

Ammoniak - ein alternativer CO₂-neutraler Brennstoff !?

H2 Lunch & Learn

Anne Giese, Marcel Biebl, Jörg Leicher, 19. März 2024, Online

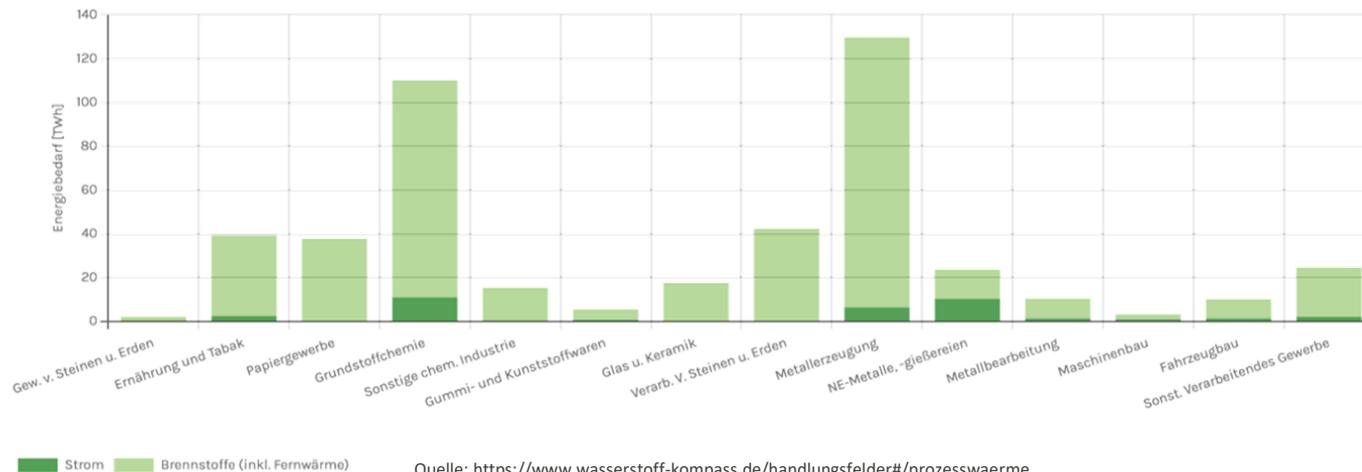
Warum Ammoniak?

Energieversorgung in einer zunehmend dekarbonisierten Welt

- Die EU bezog 2020 etwa **58 % ihres Energiebedarfs** aus dem nicht-europäischem Ausland, Deutschland **ca. 64 %**. Energie wird hauptsächlich in Form von **Brennstoffen** (Erdgas, Erdölprodukte, Kohle) importiert und weltweit gehandelt, von den Förderstätten zu den großen Energieverbrauchern in Nordamerika, Asien und Europa.

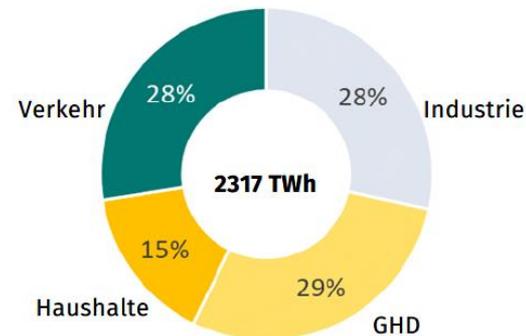
Energiebedarf für Prozesswärme

Aufschlüsselung nach verschiedenen Industriezweigen (insgesamt etwa 472 TWh)^[2]



Quelle: <https://www.wasserstoff-kompass.de/handlungsfelder#/prozesswaerme>

Endenergieverbrauch 2020

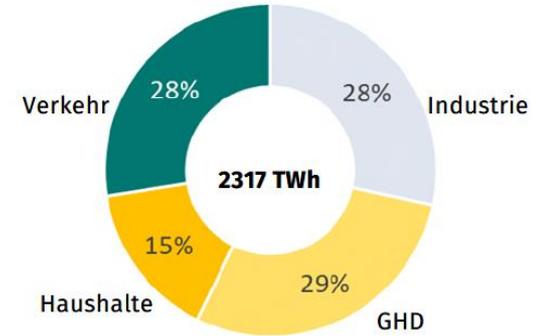


- Die Industrie ist in Deutschland für **etwa 29 % des Endenergieverbrauchs** verantwortlich. Die **Prozesswärme** hat dabei den größten Anteil ($\approx 65 \%$).

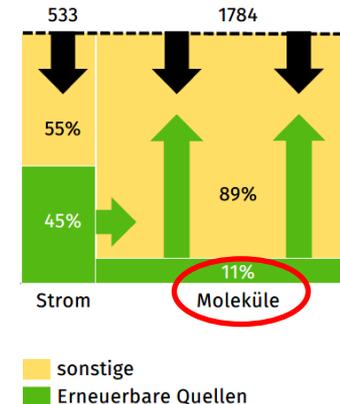
Energieversorgung in einer zunehmend dekarbonisierten Welt

- Auch in Zukunft werden wir Energie **global** importieren, transportieren, verteilen und speichern müssen. Strom ist hierfür nur sehr begrenzt geeignet, weswegen in den letzten Jahren **Wasserstoff als zweiter zentraler Energieträger eines dekarbonisierten Energiesystems der Zukunft** immer mehr in den Fokus gerückt ist.
- Der vermehrte Einsatz von „grünem“ Strom ist ein Ansatz, Energienutzung und THG-Emissionen zu entkoppeln, allerdings sind die **notwendigen Erzeugungskapazitäten** (+ Netze, Speicherkapazitäten, etc.) erheblich. Zudem lassen sich aktuell **nicht alle Anwendungen elektrifizieren** (z. B. Flugverkehr, einige HT-Fertigungsprozesse).
- **Wasserstoff** wird daher immer mehr als weitere Schlüsselkomponente für das dekarbonisierte und nachhaltige Energiesystem der Zukunft gesehen. Zwei Ansätze zur **Dekarbonisierung mit H₂** sind prinzipiell denkbar:
 - **Beimischung** von Wasserstoff in Erdgas
 - **Vollständige** Umstellung auf Wasserstoff

Endenergieverbrauch 2020



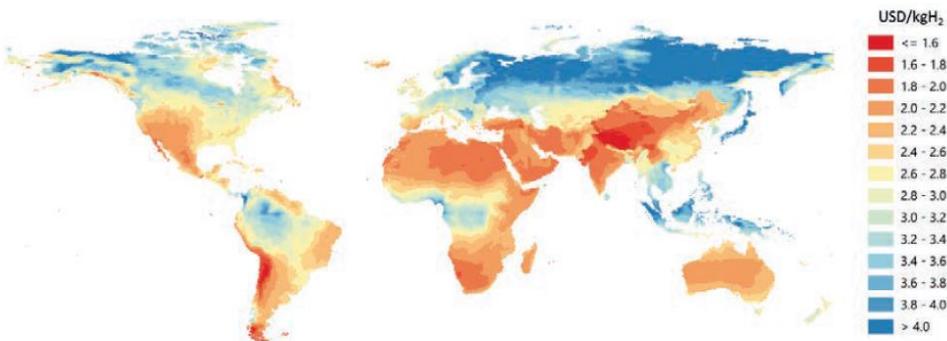
Energiebereitstellung 2020 (TWh)



Quelle: P. Hauser, Dekarbonisierter Wasserstoff als Enabler für den Wasserstoffmarkt, Forschungsnetzwerk Wasserstoff, Berlin, 11.10.2022

Kosten für „grüne“ H₂-Erzeugung und globaler H₂-Handel

Kosten für „grüne“ H₂-Erzeugung

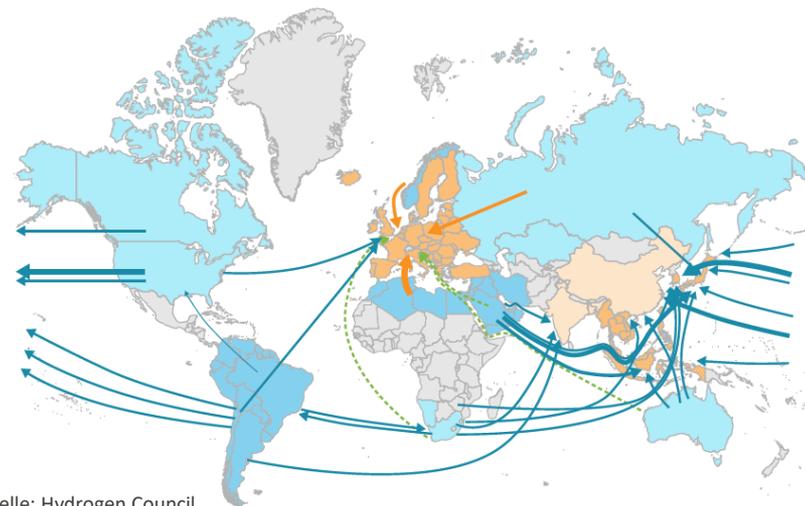


Notes: This map is without prejudice to the status of or sovereignty over any territory, to the delimitation of international frontiers and boundaries and to the name of any territory, city or area. Electrolyser CAPEX = USD 450/kW_e, efficiency (LHV) = 74%; solar PV CAPEX and onshore wind CAPEX = between USD 400–1 000/kW and USD 900–2 500/kW depending on the region; discount rate = 8%.

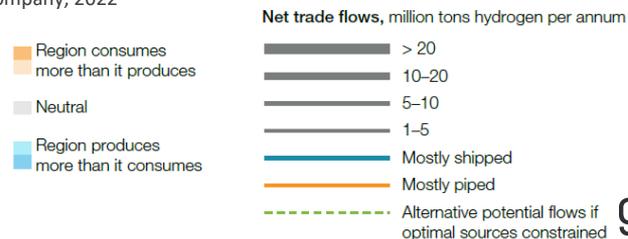
Source: IEA analysis based on wind data from Rife et al. (2014), NCAR Global Climate Four-Dimensional Data Assimilation (CFDDA) Hourly 40 km Reanalysis and solar data from renewables.ninja (2019).

Quelle: „The Future of Hydrogen: Seizing today’s opportunities - Report prepared by the IEA for the G20, Japan“, International Energy Agency, Paris, 2019.

Handelsströme von H₂ und Derivaten in 2025



Quelle: Hydrogen Council, McKinsey & Company, 2022



Wasserstoff und Ammoniak

- Wasserstoff als Energieträger bietet viele Vorteile, erfordert aber einen erheblichen technischen und energetischen Aufwand für Transport und Speicherung, da der volumetrische Heizwert recht niedrig ist (1/3 von Erdgas).
So ist ein **Transport von H₂ in flüssiger Form (LH₂)** zwar möglich (analog zu LNG heute), erfordert aber eine Temperatur von **< -252 °C** (LNG: ca. -162 °C).
- Eine chemische Speicherung von H₂, etwa in Form von **Ammoniak (NH₃)**, könnte daher eine wirtschaftlich interessante Alternative sein. NH₃ lässt sich unter **Normdruck** bereits bei **-33 °C** verflüssigen, oder bei **20 °C** bei einem Druck von **9 bar**.
- Gerade für den Transport in Tankschiffen oder die Speicherung in Tanks wäre NH₃ daher leichter handhabbar als Wasserstoff. Wenn der Wasserstoff benötigt wird, könnte er vom Ammoniak abgetrennt und z. B. in ein Gasnetz eingespeist werden. Die Technologien zur NH₃-Synthese (und Cracking) sind im industriellen Maßstab verfügbar.

Vor- und Nachteile H₂-Transport

	Technologie	Vorteile	Nachteile
Pipeline-transport	Komprimierter Wasserstoff (CGH ₂)	<ul style="list-style-type: none"> Etablierte Technologie Günstige Transportoption (bei kurzen Distanzen bzw. großen Mengen) Kostengünstige Umwidmung von Gasleitungen möglich 	<ul style="list-style-type: none"> Entwicklungsbedarf bei H₂-Verdichtern Materialverträglichkeitsprüfung bei bestehenden Leitungen erforderlich
	Verflüssigter Wasserstoff (LH ₂)	<ul style="list-style-type: none"> Verflüssigung in kleinem Maßstab etabliert, Konzepte für große Verflüssiger verfügbar Transport hochreinen H₂, hohe volumetrische H₂-Dichte Kompatibilität mit LH₂-Trailertransport Verdampfung im Importland für Weitertransport via Pipeline unproblematisch 	<ul style="list-style-type: none"> Hoher Energiebedarf der Verflüssigung (bis zu 30 % der transportierten Energiemenge) Geringe Transporttemperaturen erforderlich + Transportverluste („boil-off“) Schiffe mit großen LH₂-Tanks bisher nur als Prototyp Umrüstung bestehender LNG-Terminals aufwändig
Schifftransport	Ammoniak (NH ₃)	<ul style="list-style-type: none"> Hohe volumetrische H₂-Dichte NH₃ wird bereits heute als Commodity gehandelt → existierende Technologien, Lieferketten und Verfahren 	<ul style="list-style-type: none"> Cracking (noch) nicht ausgreift (nur im kleinen Maßstab verfügbar), hoher Energiebedarf Ggfs. Aufreinigung H₂ und N₂ erforderlich Toxizität
	Flüssigorganische Wasserstoffträger (LOHC)	<ul style="list-style-type: none"> Hohe volumetrische H₂-Dichte LOHC-Transport auch via Trailer möglich 	<ul style="list-style-type: none"> Kapitalintensiv (Schiffe + Trägersubstanzen) Energiebedarf bei Dehydrierung Entwicklungsbedarf bei großen Reaktoren für Hydrogenierung und Dehydrogenierung

Quelle: LBST: Metastudie zu den technischen, technologischen und wirtschaftlichen Parametern für die Umstellung der deutschen Stahlindustrie auf eine emissionsarme Stahlproduktion auf Basis von grünem Wasserstoff, März 2022

Vor- und Nachteile H₂-Derivate – Energie und Kosten

	Energie	Kosten
Ammoniak NH ₃	Der Energiebedarf über die Kette ist relativ gering. Vor allem, wenn eine direkte Anwendung stattfinden kann.	Die Kosten für Speicher und Synthese sind relativ gering. Die Kosten für die großskalige Rückumwandlung sind potenziell hoch.
LOHC	Der bilanzielle Energiebedarf ist potenziell gering, sofern die Abwärmenutzung am Herstellungsort möglich ist.	Insbesondere die Rückumwandlungsanlagen und deren Betrieb führen zu hohen Kosten. Die Kosten für Speicher- und Transportinfrastruktur sind gering.
L-SNG CH ₄	Der Energiebedarf ist insgesamt hoch. Gerade für die Rückumwandlung muss viel Energie aufgewendet werden.	Die Anlagen zur Verflüssigung, zur Synthese und zur CO ₂ -Abscheidung führen zu hohen Kosten.
Methanol MeOH	Der Energiebedarf ist insgesamt hoch, vor allem, wenn das MeOH zu Wasserstoff reformiert werden muss.	Für die Synthese und die Rückumwandlung sind großtechnische verfügbare Anlagen nötig. Die Speicher- und Transportinfrastruktur ist relativ günstig.
Wasserstoff LH ₂	Der Energiebedarf für die Verflüssigung beträgt ca. ein Drittel der gespeicherten Energie.	Die Kosten für Speicher und Transportinfrastruktur sind relativ hoch.

	Transportkapazität	Technische Reife und Komplexität	Energieverluste	Kosten	Vorhandene Infrastruktur	Skalierbarkeit
Ammoniak NH ₃	● ● ●	● ● ●	● ● ●	● ● ●	● ● ●	● ● ●
LOHC	● ● ●	● ● ●	● ● ●	● ● ●	● ● ●	● ● ●
L-SNG CH ₄	● ● ●	● ● ●	● ● ●	● ● ●	● ● ●	● ● ●
Methanol MeOH	● ● ●	● ● ●	● ● ●	● ● ●	● ● ●	● ● ●
Wasserstoff LH ₂	● ● ●	● ● ●	● ● ●	● ● ●	● ● ●	● ● ●

Quelle: AMMONIAK- als Energieträger für die Energiewende, Eine Kurzstudie der EE ENERGY ENGINEERS GmbH und der TÜV NORD EnSys GmbH & Co. KG im Auftrag des Weltenergierrat – Deutschland e.V., Dezember 2023 (https://www.weltenergierrat.de/wp-content/uploads/2024/01/WEC_Ammoniakstudie_2023.pdf)

Quelle: „Ammoniak als Treiber der Wasserstoffwirtschaft“, EE Energie Engineers, Vortrag: Ammoniak – mehr als ein Molekül, 24.10.2023, Essen

Ammoniak als Brennstoff

- Ammoniak ist aber auch ein **Brennstoff**. Daher könnte für einige Anwendungen die **direkte Verbrennung** von NH_3 eine **interessante Option** sein, vor allem für mobile oder dezentrale Verbraucher, die nicht direkt an eine Gasleitung angeschlossen sind.
- Ammoniak ist als Brennstoff **nicht unproblematisch**:
 - der volumetrische Heizwert ist deutlich geringer als der von Erdgas (aber höher als der von H_2 !)
 - NH_3 hat nur einen schmalen zündfähigen Bereich und extrem niedrige Verbrennungsgeschwindigkeiten
 - sehr hohe Zündenergie ist nötig
 - niedrigere Verbrennungstemperaturen
 - potentiell sehr hohe NO_x -Emissionen (Brennstoff- NO_x)

Brennstoffeigenschaften: CH₄ vs. H₂ vs. NH₃

Eignung von NH₃ als Brenngas?

	Einheit	CH ₄	H ₂	NH ₃
H _{i,vol}	MJ/m _N ³	35,83	10,80	14,14
H _{i,m}	MJ/kg	50,03	120,0	18,60
H _{S,vol}	MJ/m _N ³	39,75	127,76	1,09
H _{S,m}	MJ/kg	55,51	141,78	22,48
ρ _N	kg/m _N ³	0,716	0,09	0,76
O _{2min}	m _N ³ /m _N ³	2	0,5	0,75
L _{min}	m _N ³ /m _N ³	9,524	2,381	3,571
T _{ad} (λ = 1)	°C	1951	2106	1798
Selbstzündtemperatur*	°C	630	520	650
Zündgrenzen in λ*	-	0,58 – 2	0,14 – 10	0,71 – 1,59
s _L (λ = 1)	cm/s	38,57	209	6,8
Mindestzündenergie	mJ	0,28	0,019	14

Brenngasmengenanpassung notwendig für konstante Leistung

Niedrige Prozesstemperatur?

Schwierigkeiten bzgl. Flammenstabilität?

Alle Angaben in (25 °C / 0 °C)

potenziell sehr hohe NO_x-Emissionen
(Brennstoff-NO_x)

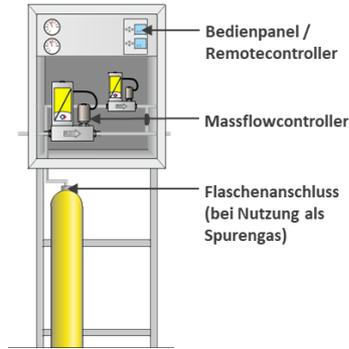
*Quelle: Kobayashi, H., Hayakawa, A., Kunkuma, K.D., Somarathne, A., Okafor, E.C., Science and technology of ammonia combustion, Proceedings of the Combustion Institute, Vol. 37, pp. 109-133. 2019

Experimentelle Untersuchungen

Experimentelle Untersuchung der Ammoniak-Verbrennung

- Bisher gibt es **kaum Erfahrungen** mit dem großtechnischen Einsatz von **Ammoniak als Brennstoff** zur Wärmeerzeugung.
- Im Rahmen der **Dekarbonisierung** wird **Ammoniak als Brennstoff** jedoch zunehmend **interessanter**, bringt aber auch aufgrund seiner Eigenschaften **neue Herausforderungen** an die Verbrennungstechnik mit sich.
- Das **GW** hat daher seine **Infrastruktur** für **experimentelle Untersuchungen** im semi-industriellen Maßstab **erweitert**, um die Ammoniak-Verbrennung anwendungsnah erforschen zu können.

NH₃-Mess-und Regelschrank (Fertigstellung 06/22)



Erweiterung der vorhandenen Rauchgasanalyse:

Gasanalysator 1:

Hersteller:	Emerson
Messbereich 1:	0 – 2.000 ppmv NH ₃
Messbereich 2:	0 – 5.000 ppmv N ₂ O

Gasanalysator 2:

Hersteller:	ABB
Messbereich 1:	0 – 5 Vol.-% NO
Messbereich 2:	0 – 5 Vol.-% NO ₂

Brennerleistung im reinen NH₃-Betrieb:

Aktuell:



$$0,2 \text{ kW} \leq Q_{\text{th}} \leq 165 \text{ kW}$$

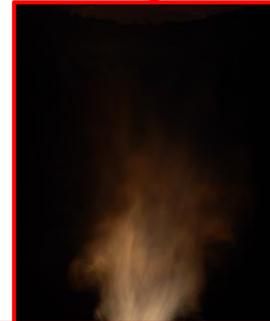
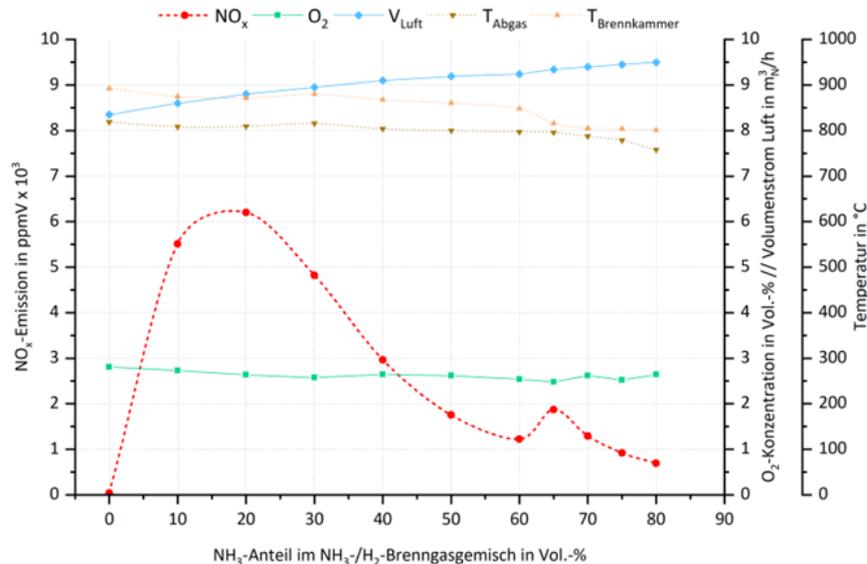
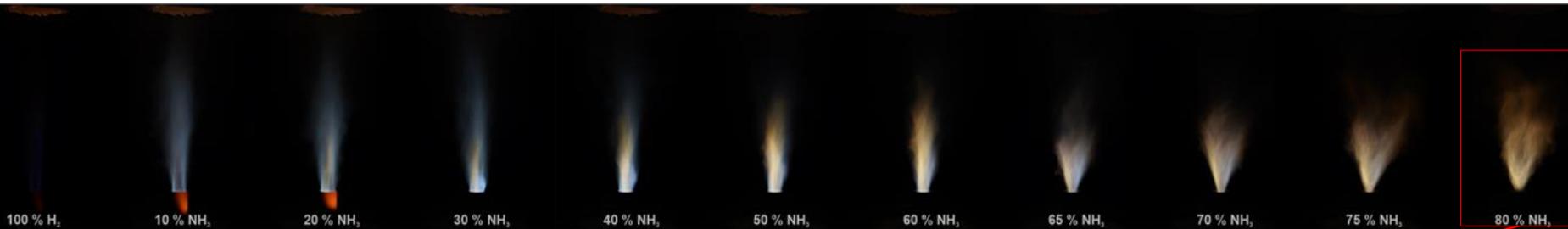
Geplant:



$$Q_{\text{th}} \leq 300 \text{ kW}$$

Untersuchung am Laborbrenner (Konfiguration A)

$Q_{th} = 10 \text{ kW} / \lambda = 1,15 / S = 0,5 / \text{H}_2\text{-NH}_3\text{-Gemische}$



Erste Erkenntnisse:

- erwartungsgemäß hohe NO_x-Konzentrationen
- NO_x-Minderung mit Anteilen > 20 Vol.-%
- Flammenstabilität abhängig von Zusatzgas und Strömung
- Bildung weiterer Schadstoffe (N₂O und NH₃)

Kompensationsstrategien

NH₃ als Brenngas

Herausforderung

Flammenstabilität

hohe NO_x-Emissionen
(Brennstoff-NO_x)

Lösungsstrategie

- konstruktiv -
(z.B. Drallerzeuger)

- chemisch -
(Blends mit H₂/CH₄)

Ermittlung der NO_x-Konzentration

gängige Minderungsmaßnahmen
(z.B. nahstöchiometrische Fahrweise)

Experimentelle Untersuchung

Versuchsstand 2: $Q_{\text{th}} = 100 \text{ kW}$ / $\lambda = 1,3$



Quelle: Max Weishaupt GmbH

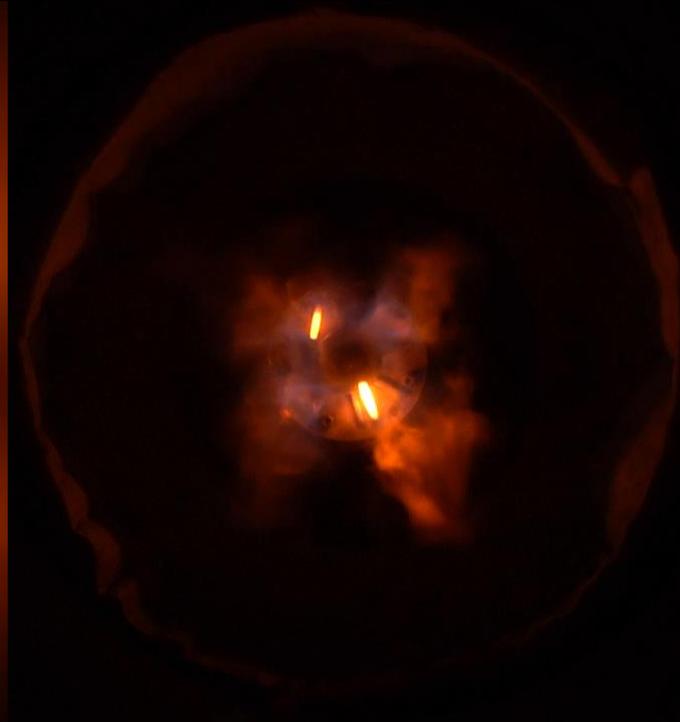
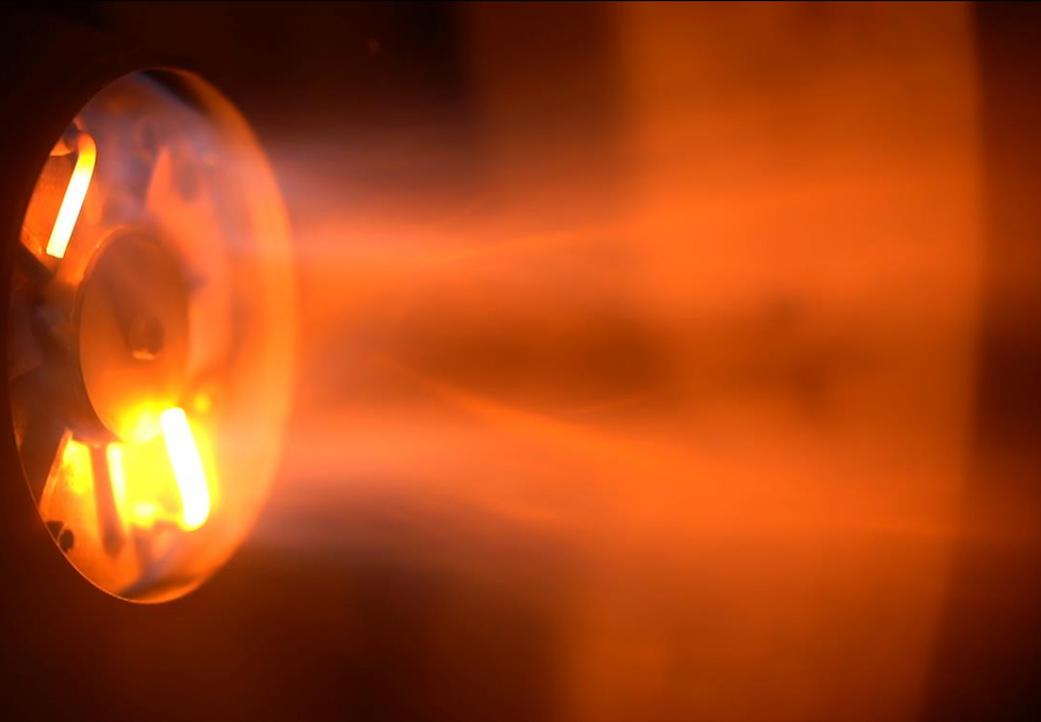
Experimentelle Untersuchung

Flammeninstabilität bei 37,5 Vol.-% NH_3 in Erdgas



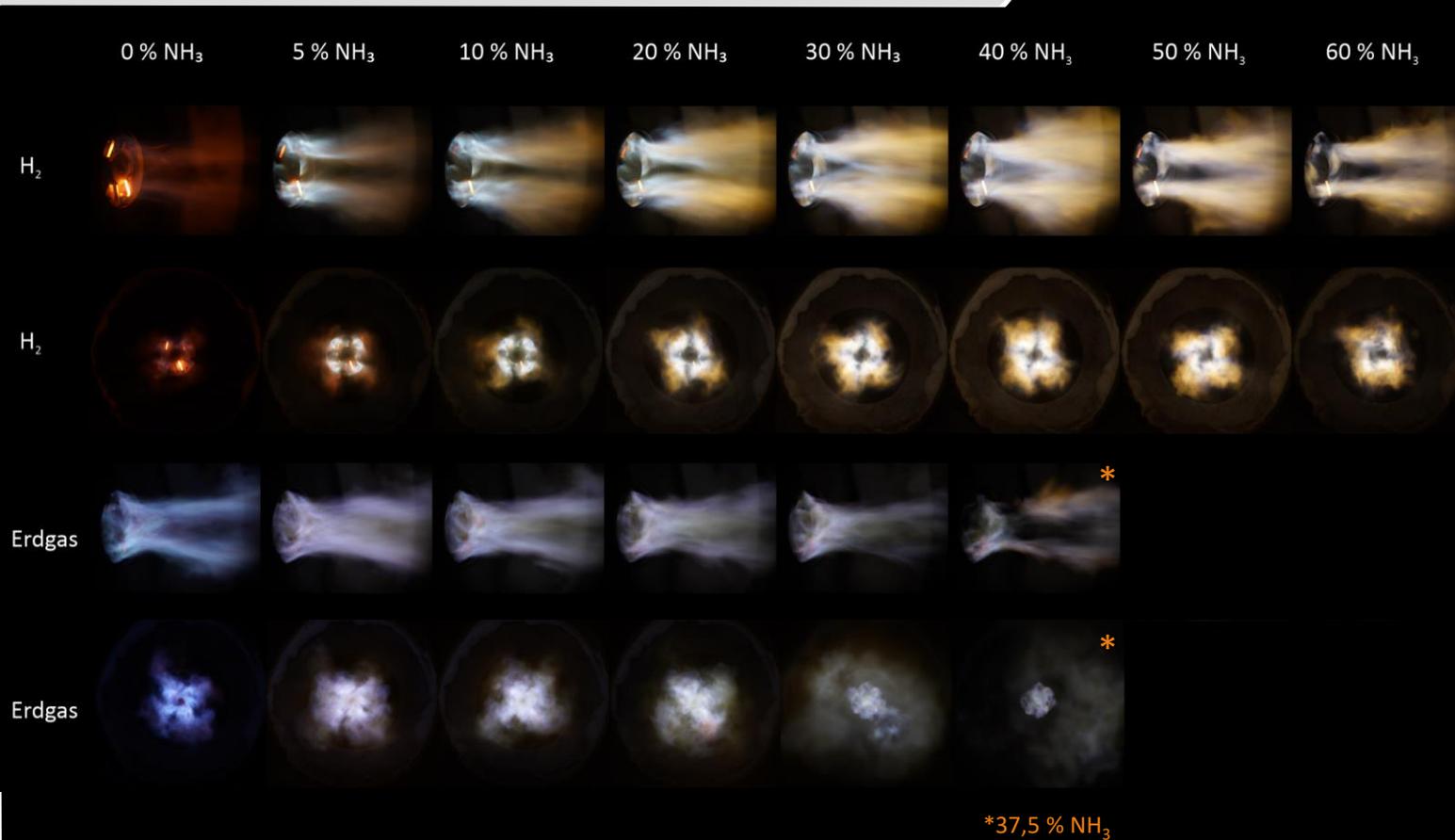
Experimentelle Untersuchung

Wasserstoff + 5 Vol.-% NH_3



Experimentelle Untersuchung

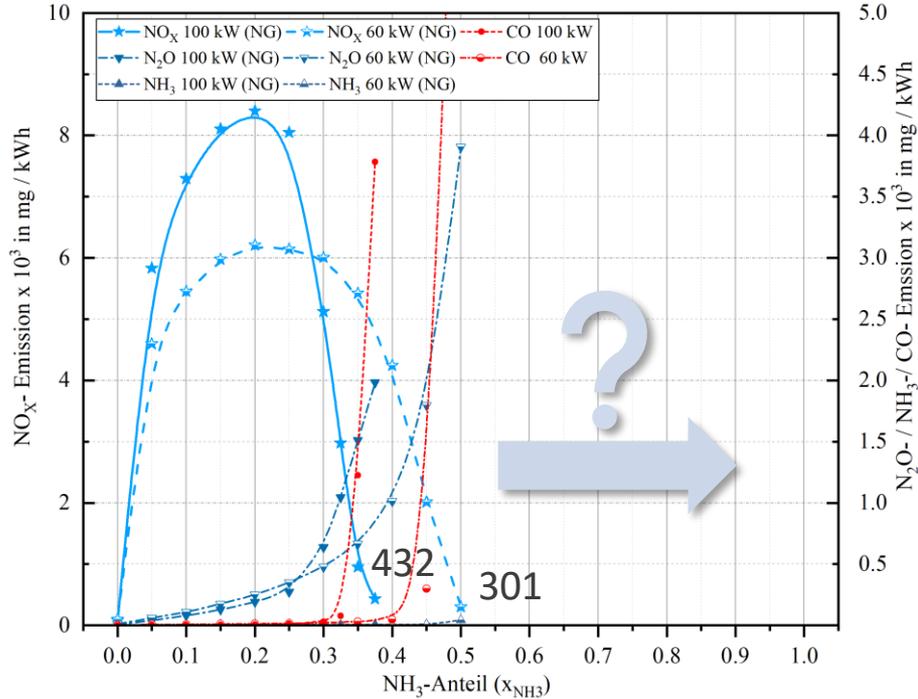
Versuchsstand 2: $Q_{th} = 100 \text{ kW} / \lambda = 1,3$



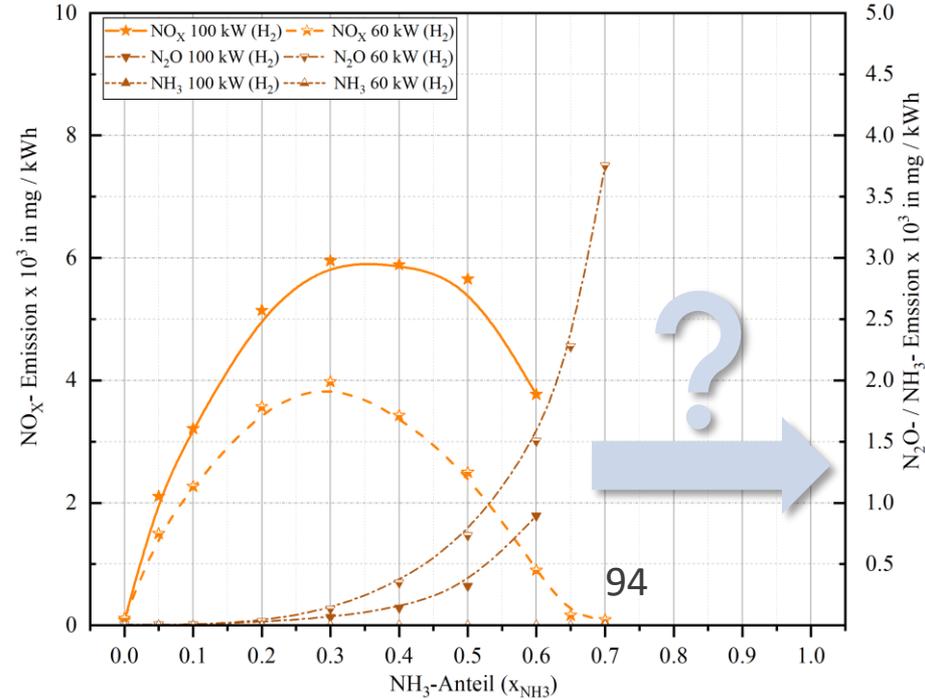
Experimentelle Untersuchung

Versuchsstand 2: $60 \leq Q_{th} \leq 100 \text{ kW}$ / $\lambda = 1,3$

Erdgas + Ammoniak

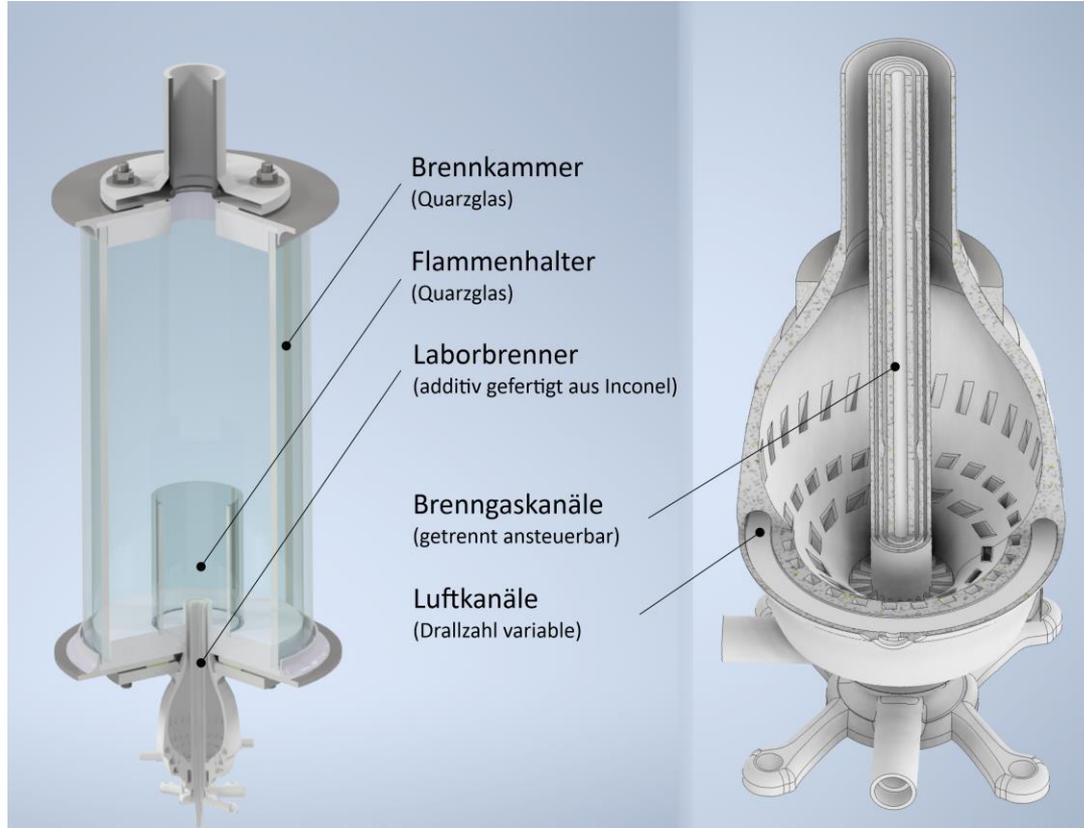


Wasserstoff + Ammoniak



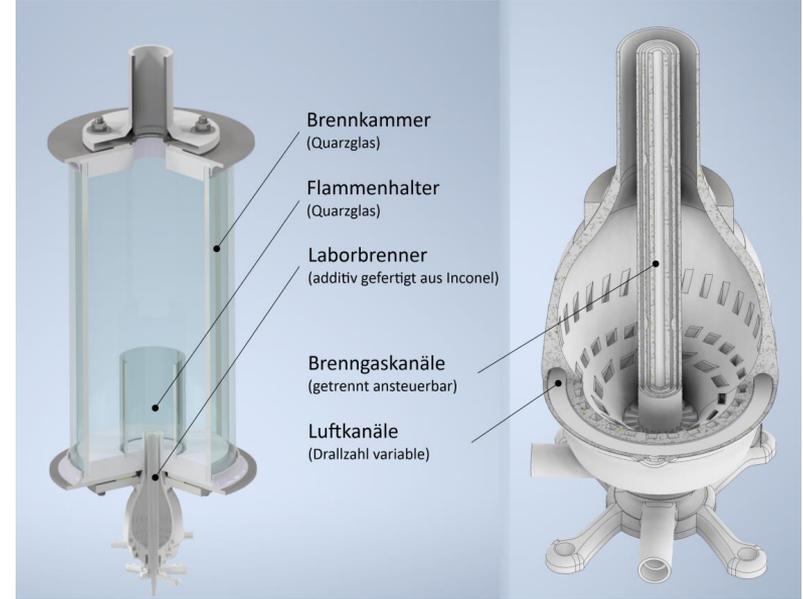
Untersuchung am Laborbrenner (Konfiguration B)

$Q_{th} = 8 \text{ kW} / \lambda = 1,05 / S = 0,5 / \text{H}_2\text{-NH}_3\text{-Gemische}$



Untersuchung am Laborbrenner (Konfiguration B)

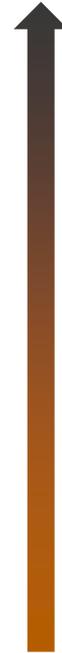
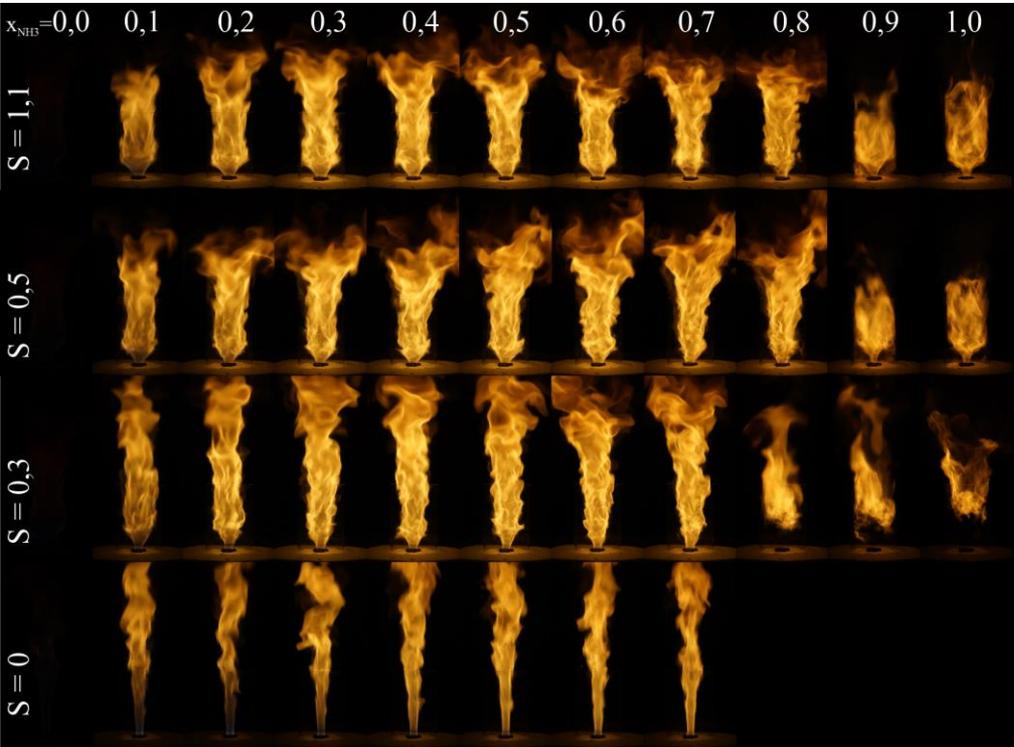
$Q_{th} = 8 \text{ kW} / \lambda = 1,05 / S = 0,5 / \text{H}_2\text{-NH}_3\text{-Gemische}$



4-fache
Wiedergabe-
geschwindigkeit

Untersuchung am Laborbrenner

$\text{H}_2\text{-NH}_3\text{-}$ und $\text{CH}_4\text{-NH}_3\text{-}$ Gemische bei $Q_{\text{th}} = 8 \text{ kW}$ / $\lambda = 1,05$



Drallzahl

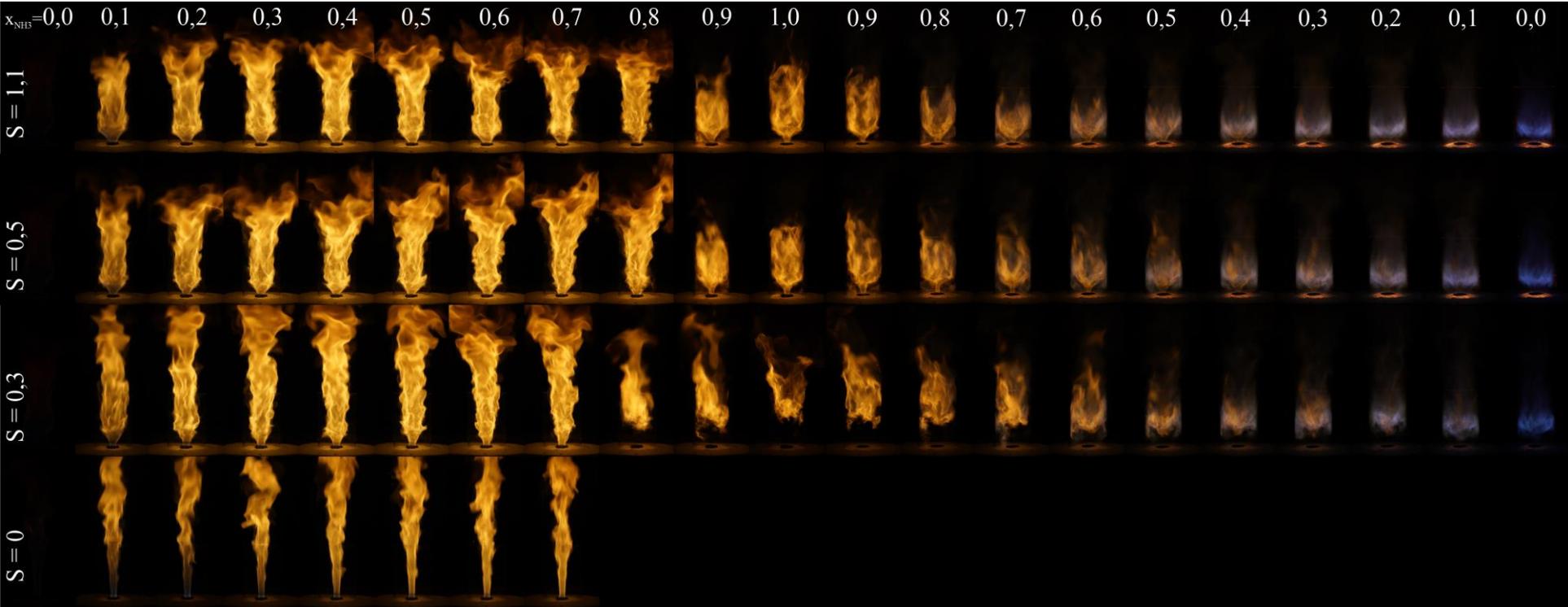
H_2



NH_3

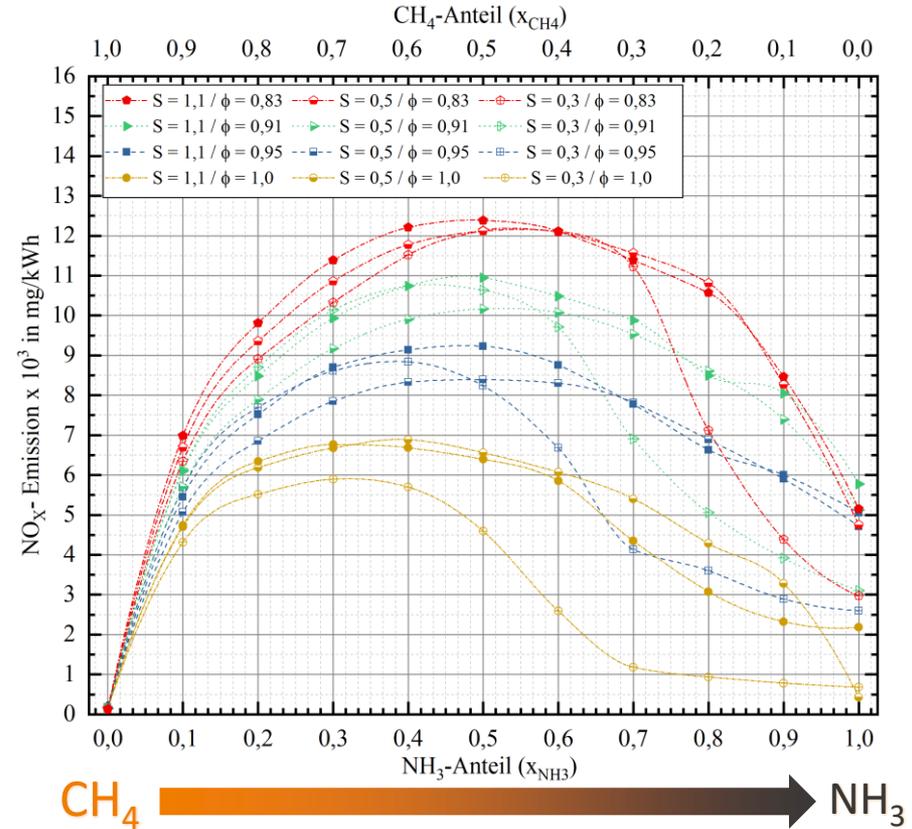
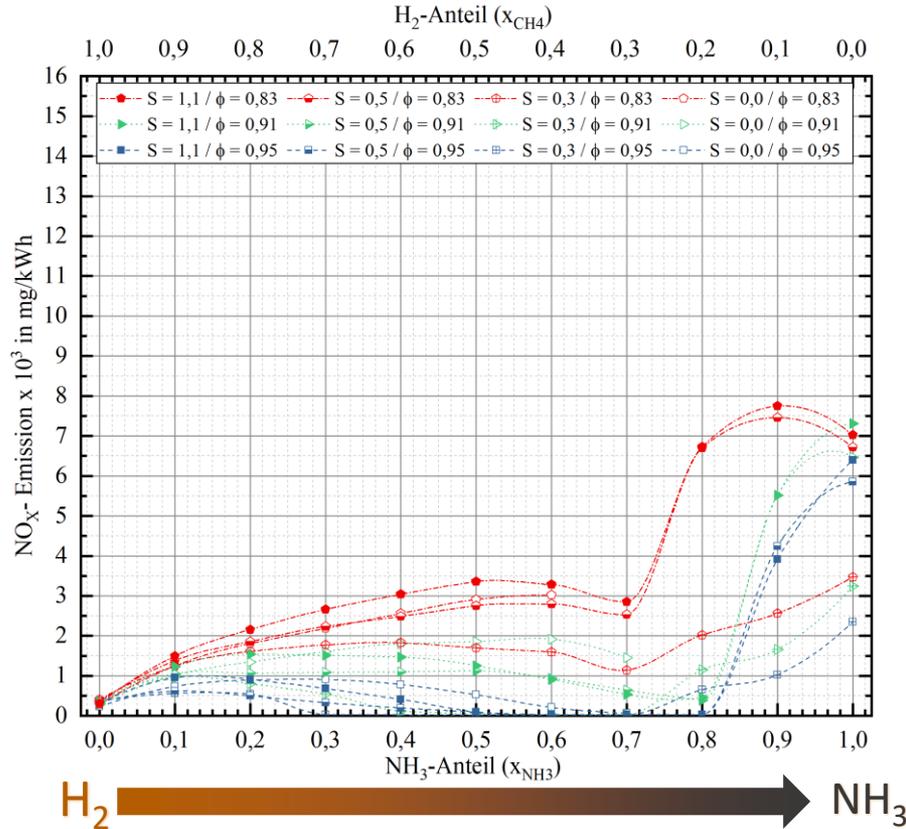
Untersuchung am Laborbrenner

H₂-NH₃- und CH₄-NH₃-Gemische bei $Q_{th} = 8 \text{ kW}$ / $\lambda = 1,05$



Untersuchung am Laborbrenner

H₂-NH₃- und CH₄-NH₃-Gemische bei Q_{th} = 8 kW



Kompensationsstrategien und Ergebnisse

NH₃ als Brenngas

Herausforderung

Flammenstabilität

hohe NO_x-Emissionen
(Brennstoff-NO_x)

Lösungsstrategie

- konstruktiv -
(z.B. Drallerzeuger)

- chemisch -
(Blends mit H₂/CH₄)

Ermittlung der NO_x-Konzentration

gängige Minderungsmaßnahmen
(z.B. nahstöchiometrische Fahrweise)

Ergebnisse der Experimente

Reine NH₃-
Verbrennung
grundsätzlich möglich

Stabilisierung durch H₂
und CH₄ möglich
(H₂ bis 70 Vol.-% NH₃*)

Starke Abhängigkeit
von NO_x von NH₃-
Anteil im Brenngas

NO_x-Minderung durch
Minimierung des
Sauerstoffangebots

NO_x-Niveau
auch abhängig von
Brennergeometrie

* Im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen

Zusammenfassung

- **Ammoniak** wird wahrscheinlich zunehmend eine **zentrale Rolle** für den **Transport** und die Speicherung von „**grünem**“ **Wasserstoff** spielen. NH_3 kann aber auch als kohlenstofffreier Brennstoff einen Beitrag zur Dekarbonisierung leisten.
- **NH_3** unterscheidet sich in seinen Eigenschaften und **Verbrennungsverhalten** grundsätzlich von etablierten Brennstoffen. Zentrale Fragestellungen sind die **Stabilisierung von Flammen**, das Zündverhalten und die (wahrscheinlich) hohen **NO_x -Emissionen**.
- Das GWI hat begonnen, im Rahmen von verschiedenen **öffentlich geförderten Forschungsprojekten den Einsatz von Ammoniak** (und Ammoniak-Gemischen) zu untersuchen und seine Versuchsinfrastruktur entsprechend erweitert.

31. Flammentag 27.-28-09.2023 Berlin

31. Deutscher Flammentag

Berlin, 27-28 September 2023

Untersuchungen zur Verbrennung von NH_3/H_2 - und NH_3 /Erdgas-Gemischen im semi-industriellen Maßstab

M. Biebl¹, J. Leicher, A. Giese und K. Göner

¹marcel.biebl@gwi-essen.de

¹Gas- und Wärme-Institut Essen e. V., Hohenstrasse 151, 43116 Essen, Deutschland

Abstract

Neben Wasserstoff als kohlenstofffreiem Energieträger steht vermehrt auch Ammoniak (NH_3) als möglicher Brennstoff für dekarbonisierte Verbrennungsprozesse im Fokus, da NH_3 im Vergleich zu Wasserstoff erhebliche Vorteile im Hinblick auf die Verflüssigung, Speicherung und Transport aufweist. Während Wasserstoff erst bei Temperaturen von ca. -250°C flüssig wird, kann Ammoniak bereits bei -33°C unter Normdruck verflüssigt werden. Um aus Ammoniak wieder Wasserstoff herzustellen, ist jedoch weiterer Energieeinsatz notwendig. Diese sogenannten Cracker sind im industriellen Maßstab aktuell nicht verfügbar. Hier laufen die entsprechenden Forschungs- und Entwicklungsarbeiten. Deshalb stellt sich die Frage, kann Ammoniak nicht direkt verbrannt werden? Dies würde NH_3 gerade für mobile Anwendungen (etwa in der Schifffahrt) oder für Verbrennungsprozesse an Industriestandorten ohne direkte Anbindung an eine dekarbonisierte Energieinfrastruktur interessant machen. Allerdings ist NH_3 als Brennstoff durchaus nicht unproblematisch, mit Herausforderungen vor allem im Hinblick auf die Verbrennungsstabilität und die zu erwartenden Stickoxid-Emissionen (NO_x). Deshalb hat das Gas- und Wärme-Institut Essen e. V. (GWI) seine Infrastruktur für die Untersuchung von NH_3 als Brennstoff erweitert und analysiert derzeit in einer Reihe von Forschungsprojekten den Einsatz von Ammoniak, vor allem zur Bereitstellung von Prozesswärme. Mit Messkampagnen an semi-industriellen Brennerprüfständen bei Leistungen bis zu 165 kW und reaktionskinetischen Untersuchungen wird die Verwendung von Ammoniak zur Dekarbonisierung von Prozesswärme untersucht.

Hintergrund

Im Kontext der globalen Dekarbonisierungsbemühungen ist auch die industrielle Prozesswärme ein relevantes Thema. In Deutschland entfallen mehr als 20 % des Endenergieverbrauchs auf die Wärmeerzeugung in industriellen Fertigungsprozessen, zum größten Teil durch die Verbrennung von Erdgas oder anderen fossilen Brennstoffen [1]. Die Dekarbonisierung der Prozesswärme ist aufgrund der vielfältigen Heterogenität und Spezialisierung in den verschiedenen Branchen eine große Herausforderung. Während die Elektrifizierung eine Option ist, insbesondere für Niedertemperatur-Prozesswärme, erfordern viele Hochtemperaturprozesse, z. B. in der Metall-, Glas- oder Keramikindustrie, weiterhin einen Verbrennungsprozess. Wasserstoff (H_2) wird oft als erste Wahl für einen kohlenstofffreien Brennstoff angesehen, bringt aber unter anderem wegen seines niedrigen volumetrischen Heizwerts und seiner niedrigen Siedetemperatur (etwa -250°C) eigene Herausforderungen in Bezug auf die Brennstoffversorgung oder -lagerung mit sich. Während gasförmiger Wasserstoff in Pipelines transportiert werden kann, ist der Transport oder die Lagerung in Tanks in verflüssigter oder komprimierter Form wesentlich schwieriger. Ein weiterer interessanter Energieträger ist in diesem Kontext Ammoniak (NH_3). Aufgrund der leichten Verflüssigbarkeit (Siedetemperatur: -33°C) bei Umgebungsdruck und der global vorhandenen Transport- und Speicherinfrastruktur eignet sich Ammoniak kurz- und langfristige für die Versorgung von Verbrauchern ohne Anschluss an eine dekarbonisierte Energieinfrastruktur. Die Verwendung von NH_3 als Brennstoff ist jedoch zuzusetzen noch ein Novum und mit engen Herausforderungen verbunden, vor allem in Bezug auf die Flammenstabilität und die Schadstoffemissionen, speziell Stickoxide (NO_x).

Ammoniak als Brennstoff für industrielle Prozesswärme

Im Vergleich zu herkömmlichen Brennstoffen wie Erdgas oder Wasserstoff ist die Verbrennung von Ammoniak technisch anspruchsvoller. Der volumetrische Heizwert von Ammoniak liegt zwar höher als der von Wasserstoff: H_2 (NH_3) = $14,14\text{ MJ/m}^3$, H_2 (H_2) = $10,8\text{ MJ/m}^3$; H_2 (CH_4) = $35,89\text{ MJ/m}^3$, alle Werte

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit

Dr.-Ing. Anne Giese

Gas- und Wärme-Institut Essen e. V.

Hafenstrasse 101

45356 Essen

Tel.: +49 (0) 201 36 18 257

Mail: anne.giese@gwi-essen.de

