die Effizienz des Systems. Die zurückgewonnene Energiemenge, durch die Nutzung von Abwärme zum Cracken von Ammoniak, ist erheblich. Der Energiegehalt von Ammoniak beträgt 5,17 MWh/t, wenn es zu Wasserstoff gecrackt wird, da der Heizwert von Wasserstoff größer ist, als von Ammoniak. Das Verbrennungsmotorsystem der University of Minnesota ist nicht darauf ausgelegt, den gesamten Ammoniakkraftstoff in Wasserstoff zu spalten. Der genaue Anteil des gespaltenen Ammoniaks in Wasserstoff variiert je nach Drehzahl und Motorbetrieb, denn bei höheren Drehzahlen nimmt die Umwandlung von Ammoniak zu Wasserstoff zu [36]. Theoretisch könnte Ammoniak 90 % des Dieselkraftstoffs ersetzen, der normalerweise für den Betrieb eines Traktors verwendet wird, aber das ist nicht realisierbar, ohne dass Ammoniak in die Abgase gelangt. In der nachfolgenden Abbildung 15 ist der mit Ammoniak betriebene Traktor der University of Minnesota abgebildet.



Abbildung 15: Ammoniak-Traktor der University of Minnesota [36]

4.3.4 Projekt CSIRO

Das Projekt CSIRO (Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation) stellt sich der globalen Herausforderung, den schwer zu transportierenden grünen Wasserstoff zu produzieren. Dieser könnte Fahrzeuge und Industrien auf der ganzen Welt antreiben. Der Lösungsvorschlag von CSIRO, ist eine Metallmembran, die die Wasserstoffabscheidung ermöglicht. Die CSIRO-Forschung befasst sich mit der Rückgewinnung von Ammoniak in reinen Wasserstoff am oder in der Nähe des Einsatzortes. Die Membranen bestehen aus einer dünnen Metallschicht, die alle Gase, außer Wasserstoff, blockieren. Durch das Verknüpfen eines Katalysators mit den Membranen, lässt sich reiner Wasserstoff aus Ammoniak effizient herstellen.

Das Ziel dieses zweijährigen Projekts ist die Produktion von mindestens fünf Kilogramm Wasserstoff pro Tag aus Ammoniak mit Hilfe des eben erwähnten Verfahrens [37]. Die nachfolgende Abbildung 16 zeigt das Prinzip dieses Verfahrens.

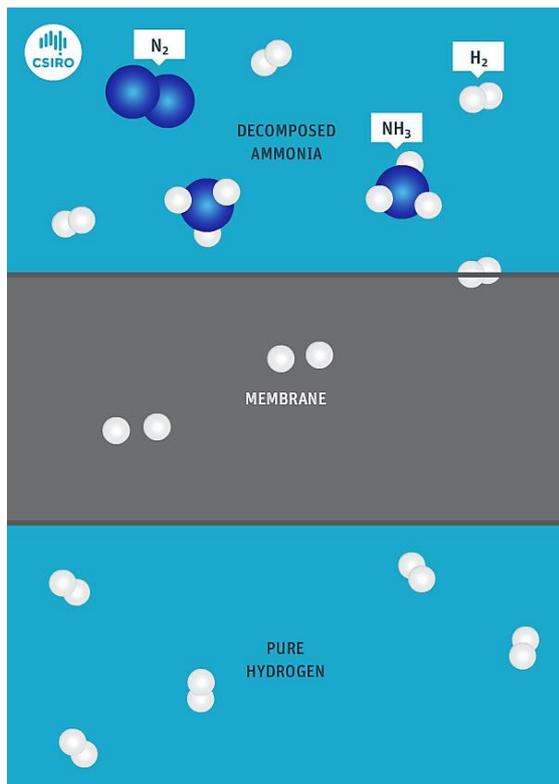


Abbildung 16: CSIRO-Technologie zur Gewinnung von reinem Wasserstoff aus Ammoniak [37]

Die Technologie ist mit einer Produktionsrate von 5 kg Wasserstoff pro Tag demonstriert worden. Der daraus gewonnene reine Wasserstoff wird erfolgreich in Elektrofahrzeugen eingesetzt, die durch Brennstoffzellen betrieben werden.

4.4 Grüner Ammoniak als Kerosinersatz

Die weltweite Luftfahrtindustrie produziert etwa 2 % aller vom Menschen verursachten Kohlenstoffdioxidemissionen. Der Luftverkehrssektor ist für 12 % der Kohlenstoffdioxidemissionen aus allen Verkehrsquellen verantwortlich, während es beim Straßenverkehr 74 % sind. Etwa 80 % der Kohlenstoffdioxidemissionen stammen von Flügen mit einer Strecke von mehr als 1.500 km, für die es keine praktischen alternativen Verkehrsmittel gibt. Durch die gesamten lokalen und internationalen Flüge wurden im Jahr 2015 insgesamt über 770 Millionen Tonnen CO_2 produziert [38, pp. 1-2]. Düsenantriebe verbrennen verschiedene auf Kerosin basierende Treibstoffe mit sehr hoher Energiedichte, die Flugzeuge auf ein enormes Tempo bringen. Der Nachteil dessen ist, dass das herkömmliche Flugzeugbenzin aus fossilen Energiequellen hergestellt wird und damit für einen hohen Anteil an den weltweiten Kohlenstoffdioxidemissionen verantwortlich ist. Viele alternative Treibstoffe für Flugzeuge verfügen über eine deutlich geringere Energiedichte als das herkömmliche Kerosin. Des Weiteren sind Batterien für Flugzeuge noch zu groß und zu schwer, weshalb Ammoniak und Wasserstoff immer weiter in den Vordergrund geraten. Wird Ammoniak oder Wasserstoff als Kerosinersatz verwendet, so müssen Flugzeuge anders gestaltet werden, auch hinsichtlich der Infrastruktur. Der Grund, weshalb sich Ammoniak oder Wasserstoff noch nicht als Kerosinersatz durchgesetzt haben, ist die Wirtschaftlichkeit [39].

Eine 2020 veröffentlichte Studie kombiniert die Wärmetauschertechnologie von Reacton Engines mit der Ammoniakspaltungstechnologie. Durch das Zersetzen von grünem Ammoniak zu Wasserstoff ahmt das resultierende Ammoniak-Kraftstoffgemisch Düsentreibstoff nach, so dass bestehende Motoren und Flugzeuge für die Verwendung emissionsfreier Kraftstoffe umgerüstet werden können. Aufgrund der Dichte von flüssigem Ammoniak, können herkömmliche Flugzeugkonfigurationen verwendet werden und es könnte möglich sein, ein bestehendes Triebwerk nachzurüsten, was zu einem kohlenstofffreien Jet führen würde. Ein Beispiel für einen erfolgreichen Praxistest bietet das Raketenflugzeug X-15 der NASA [40]. Ein Foto des Raketenflugzeugs X-15 ist der nachfolgenden Abbildung 17 zu entnehmen.



Abbildung 17: Raketenflugzeug X-15 [39]

Das Raketenflugzeug des Typs X-15 verwendet ein Zweistoffgemisch aus Ammoniak und flüssigem Sauerstoff. Im Rahmen dieser schlägt Reaction Engines vor, einen einzigen Treibstofftank zu verwenden und einen Teil des Ammoniaks ins Wasserstoff zu spalten. Der so entstehende Stickstoff kann in die Atmosphäre freigesetzt werden. Durch dieses Vorhaben entsteht ein Zweistoffgemisch aus Ammoniak und Wasserstoff [40]. Das Funktionsprinzip eines Flugzeugs, welches mittels eines Zweistoffgemisches, das als Kerosinersatz fungiert, betrieben wird, ist der Abbildung 18 zu entnehmen.

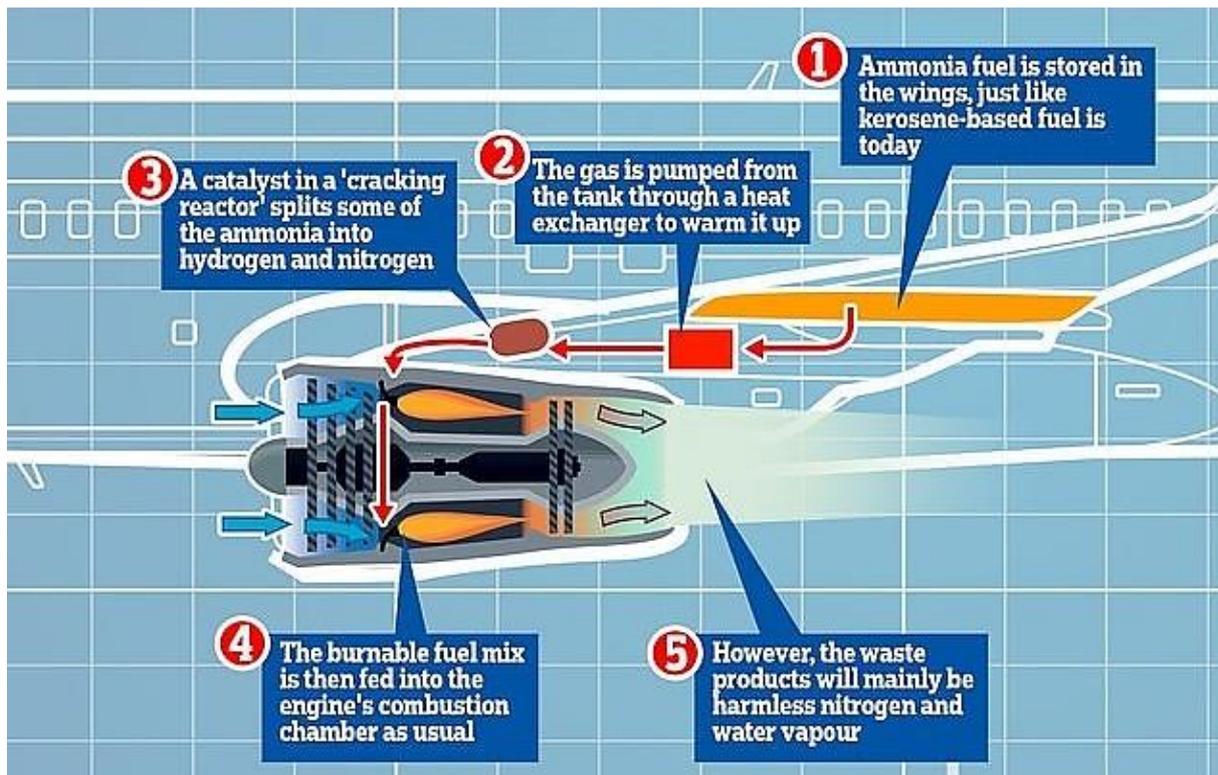


Abbildung 18: Funktionsprinzip der Verwendung von Ammoniak als Kerosinersatz [40]

Wie in Abbildung 18 zu erkennen ist, erhalten die Wärmetauscher (2) die Hitze aus dem Triebwerk und heizen damit das Ammoniak auf, während es mittels eines Katalysators (3) zum Teil in Wasserstoff umgewandelt wird. Das Zweistoffgemisch aus Ammoniak und Wasserstoff wird dann als Treibstoff verwendet (4) und wird wie Kerosin verbrannt. Die Emissionen (5) beschränken sich dabei lediglich auf Wasserdampf und Stickstoff. Diese Technologie bedeutet nicht nur, dass Ammoniak ein praktikabler Flugkraftstoff sein kann, sondern auch, dass Nachrüstungen möglich sind, wodurch die potenziellen Kosten für die Dekarbonisierung des Luftfahrtsektors erheblich gesenkt werden [40].

4.5 Ammoniak als Energiespeicher

Erneuerbare Energien beginnen den Energieerzeugungssektor zu dominieren. Durch ihre nicht vorhandenen Kohlenstoffemissionen und dem damit verbundenen Potenzial die Klimaziele zu erreichen, werden diese immer weiter bevorzugt. Aufgrund der Unzuverlässigkeit dieser Energiequellen sucht die Industrie zunehmend nach neuen Methoden der Energiespeicherung. Die beliebtesten Alternativen sind derzeit, aufgrund ihrer Langlebigkeit und hohen Energiedichte, Lithium-Ionen-Batterien. Doch die steigenden Kosten für Lithium (im Jahr 2017 um 240 % gestiegen) und die Gefahr der Erschöpfung der Ressourcen veranlassen die Entwickler nach anderen kohlenstoffarmen Batterietypen zu suchen. Während in Gold, Kobalt, Wasser und Natrium die Alternativen gesucht werden, hat Siemens eine neue Entwicklung vorgestellt: grüner Ammoniak-Energiespeicher-Demonstrator. Dieser nutzt erneuerbare Energien zur Herstellung von Ammoniak, in dem er aus Wasser gewonnenen Wasserstoff und Luftstickstoff kombiniert. Der so entstehende Ammoniak wird in einem Tank gespeichert und bei Bedarf wieder

in Strom umgewandelt. Dies geschieht entweder mittels herkömmlicher Verbrennungsmethoden oder durch das Zersetzen des Ammoniaks in Wasserstoff und Stickstoff [41].

Ein Ammoniak-Energiespeichersystem weist im Vergleich zu vielen anderen traditionellen Energiespeichermethoden erhebliche Vorteile im großen Maßstab und geringere Einschränkungen bezüglich des geographischen Hintergrunds auf. Tabelle 4 enthält einen technischen Vergleich von Ammoniak, Wasserstoff und Lithiumbatterien hinsichtlich ihrer Energiespeicherqualitäten [24, p. 102].

Tabelle 4: Vergleich verschiedener Energiespeichermethoden [20, p. 102]

Speichermedium	Speicherdruck (bar)	Speichertemperatur (°C)	Energiedichte (kWh/L)	Lagerzeit (h)
Ammoniak	9	-33	4,3	10 - 10000
Wasserstoff	350 - 700	-253	2,5	10 - 1000
Lithiumbatterie	-	-	0,45	< 10

Wie in Tabelle 4 zu erkennen ist, sind Lithiumbatteriespeichersysteme aufgrund ihrer sehr geringen Energiedichte von 0,45 kWh/L, was umgerechnet etwa 0,9 MJ/kg¹⁶ sind, nicht für die Energiespeicherung im großen Maßstab geeignet. Lithiumbatteriespeichersysteme sind 21 mal schwerer als ammoniakbasierte Speichersysteme und weisen ein zehn Mal größeres Volumen auf. Das derzeit größte installierte Lithiumbatteriespeichersystem kommt von der Firma Tesla und weist eine Speicherkapazität von 100 MWh auf. Ammoniak kann hingegen, zur Speicherung von erneuerbaren Energien, im Gigawatt-Maßstab eingesetzt werden. Des Weiteren ist Ammoniak ein vielversprechender Energieträger für eine Speicherzeit von über 1.000 Stunden, was verglichen mit Lithiumbatterien (weniger als zehn Stunden) um ein Vielfaches größer ist und diese zudem höhere Speicherkosten aufweisen. Außerdem ist die Entsorgung von gebrauchten Lithiumbatterien nicht umweltschonend. Darüber hinaus können Lithiumbatterien einen Wirkungsgrad von 80 % erreichen, doch ihre Speicherkapazität steht in Abhängigkeit zu ihrer Größe, wodurch ihre Anwendung im großen Maßstab verhindert wird. Die Abbildung 19 zeigt die Kosten der drei Energiespeichermedien in \$/kWh in Abhängigkeit von ihrer Speicherzeit in Stunden.

¹⁶ Dieser Wert lässt sich mit Hilfe der Dichte von Lithium 0,53 g/cm³ und der Umrechnung von der Einheit Kilowattstunde in Megajoule (Faktor 3,6, also 1 kWh = 3,6 MJ) berechnen.

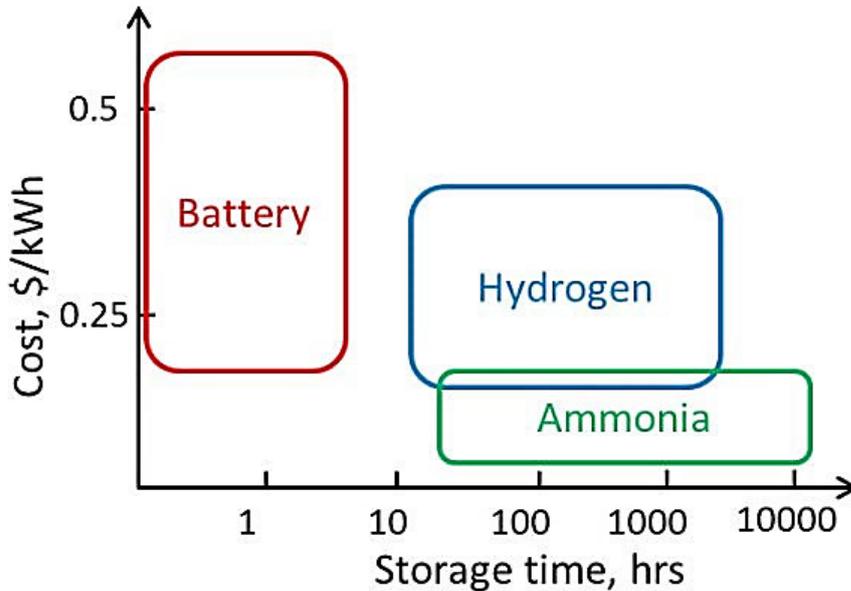


Abbildung 19: Kosten pro Speicherzeit der drei Energiespeichermedien [24, p. 103]

Aus Abbildung 19 ist ersichtlich, dass Ammoniak das beste Verhältnis zwischen Speicherzeit und Kosten aufweist, denn dessen Kosten sind vergleichsweise gering und dafür weisen sie die längsten Speicherzeiten auf. Ammoniak und Wasserstoff sind beides stabile Energiespeicher und können im Vergleich zu Lithiumbatterien länger gelagert werden. Jedoch muss dabei erwähnt werden, dass Wasserstoff, bei gleicher Speicherdauer, höhere Speicherkosten als Ammoniak aufweist, was aus den teureren Speichertanks (siehe Kapitel 3.2) von Wasserstoff zurückzuführen ist. Darüber hinaus weist Ammoniak die besten Speichereigenschaften auf und erfordert lediglich 0,25 Dollar pro Kilowattstunde elektrischer Energie [24, p. 102].

4.6 Ammoniak in Gasturbinen

Die Gasturbine ist eine weitere Stromerzeugungsanlage, die durch Ammoniak betrieben werden kann. Damit ist eine Gasturbinenbrennkammer, die eine Kombination aus grünem Ammoniak und anderen Brennstoffen mit kontrollierten Emissionen und Verbrennungseigenschaften verbrennt, wünschenswert. Bevor auf die Studien, die zum besseren Verständnis von Ammoniak-Brennstoffmischungen in Gasturbinen beitragen, hingewiesen wird, muss erwähnt werden, dass es sich hierbei um ein unausgereiftes Gebiet mit relativ wenig Veröffentlichungen über die Entwicklung von Ammoniak-Gasturbinen handelt [2, p. 84].

Frühere Forschungsarbeiten aus den 1960er Jahren zur Entwicklung von mit Ammoniak betriebenen Verbrennungssystemen zeigen, dass die Zündenergie von Ammoniak im Vergleich zu fossilen Brennstoffen aufgrund der geringen Reaktivität von Ammoniak erheblich höher war. Dennoch muss erwähnt werden, dass die Dissoziation von Ammoniak schnellere Flammen erzeugen kann, die ähnliche Eigenschaften wie einige gängige Kohlenwasserstoffe aufweisen. Aufgrund dessen wurde festgestellt, dass 28 % dissoziiertes Ammoniak als Ersatzbrennstoff in Gasturbinenverbrennungssystemen verwendet werden kann. Ein Problem dabei ist die langsame chemische Reaktionsgeschwindigkeit bei Ammoniak-Luft-Gemischen als

Turbinenbrennstoff. Die langsame chemische Reaktionsgeschwindigkeit führt zu einer laminaren Verbrennungsgeschwindigkeit von circa 0,06 bis 0,08 m/s. Um eine ausreichende Verweilzeit für die Reaktion zu ermöglichen, wird der Luftstrom reduziert. Jedoch führt dieses Unterfangen zu einer geringeren Reynoldszahl, wodurch lediglich geringere Turbulenzen und eine weniger effektive Durchmischung erreicht werden können. Dies führt wiederum zu einer Verringerung der Verbrennungseffizienz [2, pp. 84-85].

Zuletzt wurden verschiedene Ansätze zur Verwendung von Ammoniak als flexibler Brennstoff in Gasturbinen verfolgt, wobei die meisten dieser Ansätze zu dem Schluss kamen, dass die Emissionen die größte Einschränkung solcher Technologien sein. Das Unternehmen SPG Advanced Propulsion and Energy ist eines der wenigen Unternehmen, das behauptet, kurz vor der Entwicklung kommerzieller Systeme zu stehen. Die wichtigsten Herausforderungen, so SPG Advanced Propulsion and Energy, sind die niedrigeren Flammtemperaturen und die langsamere Kinetik von Ammoniak, die instabile Verbrennung, die zuverlässige Ammoniakverdampfung zur Verbesserung der Effizienz und die Vorspaltung des Moleküls zur Erhöhung der Flammgeschwindigkeit und der Verbrennungsraten [2, p. 85]. Das Fukushima Renewable Energy Institute (FREIA) hat dahingehend flexible Brennstoffplattformen für die Verbrennung von flüssigem Ammoniak aus erneuerbaren Energien, also grünem Ammoniak aus Wind- und Solarenergie, in Kombination mit Kerosin in einer 50 kW Mikrogasturbine entwickelt. Es wurde nachgewiesen, dass die Anlage mit Ammoniak-Kerosin-Gemischen in unterschiedlichen Konzentrationen betrieben werden kann. Die Gasturbine wurde mit Kerosin gestartet und anschließend durch grünes Ammoniak ersetzt. Eine Ausgangsleistung von 17 bzw. 21 kW wurde mit 38 bzw. 30 % Ersatz des Kerosins durch grünes Ammoniak erreicht. Jedoch stiegen die Stickoxid Emissionen in Abhängigkeit von der eingespritzten Ammoniakmenge deutlich an.

Die derzeit beste Lösung, um dieses Problem zu vermeiden, sind selektive Katalysatoren (SCR). Durch den Einsatz eines solchen Katalysators werden die erzeugten Emissionen von 600 ppmV¹⁷ auf lediglich 10 ppmV reduziert. Die Cardiff University in Großbritannien und Tohoku (Japan) arbeiten zurzeit an neuen Gasturbinen, die große Energiemengen bei niedrigen Emissionsraten liefern könnten. Das Problem dabei ist die einstufige Verbrennung, denn in dieser ist es schwierig niedrige Emissionen und hohe Verbrennungsraten zu erhalten. Ein Lösungsansatz ist die zweistufige Verbrennung, bei der Studien auf niedrigere Stickoxid- und unverbrannte Gasemissionen bei gleichzeitig hohen Verbrennungswirkungsgraden hindeuten [2, p. 85].

Mitsubishi Power hat mit der Entwicklung einer 40 MW Gasturbine begonnen, die zu 100 % mit Ammoniak betrieben wird. Da bei der Verbrennung von Ammoniak kein Kohlenstoffdioxid entsteht, wird eine kohlenstofffreie Stromerzeugung erreicht. Sobald diverse Tests durchgeführt worden sind, plant Mitsubishi Power die Kommerzialisierung im Jahr 2025 oder später. Damit wird diese Gasturbine die erste sein, die ausschließlich auf Ammoniak als Brennstoff setzt. Wie bereits in Kapitel 4.6 erwähnt, sind Stickoxide ein großes Problem, welches Mitsubishi Power mittels selektiver Katalysatoren mit einer neu entwickelten Brennkammer lösen will. Das System soll in den Gasturbinen der H-25-Serie des Unternehmens installiert werden. Zuletzt hat Mitsubishi Power Verbrennungstests durchgeführt, wobei grundlegende

¹⁷ ppmV „parts per million“ steht für die Zahl 10^{-6} , wobei das V lediglich angibt, dass es sich hier um ein Volumenmischungsverhältnis handelt [10].

Verbrennungsöfen verwendet wurden, die die Verbrennungsbedingungen von kohlebefeuer-ten Kesseln simulieren können. Diese Tests dienen dazu, grundlegende Daten über die Mit-verbrennung von Ammoniak und Kohle sowie die ausschließliche Verbrennung von Ammoniak zu sammeln. Diese Verbrennungstests für Ammoniakbrenner sind der erste Schritt zur Ent-wicklung solcher Ammoniak-Gasturbinen [42]. In der nachfolgenden Abbildung 20 ist eine Gasturbine der H25-Serie zur Veranschaulichung abgebildet.



Abbildung 20: Gasturbine der Serie H-25 [42]

4.7 Grüner Ammoniak zur CO₂ Abscheidung in der Stahlindustrie/Eisenerzre- duktion

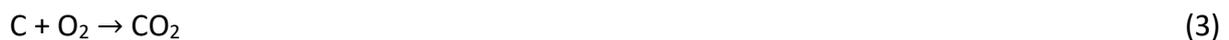
Bevor mit der Beschreibung dieses Anwendungsfalls begonnen wird, muss vorher erwähnt werden, dass dieses Einsatzgebiet von grünem Ammoniak nicht ausschlaggebend für die Treibhausgasemissionen ist. Ammoniak wird hier nur im geringem Umfang verwendet, wodurch es fast irrelevant ist, ob dieser grün oder herkömmlich hergestellt ist.

Die Eisen- und Stahlindustrie ist der größte Energieverbraucher im verarbeitenden Gewerbe der Welt. Sie ist für den Ausstoß von 4-5 % der gesamten CO₂ Emissionen verantwortlich. Durch die hohe Nachfrage nach Eisen- und Stahlerzeugnissen wird der Verbrauch fossiler Ener-gieträger und die CO₂ Emissionen in dieser Branche weiter zunehmen. Aufgrund dessen be-steht dringender Handlungsbedarf, energieeffiziente und kohlenstofffreie Technologien zur Reduzierung des CO₂ Ausstoßes in dieser Industrie zu entwickeln [43, p. 594]. In den letzten zehn Jahren wurden weltweit eine Reihe von Forschungs- und Entwicklungsinitiativen im Rah-men der „CO₂-Durchbruchprogramme“ (ULCOS, AISI, POSCO, COURSE50 usw.) für eine nach-haltige grüne Eisen- und Stahlproduktion durchgeführt. Das Ziel dieser Programme ist die Ent-wicklung neuer Technologien in Kombination mit dem Top-Gas-Recycling für den Hochofen (TGR-BF), die Direktreduktion (DRI), die Eisenerzelektrolyse (EW) unter Verwendung von

fossilen Brennstoffen, Wasserstoff und Strom als innovative Reduktionsmittel für den Reduktionsprozess [43, p. 595]. Zunächst werden im Folgenden die wesentlichsten Eisen- und Stahlproduktionswege beschrieben. Zu den Verarbeitungsschritten von Stahl zählen die Eisenerzeugung, die Primär- und Sekundärmetallurgie, das Gießen und Warmwalzen. Die Stahlindustrie stellt Stahl aus Rohstoffen wie Eisenerz, Kohle und Kalkstein, oder aus recyceltem Stahlschrott her. Bei der Stahlerzeugung gibt es zwei Hauptwege: die primäre Stahlerzeugung, bei der Eisen und Kohle verwendet werden und die sekundäre Stahlerzeugung aus recyceltem Stahlschrott. Das Hauptverfahren der primären Stahlherstellung ist das Sauerstoffblasverfahren (BOF). Beim BOF-Verfahren besteht der Hochofenprozess (BF) aus zwei Stufen, sodass die Stahlproduktion somit als BF-BOF-Route bekannt ist. Bei der sekundären Stahlerzeugung wird Stahl aus recyceltem Stahlschrott, der mit Hilfe von Hochleistungslichtbögen in einem Elektrolichtbogenofen (EAF) erschmolzen wird, hergestellt. Stahlschrott wird als Ergänzung von Roheisen verwendet, das als direkt reduziertes Eisen (DRI) bezeichnet wird. Das DRI-EAF-Verfahren ist eine alternative primäre Stahlerzeugungsrouten zum BF-BOF-Verfahren [43, pp. 596-597]. Durch die Reduktionsreaktion im Hochofen [43, p. 597]:



und die Verbrennungsreaktion von kohlestoffhaltigen Materialien [43, p. 598]:



wird eine große Menge Kohlenstoffdioxid erzeugt.

Wenn CCS zur Verfügung steht, wäre dessen Einführung in kohlebasierten integrierten Stahlwerken ein wirksamer Weg für eine nachhaltige grüne Eisen- und Stahlproduktion. Es gibt eine Reihe von CO₂-Abscheidungssystemen, die sich für die Eisen- und Stahlherstellung eignen. Die Wahl eines geeigneten CO₂-Abscheidungsprozesses hängt von der Art des Verbrennungsprozesses ab. Um das CO₂ in den Abgasen von Industrieprozessen effektiv abzuscheiden, sind verschiedene Technologien entwickelt worden oder befinden sich derzeit in Entwicklung. Unter den Technologien ist die chemische Absorption unter Verwendung einer Lösung auf Aminbasis, insbesondere Monoethanolamin (MEA), derzeit in der Vermarktung. MEA hat sich als die effektivste Technologie zur CO₂ Rückgewinnung in Chemieanlagen etabliert. Während die MEA basierte CO₂ Rückgewinnung für die Lebensmittel- und Chemieindustrie wirtschaftlich rentabel sind, sind sie für die Entfernung von CO₂ aus Kraftwerksabgasen zu kostspielig [44, pp. 1486-1487].

Auf der Grundlage dieser Arbeit wird die CO₂-Abscheidung mittels wässrigem Ammoniak, das als Verfahrensschema in Abbildung 21 dargestellt ist, erläutert.

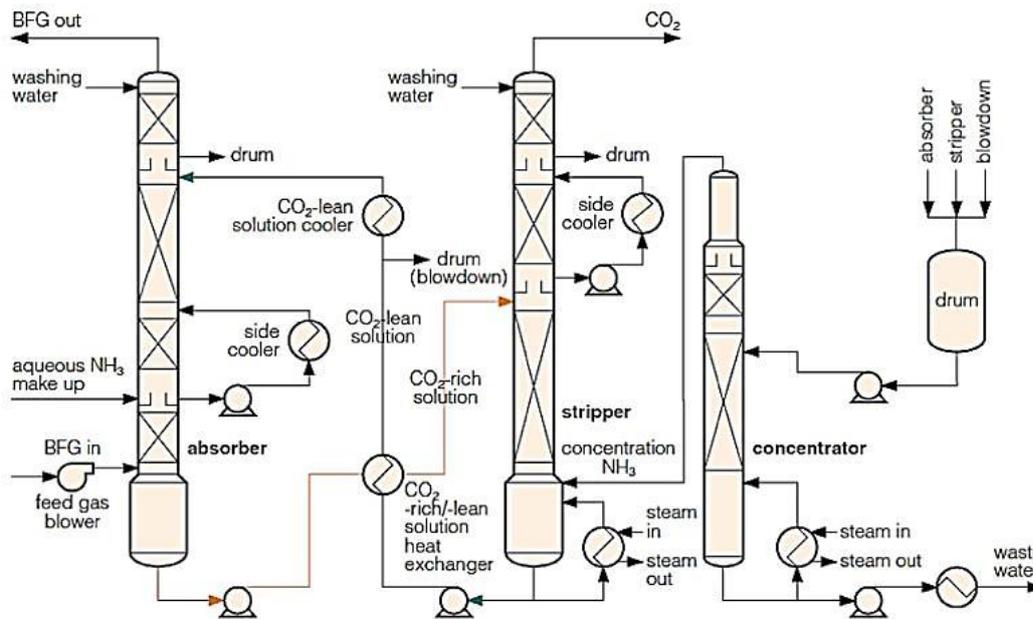


Abbildung 21: Verfahrensschema der CO₂-Abscheidung mit wässriger Ammoniaklösung von BFG [43, p. 602]

Wie in Abbildung 21 zu erkennen ist, werden dem Absorber Ammoniak und Hochofenprozessgas (BFG) zugeführt. Das BFG wird durch ein Gebläse in den Absorber geleitet. Dadurch läuft eine Absorptionsreaktion (4) ab, wodurch Ammoniak mit dem CO₂ aus dem BFG zu Ammoniumcarbonat reagiert.



Die Gaszusammensetzung des Hochofenprozessgases ist der nachfolgenden Tabelle 5 zu entnehmen.

Tabelle 5: Volumenanteile der einzelnen Gaskomponenten im BFG [44, p. 1489]

Komponenten	CO ₂	CO	N ₂
BFG (vol. %)	20 - 23	22 - 25	53 - 58

Nach dem Durchlaufen des Absorbers, passiert das CO₂-gereinigte BFG einen Wasserwaschabschnitt und verlässt den Absorber im Kopf. Die CO₂-reiche Lösung verlässt den Absorber im Sumpf und wird über einen Wärmetauscher mit der CO₂-armen Lösung (siehe CO₂-rich/-lean solution heat exchanger) in den Kopf der Stripperkolonne zugeführt. Dort wird die chemische Reaktion mit der dem Verdampfer zugeführten Wärme rückgängig gemacht, um die Regenerationsenergie aufrechtzuerhalten. Ammoniumcarbonat zersetzt sich bei Temperaturen von 80 - 85 °C. Im Vergleich dazu liegt die Regenerationstemperatur für MEA-Lösungen bei 120 °C. Daher ist eine Ammoniakflüssigkeit mit niedrigen Regenerationstemperaturen für den CO₂-Absorptionsprozess in Eisen- und Stahlwerken von Vorteil, damit viel Abwärme bei niedrigen und mittleren Temperaturen anfällt [44, p. 1488].

Durch die gute Wasserlöslichkeit von Ammoniak, kann CO₂ in reiner Form vom Ammoniakgas durch die Regenerationsreaktion abgetrennt werden. Die regenerierte CO₂-reine Lösung wird über einen Wärmetauscher mit der CO₂-reichen Lösung und einen Kühler zum Boden des

Absorbers zurückgeführt. Dort werden sie erneut zur Abscheidung von CO₂ in dem BFG wiederverwendet. Im Kopf jeder Kolonne wird Waschwasser zugeführt, um das Ammoniak im Auslassgas (CO₂-gereinigtes BFG und zurückgewonnenes CO₂) zu entfernen. Das ammoniakhaltige Waschwasser wird in den Konzentrator geleitet, wo wässriges Ammoniak mit einer hohen Ammoniakkonzentration durch Wärmezufuhr konzentriert wird (Siehe dazu die Zufuhr aus der Absorberkolonne und Stripperkolonne in einen Behälter). Das konzentrierte Ammoniak wird wieder in den Sumpf der Stripperkolonne geleitet [44, p. 1489].

5 Projekte zur Herstellung von grünem Ammoniak

Um eine Dekarbonisierung der bereits erwähnten Sektoren zu erreichen, muss eine ausreichende Produktionskapazität und wirtschaftliche Nachfrage von grünem Ammoniak gewährleistet werden. In diesem Kapitel 5 werden die größten Projekte zur Herstellung von grünem Ammoniak aufgelistet und auf die größten und interessantesten wird detailliert eingegangen. In der nachfolgenden Tabelle 6 ist die Liste der öffentlich angekündigten grünen Ammoniakprojekte, sortiert nach dem Fertigstellungsjahr, dargestellt. Leerstellen in der Tabelle bedeuten, dass die Daten nicht öffentlich verfügbar sind oder der Eigentümer sich noch nicht entschieden hat diese freizugeben.

Tabelle 6: Liste der öffentlich angekündigten grünen Ammoniakprojekte (Stand: April 2021) [15]

Unternehmen	Land	Erneuerbare Energie Ressource	Elektrolyseur Kapazität in MW	Fertigstellung	NH ₃ Produktion in t/a	CAPEX ¹⁸ in Mio. USD
SIP	Japan	-	-	2018	7	-
Iberdrola and Fertiberia	Spanien	Solar	20	2021	4000	150
HaldorTopsoe	Dänemark	Wind & Solar	10	2022	8500	-
NEL & Yara	Norwegen	Wasser	5	2022	5000	-
Hevo Ammoniak Marokko	Marokko	Solar	-	2022	183.000	850
The Oman Company & ACME	Oman	Wind & Solar	250-500	2022	900000	3500
Yara & Engie	Australien	Wind & Solar	10	2023	3500	43,75
CF Industries	USA	-	20	2023	20000	< 450
Engie & Enaex	Chile	Solar	26	2024	18000	1500
NEOM	Saudi-Arabien	Wind & Solar	-	2025	1.200.000	5000
H2-Hub Gladstone	Australien	-	3000	2025	Bis zu 5000 pro Tag ¹⁹	1600
Ørsted & Yara	Niederlande	Wind	100	2025	75000	-
Yara & [44] Aker Horizons	Norwegen	Wasser	5 ²⁰	2026 ²¹	500000	2200
Asian Renewable Energy Hub	Australien	Wind & Solar	15000	2027-28	9.900.000	36000

¹⁸ CAPEX steht für „capital expenditure“ und beinhaltet die Investitionskosten.

¹⁹ Da das Projekt noch nicht begonnen hat, haben die Entwickler diesen Richtwert genannt.

²⁰ Seit 2019 arbeitet das Unternehmen mit Nel zusammen, um den neuen Prototyp der Wasserelektrolyseurtechnologie von Nel in Porsgrunn zu testen. Die Kapazität des Elektrolyseurs wird 5 MW betragen [44]

²¹ Der Pilotbetrieb der Ammoniakfabrik wird, aller Voraussicht nach, 2022 beginnen [44].

Besonders erwähnenswert in Tabelle 6 ist das kürzlich angekündigte Asian Renewable Hub (AREH) in Westaustralien, das bis zur Mitte des Jahrzehnts 15 GW installierte Elektrolyseurkapazität für die Produktion von grünem Ammoniak nutzen will. Auf der Grundlage der veröffentlichten Daten wird dies circa 9,9 Millionen Tonnen Ammoniak pro Jahr entsprechen. Es ist wahrscheinlich, dass die Liste der in Tabelle 6 aufgeführten Projekte in den kommenden Jahren wachsen wird, da die Regierungen ein hohes Bestreben haben, lokale Wasserstoff- und Ammoniakproduktionen zu entwickeln [15].

Zusätzlich hierzu muss erwähnt werden, dass die Anzahl an Projekten zu „Power-to-Hydrogen“ und die damit verbundenen Wasserstofferzeugungsprojekte auf Basis von erneuerbaren Energien um ein Vielfaches mehr sind. In den nachfolgenden Unterkapiteln 5.1 bis 5.7 werden die größten Projekte zur Herstellung vom grünen Ammoniak detailliert beschrieben. Außerdem wird auf zwei Projekte aus Deutschland in Unterkapitel 5.7 eingegangen, obwohl diese kein grünes Ammoniak herstellen, aber dennoch wichtige Konzepte mit grünem Ammoniak darstellen.

5.1 Asian Renewable Energy Hub (AREH)

Das in Westaustralien gelegene Asian Renewable Energy Hub (AREH) ist ein zukunftsweisendes Projekt zur Herstellung von grünem Wasserstoff. Dieses Projekt umfasst 15 GW (10 GW Wind und 5 GW Solar) an Wind- und Solarenergie und ist in der Lage, jährlich etwa 1,8 Millionen Tonnen grünen Wasserstoff und bis zu 10 Millionen Tonnen grünen Ammoniak, auf einer Fläche von etwa 6.500 Quadratkilometern, zu produzieren. Der Entwicklungsvorschlag wurde 2014 initiiert und sah ursprünglich den Export von Strom aus erneuerbaren Energien nach Indonesien und Singapur über Hochspannungskabel unter dem Meeresspiegel vor. Der Umfang des Projekts wurde verlagert, um grünes Ammoniak für den Export zu produzieren und nicht mehr Strom durch Unterseekabel. Zuvor umfasste der Vorschlag den Bau von bis zu 1.743 Windturbinen, bis zu 2 GW Solarmodulen, ober- und unterirdische Übertragungskabeln und vier Unterwasserkabeln zur Stromübertragung nach Singapur [45]. Während der Export von grünem Strom über Unterseekabel immer noch möglich ist, wurde das Projekt im Jahr 2018 in erster Linie auf den Export von grünem Ammoniak umgestellt [46].

Im Jahr 2017 wurde es als 6 GW-Hybridanlage vorgestellt, dann wuchs der Plan auf 9 GW, 11 GW und jetzt 15 GW. Jedoch ist die 15-GW-Hybridanlage nur die erste Stufe. Das Projekt soll schließlich auf 26 GW erneuerbare Wind- und Solarstromerzeugung erweitert werden und Industrien in der gesamten Pilbara wie Bergbau und Mineralverarbeitung sowie asiatische Märkte mit grünem Wasserstoff und Ammoniak versorgen. Darüber hinaus verspricht AREH mindestens 3 GW an Erzeugungskapazität für die Energieverbraucher in der Pilbara selbst [47]. Die Kombination aus Wind- und Solarenergie ist von entscheidender Bedeutung, da sich die Produktionsprofile der beiden Energiezufuhren ergänzen: Wind in der Nacht gleicht die Sonneneinstrahlung am Tag aus, wodurch die Unterbrechung reduziert wird, was den Kapazitätsfaktor und die damit verbundene Rentabilität der Elektrolyseure zur Wasserstofferzeugung und der Haber-Bosch-Anlage zur Ammoniakproduktion erhöht [47]. Das AREH Projekt soll jährlich 40 TWh sauberen Strom erzeugen, der sowohl nach Südostasien als auch für den

inländischen industriellen Verbrauch in der Region Pilbara geliefert wird. Mindestens 3 GW der ersten Phase werden für die Stromversorgung der Pilbara-Region verwendet, in der sich einige der größten industriellen Energieverbraucher Australiens befinden [48].

Die Lebensdauer des Projekts wird auf mindestens 50 Jahre geschätzt. Der Bau soll in Phasen über einen Zeitraum von sieben Jahren abgeschlossen werden, wobei der erste Strom für 2025 erwartet wird. Die Projektentwicklung begann im Jahr 2014, in welchem der Standort des Projekts gesucht wurde. Das Asian Renewable Energy Hub wird auf einer Fläche von 6.500 km² in der Region East Pilbara in Westaustralien errichtet [49]. In dieser herrscht eine durchschnittliche Windgeschwindigkeit von 8,2 m/s und ein Solarstromerzeugungspotenzial von 2.450 kWh/m²a [50, p. 35]. Das Projektareal des AREH-Projekts ist der nachfolgenden Abbildung 22 zu entnehmen.

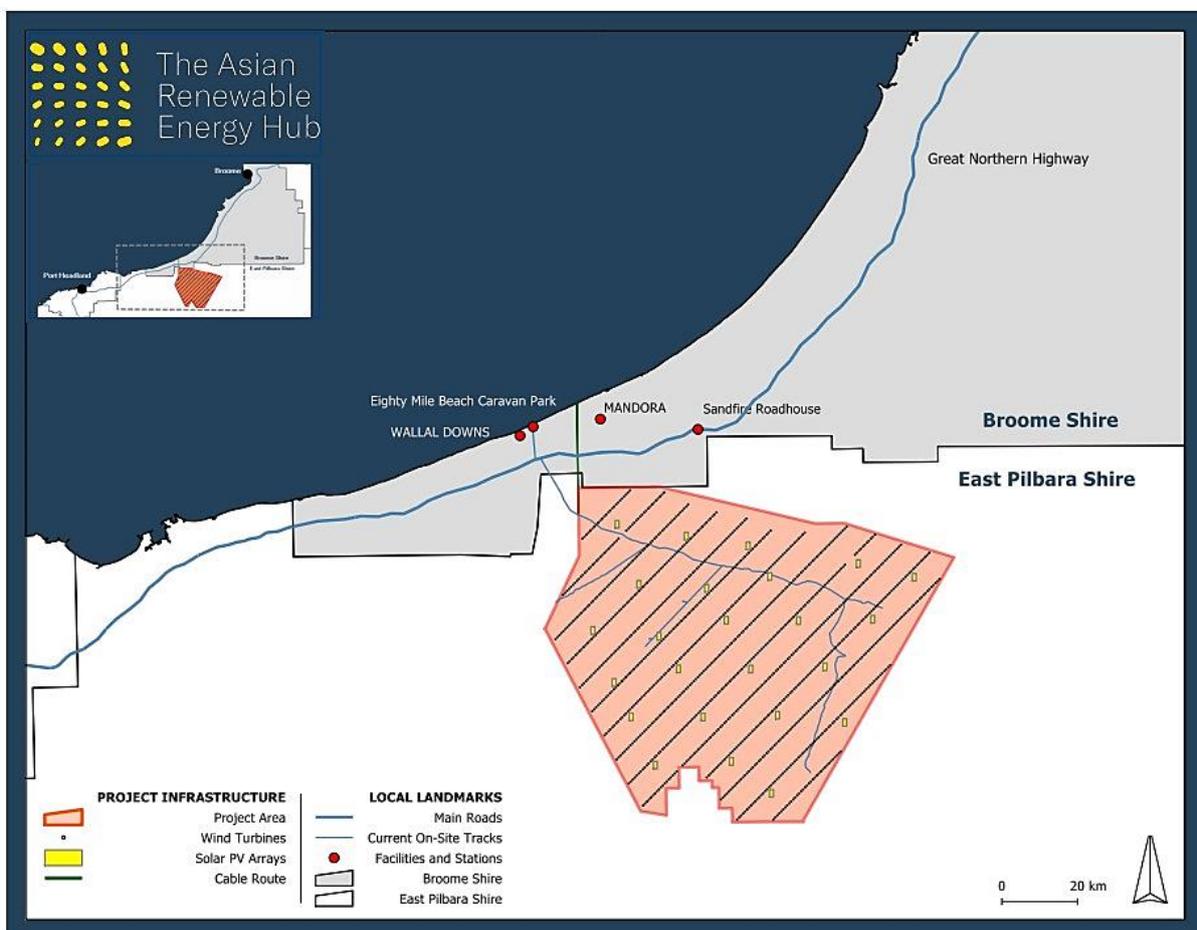


Abbildung 22: Projektareal des AREH-Projekts [47]

Die derzeitige 15 GW-Projektphase umfasst bis zu 1.743 Windturbinen im Abstand von 700 m, mit einer Höhe von jeweils 260 m vom Boden bis zur oberen Rotationsgrenze. Darüber hinaus herrscht eine Photovoltaikleistung von 2 GW, die in 37 mal 55 MW individuelle Solaranlagen aufgeteilt sind. Somit werden die verbleibenden 13 GW mittels Windenergie erzeugt, was zu einer Leistung von circa 22,7 MW pro Windturbine führt. Dazu sind vier Hochspannung-Gleichstrom-Kabel (HVDC) vor der Küste verlegt. Um einen Export des vor Ort erzeugten

grünen Wechselstroms in Gleichstrom zu ermöglichen, ist eine HGÜ²²-Anlage errichtet worden. Dazu sind bis zu 37 über den Standort verteilte Hochspannungsschaltanlagen platziert [46]. Während 3 GW des grünen Stroms für die lokale Industrie bestimmt sind, werden die restlichen 12 GW für die groß angelegte Produktion von grünen Wasserstoffprodukten, wie grünes Ammoniak, für den Inlands- und Exportmarkt verwendet [51].

Der Zeitplan des AREH-Projekts ist in der nachfolgenden Abbildung 23 dargestellt.



Abbildung 23: Projektzeitplan des AREH-Projekts [36]

Die Pläne, das derzeit 15 GW große Projekt auf 26 GW zu vergrößern, stieß im Juni 2021 auf ein großes Hindernis, als die australische Bundesumweltministerin Sussan Ley erklärte, die aktualisierte 26-GW-Version des Projekts würde empfindliche Feuchtgebiete und mehrere Zugvogelarten beeinträchtigen und gegen das Gesetz zum Schutz der Umwelt und zur Erhaltung der biologischen Vielfalt verstoßen [52].

5.2 Projekt Neom

Saudi-Arabien ist für seine Ölvorkommen bekannt, doch nun wird ein zweites Standbein aufgebaut: Im Projekt Neom will der Staat grünen Wasserstoff für den Export produzieren und selbst Deutschland hat bereits auf eine Partnerschaft gesetzt. Die Herrscher Saudi-Arabiens wollen diese Stadt, die bislang nur theoretisch existiert, mit internationaler Hilfe bauen. Das Vorhaben soll circa 500 Milliarden Dollar kosten. Dabei nehmen erneuerbare Energien eine zentrale Bedeutung des Projekts ein. Geplant ist, Wind- und Sonnenstrom in grünen Wasserstoff umzuwandeln. Mit dem klimafreundlichen Energieträger sollen Länder, die bislang auf Öl und Gas von Saudi-Arabien gesetzt haben, versorgt werden. Eine Wasserstofffabrik mit 2.000 MW Leistung für fünf Milliarden Euro ist im Projekt Neom vorgesehen. Neben dem saudischen Energiekonzern ACWA Power sind internationale Unternehmen an dem Projekt beteiligt. Neben dem US-Konzern Air Products ist ebenfalls ein Tochterunternehmen von Thyssenkrupp involviert.

Die Bundesregierung erwartet bis 2030 in Deutschland mit einem Wasserstoffbedarf von bis zu 110 TWh, was etwa einem Fünftel des deutschen Bruttostromverbrauchs entspricht. Aus

²² Hochspannungs-Gleichstrom-Übertragung

diesem Grund sucht Deutschland Partnerländer, die günstig grünen Wasserstoff erzeugen können. Im März 2021 schloss Bundeswirtschaftsminister Peter Altmeier ein Abkommen mit dem Energieminister Saudi-Arabiens Abdulaziz bin Salman Al Saud. Das Abkommen beinhaltet die Zusammenarbeit in Sachen Wasserstoff [53]. Eine entscheidende Größe sind die Kosten des Transports von Wasserstoff. Dabei ist essenziell, in welcher Form der Energieträger geleitet wird. In Kapitel 4.1 wird darauf eingegangen, inwieweit sich Ammoniak als Träger von grünem Wasserstoff eignet. Nach diesem Prinzip will das Projekt Neom den Wasserstoff transportabel machen. Auch aus diesem Grund planen die Saudis, in Neom auch grünes Ammoniak zu produzieren [53]. In der nachfolgenden Abbildung 24 ist das Gebiet des Projektes Neom dargestellt. Mit einer Fläche von 26.000 km² ist das ganze Gebiet ungefähr so groß wie Belgien [54].



Abbildung 24: Das 500-Milliarden-Dollar-Megacity-Projekt Neom in Saudi-Arabien an der Küste des Roten Meeres [54]

Zusätzlich zum Projekt Neom wurde zuletzt „The Line“ vorgestellt. „The Line“ wird ein 170 Kilometer langer Gürtel. Keine Autos, kein Lärm und futuristische Gebäude sollen das Stadtbild prägen. Die lineare Stadt soll sich von der Küste des Roten Meeres beim Golf von Aqaba bis zum Nordwesten des Königreichs verlaufen. Dabei soll „The Line“ die „Revolution des urbanen Wohnens werden“ [54]. „The Line“ soll zu 100 % aus erneuerbaren Energien betrieben werden. Das Funktions- und Lebensprinzip von „The Line“ ist in Abbildung 25 dargestellt.



Abbildung 25: Funktions- und Lebensprinzip von "The Line" [54]

In „The Line“ sollen keine Autos, keine Straßen und keine Kohlenstoffemissionen vorhanden sein. Das Leben in der Millionenstadt soll fußgängerfreundlich sein, weshalb alles wesentliche, wie Schulen, Arztpraxen und Freizeiteinrichtungen, in fünf Minuten fußläufig erreichbar sein sollen. Jeglicher Transport soll, wenn dann, über Ultra-Hochgeschwindigkeitsverkehrsmittel und autonome Mobilitätslösungen ablaufen [54].

5.3 Projekt Yara

Yara und Engie werden eine Anlage für erneuerbaren Wasserstoff zur Herstellung von grünem Ammoniak errichten. Die Anlage, deren Fertigstellung 2023 geplant ist, wird eine der weltweit ersten industriellen Produktionsanlagen für erneuerbaren Wasserstoff sein. Der norwegische Konzern Yara, der weltweit führende Hersteller von Ammoniak und Pflanzenernährungsprogrammen für eine nachhaltige Landwirtschaft und Engie, ein globaler Konzern für kohlenstoffarme Energie und Dienstleistungen, entwickeln das Projekt gemeinsam. Das Projekt umfasst den Bau und Betrieb einer Anlage für erneuerbaren Wasserstoff innerhalb der bestehenden Yara-Pilbara-Ammoniakanlage. Das so hergestellte grüne Ammoniak soll der Dekarbonisierung von Emissionen in der Stromerzeugung, der Schifffahrt und der Düngemittelherstellung dienen. Die Schlüsselemente des Projektes sind, wie der Tabelle 6 zu entnehmen ist, ein 10 MW Elektrolyseur, eine Anlage mit Photovoltaik-Paneele auf einer Gesamtfläche von 20 ha und ein Batteriespeichersystem, mit welchem der Betrieb der Anlage, ohne einen Anschluss ans Stromnetz, gewährleistet wird. In der ersten Phase des Projekts, im Jahr 2023, sollen bis zu 625 Tonnen erneuerbarer Wasserstoff und etwa 3.700 Tonnen²³ grünes Ammoniak pro Jahr produziert werden [55]. Der Zeit- und Projektplan ist in Abbildung 26 dargestellt.

²³ Je nach Quelle variiert der Wert zwischen 3.500 Tonnen und 3.700 Tonnen pro Jahr.

Projekte zur Herstellung von grünem Ammoniak

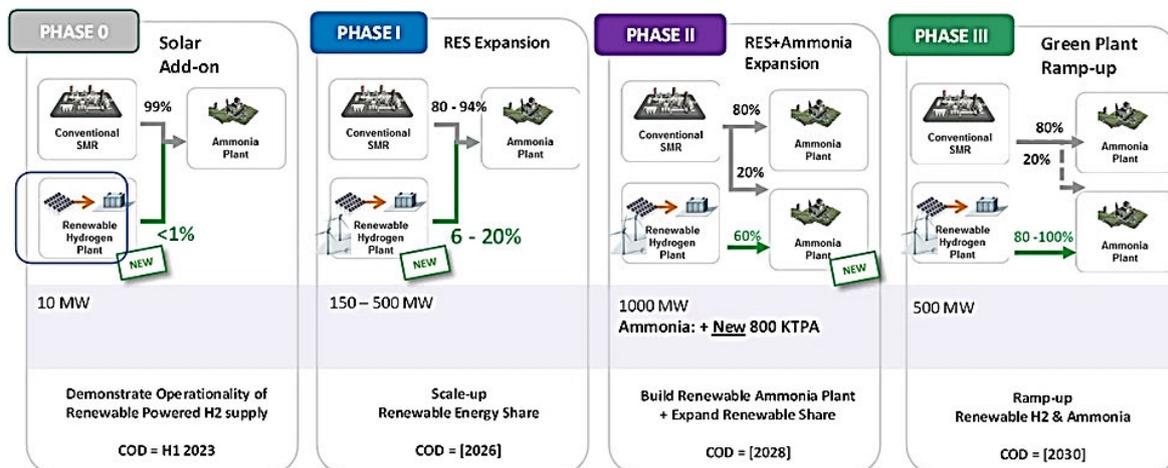


Abbildung 26: Zeit- und Projektplan des Projektes Yara [56]

Gemeinsam mit dem japanischen Stromerzeuger und Gasabnehmer JERA untersucht Yara die Kohlenstoffabscheidung und -speicherung (CCS) für die anfallenden Emissionen. Der Leiter der Außenbeziehungen von Yara erklärte zuletzt, dass 150 bis 600 MW erneuerbare Energien und eine Anlage für erneuerbaren Wasserstoff den Anteil von erneuerbarem Wasserstoff bis Mitte des Jahrzehnts auf bis zu 20 % erhöhen könnten. Dies entspricht der Phase 1 des Projekt- und Zeitplans, der in Abbildung 26 zu sehen ist. In Phase 2 sollen dann ein Gigawatt an erneuerbaren Energien und eine neue Ammoniakanlage mit einer Kapazität von 800.000 t/h hinzukommen. Dieses Vorhaben soll 2028 fertiggestellt werden. In der letzten Phase, der Phase 3, soll die neue Ammoniakanlage bis 2030 mit einer Leistung von 500 MW Solar- und Windenergie zu nahezu 100 % emissionsfreie Rohstoffe erzeugen [56]. Yara, das weltweit 17 Ammoniakanlagen betreibt, plant auch die Herstellung von grünem Ammoniak in Norwegen und den Niederlanden. In Norwegen hat der norwegische Düngerproduzent Yara die Kooperation mit Aker Horizons und Statkraft bekannt gegeben. Gemeinsam wurde das Projekt „HEGRA“ veröffentlicht, was kurz für „HERøya GReen Ammonia“ steht. Dabei zielt dieses Projekt auf die Elektrifizierung und Dekarbonisierung der Ammoniakanlage auf Herøya Porsgrunn, Norwegen. Grünes Ammoniak, das mit erneuerbaren Energien hergestellt wird, würde die Produktion von kohlestofffreiem Dünger ermöglichen und ist, darüber hinaus, auch ein vielversprechender Kraftstoff für den maritimen Sektor. Das Dekarbonisierungsprojekt wird die CO₂-Emissionen um 800.000 Tonnen jährlich reduzieren. Das Projekt soll bereits in den nächsten fünf bis sieben Jahren realisiert werden [57].

5.4 Projekt HyEx

Zwei Projekte zur Erzeugung von grünem Wasserstoff und Ammoniak im Norden und Süden Chiles gehören zu der HyEx-Initiative von Engie und Enaex. Der Energieriese Engie und der chilenische Sprengtechnologieführer Enaex sind seit Juli 2019 Kooperationspartner, um die Machbarkeit der grünen Ammoniakproduktion aus erneuerbarem Wasserstoff zu untersuchen. Enaex ist ein wichtiger Hersteller von Ammoniumnitrat, das in der Bergbauindustrie

häufig als Sprengstoffmittel verwendet wird und könnte damit zur Produktion von umweltfreundlichen Sprengstoff einen wichtigen Beitrag leisten. Im HyEx-Projekt wird ein Solarpark mit einer Leistung von 2.000 MW errichtet, der eine Wasserstoff-Elektrolyseanlage mit einer Leistung von 1.600 MW antreiben soll, damit 124.000 Tonnen grüner Wasserstoff, welches in eine Ammoniakanlage eingespeist werden und jährlich 700.000 Tonnen Ammoniak produzieren würde. Die Hälfte dessen würde in eine Ammoniumnitratanlage von Enaex und der Rest für Kraftstoffe, Dünger und den Exportmarkt geliefert.

Gemäß dem Projektplan soll ein Pilotprojekt mit einer 36 MW Solaranlage, einem 26 MW Wasserstoffelektrolyseur und einer Jahresproduktion von 18.000 Tonnen Ammoniak bis 2024 in Betrieb genommen werden. Nach Schätzungen von Engie und Enaex findet eine Reduktion von 600.000 t/a der Kohlenstoffdioxidemissionen statt. Dieses Projekt wird die erste grüne Ammoniakproduktionsanlage in Chile [58]. Die Anlage wird in dem Gebiet errichtet, in dem sich das Kraftwerk Tamaya befindet, etwa 24 Kilometer von der Stadt Tocopilla in Chile. Die Anlage beinhaltet eine Luftzerlegungs- und eine Ammoniakproduktionsanlage. Der grüne Wasserstoff, der für die Produktion von grünem Ammoniak benötigt wird, wird von einer benachbarten Anlage geliefert. Die Elektrolyseure umfassen eine Leistung von 26 MW und wurden ebenfalls zur Umweltprüfung eingereicht. Mit Hilfe dieses Projektes sollen, gemäß der jüngsten Aussagen, eine Reduzierung von 30.000 t_{CO2}/a erreicht werden [59]. Der gesamte Plan beinhaltet Investmentkosten (CAPEX) von 1,5 Milliarden US-Dollar bis 2025 und soll ENGIE damit ermöglichen, bis zum Jahr 2026 bis zu 80 % an Kohlenstoffdioxidemissionen durch seine Energieerzeugung in Chile zu reduzieren.

5.5 CF Industries

Thyssenkrupp hat CF Industries einen Engineering- und Liefervertrag über die Lieferung einer grünen Wasserstoffanlage für die Produktion von grünem Ammoniak in Donaldsonville, Louisiana geschlossen. Im Rahmen dessen wird Thyssenkrupp eine Wasserstoffelektrolyseanlage mit einer Leistung von 20 MW auf Basis der alkalischen Wasserelektrolyse entwickeln. Diese Anlage wird erneuerbare Energie zur Erzeugung von grünem Wasserstoff nutzen, der anschließend in einer bestehenden Ammoniakanlage von CF Industries in Donaldsonville in Ammoniak in einer Größenordnung von 20.000 Tonnen pro Jahr umwandeln. Das so erzeugte grüne Ammoniak kann im Anschluss als Speicher- oder Transportmedium für erneuerbare Energien, aber auch als sauberer Kraftstoff im Seeverkehr, verwendet werden. Der Produktionsstart ist auf das Jahr 2023 festgelegt. Mit sechs Ammoniak- und mehreren Düngemittelanlagen ist der Standort von CF Industries der weltweit größte Ammoniakproduktionskomplex [60]. Die nachfolgende Abbildung 27 zeigt den Komplex der Ammoniakproduktion in Donaldsonville.



Abbildung 27: Der Ammoniak-Produktionskomplex in Donaldsonville [61]

Das Unternehmen gibt an, dass die Kosten für das Projekt, das voraussichtlich 2023 abgeschlossen sein wird, unter sein jährliches Kapitalbudget von 400 bis 450 Mio. USD fallen werden. Des Weiteren plant CF Industries Projekte zur Kohlenstoffabscheidung für etwa ein Drittel seiner Ammoniakproduktion [62].

5.6 Iberdrola and Fertiberia

Iberdrola wird für die Produktion von grünem Wasserstoff aus 100 % erneuerbaren Quellen sorgen. Der Ansatz, den Iberdrola zur grünen Wasserstoffherzeugung verfolgt, besteht aus einer 100 MW Photovoltaikanlage, einem Lithium-Ionen-Batteriesystem, die eine Speicherkapazität von 20 MWh aufweist und einem elektrolytischen Wasserstoffproduktionssystem, mit einer Gesamtleistung von 20 MW. Der so erzeugte Wasserstoff wird anschließend in einer Ammoniakanlage von Fertiberia in Puertollano verwendet [63]. Das Verfahrensprinzip der Wasserstoffgewinnung und der Ammoniakherzeugung von Iberdrola ist in der nachfolgenden Abbildung 28 dargestellt.

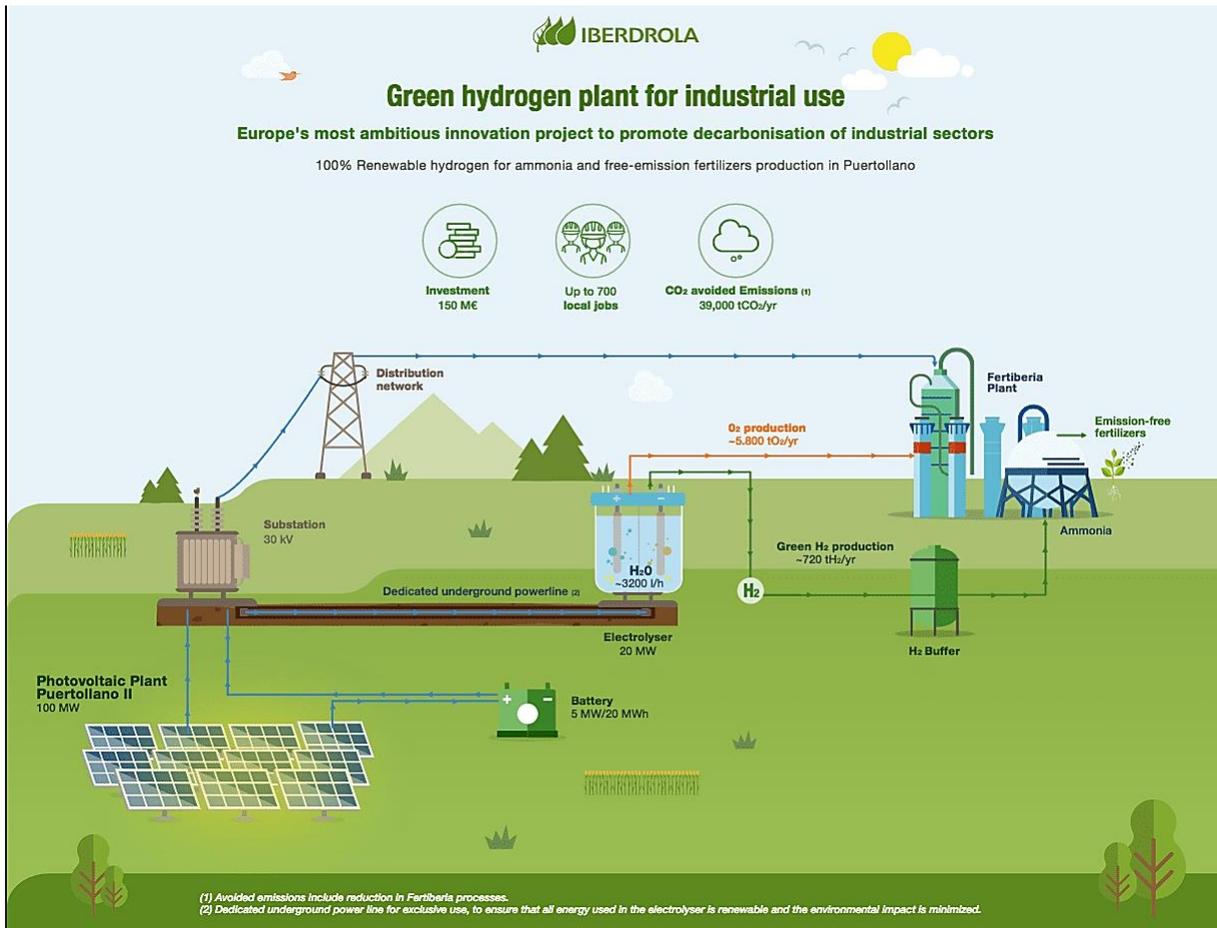


Abbildung 28: Verfahrensprinzip der Wasserstoffgewinnung und Ammoniakherzeugung von Iberdrola [63]

Das bemerkenswerte des Verfahrensprinzips zur Gewinnung des grünen Wasserstoffs zur Ammoniakherstellung ist, dass das System einen Puffer verwendet, um die variable Solarenergie mit dem stationären Haber-Bosch-Ammoniakprozess in Einklang zu bringen. Dazu gehören eine 5 MW / 20 MWh Batterie, wie in Abbildung 28 zu erkennen ist. Diese Batterie befindet sich auf der Seite der Elektronenproduktion und ein Wasserstoffspeicher auf der Seite der Molekülproduktion (H₂ Buffer in Abbildung 28). Des Weiteren ist ein Netzanschluss vorhanden. Ebenfalls erwähnenswert ist, dass das Düngemittelwerk beide Produkte aus dem Elektrolyseur bekommt. Dabei dient der Wasserstoff (grüne Linie) zur Herstellung von grünem Ammoniak und der Sauerstoff (orangene Linie) wird in der Salpetersäureanlage verwendet. Die Anlage ist seit 2021 in Betrieb. Der neue 100 MW-Solarpark und der 20 MW Wasserstoffelektrolyseur werden nur etwa 720 Tonnen erneuerbaren Wasserstoff pro Jahr produzieren, was etwa die Herstellung von 4.000 Tonnen grünem Ammoniak entspricht (etwa 2 % der jährlichen Kapazität von Puertollano). Dieses Projekt ist daher in seiner Größenordnung mit anderen Vorreitern in der Düngemittelindustrie vergleichbar, wie z. B. der Porsgrunn-Anlage von Yara auf Basis von Wasserkraft (siehe Tabelle 6) oder Phase 0 des grünen Ammoniakprojekts von Pilbara (siehe Kapitel 5.3) [64].

5.7 Projekte in Deutschland

Ein wichtiges deutsches Projekt zur Herstellung von grünem Ammoniak ist das Bündnis CAMPFIRE. Das Bündnis Campfire ist das erste Projekt, das nicht in Tabelle 6 aufgelistet ist, aber dennoch eine wichtige Rolle zur grünen Ammoniakwirtschaft einnimmt. Des Weiteren ist das Bündnis CAMPFIRE eines der wenigen deutschen Projekte, die auf die Synthese von grünem Ammoniak setzen. Im Jahr 2018 wurde eine siebenmonatige Konzeptphase von circa 30 regionalen und überregionalen Bündnispartnern und Unterstützern durchgeführt. Diese Phase stand unter der Leitung vom Leibniz-Institut für Plasmaforschung und Technologie (INP) und hatte das Hauptaugenmerk auf die wirtschaftliche Zukunft der Region Nord-Ost auf Basis von Innovationen im Bereich des grünen Ammoniaks. Ziel des Projekts ist es, starke wirtschaftliche Impulse zu setzen, die zur Entwicklung neuer Geschäftsmodelle setzen und darüber hinaus kleine und mittelständische Unternehmen in dieser Region stärken.

Seit dem Frühjahr 2019 führt das Bündnis eine Reihe von Projekten durch, die zur Entwicklung von Ammoniak-Technologien beitragen. Darunter fallen die Dünnschichten, Synthese von grünem Ammoniak und die emissionsfreie maritime Mobilität. Das Bündnis CAMPFIRE wurde 2021 als ein Leitprojekt in der TransHyDE Plattform ausgewählt, in welcher sie zur Entwicklung von Transporttechnologien für grünen Wasserstoff forschen. Das Bündnis CAMPFIRE entwickelt in enger Zusammenarbeit mit dem TransHyDE-Forschungsverbänden, über die nächsten vier Jahre, Forschungsschnittstellen, zum Wasserstofftransport mit Hilfe von Ammoniak und testen außerdem Modelle für die Nutzung von Ammoniak sowie dessen Import und Verteilung. Von zentraler Bedeutung im Bündnis CAMPFIRE sind innovative Technologien für die Produktion, unabhängig von der Saison, von grünem Ammoniak aus Wind- oder Solarstrom, Luft und Wasser. Dabei wird auch dessen Verwendung als innovativer Energieträger für eine emissionsfreie maritime Mobilität und in der Energieversorgung erforscht.

Wie bereits erwähnt, hat das Bündnis ihr Hauptaugenmerk auf die nord-östliche Region Deutschlands gesetzt. Dabei umfasst diese Region die Städte Rostock, Stralsund, Greifswald und den nördlichen Teil der Uckermark [65]. Diese Gebiete gehören zu den wichtigsten Energieregionen dieses Bündnisses, das auf eine dekarbonisierte Energieversorgung in der Zukunft abzielt. In diesen Gebieten befinden sich eine Reihe von großen onshore und offshore Windparks, Seehäfen, Reedereien mit deren Zulieferern für den Schiffsbau. In der nachfolgenden Abbildung 29 ist diese Region detaillierter dargestellt.



Abbildung 29: Region Nord-Ost des Bündnis CAMPFIRE [65]

CAMPFIRE setzt außerdem ein Projekt um, das im Rahmen der nationalen Wasserstoffstrategie Deutschlands besteht und mit 30 Millionen Euro vom BMBF (Bundesministerium für Bildung und Forschung) gefördert wird. Dabei soll unter anderem auf dem Gelände des Düngemittelproduzenten von Yara in Rostock ein wichtiger Standort für die Technologieentwicklung für grünen Ammoniak und Wasserstoff entstehen [66].

Ein weiteres deutsches Projekt läuft unter dem Namen Green Wilhelmshaven. Uniper will unter dem Namen „Green Wilhelmshaven“ einen zentralen Knotenpunkt in Wilhelmshafen für grünen Wasserstoff aufbauen. In „Green Wilhelmshaven“ ist eine Art Import-Terminal für grünen Ammoniak geplant, in dem Ammoniak-Cracker (siehe Kapitel 4.1 und Abbildung 9) zur Herstellung von grünem Wasserstoff verwendet werden sollen. Des Weiteren soll „Green Wilhelmshaven“ eine Elektrolyse-Anlage mit einer Leistung von 410 MW beinhalten. Sowohl der Importterminal als auch die Elektrolyse-Anlage sollen, laut eigenen Aussagen, 295.000 Tonnen grünen Wasserstoff produzieren und würden damit etwa 10 % des Bedarfs in Deutschland decken. Der durch das Cracken des Ammoniaks erzeugte Wasserstoff soll die Verwendung sowohl in der lokalen Industrie als auch in der Einspeisung in das geplante nationale Wasserstoff-Netz finden. Die Inbetriebnahme des Terminals ist in der zweiten Hälfte dieses Jahrzehnts geplant [67].

6 Wirtschaftlichkeit

In den letzten zehn Jahren hat sich eine Dynamik zur Umstellung der Haber-Bosch-Ammoniaktechnologie auf erneuerbare Wasserstoffquellen, mittels der Wasserstoffelektrolyse, entwickelt. Dies hat den Hintergrund, dass Ammoniak zu einem umfassenden transportablen Speicher für erneuerbare Energien werden kann. Die Herausforderung sowohl für die bestehende Industrie als auch für eine stark expandierende Industrie für erneuerbare Energien besteht in der Wirtschaftlichkeit [3, p. 1187]. Es wird erwartet, dass die Produktionskosten den größten Anteil an den Kosten für die Lieferung von grünem Ammoniak haben werden.

Aufgrund des großen Interesses an der chemischen Energiespeicherung wurde in jüngster Zeit eine Reihe von technisch-ökonomischen Analysen (TEAs) durchgeführt und versucht, die Kosten der Produktion von grünem Ammoniak eindeutig zu beschreiben, wodurch eine Reihe von Kostenschätzungen entstanden. In der Regel werden bei einer technisch-ökonomischen Analyse die nivellierten Ammoniakkosten (LCOA²⁴) angegeben. Bei diesen handelt es sich um die Mindestkosten für grünes Ammoniak, die erforderlich sind, um ein Projekt mit einem positiven Nettogegenwartswert zu versehen. Es wird erwartet, dass die Kosten für erneuerbare Energieträger und Elektrolyseure in den nächsten Jahren zurückgehen, weswegen in den Arbeiten in der Regel sowohl die aktuellen als auch die zukünftigen Produktionskosten berücksichtigt werden. Die Mindestwerte der LCOA liegen, unter Verwendung derzeitiger Technologien, bei etwa 480 USD/t, was vergleichbar mit den hohen Spotpreisen für Ammoniak ist. Jedoch muss dazu erwähnt werden, dass andere Literaturen weitaus höhere Preise in der Größenordnung von 1000 USD/t benennen. Diese Diskrepanz der LCOAs kann auf die unterschiedlichen technischen Ansätze, finanzielle Überlegung im Projekt, erneuerbare Energiequellen und technologische Inputs zurückgeführt werden.

Der derzeitige Preis für Ammoniak schwankt zwischen 350 und 500 USD pro Tonne. Selbst wenn der Preis für Ammoniak bei 350 USD/t liegt, beträgt der Wert der gelieferten Energie 15,55 USD/GJ. Dieser Wert liegt in Kontrast zu Erdgas in den USA, denn dort liegt der Preis, je nach Standort und Marktbedingung, zwischen 3 und 8 USD/GJ [15, p. 2823]. Deswegen muss grünes Ammoniak deutlich billiger werden als dessen Herstellung auf Basis fossiler Brennstoffe. Mit Blick auf die Zukunft ist sich jedoch der Großteil der Literatur einig, dass die Kosten für grünes Ammoniak sinken werden, doch es gibt Unstimmigkeiten bezüglich des Zeitpunktes. Einige Schätzungen gehen davon aus, dass eine Parität, also die zahlenmäßige Gleichheit der Kosten für grünes Ammoniak und Erdgas, an einigen Standorten bereits 2030 erreicht werden kann. Anderen Schätzungen zu Folge, soll dieser Punkt nicht vor 2040 oder 2050 erreicht werden [15, pp. 2822-2823]. Argus hat einen wöchentlichen Preis für grünes Ammoniak, das nach Nord-West-Europa geliefert wird und auf der Basis einer theoretischen, aber typischen, Produktionsanlage im Nahen Osten modelliert. Die Modellierung ergab einen Wert von 1.196 USD/t, was mehr als das Doppelte des Preises für die konventionelle Herstellung von Ammoniak ist. Dabei wird in einigen Sektoren der Unterschied noch gravierender. Grünes Ammoniak ist beispielweise fast viermal so teuer wie Schiffskraftstoffe, die auf Basis fossiler Brennstoffe produziert werden [68].

²⁴ Levelized Cost of Ammonia

6.1 Investitions- und Betriebskosten (CAPEX und OPEX)

Eine Kostenaufschlüsselung für die grüne Ammoniakproduktion ist in Abbildung 30 dargestellt. Dabei werden zwei Ressourcen zur grünen Energiegewinnung betrachtet, und zwar die Solar- und Windenergie.

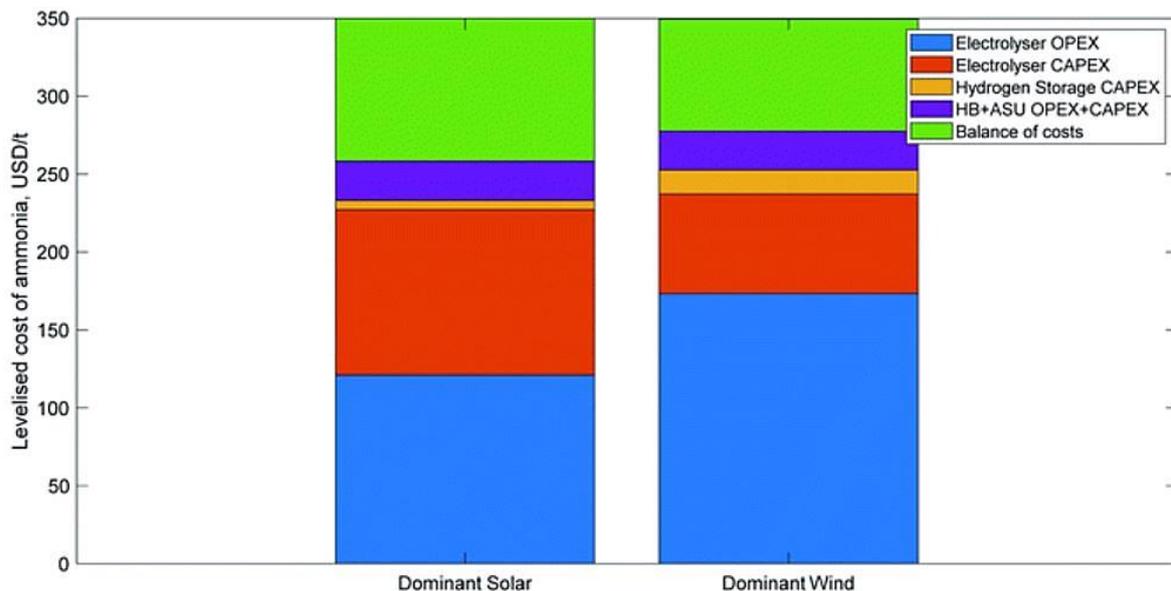


Abbildung 30: Kostenaufschlüsselung für die grüne Ammoniakproduktion [14, p. 2825]

Es werden zwei Fälle dargestellt, die unterschiedliche Quellen für erneuerbare Energien beinhalten, denn diese sind für die im Elektrolyseur entstehenden Investitionen verantwortlich. Unter CAPEX werden die langfristigen Investitionsausgaben verstanden und unter OPEX die nötigen Betriebsausgaben, die einen funktionierenden Geschäftsbetrieb ermöglichen [69]. Der bei weitem größte Beitrag zu den Kosten von grünem Ammoniak sind die Kosten für die Herstellung von grünem Wasserstoff (Elektrolyseur OPEX), denn diese machen in beiden Fällen etwa 65 % der LCOA aus. Dennoch ist die Erzeugung der erneuerbaren Energien mittels der Windkraft OPEX-intensiver, da die nivellierten Stromkosten²⁵ für Wind höher sind. Jedoch weist die Windkraft höhere Kapazitätskosten auf, was zu einer besseren Auslastung des Elektrolyseurs führt und damit zu einem geringeren Kostenbeitrag. Die geringere CAPEX von Windkraftanlagen führt zu einer niedrigeren Kostenbilanz, denn die Größe anderer Anlagen, wie beispielweise Wasserstoff-Brennstoffzellen, wird reduziert, was zu einer Reduzierung der Wartungsarbeiten beiträgt und weniger Betrieb erforderlich ist [15, p. 2823]. In der nachfolgenden Abbildung 31 werden die LCOA auf Basis von Solarenergie dargestellt.

²⁵ Unter nivellierten Stromkosten versteht man die „Stromgestehungskosten“

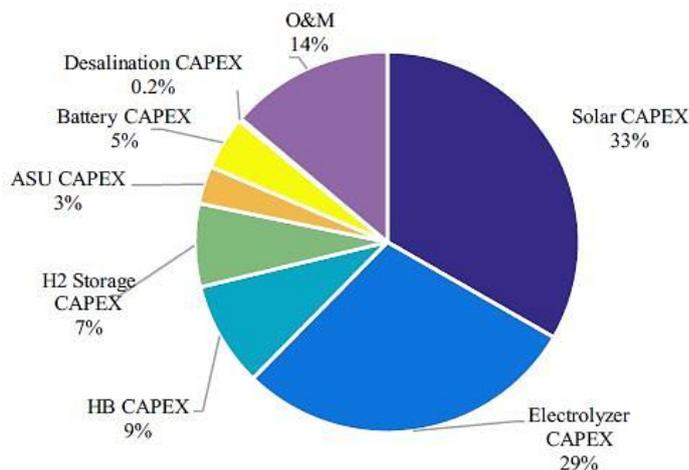


Abbildung 31: LCOA Kostenaufschlüsselung für 2040 [70, p. 8]

Aus der Abbildung 31 wird ersichtlich, dass, wie bereits in Abbildung 30 dargestellt, sowohl die Investitionskosten für die Produktion von erneuerbarem Strom als auch die des Elektrolyseurs, im Jahr 2040, am stärksten in die Gesamtkosten einfließen. Diese werden von den O&M (Betriebs- und Instandhaltungsausgaben) gefolgt. Die technisch-wirtschaftlichen Annahmen für die grüne Ammoniakproduktion (Basisfall) sind dem Anhang 1 zu entnehmen.

6.2 Herstellungskosten von grünem Ammoniak im Vergleich mit konventionell hergestelltem

Die größten Beiträge zu den Kosten für grünes Ammoniak sind der Strom aus erneuerbaren Energien und die Investitionskosten für den Elektrolyseur. Diese beiden Kostenpunkte sind auch die Kosten, die in der Zukunft am ehesten sinken werden. Im Vergleich zu den Kosten für einen Elektrolyseur, sind die Kapitalkosten für die Ammoniaksynthese gering. Deswegen sind genaue Schätzungen der Strompreise und der CAPEX des Elektrolyseurs von entscheidender Bedeutung für eine genaue LCOA-Prognose. Der Vergleich der Preise für erneuerbare Energien in der Literatur wird durch die unterschiedlichen Ansätze der Autoren erschwert. Dabei kann der grüne Strom durch Energieparks vor Ort geliefert oder mittels eines Stromabnahmevertrags erworben werden. In einigen Fällen wird der Strom aus erneuerbaren Energien direkt an das Netz verkauft oder sogar aus bestehenden Windparks geliefert [15, p. 2021].

Internationale Energiegremien sind sich uneins über die zu erwartenden Kosten für Elektrolyseure sowohl in diesem als auch im Jahr 2030. Bloomberg und NEF prognostizierten, beispielsweise, einen Preis von 200 USD/kW für einen chinesischen Elektrolyseur. Dieser Preis soll bis 2030 auf 135 USD/kW fallen. IRENA²⁶ und die IEA²⁷ stimmen mit dieser Prognose nicht überein und geben Preise von 840 USD/kW und 900 USD/kW für heute gekaufte Elektrolyseure an. Des Weiteren geht IRENA davon aus, dass ein Preis von 200 USD/kW bis 2050 nicht möglich sein wird. Die Literatur zu grünem Ammoniak ist in Bezug auf die Elektrolyseurkosten ebenfalls

²⁶ International Renewable Energy Agency

²⁷ International Energy Agency

gespalten. So werden Mindestpreise von 143 USD/kW und Höchstpreise über 1.000 USD/kW genannt. Die realistischsten Preise, die genannt werden, tendieren jedoch zu Preisen zwischen 600 und 1.000 USD/kW. Zu den Elektrolyseurkosten muss ergänzend erwähnt werden, dass die Autoren keine genauen Angaben dazu machen, was in den Elektrolyseurkosten enthalten ist. So gibt eine chinesische Forschungsgruppe einen sehr niedrigen Preis von 100 USD/kW für eine Festoxidzelle an, wobei dort die gesamte Anlagenbilanz und die Installationskosten nicht berücksichtigt werden. Die Elektrolyseurhersteller liefern, in der Regel, nur den Stack und einige elektrische Ausrüstungen.

Der Projekteigentümer muss sich selbst um die Installation, zusätzliche elektrische Arbeiten, Rohrleitungen und Tiefbauarbeiten kümmern, was weitere Kosten umfasst. Das US National Renewable Energy Laboratory kommt zu dem Schluss, dass der Elektrolyseur-Stapel lediglich ein Sechstel der gesamten Projektkosten (gesamte Projekt-CAPEX) ausmacht. Die Installationskosten können bis zu einem Drittel dieser Kosten ausmachen [15, pp. 2021-2022]. Der erwartete kostendeckende Verkaufspreis für grünes Ammoniak ist in Abbildung 32 dargestellt. Die realistische Schätzung, für den Strompreis aus erneuerbaren Energien, liegt für den Zeitraum von 2025 bis 2030 bei circa 30 €/MWh. Es wird im Allgemeinen davon ausgegangen, dass sich der Preis bis 2040, oder sogar früher, verringert.

Zusammenfassend lässt sich damit sagen, dass ab 2025 mit kleineren Anlagen zu rechnen ist, die die Kosten für grünes Ammoniak auf etwa 650 bis 850 US/t²⁸ setzen. Im Jahr 2030 werden, gemäß Prognosen, größere Anlagen erscheinen, die die Kosten von grünem Ammoniak in Richtung 400 bis 600 USD/t senken und bis 2040 auf sogar 275 bis 450 USD/t. Jedoch muss bei den eben erwähnten Prognosen erwähnt werden, dass diese wahrscheinlich nicht vollständig die Fortschritte sowohl bei den erneuerbaren Strom als auch bei den Elektrolyseurkosten berücksichtigen. Zuletzt veröffentlichten BloombergNEF Berichte zu den Preisprognosen bei den Elektrolyseuren. Diese weisen auf Kosten von 100 bis 150 USD/kW hin und dass die fallenden Preise für Wind- und Solarenergie unterschätzt werden. Durch diese Tatsache könnte die Kostenentwicklung von grünem Ammoniak deutlich früher sinken als angenommen [71, p. 21].

²⁸ In der Literatur ist von MT (Metrische Tonne) die Rede. 1 MT = 1 Tonne. Somit wurde in dieser Arbeit mit der Einheit „Tonne“ gearbeitet.

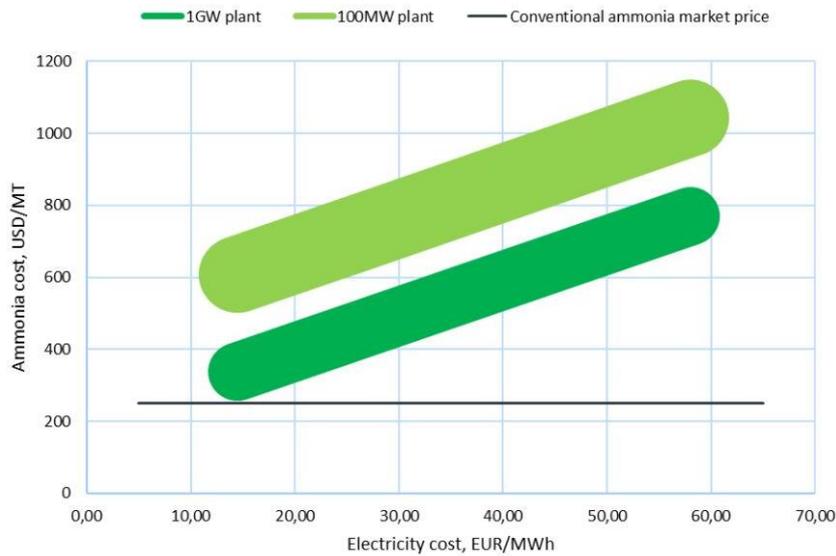


Abbildung 32: Geschätzte Produktionskosten von grünem Ammoniak [71, p. 22]

Die unterschiedlichen Kosten der grünen Ammoniakproduktion hängen maßgeblich an der verwendeten Literatur. Dabei kommt es darauf an, welchen Ansatz diese jeweils für die grüne Energiegewinnung heranziehen (Solar oder Wind), wie hoch die CAPEX für den Elektrolyseur sind oder wie hoch die LCOE (Levelized costs of Electricity), also die Stromkosten, sind. In der nachfolgenden Tabelle 7 sind die Sensibilitätsannahmen einiger Kostensektoren aufgelistet. Diese beinhalten die „Lower literature estimate“ und „Higher literature estimate“, also die niedrigsten und höchsten Kosten, die in der Literatur geschätzt werden. Dazwischen liegt die „Base estimate“, also eine Art mittlere Schätzung der Literatur. Als Ressource zur erneuerbaren Energiegewinnung werden Solarzellen als Basis herangezogen.

Wirtschaftlichkeit

Tabelle 7: LCOA Sensibilitätsannahmen [70, p. 9]

	2020	2025	2030	2035	2040	Unit	Reference
Elektrolyzer CAPEX							
Lower literature estimate	400	264	115	106	98	USD/kW	Bloomberg NEF [78]
Base estimate	770	655	540	488	435	USD/kW	IRENA 2020 Global Renewables Outlook [93]
Higher literature estimate	939	834	730	600	511	USD/kW	Upper estimate from IEA [5] & DEA [81]
Weighted Average Cost of Capital (WACC)							
Lower literature estimate	4%	4%	4%	4%	4%	%	Offshore wind in Europe has achieved 4% in 2018 [1]
Base estimate	7.5%	7.5%	7.5%	7.5%	7.5%	%	Standard used in IRENA analyses for OECD and China [82]
Higher literature estimate	10%	10%	10%	10%	10%	%	Developing country assumption in IRENA analyses [82]
Solar PV LCOE (widely achievable)							
Lower literature estimate	24	22	20	15	14	USD/MWh	IRENA Solar PV low of 20 USD/MWh in 2030 and 14 USD/MWh in 2050 [91]. Curve generated to scale from base assumptions (see Appendix A).
Base estimate	29	24	19	18	17	USD/MWh	See Appendix A. Calculated from component costs and widely achievable solar irradiation.
Higher literature estimate	34	28	23	21	20	USD/MWh	Assuming IRENA Solar PV low forecast for 2030 [91] is not achieved until 2050. Curve generated to scale from base assumptions (see Appendix A).
LCOA from Solar PV							
Lower estimate	493	412	321	244	222	USD/t NH3	See Appendix A for further methodology
Base estimate	771	634	494	426	380	USD/t NH3	See Appendix A for further methodology
Higher estimate	1000	834	664	550	480	USD/t NH3	See Appendix A for further methodology
Renewable Full Load Hours*							
Lower literature estimate	1,500	1,500	1,500	1,500	1,500	hr/yr	IEA average capacity factor of 23% for USA PV in 2040 [1]
Base estimate	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	hr/yr	See Appendix A.
Higher literature estimate	5,600	5,600	5,600	5,600	5,600	hr/yr	64% wind/solar combined capacity factor available in Patagonia [29]

Zu der Tabelle 7 muss ergänzend erwähnt werden, dass es sich hier um Schätzwerte und Prognosen handelt, sodass Abweichungen von anderen Quellen möglich sind. Als Beispiel für leichte Abweichungen dienen die CAPEX der Elektrolyseure im Jahr 2030, denn diese würden sich, gemäß Tabelle 7, auf mindestens 115 USD/kW belaufen. Laut [71, p. 21] belaufen sich die Elektrolyseurkosten im Jahr 2030 auf 100 bis 150 USD/kW, sodass diese, gemäß Tabelle 7, leicht unter dem „lower literature estimate“ liegen.

Die Betriebskosten belaufen sich, in der konventionellen Herstellung, auf etwa 40 bis 70 USD/t²⁹ inklusive Lagerungskosten. Dieser Preis kann jedoch, je nach Anlagengröße und Standort, stark variieren. Der spezifische Energieverbrauch einer modernen, eigenständigen Ammoniakanlage einschließlich Versorgungseinrichtungen und Nebenanlagen liegt bei etwa 8,4 MWh/t, was zu Energiekosten im Bereich von 70 bis 200 USD/t mit Erdgaspreisen von 2,5 bis 7,0 USD/MMBtu³⁰. Zukünftige CO₂-Strafkosten für CO₂-Emissionen von 25 bis 75 USD/t_{CO2} sind realistisch und fließen in die Kosten hinein. Wird von einer typischen Ammoniakanlage ausgegangen, die 2 t_{CO2}/t_{NH3} produziert, liegen die Strafkosten bei etwa 50 bis 150 USD/t.

³⁰ Der Erdgasverbrauch wird des Öfteren in MMBtu angegeben (million British thermal units).
1 MMBtu = 26,4 m³ = 0,293 MWh [80]

Die Abbildung 33 zeigt die geschätzten konventionellen Ammoniakproduktionskosten in Abhängigkeit von den Erdgaskosten und einem durchschnittlichen Marktpreis der letzten zehn Jahre von 250 USD/t [71, p. 17]. Aus den gefundenen Daten wurde ein Diagramm erstellt, welches die Ammoniakkosten in Bezug auf die Erdgaskosten darstellt. Das Originaldiagramm ist dem Anhang 2 zu entnehmen.

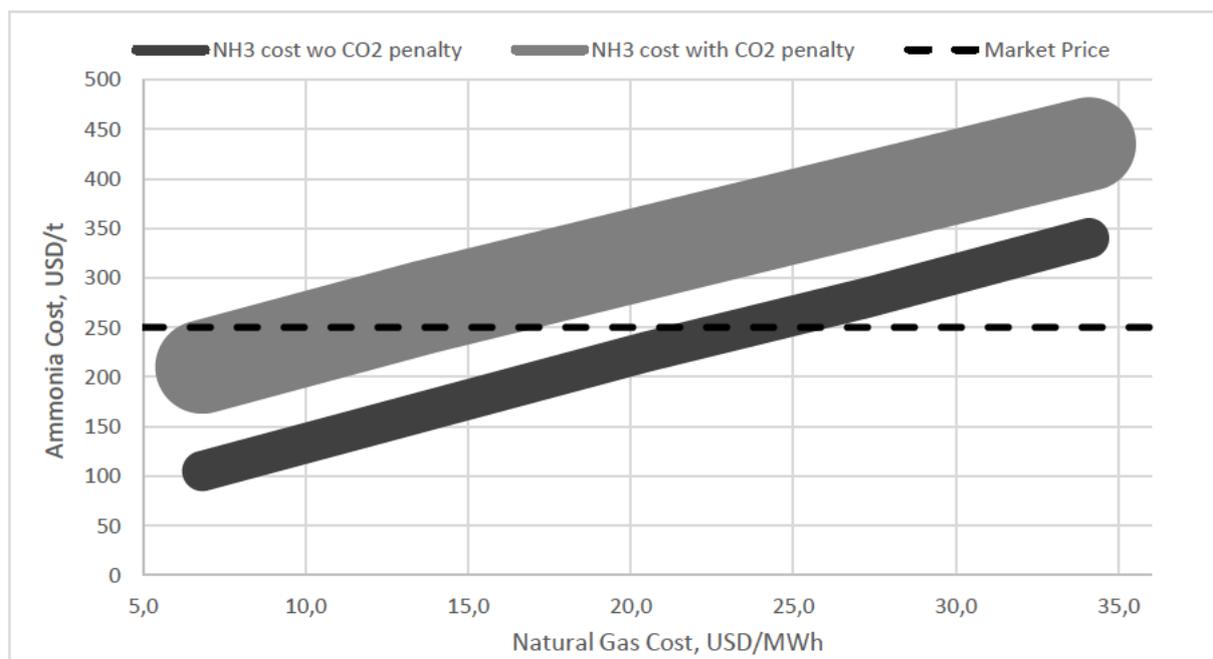


Abbildung 33: Kosten von konventionell hergestelltem Ammoniak [71, p. 18]

Wie in Abbildung 33 zu erkennen ist, liegt der durchschnittliche Marktpreis von konventionell hergestelltem Ammoniak in den letzten Jahren bei circa 250 USD/t, welcher deutlich unter den Preisen für grünes Ammoniak liegt, wie in Abbildung 32 ersichtlich ist. Die dicken Linien sind damit zu erklären, dass eine Unsicherheit durch die CO₂-Bepreisung gegeben ist. Die dicken Linien spiegeln somit den Wertebereich wieder. Werden die Kostenschätzungen der Abbildung 32 und Abbildung 33 miteinander verglichen, so wird klar, dass sowohl die Elektrizitätskosten als auch die Kosten für das Ammoniak viel höher sind als die des konventionell Hergestellten.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Ammoniak ist eine der am weitverbreitetsten hergestellten Chemikalien und wird seit mehr als einem Jahrhundert in der ganzen Welt in Massenproduktion hergestellt. Die Herstellung macht circa 2 % des weltweiten Energieverbrauchs aus. Ammoniak ist zwar ein giftiges und ätzendes Gas (siehe Anhang 3 und Anhang 4), doch die jahrzehntelangen gesammelten Erfahrungen mit dessen Umgang und das Wissen im Bereich der Synthese, des Transports und der Verwendung, verringern die Bedenken und Risiken hinsichtlich seiner Nutzung [2, p. 94]. Trotz des langen Zeitraums wird Ammoniak erst jetzt als Brennstoff sowohl für mobile Anwendungen als auch für die Speicherung von erneuerbaren Energien in Betracht gezogen, was eine CO₂-Reduzierung als Resultat hätte. Ammoniak findet auch heute noch seine Anwendung in der Düngemittel- und Landwirtschaftsindustrie. Abseits dessen ist Ammoniak auch ein chemischer Energiespeicher mit praktischen physikalischen Eigenschaften, denn es wird bei relativ niedrigen Drücken (circa 0,8 MPa) flüssig und lässt sich im Gegensatz zu Wasserstoff leicht und reversibel speichern und kann ohne die Entstehung von CO₂ verbrannt werden. Aufgrund dessen wurde in den letzten Jahren Ammoniak als Chemikalie zur Stromerzeugung erforscht.

Während Ammoniak derzeit am billigsten aus der Reformierung von Erdgas, unter Erzeugung von H₂ und CO₂, synthetisiert wird, kann es auch aus erneuerbaren Energieressourcen, wie der Sonnen-, Hydro- und Windenergie, erzeugt werden. Der benötigte Stickstoff wird mit Hilfe einer Luftzerlegung und der Wasserstoff mittels einer Elektrolyse aus Wasser mit minimalen Umweltbelastungen hergestellt. Dabei wurde seine Verwendung als Brennstoff für Verbrennungsmotoren, elektrochemische Geräte, Turbinen und als Wasserstoffträger erforscht und obwohl diese Forschungsarbeiten Herausforderungen mit sich bringen, könne solche Technologien mit den entsprechenden Forschungs- und Investitionsanstrengungen eingeführt und kommerziell rentabel werden. Neben den positiven Ökobilanzen von grünem Ammoniak ermöglicht Ammoniak einen effektiven Betrieb von Brennstoffzellen (siehe Kapitel 4.2). Dieser Betrieb ist mittels kleineren und wirtschaftlich vertretbaren Konfigurationen verbunden, die eine effiziente Rückgewinnung und Nutzung von Wasserstoff mit geringen Umweltauswirkungen ermöglichen.

Es muss dennoch erwähnt werden, dass Brennstoffzellen immer noch eine geringere Leistung pro Einheit produzieren und einige Konfigurationen erfordern grüne Brennstoffquellen. Beispielsweise darf kein Kohlenstoff oder Ammoniak aus der Zerspaltungstechnologie entstehen, um Vergiftungen zu vermeiden. Andere Geräte, wie die alkalischen Brennstoffzellen (AEL) und Hochtemperatur-Festoxid-Brennstoffzellen (SOE) eignen sich bereits jetzt für Wärme- und Stromerzeugung und bieten eine echte Chance für die kommerzielle Nutzung von Ammoniak als Brennstoffquelle. In weiteren Stromerzeugungsanlagen, wie Motoren und Gasturbinen, bietet die Rückgewinnung von Wasserstoff aus Ammoniak große Vorteile. Darunter fällt die Möglichkeit, mittlere bis große Leistungen zu erzeugen. Jedoch sind auch in diesen Technologien die NO_x-Emissionen und der unverbrannte Ammoniak nach wie vor die Hauptprobleme, die durch den Verbrennungsprozess entstehen. Die einfache Lagerung, der Transport und die Verwendung von Ammoniak machen es zu einem attraktiven Kandidaten für die Funktion als Energievektor zwischen nachhaltiger Energierückgewinnung und Energiebedarf. Dessen Einsatz lässt sich in allen Anwendungsbereichen vorstellen, von Triebwerken und der

Automobilbranche bis hin zur Energiespeicherung. Dennoch gibt es noch viele Bereiche, in denen sowohl Entwicklung als auch Forschung von Nöten sind. Da die Industrie, die Regierung und die Gesellschaft auf nachhaltigere Technologien setzen und die Nutzung von fossilen Brennstoffen immer weiter eingeschränkt wird³¹, gelangt die Erzeugung von Wasserstoff aus Ammoniak immer weiter in den Fokus und stellt damit einen attraktiven und praktischen Vorschlag dar, der von der Industrie zunehmend unterstützt zu werden scheint [2, p. 96]. Die Vision der Unabhängigkeit von fossilen Brennstoffen kann mit der Dekarbonisierung der Automobil-, Schifffahrts- und Stromerzeugungsbranche kombiniert werden.

Der klassische Verbrennungsmotor kann in den kommenden Jahren noch eine wichtige Rolle spielen, in dem dieser mit kohlenstofffreiem grünem Ammoniak betrieben wird. Ein herkömmlicher Verbrennungsmotor kann mit Ammoniak betrieben werden, wobei lediglich geringfügige Veränderungen des Verdichtungsverhältnisses und der Materialien der Kraftstoffleitungen zur Vermeidung von Korrosion getätigt werden müssen. Die Verbrennung des Kraftstoffs als Selbstzündung ist ein realistisches Vorhaben, wenn er in einem Zweistoffmotor mit einem Kraftstoff mit niedriger Selbstzündungstemperatur wie Diesel verwendet wird.

In der Literatur ist der Betrieb eines Zweistoffmotors mit Selbstzündung und einem Ammoniakanteil von bis zu 95 % zu finden. Allerdings leidet die Zweistoffverbrennung mittels Ammoniak, so wie andere Ammoniak Einsatzbereiche, unter den hohen unverbrannten Ammoniak- und NO_x-Emissionen. Aufgrund dessen ist die Einführung von Nachbehandlungssystemen³² erforderlich. Deswegen eignet sich Ammoniak, derzeit, nur für die Schifffahrtindustrie, die Stromerzeugung und für Nutzfahrzeuge, bei denen keine nennenswerten Platzbeschränkungen bestehen. Des Weiteren muss zu dem Thema Verbrennungsmotoren gesagt werden, dass derzeit nur wenige Forschungsgruppen sich intensiv mit diesem Thema beschäftigen und es darum nur wenig Literatur und Studien dazu gibt.

Da aber grünes Ammoniak, wegen seiner einfachen Handhabbarkeit und kohlenstofffreien Struktur, zuletzt an Aufmerksamkeit gewonnen hat, lohnt es sich für die Wissenschaft die Forschungsaktivitäten dazu fortzusetzen und auszubauen [20, p. 15]. Die Lagerung, der Transport und die Verteilung von flüssigem Ammoniak ist, im Gegensatz zum Wasserstoff, leichter, günstiger und sicherer. Derzeit gibt es große Unsicherheiten bezüglich der Produktionskosten von grünem Ammoniak, was vor allem auf eine große Bandbreite von Prognosen und den Mangel an zuverlässigen Daten für die Kapitalkosten (CAPEX) von Elektrolyseuren zurückzuführen ist. Diese Diskrepanz sollte sich in den kommenden Jahren verringern, sobald mehr große Elektrolyseurprojekte in Betrieb genommen werden.

Wie in Tabelle 7 zu erkennen ist, liegen die Schätzungen für die voraussichtlichen Kosten von grünem Ammoniak (LCOA from solar PV) von 222 USD/t bis 480 USD/t im Jahr 2040. Dieser Wertebereich beruht auf den Annahmen der Elektrolyseurkosten, den Kapitalkosten und den Kosten der Photovoltaikanlagen [70, pp. 10-11].

³¹ Der am 24.11.2021 veröffentlichte Koalitionsvertrag der neuen Regierung beschließt einen Kohleausstieg bis 2030 und einen 80-prozentigen Stromverbrauch aus erneuerbaren Energien.

³² Ergänzend hierzu muss erwähnt werden, dass neue Dieselmotore bereits eine Harnstoffeinspritzung und einen Katalysator haben, der NO_x zu N₂ und H₂ reduziert.

Nach Ausarbeitung dieser Arbeit lässt sich zusammenfassend sagen, dass Ammoniak eindeutig das Potenzial dazu hat, die praktikabelste vorherrschende Form der transportablen erneuerbaren Energien zu werden und damit fossile Brennstoffe in vielen Anwendungen zu ersetzen. Das wichtigste Merkmal von Ammoniak zeichnet sich dadurch aus, dass es sich weltweit, mit Massengutfrachtern und Pipelines, leicht transportieren lässt. Wirtschaftliche Faktoren, einschließlich der Kosten für erneuerbare Energien und die Kapitalintensität der Produktionsanlagen, sind ausschlaggebend für den Zeitplan dieser Entwicklung. Zu den Kosten der Elektrolyseure kommen noch technische Leistungsprobleme, der Ertrag solcher Apparate und deren Lebensdauer. Dabei darf auch nicht vergessen werden, dass eine Unterbrechung der verschiedenen Energieversorgungen ein wichtiger Faktor für die technisch-wirtschaftliche Rentabilität darstellt [72, p. 1202].

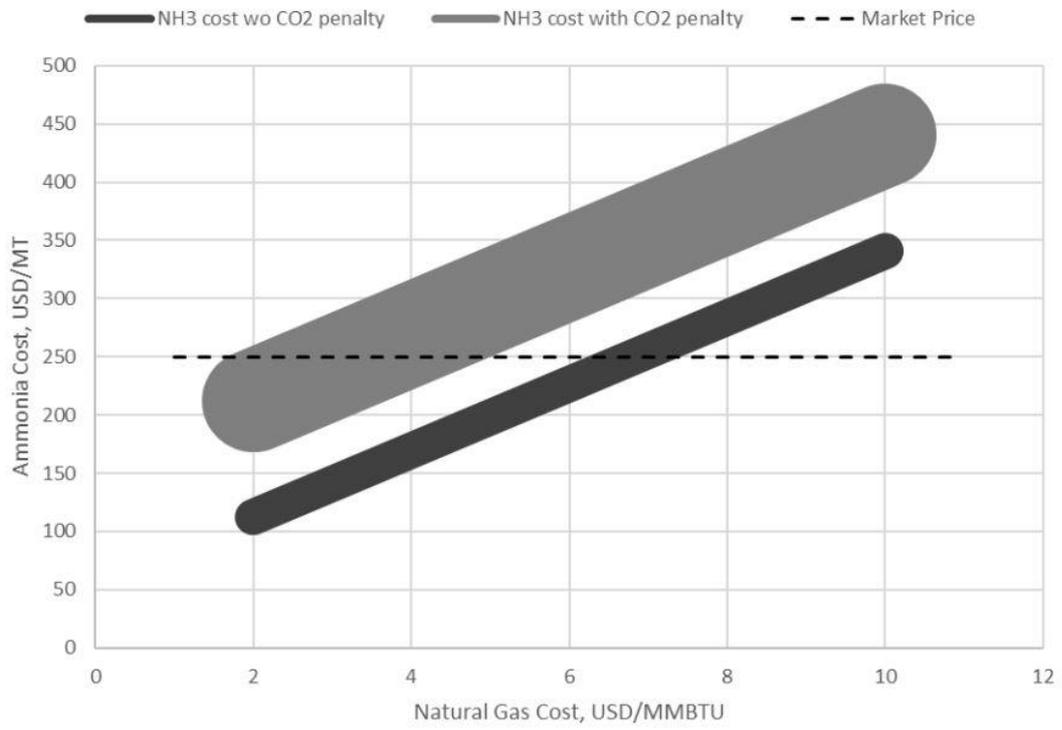
Anhang

Anhang 1: Technisch-wirtschaftliche Annahmen für die grüne Ammoniakproduktion (Basisfall) [57, p. 12]

Component Technical / Economic Assumption	Year					Unit Note: 2019USD	Reference
	2020	2025	2030	2035	2040		
Solar PV (single axis tracking)							
Solar installed CAPEX	576	493	410	386	363	USD/MW _{p,DC}	DEA [41]
Global Horizontal Irradiance (GHI)	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	kWh/m ² /yr	Global Solar Atlas [37]
Performance ratio (measure of combined losses)	0.86	0.91	0.95	0.96	0.96		DEA [41]
Capacity Factor (fixed tilt, DC rating)	20%	21%	22%	22%	22%	%	Calculated
DC/AC Sizing Factor (also called Inverter Loading Ratio)	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	W _{DC} /W _{AC}	DEA [41] and high insolation regions (>1,890 GHI) with single axis tracking average 1.28 [38]
Capacity Factor (fixed tilt, AC rating)	25%	26%	27%	27%	27%	%	Calculated. Agrees with high insolation regions in USA [38]
Single axis tracking increase to capacity factor	5%	5%	5%	5%	5%	%	High insolation regions show up to 5% point increase to capacity factor due to single axis tracking [38]
Capacity Factor (single axis tracking, AC rating)	30%	31%	32%	32%	32%	%	Calculated, and agrees with 2018 average of 30.4% with range up to 34% in high insolation regions in USA [38]
Solar single axis tracking average annual full load hours (AC rating)	2,588	2,701	2,813	2,826	2,838	kWh/yr/kW _{AC}	Calculated
O&M	7,400	6,800	6,200	5,950	5,700	USD/MW _{p,DC} /yr	DEA [41]
LCOE	28.5	23.6	19.1	18.0	16.8	USD/MWh	Calculated
Electrolyzer							
Electrolyzer CAPEX	770	655	540	488	435	USD/kW input	IRENA 2020 Global Renewables Outlook [93]
Efficiency [LHV of H ₂]	64%	67%	69%	72%	74%	%	IEA [5]
O&M	1.5%	1.5%	1.5%	1.5%	1.5%	% of CAPEX	IEA [5]
Stack Lifetime (operating hours)	95,000	95,000	95,000	100,000	100,000	hr	IEA [5]
Ammonia Synthesis							
Haber-Bosch CAPEX	3,300	3,300	3,300	3,300	3,300	USD/kg NH ₃ /hr	[77]
Air Separation Unit (ASU) CAPEX	1,450	1,450	1,450	1,450	1,450	USD/kg N ₂ /hr	[77]
Haber-Bosch electricity consumption	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	MWh/t NH ₃	[32]
ASU electricity consumption	0.119	0.119	0.119	0.119	0.119	MWh/t N ₂	[32]
H ₂ Storage required for HB Management	2.0	2.0	1.5	1.0	1.0	days at full load	Modified from [29]
Hydrogen Storage							
Aboveground (200 bar w/o compressors) CAPEX	1,050	961	872	743	615	USD/kg	DEA [80]
Lithium Ion Battery							
CAPEX (Energy Component)	271	218	166	138	110	USD/kWh	DEA [80]
CAPEX (Power Component)	315	251	187	152	117	USD/kW	DEA [80]
Fixed O&M	631	631	631	631	631	USD/MW/yr	DEA [80]
Variable O&M	2.3	2.2	2.1	2.0	2.0	USD/MWh	DEA [80]
Desalination							
Installed CAPEX	5.72	5.72	5.72	5.72	5.72	USD/m ³ /yr	[87] assuming mechanical vapor compression from [30]
Financing							
Weighted Average Cost of Capital (WACC)	7.5%	7.5%	7.5%	7.5%	7.5%	%	IRENA [82]

Anhang

Anhang 2: Geschätzte Produktionskosten von konventionell hergestelltem Ammoniak [71, p. 18]



Sicherheitsdatenblatt

gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 (REACH)



Ammoniaklösung ≥25 %, reinst

Artikelnummer: **5460**

ABSCHNITT 2: Mögliche Gefahren

2.1 Einstufung des Stoffs oder Gemischs

Einstufung gemäß Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 (CLP)

Ab-schnitt	Gefahrenklasse	Katego-rie	Gefahrenklasse und -kategorie	Gefahren-hinweis
2.16	Auf Metalle korrosiv wirkende Stoffe oder Gemische	1	Met. Corr. 1	H290
3.2	Ätz-/Reizwirkung auf die Haut	1B	Skin Corr. 1B	H314
3.3	Schwere Augenschädigung/Augenreizung	1	Eye Dam. 1	H318
3.8R	Spezifische Zielorgan-Toxizität - einmalige Exposition (Reizung der Atemwege)	3	STOT SE 3	H335
4.1A	Gewässergefährdend (akute aquatische Toxizität)	1	Aquatic Acute 1	H400
4.1C	Gewässergefährdend (chronische aquatische Toxizität)	2	Aquatic Chronic 2	H411

Voller Wortlaut der Abkürzungen in ABSCHNITT 16

Die wichtigsten schädlichen physikalisch-chemischen Wirkungen, Wirkungen auf die menschliche Gesundheit und die Umwelt

Ätzwirkungen auf der Haut erzeugen eine irreversible Hautschädigung, d.h. eine, durch die Epidermis bis in die Dermis reichende Nekrose. Ein Verschütten und Löschwasser kann zu einer Umweltverschmutzung der Gewässer führen.

2.2 Kennzeichnungselemente

Kennzeichnung gemäß Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 (CLP)

Signalwort

Gefahr

Piktogramme

GHS05, GHS07, GHS09



Gefahrenhinweise

H290 Kann gegenüber Metallen korrosiv sein
 H314 Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden
 H335 Kann die Atemwege reizen
 H410 Sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung

Sicherheitshinweise

Sicherheitshinweise - Prävention

P273 Freisetzung in die Umwelt vermeiden
 P280 Schutzhandschuhe/Schutzkleidung/Augenschutz/Gesichtsschutz/Gehörschutz tragen

Sicherheitsdatenblatt

gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 (REACH)



Ammoniaklösung ≥25 %, reinst

Artikelnummer: 5460

Sicherheitshinweise - Reaktion

- P303+P361+P353 BEI BERÜHRUNG MIT DER HAUT (oder dem Haar): Alle kontaminierten Kleidungsstücke sofort ausziehen. Haut mit Wasser abwaschen [oder duschen]
- P305+P351+P338 BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen
- P310 Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM/Arzt anrufen

Gefährliche Bestandteile zur Kennzeichnung: Ammoniak ...%

Kennzeichnung von Verpackungen bei einem Inhalt von nicht mehr als 125 ml

Signalwort: **Gefahr**

Gefahrensymbol(e)



- H314 Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden.
- P280 Schutzhandschuhe/Schutzkleidung/Augenschutz/Gesichtsschutz/Gehörschutz tragen.
- P303+P361+P353 BEI BERÜHRUNG MIT DER HAUT (oder dem Haar): Alle kontaminierten Kleidungsstücke sofort ausziehen. Haut mit Wasser abwaschen oder duschen.
- P305+P351+P338 BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.
- P310 Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM/Arzt anrufen.
- enthält: Ammoniak ...%

2.3 Sonstige Gefahren

Ergebnisse der PBT- und vPvB-Beurteilung

Dieses Gemisch enthält keine Stoffe, die als PBT- oder vPvB-Stoff beurteilt werden.

ABSCHNITT 3: Zusammensetzung/Angaben zu Bestandteilen

3.1 Stoffe

nicht relevant (Gemisch)

3.2 Gemische

Beschreibung des Gemischs

Stoffname	Identifikator	Gew.-%	Einstufung gem. GHS	Piktogramme	Anm.
Ammoniak ...%	CAS-Nr. 1336-21-6 EG-Nr. 215-647-6 Index-Nr. 007-001-01-2 REACH Reg.-Nr. 01-2119488876-14-xxxx	≥ 25	Skin Corr. 1B / H314 Eye Dam. 1 / H318 STOT SE 3 / H335 Aquatic Acute 1 / H400 Aquatic Chronic 2 / H411		B(a) GHS-HC IOELV

Anm.

B(a): Die Einstufung bezieht sich auf eine wässrige Lösung

GHS-HC: Harmonisierte Einstufung (die Einstufung des Stoffes entspricht dem Eintrag in der Liste gemäß 1272/2008/EG, Anhang VI)

IOELV: Stoff mit einem gemeinschaftlichen Grenzwert für die berufsbedingte Exposition

Literatur- und Quellenverzeichnis

- [1] A. Grinberg-Dana, O. Elishav, A. Bardow, G. E. Shter und G. S. Grader, „Stickstoffbasierte Kraftstoffe: eine "Power-to-Fuel-to-Power"-Analyse,“ in *Angewandte Chemie*, Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2016, p. 11.
- [2] A. Valera-Medina, H. Xiao, M. Owen-Jones, W. David und P. Bowen, „Ammonia for power,“ in *Progress in Energy and Combustion Science*, University of Oxford, Elsevier, 2018.
- [3] D. R. MacFarlane, P. V. Cherepanov, J. Choi, B. H. Suryanto, R. Y. Hodgetts, J. M. Bakker, F. M. F. Vallana und A. N. Simonov, „A roadmap to the Ammonia Economy,“ *Joule*, 2020.
- [4] S. Ghavam, M. Vahdati, I. A. G. Wilson und P. Styring, „Sustainable Ammonia Production Processes,“ in *frontiers in Energy Research*, 2021.
- [5] O. Berkehan Inal, B. Zincir und C. Deniz, „Hydrogen and Ammonia for the Decarbonization of Shipping,“ Istanbul Technical University, Maritime Faculty, Marine Engineering Department, Istanbul, Turkey, 2021.
- [6] J. Ikeaheimo, J. Kiviluoma, R. Weiss und H. Holttinen, „Power-to-ammonia in future North European 100 % renewable power and heat system,“ *International Journal of Hydrogen Energy*, pp. 17295-17308, 14. 08. 2018.
- [7] F. B. Juangsa, A. R. Irhamna und M. Aziz, „Production of ammonia as potential hydrogen carrier: Review on thermochemical and electrochemical processes,“ *International Journal of Hydrogen Energy* 46 (2021), pp. 14455-14477, 19. 02. 2021.
- [8] L. Wang, M. Xia, K. Huang, C. Qian, C. T. Maravelias und G. A. Ozin, „Greening Ammonia toward the Solar Ammonia Refinery,“ in *CellPress*, Elsevier, 2018.
- [9] „Chemie.de,“ [Online]. Available: <https://www.chemie.de/lexikon/Haber-Bosch-Verfahren.html>. [Zugriff am 14. 10. 2021].
- [10] „Die Chemie-Schule,“ [Online]. Available: <https://www.chemie-schule.de/KnowHow/Haber-Bosch-Verfahren>. [Zugriff am 14. 10. 2021].
- [11] Bundesministerium für Bildung und Forschung, „Eine kleine Wasserstoff-Farbenlehre,“ 10. 06. 2020. [Online]. Available: <https://www.bmbf.de/bmbf/shareddocs/kurzmeldungen/de/eine-kleine-wasserstoff-farbenlehre.html>. [Zugriff am 25. 10. 2021].
- [12] D. V. Francke, „SVP Welcome to your future,“ 04. 2021. [Online]. Available: <https://www.svp.de/power-to-ammonia>. [Zugriff am 14. 10. 2021].
- [13] Y. A. Naqvi, „Reduce carbon emissions with green ammonia,“ Haldor Topsoe, 2021.

- [14] Chemie.de, „Chemie.de,“ [Online]. Available: <https://www.chemie.de/lexikon/Elektrolyse.html>. [Zugriff am 02. 12. 2021].
- [15] N. Salmon und R. Banares-Alcantara, „Green Ammonia as a spatial energy vector: a review,“ Royal society of chemistry, Department of Engineering Science, University of Oxford, 2021.
- [16] D. S. Bukold, „Kurzstudie: Blauer Wasserstoff - Perspektiven und Grenzen eines neuen Technologiepfades,“ Greenpeace Energie EG, 2020.
- [17] S. Pichlmaier, T. Hübner und S. Kigle, „Forschungsstelle für Ennergiewirtschaft e.V.,“ [Online]. Available: <https://www.ffe.de/publikationen/pressemitteilungen/892-elektrolyse-die-schlüsseltechnologie-fuer-power-to-x>. [Zugriff am 18. 10. 2021].
- [18] J. B. Hansen und P. V. Hendriksen, „The SOC4NH3 Project. Production and use of Ammonia by Solid Oxide Cells,“ Haldor Topsoe, ECS Transactions, Haldor Topsøe A/S, Kongens Lyngby, 2800 Denmark, 2019.
- [19] T. Brown, „Ammonia Energy Association,“ 29. 03. 2019. [Online]. Available: <https://www.ammoniaenergy.org/articles/green-ammonia-haldor-topsoes-solid-oxide-electrolyzer/>. [Zugriff am 26. 11. 2021].
- [20] P. Dimitriou und R. Javaid, „A review of ammonia as a compression ignition engine fuel,“ in *International journal of Hydrogen energy*, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Fukushima, Japan, Elsevier, 2019, p. 21.
- [21] I. I. Cheema und U. Krewer, „Optimisation of the Autothermal NH₃ Production,“ *Processes*, p. 21, 23. 12. 2019.
- [22] J. F. Presenter, R. J. Presenter und E. A. D. Presenter, „AIChE - The Global Home of Chemical Engineers,“ 2009. [Online]. Available: <https://www.aiche.org/conferences/aiche-spring-meeting-and-global-congress-on-process-safety/2008/proceeding/paper/229g-ammonia-pressure-swing-adsorption-part-ii>. [Zugriff am 10. 01. 2022].
- [23] S. Papavinasam, „Ammonia pipelines,“ *Oil and Gas Industry Network Corrosion Control in the Oil and Gas Industry*, pp. 41-131, 2014.
- [24] Y. Wang, S. Zheng, J. Chen, Z. Wang und S. He, „Ammonia (NH₃) Storage for Massive PV Electricity,“ in *12th International Photovoltaic Power Generation and Smart Energy Conference & Exhibition (SNEC 2018)*, College of Energy, Xiamen University, Xiamen 361102, China, 2018.
- [25] C. Makhloufi, P. Olivier, N. Kezibri und A. Lieder, „Ammonia Energy Association,“ 13. 11. 2019. [Online]. Available: <https://www.ammoniaenergy.org/paper/ammonia-as-hydrogen-carrier-to-unlock-the-full-potential-of-green-renewables/>. [Zugriff am 27. 10. 2021].

- [26] J. El Kadi, C. Smith und L. Torrente-Murciano, „The Chemical Engineer,“ 28. 05. 2020. [Online]. Available: <https://www.thechemicalengineer.com/features/h2-and-nh3-the-perfect-marriage-in-a-carbon-free-society/>. [Zugriff am 27. 10. 2021].
- [27] P. Wiesmayer, „Innovationorigins,“ 05. 02. 2020. [Online]. Available: <https://innovationorigins.com/de/ammoniak-wasserstoff-nachhaltig-energietraeger/>. [Zugriff am 27. 10. 2021].
- [28] G. Thomas und G. Parks, „Potential Roles of Ammonia in a Hydrogen Economy - A Study of Issues Related to the Use Ammonia for On-Board Vehicular Hydrogen Storage,“ U.S. Department of Energy, 2006.
- [29] G. Jeerh, M. Zhang und S. Tao, „Recent progress in ammonia fuel cells and their potential applications,“ *Journal of Chemistry Materials A*, pp. 727-752, 26. 11. 202.
- [30] M. Knutsen, „Maritime cleantech,“ 23. 01. 2020. [Online]. Available: <https://maritimecleantech.no/2020/01/23/major-project-to-convert-offshore-vessel-to-run-on-ammonia-powered-fuel-cell/>. [Zugriff am 20. 10. 2021].
- [31] Internationales Verkehrswesen das technisch-wissenschaftliche Fachmagazin, „Internationales Verkehrswesen,“ 04. 03. 2021. [Online]. Available: <https://www.internationales-verkehrswesen.de/shipfc-projekt-hochtemperatur-brennstoffzelle-mit-ammoniak-fuer-schiffe/>. [Zugriff am 20. 10. 2021].
- [32] D. Erdemir und I. Dincer, „A perspective on the use of ammonia as a clean fuel:Challenges and solutions,“ *International journal of energy research*, p. 4827, 24. 10. 2020.
- [33] M. Ezzat und . I. Dincer, „Development and assessment of a new hybrid vehicle with ammonia and hydrogen,“ *Applied Energy*, pp. 226-239, 14. 03. 2018.
- [34] A. J. Reiter und S.-C. Kong, „Combustion and emissions characteristics of compression-ignition engine using dual ammonia-diesel fuel,“ *ScienceDirect - Fuel*, pp. 87-97, 13. 08. 2010.
- [35] MAN Energy Solutions, „MAN,“ 07. 04. 2021. [Online]. Available: https://www.man-es.com/docs/default-source/press-releases-new/20210407_man_es_pr-four-stroke-ammonia-engine_de.pdf?sfvrsn=a73d7c8a_2. [Zugriff am 06. 12. 2021].
- [36] T. Brown, „Ammonia Energy Association,“ 28. 06. 2019. [Online]. Available: <https://www.ammoniaenergy.org/articles/university-of-minnesota-demonstrates-efficient-ammonia-dual-fuel-engine-system/>. [Zugriff am 28. 10. 2021].
- [37] Australias National Science Agency, „CSIRO,“ 01. 09. 2021. [Online]. Available: <https://www.csiro.au/en/research/environmental-impacts/fuels/hydrogen/membrane>. [Zugriff am 29. 10. 2021].

- [38] Y. Bicer und I. Dincer, „Life cycle evaluation of hydrogen and other potential fuels for aircrafts,“ in *international journal of hydrogen energy*, Faculty of Engineering and Applied Science, University of Ontario Institute of Technology, Elsevier, 2017, p. 17.
- [39] H. Schmidt, „Neue Zürcher Zeitung - Ammoniak könnte erneut eine Alternative für Flugbenzin sein,“ 30. 09. 2020. [Online]. Available: <https://www.nzz.ch/mobilitaet/luftfahrt/comeback-von-ammoniak-als-flugbenzin-koennte-moeglich-werden-ld.1579195>. [Zugriff am 28. 10. 2021].
- [40] T. Brown, „Ammonia Energy Association: Zero emission aircraft: ammonia for aviation,“ 20. 08. 2020. [Online]. Available: <https://www.ammoniaenergy.org/articles/zero-emission-aircraft-ammonia-for-aviation/>. [Zugriff am 28. 10. 2021].
- [41] S. Evans, „Power Technology,“ 06. 02. 2020. [Online]. Available: <https://www.power-technology.com/features/ammonia-next-key-player-energy-storage/>. [Zugriff am 29. 10. 2021].
- [42] Mitsubishi Power, „Mitsubishi Power,“ 01. 03. 2021. [Online]. Available: <https://power.mhi.com/news/20210301.html>. [Zugriff am 01 11. 2021].
- [43] M. A. Quader, S. Ahmed, R. A. R. Ghazilla, . A. Shameem und M. Dahari, „A comprehensive review on energy efficient CO₂ breakthrough technologies for sustainable green iron and steel manufacturing,“ *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, pp. 594-614, 29. 05. 2015.
- [44] C. H. Rhee, K. Han und C. K. Ahn, „Process analysis for ammonia-based CO₂ capture in ironmaking industry,“ *Energy Procedia*, p. 1486–1493, 13. 12. 2011.
- [45] Infrastructurepipeline, „Australia New Zealand Infrastructure Pipeline - PROJECT ASIAN RENEWABLE ENERGY HUB,“ 21. 06. 2021. [Online]. Available: <https://infrastructurepipeline.org/project/asian-renewable-energy-hub>. [Zugriff am 10. 01. 2022].
- [46] CSIRO - HyResource, „CSIRO - Asian Renewable Energy Hub,“ 23. 09. 2020. [Online]. Available: <https://research.csiro.au/hyresource/asian-renewable-energy-hub/>. [Zugriff am 10. 01. 2022].
- [47] B. Matich, „PV-Magazine,“ 20. 10. 2020. [Online]. Available: <https://www.pv-magazine.com/2020/10/20/wa-govt-approves-15-gw-asian-renewable-energy-hub-whole-project-now-expanded-to-26-gw/>. [Zugriff am 10 11. 2021].
- [48] M. Mazengarb, „Renew Economy,“ 16. 10. 2020. [Online]. Available: <https://reneweconomy.com.au/massive-asian-renewable-energy-hub-grows-to-26gw-of-wind-and-solar-49343/>. [Zugriff am 10. 01. 2022].

- [49] NS Energy, „NS Energy Business,“ [Online]. Available: <https://www.nsenergybusiness.com/projects/asian-renewable-energy-hub-areh-pilbara/>. [Zugriff am 10. 11. 2021].
- [50] Gobierno de Chile, „Energia,“ Juni. 2021. [Online]. Available: https://energia.gob.cl/sites/default/files/documentos/green_h2_strategy_chile.pdf. [Zugriff am 10. 01. 2022].
- [51] T. Brown, „Ammonia Energy Association,“ 06. 08. 2020. [Online]. Available: <https://www.ammoniaenergy.org/articles/green-ammonia-at-oil-and-gas-scale-the-15-gw-asian-renewable-energy-hub/>. [Zugriff am 10. 01. 2022].
- [52] K. Greenhalgh, „Clean Energy News- IHS Markit,“ 14. 07. 2021. [Online]. Available: <https://cleanenergynews.ihsmarkit.com/research-analysis/australian-green-megaproject-pipeline-grows.html>. [Zugriff am 10. 01. 2022].
- [53] H. Fischer, „EnergieWinde Orsted - Reportagen und Hintergründe aus der Welt der grünen Energie,“ 25. 06. 2021. [Online]. Available: <https://energiewinde.orsted.de/energiepolitik/wasserstoff-saudi-arabien-neom-projekt-import-deutschland>. [Zugriff am 08. 11. 2021].
- [54] L. Benkö, „ubm magazin,“ [Online]. Available: <https://www.ubm-development.com/magazin/neom-the-line/>. [Zugriff am 08. 11. 2021].
- [55] Yara, „Yara - Knowledge grows,“ 05. 05. 2020. [Online]. Available: [https://www.yara.com/news-and-media/news/archive/2020/renewable-hydrogen-and-ammonia-production-yara-and-engie-welcome-a-a\\$42.5-million-arena-grant/](https://www.yara.com/news-and-media/news/archive/2020/renewable-hydrogen-and-ammonia-production-yara-and-engie-welcome-a-a$42.5-million-arena-grant/). [Zugriff am 10. 11. 2021].
- [56] P. Milne, „BoilingCold,“ 30. 06. 2021. [Online]. Available: <https://www.boilingcold.com.au/yara-plans-massive-pilbara-green-ammonia-plant-by-2030/>. [Zugriff am 10. 11. 2021].
- [57] HEGRA, „Hegra - Heroya Green Ammonia,“ [Online]. Available: <https://www.projecthegra.com/>. [Zugriff am 10. 11. 2021].
- [58] J. S. Jones, „Power Engineering International,“ 05. 10. 2020. [Online]. Available: <https://www.powerengineeringint.com/hydrogen/first-green-hydrogen-projects-emerge-in-chile/>. [Zugriff am 10. 11. 2021].
- [59] Enaex, „Enaex - Stronger Bonds,“ 18. 08. 2021. [Online]. Available: <https://www.enaex.com/au/en/green-ammonia/>. [Zugriff am 10. 11. 2021].
- [60] Thyssenkrupp, „Thyssenkrupp - engineering. tomorrow. together,“ 23. 04. 2021. [Online]. Available: <https://www.thyssenkrupp-industrial-solutions.com/en/media/press-releases/press-detail/kick-off-to-decarbonizing-ammonia-production--thyssenkrupp-awarded-green-hydrogen-plant-by-cf-industries-98980>. [Zugriff am 11. 11. 2021].

- [61] J. Atchison, „Ammonia Energy Association,“ 29. 04. 2021. [Online]. Available: <https://www.ammoniaenergy.org/articles/the-ammonia-wrap-worlds-largest-ammonia-manufacturing-complex-begins-decarbonising-and-a-welcome-boost-for-eu-fertiliser-producers/>. [Zugriff am 11. 11. 2021].
- [62] A. H. Tullo, „c&en Chemical & Engineering News,“ 05. 11. 2020. [Online]. Available: <https://cen.acs.org/energy/hydrogen-power/CF-plans-green-ammonia-plant/98/i43>. [Zugriff am 11. 11. 2021].
- [63] M. P. Bailey, „Chemical Engineering,“ 27. 07. 2020. [Online]. Available: <https://www.chemengonline.com/europes-largest-industrial-green-hydrogen-project-underway-in-spain/#:~:text=Iberdrola%20%28Bilbao%2C%20Spain%29%20and%20Fertiberia%20%28Madrid%2C%20Spain%29%20have,Puertollano%20and%20it%20will%20be%20operational%20in%202021>. [Zugriff am 11. 11. 2021].
- [64] T. Brown, „Ammonia Energy Association,“ 30. 07. 2020. [Online]. Available: <https://www.ammoniaenergy.org/articles/solar-ammonia-available-in-spain-from-2021/>. [Zugriff am 11. 11. 2021].
- [65] Bündnis CAMPFIRE, „Wir-Campfire,“ [Online]. Available: <https://wir-campfire.de/>. [Zugriff am 11. 11. 2021].
- [66] INP - from idea to prototype, „wotech-technical-media,“ [Online]. Available: https://www.wotech-technical-media.de/womag/onlineartikel/OA-2021/09-September21/270921_gruenerWasserstoff.php. [Zugriff am 11. 11. 2021].
- [67] Uniper, „Uniper,“ 14. 04. 2021. [Online]. Available: <https://www.uniper.energy/news/de/uniper-will-wilhelmshaven-zum-knotenpunkt-fuer-klimafreundlichen-wasserstoff-machen>. [Zugriff am 11. 11. 2021].
- [68] Argus Media, „argus,“ 24. 06. 2021. [Online]. Available: <https://www.argusmedia.com/en/press-releases/2021/green-ammonia-prices-double-that-of-regular-supplies>. [Zugriff am 15. 11. 2021].
- [69] lendis, „lendis,“ [Online]. Available: <https://www.lendis.io/ratgeber/bueroausstattung-finanzieren/capex-vs-opex/>. [Zugriff am 12. 11. 2021].
- [70] Z. Cesaro, M. Ives, R. Nayak-Luke, M. Mason und R. Bañares-Alcántara, „Ammonia to Power: Forecasting the Levelized Cost of Electricity from Green Ammonia in Large-scale Power Plants,“ *Applied Energy*, p. 20, Januar. 2021.
- [71] Alfa Laval; Hafnia; Haldor Topsoe; Vestas; Siemens Gamesa,, „Ammonfuel – an industrial view of ammonia as a marine fuel,“ 2020.

- [83] C. Smith, A. K. Hill und L. Torrente-Murciano, „Current and future role of Haber–Bosch ammonia in a carbon-free energy landscape,“ *Energy & Environmental Science*, pp. 331-344, 16. 12. 2019.
- [84] M. Mazengarb, „Renew Economy - Clean Energy News and Analysis,“ 16. 10. 2020. [Online]. Available: <https://reneweconomy.com.au/massive-asian-renewable-energy-hub-grows-to-26gw-of-wind-and-solar-49343/>. [Zugriff am 09. 01. 2022].
- [85] S. Paul, „Reuters,“ 23. 10. 2020. [Online]. Available: <https://www.reuters.com/article/australia-renewables-int-idUSKBN27735N>. [Zugriff am 09. 01. 2022].
- [86] N. Salmon und R. Bañares-Alcántara, „Royal society of chemistry,“ University of Oxford, 06. 05. 2021. [Online]. Available: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2021/se/d1se00345c>. [Zugriff am 15. 10. 2021].