

Thermisches Cracken zur Optimierung der Ammoniak-Verbrennung

B. Feller^{1*}, M. Biebl¹, A. Giese¹ und C. Wieland^{1,2}

*bernd.feller@gwi-essen.de

¹ Gas- und Wärme-Institut Essen e.V., Hafenstraße 101, 45356 Essen, Deutschland

² Lehrstuhl für Energieverfahrenstechnik und Energiesysteme, Universität Duisburg-Essen, Leimkugelstraße 10, 45141 Essen, Deutschland

Abstract

Im Kontext einer großskaligen, dekarbonisierten Energieversorgung erscheint neben der Nutzung von Wasserstoff mittlerweile auch die direkte Nutzung von Ammoniak als Brenngas zukünftig als eine interessante Option zur Bereitstellung von Prozesswärme mit großem Potenzial, insbesondere für dezentrale Industriestandorte ohne direkten Zugang zum Wasserstoff-Kernnetz. Trotz zahlreicher verbrennungstechnischer Herausforderungen, die mit Ammoniak als Brennstoff einhergehen, wurden inzwischen verschiedene Ansätze zur Stabilisierung von NH_3 -Flammen untersucht. Gleichzeitig führt die Verbrennung von Ammoniak zu deutlich höheren Stickoxid-Emissionen als bei Wasserstoff oder Erdgas. In der Praxis zeigt sich dabei häufig eine Diskrepanz zwischen der sicheren Flammenstabilisierung und einem gleichzeitig schadstoffarmen Betrieb. Um Ammoniak dennoch als klimafreundlichen Energieträger in der Industrie zu etablieren, braucht es innovative Brennerkonzepte, die sowohl emissionsarm als auch industrietauglich sind. In diesem Beitrag werden daher die experimentellen Ergebnisse grundlegender Untersuchungen zu einem neuartigen Brennerkonzept vorgestellt, das darauf abzielt, Ammoniak bereits innerhalb des Brenners thermisch zu cracken. Dabei wird der Ammoniak vor der eigentlichen Verbrennung ohne Verwendung eines Katalysators in ein vorgewärmtes Crackinggasgemisch aus NH_3 , H_2 und N_2 überführt. Der dabei freigesetzte Wasserstoff und die thermische Energie des Crackinggases wirken sich positiv auf die Flammenstabilität aus und ermöglichen einen deutlich stabileren und kontrollierbaren Verbrennungsprozess.

Nachdem die grundsätzliche Funktionsweise des vorgestellten Konzepts durch grundlegende Untersuchungen an einem Laborprüfstand erfolgreich nachgewiesen werden konnte, wurde das Brennerkonzept in ein industrielles, additiv gefertigtes Rekuperatorbrennersystem integriert. Erste Versuche unter semi-industriellen Bedingungen lieferten dabei vielversprechende Ergebnisse: Durch eine interne Vorwärmung gelang es Ammoniak partiell aufzuspalten. Der gewonnene Wasserstoff führt zu einer deutlich erhöhten Reaktivität des Brenngases und damit zu einer signifikanten Stabilisierung der Flamme. Gleichzeitig konnten die NO_x -Emissionen dank primärer Minderungsmaßnahmen in erheblichem Maße reduziert werden – und zwar auf ein Niveau, das mit konventionellen Erdgasbrennern vergleichbar ist.

1. Hintergrund

Die Nationale Wasserstoffstrategie der Bundesregierung rückt Wasserstoff (H_2) als klimafreundlichen Energieträger zunehmend in den Fokus. Ein bedeutender Schritt zum Hochlauf der H_2 -Infrastruktur wurde im Oktober 2024 durch die Genehmigung des Wasserstoff-Kernnetzes getan. Mittlerweile ist allerdings klar, dass der Großteil des inländischen Bedarfs an grünem H_2 kurz- und mittelfristig in Form von Wasserstoff-Derivaten, wie Ammoniak (NH_3), Methanol (MeOH) oder flüssigen Wasserstoff (LH_2), importiert werden muss [1]. Aufgrund der Tatsache, dass Ammoniak, besonders für die Düngemittelindustrie, schon heute im großskaligen Bereich hergestellt und transportiert wird, erscheint NH_3 als Wasserstoffderivat besonders geeignet. So existieren beispielsweise bereits globale Produktionskapazitäten mit einer Kapazität von über 220 Mio. Tonnen [2]. Die für den Import notwendigen nationalen und europäischen Importterminals befinden sich aktuell, wie in Wilhelmshaven oder Rotterdam, im Aufbau und sollen bereits ab 2026 in Betrieb gehen. Durch die ersten abgeschlossenen, internationalen Lieferverträge für grünes NH_3 zwischen der Bundesregierung und

Ländern wie Ägypten wird der Import von Ammoniak zusätzlich beschleunigt [3]. Während die meisten Strategien nach dem Import die Abspaltung des Wasserstoffs aus dem Ammoniak und dessen Einspeisung ins Netz vorsehen, birgt die direkte Nutzung von NH_3 in der Industrie, der Schifffahrt und bei der Bereitstellung von Hochtemperatur-Prozesswärme großes Potenzial. Insbesondere für dezentrale Industriestandorte ohne direkten Zugang zum Wasserstoff-Kernnetz bietet NH_3 eine vielversprechende Option für eine großskalige, dekarbonisierte Energieversorgung.

2. Herausforderungen zur direkten Nutzung von Ammoniak als Brenngas

Während Ammoniak hinsichtlich der Transport- und Speichereigenschaften erhebliche Vorteile gegenüber Wasserstoff aufweist und bei Umgebungsdruck bei -33 °C anstatt bei -252 °C verflüssigt werden kann, sind die Verbrennungseigenschaften weniger vorteilhaft. Anders als H_2 ist NH_3 ein äußerst reaktionsträges Brenngas, welches sich nicht nur schwerer entzünden lässt, sondern die Stabilisierung von technisch relevanten Flammen erheblich erschwert. **Tabelle 1** zeigt eine Gegenüberstellung der relevanten Größen bei der Verbrennung der genannten Brenngase mit Luft.

Tabelle 1. Vergleich der Verbrennungseigenschaften von Wasserstoff und Ammoniak [4]

	H_2	NH_3
Unterer Heizwert (MJ/m^3)	10,8	14,35
Zündgrenzen in Luft (λ)	0,14 - 10	0,71 – 1,59
Adiabate Flammentemperatur in Luft bei $\lambda = 1$ (°C)	2.110	1.800
Selbstzündtemperatur (°C)	520	650
Mindestzündenergie (mJ)	0,019	14
*Laminare Flammgeschwindigkeit bei $p = 1\text{ bar}$, $\lambda = 1$ (cm/s)	227,31	6,9
*Zündverzugszeit bei $p = 1\text{ bar}$, $T_{\text{in}} = 1.200\text{ K}$ (ms)	0,04	59,45

* berechnet mit dem NH_3 -Reaktionsmechanismus nach Shrestha [5]

Neben der hohen Selbstzündtemperatur, sowie der hohen Mindestzündenergie ist für industrielle Brennersysteme besonders die Kombination aus niedriger laminarer Flammgeschwindigkeit und hoher Zündverzugszeit herausfordernd, da die Gefahr von instabilen Verbrennungszuständen oder ein Flammenverlust wesentlich höher ist. Trotz dieser vielfältigen verbrennungstechnischen Herausforderungen gibt es mittlerweile vielfältige Ansätze zur Stabilisierung von NH_3 - bzw. NH_3 -haltigen Flammen. Neben der Zumischung von reaktionsfreudigeren Gasen wie beispielsweise H_2 , erscheint vor allem die Flammenstabilisierung über Drall als geeignete Methode zur Stabilisierung von Ammoniak-Flammen [6]. In diesem Zusammenhang zeigte sich, dass die Flammenform bei der Verbrennung von Ammoniak einen entscheidenden Einfluss auf die gemessene Konzentration an NO ausübt. So wiesen im Rahmen der Untersuchungen besonders stabile, drall-stabilisierte Flammen ein hohes NO -Bildungspotenzial auf. Im Gegensatz dazu führten gestreckte Reaktionszonen (lange Flammen) zu einem deutlich geringeren NO_x -Emissionsbildungsverhalten. Allerdings stellte sich in diesen Fällen die Flammenstabilität als begrenzender Faktor dar [6], [7]. Im Zuge der Instabilität ist darüber hinaus die Bildung einer weiteren Spezies kritisch zu sehen: Distickstoffoxid (N_2O) kann bei der Verbrennung von Ammoniak und ammoniakhaltiger Brenngase entstehen und ist mit einem GWP von 310 [8] in erheblichem Maße klimaschädlicher als CO_2 . Wie auch schon NO , ist N_2O im Kontext der NH_3 -Verbrennung zudem nicht nur eine Abgasemission, die es zu vermeiden gilt, sondern auch ein Zwischenprodukt während der Verbrennung. Über **Gleichung 1** besteht ein direkter Zusammenhang zwischen der Reduzierung von NO und der Bildung von N_2O .



Das gebildete N_2O wird bei ausreichender Anwesenheit der reaktiven Spezies H über **Gleichung 2** wiederum zu N_2 reduziert [4].



Durch eine gezielte Verbrennungsführung lassen sich die Konzentration der Schadstoffe NO und N_2O massiv beeinflussen und zu N_2 reduzieren. Eine besonders wirksame Methode zur Vermeidung von NO und N_2O ist hierbei die gestufte Verbrennung (fett-mager Verbrennung), die bei bisherigen

reaktionskinetischen und experimentellen Untersuchungen am GWI zu NO_x -Reduktionsraten von bis zu 80 % führten [6], [7]. Aufgrund der reduzierten Luftmenge im primären Verbrennungsbereich ergibt sich dort allerdings auch eine reduzierte Wärmefreisetzung, sodass bei zu starker Luftstufung Instabilitäten innerhalb der Flamme auftreten können, die wiederum zu hohen Konzentrationen an NH_3 und N_2O führen. Vor diesem Hintergrund wird deutlich, dass eine gezielte Erhöhung der Flammenstabilität entscheidend ist, um das Potenzial primärer NO -Minderungsmaßnahmen voll ausschöpfen zu können. Nachfolgend wird in diesem Kontext das partielle, thermische Cracken von Ammoniak als eine solche Stabilisierungsmethode vorgestellt.

3. Grundlagenuntersuchungen zum partiellen, thermischen Cracken von Ammoniak

Da die Anwesenheit eines reaktiveren Gases innerhalb des Brenngasgemisches die Flammenstabilität ammoniakhaltiger Brenngasgemische signifikant verbessert [6], erscheint das partielle Cracken des Ammoniaks als eine weitere geeignete Methode zur Flammenstabilisierung. Das Cracking von Ammoniak stellt die Umkehrreaktion zur NH_3 -Herstellung dar und ist ein endothermer Prozess bei dem NH_3 unter Energieeinsatz zu H_2 und N_2 aufgespalten wird. Aufgrund der Endothermie des Prozesses beträgt der Energieverlust heutiger industrieller Cracker etwa 15 % der im Wasserstoff gebundenen Energie [2]. Bei Anlagen mit geringer Wärmerückgewinnung zur Vorwärmung des NH_3 und der Berücksichtigung der internen Wasserstoff- und Wärmeverluste kann dieser Energieverlust auf bis zu 30 % ansteigen [2]. Zur Reduzierung der hohen Energieverluste des katalytischen Crackingprozesses wurde im Rahmen der vorliegenden Forschungs- und Entwicklungsarbeiten das nicht-katalytische, partielle Cracken von Ammoniak untersucht. Ziel dieses Ansatzes ist es, bei Temperaturen oberhalb von 700 °C gezielt nur einen begrenzten Anteil des Ammoniaks aufzuspalten, um durch die entstehenden Wasserstoffanteile die Verbrennungseigenschaften gezielt zu verbessern.

Gemeinsam mit der Firma Kueppers Solutions GmbH wurde am GWI ein Verbrennungskonzept entwickelt, das eine interne Brenngasvorwärmung und damit einhergehend, eine teilweise Aufspaltung des Ammoniaks vorsieht. Wie in **Abbildung 1** qualitativ dargestellt, stellen sich so temperaturbedingte Konzentrationsverläufe von NH_3 , H_2 und N_2 über die Länge einer solchen internen Vorwärmzone ein. Neben dem Temperaturniveau ist hierbei insbesondere der im Wärmeübertrager eingesetzte Werkstoff von entscheidender Bedeutung, da eine ausschließliche Betrachtung der homogenen Gasphasenreaktion das tatsächliche Spaltverhalten unterschätzt. Um aussagekräftige Ergebnisse hinsichtlich der Cracking-Raten zu erhalten, ist es daher notwendig die heterogene Reaktion des Ammoniaks in der Gasphase und an den Wärmeübertragerwänden zu berücksichtigen, da beispielsweise bei Edelstählen, die Anwesenheit von Eisen zur Bildung von Eisennitrid auf der Oberfläche führt, welches wiederum katalytisch wirkt, die Aktivierungsenergie der Spaltreaktion herabsetzt und die NH_3 -Spaltung somit signifikant erhöht [9].

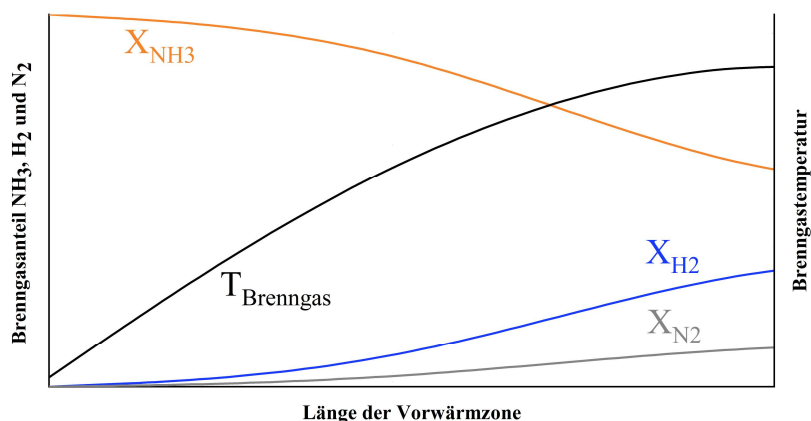


Abbildung 1. Qualitativer, volumetrischer Konzentrations- und Temperaturverlauf über die Länge der Vorwärmzone

Ob eine solche interne Vorwärmung umsetzbar ist und ausreichende Vorwärmtemperaturen, bei gleichzeitiger Stabilität des Bauteils, erreichbar sind wurde zunächst im Rahmen von experimentellen Grundlagenuntersuchungen im Labormaßstab überprüft.

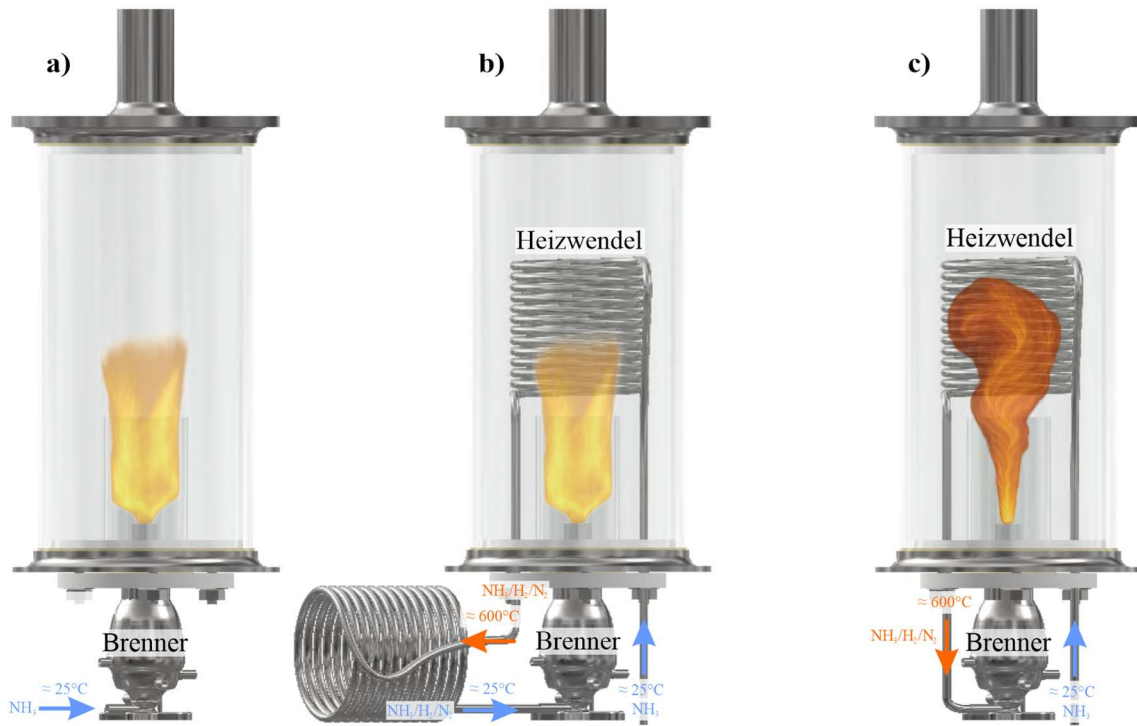


Abbildung 2. a): Versuchsaufbau des Laborbrennerprüfstands im Referenzzustand ohne Heizwendel, b): Versuchsaufbau des Laborbrennerprüfstands mit Heizwendel und nachgeschalteter Kühlwendel, c): Versuchsaufbau des Laborbrennerprüfstands mit Heizwendel

Abbildung 2 zeigt unter a) im linken Bilddrittel den NH_3 -Laborprüfstand am GWI, mit dem in vorhergehenden Arbeiten [6] das Flammenstabilitätsverhalten von Ammoniak- und Ammoniak-Brenngasgemischen in Abhängigkeit von variablen Drallzahlen umfassend untersucht wurde. Die Drallzahl ist gemäß [6] eine dimensionslose Kennzahl, die das Verhältnis von Drehimpulsstrom $\dot{D}$ zum Produkt aus Axialimpulsstrom $\dot{I}$ und einem Bezugsradius R darstellt und wie folgt definiert ist:

$$S = \frac{\dot{D}}{R \cdot \dot{I}} \quad (3)$$

Im Rahmen der vorliegenden Forschungsarbeiten wurde der Prüfstand um eine interne Brenngasvorwärmung erweitert. Zur Erreichung der angestrebten hohen Vorwärmtemperaturen von über 700°C wurde im Bereich unmittelbar vor der Flamme ein Wärmeübertrager in Form einer Heizwendel integriert. Um den Einfluss des entstehenden Crackinggases von jenem der Brenngasvorwärmung zunächst differenziert bewerten zu können, wurde im Versuchsaufbau b) zusätzlich eine Kühlwendel eingesetzt. Diese ermöglicht es, das vorgewärmte Brenngas vor dem Eintritt in das Brennersystem wieder auf Umgebungstemperatur abzukühlen (**Abbildung 2**, Mitte). Die Besonderheit des entwickelten Konzepts in Versuchsaufbau c) besteht darin, dass das kalte Ammoniak zunächst durch die Heizwendel strömt und anschließend im vorgewärmten Zustand direkt dem Brenner zugeführt wird (**Abbildung 2**, rechts).

Während der experimentellen Untersuchungen wurden die Temperaturen des NH_3 bzw. des Crackinggases am Austritt der Heizwendel und direkt vor dem Eintritt in den Brenner gemessen. Da eine direkte Messung des partiellen Crackens, also die Anwesenheit von H_2 , während der experimentellen Untersuchungen nicht möglich war wurden, parallel zu optischen Aufnahmen, mit Hilfe eines CCD-Kamerasystems auch Chemilumineszenz-Aufnahmen durchgeführt (siehe **Abbildung 3**). Dabei wurde ein Bandpassfilter mit einer Mittelwellenlänge von 320 nm (Halbwertsbreite von $\pm 20\text{ nm}$) zur Detektion von OH^* im UV-Bereich verwendet. Bei der Verbrennung von Ammoniak ist NH^* eine weitere relevante Spezies, die bei $\approx 340\text{ nm}$ im oberen Detektionsbereich des Filters emittiert [10], sodass zusätzlich erwähnt sei, dass der verwendete Filter auch für einen Teil der vom NH^* emittierten UV-Strahlung durchlässig ist. Die gemessenen Intensitäten innerhalb der Chemilumineszenz-

Aufnahmen sind auf einen Maximalwert normiert, sodass alle Aufnahmen über eine gleiche Skalierung verfügen. Durch die schwarz-weiße-Darstellung sind Bereiche mit hoher Intensität somit deutlich durch die weiße Färbung zu erkennen. In Kombination mit den fotografischen Aufnahmen, die mit identischen Parametern aufgenommen wurden (Belichtungszeit, Blendenzahl) kann so eine qualitative Bewertung hinsichtlich des partiellen Crackens und des Einflusses der Brenngasvorwärmung auf die Flamme erfolgen. Die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen werden im folgenden Teil, passend zu den in **Abbildung 2** beschriebenen Versuchsaufbauten, vorgestellt.

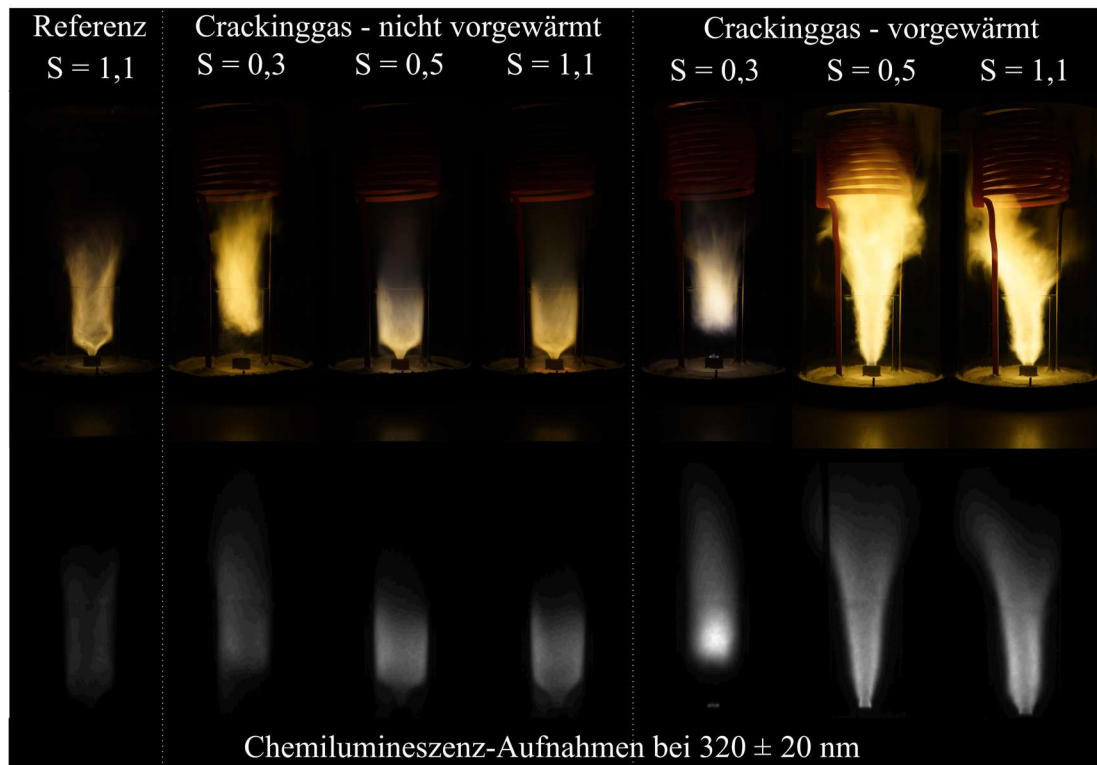


Abbildung 3. Fotografische (oben) und Chemilumineszenz-Aufnahmen (unten) des Referenzzustands bei $S = 1,1$ für den NH_3 -Betrieb ohne Heizwendel (links, $P_{\text{Brenner}} = 8 \text{ kW}$, $\lambda = 1,2$), der nicht-vorgewärmten (mitte) und vorgewärmten (rechts) Crackinggas-Flammen für unterschiedliche Drallzahlen ($P_{\text{Brenner}} = 16 \text{ kW}$, $\lambda = 1,2$)

In **Abbildung 3** sind die fotografischen und die Chemilumineszenz-Aufnahmen für die NH_3 -Flamme des Laborbrenners ohne Heizwendel, der teil-gecrackten Flammen im Betrieb mit Heizwendel und anschließender Brenngaskühlung, sowie im Betrieb mit Heizwendel gezeigt. Während die Referenzaufnahmen ohne Heizwendel den Betrieb bei einer Leistung von 8 kW zeigen, wurden die Untersuchungen mit Heizwendel bei einer Leistung von 16 kW durchgeführt. Zudem wurde innerhalb der Versuchsreihen die Drallzahl S variiert.

Grundsätzlich konnte für eine feste Heizwendelposition ein stabiler Betrieb des Laborbrenners mit Heizwendel in einem Leistungsbereich von $6 - 23 \text{ kW}$ ermittelt werden. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich ein thermisches Gleichgewicht zwischen der vom NH_3 aufgenommenen Wärme und der von der NH_3 -Flamme abgegebenen Wärme einstellt und das Bauteil somit nicht überhitzt. Die Lage des thermischen Gleichgewichtes und somit auch der Grad des partiellen Crackens ist dabei stark von der Brennerleistung und der globalen Stöchiometrie abhängig, da eine Wechselwirkung, mit der sich ausprägenden Flammenform besteht. Bei ausreichender Vorwärmung und durch den Wasserstoff im Brenngas wechselt der dominierende Stabilisierungsmechanismus von einer drall-stabilisierten in eine „chemisch-stabilisierte“ Flamme, wodurch die ursprünglich, kompakte Reaktionsfront in die Länge gezogen wird. Sobald nicht genügend Wärme für den Spaltprozess des NH_3 über die Heizwendel bereitgestellt wird, wechselt die Flammenform zurück in eine drall-stabilisierte Flamme. Für das hier betrachtete System aus Brenner und Heizwendel lag die Grenze zwischen chemischer und Drall-Stabilisierung bei etwa 7 kW , da sich unterhalb dessen wieder eine kompakte Drallflamme ausbildet.

Als optimaler Betriebspunkt konnte im Rahmen der Voruntersuchungen zudem der Betrieb mit 16 kW identifiziert werden.

Im Referenzzustand bildet sich bei 8 kW und $S = 1,1$ eine kompakte Flamme innerhalb des Flammenrohres aus, die vollständig drallstabilisiert ist, wie bereits durch Biebl et al. [6] experimentell ermittelt wurde. Beim Austritt aus dem Flammenrohr weitet sich die Flammenfront auf, was sich auf die charakteristisch, aufreißende Drallströmung bei abruptem Querschnittsanstieg zurückführen lässt. Im nicht-vorgewärmten Betrieb mit Heizwendel etabliert sich für die Drallzahlen $S = 0,5$ und $S = 1,1$ ebenfalls eine drallstabilisierte Flamme innerhalb des Flammenrohres. Allerdings erscheint die Flamme kompakter und im Bereich hinter dem Flammenrohr ist kein Aufreißen der Flamme zu erkennen. Stattdessen wird die Flamme langgezogen und schmaler, sodass das hinterste Ende der Flamme noch innerhalb der Heizwendel ausbrennt und diese im unteren Bereich erhitzt. Durch weitere Reduzierung der Drallzahl auf $S = 0,3$ ist eine signifikante Änderung der Flammengeometrie zu erkennen und die Flamme brennt abgehoben ohne Flammenwurzel am Ende und hinter dem Flammenrohr, innerhalb der Brennkammer aus. Vollständig gegensätzlich dazu bildet sich bei den Versuchen mit Heizwendel und Vorwärmung für die Drallzahlen $S = 0,5$ und $S = 1,1$ eine gestreckte Flammenfront mit stabiler Flammenwurzel aus, deren Ausläufer bis in die Heizwendel hineinragen und diese sichtbar aufheizen. Für $S = 0,5$ ist die Flamme zudem länger als für $S = 1,1$. Auch mit Vorwärmung bewirkt die Reduktion der Drallzahl auf $S = 0,3$ grundsätzlich ein Abheben der Flamme und somit eine Abnahme der Glühintensität der Heizwendel. Allerdings bildet sich direkt an der Brenngasdüse eine schmale Flammenwurzel aus, sodass die Flamme nur als teilweise abgehoben betrachtet werden kann. Besonders beim Blick auf die dazugehörigen Chemilumineszenz-Aufnahmen wird die schmale Reaktionsfront im Bereich der Brenngasdüse deutlich. Im direkten Vergleich aller Chemilumineszenz-Aufnahmen untereinander fällt auf, dass die Intensität im Referenzzustand nur sehr schwach ausgeprägt ist und insgesamt am Niedrigsten ausfällt. Durch den Einsatz der Heizwendel wird das Intensitätsniveau deutlich gesteigert und nimmt im vorgewärmten Zustand die höchsten Werte an. Besonders der direkte Vergleich des nicht vorgewärmten Betriebspunktes bei $S = 1,1$ zum Referenzzustand, lässt den Rückschluss zu, dass ein Teil des durch die Heizwendel-geführten NH_3 partiell aufgespalten werden muss, da die Chemilumineszenz-Intensität innerhalb des Flammenrohres insgesamt deutlich erhöht ist, obwohl dem Brenner das Brenngas in beiden Betriebspunkten mit ca. 25 °C zugeführt wird. Ursächlich hierfür ist, dass durch die Anwesenheit von H_2 im nun vorliegenden partiell gecrackten Brenngas die Konzentration an OH, H und O signifikant erhöht wird und nicht erst über verzweigte Kettenreaktionen der Verbrennung zur Verfügung gestellt werden muss [11]. In Folge der erhöhten Reaktivität verschiebt sich die Reaktion zudem weiter in Richtung Brenngasdüse, was durch die beobachtete strammere Flammengeometrie zusätzlich bestätigt wird. Die Annahme wird zusätzlich dadurch bestärkt, dass es mit dem Laborbrenner ohne Heizwendel nicht möglich war reine NH_3 -Flammen oberhalb von 10 kW zu stabilisieren, während im identischen Versuchsaufbau mit Heizwendel Leistungen von bis zu 23 kW problemlos stabilisiert werden konnten. Da sich beim nicht vorgewärmten Betriebspunkt mit $S = 1,1$ dennoch eine kompakte Drallflamme einstellt, ist nach den bisherigen experimentellen Untersuchungen am GWI [6] davon auszugehen, dass der im Crackinggas enthaltene H_2 -Anteil unterhalb von 20 Vol.-% liegt. Für den vorgewärmten Betriebszustand mit $S = 1,1$ ändert sich das Flammenbild dagegen vollständig von der kompakten Drallflamme hin zu einer kegelförmigen, gestreckten Flamme mit stabiler Flammenwurzel. Da sich ein erheblicher Anteil der Flamme innerhalb der Heizwendel befindet, ist die Glühintensität der Heizwendel gegenüber dem nicht vorgewärmten Betrieb deutlich erhöht, was wiederum zu höheren Cracking-Raten des NH_3 führt. Neben der erhöhten Reaktivität in Folge der Vorwärmung des Brenngases ist daher davon auszugehen, dass der H_2 -Anteil im Crackinggas aufgrund der Flammenform zusätzlich erhöht wird. In Summe wechselt der dominierende Stabilisierungsmechanismus also von einer drallstabilisierten auf eine chemisch-/thermisch-stabilisierte Flamme. Das vor allem auch die Vorwärmung ursächlich für den beobachteten Umsprung der Flammenform ist, lässt sich anhand des Vergleichs der nicht vorgewärmten und vorgewärmten Betriebszustände bei $S = 0,3$ darlegen. In beiden Fällen brennt die Hauptreaktionszone abgehoben etwa 50 mm oberhalb der Brenngasdüse und nur einige Ausläufer der Flamme ragen bis in die Heizwendel hinein, woraus eine geringere Glühintensität der Heizwendel resultiert. Wie zuvor bereits erwähnt ergibt sich im Zuge der Vorwärmung jedoch direkt an der Brenngasdüse eine schmale Flammenwurzel, die auf den fotografischen Aufnahmen den entscheidenden Unterschied darstellt. Beim Blick auf die Chemilumineszenz-Aufnahmen wird allerdings ein weiterer gravierender Unterschied innerhalb der

Hauptreaktionszone am hinteren Ende des Flammenrohres deutlich, da dort die Intensität und somit die Anwesenheit der reaktiven Spezies OH^* und NH^* signifikant erhöht ist. Allein die Vorwärmung des NH_3 bzw. des Crackinggases bewirkt somit bereits eine deutliche Steigerung der Reaktivität, was wiederum die Stabilisierung von ammoniakhaltigen Flammen begünstigt.

Abbildung 4 zeigt die im trockenen Abgas gemessenen Konzentrationen an NO , N_2O , NH_3 und O_2 für die in **Abbildung 3** gezeigten Betriebszustände. Zudem sind dort auch die gemessenen Temperaturen am Austritt der Heizwendel (T_{Wendel}) und direkt vor dem Eintritt in den Brenngaskanal (T_{Preheat}) aufgetragen. Da im Referenzzustand keine Heizwendel verbaut wurde, gibt es in diesem Fall keine gemessene Heizwendeltemperatur.

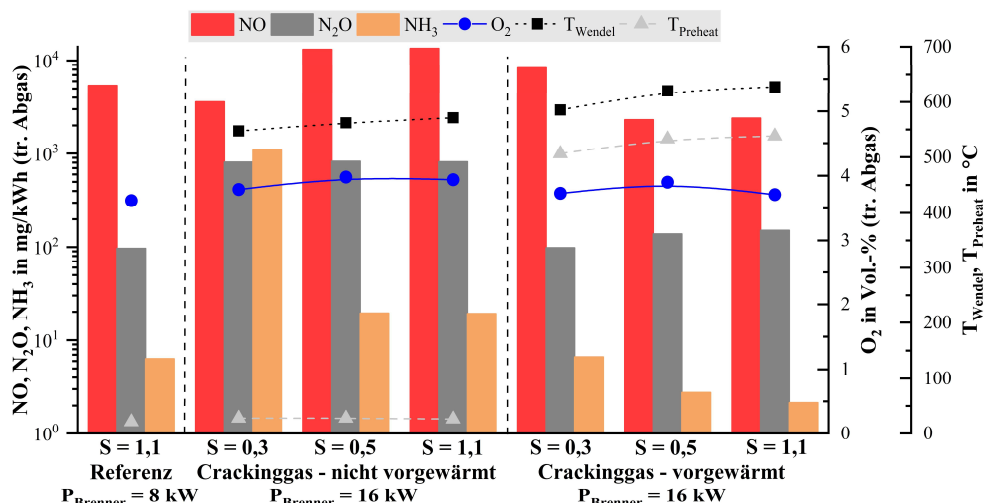


Abbildung 4. Einfluss der Vorwärmtemperatur T_{Preheat} auf die Emissionen an NO , N_2O , NH_3 und O_2

Wie in **Abbildung 4** zu erkennen ist steigen die NO -Emissionen durch das partielle Cracken im nicht vorgewärmten Betriebszustand bei $S = 1,1$ von ursprünglich 5385 mg/kWh um das Zweieinhalbfache auf etwa 13.420 mg/kWh . Gleichzeitig ist eine Verdreifachung der gemessenen N_2O -Emissionen zu verzeichnen. Im Gegensatz dazu können die NO -Emissionen mit vorgewärmten Crackinggas gegenüber dem Referenzzustand um 55 % auf 2.400 mg/kWh reduziert werden ohne signifikanten Anstieg der N_2O -Emissionen. Da sämtliche Messpunkte bei vergleichbaren Restsauerstoffgehalten nahe der 3,7 Vol.-% aufgenommen wurden ist die NO -Reduktion direkt auf den Wechsel der Flammenform von kompakter Drallflamme hin zur gestreckten, kegelförmigen Flamme zurückzuführen. Die Reduzierung der Drallzahl auf $S = 0,5$ hat sowohl im vorgewärmten als auch im nicht vorgewärmten Betrieb nahezu keine Auswirkungen auf die resultierenden Emissionen an NO , N_2O und NH_3 . Besonders anhand der Betriebspunkte für $S = 0,3$ lässt sich das Potenzial der reaktionsstabilisierenden Wirkung des vorgewärmten, partiellen NH_3 -Crackens messtechnisch bewerten. Zwar liegen die NO -Emissionen im nicht vorgewärmten Betrieb nur bei ca. 3.600 mg/kWh , allerdings ergeben sich zusätzlich N_2O -Emissionen von 806 mg/kWh und NH_3 -Emissionen von 1.081 mg/kWh . Vor allem der NH_3 -Schlupf ist hierbei ein Indikator für den instabilen Betrieb und den unvollständigen Ausbrand, was wiederum zum in **Abbildung 3** beobachteten, abgehobenen Flammenbild passt. Durch die Vorwärmung des Crackinggases wird die Flamme teilweise an der Brenngasdüse stabilisiert. Dies hat zur Folge, dass vor allem die NH_3 -Emissionen signifikant auf unter 10 mg/kWh reduziert werden und somit von einem vollständigen Ausbrand ausgegangen werden kann. Die NO -Emissionen sind mit 8.368 mg/kWh deutlich höher als im Referenzzustand und sogar dreimal so hoch wie im Betrieb mit $S = 1,1$. Ursächlich hierfür ist vermutlich die sehr kompakte Hauptreaktionszone am Ende des Flammenrohres, welche anhand der hohen Intensität der Chemilumineszenz-Aufnahmen in **Abbildung 3** deutlich zu erkennen ist.

Zusammenfassend lassen sich die unterschiedlichen Betriebszustände im Vergleich zum Referenzzustand nach **Tabelle 2** direkt bewerten. Neben der deutlichen Steigerung der Reaktivität und Stabilität wird durch das thermische, partielle Cracken und die Vorwärmung des NH_3 ein weiterer, positiver Nebeneffekt erzielt, da eine gestreckte, langgezogene Flamme, um bis zu 60 % geringere NO -Emissionen aufweist als eine vergleichbare NH_3 -Drallflamme.

Tabelle 2. Einfluss des Betriebszustands auf die Flammenform und die resultierenden Emissionen an NO, N₂O und NH₃ in Bezug auf den Referenzzustand

Leistung	Bezeichnung	Drallzahl S	Flammenform	ΔNO	$\Delta\text{N}_2\text{O}$	ΔNH_3	Bewertung
8 kW	Referenz	1,1	Kompakte Drallflamme	1,0	1,0	1,0	o
16 kW	Crackinggas	0,3	Abgehobene Flamme	0,7	8,4	170	-
	nicht	0,5	Kompakte Drallflamme	2,4	8,5	3,0	-
	vorgewärmt	1,1	Kompakte Drallflamme	2,5	8,4	3,0	-
16 kW	Crackinggas	0,3	teil-abgehobene Flamme	1,6	1,0	1,0	-
	vorgewärmt	0,5	Gestreckte Flamme	0,4	1,4	0,4	+
		1,1	Gestreckte Flamme	0,5	1,5	0,3	+

Im Labormaßstab konnten somit die grundsätzliche Funktionsweise und die verbrennungstechnischen Vorteile des internen, thermischen Crackens nachgewiesen werden, sodass das Konzept anschließend auf industrielle Brennergröße übertragen wurde.

4. Technologietransfer auf ein industrielles Brennersystem

In einer Vielzahl von Wärmebehandlungsöfen der Stahlindustrie werden Brenner mit einer thermischen Leistung von 30 kW eingesetzt, die mit einem Luft-Abgas-Wärmeübertrager zu kompakten, sogenannten Rekuperatorbrennern kombiniert werden. Das entwickelte Konzept zur Vorwärmung des Ammoniaks wurde auf einen solchen Brennertyp übertragen und mit einer integrierten Luftstufung zur NO_x-Reduzierung kombiniert [12]. Anschließend wurde der Brenner mit Hilfe des metallischen 3D-Drucks nahezu vollständig als ein zusammenhängendes Bauteil gefertigt und ist in **Abbildung 5** dargestellt.

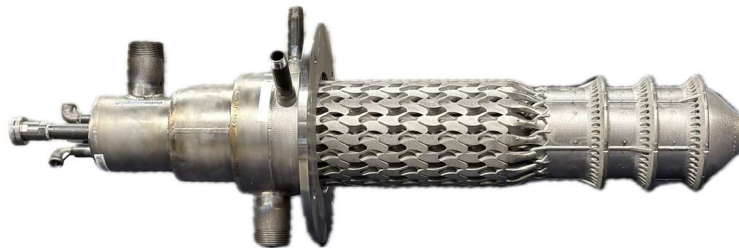


Abb. 5. Additiv gefertigter 30 kW Ammoniak-Rekuperatorbrenner (Quelle: Kueppers Solutions GmbH)

Abgesehen vom Brennergehäuse wurde der gesamte Rekuperatorbrenner sowie das Flammenrohr mit Vorwärmzone als ein monolithisches Bauteil additiv gefertigt, was ein absolutes Novum innerhalb der Brennertechnik ist. Im Rahmen der experimentellen Untersuchungen wurde der Prototyp allerdings zunächst ohne die Nutzung des Rekuperators im semi-industriellen Hochtemperaturversuchsöfen des GWI betrieben, um die Funktionsweise der Vorwärmung bzw. der integrierten Heizwendel separat bewerten zu können. Während der Messkampagnen wurden die Betriebsparameter Brennerleistung, Luftstufung, globales Lambda und Ofenraumtemperatur variiert. In Abhängigkeit der mittleren Ofenraumtemperatur konnten so für einen Temperaturbereich von 850 – 965 °C und im Betriebszustand mit sichtbarer Flamme, NO-optimierte Betriebspunkte experimentell ermittelt werden. Die gemessenen Abgas-Konzentrationen in Abhängigkeit der Ofenraumtemperatur sind in **Abbildung 6** für den Teillastbetrieb bei 18 kW dargestellt. Für nahezu alle Ofenraumtemperaturen konnte ein Betriebspunkt mit einer gemessenen NO-Konzentration unterhalb von 250 mg/kWh, teilweise sogar unterhalb von 100 mg/kWh, eingestellt werden, abgesehen vom Messpunkt bei 937 °C. Gleichzeitig sind die Konzentrationen an N₂O und NH₃ maximal im Bereich von 25 mg/kWh für den Großteil der Messpunkte sogar unterhalb von 10 mg/kWh. Durch das partielle Cracken des NH₃ und die Anwesenheit von H₂ etabliert sich eine lange, stramme Flamme innerhalb des Ofens. Trotz stark gestufter Betriebszustände ($X_{L,sek} > 0,2$) [12] treten durch die chemische Stabilisierung keine Flammeninstabilitäten auf, was durch die geringen Konzentrationen an N₂O und NH₃ bestätigt wird.

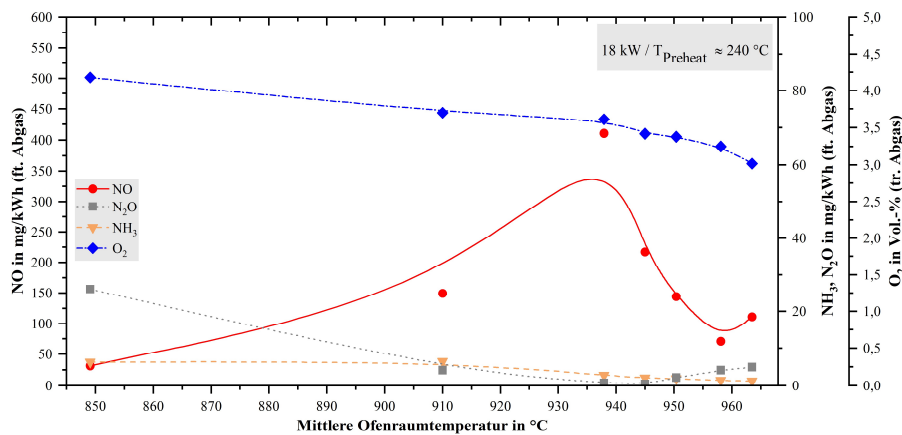


Abb. 6. Optimale Arbeitspunkte im Ammoniak-Betrieb bei 18 kW Brennerleistung und variabler Ofenraumtemperatur

Begünstigt werden die niedrigen NO-Konzentrationen, neben der starken Luftstufung, unter anderem auch durch das verhältnismäßig große Ofenraumvolumen und die hohen Temperaturen innerhalb des Ofens, da so ideale Bedingungen für den NO-Reduktionspfad des thermischen DeNO_x vorliegen. Ausschlaggebend ist hierbei, über die **Gleichungen 4 und 5**, die Reaktion von NO mit NH₂ zu N₂ oder NNH [4], welches bei der NH₃-Verbrennung überwiegend zu molekularem Stickstoff reagiert [7].



Nach Miller et al. [11] findet die Reduktion von NO über NH₂ vor allem im Temperaturfenster von 730 – 1.130 °C statt und wird durch leicht überstöchiometrische Bedingungen sowie längere Verweilzeiten zusätzlich begünstigt. Durch die Anwesenheit von H₂ im Brenngas verschiebt sich zudem das Temperaturfenster für eine optimale NO-Reduktion zugunsten niedrigerer Temperaturen, was darauf zurückzuführen ist, dass die für die Umwandlung von NH₃ in NH₂ notwendigen reaktiven Spezies, wie OH, O und H, nicht erst über verzweigte Kettenreaktionen produziert werden müssen, sondern dass diese Konzentrationen bereits zu Beginn der Verbrennung drastisch erhöht sind [11]. Wie bereits bei den Grundlagenuntersuchungen im Labormaßstab stellte sich während des Brennerbetriebs ein thermisches Gleichgewicht innerhalb der integrierten Vorwärmzone bzw. der Heizwendel ein, sodass keine Überhitzung des Bauteils festgestellt werden konnte. Der Technologietransfer vom Labor in den industriellen Maßstab kann für den Brennerbetrieb ohne vorgewärmte Verbrennungsluft somit als erfolgreich bewertet werden.

5. Zusammenfassung der erreichten Forschungsergebnisse

Zur Stabilisierung von nicht-vorgemischten Ammoniak-Luft-Flammen wurde ein Brennerkonzept entwickelt, bei dem mit Hilfe des partiellen, nicht-katalytischen Crackens die Stabilität der NH₃-Verbrennung signifikant erhöht wurde. Durch die so erreichte Änderung der Flammenform und deren -stabilisierung konnten die NO-Emissionen um bis zu 60 % reduziert werden. Neben den experimentellen Grundlagenuntersuchungen zum Einfluss des partiellen Crackens und der Vorwärmung auf die Geometrie der Flamme und die resultierenden Emissionen konnte die Funktionsweise des entwickelten Brennerkonzeptes erfolgreich nachgewiesen werden. Durch den gelungenen Transfer der Technologie vom Labormaßstab in ein industrielles Brennersystem konnten im Rahmen von experimentellen Messkampagnen weitere Potenziale des partiellen Crackens und relevante NO-Reduktionsmechanismen im Kontext der NH₃-Verbrennung identifiziert werden. Für verschiedene Ofenraumtemperaturen wurden experimentell optimale Arbeitspunkte des Brenners ermittelt, bei denen im reinen Ammoniakbetrieb NO_x-Emissionen erreicht wurden, die auf bzw. unterhalb des Niveaus konventioneller Erdgasbrenner liegen. Die wichtigsten Ergebnisse lassen sich daher wie folgt zusammenfassen:

- Das partielle, nicht-katalytische Cracken ist eine geeignete Stabilisierungsmaßnahme zur Verbrennung von Ammoniak und kann, neben der Erhöhung der Reaktivität, eine Änderung der

Flammgeometrie bewirken, die wiederum die resultierenden Schadstoffemissionen in erheblichem Maße positiv beeinflusst.

- Die NO-Reduktion über den thermischen DeNO_x-Mechanismus wird durch die partielle NH₃-Spaltung positiv beeinflusst.
- Experimente zeigten je nach Betriebsbedingungen trotz des hohen NO-Bildungspotentials der NH₃-Verbrennung sehr geringe NO_x-Konzentrationen.

Durch das entwickelte Brennerkonzept ist dementsprechend eine stabile und NO_x-optimierte Verbrennung von Ammoniak nicht nur möglich, sondern bietet ein immenses Potenzial für die Anwendung von NH₃ als Brenngas in der Industrie. Mit einer nachgewiesenen NO_x-Konzentration von 61,5 mg/m³ bezogen auf 3 Vol.-% O₂ im trockenen Abgas unterschreitet das Brennersystem den aktuellen Grenzwert von 100 mg/m³, der gemäß TA-Luft [13] für Anlagen zur Erzeugung von Strom, Dampf, Warmwasser, Prozesswärme oder erhitztem Abgas durch den Einsatz von gasförmigen Brennstoffen mit einer Feuerungsleistung von < 50 MW gilt, deutlich und stellt damit bereits heute eine innovative, schadstoffarme Dekarbonisierungsoption für die Bereitstellung von Prozesswärme dar.

Danksagung

Die vorgestellten Ergebnisse basieren auf einem vom Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz geförderten ZIM-Kooperationsprojekt mit der Kueppers Solutions GmbH (Förderkennzeichen: KK5554301MP3). Die Autoren möchten sich an dieser Stelle herzlich für die Unterstützung bedanken.

Literatur

- [1] Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V.: *Wasserstoff: Bedarf und Beschaffungswege*, Bonn, Februar 2024.
- [2] Weltenergieatlas – Deutschland e.V.: *Ammoniak als Energieträger*, Berlin, Dezember 2023.
- [3] Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz: *H2Global: Erst Wasserstoff-Importe kommen aus Ägypten*, Pressemitteilung, Juli 2024, URL: www.bmwk.de/Redaktion/DE/Pressemitteilungen/2024/07/20240711-h2global.html (Stand: 01.06.2025).
- [4] Kobayashi, H., Hayakawa, A., Somarathne, K.D., Okafor, E.: *Science and technology of ammonia combustion*, Proceedings of the Combustion Institute, Vol. 37, Issue 1, p. 109 – 133, 2018.
- [5] Shrestha, K.P.: *Detailed Kinetic Modeling of Ammonia Combustion*, Technische Universität Cottbus-Senftenberg, 2021.
- [6] Biebl, M., Leicher, J., Giese, A., Wieland, C.: *A comprehensive study of non-premixed combustion of ammonia and its blends: Flame stability and emission reduction*, Fuel, Vol. 386, 134501, April 2025.
- [7] Feller, B., Biebl, M., Giese, A., Wieland, C.: *Low-NO_x Ammonia Combustion: Chemical Reactor Network Simulations vs Experiments*, ECOS-Konferenz, Rhodos, 2024.
- [8] Joos, F.: *Technische Verbrennung. Verbrennungstechnik, Verbrennungsmodellierung, Emissionen*, Heidelberg, Springer-Verlag, 2006.
- [9] Feng, P., Lee, M., Wang, D., Suzuki, Y.: *Ammonia thermal decomposition on quartz and stainless steel walls*, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 48, Issue 75, p. 29209 – 29219, 2023.
- [10] Mashruk, S., Zhu, X., Roberts, W. L., Guiberti, T. F., Valera-Medina, A.: *Chemiluminescent footprint of premixed ammonia-methane-air swirling flames*, Proceedings of the Combustion Institute, Vol. 39, 1415 - 1423, 2023.
- [11] Miller, J., Branch, M. C., Kee, R. J.: *A Chemical Kinetic Model for the Selective Reduction of Nitric Oxide by Ammonia*, Combustion and Flame 43, p. 81 – 98, 1981.
- [12] Feller, B., Biebl, M., Giese, A., Wieland, C.: *Konzept zur Optimierung der Ammoniak-Verbrennung für industrielle Brennersysteme*, Kraftwerkstechnisches Kolloquium 2025, Dresden, Geplante Veröffentlichung im Oktober 2025.
- [13] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit: *Neufassung der Ersten Allgemeinen Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft - TA Luft)*, August 2021.