

zu IGF-Vorhaben Nr. 21858 N

Thema

Stickoxidminderung bei der oszillierenden Verbrennung von Ammoniak als kohlenstofffreiem Energieträger

Berichtszeitraum

01.06.2021 bis 31.08.2023

Forschungsvereinigung

Deutsche Vereinigung für Verbrennungsforschung e.V. (DVV)

Forschungseinrichtung(en)

1. Gas- und Wärme-Institut Essen e.V., Hafenstr. 101, 45356 Essen
2. Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Technische Chemie; Postfach 3640; 76021 Karlsruhe

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Inhalt

1	Zusammenfassung.....	1
2	Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung.....	2
2.1	Anlass für den Forschungsantrag/ Ausgangssituation/ Stand der Forschung	2
2.1.1	Stand der Technik: Nutzung von NH ₃ als Brennstoff.....	3
3	Forschungsziele/Ergebnisse/ Lösungsweg	8
3.1	Forschungsziele	8
3.2	Angestrebte Forschungsergebnisse	8
3.2.1	Innovativer Beitrag der angestrebten Forschungsergebnisse.....	9
3.3	Lösungsweg zur Erreichung der Forschungsziele	10
4	Vorgehensweise	11
4.1	Bilanzierung der Prozesskette	11
4.1.1	Bilanzierung der Prozesskette zur Ammoniakherzeugung.....	11
4.1.2	Grüne Ammoniakherzeugung	12
4.1.3	Graue Ammoniakherzeugung	14
4.1.4	Bilanzierung der Prozesskette zur Anwendung in der Thermoprozesstechnik.....	14
4.1.5	Bilanzierung der Prozesskette für die Prozessdampferzeugung und Bereitstellung von Energie	14
4.2	Reaktionskinetische Untersuchungen.....	15
4.2.1	Auswahl geeigneter Reaktionsmechanismen.....	17
4.3	CFD-Modellierung	18
4.4	Ofenversuche	20
4.4.1	Verwendete Brenngase	20
4.4.2	Verwendete Brennersysteme.....	22
4.4.3	Oszillator.....	24
4.4.4	Versuchsofenanlagen	24
4.4.5	Abgasmesstechnik.....	26
4.5	Erste Messkampagne	27
4.5.1	Brennersystem 1 in Erdgaskonfiguration	27
4.5.2	Brennersystem 2, Installation am Prüfflammrohr.....	31
4.6	Zweite Messkampagne.....	33
4.6.1	Brennersystem 2, Installation am Versuchsofen 1.....	34
4.6.2	Brennersystem 1 in Schwachgaskonfiguration	37
4.7	Bilanzierung der Prozesskette	38
4.7.1	Wirtschaftlichkeitsbetrachtung der NH ₃ -Prozesskette und der Nutzung in verschiedenen Industriebereichen und -anwendungen.....	39
5	Lösungsstrategien.....	49
6	Ausblick	50
7	Handlungsempfehlungen	52
8	Projektplan	54
8.1	Erläuterung der Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeiten	55
9	Gegenüberstellung von Forschungszielen und Forschungsergebnissen.....	56

10	Nutzen der Forschungsergebnisse	59
10.1	Wissenschaftlich-technischer Nutzen	59
10.2	Wirtschaftlicher Nutzen für KMU	60
11	Transfermaßnahmen in die Wirtschaft	62
12	Einschätzung zur Realisierbarkeit des vorgeschlagenen und aktualisierten Transferkonzepts.....	64
13	Danksagungen	65
14	Anhang	66
14.1	Daten und Prognosen für die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung	66
14.2	Daten und Prognosen für die Sensitivitätsanalyse.....	67
14.3	Ergebnisse Prozesskette	67
14.3.1	Transport.....	67
14.3.2	Speicherung.....	68
14.3.3	Kesselfeuerung.....	69
14.3.4	Abgasbehandlung.....	70
14.3.5	Glasprozess.....	71
14.3.6	Abgasreinigung Glasprozess.....	71
14.4	Wirtschaftlichkeitsbetrachtung der Kesselfeuerung für Erdgas	72
15	Literaturverzeichnis.....	74

1 Zusammenfassung

Der Klimawandel ist eine der zentralen Herausforderungen des 21. Jahrhunderts, bei dem die durch die Verbrennung fossiler Energieträger wie Kohle, Erdöl oder Erdgas freigesetzten Treibhausgasemissionen (THG, Kohlenstoffdioxid (CO₂), aber auch Methan (CH₄) und Lachgas (N₂O) aus dem landwirtschaftlichen Bereich) einen wesentlichen Beitrag zur globalen Erwärmung leisten. Die Nutzung von fossilen Energieträgern ist derzeit dominierend, weltweit und in allen Sektoren. In Deutschland beispielsweise wurden 2022 nur 22 % des Primärenergieverbrauchs durch erneuerbare Energien gedeckt [2], wobei das Groß im Bereich der Stromerzeugung zum Einsatz kam. Mehr als 46 % des deutschen Nettostromverbrauchs wurden im gleichen Jahr durch erneuerbare Energieträger (Wind, Sonne, Wasserkraft und Biomasse) gedeckt [2], in den anderen Energieverbrauchssektoren ist der Anteil der erneuerbaren Energien entsprechend erheblich geringer.

Zur Reduktion von Treibhausgasen aus Verbrennungsprozessen ist die Nutzung von alternativen Energieträgern ein populärer Ansatz. Neben Wasserstoff erscheint Ammoniak derzeit als vielversprechender Brennstoff, da die Verbrennung vollständig CO₂-frei erfolgt. Gegenüber Wasserstoff sind die Speicherung und der Transport von Ammoniak deutlich einfacher, da NH₃ bereits bei -33 °C in die Flüssigphase übergeht. Der bessere volumetrische Heizwert von NH₃ ist ein weiterer Vorteil.

Derzeit wird Ammoniak überwiegend mittels des Haber-Bosch-Verfahrens produziert, wobei der dazu benötigte Wasserstoff aktuell aus der Dampfreformierung von Erdgas, Kohle oder Mineralöl stammt. In dem vorliegenden Projekt wird hingegen ein umweltschonender und unkonventioneller Ansatz verfolgt und techno-ökonomisch bewertet, bei dem der Wasserstoff durch Wasserelektrolyse und der Stickstoff durch Luftzerlegung erzeugt werden. Die hierzu notwendige elektrische Energie soll dabei aus erneuerbaren Quellen stammen. Bei der Verbrennung von NH₃ ist mit dem Auftreten von höheren N₂O- und NO_x-Konzentrationen im Abgas zu rechnen. Deshalb sind wirtschaftliche Aspekte des Gesamtprozesses, wie etwa Investitionskosten für Abgasreinigungssysteme mitzubetrachten, um Betreibern von Kessel- und Thermoprozessanlagen die Möglichkeit zu geben, den zu erwartenden finanziellen Aufwand abschätzen zu können. Vor der Anwendung entsprechender sekundärer Abgasreinigungsmaßnahmen (z. B. SCR), sollten allerdings alle Primärmaßnahmen zur Vermeidung von Stickoxiden ausgeschöpft werden. Neben den bekannten Primärmaßnahmen wie Luft- und Brennstoffstufung, Abgasrezirkulation und flammenlose Oxidation, kann eine deutliche Reduzierung der Stickoxidemissionen mit Hilfe der oszillierenden Verbrennung erreicht werden. Dies wurde bereits in einer Pilotbrennkammer am Institut für Technische Chemie des Karlsruher Instituts für Technologie für Kohlestaubfeuerungen und durch das Gas- und Wärme-Institut Essen e.V. im Rahmen des AIF-Forschungsprojekts Nr.: 11456 N für Erdgasflammen demonstriert. Neben einer umfassenden Energieeffizienzuntersuchung für die Verfügbarkeit, den Transport und die Speicherung von NH₃, fokussiert sich das vorliegende Projekt auf die Wirtschaftlichkeit der oszillierenden NH₃-Verbrennung im Hinblick auf die Minimierung der Kosten für die Abgasreinigung.

Es konnte dargelegt werden, wie die NO_x-Emissionen reduziert und welche Kosten bei der Nutzung von NH₃ als Brennstoff zu erwarten sind. Für die oszillierende Ammoniakverbrennung wurden wichtige Zusammenhänge ermittelt und es konnten entsprechende Handlungsempfehlungen aufgezeigt werden.

Das Ziel des Forschungsvorhabens wurde erreicht

2 Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung

Die fertige Industrie stellt in einer hochindustrialisierten Gesellschaft einen wesentlichen Energienutzer dar, gleichzeitig ist sie ein zentraler Wirtschaftsfaktor. Die Bereitstellung von Prozesswärme auf unterschiedlichen Temperaturniveaus in der Thermoprozesstechnik und in Kesselanwendungen ist dabei maßgeblich für den industriellen Energiebedarf verantwortlich: nach [3] entfallen mehr als 64 % des industriellen Endenergiebedarfs auf die Bereitstellung von Prozesswärme. Dies entspricht etwa 19 % des deutschen Endenergiebedarfs (Stand 2015) bzw. rund 500 TWh [4]. Etwa die Hälfte der Wärme wird für Anwendungen über 1.000 °C genutzt, d. h. für Thermoprosesse, 27 % für Anwendungen zwischen 500 °C und 1.000 °C, 25 % für Prozesse kleiner 500 °C. Derzeit wird bei der Bereitstellung von Prozessdampf überwiegend auf Erdgas und falls möglich, auf die Anbindung an ein Fernwärmenetz mit Dampf unterschiedlicher Qualität, zurückgegriffen. Die Fernwärme kann sich u. a. auf die Verbrennung fester Brennstoffe, wie z. B. Abfälle, Ersatzbrennstoffe oder Biomasse stützen. Soll Erdgas durch beispielsweise NH₃ ersetzt werden, muss neben dem Brennersystem (Gaslanze, Düsengeometrie, Armaturen) auch die Abgasreinigung, hier, die Entstickung, betrachtet werden. In der Regel sind bei Erdgaskraftwerken CO, O₂ und NO_x nach TA Luft überwachungsbedürftig, während bei der NH₃-Verbrennung auch der NH₃-Schlupf eine Rolle spielen wird. Gelingt es nicht, allein primärseitig das NO_x zu mindern, müssten entweder über eine SNCR oder SCR aufwändige und kostenintensive Nachrüstungen erfolgen. NH₃ wäre dann gleichzeitig das Reduktionsmittel der Wahl, wobei die primäre Zielstellung seine vollständige Umwandlung in der Verbrennung zu H₂O und N₂ sein muss. Insofern muss eine umfassende Dekarbonisierung der Energieversorgung insbesondere Strategien und Maßnahmen beinhalten, um die Emissionen von THG bei Verbrennungsprozessen in der Thermoprozesstechnik und in Kesselanwendungen weitestgehend zu reduzieren.

Energetisch ist die Herstellung von NH₃ mit einem erheblichen Aufwand verbunden durch einen zusätzlichen katalytisch gesteuerten Herstellungsschritt (Haber-Bosch-Verfahren), um aus H₂ und N₂ NH₃ zu synthetisieren. Die energetische Herstellungseffizienz liegt für NH₃ aus dem Methanpfad bei rund 65 % [5]. Für die Prozesskette zur Bereitstellung von „grünem“ NH₃ einschließlich seiner Speicherung, Transport und energetischen Verwertung inklusive Abgasreinigungsmaßnahmen bei der Verbrennung mit Luft soll in dem beantragten Projekt die Gesamteffizienz betrachtet werden. Bei der NH₃-Verbrennung ist ohne Berücksichtigung von primären Maßnahmen mit hohen NO_x-Emissionen zu rechnen, aber auch N₂O sollte in Betracht gezogen werden, da sein THG-Potential 298-mal (GWP100¹) größer ist als das von CO₂ [6]. Unter der oszillierenden Verbrennung wird im Zusammenhang mit dem vorliegenden Projekt die kontrollierte Variation/Unterbrechung der Volumenströme von Brennstoff und/oder Oxidator verstanden, die zu einer zeitlichen Stufung der lokalen Luftzahlen im Brennraum und damit verbunden zu einer Reduktion der NO_x-Bildung führt.

2.1 Anlass für den Forschungsantrag/ Ausgangssituation/ Stand der Forschung

Zur Senkung der fossilen Brennstoffnutzung und den daraus folgenden CO₂-Emissionen wird vermehrt auf die Nutzung regenerativer Energiequellen gesetzt. Der Verwendung von Wasserstoff als Brenngas kommt dabei eine wachsende Bedeutung zu, das Gas wird vielfach als Energieträger der Zukunft betrachtet [7] und ist Teil verschiedener nationaler und internationaler Strategien [8], [9], [10], [11].

¹ GWP100 steht für das Global Warming Potential (Erderwärmungspotential) über einen Zeitraum von 100 Jahren. CO₂ hat ein GWP100 von 1 [7].

Bei Standorten, die in Zukunft an ein Wasserstoffnetz angeschlossen werden können, wird der Brennstoff wahrscheinlich Wasserstoff sein. Für viele Anlagen, die (noch) nicht durch eine solche Infrastruktur versorgt werden können, stellt sich allerdings die Frage, wie der Energiebedarf mittels regenerativer Quellen gedeckt werden soll. Wasserstoff erscheint hier aufgrund seiner Eigenschaften (niedriger volumetrischer Heizwert, niedrige Siedetemperatur) eher ungeeignet, Ammoniak könnte hier die sinnvollere Option sein. Der im Ammoniak enthaltene Wasserstoff könnte zwar grundsätzlich auch wieder abgespalten werden, dies ist jedoch mit erheblichen Umwandlungsverlusten verbunden. Eine direkte Verbrennung von Ammoniak für die Bereitstellung von Prozesswärme oder zur Erzeugung von Prozessdampf an Standorten ohne Möglichkeit einer direkten Wasserstoffversorgung erscheint daher sinnvoll.

Darüber hinaus ist hinsichtlich der Speicherung und des Transportes aus technischer Sicht der Ammoniak hierbei im Vorteil. Durch die energetisch weniger aufwändige Verflüssigung des Ammoniaks sind große Energiemengen sicher speicherbar und transportfähig. Zudem gehört das Handling von Ammoniak in einigen Industriebereichen zum Tagesgeschäft. Die Investitionen für den Bau von Anlagen zur Herstellung von grünem Ammoniak nehmen aktuell weltweit rapide zu.

2.1.1 Stand der Technik: Nutzung von NH_3 als Brennstoff

Die Auswirkungen der Verbrennung und Zumischung von Wasserstoff in industriellen Feuerungen sind vielseitig und wurden bereits in verschiedenen Forschungsvorhaben untersucht [12], [13], [14]. Schwerpunkte der Untersuchung waren die Auswirkungen auf den Verbrennungsprozess, die Produktqualität sowie die Schadstoffbildung bei typischen industriellen Fertigungsprozessen. Im Gegensatz zum Wasserstoff sind verbrennungstechnische Untersuchungen zur Verbrennung von Ammoniak, vor allem für den Einsatz in Prozessfeuerungen, bislang nur in sehr geringen Umfang durchgeführt worden.

Bisherige Untersuchungen zur NH_3 -Verbrennung konzentrierten sich meist auf den Einsatz in Gasturbinen (z. B. [15], [16]) und -motoren (etwa [17]), die Zufeuerung in Kohlekraftwerken [18] oder es sind grundlagenorientierte Untersuchungen zur Reaktionskinetik der Ammoniakverbrennung [19], [20]. In den USA wird über NH_3 als Alternative zu Heizöl für entlegene Siedlungen diskutiert [21]. Untersuchungen zum Einsatz von NH_3 zur Beheizung von Industrieprozessen oder Dampfkesseln sind kaum zu finden, und wenn, dann meist als Zusatzbrennstoff, etwa [22].

Der Einsatz von NH_3 als Brennstoff für Thermoprozessanlagen beschränkt sich bisher überwiegend auf Anwendungen im Forschungsbereich und auf Demonstrationsanlagen. Die Stabilisierung von NH_3 -Brennerflammen stellt sich aufgrund der Verbrennungseigenschaften von NH_3 als anspruchsvoll dar [23]. [22] führten Experimente zur Co-Feuerung von NH_3 in einem schwerölbetriebenen 10 kW-Ofen zum Brennen von Zementklinkern durch, wobei der Schwerpunkt der Untersuchungen auf einem möglichen Einfluss der NH_3 -Zumischung auf die Materialeigenschaften der gebrannten Klinker lag. Daneben sind experimentelle Studien zum Strahlungsverhalten von Flammen aus der nicht vorgemischten $\text{NH}_3/\text{N}_2/\text{O}_2$ -Verbrennung dokumentiert [24]. [25] beschreibt Untersuchungen an einem einfachen Rohrbrennermodell zur Ermittlung von Flammgeschwindigkeiten und NO_x -Emissionen von H_2/NH_3 -Flammen. Durch das Mischen beider Gase soll ein Brenngas mit gegenüber den Einzelgasen günstigeren Verbrennungseigenschaften gebildet werden.

Ammoniak unterscheidet sich als Brennstoff deutlich sowohl von Erdgas als auch von Wasserstoff. Dies wird bereits anhand einiger wesentlicher verbrennungstechnischen Kenngrößen deutlich, wie **Tabelle 1** veranschaulicht. In der Tabelle sind einige relevante Kenngrößen von NH_3 im Vergleich zu Methan (CH_4 , stellvertretend für Erdgas) und Wasserstoff (H_2) dargestellt. Wichtig ist hier vor allem, dass diese veränderten Brennstoffeigenschaften nicht nur kalorische Größen wie etwa den Wobbe-Index oder Heiz- und

Brennwert oder auch die adiabaten Verbrennungstemperaturen betreffen, sondern dass auch das reaktionskinetische Verhalten von Ammoniak anders ist.

Tabelle 1: Vergleich der verbrennungstechnischen Eigenschaften von Methan, Wasserstoff und Ammoniak. Alle Angaben in (25 °C / 0 °C). (Quelle: GWI)

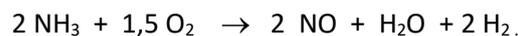
	Einheit	CH ₄	H ₂	NH ₃
H _{i,vol}	MJ/m _N ³	35,83	10,80	14,14
H _{i,m}	MJ/kg	50,03	120,0	18,60
H _{s,vol}	MJ/m _N ³	39,75	12,76	17,09
H _{s,m}	MJ/kg	55,51	141,78	22,48
ρ _N	kg/m _N ³	0,716	0,09	0,76
W _s	MJ/m _N ³	53,28	48,24	22,0
O _{2min}	m _N ³ /m _N ³	2	0,5	0,75
L _{min}	m _N ³ /m _N ³	9,524	2,381	3,571
T _{ad} (λ = 1)	°C	1.951	2.106	1.798
s _L (λ = 1)	cm/s	38,57	209	6,8
V _{abg,feucht} (λ = 1)	m _N ³ /m _N ³	10,52	2,88	4,82
V _{abg,trocken} (λ = 1)	m _N ³ /m _N ³	8,52	1,88	3,32
Zündgrenzen in λ	-	0,58 - 2	0,14 - 10	0,71 – 1,59
Selbstzündtemperatur	°C	630	520	650

NH₃-Reaktionskinetik

Die Bildungsmechanismen des thermischen und brennstoffgebundenen NO_x kommen auch bei der Verbrennung von NH₃ zum Tragen, die als Hauptprodukt Stickstoff und Wasserdampf liefert:



Als Nebenprodukt kann beispielsweise NO entstehen:



Die Oxidation von NH₃ durch Sauerstoff ist in der Literatur gut dokumentiert und es stehen umfangreiche kinetische Datensätze zur Verfügung [28], [29]. NH₃-Flammen zeichnen sich durch niedrigere Flammentemperaturen (≤ 1.800 °C) und -geschwindigkeiten (≤ 7 cm/s) aus. Darüber hinaus ist bekannt, dass eine oszillierende Verbrennung von Kohlenwasserstoffen zu einer Minderung von CO- und NO_x-Emissionen führt [30]. In den zitierten Untersuchungen lagen die Frequenzen im Bereich 10 - 75 Hz.

Bei den im vorliegenden Projekt beabsichtigten CFD-Simulationen handelt es sich wegen der oszillierenden Zufuhr von Brennstoff oder des Oxidators um die Simulation von instationären Verbrennungsvorgängen. Dafür kommen URANS- (Unsteady Reynolds Averaged Navier Stokes) und LES- (Large Eddy Simulation) Techniken in Frage. Vorbild ist beispielsweise [31], in der ein verkürzter Reaktionsmechanismus mit 23 Spezies und 98 Elementarreaktionen verwendet wurde. In der Literatur sind darüber hinaus auch stark reduzierte Mechanismen mit 2 - 7 Reaktionsschritten sowohl für die NH₃-Verbrennung wie auch für die thermische NO_x-Bildung verfügbar [32], [33], [34], [35], [36], [37]. Solche reduzierten Mechanismen haben meist nur einen eingeschränkten Anwendungsbereich. Ihre Eignung für die beabsichtigten CFD-Anwendungen muss daher in Voruntersuchungen geklärt werden. Alternativ können auch tabellenbasierte Verfahren zur Beschreibung der Verbrennung eingesetzt werden, allerdings ist hier zu klären, inwieweit die per se instationäre Strömung sich auf die Modellierung des Verbrennungsprozesses auswirkt.

Auch verbrennungstechnisch ist NH_3 wahrscheinlich nicht unproblematisch und unterscheidet sich deutlich von konventionellen Brennstoffen wie etwa Erdgas. Von besonderer Bedeutung ist dabei die Stabilisierung der Flamme, da NH_3 eine niedrige laminare Flammgeschwindigkeit mit 0,07 m/s im Vergleich zu Methan mit 0,37 m/s aufweist und als „zündunwillig“ gilt. Die Zündgrenzen von NH_3 sind mit Luftzahlen zwischen 0,63 und 1,4 eng, verglichen mit Methan, diese liegen zwischen 0,5 und 1,7 [28].

Stickoxidbildung und Minderungsmaßnahmen

Die Bildung von NO_x -Emissionen ist abhängig von der Temperatur des Verbrennungsprozesses und der Zusammensetzung des Brennstoffs und Oxidators. NO_x -Emissionen sind gesundheits- und klimaschädlich und müssen deshalb begrenzt werden. Die Bildung von thermischem NO_x hängt mit der Temperatur im Brennraum (lokale Temperaturspitzen) und der Sauerstoffkonzentration während des Verbrennungsprozesses sowie den Aufenthaltszeiten in den heißen Zonen zusammen. Im Brennstoff enthaltene Stickstoffverbindungen wie z. B. HCN oder NH_3 (z. B. in Gichtgasen) sind verantwortlich für die Bildung des Brennstoff- NO_x [38].

Neben NO_x ist auch N_2O (Lachgas) eine relevante Schadstoffspezies, die auch ein Treibhausgas ist [6]. N_2O kann entweder direkt aus molekularem Stickstoff, Sauerstoff und einem inerten Stoßparameter unter erhöhtem Druck entstehen oder über die Reaktion von NH_i -Radikalen mit NO unter Freisetzung von H_2 . Bei höheren Temperaturen zerfällt N_2O entweder zu N_2 oder kann mit Sauerstoff weiter zu NO reagieren [38]. Der Anteil an thermischem NO nimmt oberhalb von Temperaturen von 1.300 °C durch die Dissoziation von O_2 zu atomarem O und der Reaktion mit N_2 deutlich zu. Bei Maßnahmen zur NO_x -Reduzierung werden zwei Kategorien unterschieden, die primären und die sekundären Maßnahmen. Bei primären Maßnahmen soll die Entstehung von NO_x weitestgehend in der Feuerung reduziert werden, indem auf das Sauerstoff- bzw. Stickstoffangebot, die Verbrennungstemperatur sowie die Verweilzeit der Gase Einfluss genommen wird. Praktisch angewandt wird dies bislang durch Luft- und/oder Brennstoffstufung, Abgasrückführung, das Eindüsen von Wasserdampf [46] oder auch generell durch eine nah-stöchiometrische Verbrennung. Auch die Oxy-Fuel-Verbrennung ist eine wirkungsvolle Primärmaßnahme zur Reduktion von NO_x -Emissionen.

Bei der Luftstufung wird zuerst nur ein Teil der benötigten Verbrennungsluft zugegeben. Das sorgt lokal für unterstöchiometrische Verhältnisse von Brennstoff und Luft. Auf diese Weise wird der vorhandene Sauerstoff durch Reaktionen mit dem Brennstoff verbraucht, bevor er für die chemisch verhältnismäßig langsame NO_x -Bildung zur Verfügung steht. In einer sekundären Reaktionszone wird dann die restliche Luft dem Brennraum zugeführt. Die Anordnung der Sekundärluftzugabe bestimmt die Verweilzeit in der ersten Stufe. Beispielsweise kann bei zu geringen Verweilzeiten eine Luftzugabe in der zweiten Stufe zu einer erhöhten NO_x -Bildung führen [39]. In den Ausführungen von Kobayashi [28] werden beispielsweise 162 ppm NO durch eine zweistufige Fahrweise des Brenners bei der NH_3 -Verbrennung erreicht.

Auch bei der Brennstoffstufung wird die Reaktionszone in zwei (oder mehr) Bereiche unterteilt. In die Primärzone wird lediglich ein Teil des Brennstoffs eingebracht, so dass dort die Verbrennung lokal stark überstöchiometrisch stattfindet. Der restliche Brennstoff wird in einer sekundären Reaktionszone eingebracht, wo dann der vollständige Ausbrand des Brennstoffs realisiert wird. Auf diese Weise kann die NO_x -Bildung im Verbrennungsprozess deutlich reduziert werden [40], [38], [41].

Bei der internen Abgasrückführung (z. B. bei Drallflammen, flammenlose Oxidation) wird das heiße Rauchgas in die Reaktionszone zurückgesaugt. Bei der externen Abgasrückführung wird das bereits gereinigte und gekühlte Rauchgas zurück in die Brennkammer geführt. In beiden Fällen findet eine Absenkung der lokalen O_2 -Partialdrücke statt, was die NO_x -Bildung unterdrückt. Detailliert wurden diese beiden Optionen

für die Glasindustrie in den AiF-Forschungsprojekten „Verdünnte Verbrennung I und II“ untersucht [42], [43].

Die Luftstufung mit interner Abgasrückführung ist technisch am ITC/KIT als CUTNOX [47] Verfahren für die Verbrennung fester Stoffe umgesetzt worden. Ein ähnliches Verfahren wird von Firma MARTIN als Very-Low-NO_x (VLN)-Verfahren in der Abfallverbrennung [44] angeboten.

Ein Oszillieren der primären oder sekundären Verbrennungsluft oder des in die Brennkammer zurückgeführten Abgases stellt eine weitere Maßnahme zu NO_x-Minderung dar. Die Oszillation entspricht dabei einer zeitaufgelösten Luftstufung [45]. Der prinzipielle Ablauf der NO_x-Minderung durch Oszillation mit der Amplitude $\Delta\lambda$ ist in **Abbildung 1** für die Verbrennung von CH₄ (links) und NH₃ (rechts) exemplarisch dargestellt. In den brennstoffreichen Zeitabschnitten Δt_1 entstehen bei der CH₄-Verbrennung signifikante Mengen CO, H₂ und evtl. Restkohlenwasserstoffe (C_xH_y), während in den brennstoffarmen Zeitabschnitten Δt_2 (mit erhöhter Luftzugabe) die Verbrennung vollständig zu CO₂ und H₂O führt, wobei wegen der höheren Temperatur auch NO_x entstehen kann, (**Abbildung 1 (a)**) [45]. Betrachtet man NH₃ als Brennstoff, so ergibt sich ein ähnliches Bild: In den brennstoffreichen Zeitabschnitten Δt_1 entstehen vorwiegend N₂, H₂ und H₂O als Verbrennungsprodukte, während sich in den brennstoffarmen Zeitabschnitten Δt_2 (mit erhöhter Luftzugabe) darüber hinaus auch NO_x bilden kann (**Abbildung 1 (b)**). Die NO_x-Reduktion, verglichen mit einem stationären Prozess, ergibt sich dann aus dem zeitlichen Mittelwert der Konzentrationen.

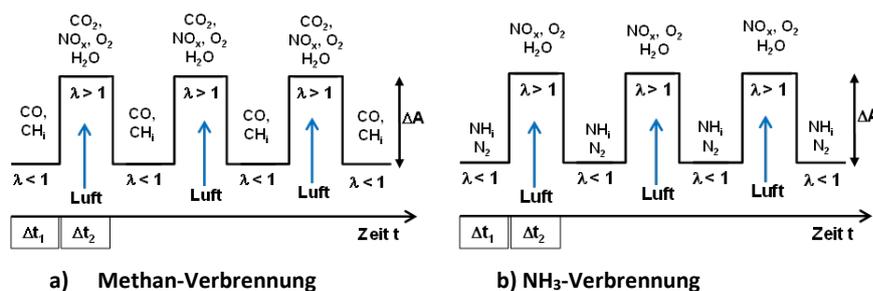


Abbildung 1: Schematische Darstellung bei oszillierender Luftzugabe für die Verbrennung von Methan (links) und NH₃ (rechts), basierend auf [45]

Sekundärmaßnahmen zur NO_x-Minderung kommen erst zur Anwendung, wenn die Primärmaßnahmen nicht zur Einhaltung der nach der BImSchV bzw. der TA-Luft festgelegten NO_x-Emissionsgrenzwerte ausreichen. Die Sekundärmaßnahmen umfassen Abscheideverfahren, die bereits entstandene und somit im Abgas enthaltene Stickoxide mindern. Gängige Praxis sind neben einer technischen Nachverbrennung reduktive Verfahren mittels selektiver katalytischer Reduktion (SCR-Katalysatoren mit Zugabe von NH₃) und selektive nicht-katalytische Entstickung (SNCR: Eindüsung von NH₃ oder Harnstoff in die Brennkammer).

Brennersysteme

Für die Bereitstellung von Prozesswärme in Thermoprozess- und Kesselanlagen stehen eine Vielzahl von verschiedenen Brennersystemen zur Verfügung. Das Spektrum der Technologien ist dabei ähnlich breit wie das Spektrum der Anlagen selbst.

In Thermoprozessanlagen richtet sich die Auswahl der Brennertechnik dabei in erster Linie nach den spezifischen Erfordernissen des Thermoprozesses. Entscheidende Parameter sind unter anderem die Prozesstemperatur, die Eigenschaften der Ofenatmosphäre, die Bauform und Betriebsweise der Anlage sowie die Anforderungen des Wärmeguts. Eine weite Verbreitung haben erdgasbetriebene Brenner als Bestandteil von Ein- oder Mehrbrenneranlagen. Die Brenner lassen sich hinsichtlich diverser Merkmale charakterisie-

ren [40]. Üblich ist beispielweise die Unterscheidung nach der Art der Luftzufuhr, der Mischung von Brennstoff und Oxidator, der Art des Oxidators, der Luftvorwärmung, der Flammenform und der Strömungsgeschwindigkeit, wobei diese Aufzählung keineswegs vollständig ist [48].

Bei Brennersystemen für Kesselfeuerungen handelt es sich zumeist um Einzelbrenner im Leistungsbereich bis ca. 100 MW, die entweder in einer vertikalen Brennkammer als Deckenfeuerung oder in einer Horizontalbrennkammer als Seitenfeuerung ausgeführt sind [49], [50]. In der Regel ist den Brennern ein Kessel nachgeschaltet, in dem ein Arbeitsmedium (Prozessdampf oder Thermalöl) erhitzt wird sowie eine je nach Brennstoff angepasste Abgasreinigung [51]. Dabei handelt es sich um Brenner, die mit Erdgas oder Leichtöl aber auch mit Schweröl und Kohle befeuert werden.

3 Forschungsziele/Ergebnisse/ Lösungsweg

3.1 Forschungsziele

Ziel des Forschungsprojektes war die Entwicklung optimaler Betriebsparameter für die schadstoffarme Verbrennung von NH_3 mit Luft bezüglich NO_x in NH_3 -Brennersystemen mit geringem NH_3 -Schlupf und niedrigen N_2O -Emissionen. Neben den bereits bekannten Verfahren zur NO_x -Minderung sollte geprüft werden, ob eine Kombination bewährter Primärmaßnahmen mit der oszillierenden Fahrweise durch Unterbrechen der NH_3 -Zufuhr oder eines Teilstroms des Oxidators eine minimale NO_x -Konzentration ermöglicht. Die Herausforderung war es, ohne Sekundärmaßnahmen, die Grenzwerte der TA Luft einzuhalten. Hierzu sollten orientierende Versuche an mehreren 100 - 250 kW-Brennern sowohl für Thermoprozesse als auch für Kesselanwendungen am GWI durchgeführt werden. Hierbei sollten grundlegende Einstellungen beispielsweise zu: Stufung des Oxidators, Brennstoffstufung, Abgasrückführung, Oszillation von Brennstoff und Oxidator untersucht werden.

Darüber hinaus sollten die Einsatzmöglichkeiten und Grenzen der CFD-Modellierung bei der Beschreibung instationärer Strömungs- und Verbrennungsprozesse für NH_3 parallel zu den experimentellen Untersuchungen ermittelt werden. Für die CFD-Simulation waren grundlegende kinetische Mechanismen zur NH_3 -Oxidation unerlässlich. Diese sollten aus der einschlägigen Literatur ausgewählt [32], [33], [34], [35], [36], [37] und mit Hilfe aus detaillierteren Mechanismen gewonnenen Daten verglichen werden.

Außerdem sollte eine Bilanzierung der gesamten Prozesskette mit gesamtwirtschaftlicher Betrachtung durchgeführt werden. Die Prozesskette umfasst dabei die NH_3 -Erzeugung aus regenerativ erzeugtem H_2 und N_2 aus der Luft, Speicherung und Transport sowie energetische Verwertung durch Verbrennung mit Luft und Umwandlung der Enthalpie in Dampf oder Prozesswärme. Vorketten sollten soweit möglich, entsprechend zu berücksichtigt werden.

3.2 Angestrebte Forschungsergebnisse

Aus den oben genannten Forschungszielen lassen sich folgende angestrebte Forschungsergebnisse ableiten:

- a) Bilanzierung der Gesamtprozesskette unter Berücksichtigung aller Stoff-, Massen- und Energieflüsse zur Bereitstellung von „grünem“ NH_3 nach dem Haber-Bosch-Verfahren zur Abschätzung, ob eine Umstellung von Erdgas auf NH_3 sowohl für Thermoprozesse als auch für die Prozessdampferzeugung unter aktuellen und zukünftigen Randbedingungen wirtschaftlich sein kann. Abschätzung der Aufwendungen der NH_3 -Verbrennung für die Primärmaßnahmen sowie für die Abgasreinigung auf Basis der experimentellen Untersuchungen und der CFD-Berechnungen für industrielle Anlagen.
- b) Reaktionskinetische Grundlagenuntersuchung zur Vorbereitung von weitergehenden CFD-Simulationen inklusive der Klärung der typischen Zeitskalen. Anhand erster Berechnungen wird auch eine Abschätzung und Bewertung der NO_x -Abgasemissionen vorgenommen, da die Konzentrationsmessung bei einer reinen NH_3 -Verbrennung nicht mit der einer Methan- bzw. Erdgasverbrennung vergleichbar ist.
- c) CFD-Simulation zur Prüfung der grundsätzlichen Eignung verschiedener Modellierungsansätze zur Beschreibung der oszillierenden NH_3 -Verbrennung und anschließende Modellierung zur Ergänzung der messtechnisch gewonnenen Erkenntnisse.
- d) Durchführung verschiedenen Ofenversuche zur Untersuchung der NH_3 -Verbrennung mit unterschiedlichen Brennersystemen und Versuchsanlagen zur Darstellung von Thermoprozessen und

Kesselfeuerungen. Beginnend mit Eingangsmessungen basierend auf der Feuerung von Erdgas zur Generierung von Basisdaten. Im Weiteren Analyse von primären NO_x-Minderungstechnologien und der Eignung der oszillierenden Verbrennung zur NO_x-Reduktion für NH₃-Feuerungen und Bestimmung von optimalen Oszillationsparametern zur Schadstoffminimierung.

- e) Übertragung der Erkenntnisse aus den reaktionskinetischen Betrachtungen und experimentellen Untersuchungen zur oszillierenden NH₃-Verbrennung auf ausgewählte reale Industrieprozessen mit Methoden der CFD-Simulation und Analyse des Einflusses von Betriebsparametervariationen.
- f) Wirtschaftliche Bewertung der Prozesskette anhand von Betriebskosten basierend auf stofflichen und energetischen Bilanzdaten der verschiedenen Prozessschritte.
- g) Bewertung der bilanziellen Ergebnisse und wirtschaftlichen Betrachtung zur Entwicklung von Handlungsoptionen für eine kohlenstofffreie Energieversorgung und Erstellung von Handlungsempfehlungen und Lösungsstrategien für die Verwendung von NH₃ als Brennstoff für KMU.

3.2.1 Innovativer Beitrag der angestrebten Forschungsergebnisse

Die Forschungsergebnisse sollen durch das Zusammenwirken von wirtschaftlichen Betrachtungen, praxisnahen Laboruntersuchungen und numerischen Simulationen das Verständnis der Nutzung von NH₃ als Brennstoff für Kessel- und Thermoprozessanlagen verbessern und Lösungsansätze liefern. Besonderes Augenmerk wird dabei auf der geringen Reaktionsgeschwindigkeit und dem hohen NO_x-Bildungspotential des Ammoniaks liegen. Weiterhin war es Ziel, die gesamte Prozesskette zur Bereitstellung von „grünem“ NH₃ zu bilanzieren. Abschließend sind allgemeingültige Handlungsempfehlungen entwickelt worden, die die Voraussetzungen und Besonderheiten der Anpassung eines konventionellen Erdgasfeuerungs-systems an NH₃ als Brennstoff verdeutlichen.

Die genannten Punkte sichern somit langfristig die Leistungsfähigkeit der deutschen Wirtschaft im Bereich der Thermoprozess- und Kesselanlagen auch im Umfeld einer Dekarbonisierung industrieller Prozesse. Die bisher durchgeführten Recherchen zeigen, dass zwar schon einzelne Aspekte der NH₃-Nutzung als Brenngas untersucht wurden, jedoch nie in einer ganzheitlichen Betrachtung und in Bezug auf die komplexen Systeme der industriellen Feuerungsanlagen und ihrer ökonomischen Zwänge.

Deshalb liefern die angestrebten Forschungsergebnisse gerade für KMUs folgenden innovativen Beitrag:

- a) Aus ökonomischer Sicht wird durch die aufgestellten Handlungsempfehlungen die Wettbewerbsfähigkeit von industriellen Thermoprozess- und Kesselanlagen auch in einer dekarbonisierten Industrielandschaft verbessert. Auf sich ändernde Brennstoffe speziell auf Ammoniak muss u. a. mit einer Anpassung der Feuerungsanlagen und ihrer Betriebsweisen reagiert werden. Geschieht dies nicht, kann keine stabile Verbrennung erreicht werden und der Anlagenbetrieb ist ineffizient oder überhaupt nicht möglich. Die Akzeptanz des regenerativ erzeugten Ammoniaks sowie dessen thermische Nutzung im industriellen Kontext wird durch das Aufzeigen der Lösungsmöglichkeiten deutlich verbessert.
- b) Aus ökologischer Sicht werden 1. durch Nutzung von „grünem“ NH₃ zur Reduzierung der CO₂-Emissionen die Klimaziele der Bundesregierung ein Stück weit vorangetrieben und 2. das hohe NO_x-Bildungspotential dieses „neuen“ Brennstoffs durch Modifikationen am Brennersystem und/oder einer optimierten Betriebsweise vermindert. Somit wird ein nachhaltiger Beitrag zum Umweltschutz geleistet.

- c) Aus energetischer Sicht wird durch das Aufzeigen der Lösungsmöglichkeiten den Betreibern von Thermoprozess- und Kesselanlagen die Anpassung der geänderten Verbrennung an den jeweiligen Prozess und/oder Brennraum aufgezeigt (optimale Betriebsparameter) und so Brennstoff eingespart.

Gerade für die klein- und mittelständischen Unternehmen, das Rückgrat der deutschen Wirtschaft, ist das Aufzeigen von Lösungsmöglichkeiten zur Anpassung ihrer Prozesse und damit zur Einhaltung der Produktqualität und der Schadstoffgrenzwerte überlebensnotwendig. Mit dem vorgestellten Forschungsprojekt wird ein innovativer Beitrag für die deutsche Wirtschaft geleistet.

3.3 Lösungsweg zur Erreichung der Forschungsziele

Im Rahmen des geplanten Lösungsweges wurden durch die Kombination von detaillierten Brenneruntersuchungen an den semi-industriellen Versuchsanlagen, numerischen Simulationen und wirtschaftlichen Betrachtungen die Auswirkungen der NH₃-Feuerung entlang der gesamten Prozesskette umfassend untersucht und analysiert.

Die detaillierten experimentellen Brenneruntersuchungen schließen neben der üblichen Abgasanalyse (Temperatur, Spezies-Konzentrationen wie O₂, NO, NO_x und NH₃) auch die Erfassung der Temperatur- und Konzentrationsfelder im Ofenraum und im Brennernahbereich mit ein.

Handelsübliche Brennersysteme aus verschiedenen Industriezweigen (Stahl, Wärmebehandlung, Kessel usw.), basierend auf unterschiedlichen Verbrennungskonzepten, wurden hinsichtlich der Auswirkungen auf das Schadstoffverhalten, auf die Flammgeometrie und auf das Wärmeübertragungsverhalten detailliert messtechnisch und numerisch untersucht. Hierbei sollten vor allem die Effektivität der oszillierenden Verbrennung und andere klassische Primärmaßnahmen zur Stickoxidminderung betrachtet werden. Die zu untersuchenden Brennerleistungen liegen im Bereich um etwa 120 kW. Die Untersuchungen wurden teilweise auch mit Gasgemischen bestehend aus NH₃ und Erdgas sowie aus NH₃ und Wasserstoff durchgeführt. Die jeweiligen Zumischraten wurden zwischen 0 und 100 Vol.-% variiert.

4 Vorgehensweise

4.1 Bilanzierung der Prozesskette

Für die Bilanzierung der Prozesskette wurde zunächst die Prozesskette zur Herstellung von grünem und grauem Ammoniak mit anschließender Speicherung, Ammoniakverbrennung in einer Kesselfeuerungsanlage, sowie einem Glasprozess und der Abgasreinigung bilanziert (**Abbildung 2**). Der Zweck dieser Bilanzierung ist es, eine anschließende Wirtschaftlichkeitsbetrachtung der Nutzung von Ammoniak innerhalb einer Kesselfeuerung, sowie Glasprozess durchzuführen.

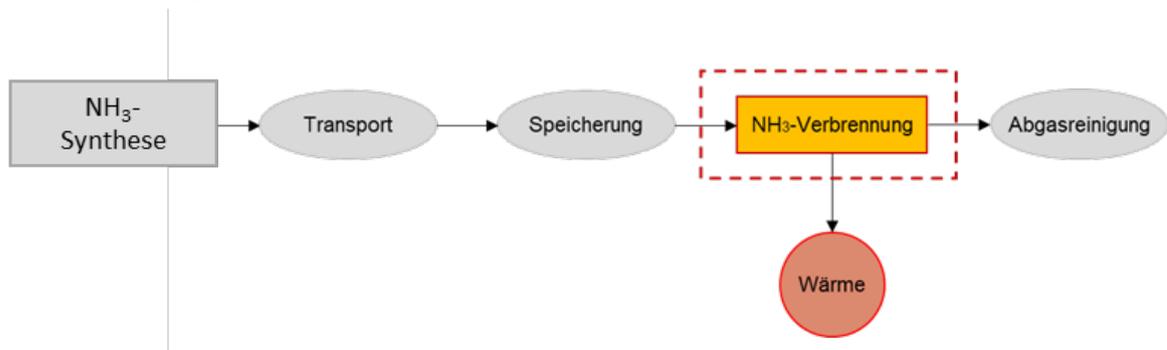


Abbildung 2: Bilanzierung der Prozesskette zur Ammoniakherstellung mit anschließender Verbrennung und Abgasreinigung.

4.1.1 Bilanzierung der Prozesskette zur Ammoniakherzeugung

Die konventionelle Prozessroute der Herstellung von grauem Ammoniak basiert auf der Dampfreformierung von Erdgas oder der partiellen Oxidation von Schweröl zur Wasserstoffbereitstellung, einer Luftzerlegung zur Erzeugung von Stickstoff und anschließender Ammoniaksynthese mittels des Haber-Bosch-Verfahrens (**Abbildung 3**).

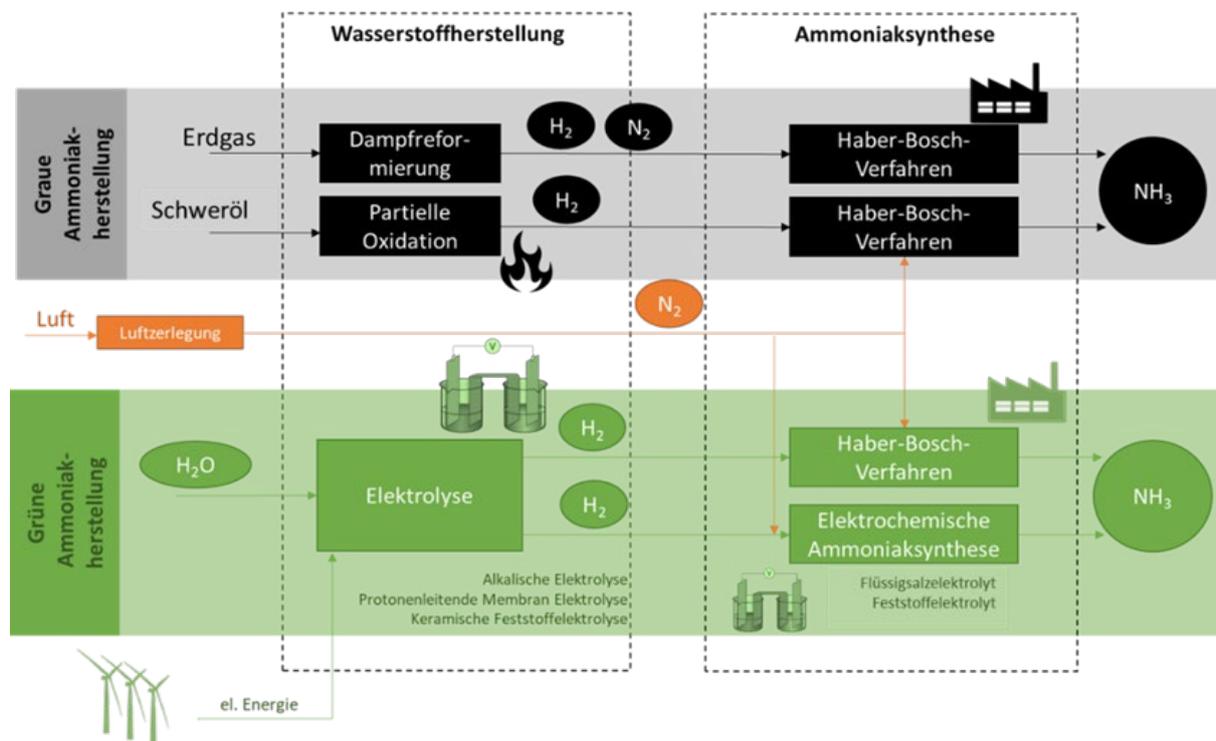


Abbildung 3: Prozessrouten zur Herstellung von grauem (oben) und grünem Ammoniak (unten)

Das Haber-Bosch-Verfahren ist sehr energieintensiv (etwa 2 % des globalen Energiebedarfs [55] und für etwa 2 % der jährlichen weltweiten CO₂-Emissionen verantwortlich [56]). Mit der Förderung der Nachhaltigkeit in der Industrie wurden Prozessketten zur Herstellung von grünem Ammoniak entwickelt, die auf eine Verwendung erneuerbarer Energiequellen setzen. Hier wird Wasserstoff mittels einer Elektrolyseeinheit erzeugt und der Stickstoff wird in einer Luftzerlegungseinheit bereitgestellt. Die anschließende Synthese erfolgt entweder im Haber-Bosch-Verfahren oder mit Hilfe von einer elektrochemischen Synthese. Diese Prozessketten ermöglichen eine Ammoniakherstellung mit geringem CO₂-Fußabdruck und im Folgenden werden die Prozessrouten detailliert beschrieben.

Die Verfahren der direkten elektrochemischen Synthese von Ammoniak sind derzeit noch nicht großtechnisch etabliert, weshalb in der folgenden Bilanzierung und Bewertung der Prozessketten lediglich das Haber-Bosch-Verfahren für die grüne und graue Ammoniaksynthese berücksichtigt wird.

4.1.2 Grüne Ammoniaksynthese

Zur Produktion von einer Tonne Ammoniak werden 0,822 t Stickstoff und 0,178 t Wasserstoff benötigt, womit sich der Energiebedarf für die Elektrolyse, die Luftzerlegungseinheit und die Ammoniaksynthese berechnen lässt.

Im Rahmen der Prozessbilanzierung zur Elektrolyse werden demgegenüber drei Verfahren vergleichend betrachtet:

- die alkalische Elektrolyse (AEL),
- die protonenleitende Membran Elektrolyse (PEMEL) und
- die keramische Feststoffelektrolyse (SOEL)

Eine Übersicht über verschiedene charakteristische Systemgrößen und Effizienz sind in **Tabelle 2** hinterlegt.

Tabelle 2: Energieeffizienz bei der Herstellung von Wasserstoff [57].

	Alkalische Elektrolyse (AEL)	Protonenleitende Membran Elektrolyse	Keramische Feststoffelektrolyse (SOEL)
Systemgröße [m ³ _N H ₂ /h]	0,25 - 760	0,01 - 240	40
Effizienz [kWh _{el} /kg H ₂]	50 - 73	47 - 73	37
Effizienz Prognose 2030 [kWh _{el} /kg H ₂]	48 - 63	44 - 53	37
Technischer Reifegrad	8 – 9	7 - 8	6 - 7

Aus der Berechnung des Wasserstoffbedarfs zur Bereitstellung von einer Tonne grünen Ammoniaks variiert der Energiebedarf je nach bereitgestelltem Elektrolyseur zwischen 6,5 MWh/t_{NH₃} und 8,8 MWh/t_{NH₃} (Stand 2017). Im Rahmen dieser Arbeit aufgestellte Prognosen für 2030 auf Basis von Bazzanella and Ausfelder [57] zeigen Variationen zwischen 8,5 MWh/t_{NH₃} und 6,5 MWh/t_{NH₃} (**Abbildung 4**).

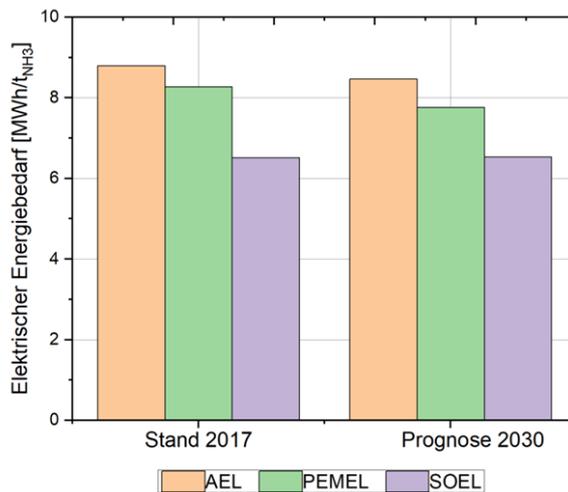


Abbildung 4: Berechneter elektrischer Energiebedarf zur Erzeugung von einer Tonne grünen Ammoniaks in Abhängigkeit des Elektrolyseurs im Jahr 2017 und 2030

Im Jahr 2017 betrug der Energiebedarf der AEL etwa 8,8 MWh/t_{NH3}. Unter der Annahme, dass höhere Energieeinsätze von bis zu 73 kWh/kg_{N2} benötigt werden, kann der Energiebedarf im Worst-Case-Szenario bis zu 12,94 MWh/t_{NH3} variieren. Für das Jahr 2030 wird ein Energiebedarf von 8,5 MWh/t_{NH3} erwartet. Aufgrund ähnlicher Technischer Reifegrade (TRL) und dem damit gegebenem Entwicklungspotenzial, werden allgemein für die AEL und die PEMEL sinkende Energiebedarfe in der Prognoseforschung angenommen. Im Vergleich zu anderen zur Verfügung stehenden Elektrolyseuren weist die SOEL das größte Optimierungspotenzial aufgrund des niedrigeren TRL auf. Derzeit liegt der Energiebedarf der SOEL bei etwa 6,5 MWh/t_{NH3}. Allerdings befindet sich diese Elektrolysevariante noch im Entwicklungsstadium und ist daher noch nicht in großtechnischem Maßstab anwendbar, weshalb für die Prognose im Jahr 2030 ein gleicher Wert für den Energiebedarf angenommen wird.

Der Energiebedarf für die Gewinnung von 824 kg/h Stickstoff mittels einer Luftzerlegungseinheit beträgt etwa 0,4 MWh/t_{NH3}. Bei der Synthese von Ammoniak sind weitere Energiebedarfe erforderlich, wie beispielsweise für die Kompression und Separation, die etwa 1,4 MWh/t_{NH3} beanspruchen. Außerdem ist Dampf notwendig, der in dieser Ausarbeitung strombasiert erzeugt wird, was einen Energiebedarf von 1,2 MWh/t_{NH3} entspricht [58]. Demnach beträgt der elektrische Energiebedarf unter der Annahme der Verwendung der AEL 11,8 MWh_{el}/t_{NH3}. Darüber hinaus sind in den Materialkosten Kosten für den Reaktionspartner Wasser enthalten, wobei ein Wasserbedarf von 9 t_{H2O}/kg_{H2} angenommen wird [59]. Daraus ergibt sich ein Wasserbedarf von 1,6 t_{H2O}/t_{NH3}.

Der ermittelte Gesamtenergiebedarf (ITC, 2023) von 11,8 MWh/t_{NH3} deckt sich mit Werten aus der Literatur, welche im Bereich von 10 MWh/t_{NH3} bis 12,54 MWh/t_{NH3} liegen (**Abbildung 5**).

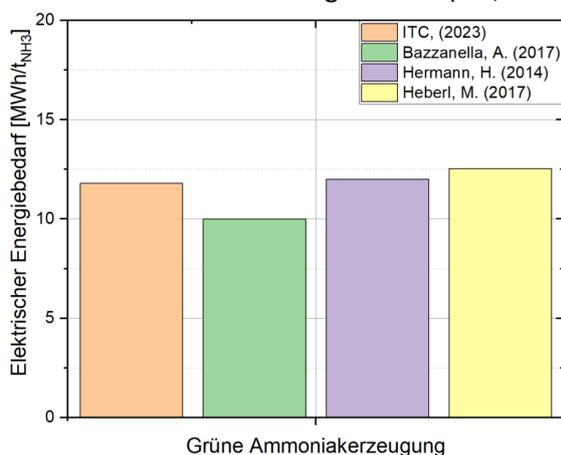


Abbildung 5: Elektrischer Energiebedarf zur grünen Ammoniakherzeugung mittels AEL, Luftzerlegung und Haber-Bosch-Verfahren. [55, 60, 61]

4.1.3 Graue Ammoniaksynthese

Für die Berechnung des Energiebedarfes der grauen Ammoniaksynthese wird eine BAT-Anlage (Best Available Technology) betrachtet, welche einen Energiebedarf von $7,8 \text{ MWh}/t_{\text{NH}_3}$ an thermischer Leistung benötigt [55]. Dabei fallen ca. $5 \text{ MWh}/t_{\text{NH}_3}$ für die Rohstoffzufuhr, $2,18 \text{ MWh}/t_{\text{NH}_3}$ für die Brennstoffzufuhr und $0,39 \text{ MWh}/t_{\text{NH}_3}$ für den Strom sowie $0,23 \text{ MWh}/t_{\text{NH}_3}$ für die Dampfbereitstellung an. Je nach Standort, Verfahren und eingesetzten Rohstoffen kann die konventionelle Ammoniaksynthese basierend auf dem Dampfreformierung-Haber-Bosch-Verfahren auch einen thermischen Energiebedarf von $11,8 \text{ MWh}/t_{\text{NH}_3}$ aufweisen.

4.1.4 Bilanzierung der Prozesskette zur Anwendung in der Thermoprozesstechnik

Bei der Bilanzierung des Thermoprozesses wurde der Glasschmelzprozess ausgewählt. Der Gesamtprozess unterteilt sich in drei Einheiten:

1. der Glaswanne
2. den Feeder und
3. den Kühlöfen.

In der Glaswanne wird das Glas unter Zufuhr von Erdgas bei Temperaturen zwischen 1.400 °C und 1.600 °C geschmolzen. Im Anschluss an die Glaswanne sorgt der Feeder für eine gleichmäßige Erwärmung der zu transportierenden Glasmasse durch entsprechende Vormischbrenner an den Seitenwänden. Eine Umstellung auf Ammoniak wird hier aufgrund der im Vergleich zu Methan deutlich geringeren Flammgeschwindigkeiten, schlechterem Zündverhalten sowie andere Wärmeübertragungsbedingungen (z. B. der Strahlungseigenschaften der Gase) nicht ohne weiteres möglich sein. Der sich anschließende Kühlöfen sorgt für ein kontinuierliches, langsames Abkühlen der Glaserzeugnisse. Hierfür wird die Energie zukünftig in elektrischer Form bereitgestellt werden. Daher wird in der Bilanzierung die Glaswanne betrachtet.

Für die Bilanzierung der Glaswanne wird eine Bereitstellung von 800 Tonnen Glas pro Tag angesetzt. Dadurch ergibt sich mittels der benötigten thermischen Energie für eine Tonne geschmolzenes Glas von $1,952 \text{ MWh}/t_{\text{Glas}}$ [62] eine Bereitstellung von 65 MW thermischer Leistung. Damit ergibt sich ein Ammoniakmassenstrom von $12,6 t_{\text{NH}_3}/\text{h}$. Unter der Annahme einer Luftzahl von 1,1 berechnet sich die Luftmenge zu $96,6 t_{\text{Luft}}/\text{h}$. Die Gebläse für die Zu- und Abluft benötigen 167 kW.

4.1.5 Bilanzierung der Prozesskette für die Prozessdampferzeugung und Bereitstellung von Energie

Bei der Prozess- und Kesselfeuerung handelt es sich um Systeme zur Erzeugung von Wärme, Dampf und unter Verwendung von Turbinen mit Generatoren zu elektrischer Energiebereitstellung, welche in industriellen Prozessen zum Heizen, Trocknen sowie für weitere Reaktionsprozesse verwendet wird.

Dabei wird zunächst Brennstoff in die Verbrennungskammer geleitet und dort unter kontrollierten Bedingungen wie beispielsweise einem optimalen Brennstoff/Sauerstoff-Verhältnis verbrannt. Dadurch werden heiße Gase erzeugt, die durch Wärmeübertragerflächen geleitet werden und dabei Medien im Wärmeübertrager-Prinzip erhitzen.

Für die Bilanzierung der Kesselfeuerung wird eine Bereitstellung von 100 MW thermischer Leistung angesetzt, was einer zu verbrennenden Ammoniakmasse von $19,3 t_{\text{NH}_3}/\text{h}$ entspricht, wobei für die Verbrennung ebenfalls eine Luftzahl von 1,1 angenommen wird.

Auf Grundlage der aus den Abgaszusammensetzungen berechneten spezifischen Wärmekapazitäten der Abgase wurde iterativ die adiabate Verbrennungstemperatur für Ammoniak zu 1.800 °C und für Methan

zu 1.950 °C bestimmt. Die Kenntnis der adiabaten Verbrennungstemperatur ist insbesondere für Verfahren mit Schmelzprozessen wichtig, da sich sonst die Wärmeübertragungsverhältnisse, z. B. für Glas oder Eisen, bei einem Brennstoffwechsel verändern würden.

Bei der Anwendung in der Kesselfeuerung werden 113,4 t/h Dampf mit einer Temperatur von 500 °C sowie einem Druck von 75 bar erzeugt. Dieser kann mittels einer Turbine zur Stromerzeugung oder zur Prozessdampfbereitstellung weiter genutzt werden. Diese Berechnung ist essenziell für die Betriebskostenermittlung der Kesselfeuerungsanlage. Für die Speisepumpe wird ein Energiebedarf von 1.660 kW sowie für das Gebläse zur Luftzufuhr von 129 kW und für die Luftabfuhr von 211 kW benötigt.

4.2 Reaktionskinetische Untersuchungen

Die Eigenheiten und teilweise sehr speziellen Eigenschaften von Ammoniak spielen sowohl bei der Bewertung von Ammoniak als Brennstoff eine Rolle, sind aber auch für die numerische Modellierung von Verbrennungsprozessen mit NH_3 im Rahmen von CFD-Simulationen sehr interessant.

Ein weiterer Gesichtspunkt ist die zu erwartende Bildung von Stickoxiden (NO_x) bei der Verbrennung von NH_3 . Während bei der Verbrennung gasförmiger Brennstoffe in der Regel die thermische NO_x -Bildung der dominante Bildungspfad ist, wird bei der NH_3 -Verbrennung die NO_x -Bildung über Brennstoffstickstoff einen wesentlichen Beitrag zu den Gesamtemissionen leisten, ein Bildungspfad, der eigentlich eher für feste Brennstoffe wie Kohle oder Biomasse charakteristisch ist. Dies kann Auswirkungen auf die Effektivität gängiger Primärmaßnahmen zur NO_x -Minderung haben.

Schon anhand der **Tabelle 1** wird deutlich, dass sich Ammoniak in seinen kalorischen Eigenschaften irgendwo zwischen CH_4 und H_2 einordnet, aber in seinem reaktionskinetischen Verhalten deutlich träger ist als etwa Methan, und erst recht als der reaktionsfreudige Wasserstoff. Daher ist für eine Auslegung oder auch Optimierung eines Verbrennungssystems für NH_3 eine Betrachtung der kalorischen Größen wie Heizwert oder Wobbe-Index allein nicht ausreichend. Besonders gut lässt sich dies anhand des Selbstzündverhaltens der drei Brenngase visualisieren (**Abbildung 6**). Hier wurde mit Hilfe reaktionskinetischer Simulationen die Selbstzündung von CH_4 , H_2 und NH_3 mit verschiedenen Reaktionsmechanismen untersucht [26], [27].

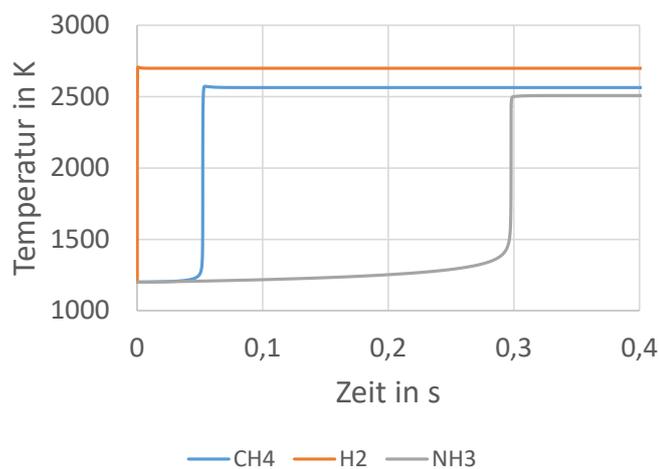


Abbildung 6: Selbstzündung von CH_4 , H_2 und NH_3 , Start-Temperatur 1.200 K, 1 bar

Der GRI3.0-Mechanismus [26] ist ein Standard-Mechanismus zur Beschreibung der Verbrennung von Erdgasen und umfasst 53 Spezies und 325 Elementarreaktionen. Er wird im Rahmen des Projekts eingesetzt,

um die Verbrennung von Methan bzw. Erdgas und Wasserstoff abzubilden, da hierfür detaillierte Reaktionspfade im Mechanismus enthalten sind. Der GRI enthält zwar auch NH_3 als Spezies, jedoch zeigte eine Analyse der Reaktionsgleichungen, dass der GRI Ammoniak im Wesentlichen als Schadstoffspezies betrachtet, da wichtige Gleichungen zur Beschreibung der NH_3 -Oxidation fehlen. Für die reaktionskinetische Modellierung der NH_3 -Verbrennung wurde daher ein Mechanismus von Stagni et al. [27] eingesetzt, der speziell für die NH_3 -Verbrennung entwickelt wurde und aus 31 Spezies und 203 Reaktionsgleichungen besteht. In **Abbildung 6** ist das Selbstzündverhalten der drei Brennstoffe bei einer Starttemperatur von 1.200 K und einem Druck von 1 bar dargestellt. Die Selbstzündtemperaturen sind eine typische Kenngröße zur Bewertung der Eignung von Reaktionsmechanismen. Die Abbildung unterstreicht, wie reaktionsträge NH_3 im Vergleich zu den anderen beiden betrachteten Brennstoffen ist, die Zündverzugszeit ist um fast eine Größenordnung höher als die von Methan (NH_3 : 0,298 s; CH_4 : 0,0522 s) und um vier Größenordnungen größer als die des extrem reaktionsfreudigen Wasserstoffs (0,00005 s). Gleichzeitig ist die minimale Zündenergie von Ammoniak deutlich höher als die der anderen betrachteten Brennstoffe, während die laminaren Verbrennungsgeschwindigkeiten deutlich niedriger sind, wie in **Abbildung 7** zu sehen ist. Anhand dieser Daten lässt sich schlussfolgern, dass die Stabilisierung einer Ammoniakflamme durchaus problematisch sein kann, und entweder durch konstruktive Maßnahmen im Brenner oder durch die Beimischung von reaktionsfreudigeren Zusatzgasen wie etwa Wasserstoff unterstützt werden muss.

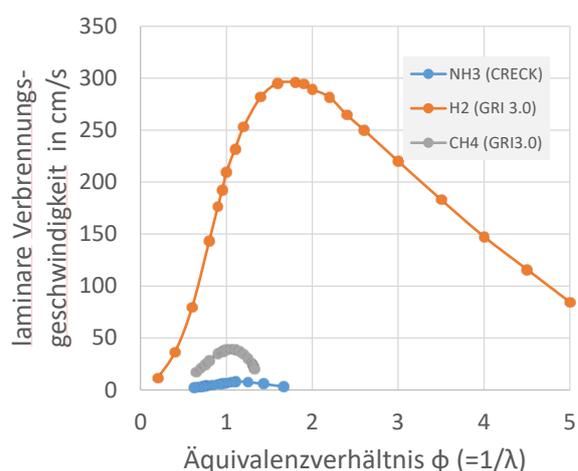
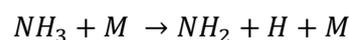


Abbildung 7: Laminare Verbrennungsgeschwindigkeiten von Methan, Wasserstoff und Ammoniak als Funktion des Äquivalenzverhältnisses

Die detaillierte Betrachtung der Reaktionsabläufe zeigt zudem, dass das Zündverhalten von NH_3 im Wesentlichen von der thermischen Zersetzung des Ammoniaks getrieben wird, was sich reaktionskinetisch als



beschreiben lässt. Eine Radikalreaktion, etwa in der Form



spielt im Gegensatz zu Brennstoffen wie CH_4 oder H_2 , wenn überhaupt, nur eine untergeordnete Rolle. Auch dies ist eine Erklärung für das schlechte Zündverhalten von Ammoniak.

Aber auch im Hinblick auf die Simulation einer Ammoniakverbrennung in einer turbulenten Strömung mit Hilfe von CFD-Verfahren lässt sich anhand der reaktionskinetischen Betrachtungen bereits ableiten, dass viele der für die Beschreibung industrieller Feuerungsprozesse üblichen und etablierten Verbrennungsmodelle für die Simulation einer NH_3 -Verbrennung kaum geeignet sein dürften. Daher wurden im Vorfeld der 2D- und 3D-CFD-Simulationen weitergehende Untersuchungen mit verschiedenen Reaktionsmechanismen und vorgemischten 1D-Flammen durchgeführt, wobei der Fokus auf möglichst kleinen Reaktionsmechanismen lag, die evtl. direkt in eine mehrdimensionale CFD-Simulation eingebunden werden können.

Mit 1D-Modellen wurden in der Literatur verfügbare Experimente mit vorgemischten NH_3 /Luft-Flammen mit Hilfe von Gleichgewichtsreaktionen nachgerechnet. Dabei wurde sowohl ein expliziter Reaktionsmechanismus mit 500 Reaktionen verwendet wie auch verkürzte Mechanismen mit 4 - 6 Reaktionsschritten.

Folgende Randbedingungen wurden festgelegt:

- Gemischzusammensetzungen ($\phi = 0,75 \cdot [\text{NH}_3]/[\text{O}_2] = 1/\text{Luftzahl}$) im Bereich $\phi = 0,9 - 1,2$
- Frischgasanströmgeschwindigkeiten 0,01 m/s
- Zündverzögerungszeiten im Bereich 20 - 30 ms
- Abbrandzeiten (gerechnet von der Zündung bis zum Erreichen des Temperaturmaximums) im Bereich 10 - 20 ms
- maximalen Flammentemperaturen im Bereich 1.800 - 2.000 K
- Halbwertszeit für den NH_3 -Abbau ca. 3 ms.

Als Qualitätskriterium für die Reaktionsmechanismen diene der Vergleich von gemessenen und berechneten Radikalkonzentrationen (OH und NH) sowie von NO-Konzentrationen. Dabei lagen die (mit dem expliziten Mechanismus) berechneten Radikalkonzentrationen typischerweise um einen Faktor 5 - 10 über den gemessenen. Die berechneten NO-Konzentrationen konnten für überstöchiometrische NH_3 /Luft-Flammen ($\phi = 0.9$) für alle untersuchten Mechanismen mit einem Faktor 2 nachgerechnet werden. Für stöchiometrische und unterstöchiometrische Flammen lagen die berechneten NO-Konzentrationen um einen Faktor 2 - 10 über den gemessenen Werten. Der vereinfachten 1D-Modellrechnung zufolge brennt Ammoniak in allen Fällen vollständig ab (finaler Molenbruch unter 10^{-9}); es wird also ein Ammoniakschluss von Null vorhergesagt, was den Experimenten in der Literatur entspricht. Sonstige möglicherweise problematische Nebenprodukte (NO_2 , N_2O , HNO_3 , HCN) werden von der Modellrechnung ebenfalls nicht vorhergesagt (max. intermediärer Molenbruch $x_{\text{N}_2\text{O}} = 8 \cdot 10^{-4}$, finale Molenbrüche unter 10^{-10}).

4.2.1 Auswahl geeigneter Reaktionsmechanismen

Die Auswahl und Bewertung verkürzter Reaktionsmechanismen gestaltete sich unerwartet arbeitsaufwändig, weil in der zugehörigen Originalliteratur keine expliziten Geschwindigkeitskonstanten für die Teilreaktionen angegeben sind. Diese mussten im Rahmen des AP 2 also gesondert ermittelt werden, was bei der Antragstellung noch nicht bekannt war. Empfohlen werden kann erwartungsmäßig der kleinste, hier betrachtete Reaktionsmechanismus mit vier Teilreaktionen, von denen die ersten drei zusammengesetzten Reaktionen sind (Kennzeichnung "comp." in der **Tabelle 3**), während die vierte Teilreaktion eine Elementarreaktion darstellt (Kennzeichnung "elem." in der **Tabelle 3**). Bzgl. der Nachrechenbarkeit der NO-Konzentrationen ist dieser verkürzte Mechanismus ähnlich gut wie der explizite Reaktionsmechanismus. Die oben diskutierten problematischen Nebenprodukte sind im verkürzten Mechanismus jedoch nicht berücksichtigt und können damit also auch nicht wiedergegeben werden. Darüber hinaus wurde in Abstim-

mung mit AP 3 (AS 3.1) ein 2D-Modell eines Industriebrenners entwickelt, um Anhaltswerte für komplexere CFD-Rechnungen zu bekommen. Das Modell enthält konzentrische Rohre für den Luft- und NH₃-Einlass, die Größe des Brennraums entspricht der Versuchsanlage an der Forschungsstelle 1 (GWI). Das CFD-Rechengitter enthielt $8 \cdot 10^5$ Zellen. Die Rechnungen wurden mit einem kommerziellen CFD-Code (Fluent 17.2) für axialsymmetrische Strömungen mit und ohne Drall durchgeführt.

Tabelle 3: 4-Schritt-Mechanismus (nach Lindstedt & Selim)

NH ₃	+	O ₂	=	NO	+	H ₂ O	+	H	comp.	(I-4)			
4 NO	+	2 H	+	2 H ₂ O	=	2 N ₂	+	3 H ₂	+	3 O ₂	comp.	(II-4)	
3 H ₂	+	O ₂	=	2 H ₂ O	+	2 H	comp.	(III-4)					
H	+	H	+	M	=	H ₂	+	M	elem.	(IV-4)			
NH ₃	+	3 NO	+	H	=	H ₂	+	O ₂	+	H ₂ O	+	2 N ₂	(sum-4)

Die Reaktionsgeschwindigkeiten wurden mit dem sog. Finite Rate/Eddy-Dissipation-Model beschrieben, der Gas-Wand-Strahlungsaustausch mit dem Discrete-Ordinates-Modell. Von Interesse war insbesondere die Zunahme der Rechenzeit mit steigender Zahl der Reaktionsgleichungen. In verschiedenen Testrechnungen ergab sich, dass die Zahl der Reaktionen in einem Mechanismus für die Rechenzeit zweitrangig ist. Entscheidend ist dagegen die Zahl der berücksichtigten Spezies, weil für jede Spezies eine Differentialgleichung gelöst werden muss. Die Zahl der Reaktionen, an denen die einzelnen Spezies beteiligt sind, bestimmt dagegen nur die Zahl der Summanden im Ausdruck für die Reaktionsgeschwindigkeit. Ein paar Summanden mehr oder weniger spielen für die Rechenzeit praktisch keine Rolle. Im hier benutzten 2D-Rechengitter mit $8 \cdot 10^5$ Zellen erhöht sich die Rechenzeit pro Spezies um ca. 10 min/10⁴ Iterationen. Der in **Tabelle 3** dargestellte 4-Schritt-Mechanismus enthält 7 Spezies, was zu einer Rechenzeit von 105 min/10⁴ Iterationen führt. Für eine einfache axialsymmetrische Rechnung (ohne Drall) sind schätzungsweise ca. $5 \cdot 10^4$ Iterationen erforderlich, was einer Gesamtrechenzeit von ca. 525 min entspricht. In der 2D-Rechnung mit Drall sollte eine sukzessive Vorgehensweise gewählt werden, wobei der Drall schrittweise in die Rechnung einbezogen wird. Die Gesamtrechenzeit erhöht sich dadurch auf ca. 2.000 min. Der angegebene Rechenzeitbedarf ist von der verfügbaren Rechenkapazität abhängig. Rückschlüsse auf die Rechenzeit in 3D-Rechnungen lassen sich daraus jedoch kaum ableiten, zumal die reale Problemstellung im Projekt auch instationär betrachtet werden muss, was den Rechenzeitbedarf weiter erhöht.

4.3 CFD-Modellierung

In einer industriellen Feuerung findet die Verbrennung, also die chemischen Stoffumwandlungsprozesse zwischen Brennstoff und Oxidator zu Reaktionsprodukten bei gleichzeitiger Wärmefreisetzung, praktisch immer innerhalb einer turbulenten Strömung statt, wobei sowohl die Strömung als auch die Verbrennung durch weitere Phänomene, vor allem die Wärmeübertragung beeinflusst werden. Dies macht die Simulation solcher turbulenten reaktiven Strömungen zu einem komplexen Skalenproblem, da hier sowohl die extrem kleinen Zeit- und Längenskalen der Verbrennung betrachtet werden müssen, aber eben auch das weite Spektrum der turbulenten Strömung selbst, das sich über mehrere Größenordnungen erstreckt. Eine alle Skalen auflösende Simulation einer reaktiven turbulenten Strömung ist zwar prinzipiell möglich (die Direkte Numerische Simulation, DNS), allerdings für technisch relevante Anwendungen aufgrund des damit verbundenen Aufwands nicht zu realisieren und nur für kleine, stark abstrahierte Modellgeometrien machbar.

Für die Beschreibung technisch relevanter Verbrennungsprozesse, vor allem solche, wie sie in industriellen Prozessfeuerungen zum Einsatz kommen, sind daher Vereinfachungen notwendig, um belastbare Simulationen mit einem vertretbaren numerischen Aufwand durchführen zu können. Diese Vereinfachungen betreffen zum einen die Modellierung der turbulenten Strömungen selbst (die Turbulenzmodelle), zum anderen aber auch die Beschreibung der Verbrennung, die Verbrennungsmodelle. Die meisten Verbrennungsmodelle machen sich dabei den Umstand zu Nutze, dass die chemischen Zeitskalen einer Verbrennung in der Regel Größenordnungen kleiner sind als die Zeitskalen einer turbulenten Strömung. Daher können entweder sehr stark reduzierte Reaktionsmechanismen oder a priori generierte Chemie-Datenbanken eingesetzt werden, um die Verbrennung und auch ihre Interaktion mit der turbulenten Strömung zu modellieren. Diese Form der Modellierung impliziert aber in der Regel auch, dass die Verbrennung prinzipiell stabil ist. Dies schränkt die Anwendbarkeit dieser Modelle für die inhärent weitaus instabilere Verbrennung von Ammoniak ein. Dies wird durch Simulationen bestätigt, in denen einige der ersten experimentellen Untersuchungen nachgestellt wurden. **Abbildung 8** zeigt einen Vergleich zwischen der Verbrennung von Methan und von Ammoniak bei gleicher Brennerleistung und Luftzahl ($P = 120 \text{ kW}$, $\lambda = 1,1$) in einem typischen, nicht-vorgemischten Industriebrenner, der in einem der GWI-Versuchsöfen installiert ist. Dargestellt sind die Iso-Flächen des stöchiometrischen Mischungsbruchs, also die Bereiche im Brennraum, bei denen lokal ein stöchiometrisches Gemisch vorliegt. In einer nicht-vorgemischten Verbrennung ist dies die Region, in der sich die wesentlichen Verbrennungsprozesse abspielen. Die Farbe auf den Iso-Flächen gibt die lokalen Temperaturen wieder. Die Simulationen zeigen sehr ähnliche Iso-Flächen, wobei die Temperaturen in der Flammenfront bei der NH_3 -Verbrennung erwartungsgemäß geringer ausfallen. In beiden Simulationen wurde das nicht-adiabate chemische Gleichgewichtsmodell verwendet, das insbesondere für unkonventionelle Brennstoffe und Oxidatoren, z. B. bei der Oxy-Fuel-Verbrennung [52], sehr gute und belastbare Ergebnisse mit geringem numerischem Aufwand liefert [53]. In beiden Simulationen ergibt sich eine stabile Lösung, und auch die sich ergebenden Flammen sind verhältnismäßig ähnlich. Dies ist aus Sicht der Modellierung plausibel, da es sich beim untersuchten Brenner um einen nicht-vormischenden Brenner handelt, bei dem die reaktionskinetischen Unterschiede konventioneller Brennstoffe weitaus weniger ins Gewicht fallen, als bei vormischenden Brennern, und das Verbrennungsmodell eine stabile Verbrennung voraussetzt, um den numerischen Aufwand zu begrenzen.

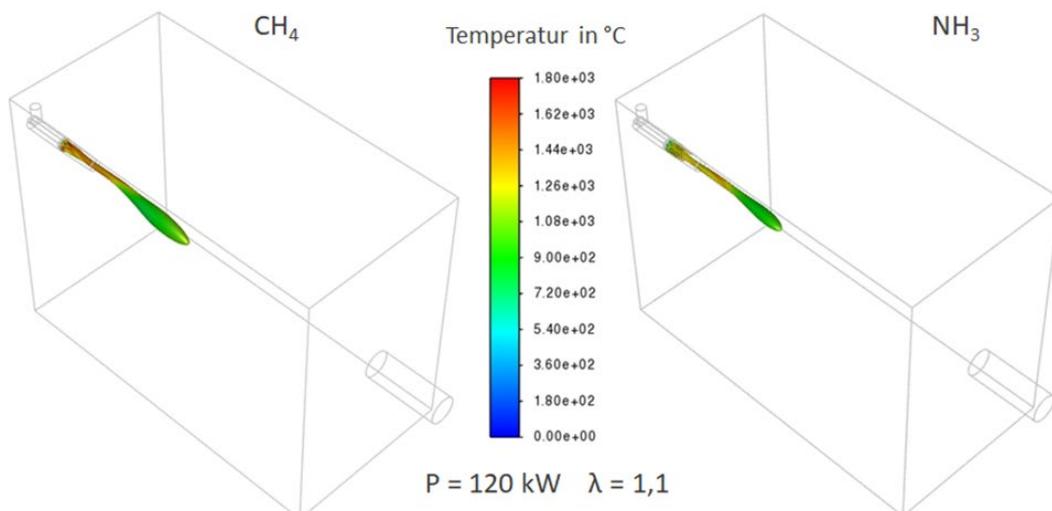


Abbildung 8: CFD-Simulation eines nicht-vorgemischten Brenners mit Methan (links) und Ammoniak (rechts) bei gleichen Betriebsbedingungen

Allerdings zeigt der Vergleich mit Experimenten, dass die wesentlichen Eigenheiten der Ammoniak-Verbrennung durch das gewählte Verbrennungsmodell nicht abgebildet werden können. Im Experiment war es nicht möglich, mit diesem Brenner eine stabile Verbrennung von reinem NH_3 zu realisieren, es war immer notwendig, die NH_3 -Verbrennung durch die Beimischung reaktiverer „Stützgase“ wie H_2 oder Erdgas zu unterstützen. In der Simulation hingegen ergibt sich immer eine stabile Verbrennung. Eine zentrale Herausforderung bei der NH_3 -Verbrennung, die Stabilisierung des Verbrennungsprozesses, kann daher mit den etablierten Verbrennungsmodellen nicht abgebildet werden.

Die zweite Herausforderung, die sich für die CFD-Simulation ergibt, ist die Ermittlung der Stickoxid-Emissionen bei der NH_3 -Verbrennung. Das Post-Processing-Verfahren, mit dem in CFD-Simulationen die NO_x -Bildung anhand einer auskonvergierten Strömungslösung abgebildet wird, fokussiert sich auf den thermischen NO_x -Bildungsmechanismus, der jedoch im Zusammenhang mit der NH_3 -Verbrennung wahrscheinlich von nachrangiger Bedeutung ist, da hier die NO -Bildung über Brennstoffstickstoff der dominante Bildungsmechanismus sein dürfte.

In Anbetracht der Ergebnisse der Messungen mit oszillierender Verbrennung wurde daher von weiteren Simulationen abgesehen, da vertiefende Untersuchungen und Entwicklungen zur numerisch effizienten Modellierung der NH_3 -Verbrennung für industrielle Anwendungen notwendig sind, die den Rahmen dieses Projekts sprengen würden.

4.4 Ofenversuche

4.4.1 Verwendete Brenngase

Im Rahmen der experimentellen Arbeiten an den Versuchsofenanlagen wurden neben NH_3 auch unterschiedliche Gasgemische, bestehend aus Erdgas und Ammoniak sowie aus Wasserstoff und Ammoniak untersucht. Die Versorgung mit den Reingasen Ammoniak und Wasserstoff wurde dabei mittels Fässern (NH_3) und Flaschenbündeln (H_2) realisiert. Die Reinheit des Ammoniaks lag hierbei mindestens bei 99,98 %, die des Wasserstoffs bei mindestens 99,95 %.

Bei dem dem GWI gelieferten Erdgas handelt es sich um ein Erdgas entsprechend der Gasqualität „H“. Für die Beurteilung der chemischen und physikalischen Eigenschaften, insbesondere bei der Festlegung von Volumenströmen für Brenngas und Verbrennungsluft, ist die genaue Kenntnis der Gaszusammensetzung unumgänglich. Das GWI verfügt zu diesem Zweck über einen eigenen Prozess-Gaschromatographen, der die Eingangsgasbeschaffenheit fortlaufend analysiert und die gemessenen Daten speichert. Es handelt sich hierbei um ein Gerät des Herstellers RMG-Messtechnik vom Typ PGC 9303. Zu Zwecken der Qualitätssicherung ist der Gaschromatograph entsprechend den Vorgaben für eine geeichte Messung installiert und zertifiziert. Eine typische repräsentative Gaszusammensetzung des dem GWI gelieferten Gases zeigt **Tabelle 4**.

Tabelle 4: Typische Gaszusammensetzung

Gas	Konzentration / Vol.-%
CO_2	1,890
N_2	0,864
CH_4	90,361
C_2H_6	6,245
C_3H_8	0,496

i-C₄H₁₀	0,059
n-C₄H₁₀	0,052
i-C₅H₁₂	0,011
n-C₅H₁₂	0,008
C₆ +	0,011

Zur Durchführung der Ofenversuche ist die exakte Dosierung und Volumenstromerfassung von Brenngas und Verbrennungsluft unumgänglich. Das GWI ist im Besitz einer aufwändigen Gasmischanlage basierend auf unterschiedlichen thermischen Massendurchflussreglern (MFCs). Hiermit können neben Erdgas auch andere Gase wie u. a. H₂ in breiten Konzentrationsbereichen gemischt und dosiert werden. Die **Abbildung 9** verdeutlicht den Aufbau der am GWI vorhandenen Mischeinrichtung.

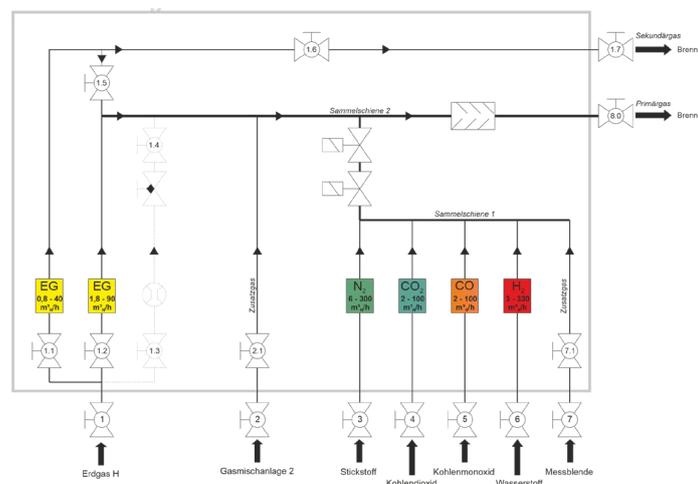


Abbildung 9: Schema der Gasmischanlage (Quelle: GWI)

Die Verwendung von MFCs ermöglicht eine präzise und stabile Regelung der Gasvolumenströme, wobei die einzelnen Geräte individuell an die jeweiligen Gaseigenschaften angepasst sind. Die Funktionsweise ist in **Abbildung 10** dargestellt.

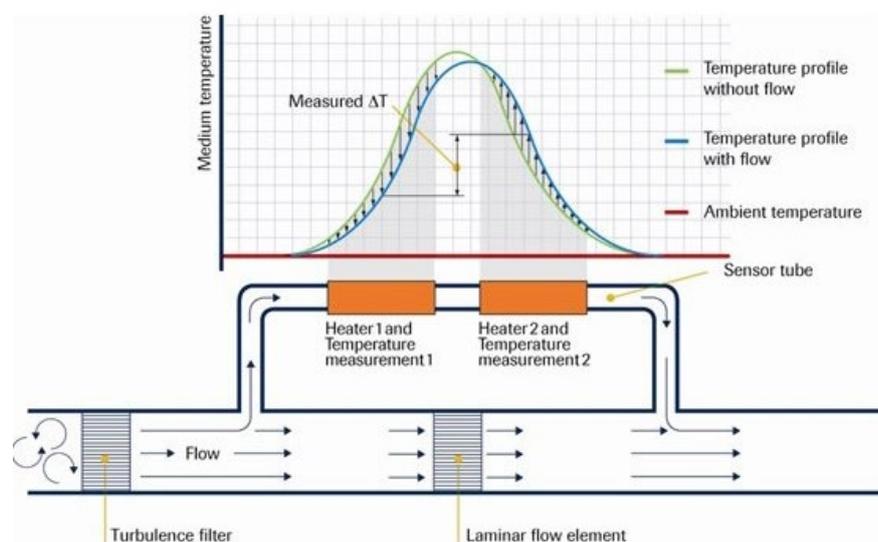


Abbildung 10: Messprinzip eines thermischen Massendurchflussreglers (Quelle: Bronkhorst)

ringem Heizwert konzipiert. Die Versorgung des Brenners mit den Brenngasen und dem Oxidator, in diesem Falle Erdgas, Ammoniak, Wasserstoff und Luft, wird über ein Gebläse und die zuvor beschriebenen Gasmisch- und Dosiereinrichtungen sichergestellt. Ausweislich des Herstellers produziert der Brenner nur geringe Mengen Stickoxide und wird deshalb als Low-NO_x Brenner bezeichnet. **Abbildung 12** verdeutlicht die Funktionsweise des verwendeten Brennersystems 1 hinsichtlich der Gasführung und Mischung. Der vordere Teil des Brenners wird von einem additiven Keramikflamrohr umschlossen.

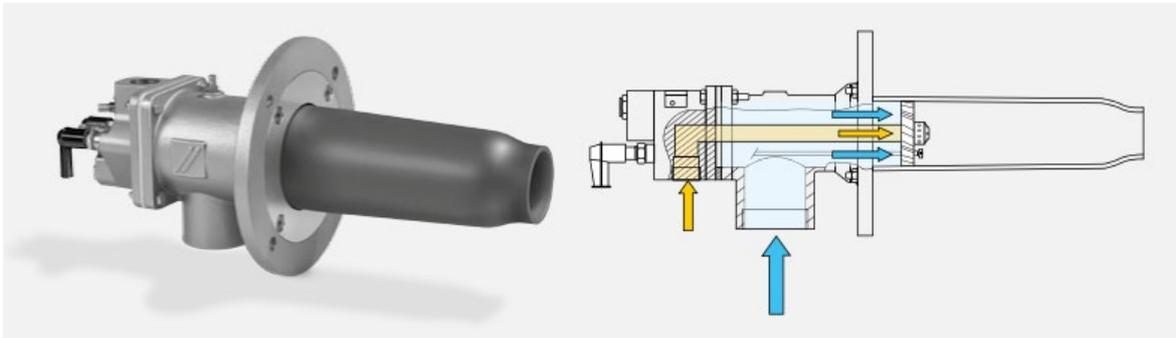


Abbildung 12: Brenner und Schemaskizze [54]

Bei dem Brennersystem 2 handelt es sich um einen Drall-Brenner mit Gaslanze, der speziell für das Projekt hergestellt wurde. Dieser Brenner ist für Sondergasanwendungen optimiert und verfügt über die Möglichkeit, die Verbrennungsluft über zwei voneinander getrennte Kanäle, die jeweils in einen separaten Drallerzeuger münden (primär und sekundär), zuzuführen. Mittels Variation der Verbrennungsluftaufteilung und Anpassung der Position der verschieblich aufgenommenen Gaslanze kann der Brenner an den jeweiligen Einsatzzweck und die vorherrschenden Einbaubedingungen angepasst werden. **Abbildung 13** zeigt das verwendete Brennersystem 2.



Abbildung 13: Verwendeter Drall-Brenner (Quelle: GWI)

Brenner dieser Bauart werden häufig in Kesselanlagen eingesetzt, wobei vielfach eine Brennermuffel bzw. Vorbrennkammer zur Anwendung kommt.

4.4.3 Oszillator

Um eine oszillierende Verbrennung unter Versuchsbedingungen darstellen zu können, wurde ein regelbarer Oszillator zusammengestellt. Hauptbestandteil ist ein Gasmagnetventil, das eine ausreichend hohe Schaltspielzahl und Schaltfrequenz ermöglicht. Dieses Ventil wurde mittels einer 24 VDC-Stromversorgung und einem regelbaren Taktventil angesteuert. Die **Abbildungen 14** und **15** veranschaulichen das Ventil in seiner verwendeten Einbaulage und die dazugehörige elektrische Ansteuerung.



Abbildung 14: Verwendetes Gasmagnetventil (Quelle: GWI)

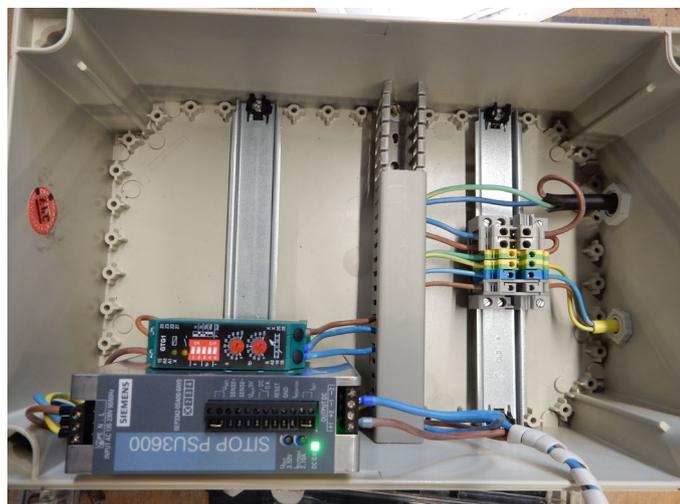


Abbildung 15: Ventilsteuerung (Quelle: GWI)

4.4.4 Versuchsofenanlagen

Für die Durchführung der Versuche zur Darstellung von Hochtemperatur Thermoprozessen wurde die GWI-Ofenanlage 1 verwendet. Der grundsätzliche Aufbau der Anlage ist aus den **Abbildungen 16** und **17** ersichtlich. Die Brennkammer der Anlage ist mit einem feuerfesten Fasermaterial (Al_2O_3) ausgekleidet. Es

besteht die Möglichkeit, mittels vier gasbeheizter Strahlrohre zusätzliche Wärme in den Ofenraum einzubringen. Vier luftbetriebene Kühlrohre ermöglichen die Darstellung einer Last durch Wärmeabfuhr. Darüber hinaus sind insgesamt sieben verschließbare Öffnungen in der Mittelebene des Ofens vorgesehen, die einen direkten Zugang zur Brennkammer während des Betriebes ermöglichen. Außerdem kann ein größeres Sichtfenster im vorderen Ofenabschnitt geöffnet werden, welches die Anwendung optischer Verfahren zur Sichtbarmachung und Vermessung von Brennerflammen erlaubt. Die verschiedenen Brennersysteme wurden an der Stirnseite des Ofens (vgl. **Abbildung 19**) gemäß der Herstellervorgaben montiert.



Abbildung 16: Seitensicht (rechts) des Versuchsofens 1

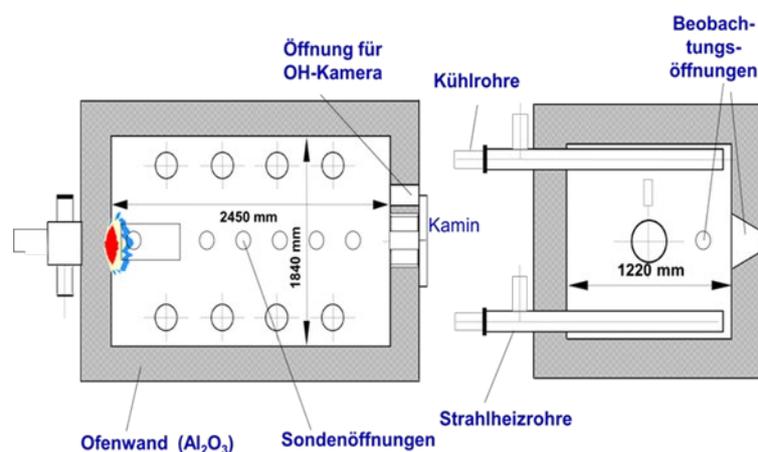


Abbildung 17: Schematischer Aufbau des Versuchsofens 1

Für die Darstellung von Kesselanwendungen ist die Versuchsofenanlage 1 nicht geeignet. Aus diesem Grund wurde ein Prüfflammrohr des GWI hierfür verwendet. **Abbildung 18** zeigt die Anlage. Das verwendete Prüfflammrohr besteht aus einer zylindrischen Brennkammer aus Stahl, die flüssigkeitsdicht in einem Gehäuse aufgenommen ist. Ein aus Brennkammer und Gehäuse gebildeter Hohlraum ist mit Wasser gefüllt und verfügt über Anschlüsse für Vor- und Rücklauf. Das Abgas wird über einen kurzen Kamin dem Abgassystem der GWI-Versuchshallen zugeführt. Der Vorlauf wird mit einer Frischwasserleitung verbunden, der Rücklauf mündet in einer Abflussleitung. Die Vor- und Rücklauftemperatur des Wassers wird mittels zweier Thermoelemente und die durchströmende Wassermenge mit einem Volumenstromzähler

überwacht. Analog zum Vorgehen bei den bisherigen Versuchen, wird der Brenner stirnseitig montiert und mit den Versorgungsleitungen für Verbrennungsluft und Brenngas (Gasmischeinrichtung) verbunden, wobei auch hier die Temperaturen mit Hilfe von Thermoelementen erfasst werden. Auch der Abgaskamin ist mit einem Thermoelement versehen, so dass sämtliche ein- und ausgehenden Medientemperaturen messbar sind.



Abbildung 18: Prüfflammrohr mit Installation (Quelle: GWI)

4.4.5 Abgasmesstechnik

Zur Messung der Abgasemissionen ist ein wassergekühltes Absaugpyrometer verwendet worden. Die Probenahme erfolgte im Kamin der Versuchsanlagen. Hierbei sind unterschiedliche, miteinander verschaltete Abgasanalysatoren zur Anwendung gekommen, denen die Abgasprobe über einen Filter und einen Messgaskühler zur Trocknung des Abgases zugeführt wurde. Für die Messung von Kohlenstoffmonoxid, Sauerstoff, Kohlenstoffdioxid und NH_3 diente ein Mehrkomponenten Analysator vom Typ X-Stream XEGP des Herstellers Rosemount Analytical; Stickoxide wurden durch ein Messgerät von ABB, Typ AO 2000 gemessen. Vor der Durchführung jeder Messung wurden die Analysatoren mittels geeigneter Gasgemische kalibriert. Spezifikationen der Geräte sind aus der nachstehenden **Tabelle 5** ersichtlich.

Tabelle 5: Spezifikationen der Messgeräte

Komponente	Messzelle	Messbereich	Messfehler
O_2	paramagnetisch	0 – 25 Vol.-%	± 1 % Skalenendwert
CO_2	NDIR	0 – 100 Vol.-%	≤ 1 % Skalenendwert
CO	NDIR	0 – 10.000 ppm	≤ 1 % Skalenendwert
NO_x	UV	0 – 10.000 ppm	≤ 1 % Skalenendwert
NH_3	NDIR	0 – 1.000 ppm	≤ 1 % Skalenendwert

Neben der Emissionsmessung im Kamin wurden zusätzlich Messungen im Ofenraum durchgeführt. Verwendet wurde hierzu ein weiteres, wassergekühltes Absaugpyrometer, das durch die sieben Zugangsöffnungen in den Ofeninnenraum eingebracht und nach einem konstanten Raster traversiert wurde. Hier-

durch sollte die Konzentration der Spezies und die Temperaturen stromab des Brenners in der Mittel-ebene des Brennraums vermessen werden. Die genaue Lage und die Abstände der Zugangsöffnungen sind **Abbildung 19** entnehmbar.

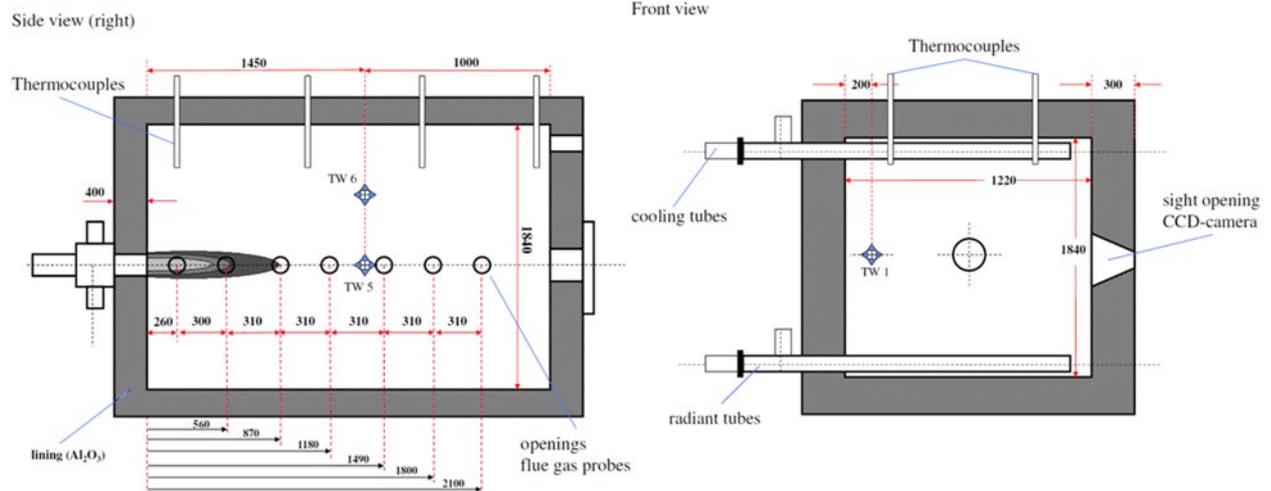


Abbildung 19: Lage der Zugangsöffnungen, Versuchsofen 1

4.5 Erste Messkampagne

4.5.1 Brennersystem 1 in Erdgaskonfiguration

Im Rahmen einer ersten Messkampagne wurde zunächst das Brennersystem 1 in der Konfiguration für den Betrieb mit Erdgas an dem Versuchsofen 1 untersucht. Hierbei wurde zu Beginn das Emissionsverhalten bei der Erdgasfeuerung analysiert. Um den typischen Bedingungen realer Thermoprozessanlagen zu entsprechen, erfolgten die Untersuchungen bei einer konstanten Ofenraumtemperatur von 800 °C, der Restsauerstoffgehalt des trockenen Kaminabgases betrug etwa 1 Vol.-% entsprechend einer Luftzahl von 1,05 bei einer Brennerleistung von 105 kW.

Abbildung 20 zeigt den dazugehörigen Verlauf der CO-Konzentration und die Temperaturverteilung im Ofenraum. Anhand der aufgeführten Daten lässt sich die räumliche Ausdehnung der Reaktionszone ermitteln, wobei die Flammenlänge in diesem Betriebszustand etwa 90 cm beträgt. Die CO-Messwerte außerhalb der Reaktionszone sind unauffällig und bewegen sich im einstelligen ppm-Bereich.

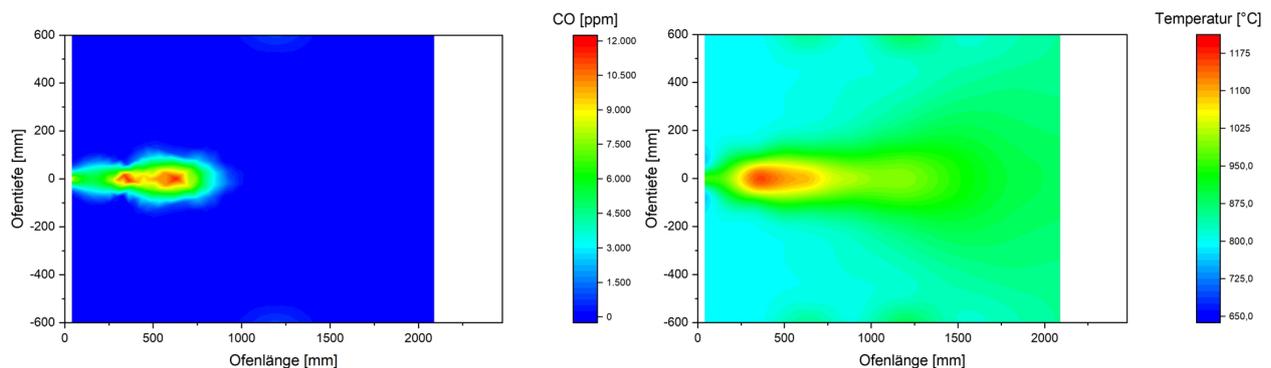


Abbildung 20: CO-Konzentration (links) und Temperaturverlauf (rechts) im stationären Erdgasbetrieb, $P= 105 \text{ kW}$, $\lambda = 1,05$

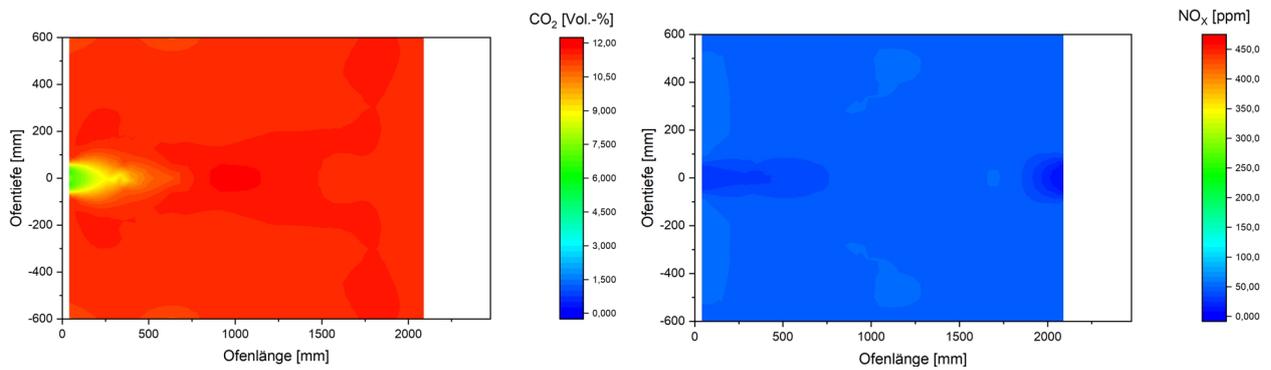


Abbildung 21: CO₂-Konzentration (links) und NO_x-Konzentration (rechts) im stationären Erdgasbetrieb, P= 105 kW, λ = 1,05

Abbildung 21 verdeutlicht die Konzentrationsverläufe von CO₂ und NO_x. Die gemessenen Anteile liegen in für Erdgasfeuerungen typischen Bereichen.

Als nächstes wurde versucht, den Brenner unter ansonsten identischen Bedingungen mit NH₃ zu betreiben. Hierbei stellte sich jedoch heraus, dass ein reiner Ammoniakbetrieb des ersten Brenners unter den gegebenen Bedingungen nicht möglich war. Es konnte trotz einer ausreichenden Ofenraumtemperatur keine stabile Zündung erreicht werden. Auch die Zuhilfenahme eines separaten Zündbrenners führte nicht zum Erfolg. Eine Variation der Luftzahl und geänderte Brennerleistungen bzw. Brenngasdurchflüsse vermochten ebenfalls nicht für Abhilfe zu sorgen. Vereinzelt kam es zu partiellen Zündungen des NH₃-Luftgemischs, eine dauerhafte Flamme bildete sich hingegen nicht aus.

Um die Untersuchung des Brennersystem 1 fortführen zu können, wurden als Alternative zu dem Betrieb mit reinem Ammoniak hilfsweise Gemische bestehend aus NH₃ und Erdgas sowie aus NH₃ und Wasserstoff gefeuert. Die Mischung von NH₃ mit reaktionsfreudigeren Brenngasen zur Verbesserung der Zündwilligkeit und anderer feuerungstechnischer Parameter ist ein bekannter und in der Literatur dokumentierter Ansatz [25], [34]. Bei der Fortsetzung der Versuche zeigte sich, dass unter den zuvor beschriebenen Bedingungen eine maximale NH₃-Zumischung in Höhe von 61 Vol.-% in Erdgas sowie 73,5 Vol.-% in Wasserstoff erreicht werden konnte.

In der **Abbildung 22** sind der CO-Konzentrationsverlauf im Ofenraum und die Temperaturverteilung für einen Gemischbetrieb mit 61 Vol.-% NH₃ in Erdgas bei einer Leistung von 105 kW und einem Sauerstoffgehalt des Abgases von etwa 1 Vol.-% dargestellt. Ungeachtet des gegenüber der reinen Erdgasverbrennung geringeren Kohlenstoffgehalts des Brenngases ist anhand der gemessenen CO-Konzentrationen eine deutlich ausgedehntere Reaktionszone mit einer Länge von ca. 150 cm zu erkennen.

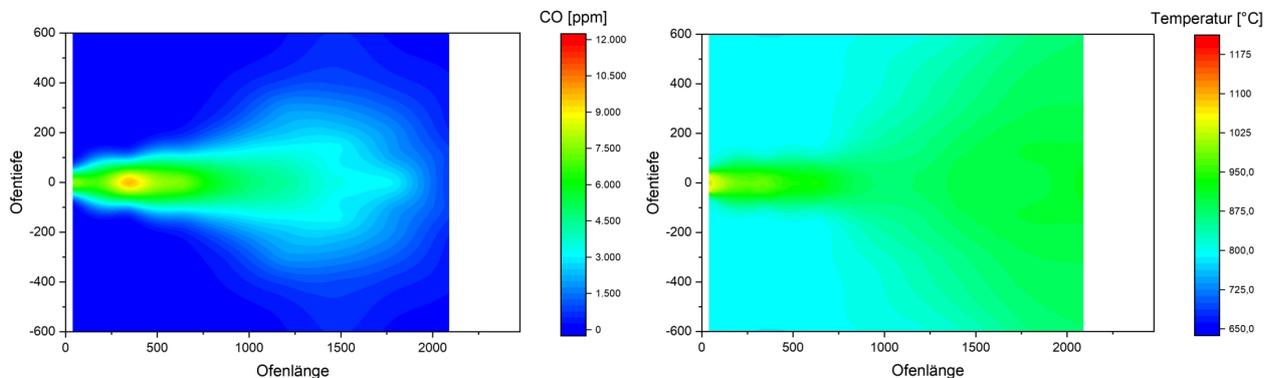


Abbildung 22: CO-Konzentration (links) und Temperaturverlauf (rechts) im stationären Gemischbetrieb, P= 105 kW, λ = 1,05

Die gemessenen Temperaturen in der Hauptreaktionszone fallen im Vergleich zu der Erdgasfeuerung bei einem ansonsten ähnlichen Verlauf niedriger aus. Dies ist vor allem auf die bereits beschriebenen Reaktivitätsunterschiede von NH_3 gegenüber Brenngasen wie Erdgas oder Wasserstoff zurückzuführen. Aufgrund des durch die Ammoniakzumischung herabgesetzten Kohlenstoffgehalts des Brenngases sind die in **Abbildung 23** aufgeführten CO_2 -Anteile insgesamt niedriger als bei der Erdgasverbrennung. Bei den Stickoxiden treten insbesondere am Ende der Reaktionszone deutliche höhere Konzentrationen auf. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass die dargestellten Werte auf der Messung von trockenem Abgas beruhen. Der im Vergleich zu Erdgas höhere Wasserdampfanteil des Abgases aus der Verbrennung des Gasgemischs führt nach Trocknung zu einer Konzentrationserhöhung der verbleibenden Spezies. Insofern ist der Vergleich von Brennstoffen mit abweichenden Wasserstoffanteilen anhand der trockenen Konzentrationen des Rohabgases nicht ideal. Darüber hinaus ist die Tendenz zu höheren NO_x -Emissionen bei der Feuerung von Gemischen bestehend aus NH_3 und Erdgas ein bekannter Effekt [84].

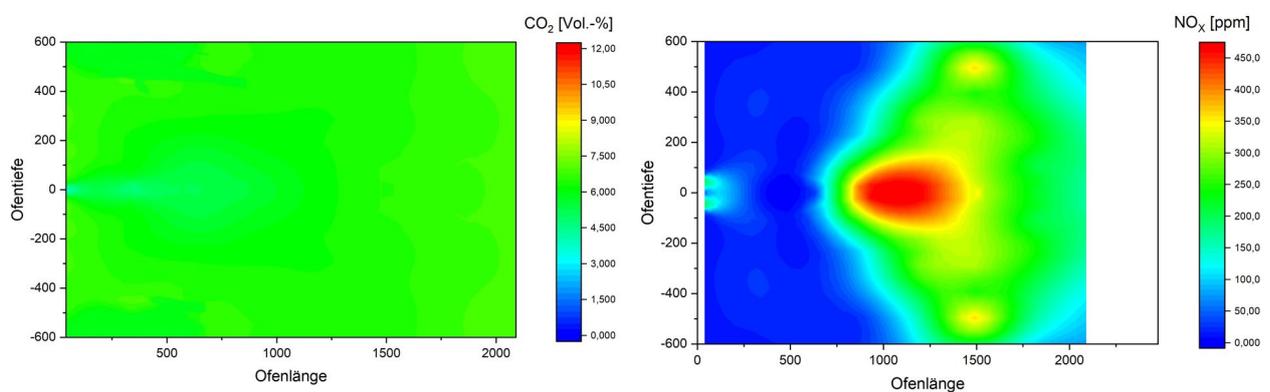


Abbildung 23: CO_2 -Konzentration (links) und NO_x -Konzentration (rechts) im stationären Gemischbetrieb, $P= 105 \text{ kW}$, $\lambda = 1,05$

Die Messung der NH_3 -Konzentrationen mit dem zuvor beschriebenen Analysator hat sich als nicht praktikabel erwiesen. Der verfügbare Messbereich war für die bei einer Flammenlöschung bzw. unvollständigen Zündung der NH_3 -Gemische kurzfristig auftretenden Konzentrationen nicht ausreichend. Bei Überschreitung des Messbereichsendes kam es mehrfach zu Ausfällen des Sensors, der erst nach einer mehrstündigen Regenerierung wieder einsetzbar war. Auf die Messung des NH_3 -Gehalts im Abgas wurde daher verzichtet.

In einem nächsten Schritt erfolgte die Untersuchung der oszillierenden Verbrennung der Gemische aus NH_3 und Erdgas sowie NH_3 und Wasserstoff. Hierzu wurde der Brenngasstrom mit Hilfe des Magnetventils periodisch unterbrochen bei gleichzeitig konstanter Zuführung der Verbrennungsluft. Dabei zeigte sich, dass bei der Oszillation die Anteile von Erdgas und H_2 erhöht werden müssen, um ein vollständiges Durchzünden des Brennstoff-Luft-Gemischs zu gewährleisten. Zudem stellte sich die brennereigene elektrische Zündeinrichtung als nicht ausreichend für die oszillierende Verbrennung dar. Um dies zu kompensieren, wurde die Oszillationseinrichtung zusätzlich mit einer durchflussregelbaren Umgangsleitung versehen (vgl. **Abbildung 14**). Hierdurch konnte auch in der Geschlossenstellung des Magnetventils eine Pilotierung mittels einer kleinen Flamme erreicht werden, die das Zünden des oszillierenden Gemischs maßgeblich verbessert hat. Die Grenze für den Erdgasanteil des Gasgemischs lag bei ca. 81,8 Vol.-%. Bei einem NH_3 - Wasserstoffgemisch konnte der H_2 -Anteil auf bis zu 48,7 Vol.-% reduziert werden. Die Untersuchung des Einflusses verschiedener Oszillationsfrequenzen im Bereich von 0,5 bis 3 Hz brachte keine eindeutigen Ergebnisse.

Zur Annäherung an die Verbrennung von NH₃ ohne Zumischung weiterer Gase wurde im Weiteren versucht, den Anteil von Erdgas bzw. H₂ mittels einer Anpassung der Versuchsbedingungen weiter zu reduzieren. Zu diesem Zweck wurde die Ofenraumtemperatur von 800 °C auf 1.000 °C erhöht. Außerdem erfolgte eine Vorwärmung der Verbrennungsluft auf etwa 300 °C mittels eines Lufterhitzers, um die Reaktivität des Brenngas-Luft-Gemischs zu erhöhen. Die übrigen Versuchsparameter blieben unverändert. Mit diesen Maßnahmen konnten die bisher erzielten Ergebnisse im Hinblick auf einen höheren NH₃-Anteil der Brenngasgemische verbessert werden. **Tabelle 6** enthält eine Zusammenfassung der im Zuge der ersten Messkampagne mit dem Brenner 1 untersuchten Parameter- und Gemischeinstellungen.

Tabelle 6: Betriebspunkte und Gasgemische des Brennersystems 1, P = 105 kW

Versuch #	Gasgemisch	Oszillation	Ofenraumtemperatur	Lufttemperatur	NH ₃ -Anteil
1	Erdgas	stationär	800 °C	20 °C	0 Vol.-%
2	Erdgas	stationär	1.000 °C	300 °C	0 Vol.-%
3	NH ₃ - Erdgas	stationär	800 °C	20 °C	61 Vol.-%
4	NH ₃ - Erdgas	1 Hz	800 °C	20 °C	18,2 Vol.-%
5	NH ₃ - Erdgas	stationär	1.000 °C	300 °C	73 Vol.-%
6	NH ₃ – H ₂	stationär	800 °C	20 °C	73,5 Vol.-%
7	NH ₃ – H ₂	1 Hz	800 °C	20 °C	51,3 Vol.-%
8	NH ₃ – H ₂	stationär	1.000 °C	300 °C	85,3 Vol.-%

In **Tabelle 7** sind die dazugehörigen Emissionsmesswerte (Probennahme im Abgaskamin) aufgeführt. Neben der Angabe der Stickoxidkonzentrationen in ppm sind die Konzentrationen zusätzlich in der Einheit mg/kWh angegeben, um den Einfluss unterschiedlicher Wasserdampfanteile des Abgases zu kompensieren. Die Grundlage für die Umrechnung bildet die Gleichung

$$NO_x \left[\frac{mg}{kWh} \right] = NO_x [ppm] \cdot 2,056 \cdot \frac{21}{21 - O_{2,gem.}} \cdot \frac{V_{Abgas,tr.}}{H_i}$$

Mit:

NO_x = Messwert der Stickoxidkonzentration des trockenen Abgases

O_{2,gem.} = Messwert der Sauerstoffkonzentration des trockenen Abgases

V_{Abgas,tr.} = Brennstoffspezifische trockene Abgasmenge der stöchiometrischen Verbrennung

H_i = Gemischheizwert.

Tabelle 7: Gemessene trockene Abgaskonzentrationen der Versuche mit dem Brennersystem 1

Versuch #	$\frac{O_2}{Vol. - \%}$	$\frac{CO_2}{Vol. - \%}$	$\frac{CO}{ppm}$	$\frac{NO_x}{ppm}$	$\frac{NO_x}{mg/kWh}$
1	0,95	11,18	1	56	103
2	1,05	11,14	2	97	180
3	1,18	6,94	107	28	52
4	4,3	8,6	5	489	1.081
5	0,98	5,56	1	1.136	2.071
6	1,37	0	0	470	817
7	4,89	0	0	205	411
8	1,04	0	0	801	1.403

Die gemessenen Abgaskonzentrationen weisen darauf hin, dass bei einer Erhöhung des NH_3 -Anteils im Brenngasgemisch die Stickoxidkonzentrationen tendenziell zunehmen. Eine Ausnahme hierbei bildet der Versuch #3, bei dem gegenüber der Erdgasfeuerung sogar verminderte NO_x -Emissionen auftreten. Die Messwerte konnten durch mehrere Wiederholungen des Tests bestätigt werden, so dass ein Messfehler eher unwahrscheinlich ist. Möglicherweise haben sich an der Messstelle im Abgaskamin die Produkte einer partiell unvollständigen Verbrennung angereichert, wofür auch die gegenüber den übrigen Messpunkten erhöhte CO -Konzentration spricht. Eine Erhöhung der Ofenraum- und Verbrennungslufttemperatur führen erwartungsgemäß ebenfalls zu einer vermehrten Stickoxidbildung. Bei den Versuchen #4 und #7 wurde vor der Oszillation ein Sauerstoffgehalt von etwa 1 Vol.-% im stationären Betrieb eingestellt. Die Oszillation führte jedoch zu einer deutlichen Zunahme der Sauerstoffmesswerte. Das periodische Reduzieren der Brenngaszufuhr führt bei einem konstanten Verbrennungsluftvolumenstrom mit den gewählten Einstellparametern zum abwechselnden Auftreten von Zonen mit leicht stöchiometrischer Verbrennung ($\lambda < 1$) und Zonen mit stark überstöchiometrischer Verbrennung ($\lambda > 1$). **Abbildung 24** verdeutlicht die zugrunde liegenden Effekte.

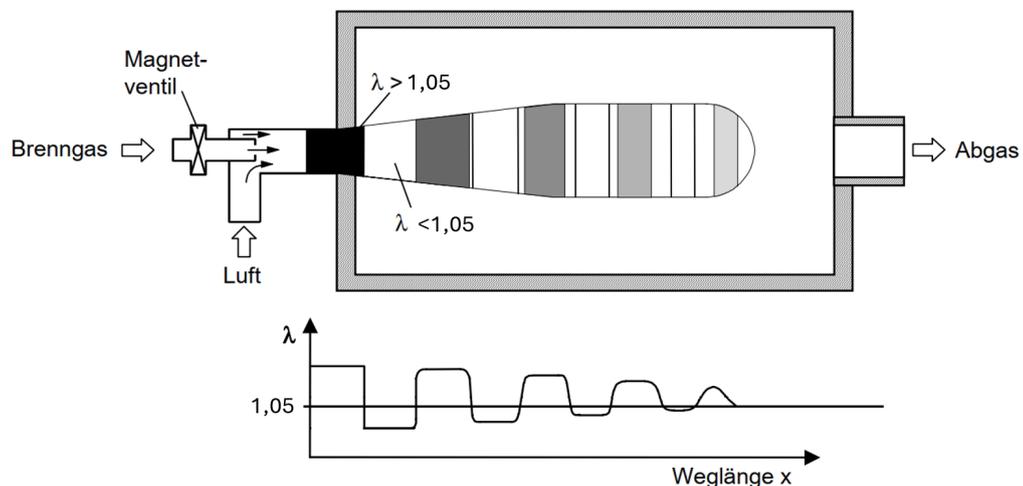


Abbildung 24: Luftzahl in Abhängigkeit der Weglänge im Versuchsofen

Mit zunehmendem Abstand von der Brennermündung sollten sich die verschiedenen Zonen aufgrund der Strömungsverhältnisse im Ofenraum immer weiter vermischen, so dass ein quasi homogenes Abgasgemisch entsteht. Vermutlich war der Abstand bis zur Messstelle nicht ausreichend zum Erreichen von Homogenität oder die überstöchiometrischen Anteile der oszillierenden Verbrennung haben überwogen, wodurch es zu höheren O_2 -Messwerten gekommen ist. Darüber hinaus führt die geringe Reaktionsgeschwindigkeit der NH_3 -Gemische unter den gegebenen Bedingungen zu einem größeren Raumbedarf und einer verlangsamten Verbrennung (vgl. **Abbildungen 20 und 22**), was nachteilig für ein rasches Durchzünden ist.

4.5.2 Brennersystem 2, Installation am Prüfflammrohr

Als nächstes erfolgte die Untersuchung des Brennersystems 2 an dem Prüfflammrohr des GWI. Hierzu wurde der Brenner 2 analog zum Vorgehen bei dem Brennersystem 1 mit einer Leistung von ca. 105 kW und einem Sauerstoffgehalt des Abgases von ca. 1 Vol.-% betrieben. Der eingestellte Volumenstrom des Kühlwassers führte bei der gewählten Leistung zu Rücklauftemperaturen von 70 – 75 °C, was in etwa der Temperatur des den Feuerraum begrenzenden Innenzylinder des Prüfflammrohres entspricht. Zu Beginn

wurden Versuche mit Erdgas ohne NH₃-Zumischung durchgeführt, wobei auch die Funktionsprüfung des Oszillators mit dem Brennersystem 2 beinhaltet war. Im Anschluss daran erfolgte ein Wechsel zu Gemischen aus NH₃ und Erdgas sowie aus NH₃ und Wasserstoff, da auch mit dem Brenner 2 ein Betrieb mit Ammoniak ohne Zumischung eines reaktiven Gases nicht möglich war. Versuche zur Optimierung der NH₃-Verbrennung durch eine Positionsänderung der zentralen Gaslanze und eine Variation der Verhältnisse von primärer und sekundärer Luftzuführung führten zu einer leichten Erhöhung des maximal möglichen NH₃-Anteils, ein NH₃-Alleinbetrieb konnte jedoch nicht erreicht werden. Zum Zünden des Brenners diente ein separater erdgasgefeuerter Zündbrenner, der seitlich im Bereich der Brennermündung positioniert wurde. Dies war erforderlich, da das Brennersystem 2 nicht über eine elektrische Zündeinrichtung verfügte und die Brennraumtemperatur weit unterhalb der Selbstzündtemperatur der Gasgemische lag. Die nachfolgende **Tabelle 8** gibt eine Übersicht über die untersuchten Gemische und die dazugehörigen Betriebspunkte.

Tabelle 8: Betriebspunkte und Gasgemische des Brennersystems 2, P = 105 kW

Versuch #	Gasgemisch	Oszillation	Kühlwassertemperatur	Lufttemperatur	NH ₃ -Anteil
9	Erdgas	stationär	70 °C	20 °C	0 Vol.-%
10	Erdgas	1 Hz	75 °C	20 °C	0 Vol.-%
11	NH ₃ - Erdgas	stationär	75 °C	20 °C	93,9 Vol.-%
12	NH ₃ – H ₂	stationär	75 °C	20 °C	91,4 Vol.-%

Bei der Erprobung des oszillierenden Betriebs hat sich gezeigt, dass vor allem bei der Verwendung von NH₃-Gemischen starke Druckstöße in Folge des Durchzündens der Brennstoff-Luft-Gemische auftreten. Dies ist vermutlich auf das gegenüber dem Versuchsofen 1 deutlich geringere Brennraumvolumen zurückzuführen. Im Weiteren wurde daher aus Sicherheitsgründen auf eine Oszillation verzichtet. Die Ergebnisse der Emissionsmessungen sind in **Tabelle 9** ersichtlich.

Tabelle 9: Gemessene trockene Abgaskonzentrationen der Versuche mit dem Brennersystem 2

Versuch #	$\frac{O_2}{Vol. - \%}$	$\frac{CO_2}{Vol. - \%}$	$\frac{CO}{ppm}$	$\frac{NO_x}{ppm}$	$\frac{NO_x}{mg/kWh}$
9	1,33	10,93	23	41	77
10	2,21	10,12	7.290	23	45
11	1,34	1,27	2.415	10	18
12	1,34	0	0	12	22

Anhand der Ergebnisse wird deutlich, dass unter den vorherrschenden Bedingungen selbst im Erdgasbetrieb bei oszillierender Verbrennung kein vollständiger Ausbrand zu erzielen ist, die CO-Konzentration ist vergleichsweise hoch. Auch bei stationärer Feuerung eines Gemischs aus NH₃ und Erdgas mit hohem Ammoniakanteil lässt der Kohlenstoffmonoxidgehalt des Abgases auf eine unvollständige Verbrennung schließen. Der zur Verfügung stehende Brennraum ist offenbar bei den geringen Feuerraumtemperaturen nicht ausreichend. Die niedrige Temperatur und die kurze Strecke von der Brennermündung bis zur Abgasprobennahme führten jedoch insgesamt zu sehr niedrigen Stickoxidemissionen.

Auf die Anwendung von optischen Messverfahren, die eine Öffnung größerer Feuerraumzugänge erforderlich machen, musste aus Sicherheitsgründen verzichtet werden. Bereits bei geringen NH_3 -Konzentrationen des Brenngasgemischs ist insbesondere bei oszillierender Fahrweise bei beiden Ofenanlagen unverbranntes Gemisch ausgetreten, was zu einem Ansprechen der in der Versuchshalle installierten Gaswarnanlage geführt hat. Eine ausreichende Abdichtung der Versuchsanlagen war für den sicheren Betrieb essenziell.

4.6 Zweite Messkampagne

Basierend auf den Erfahrungen aus der ersten Messkampagne wurden zu einem späteren Zeitpunkt weitere Messungen mit den Brennersystemen durchgeführt. Ziel war es, den NH_3 -Anteil der Brenngasgemische weiter zu erhöhen oder sogar einen Betrieb mit Ammoniak ohne Zumischung weiterer Gase zu erreichen. Darüber hinaus wurde die Abgasmesstechnik durch ein weiteres System ergänzt, um zusätzliche Spezies erfassen zu können. Hierzu kam ein tragbares Fourier-Transform-Infrarot-(FTIR-)Spektrometer Typ DX 4000 des Herstellers Gaset[®] zur Anwendung. Gemessen werden konnten hiermit die Konzentrationen von NH_3 , H_2O , CO , CO_2 , N_2O , NO , NO_2 und NO_x im Rauchgas.

Das Gerät arbeitet im Wellenlängenbereich von 900 bis 4.200 cm^{-1} und verfügt über eine Multireflexionseinheit sowie eine beheizbare Messzelle mit einer festen Weglänge von 5 m. Die spektrale Auflösung beträgt 8 cm^{-1} , und die Scanfrequenz liegt bei 10 Scans/s.

Nach dem Erreichen der Betriebs- bzw. Solltemperatur der Systemkomponenten, wurde vor Beginn jeder Messung ein neues Nullspektrum, auch als "Background" bezeichnet, eingestellt. Die Erfassung eines aktuellen Nullspektrums ist elementar, um die Verlässlichkeit der Messergebnisse zu gewährleisten.

Die Auswertung der aufgezeichneten Infrarotspektren erfolgte mithilfe der Software Calcmet[®], wobei eine modifizierte Classical Least Squares (CLS)-Methode zur Anwendung kam [85]. Die Berechnung der entsprechenden Gaskonzentrationen erfolgte gemäß dem Lambert-Beer'schen Gesetz. Dieses beschreibt den Zusammenhang zwischen der Absorption und der Konzentration eines Gases im Infrarotspektrum gemäß der nachfolgenden Gleichung.

$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \log\left(\frac{1}{T}\right) = A = \varepsilon * c * d$$

Wobei:

- I_0 Intensität am Eingang der Messzelle
- I Intensität am Ausgang der Zelle nach dem Probendurchgang
- A Absorption (Extinktion)
- T Transmission
- ε Absorptionskoeffizient bei einer Wellenlänge
- d optische Weglänge der Messzelle
- c Konzentration der Komponente

Vor dem Beginn der Messungen wurde das DX 4000 auf die in **Tabelle 10** aufgeführten Konzentrationsbereiche kalibriert.

Auf die Darstellung der kohlenstoffhaltigen Abgasbestandteile wird im Weiteren verzichtet, da für die NH_3 -Verbrennung dazu keine Relevanz besteht. Bedeutsam sind hier in erster Linie die Stickoxidemissionen und der NH_3 -Schlupf.

Tabelle 10: Kalibrierte Konzentrationsbereiche zur Abgasmessung

Rauchgaskomponente	Konzentration [mg/m ³]	Konzentration [Vol.-%]	Konzentration [ppm]
NH ₃	0 bis 5.000		
H ₂ O		0 bis 30	
CO		0 bis 2	
CO ₂		0 bis 20	
N ₂ O	0 bis 180		
NO			0 bis 1.100
NO ₂ trocken			0 bis 250
NO _x trocken			0 bis 1.300

4.6.1 Brennersystem 2, Installation am Versuchsofen 1

Nachdem sich die Verwendung des wassergekühlten Prüfflammrohrs für die Untersuchung von NH₃ bzw. NH₃-Brenngasgemischen als problematisch erwiesen hat, wurde im Zuge der 2. Messkampagne eine Installation des Brennersystems 2 an der Versuchsofenanlage 1 gewählt.

Zur Stabilisierung der Drallflamme kam ein zusätzliches Flammenrohr an der Brennermündung zum Einsatz. Dies sollte zudem den realen Einbausituationen dieses Brennertyps mit einer Muffel gerecht werden. Bei dem verwendeten Flammenrohr handelt es sich um eine einfache Schweißkonstruktion, bestehend aus einem Rohrstück aus warmfestem Stahl und einem Montageflansch. **Abbildung 25** zeigt das Flammenrohr nach Abschluss der Messungen.



Abbildung 25: Ansicht des verwendeten Flammenrohrs

Zu Beginn wurde versucht, Ammoniak möglichst ohne Unterstützung durch Erdgas sicher zu zünden und zu verbrennen. Die Versuchsbedingungen entsprechen dabei denen der ersten Messkampagne mit einer Ofenraumtemperatur von 800 °C bei einem Restsauerstoffgehalt von etwa 1 Vol.-% ohne Vorwärmung der Verbrennungsluft. In den folgenden Abbildungen wird der NO_x- und NH₃-Anteil im Abgas als Funktion des Ammoniakgehaltes gemäß der untenstehenden Gleichung dargestellt.

$$x_{NH_3} = \frac{\dot{V}_{NH_3}}{\dot{V}_{NH_3} + \dot{V}_{CH_4}}$$

Der Ammoniakvolumenstrom wurde aus der Verbrennungsrechnung und der gemessenen Abgaskonzentration (Wasserdampf) iterativ bestimmt, da er nicht zu jedem Zeitpunkt minutengenau protokolliert wurde. Bei einem Vergleich mit aufgezeichneten NH₃-Volumenströmen wurde eine Abweichung der iterativ berechneten Werte von den aufgezeichneten Werten von maximal 25 % ermittelt und damit eine gute Genauigkeit erzielt.

In einem ersten Versuch (**Abbildung 26**) konnte ein maximaler Ammoniakanteil im Gemisch mit Erdgas von 90 Vol.-% erreicht werden. Hierbei betragen die Stickoxidkonzentrationen 5.015 mg/kWh bei geringem Ammoniakschlupf von lediglich 3,6 mg/kWh.

Wie aus **Abbildung 26** zu erkennen ist, nehmen die Stickoxidkonzentrationen bis zu einem Anteil von x_{NH_3} 0,6 zunächst zu, um dann mit weiter steigendem Ammoniak-Anteil wieder abzunehmen, und dies bei tendenziell nur leicht zunehmendem NH₃-Schlupf. Die Abnahme der Stickoxidkonzentrationen ist auf eine in-situ-Reduktion mit überschüssigem NH₃ aus dem Brenngas innerhalb der Flamme zurückzuführen [63].

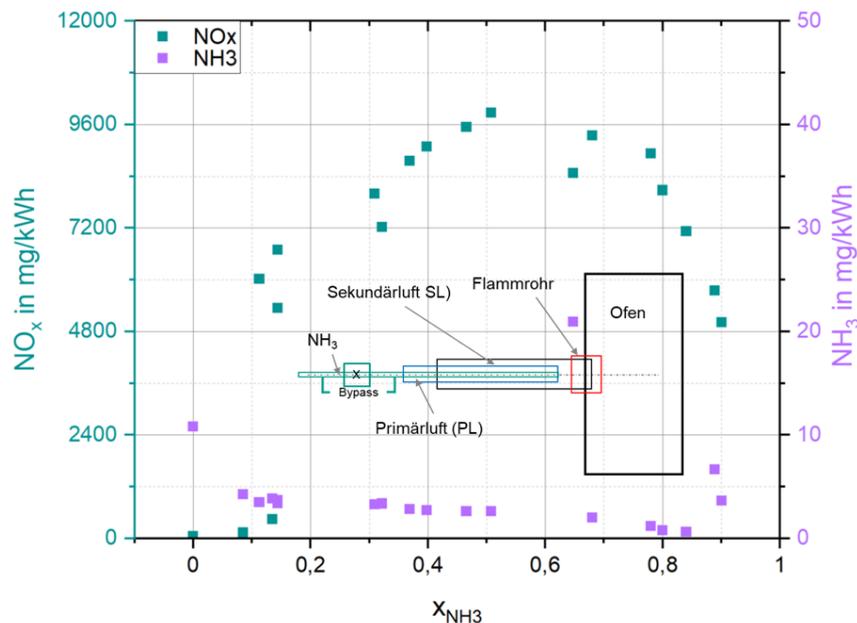


Abbildung 26: NO_x- und NH₃-Konzentrationen verschiedener NH₃-Erdgas-Gemische

Eine weitere Erhöhung des NH₃-Anteils war aufgrund einer Flammenlöschung in dieser Brenneranordnung und den hier gewählten Betriebsbedingungen nicht möglich.

Um die Flamme besser stabilisieren zu können, erfolgte eine schrittweise Vorwärmung der Verbrennungsluft. Gleichzeitig wurde die Ofenraumtemperatur auf 1.000 °C erhöht mit dem Ziel, hierdurch die Reaktionsgeschwindigkeit zu erhöhen. Um die konvektive Abkühlung des Flammrohres durch die Sekundärluft zu reduzieren, wurde außerdem dem Brenner die gesamte Verbrennungsluft als Primärluft zugegeben.

Durch die vorgewärmte Luft konnte damit bei fest eingestellten Leitschaufeln am Ende des Brenners der Drall maximiert werden, um die Flamme entsprechend zu stabilisieren. Durch die fehlende Kühlung der Sekundärluft konnte nun die Strahlungsenergie des rotglühenden Flammrohres an die vorgemischte Flamme als Teil der Zündenergie abgegeben werden. Mit dieser Konfiguration konnte ab einer Verbrennungslufttemperatur von 260 °C eine stabile Flamme bei reiner Ammoniakverbrennung erreicht werden. Dabei betragen die Stickoxidkonzentrationen 13.870 mg/kWh, während der Ammoniakschlupf mit 0,5 mg/kWh deutlich unterhalb des Grenzwertes von 9,97 mg/kWh (umgerechnet aus dem Grenzwert mit 10 mg/m³), siehe **Abbildung 27** lag.

Das Stickoxidmaximum wurde bei einem Ammoniakanteil im Ammoniak-Erdgas-Gemisch von 68 Vol.-% erreicht. Unter diesen Betriebsbedingungen stiegen die Stickoxidkonzentrationen auf rund 20.700 mg/kWh an. Im Vergleich zur **Abbildung 26** sind aufgrund der Luftvorwärmung und des höheren Dralls entsprechend höhere Stickoxidkonzentrationen ermittelt worden.

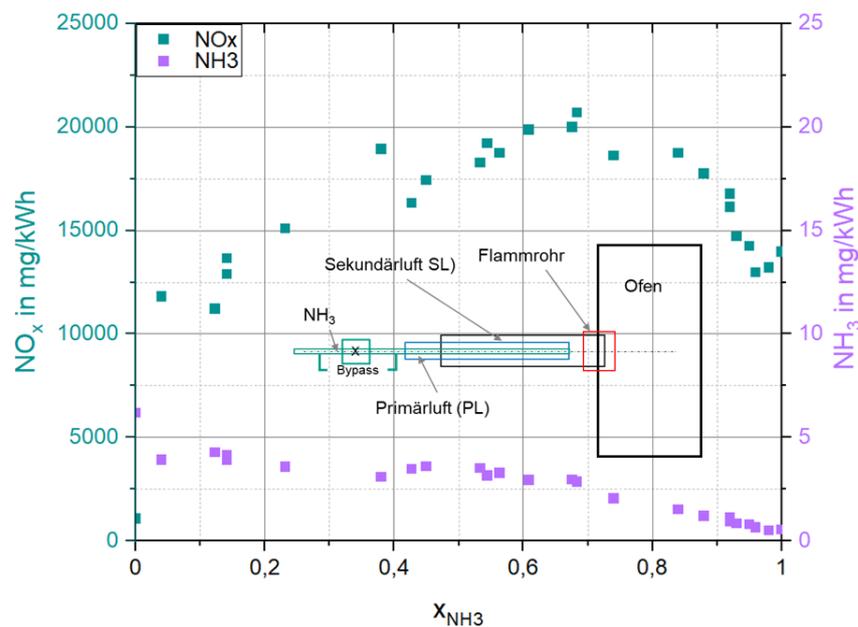


Abbildung 27: NO_x- und NH₃-Konzentrationen verschiedener NH₃-Erdgas-Gemische bei einer Luftvorwärmtemperatur von 260 °C

Der Verlauf der Stickoxidkonzentrationen entspricht grundsätzlich dem der **Abbildung 26**, bei dem bei einer weiteren Zunahme des Ammoniakanteils im Brenngasgemisch, die NO_x-Konzentrationen bei konstant niedrigem NH₃-Schlupf wieder sinken.

Nachdem der Betrieb mit NH₃ ohne Zumischung weiterer Gase im Versuch dargestellt werden konnte, erfolgte daran anschließend die Untersuchung des oszillierenden Betriebs. **Abbildung 28** verdeutlicht die Versuchsergebnisse.

Zunächst wurde die Verbrennung ohne Oszillation gestartet, wobei die Stickoxidemissionen bei rund 14.000 mg/kWh bei einem Ammoniakschlupf im Mittel von 0,38 mg/kWh lagen. Anschließend wurde die Oszillation des Ammoniaks mit einer Frequenz von 2 Hz über das Ventil gestartet. Hierbei konnte eine Reduzierung der Stickoxidkonzentrationen um 80 % auf ca. 3.000 mg/kWh verzeichnet werden. Dabei stieg jedoch der Ammoniakschlupf auf 31 mg/kWh an. In weiteren Versuchen wurde deutlich, dass mit abnehmender Frequenz die Stickoxidkonzentrationen wieder anstiegen. Bei einer Frequenz von 1 Hz betrug die Minderung der Stickoxidkonzentrationen lediglich 48 %, wobei diese einen Wert von 7.240

mg/kWh erreichten. Diese Ergebnisse lassen darauf schließen, dass die Oszillationsfrequenz einen signifikanten Einfluss auf die Effizienz der Stickoxidreduktion in der untersuchten Ammoniakflamme hat.

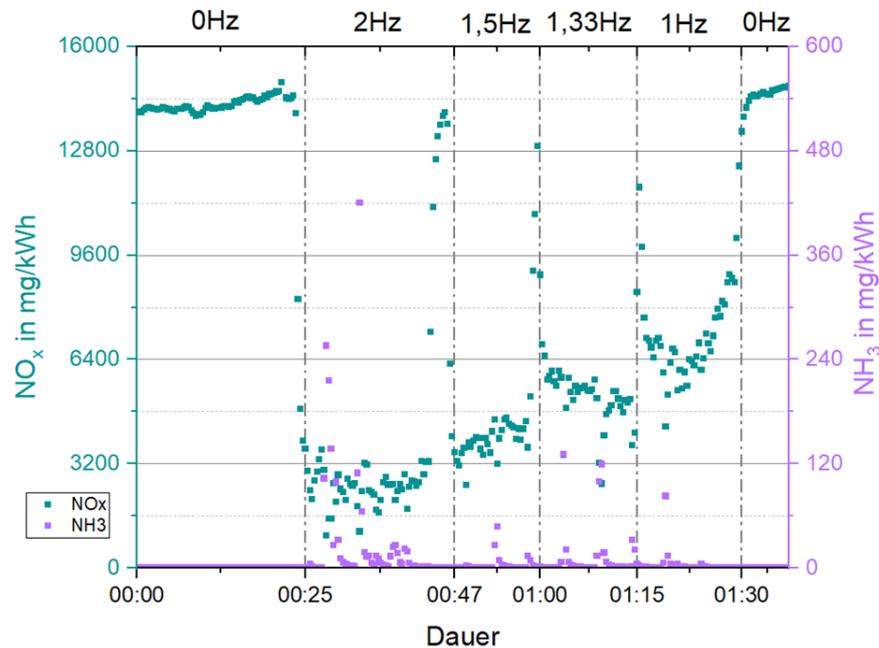


Abbildung 28: NO_x- und NH₃-Konzentrationen bei verschiedenen Oszillationsfrequenzen

4.6.2 Brennersystem 1 in Schwachgaskonfiguration

Um eine Verbesserung hinsichtlich des möglichen Ammoniakanteils des Brenngases mit dem Brennersystem 1 zu erzielen, wurde vom Brennerhersteller ein für Schwachgasanwendungen optimierter Brennerkopf zur Verfügung gestellt. Nach Umbau des Brennerkopfs erfolgte die Installation an der Versuchsofenanlage analog zu dem Vorgehen bei der ersten Messkampagne.

Zu Beginn wurden Messungen mit Erdgas ohne Zumischung von Ammoniak durchgeführt, da für den Vergleich mit dem NH₃-Betrieb aufgrund der geänderten Brennerkonfiguration neue Basisdaten generiert werden mussten. Die dabei zugrunde liegenden Versuchsparameter entsprechen denen der ersten Messkampagne.

Im nächsten Schritt wurde, ausgehend von den Standardbedingungen mit einer Ofenraumtemperatur von 800 °C ohne Vorwärmung der Verbrennungsluft, der maximal mögliche NH₃-Anteil eines Gemischs aus Erdgas und Ammoniak bei stationärer Betriebsweise ermittelt. Zur weiteren Erhöhung des Ammoniakanteils erfolgte eine schrittweise Erhöhung der Verbrennungslufttemperatur bei ansonsten gleichen Bedingungen. Hierbei erwies sich eine Luftvorwärmtemperatur von etwa 290 °C als ausreichend für den Betrieb mit NH₃ ohne Zumischung weiterer Gase. Ergänzend hierzu wurde noch ein Versuch mit einer Ofenraumtemperatur von 1.000 °C durchgeführt, bei dem ein stationärer NH₃-Betrieb ab einer Luftvorwärmtemperatur von 180 °C möglich war. **Tabelle 11** gibt einen Überblick über die verschiedenen Versuchspunkte.

Tabelle 11: Untersuchte Betriebspunkte und Gasgemische für das Brennersystem 1, P = 105 kW

Versuch #	Gasgemisch	Oszillation	Ofenraumtemperatur	Lufttemperatur	NH ₃ -Anteil
13	Erdgas	stationär	800 °C	20 °C	0 Vol.-%
14	Erdgas	stationär	1.000 °C	300 °C	0 Vol.-%
15	NH ₃ - Erdgas	stationär	800 °C	20 °C	38,5 Vol.-%

16	NH ₃ - Erdgas	stationär	800 °C	100 °C	51,7 Vol.-%
17	NH ₃ - Erdgas	stationär	800 °C	200 °C	78 Vol.-%
18	NH ₃	stationär	800 °C	290 °C	100 Vol.-%
19	NH ₃	stationär	1.000 °C	180 °C	100 Vol.-%
20	NH ₃	stationär	1.000 °C	300 °C	100 Vol.-%

Bemerkenswert erscheinen die erzielten maximalen NH₃-Anteile der Versuche # 15 und # 16, die unterhalb des erreichten Ammoniakanteils des Brenners in Erdgaskonfiguration liegen (61 Vol.-%). Offensichtlich wirken sich die stärkere Verdrallung und geänderte Gasdüsenkonfiguration erst bei höheren Lufttemperaturen positiv auf die Flammenstabilisierung aus. Die zu den Versuchen gehörigen Emissionswerte verdeutlicht **Tabelle 12**.

Genau wie bei den zuvor beschriebenen Versuchen mit dem Brennersystem 2, führt die Zumischung von Erdgas im Zusammenhang mit vorgewärmter Verbrennungsluft zu erhöhten Stickoxidemissionen im Vergleich zum reinen Erdgasbetrieb. Die NO_x-Maximalkonzentrationen treten dabei bei einem NH₃-Anteil im Bereich um 50 Vol.-% auf und nehmen bei NH₃-Anteilen > 70 Vol.-% wieder ab. Ammoniak schlupf lässt sich im stationären Betrieb des Brenners unabhängig von den Versuchsbedingungen praktisch nicht feststellen.

Tabelle 12: Gemessene trockene Abgaskonzentrationen der Versuche mit dem Brennersystem 1

Versuch #	$\frac{NO_x}{mg/kWh}$	$\frac{NH_3}{mg/kWh}$
13	154	0
14	403	0
15	357	2
16	31.561	1
17	13.224	0
18	12.190	0
19	10.455	1
20	10.862	1

Nach Abschluss der Untersuchungen zum stationären Brennerbetrieb wurden Versuche mit verschiedenen Oszillationsfrequenzen durchgeführt. Es konnte jedoch kein stabiler Betrieb erreicht werden, der eine zuverlässige Messung der Abgasemissionen erlaubt hätte. Auf eine Betrachtung der oszillierenden Verbrennung mit dem Brennersystem 1 muss daher verzichtet werden.

4.7 Bilanzierung der Prozesskette

Im Rahmen der „Wirtschaftlichkeitsbetrachtung“ wird zunächst die Prozesskette für die Herstellung, den Transport und die Speicherung sowie die energetische Nutzung von Ammoniak mit anschließender Abgasreinigung insgesamt bewertet. Dabei werden China, Saudi-Arabien und Norwegen als potenzielle Produktionsstandorte für die Ammoniaksynthese in Betracht gezogen, mit anschließendem maritimem Transport nach Deutschland und dortiger Speicherung. Abschließend wird die Verbrennung des Ammoniaks in einer Kesselfeuerungsanlage und einem Glasprozess unter Berücksichtigung der Minderung der Abgaskonzentration von Stickoxiden in einer SNCR bzw. SCR bewertet (**Abbildung 29**).

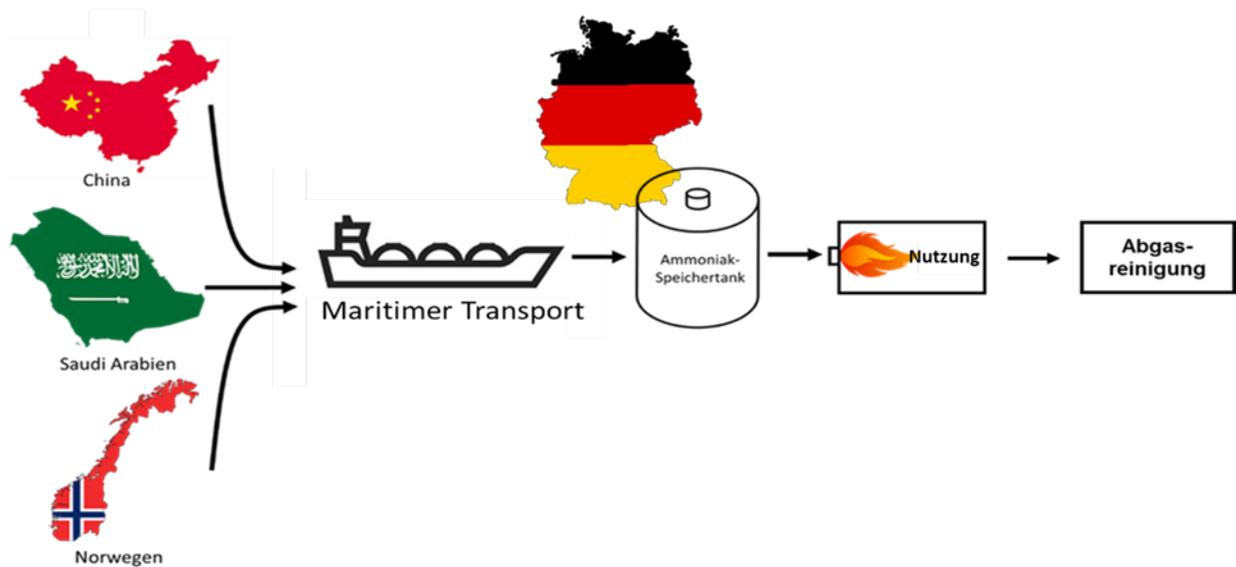


Abbildung 29: Prozesskette für die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Die Investitionsausgaben (CapEx) und die laufenden Betriebskosten (OpEx) der grauen und grünen Ammoniakproduktion in Norwegen werden ermittelt. CapEx bezieht sich ausschließlich auf die Investition der Anlage. Die OpEx umfassen Material, Betriebsstoffe, Versorgungsleistungen, Kapital-, Wartungs- und Abschreibungskosten sowie Steuern und Versicherungen. Die Abschreibungsdauer wird mit 20 Jahren angenommen und die Kapitalkosten werden mit einem Zinssatz von 10 % ermittelt.

Die Instandhaltungskosten der Anlage steigen in der Regel jährlich und werden hier mit 1 % bis 3 % der Investitionskosten angenommen. Ebenfalls wurden die Steuer- und Versicherungskosten mit 1 % bis 2 % der Investitionskosten berücksichtigt [64], [65].

Die Preisprognosen für diverse Rohstoffe, sowie die CapEx der verschiedenen Prozessanlagen sind im **Anhang** hinterlegt.

4.7.1 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung der NH₃-Prozesskette und der Nutzung in verschiedenen Industriebereichen und -anwendungen

Bis zur Nutzung des Ammoniaks in einem Glasprozess bzw. in einer Kesselfeuerung ist die Prozesskette von der Produktion über den Transport und der Speicherung identisch. Um die Validität der erzielten Ergebnisse zu überprüfen, wird eine Sensitivitätsanalyse des größten Kostentreibers in der gesamten Prozesskette durchgeführt. Die gesamte Analyse legt besonderes Augenmerk auf den Vergleich zwischen der Verwendung von Ammoniak und Erdgas in einer Kesselfeuerung. Das Hauptziel besteht darin, den Zeitpunkt zu identifizieren, ab dem sich die Nutzung von NH₃ im Vergleich zu Erdgas als wirtschaftlich vorteilhaft erweist.

Ammoniakproduktion

Der berechnete OpEx für die graue und grüne Ammoniakproduktion wird im Folgenden zunächst für das Land Saudi-Arabien (**Abbildung 30**), anschließend auch für China und Norwegen erläutert.

Die grüne Ammoniaksynthese ist in Saudi-Arabien zunächst doppelt so teuer wie die graue Ammoniaksynthese. Aufgrund der höheren Investitionsausgaben für grüne Ammoniaksynthese und damit höherer Abschreibungen ist die Rentabilität erst ab 2040 gegenüber der grauen Ammoniakproduktion gegeben (**Tabelle 19, Anhang**).

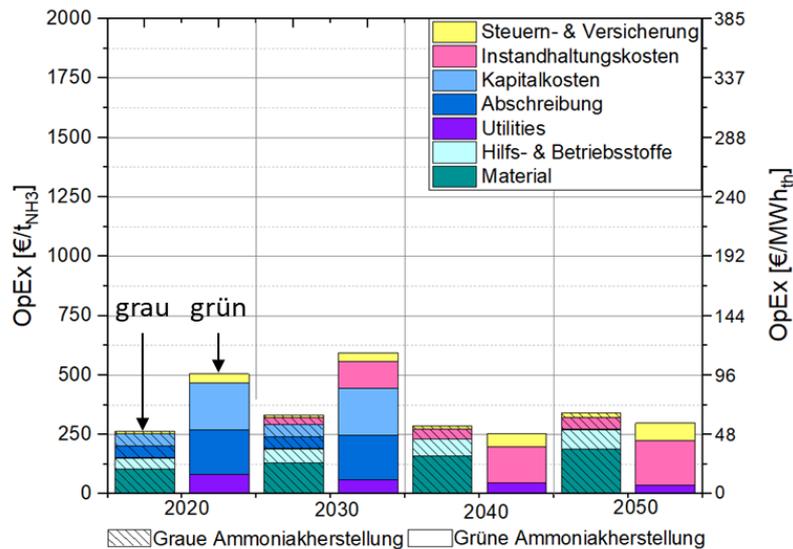


Abbildung 30: Berechneter OpEx der grauen und grünen Ammoniakproduktion in Saudi-Arabien von 2020 bis 2050

Die Materialkosten der grünen Ammoniakproduktion sind im Vergleich zur grauen Ammoniakproduktion signifikant geringer. Dies lässt sich dadurch erklären, dass zur Produktion einer Tonne grünen Ammoniaks 1,6 Tonnen Wasser benötigt werden. Die Kosten in Saudi-Arabien belaufen sich für destilliertes Wasser auf ca. 0,45 €/t_{H2O}. Deshalb betragen die Gesamtkosten der Materialien lediglich 0,73 €/t_{NH3}. Hingegen wird für die graue Ammoniakproduktion Erdgas als Rohstoff eingesetzt. Da die Rohstoffpreisprognosen für Erdgas deutlich höher ausfallen, steigen somit auch die Materialkosten von 103 €/t_{NH3} im Jahr 2020 auf 188 €/t_{NH3} in 2050.

Für die graue Ammoniakproduktion wird Erdgas als Hilfsstoff für die Wärmebereitstellung verwendet, was eine Kostensteigerung von 45 €/t_{NH3} im Jahr 2020 auf 82 €/t_{NH3} im Jahr 2050 bedingt.

Die Utilities sinken bei der grünen Ammoniakherstellung infolge der hohen Strombedarfes zur Erzeugung des Wasserstoffes von 83 €/t_{NH3} im Jahr 2020 auf 35 €/t_{NH3} in 2050. Da der Bedarf des Stroms bei der grauen Ammoniakproduktion deutlich geringer ist, werden lediglich 5 €/t_{NH3} im Jahr 2020 benötigt, im Jahr 2050 ca. 2 €/t_{NH3}, was auf den kalkulierten Strompreisfall von 2030 bis 2040 um ca. 2 €/MWh zurückzuführen ist. Dies fußt auf verschiedenen Faktoren wie beispielsweise der steigenden Nachfrage nach Strom, welche wiederum mit einem Zuwachs der Industrie verbunden ist. Außerdem wird in Saudi-Arabien die Stromgestehung stark subventioniert.

China ist die zweit größte Volkswirtschaft der Welt und verfügt sowohl über fossile Rohstoffe sowie das technische Know-how Ammoniak zu produzieren. In **Abbildung 31** sind die berechneten Betriebskosten für die Herstellung von grauem und grünem Ammoniak in China dargestellt. Die grüne Ammoniaksynthese ist in China, für jedes Szenario, rund viermal so teuer wie die graue Ammoniakproduktion. Die Betriebskosten für die grüne Ammoniaksynthese sind im Gegensatz zur Produktion in Saudi-Arabien deutlich höher und die Abweichungen der Betriebskosten für die graue Ammoniakproduktion sind marginal. Die Materialkosten der grünen Ammoniakproduktion liegen lediglich bei 0,5 €/t_{NH3}. Die Erdgaspreisprognose für China ist der Prognose für Saudi-Arabien ähnlich, womit sich die Materialkosten in China auf 91 €/t_{NH3} in 2020 und auf 183 €/t_{NH3} in 2050 belaufen.

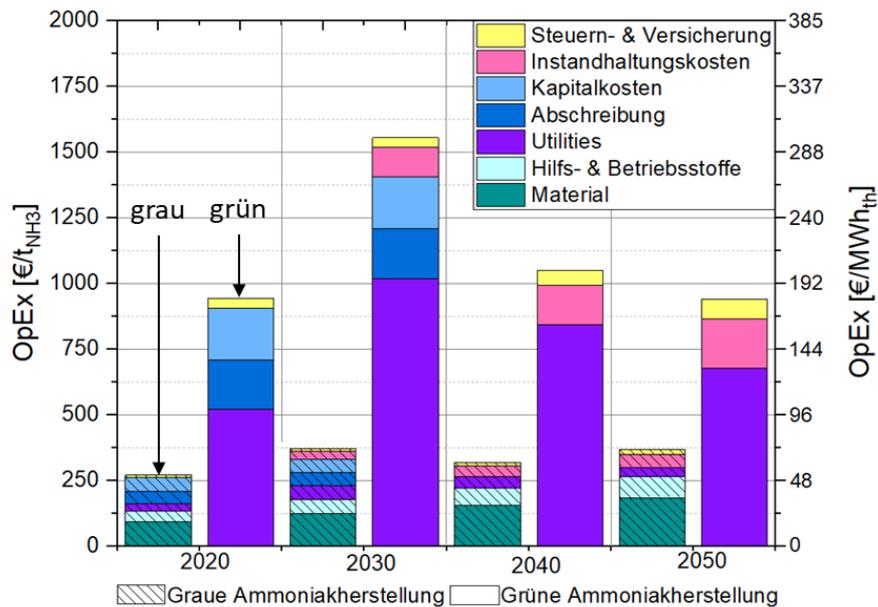


Abbildung 31: Berechneter OpEx der grauen und grünen Ammoniakproduktion in China von 2020 bis 2050#

Die Kosten der Utilities für die grüne Ammoniakherstellung sind im Jahre 2030 mit 1.018 €/t_{NH3} am höchsten, was überwiegend auf die zunächst steigenden Strompreise zurückzuführen ist. Die chinesische Volkswirtschaft ist in den letzten Jahrzehnten stetig angestiegen und folglich auch die industrielle Produktion. Da der chinesische Energiesektor in etabliertem Maße von Kohle abhängig ist, werden die Kohlepreise und die damit einhergehenden Strompreise in Zukunft ansteigen, wobei sich diese Strompreisveränderung auch bei der Produktion von grauem Ammoniak bemerkbar macht.

Da Norwegen sowohl einen sicheren Zugang zu fossilen Brennstoffen besitzt als auch alternative Energiequellen im überwiegenden Maße nutzt (z. B. Wasserkraft), wird dieses Land als europäischer Vertreter im internationalen Vergleich aufgenommen. In **Abbildung 32** sind die berechneten OpEx der grauen und grünen Ammoniakproduktion für Norwegen dargestellt.

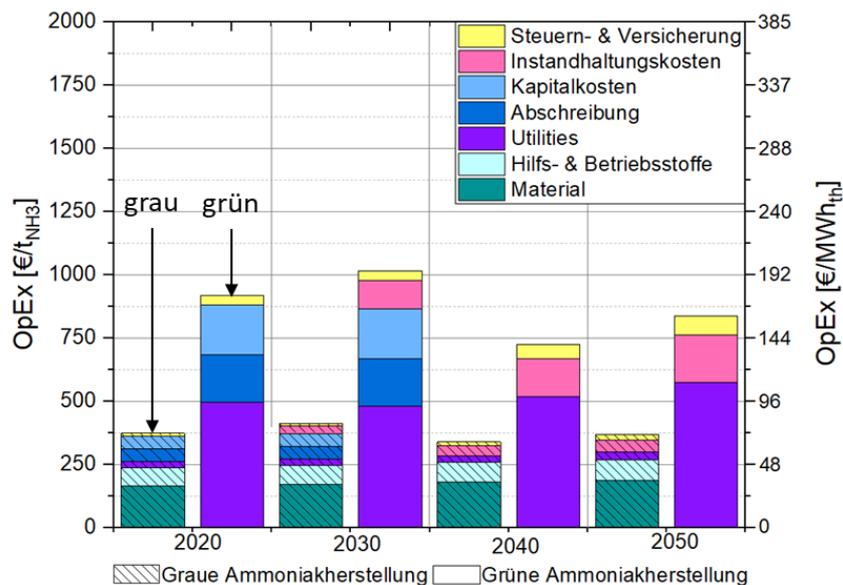


Abbildung 32: Berechneter OpEx der grauen und grünen Ammoniakproduktion in Norwegen von 2020 bis 2050

Im Vergleich zu den anderen betrachteten Ländern ist die Produktion des grauen Ammoniaks in Norwegen deutlich teurer und die grüne Ammoniakproduktion ist im Vergleich zu China erheblich günstiger.

Wie zuvor bereits festgestellt, werden nur vergleichsweise geringe Mengen an Wasser als Material zur grünen Ammoniakproduktion benötigt und im Gegensatz dazu steigen die Materialkosten der grauen Ammoniakproduktion erheblich an. Dies ist auf die in Zukunft prognostizierten höheren Erdgaspreise zurückzuführen. Folglich belaufen sich die Materialkosten der grauen Ammoniakproduktion in Norwegen derzeit auf 163 €/t_{NH₃} in 2020 und auf 185 €/t_{NH₃} in 2050.

Als Hilfsstoffe bei der grauen Ammoniakproduktion wird die Wärmebereitstellung durch die Verbrennung von Erdgas berücksichtigt und andere Hilfsstoffe wurden in die Kalkulation nicht einbezogen. Die Kosten dabei belaufen sich auf 71 €/t_{NH₃} im Jahr 2020 und 81 €/t_{NH₃} im Jahr 2050.

Die Kosten für Utilities betragen bei der grünen Ammoniakproduktion 495 €/t_{NH₃} in 2020 und 573 €/t_{NH₃} in 2050, wobei die prognostizierten Strompreise in Norwegen in den Jahren 2020 bis 2050 um 6,75 €/MWh steigen werden. Da der Strombedarf bei der grauen Ammoniaksynthese deutlich geringer ist, werden hierfür nur 26 €/t_{NH₃} in 2020 und 30 €/t_{NH₃} in 2050 benötigt.

Im Jahr 2003 haben das Europäische Parlament und der Europäische Rat eine Richtlinie zur Einrichtung eines Systems für den Handel mit Treibhausgasemissionszertifikaten formuliert, das Anreize für die Verringerung von Emissionen in der Industrie, einschließlich CO₂, schaffen soll [66]. Obwohl Norwegen kein EU-Mitglied ist, ist das Land durch das Abkommen über den Europäischen Wirtschaftsraum (EWR) und die Europäische Wirtschaftsgemeinschaft (EWG) eng mit der EU verbunden. Über das EWR-Abkommen gelten die einschlägigen EU-Umwelt- und Klimagesetze in Norwegen. Da Norwegen seit 2008 auch am EU-Emissionshandelssystem (EU ETS) teilnimmt, müssen auch die Preise für CO₂-Emissionen berücksichtigt werden.

Die CO₂-Emissionen der grauen Ammoniaksynthese können je nach Alter der Anlage variieren. Hier wurde eine CO₂-Emission von 2,1 t_{CO₂}/t_{NH₃} für eine BAT-Anlage verwendet [1]. Die grüne Ammoniaksynthese hat eine CO₂-Emission von 0,171 t_{CO₂}/t_{NH₃}, die auf den Transport der Gase innerhalb der Produktionsanlage zurückzuführen ist [55].

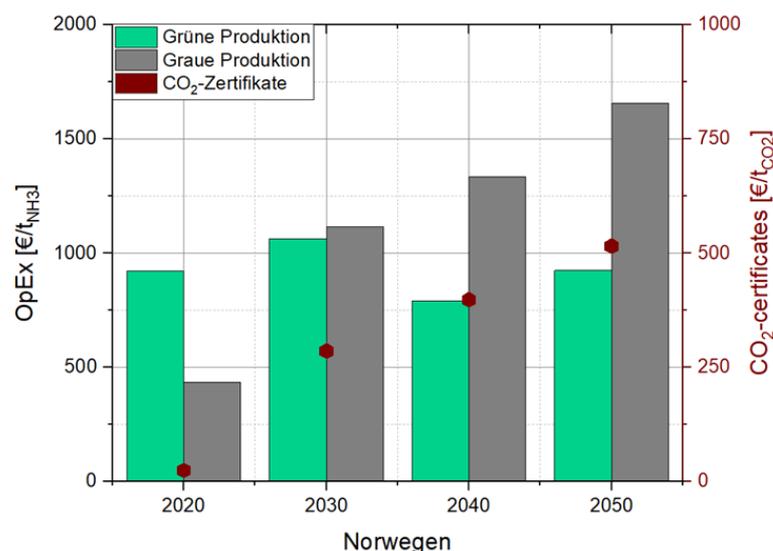


Abbildung 33: OpEx in € pro produzierter Tonne Ammoniak mit CO₂-Zertifikat-Preisen in Norwegen

Die Bepreisung der CO₂-Zertifikate belaufen sich im Jahr 2020 auf 25 €/t_{CO₂} und werden bis 2050 auf 515 €/t_{CO₂} geschätzt (Abbildung 33). Da die graue Ammoniakproduktion ca. 2,5 t_{CO₂}/t_{NH₃} imitiert, steigen die Kosten für die graue Ammoniakproduktion von 434,4 €/t_{NH₃} in 2020 auf 1.655,4 €/t_{NH₃} in 2050 an.

Hingegen werden bei der grünen Ammoniakproduktion lediglich $0,171 \text{ t}_{\text{CO}_2}/\text{t}_{\text{NH}_3}$ ausgestoßen, weshalb die CO_2 -Zertifikatspreise hier nur einen marginalen Einfluss auf die Betriebskosten der grünen Ammoniaksynthese haben. Demnach ist ab dem Jahr 2029 die Produktion von grünem Ammoniak wirtschaftlicher als die graue Ammoniakproduktion, wenn CO_2 -Kosten eingepreist werden.

Vergleich der Ammoniakproduktion aus verschiedenen Ländern

Zur Vergleichbarkeit der Betriebskosten in den betrachteten Ländern sind in **Abbildung 34** die berechneten OpEx der grauen und grünen Ammoniakproduktion dargestellt.

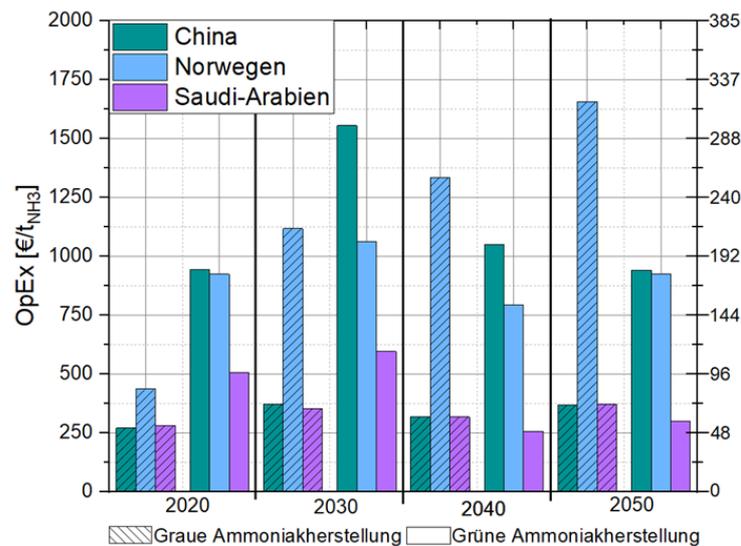


Abbildung 34: OpEx-Gesamtvergleich für die grüne und graue NH_3 -Produktion in den Ländern Saudi-Arabien, China und Norwegen

Die graue Ammoniakproduktion ist in Norwegen am kostenintensivsten, während in Saudi-Arabien und China ähnliche Betriebskosten anfallen. Dieser Unterschied nimmt über die Jahre hinweg zu, bedingt durch die steigenden CO_2 -Preise in der EU. Zusammenfassend zeigt sich, dass die Produktion von grauem Ammoniak in China unter ökonomischen Gesichtspunkten am wirtschaftlichsten ist. Dies könnte sich ändern, falls eine Bepreisung von CO_2 -Zertifikaten auch in den anderen Ländern eingeführt wird.

Im Fall der grünen Ammoniakproduktion ist China mit einem OpEx von $1.553 \text{ €/t}_{\text{NH}_3}$ im Jahr 2030 am teuersten und behält diese Position in den folgenden Jahren bei. Im Kontrast dazu erweist sich Saudi-Arabien aufgrund seiner niedrigeren Stromkosten als das ökonomischste Land für die grüne Ammoniakproduktion im betrachteten Zeitraum. Jedoch zeigt sich, dass ein rentabler Umstieg von der grauen zur grünen Ammoniakproduktion in Saudi-Arabien erst ab dem Jahr 2040 erfolgt, bedingt durch die geringen Stromkosten sowie die entfallenden Aufwendungen für Kapital und Abschreibungen.

Die Ergebnisse zeigen, dass die grüne Ammoniakproduktion in Norwegen besonders aufgrund der signifikant steigenden Erdgaspreise und der Einführung von CO_2 -Zertifikaten wirtschaftlich attraktiv ist. Bereits ab 2029 erweist sich die grüne Ammoniakherstellung als ökonomisch vorteilhafter im Vergleich zur grauen Ammoniakproduktion. Es sei angemerkt, dass die Kosten der grünen Ammoniakproduktion grundsätzlich in Saudi-Arabien günstiger sind; jedoch besteht die Möglichkeit einer Kostenveränderung durch die Einführung von CO_2 -Zertifikaten.

Aufgrund der früheren Rentabilität in Norwegen im Vergleich zu Saudi-Arabien wird die weitere Analyse anhand des Landes Norwegen durchgeführt.

Kostenanalyse der gesamten Prozesskette

In diesem Abschnitt wird auf die einzelnen Schritte in der Prozesskette eingegangen.

Transport

Nach Goetheer [67] ist der Seetransport von Ammoniak über 300 km wirtschaftlicher als der Transport per Pipeline. Daher wird der Transport von Ammoniak per Schiff betrachtet. Der Transport von flüssigem Ammoniak aus den Ländern Saudi-Arabien, China und Norwegen nach Deutschland erfolgt mithilfe spezieller Schiffe, die für den sicheren und effizienten Transport dieses Stoffes ausgestattet sind. Die Kosten für den Transport variieren in Abhängigkeit von der Entfernung und setzen sich aus verschiedenen Komponenten, wie z. B. Frachtpreis, Ein- und Ausfahrtsgebühr sowie Hafengebühren zusammen. Da eine genaue Kostenprognose des Handelsverkehrs über den Seeweg äußerst komplex ist und sich volatil gestaltet, werden diese Kosten in der weiteren Wirtschaftlichkeitsbetrachtung über die Jahre als konstant angesetzt. Derzeit wird an der Entwicklung von Schiffsantrieben mit Ammoniak als Treibstoff geforscht, was das Potenzial in sich birgt, die Kosten für den Transport von Ammoniak zu reduzieren. Der Grund hierfür liegt darin, dass der transportierte Rohstoff gleichzeitig als Treibstoff für den Schiffsantrieb genutzt werden kann.

Speicherung

Bei der Ammoniaklagerung werden Bau- und Betriebskosten für Ammoniaklager in die Kostenberechnung einbezogen, die besondere Infrastrukturen und Sicherheitsvorkehrungen erfordern. Es werden Wartungskosten der Lager sowie Kosten für den Energieverlust von 2 % innerhalb der Lagereinrichtungen berechnet.

Kesselfeuerung

Bei der Kesselbefuerung wird ein hoher Anteil der Energie für ein Gebläse zur Zufuhr der Verbrennungsluft und ein weiteres zur Abführung der Abgase aus dem Kessel verwendet. Eine Speisewasserpumpe zirkuliert eine Wassermenge von 113 t/h, die dann für den Kessel verwendet wird. Die Kosten für Ammoniak als Brennstoff sind nicht in den Materialkosten enthalten.

Abgasreinigung der Kesselfeuerung

Auf Grundlage der experimentellen Untersuchungen (**Kapitel 4**) wurde eine Abgaskonzentration von 2.920 mg/kWh bei einer oszillierenden Verbrennung bei 2 Hz ermittelt. Diese Abgaskonzentration wird für die Nutzung von Ammoniak in einer Kesselfeuerungsanlage bilanziert. Dabei wird eine Reingaskonzentration unter 100 mg/m^3 in trockenem Abgas bei 3 Vol.-% O_2 (99,73 mg/kWh) für eine Kesselfeuerungsanlage gesetzlich vorgegeben [68]. Durch diese hohen Abgaskonzentrationen wurde sich für ein kombiniertes Abgasreinigungsverfahren von SNCR und SCR entschieden. Hierbei wurde eine Gesamtkostenschätzung von ca. 3,5 Mio. € aufgestellt, wobei ebenfalls verschiedenste Anlagenperipherien wie die Ammoniaklagerung, Dosierung und Steuerung nicht berücksichtigt wurden.

Glaswanne

In einem weiteren Expertengespräch [69] wurden Investitionskosten von 90 Mio.€ diskutiert. Diese Kosten umfassen eine Kaltreparatur der Anlage sowie die Anpassung der Infrastruktur und Brenner. Die größten Kostenträger sind die Instandhaltungskosten, sowie Abschreibung und Kapitalkosten. Die Kosten für

Ammoniak als Brennstoff sind nicht in den Materialkosten enthalten. Ebenfalls nicht enthalten sind Rohstoffe zur Erzeugung des Glases wie beispielsweise Quarzsand, Kalk, Soda.

Abgasreinigung Glaswanne

Im Rahmen der Abgasreinigung im Glasverarbeitungsprozess wurden experimentelle Daten herangezogen, wobei die Abgaskonzentration der Stickoxide bei einer vollständigen Ammoniakverbrennung von ungefähr 14.000 mg/kWh ermittelt wurden (**Kapitel 4.6.1, Abbildung 27**). Im Kontext oszillierender Ammoniakverbrennung wurden keine reduzierten Stickoxidkonzentrationen berücksichtigt, da gegenwärtig Unklarheit darüber besteht, ob dieses Verfahrensprinzip innerhalb einer Glaswanne möglich ist. Die Zielsetzung bezüglich der Abgasreduktion erstreckt sich auf eine Reingaskonzentration von Stickoxiden (NO_x) von 500 mg/m³ in trockenem Abgas bei 3 Vol.-% O₂-Gehalt (498,6 mg/kWh). Bei diesem Abgasreinigungsverfahren wird ein kombiniertes Abgasreinigungsverfahren von SNCR und SCR herangezogen, aufgrund der hohen Abgaskonzentrationen. Hierbei wird erneut eine Kostenschätzung von ca. 3,5 Mio. € aufgestellt, wobei ebenfalls verschiedenste Anlagenperipherien wie die Ammoniaklagerung, Dosierung und Steuerung nicht berücksichtigt wurden.

Gesamte Prozesskette

Die ermittelten CapEx sowie OpEx für die zu betrachtenden Prozessschritte sind in **Tabelle 13** aufgeführt. Für eine genaue Betrachtung der errechneten Kosten sind diese im Anhang gezeigt. Zum Jahre 2040 nehmen die Betriebskosten aufgrund des Kostenausfalls für die Abschreibungen und Kapitalkosten ab.

Tabelle 13: Capex und Opex der Prozesskettenschritte

	Capex in Mio.€	OpEx in €/t _{NH3}				Standort
		2020	2030	2040	2050	
Transport NOR	-	2,6	2,6	2,6	2,6	Norwegen -> Deutschland
Transport SA	-	11,1	11,1	11,1	11,1	Saudi-Arabien -> Deutschland
Transport CH	-	24,4	24,4	24,4	24,4	China -> Deutschland
Speicherung	16,4	16,6	23	13,3	14,6	Deutschland
Kesselfeuerung	30	26,5	35,6	18,2	20,8	Deutschland
Abgasreinigung Kesselfeuerung	3,5	9,5	10,4	8,5	9,1	Deutschland
Glasprozess	90	110,9	140,8	54,9	69,6	Deutschland
Abgasreinigung Glasprozess	3,5	33,4	35,5	33,1	34,7	Deutschland

Die aggregierten Gesamtkosten sowohl der grünen als auch der grauen Ammoniakproduktion am Standort Norwegens, einschließlich der anschließenden Prozesskette zur Nutzung von Ammoniak als kohlenstofffreier Brennstoff, ist in der **Abbildung 35** dargestellt. Es stellt sich heraus, dass in beiden Herstellungsrouten die Ammoniaksynthese den Hauptteil der Kosten verursacht, während die Kesselfeuerung, die Glaswanne die Speicherung, der Transport und die Abgasreinigung einen geringen Einfluss ausüben.

Bei der grünen Ammoniakprozesskette im Falle der Kesselfeuerung werden bis zu 93 % der Gesamtkosten von der Ammoniaksynthese hervorgerufen, im Gegensatz dazu beträgt der entsprechende Anteil bei der grauen Ammoniaksynthese um die 89 % der Gesamtkosten.

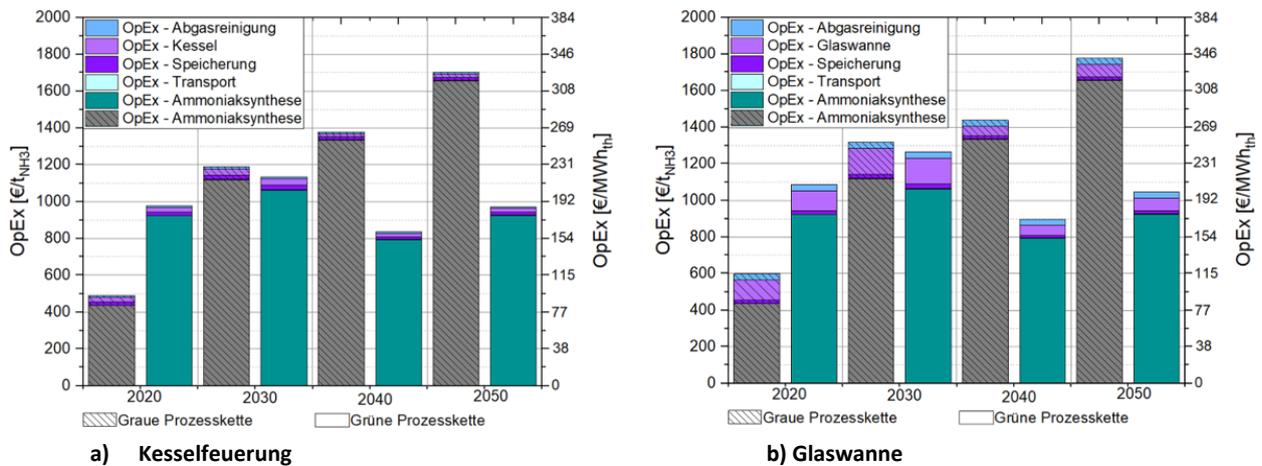


Abbildung 35: Berechnete OpEx der Prozessketten zur Herstellung von grauem und grünem Ammoniak inklusive Weiterverwendung von 2020 bis 2050. (Links: Kesselfeuerung; Rechts: Glaswanne)

Sensitivitätsanalyse

Die Sensitivitätsanalyse der Betriebskosten der grauen Ammoniakproduktion zeigt, dass die Gesamtkosten im Jahr 2020 etwas höher sind als in der Wirtschaftlichkeitsanalyse berechnet (**Abbildung 36**). Es werden Kosten zwischen 350 €/t_{NH3} und 600 €/t_{NH3} berechnet, wobei der Wert aus der Wirtschaftlichkeitsberechnung mit 434 €/t_{NH3} im unteren Berechnungsquantil liegt.

Die Kostenschätzung für das Jahr 2030 schwankt zwischen 500 €/t_{NH3} und 2.150 €/t_{NH3}, wobei der aus der Wirtschaftlichkeitsberechnung ermittelte Wert von 1.115 €/t_{NH3} mit einer hohen Eintrittswahrscheinlichkeit auftritt. Ein ähnliches Ergebnis zeigt sich für das Jahr 2040. Hier sind Betriebskosten von bis zu 2.750 €/t_{NH3} möglich, wobei der berechnete Wert von 1.334,3 €/t_{NH3} eine hohe Eintrittswahrscheinlichkeit aufweist.

Für das Jahr 2050 wird von der Software "Palisade @Risk" des Unternehmens Palisade Corporation eine Variation der Kosten zwischen 550 €/t_{NH3} und 3.900 €/t_{NH3} ermittelt und der berechnete Wert von 1.655 €/t_{NH3} zeigt sich hier im mittleren Bereich der Eintrittswahrscheinlichkeit.

Für die Gesamtkosten der grünen Ammoniakproduktion in den Jahren 2020 und 2050 zeigt sich, dass diese wahrscheinlich niedriger sind als in der ökonomischen Analyse berechnet, vor allem aufgrund der ausgewiesenen Preisspannen, insbesondere im Versorgungssektor. Hier werden Kosten zwischen 750 €/t_{NH3} bis 1.100 €/t_{NH3} für 2020 und 550 €/t_{NH3} bis 1.150 €/t_{NH3} für 2050 berechnet, wobei der Wert aus der Wirtschaftlichkeitsberechnung 902 €/t_{NH3} für 2020 und 924 €/t_{NH3} für 2050 beträgt. Für 2030 und 2040 liegen die aus der Wirtschaftlichkeitsberechnung ermittelten OpEx mit 1.062 €/t_{NH3} im Jahr 2030 und 792 €/t_{NH3} für 2040 nahe an den mit der höchsten Eintrittswahrscheinlichkeit ermittelten OpEx (**Abbildung 37**).

Die in der ökonomischen Analyse getroffenen Annahmen und ermittelten Ergebnisse wurden also durch die Sensitivitätsanalyse bestätigt, so dass von verlässlichen Ergebnissen ausgegangen werden kann.

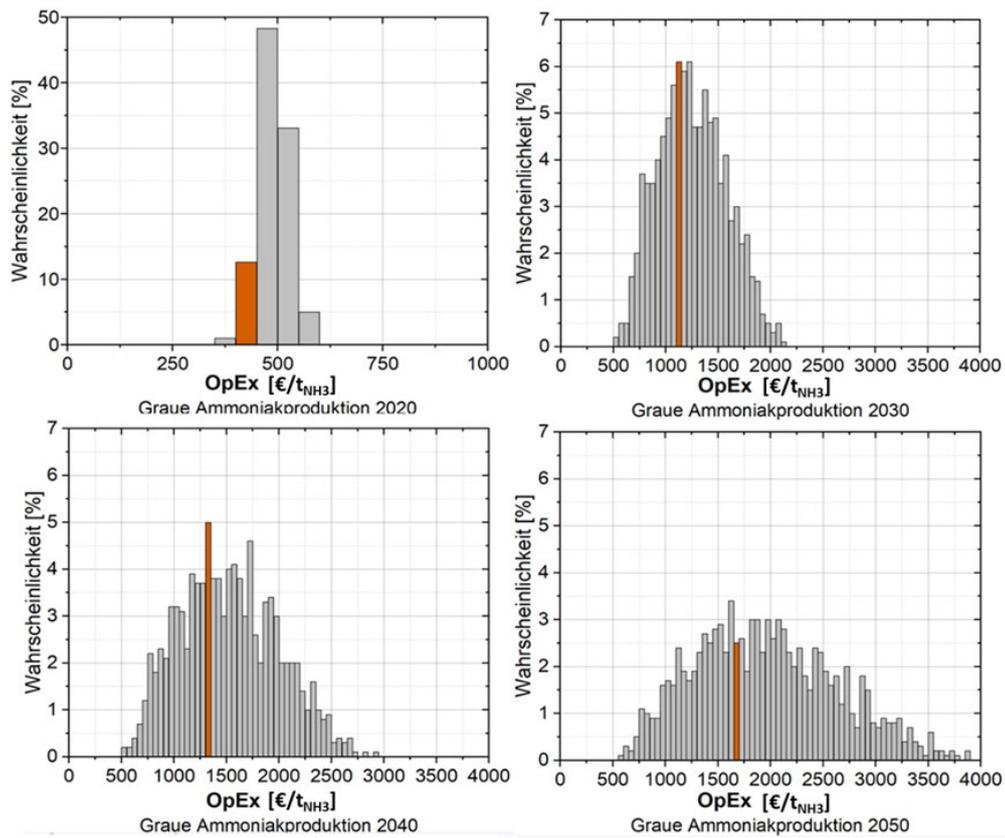


Abbildung 36: Sensitivitätsanalyse der Gesamtbetriebskosten der grauen Ammoniakproduktion (die roten Balken stellen den berechneten Wert aus der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung dar).

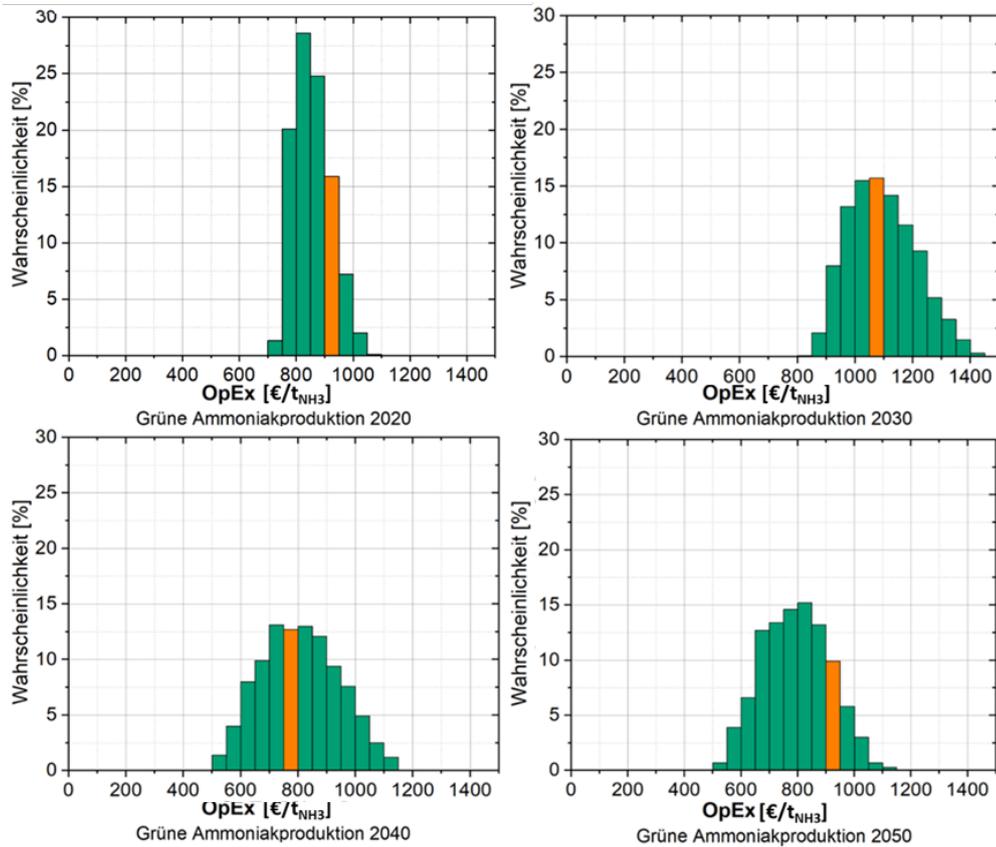


Abbildung 37: Sensitivitätsanalyse der Gesamtbetriebskosten der grünen Ammoniakproduktion (die orangenen Balken stellen den berechneten Wert aus der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung dar)

Vergleich der Nutzung von Erdgas und Ammoniak in einer Kesselfeuerungsanlage

Im Folgenden wird die Wirtschaftlichkeit der Verbrennung von Ammoniak in einer Kesselfeuerung zur Wärmebereitstellung verglichen mit der Verbrennung von Erdgas als konventioneller Brennstoff. Der Untersuchung inhärent waren die Ammoniakherstellung, der Transport und die Speicherung sowie die Verwendung von Ammoniak zur Wärmebereitstellung, begleitet von einer Abgasreinigung zur Minderung der Stickoxidkonzentrationen. In dieser Betrachtung werden die Kosten der grünen Ammoniaksynthese in Norwegen herangezogen. Bei der Erdgasverbrennung wurden die Prozesskettenschritte Transport, Lagerung und Abgasreinigung nicht in die Analyse einbezogen. Die genaue Kostenzusammensetzung bei der Nutzung von Erdgas in einer Kesselfeuerungsanlage sind im Anhang aufgeführt.

Abbildung 38 zeigt einen direkten Kostenvergleich zwischen der Verbrennung von grünem Ammoniak und Erdgas. Unter Berücksichtigung der prognostizierten CO₂-Kosten und Erdgaspreise ist die Verbrennung von Erdgas von 2020 bis 2050 wirtschaftlicher als die Verbrennung von Ammoniak. Aufgrund der steigenden CO₂-Preise und der steigenden Kosten für die Erdgasbeschaffung steigen die Kosten für die Erdgasverbrennung im Betrachtungszeitraum jedoch um den Faktor 3 ½. Im Ergebnis überwiegen nach 2050 die Kosten der Erdgasverbrennung gegenüber der Ammoniakverbrennung, so dass die Ammoniakverbrennung im Vergleich zur Erdgasverbrennung bis zur Mitte des Jahrhunderts rentabel werden könnte.

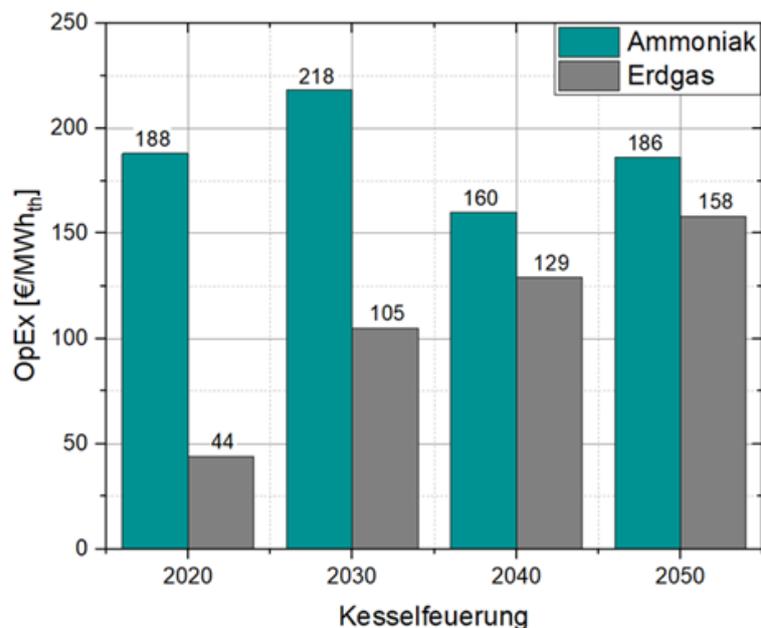


Abbildung 38: Betriebskosten der Kesselfeuerung bei der Verbrennung von grünem Ammoniak und Erdgas.

Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass die bei der Verbrennung von Erdgas entstehenden CO₂-Emissionen durch Kohlenstoffabscheidung und -speicherung (Carbon Capture and Storage, CCS) oder Kohlenstoffabscheidung und -nutzung (Carbon Capture and Utilisation, CCU) aus dem Rauchgas entfernt werden können, was in diesem Bericht nicht weiter erörtert wird.

5 Lösungsstrategien

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Verbrennung von Ammoniak als kohlenstofffreier Brennstoff zur Wärmebereitstellung untersucht, wobei experimentelle Untersuchungen am GWI in Essen stattfanden. Dabei wurden Verbrennungsversuche mit Ammoniak als Brennstoff sowie den Begleitstoffen Erdgas und Wasserstoff in zwei verschiedenen Brennersystemen mit unterschiedlichen Brennkammern durchgeführt. Im Rahmen einer umfassenden Bilanzierung der Prozesskette zur grauen und grünen Herstellung von Ammoniak sowie einer anschließenden Kesselfeuerung mit Abgasreinigung wurden Massen- und Energiebilanzen für alle Schritte der Prozesskette aufgestellt, die als Grundlage für eine umfassende Wirtschaftlichkeitsbetrachtung der verschiedenen Prozessrouten diente.

In der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung wurden Saudi-Arabien, China und Norwegen als Standorte für die Ammoniaksynthese mit anschließendem Transport und Speicherung sowie Brenngasnutzung in einer Kesselfeuerung und in einem Glasprozess inklusive Abgasreinigung in Deutschland betrachtet. In Norwegen gewinnt die grüne Ammoniaksynthese durch die Einführung von CO₂-Bepreisung an Attraktivität, da sie durch innovative Technologien geringere CO₂-Emissionen aufweist. Die herausragende Bedeutung der Ammoniaksynthese als Hauptkostenfaktor in der Prozesskette motivierte zur Durchführung einer Sensitivitätsanalyse der Ammoniakproduktion. Dabei wurde deutlich, dass die Kostenempfindlichkeit gegenüber Erdgas- und Strompreisprognosen sowie dem Energiebedarf der Industrieanlagen im Zeitraum von 2020 bis 2050 signifikant variiert. Diese Analysen spiegeln eine Bandbreite möglicher Szenarien der betriebswirtschaftlichen Vorteile nachhaltiger Energieträger auf. Die erstellte Analyse bestätigt in den einzelnen Bilanzierungen der Betriebskosten die wirtschaftliche Vorteile bei der Verbrennung von Ammoniak.

Ein Vergleich der Nutzung von Ammoniak und Erdgas als Brennstoffe in einer Kesselfeuerungsanlage wurde gezogen. In der dabei erstellten Bilanzierung und Wirtschaftlichkeitsbetrachtung konnte aufgezeigt werden, dass bei der Verbrennung von Erdgas hohe CO₂-Emissionen freigesetzt werden. Die Besteuerung dieser Abgase erfolgt derzeit über CO₂-Zertifikate, deren Kosten in den kommenden Jahren ansteigend prognostiziert werden. Wirtschaftskonservativer Berechnungsannahmen zufolge rechnet sich dabei der Umstieg auf Ammoniak als Brennstoff bereits bis Ende der 2050er Jahre.

Die durchgeführten Untersuchungen vermitteln die Zukunftsfähigkeit von Ammoniak als kohlenstofffreier Brennstoff, sowohl in ökonomischer als auch ökologischer Hinsicht. Es stellt eine effiziente und umweltfreundliche Energiequelle dar, die einen maßgeblichen Beitrag zur nachhaltigen Energieversorgung in der Zukunft leisten kann.

6 Ausblick

Die aktuellen politischen Entwicklungen, im Zusammenhang mit der Festlegung von Schadstoffgrenzwerten und der Erreichung ambitionierter Klimaschutzziele im Kontext der Dekarbonisierung zwingt Anlagenbauer und Betreiber von Kessel- und Thermoprozessanlagen gleichermaßen dazu, die CO₂-Emissionen von industriellen Feuerungsanlagen zu verringern. Durch die Analyse der Verbrennung NH₃ und NH₃-Brenngasgemischen im Hinblick auf die auftretenden Stickoxidemissionen und deren Minimierung können nun Fragen der Branchenvertreter beantwortet werden.

Die vorgestellten Ergebnisse der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung zeigen, dass die grüne Ammoniakproduktion in Norwegen, insbesondere aufgrund der steigenden Erdgaspreise und der Einführung von CO₂-Zertifikaten, wirtschaftlich attraktiv ist. Bereits ab dem Jahre 2029 könnte sich die grüne Ammoniakherstellung als ökonomisch vorteilhafter im Vergleich zur grauen Ammoniakproduktion erweisen. Es sei angemerkt, dass die Kosten der grünen Ammoniakproduktion grundsätzlich in Saudi-Arabien günstiger sind; jedoch besteht hier die Möglichkeit einer Kostenveränderung durch die Einführung von CO₂-Zertifikaten. Die Gesamtkosten beider Herstellungswege, einschließlich der nachfolgenden Prozesskette zur Nutzung von Ammoniak als kohlenstofffreiem Brennstoff, verdeutlichen, dass die Ammoniaksynthese den Hauptteil der Kosten verursacht, während die Nutzung in einer Kesselfeuerung oder Glaswanne, die Speicherung, der Transport und die Abgasreinigung einen geringen Einfluss ausüben. Die Sensitivitätsanalysen der Betriebskosten bestätigen die in der ökonomischen Analyse getroffenen Annahmen und ermittelten Ergebnisse, wodurch von verlässlichen Resultaten ausgegangen werden kann. Ein direkter Kostenvergleich zwischen der Verbrennung von grünem Ammoniak und Erdgas zeigt, dass die Erdgasverbrennung von 2020 bis 2050 zunächst wirtschaftlicher ist. Jedoch steigen die Kosten für die Erdgasverbrennung im Betrachtungszeitraum aufgrund der prognostizierten CO₂-Preise und der steigenden Kosten für die Erdgasbeschaffung, sodass nach 2050 die Ammoniakverbrennung gegenüber der Erdgasverbrennung rentabler werden könnte. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass bei der Verbrennung von Erdgas entstehende CO₂-Emissionen durch Kohlenstoffabscheidung und -speicherung (CCS) oder Kohlenstoffabscheidung und -nutzung (CCU) aus dem Rauchgas entfernt werden können, was in diesem Bericht nicht weiter erörtert wurde.

Durch die Darstellung der Forschungsergebnisse ergibt sich konkret für klein- und mittelständische Unternehmen folgender Nutzen:

- Die Besonderheiten der Ammoniakverbrennung und die Voraussetzungen für einen stabilen Betrieb werden aufgezeigt. Mögliche Auswirkungen auf verschiedene industrielle Feuerungsprozesse sind den Betreibern und Herstellern damit bekannt.
- Brennerhersteller und Anlagenbauer erhalten wichtige Informationen bezüglich der Herausforderungen zur Stabilisierung von Ammoniakflammen. Die Notwendigkeit einer starken Verdrallung und die Vorteile hoher Prozess- und Verbrennungslufttemperaturen können bereits bei der Entwicklung berücksichtigt werden.
- Durch die Untersuchung der oszillierenden Betriebsweise und den grundsätzlichen Nachweis der Wirksamkeit zur NO_x-Reduktion bei Ammoniakfeuerungen ergeben sich Ansätze für die Umsetzung schadstoffarmer Industrieprozesse.
- Die potenzielle Einsparung von Kosten für Unternehmen durch die Implementierung effizienter Verbrennungstechnologien für Ammoniakfeuerungen. Eine Reduzierung der CO₂-Emissionen und anderer Schadstoffe kann nicht nur dazu beitragen, die Umwelt zu schützen und regulatorische Anforderungen zu erfüllen, sondern auch zu erheblichen Einsparungen bei den Betriebskosten

führen. Durch die Optimierung von Verbrennungsprozessen mittels der Oszillation können Unternehmen ihren Energieverbrauch senken und gleichzeitig ihre Wettbewerbsfähigkeit steigern.

- Des Weiteren können Unternehmen, die sich frühzeitig mit den Herausforderungen und Chancen der Ammoniakverbrennung auseinandersetzen, einen Wettbewerbsvorteil erlangen. Sie positionieren sich als Vorreiter in Bezug auf Nachhaltigkeit und Umweltschutz, was nicht nur ihr Image stärken, sondern auch neue Geschäftsmöglichkeiten eröffnen kann. Dies könnten beispielsweise die Entwicklung und Vermarktung umweltfreundlicher Produkte oder Dienstleistungen umfassen, die auf die Bedürfnisse von Kunden ausgerichtet sind, die einen starken Fokus auf Nachhaltigkeit legen.
- Darüber hinaus könnten Unternehmen, die erfolgreich innovative Lösungen zur Reduzierung von Stickoxidemissionen aus Ammoniakfeuerungen entwickeln, von staatlichen Förderprogrammen und Anreizen profitieren. Diese könnten in Form von finanziellen Unterstützungen, Steuererleichterungen oder anderen Vergünstigungen angeboten werden, um Investitionen in umweltfreundliche Technologien zu fördern und die Dekarbonisierung industrieller Prozesse voranzutreiben.

Die genannten Aussagen zur künftigen industriellen Umsetzung der Forschungsergebnisse dienen vor allem KMU, die sich keine eigenen Forschungsabteilungen leisten können, aber auf diesem Wege von den Ergebnissen des durchgeführten Projektes profitieren und somit ihre Standortsicherheit und Zukunftsfähigkeit gewährleisten können.

7 Handlungsempfehlungen

Das Aufstellen eines Maßnahmenkatalogs und die Erarbeitung von Handlungsempfehlungen ist nicht ohne weiteres pauschal möglich, da bei der Nutzung von Ammoniak als Brennstoff eine Vielzahl verschiedener Einflussfaktoren zu berücksichtigen ist. Nachfolgend sind die wichtigsten Erkenntnisse der durchgeführten theoretischen und experimentellen Untersuchungen mit Relevanz für den einschlägigen Adressatenkreis zusammengefasst.

- Die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung der Ammoniakherzeugung und -nutzung ist ein entscheidender Faktor bei der Integration von Ammoniak als Brennstoff in industrielle Prozesse. Die Kosten für die Herstellung von Ammoniak können je nach eingesetzter Technologie und den lokalen Marktbedingungen variieren.
- Bei der Bewertung der Wirtschaftlichkeit sollten auch die langfristigen Trends auf dem Energiemarkt und die erwartete Entwicklung der Preise für fossile Brennstoffe berücksichtigt werden. Steigende Preise für CO₂-Emissionszertifikate oder eine verstärkte Besteuerung von fossilen Brennstoffen könnten Ammoniak als kohlenstoffarmen Brennstoff attraktiver machen und die Rentabilität von Investitionen in Ammoniakfeuerungsanlagen verbessern.
- Zusätzlich zur reinen Betrachtung der Produktionskosten und Infrastrukturinvestitionen ist es wichtig, die potenziellen finanziellen Vorteile einer Dekarbonisierung der Produktionsprozesse zu berücksichtigen. Dazu gehören Einsparungen durch die Vermeidung von CO₂-Emissionsabgaben oder die Möglichkeit, von staatlichen Förderprogrammen für nachhaltige Technologien zu profitieren.
- Die Verwendung von NH₃ als Brenngas in einem industriellen Kontext ist grundsätzlich möglich, stellt aber nicht unerhebliche Anforderungen an die Anlagentechnik. Vor allem die gegenüber anderen Brenngasen geringere Reaktionsgeschwindigkeit und der geringe Heizwert von Ammoniak stellen eine Herausforderung dar. Es ist davon auszugehen, dass Feuerungsanlagen für Erdgas nicht ohne Weiteres mit Ammoniak betrieben werden können. Die Verwendung von Gasgemischen aus NH₃ und weiteren Gasen wie Erdgas oder Wasserstoff könnte übergangsweise eine Lösung darstellen, wobei im Falle einer H₂-Zumischung sogar eine vollständige CO₂-Freiheit erzielbar ist.
- Im Verlauf der experimentellen Untersuchungen haben sich verschiedene Faktoren herausgestellt, die eine Stabilisierung von NH₃-Brennerflammen begünstigen. Eine hohe Prozesstemperatur, idealerweise > 800 °C ist in der Lage, die geringe Reaktionsgeschwindigkeit von NH₃ zumindest teilweise zu kompensieren. Ebenfalls vorteilhaft ist eine erhöhte Verbrennungslufttemperatur, wobei hier ab ca. 200 °C deutliche Effekte bemerkbar sind. Brennerseitig scheint das Vorsehen einer starken Verdrallung der reagierenden Strömung eine Stabilisierung zu begünstigen. Darüber hinaus wirken sich heiße strömungsführende Bauteile, wie Flammrohre oder Brennermuffeln, hier positiv aus.
- Bei der Feuerung von NH₃ ist insbesondere bei Zumischung von Erdgas oder Wasserstoff mit dem Auftreten höherer Stickoxidemissionen zu rechnen. Die die Flammenstabilisierung begünstigenden Maßnahmen, führen gegenüber Prozessen mit geringerer Temperatur zumindest teilweise ebenfalls zu einer Anhebung der NO_x-Konzentrationen des Abgases. Durch die Wahl eines passenden Verbrennungsluftverhältnisses kann dieser Effekt vereinzelt begrenzt werden.

- Die oszillierende Betriebsweise wirkt sich prinzipiell mindernd auf die Stickoxidemissionen aus. Hierbei kommt es jedoch auf die zugrunde liegenden Oszillationsparameter an. Vor allem die Oszillationsfrequenz hat einen entscheidenden Einfluss auf den Wirkeffekt. Zu beachten ist hierbei auch, dass es neben der Reduktion von NO_x gleichzeitig zu einer Erhöhung des Ammoniakschlupfs kommen kann. Bei der Parameterauswahl sollte daher stets auf eine Ausgewogenheit beider Schadstoffe abgezielt werden. Für die technische Umsetzung sind geeignete Ventile und dazugehörige Steuerungen erforderlich, deren Verfügbarkeit speziell für Anlagen mit größeren Leistungen nicht immer gegeben ist. Außerdem ist die oszillierende Verbrennung nicht mit allen Brennern und Prozessen umsetzbar.
- Die Entwicklung und Implementierung von NH_3 -Brennersystemen und -technologien kann zu einem neuen Marktsegment für Anlagenbauunternehmen und Brennerhersteller führen, das potenziell hohe Wachstumschancen bietet.
- Die Nutzung von NH_3 als Brenngas kann die Abhängigkeit von fossilen Brennstoffen verringern und die Energiesicherheit erhöhen, da Ammoniak aus erneuerbaren Energiequellen hergestellt werden kann.
- Eine breitere Akzeptanz und Implementierung von NH_3 -Brenngasen in verschiedenen industriellen Anwendungen könnte dazu beitragen, die langfristigen Klimaziele zu erreichen und den Übergang zu einer kohlenstoffarmen Wirtschaft zu beschleunigen.

Im Lichte der Dekarbonisierungsbestrebungen für den industriellen Sektor wird Ammoniak in Zukunft möglicherweise eine größere Rolle spielen. Mit Hilfe der Ergebnisse dieser Arbeit konnten Ansätze zur Integration von NH_3 als Brenngas in industriellen Prozessen entwickelt und getestet werden, die einen wichtigen Beitrag zur Realisierung dieser Vision leisten könnten. Diese Forschungsarbeiten bieten somit einen wertvollen Beitrag zur Entwicklung nachhaltiger und kohlenstoffarmer Technologien für die Industrie. In Anbetracht der steigenden Nachfrage nach umweltfreundlichen Brennstoffen und der Notwendigkeit, die Emissionen von Treibhausgasen zu reduzieren, gewinnt die oszillierende Verbrennung als eine potenzielle Technologie zur Emissionsminderung zunehmend an Bedeutung. Die Forschungsergebnisse legen nahe, dass die oszillierende Verbrennung eine vielversprechende Möglichkeit bietet, Stickoxidemissionen zu reduzieren, insbesondere bei der Verbrennung von NH_3 . Durch eine gezielte Optimierung der Oszillationsparameter könnten gleichzeitig auch andere Schadstoffemissionen minimiert werden. Dies verdeutlicht das Potenzial dieser Technologie, umweltfreundliche Verbrennungsprozesse in der Industrie zu ermöglichen und die Dekarbonisierung voranzutreiben.

8 Projektplan

Der Zeitplan für das Projekt „Stickoxidminderung bei der oszillierenden Verbrennung von Ammoniak als kohlenstofffreiem Energieträger“ (siehe **Abbildung 39**) sah eine Projektlaufzeit vom 01.06.2021 bis zum 31.08.2023 vor. Dieser Zeitplan wurde eingehalten.

Tabelle 14: Personaleinsatz im Projektzeitraum, ITC

	HPA A	HPA B	HPA C
2021			1,8 PM
2022	6,0 PM	9,6 PM	1,2 PM
2023	5,5 PM	1,0 PM	6,0 PM
Summe	11,5 PM	10,6 PM	9,0 PM
Abgerechnetes Personal A.1	22,1 PM		

Tabelle 15: Personaleinsatz im Projektzeitraum, GWI

	HPA-A	HPA-C	HPA-F
	Ingenieur	Techniker	HiWi
Gesamt 2023	8,84	4,11	6,29
Gesamt 2021 - 2023	21,23	15,13	13,13

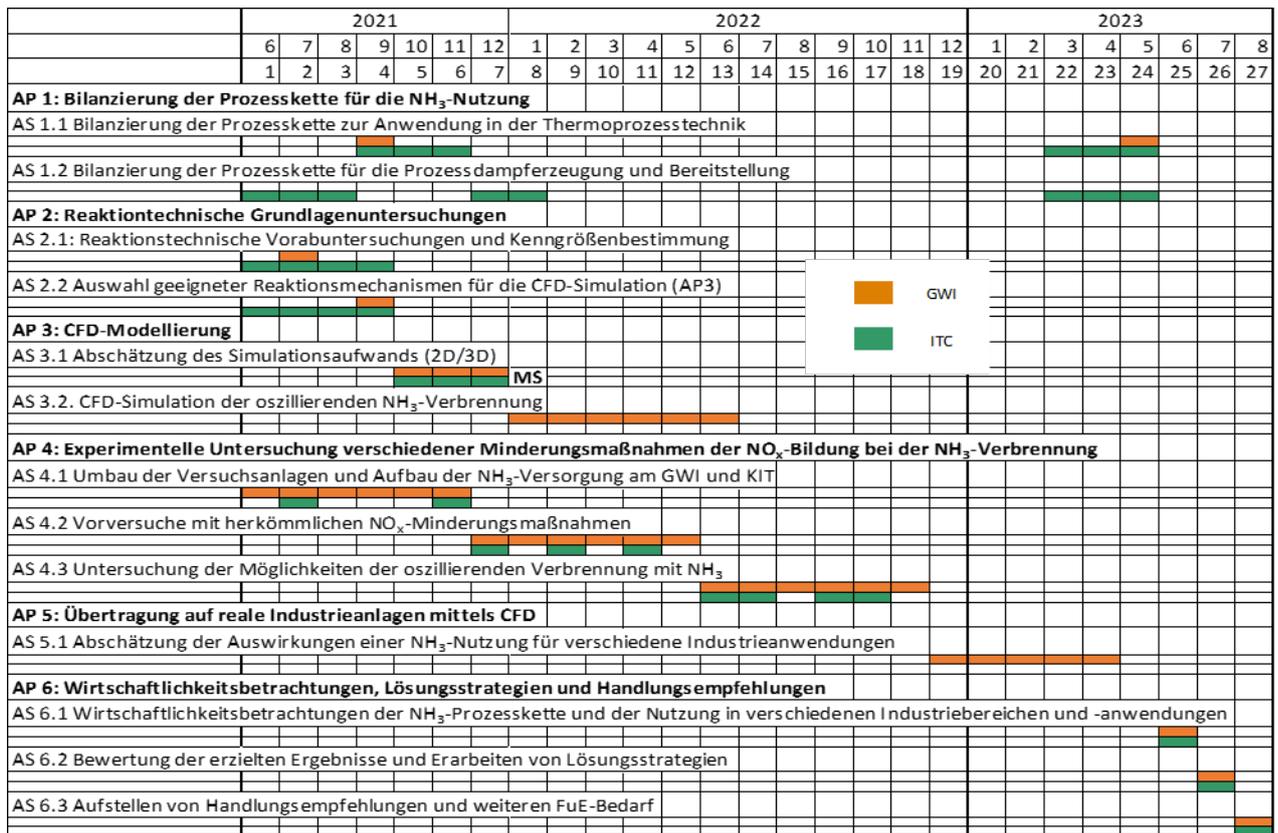


Abbildung 39: Projektzeitplan

8.1 Erläuterung der Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeiten

Für die durchgeführten Arbeiten waren die geplanten Mitarbeiter (studentische Hilfskräfte, Techniker und Ingenieure) im beantragten Umfang tätig. Die geplanten und bisher geleisteten Arbeiten entsprechen dem begutachteten und bewilligten Antrag und sind daher für die erfolgreiche Durchführung des Vorhabens notwendig und angemessen. Neben den durch das GWI und das ITC geleisteten Arbeiten wurden keine weiteren Leistungen Dritter in Anspruch genommen.

9 Gegenüberstellung von Forschungszielen und Forschungsergebnissen

Tabelle 16: Forschungsziele und Forschungsergebnisse

Forschungsziel	Erzieltes Ergebnis
<p>Bilanzierung der Gesamtprozesskette unter Berücksichtigung aller Stoff-, Massen- und Energieflüsse zur Bereitstellung von „grünem“ NH₃ nach dem Haber-Bosch-Verfahren zur Abschätzung, ob eine Umstellung von Erdgas auf NH₃ sowohl für Thermoprozesse als auch für die Prozessdampferzeugung unter aktuellen und zukünftigen Randbedingungen wirtschaftlich sein kann.</p>	<p>Die Ergebnisse der Studie zeigen, dass die Prozesskette zur Herstellung von NH₃ mit anschließender Verbrennung und Abgasreinigung sorgfältig bilanziert wurde. Dabei wurden verschiedene Prozessrouten zur Ammoniakherzeugung betrachtet, darunter das konventionelle Haber-Bosch-Verfahren sowie neuere Ansätze zur Herstellung von grünem Ammoniak durch Elektrolyse und Luftzerlegung. Es wurde festgestellt, dass die direkte elektrochemische Synthese von Ammoniak derzeit noch nicht großtechnisch etabliert ist, weshalb sich die Analyse hauptsächlich auf das Haber-Bosch-Verfahren konzentrierte. Die Berechnungen ergaben, dass die Produktion von grünem Ammoniak mit erneuerbaren Energien einen geringeren CO₂-Fußabdruck aufweist und langfristig wirtschaftlich sein könnte. Die Energieeffizienz der Elektrolyseverfahren variiert je nach Technologie und prognostiziertem Entwicklungsstand. Darüber hinaus wurde der Energiebedarf für die Ammoniaksynthese und weitere Prozessschritte wie die Dampferzeugung in Kesselfeuerungen bilanziert.</p>
<p>Abschätzung der Aufwendungen der NH₃-Verbrennung für die Primärmaßnahmen sowie für die Abgasreinigung auf Basis der experimentellen Untersuchungen und der CFD-Berechnungen für industrielle Anlagen.</p>	<p>Die geschätzten Investitionsausgaben für die Implementierung der oszillierenden Verbrennung mit Ventil sowie der zugehörigen Mess- und Regelungstechnik variieren je nach Anlagengröße zwischen 150.000 € und 450.000 €. Die nachfolgende Abgasreinigung, basierend auf experimentellen Untersuchungen, erfordert zusätzliche Investitionen in Höhe von etwa 3,5 Millionen Euro.</p>
<p>Reaktionskinetische Grundlagenuntersuchung zur Vorbereitung von weitergehenden CFD-Simulationen inklusive der Klärung der typischen Zeitskalen sowie Durchführung von Berechnungen zur Abschätzung und Bewertung der NO_x-Abgasemissionen.</p>	<p>Die Ergebnisse zeigen, dass Ammoniak bei der Verbrennung spezifische Eigenschaften aufweist, die seine Modellierung in CFD-Simulationen herausfordernd machen. Insbesondere die NO_x-Bildung über Brennstoffstickstoff spielt eine wichtige Rolle, was herkömmliche Ansätze zur NO_x-Minderung beeinflussen könnte. Reaktionskinetische Untersuchungen zeigen, dass Ammoniak im</p>

	<p>Vergleich zu anderen Brenngasen wie Methan und Wasserstoff träge ist und Schwierigkeiten bei der Stabilisierung der Flamme auftreten können. Die Selbstzündungstemperatur ist hoch, und die Verbrennungsgeschwindigkeit ist niedrig. Die Auswahl geeigneter Reaktionsmechanismen für die Modellierung erwies sich als arbeitsaufwändig, aber ein verkürzter Mechanismus mit vier Teilreaktionen erwies sich als vielversprechend. Die Rechenzeit für CFD-Simulationen hängt weniger von der Anzahl der Reaktionen ab, sondern mehr von der Anzahl der berücksichtigten Spezies. Die Rechenzeit erhöht sich mit der Komplexität des Mechanismus und der Anzahl der Zellen im Rechengitter. Insgesamt sind weitere Untersuchungen und Simulationen notwendig, um das Verständnis der NH_3-Verbrennung zu vertiefen und geeignete Modellierungsansätze für industrielle Anwendungen zu entwickeln.</p>
<p>CFD-Simulation zur Prüfung der grundsätzlichen Eignung verschiedener Modellierungsansätze zur Beschreibung der oszillierenden NH_3-Verbrennung und anschließende Modellierung zur Ergänzung der messtechnisch gewonnenen Erkenntnisse.</p>	<p>Die Ergebnisse zeigen, dass die Simulation turbulenter reaktiver Strömungen aufgrund ihrer Komplexität eine Herausforderung darstellt. Vereinfachungen sind notwendig, um belastbare Simulationen durchzuführen. Jedoch konnten die wesentlichen Eigenheiten der Ammoniak-Verbrennung mit den etablierten Verbrennungsmodellen nicht abgebildet werden. Insbesondere die Stabilisierung des Verbrennungsprozesses stellte sich als problematisch heraus.</p> <p>Die Ermittlung der Stickoxid-Emissionen bei der NH_3-Verbrennung stellte eine weitere Herausforderung dar, da herkömmliche Post-Processing-Verfahren nicht geeignet waren, den dominierenden NO-Bildungsmechanismus über Brennstoffstickstoff zu erfassen.</p> <p>Aufgrund dieser Schwierigkeiten wurde auf weitere Simulationen verzichtet, da zusätzliche Arbeiten zur effizienten Modellierung der NH_3-Verbrennung für industrielle Anwendungen notwendig sind.</p>
<p>Durchführung verschiedenen Ofenversuche zur Untersuchung der NH_3-Verbrennung mit unter-</p>	<p>Es wurden zwei Messkampagnen mit zwei unterschiedlichen Industriebrennern an zwei verschiedenen versuchsofenanlagen durchgeführt. Dies</p>

<p>schiedlichen Brennersystemen und Versuchsanlagen zur Darstellung von Thermoprozessen und Kesselfeuerungen. Beginnend mit Eingangsmessungen basierend auf der Feuerung von Erdgas. Analyse von primären NO_x-Minderungstechnologien und der Eignung der oszillierenden Verbrennung zur NO_x-Reduktion für NH₃-Feuerungen und Bestimmung von optimalen Oszillationsparametern zur Schadstoffminimierung.</p>	<p>umfasste sowohl verschiedene Hochtemperatur- als auch Niedertemperaturversuche. Als Brenngase kamen Erdgas, NH₃ und verschiedene Gasgemische zum Einsatz. Den untersuchten Brennern liegen klassische Low-NO_x-Technologien zugrunde. Untersuchungen zur Analyse des Einflusses der Oszillationsfrequenz auf die NO_x-Emissionen sind erfolgt.</p>
<p>Wirtschaftliche Bewertung der Prozesskette anhand von Betriebskosten basierend auf stofflichen und energetischen Bilanzdaten der verschiedenen Prozessschritte und Bewertung der bilanziellen Ergebnisse und wirtschaftlichen Betrachtung zur Entwicklung von Handlungsoptionen für eine kohlenstofffreie Energieversorgung und Erstellung von Handlungsempfehlungen und Lösungsstrategien für die Verwendung von NH₃ als Brennstoff für KMU.</p>	<p>Die wirtschaftliche Analyse einer Ammoniak-Prozesskette unter Berücksichtigung von Stoff- und Energiebilanzen ergibt, dass die grüne Ammoniakproduktion in Norwegen aufgrund ihrer niedrigeren Materialkosten und der günstigeren CO₂-Emissionen im Vergleich zur grauen Ammoniakproduktion wirtschaftlich attraktiv ist. Sensitivitätsanalysen bestätigen die Zuverlässigkeit der ermittelten Ergebnisse. Im Vergleich zur Verbrennung von Erdgas in Kesselfeuerungsanlagen zeigt sich zunächst die Wirtschaftlichkeit von Erdgas, doch auf lange Sicht könnten steigende CO₂-Preise die Rentabilität der Ammoniakverbrennung erhöhen.</p>

10 Nutzen der Forschungsergebnisse

Die Zusammenarbeit des Gas- und Wärme-Institut Essen e. V. und des Instituts für Technische Chemie sowie der Industriepartner gewährleistete eine fach-, branchenübergreifende und umfassende Aufarbeitung der Fragestellung bzw. der Zielstellung des Projektes. Über die Beteiligten ist auch ein schneller Transfer der Ergebnisse zu den Betreibern gegeben. Aufgrund der unterschiedlichen und branchenübergreifenden Herangehensweise sind eine maximale Erfolgsquote und ein Transfer der Ergebnisse in diverse Sparten und Industriezweige sichergestellt. Die Forschungspartner haben dabei die theoretischen, numerischen und experimentellen Untersuchungen in enger Abstimmung mit den Mitgliedern des projektbegleitenden Ausschusses durchgeführt. Diese Diskussionen sorgten auch dafür, dass erste Ergebnisse den beteiligten Firmen sehr schnell zur Verfügung stehen. Die Gewährleistung der praktischen Umsetzbarkeit wird durch die beteiligten Firmen aus den unterschiedlichsten Bereichen (Anlagenbetreiber, Brennerhersteller, Anlagenbauer, etc.) und ihre Teilnahme an den Sitzungen der projektbegleitenden Arbeitsgruppe garantiert.

Bisherige und zukünftig geplante Tätigkeiten zum Ergebnistransfer:

Bisher wurden zu Beginn des Projektes (Juli 2021) ein Kick-Off-Meeting und eine weitere Sitzung (November 2022) mit dem projektbegleitenden Ausschuss zur Absprache der geplanten Arbeiten und zu Diskussionen der Ergebnisse durchgeführt. Eine abschließende Sitzung im August 2023 führte die Teilnehmer der Projektgruppe noch einmal zusammen, so dass die positiven Forschungsergebnisse des Projekts den unterschiedlichen Sparten dargestellt werden konnten.

Weiterhin fanden zahlreiche Gespräche mit den beteiligten Industrieunternehmen statt.

In den Tätigkeitsberichten der Jahre 2021, 2022 und 2023 des GWI wurde ebenfalls über den Stand der Arbeiten berichtet. Das Aufsichtsgremium des GWI wurde regelmäßig über die Arbeiten informiert.

Auf der Website des GWI ist ein Steckbrief zum Projekt hinterlegt.

Der Abschlussbericht wird ebenfalls auf der Website veröffentlicht. Ein Hinweis dazu wird über die GWI social Media Kanäle erfolgen. Weiterhin ist eine Veröffentlichung in der „Prozesswärme“ in 2024 geplant. Die Ergebnisse zur wirtschaftlichen Bewertung der NH_3 -Prozesskette, sowie die experimentellen Untersuchungen wurden auf mehreren renommierten Konferenzen präsentiert, darunter das 4th European Conference on Industrial Furnaces and Boilers (INFUB-14) in Portugal, das Jahrestreffen der Fachsektion Energie, Chemie und Klima der Dechema in Frankfurt, die Helmholtz Energie Konferenz in Koblenz, das 54. Kraftwerkstechnische Kolloquium 2022 in Dresden und die ProcessNet-Konferenz in Bamberg durch das ITC repräsentiert. Die Präsentationen erfolgten mit dem Ziel des Wissenstransfers an ein Fachpublikum. Zusätzlich sind weitere Präsentationen geplant, darunter auf dem 56. Kraftwerkstechnischen Kolloquium 2024 in Dresden und der Impact of Fuel Quality on Power Production and the Environment-Konferenz in Garmisch-Partenkirchen. Diese Veranstaltungen bieten eine weitere Gelegenheit, unsere Forschungsergebnisse einem breiten Publikum vorzustellen und den Dialog über die Nutzung von Ammoniak als Brennstoff für eine kohlenstofffreie Energieversorgung zu fördern.

10.1 Wissenschaftlich-technischer Nutzen

Die im Rahmen des Forschungsvorhabens durchgeführten vielfältigen Untersuchungen zeigen, welche Herausforderungen bei der Nutzung von Ammoniak als Brennstoff für Thermoprozess- und Kesselanlagen bestehen und mit welchen Auswirkungen auf die Stickoxidemissionen zu rechnen ist. Ferner wurde die

grundsätzliche Eignung des Konzepts der oszillierenden Verbrennung zur Begrenzung der NO_x-Konzentrationen der Verbrennungsabgase dargestellt.

Als besonders relevant haben sich hierbei die den Feuerungsprozessen zugrunde liegenden Bedingungen und Parameter herausgestellt. Die Feuerraumtemperatur und die Verbrennungslufttemperatur beeinflussen die Stabilisierung der Brennerflamme wesentlich. Darüber hinaus hat sich ein starker Drall und das Vorsehen heißer strömungsführender Bauteile im Bereich der Brennermündung als hilfreich erwiesen.

Anlagenbauer und Komponentenhersteller werden durch die erzielten Ergebnisse in die Lage versetzt geeignete Produkte zu entwickeln bzw. bereits vorhandenen Produkte an den Brennstoff NH₃ anzupassen.

10.2 Wirtschaftlicher Nutzen für KMU

Der wirtschaftliche Nutzen für Anlagenbetreiber, für Hersteller von Anlagen und Komponenten und für ist direkt mit dem oben genannten technischen Nutzen in Zusammenhang zu bringen.

Der wirtschaftliche Hauptnutzen der Ergebnisse dieses Forschungsvorhaben liegt in der Bereitstellung von kohlenstofffreier Prozesswärme und Prozessdampf sowie daraus resultierenden umweltfreundlichen und zukunftssicheren Erzeugnissen gleichbleibender Qualität. Bei entsprechender Nachfrage seitens der Anlagenbetreiber eröffnet sich den Anlagenbauern und Brennerherstellern ein vielversprechender Markt.

Die im Rahmen dieses Forschungsvorhaben erzielten Ergebnisse verschaffen dem Standort Deutschland, insbesondere den klein- und mittelständischen Unternehmen, welche meist nicht über eine eigene Forschungs- und Entwicklungsabteilung verfügen, einen deutlichen Vorsprung bezüglich der Möglichkeiten zur Dekarbonisierung und Nutzung regenerativ erzeugter Brenngase.

Die Anlagenbetreiber sind durch den Knowhow-Gewinn sicher zukünftig bereit, Maßnahmen wie z. B. die Nachrüstung von Brennstoff- und Brennertechnik zu treffen, um weiterhin wirtschaftlich agieren zu können, neue Aufgabenfelder zu erschließen, neue Produkte zu entwickeln und somit ihre Wettbewerbsfähigkeit zu sichern und sich gegenüber dem Wettbewerb durch fundiertes Wissen abzugrenzen.

Die Hersteller von Gasführungs- und Brennersystemen erhalten mit den Projektergebnissen Informationen über die Anforderungen, die sich aus der Verwendung von Ammoniak als Brenngas ergeben. Sie haben dadurch die Möglichkeit, über Modifizierungen ihrer Produkte und mögliche (Neu)Entwicklungen zu diskutieren.

Bei erfolgreicher Produktentwicklung lassen sich neue und innovative Systeme aussichtsreich am Markt platzieren. Dies bietet eine Vielzahl wirtschaftlicher Vorteile, die sich auf verschiedene Akteure in der Industrie auswirken. Durch die Bereitstellung von kohlenstofffreier Prozesswärme und -dampf sowie umweltfreundlicher Erzeugnisse gleichbleibender Qualität eröffnen sich für Anlagenbetreiber Möglichkeiten zur Steigerung der Energieeffizienz und Reduzierung von Betriebskosten. Diese Umstellung trägt außerdem zur Verbesserung der Umweltbilanz bei und stärkt die Wettbewerbsfähigkeit der Betreiber, die sich als Vorreiter in ihrer Branche positionieren können.

Für Anlagenbauer und Brennerhersteller eröffnet sich ein vielversprechender Markt, da die Nachfrage nach entsprechenden Anlagen und Komponenten steigt. Dies schafft nicht nur neue Absatzmöglichkeiten, sondern fördert auch die Diskussion über Modifizierungen und mögliche Neuentwicklungen, die darauf abzielen, innovative Systeme erfolgreich am Markt zu platzieren.

Die Forschungsergebnisse tragen auch zur Stärkung des Forschungs- und Entwicklungsstandorts Deutschland bei, insbesondere für klein- und mittelständische Unternehmen, die oft nicht über eigene For-

schungs- und Entwicklungsabteilungen verfügen. Durch die Einführung von neuen Technologien und Produkten im Bereich der kohlenstofffreien Brenngase können zusätzliche Arbeitsplätze geschaffen und die Beschäftigung in der Branche gesteigert werden.

11 Transfermaßnahmen in die Wirtschaft

Tabelle 17: Transfermaßnahmen während der Projektlaufzeit

Maßnahme	Ziel	Ort / Rahmen	Datum / Zeitraum
Projekt begl. Ausschuss	Vorstellung der Zwischen- und Endergebnisse	Webkonferenz	05.07.2021, 14.11.2022, 28.08.2023
Fachbeirat	Ergebnis-Präsentation, Wissenstransfer an Fachpublikum	GWl, VDEh, DVGW	jährlich
Tätigkeitsbericht	Berichte über den Fortschritt öffentlich geförderter Projekte	GWl eigene Publikation	GWl-Tätigkeitsbericht 2021 / 2022 / 2023
Newsletter des Gaswärme-Institut e. V. Essen	Regelmäßiges Update der Ergebnisse	E-Mail	Vierteljährlich
Konferenz	Ergebnis-Präsentation, Wissenstransfer an Fachpublikum	4th European Conference on Industrial Furnaces and Boilers – INFUB-14 - Portugal	02. – 05. Apr. 2024
Konferenz	Ergebnis-Präsentation, Wissenstransfer an Fachpublikum	Jahrestreffen der Fachsektion Energie, Chemie und Klima – Dechema Haus Frankfurt	11. – 12. Mär. 2024
Konferenz	Ergebnis-Präsentation, Wissenstransfer an Fachpublikum	Helmholtz Energie Konferenz – Koblenz	13. Jun. 2023
Konferenz	Ergebnis-Präsentation, Wissenstransfer an Fachpublikum	54. KRAFTWERKS-TECHNISCHES KOLLOQUIUM 2022 – Dresden	18. Okt. 2022
Konferenz	Ergebnis-Präsentation, Wissenstransfer an Fachpublikum	ProcessNet – Bamberg	04. Apr. 2022

Tabelle 18: Geplante Transfermaßnahmen nach Abschluss des Vorhabens

Maßnahme	Ziel	Ort / Rahmen	Datum / Zeitraum
Newsletter-Beitrag	Information v. Fachfirmen	Online / E-Mail	Vierteljährlich
Abschlussbericht auf der Website	Information einer breiten Öffentlichkeit	Barrierefreier Download, GWI-Website	Mai 2024
Beteiligung an Fachmessen/ Kongress	Wissenstransfer an Fachpublikum	z. B. GAT, E-world, Thermprocess, Aluminium, Härtereikongress	Alle 1 – 2 Jahre
Tagungen	Etablierung des Know-hows in Industrieunternehmen	Praxistagung Effiziente Brennertechnik für Industrieöfen,	Alle 1 – 2 Jahre
Veröffentlichung in Fachzeitschriften	Wissenstransfer an Fachunternehmen verschiedener Wirtschaftszweige	Artikel für Fachmagazine z.B. Prozesswärme, heat-processing	2024
Fachbeirat	Ergebnis-Präsentation, Wissenstransfer an Fachpublikum	VDEh, AWT, VDMA, FOGI	jährlich
Weitergabe von ausführlichen Forschungsberichten an alle Interessierten	Verbreitung der Forschungsergebnisse	Verteilung einer digitalen Version an den PbA und weitere Interessierte	Mai 2024
Konferenz	Wissenstransfer an Fachpublikum	56. KRAFTWERKSTECHNISCHES KOLLOQUIUM 2022 – Dresden	8. und 9. Oktober 2024
Konferenz	Wissenstransfer an Fachpublikum	Impact of Fuel Quality on Power Production and the Environment - Garmisch-Partenkirchen	2. – 6. September. 2024

12 Einschätzung zur Realisierbarkeit des vorgeschlagenen und aktualisierten Transferkonzepts

Die Einbindung von Brennerherstellern, Anlagenbauern, Anlagen- und Netzbetreibern in den projektbegleitenden Ausschuss garantiert einen direkten Kenntnistransfer der Forschungsergebnisse in die relevanten Industriezweige. Um die praktische Umsetzung der Ergebnisse branchenweit, unternehmensübergreifend und diskriminierungsfrei allen Beteiligten zur Verfügung zu stellen, ist eine exklusive Nutzung der Ergebnisse durch eine oder mehrere Unternehmen ausgeschlossen. Das GWI ist seit Jahren ein etabliertes Mitglied der Gaswirtschaft und Veranstalter von Kursen, Seminaren und Kolloquien zu aktuellen Problemstellungen. Die erzielten Forschungserkenntnisse werden durch die Durchführung dieser Veranstaltungen direkt an interessierte Kunden weitergegeben. Den Firmen wird dadurch die Möglichkeit gegeben, sich über die Ergebnisse öffentlicher Forschungsvorhaben detailliert zu informieren.

Das Institut für Technische Chemie (ITC) präsentiert die durchgeführten Forschungsarbeiten auf verschiedenen Fachtagungen. Dabei erfolgt die Darstellung der Ergebnisse sowohl vor bereits bestehenden Kontakten in der Industrie als auch vor neuen Kontakten, die während der Tagungen geknüpft werden. Zusätzlich werden mehrere Publikationen in Fachzeitschriften veröffentlicht, um die Erkenntnisse einem breiteren wissenschaftlichen Publikum zugänglich zu machen.

Des Weiteren werden die erreichten Forschungsergebnisse auf nationalen und internationalen Tagungen, in Fachzeitschriften sowie im Internet (www.gwi-essen.de) veröffentlicht. Zusätzlich sitzen Mitarbeiter des GWI in den Ausschüssen des DVGW, der DVV, des VDEh, der HVG und des VDMA, in denen die Ergebnisse der Projekte regelmäßig vorgestellt werden. Somit erscheint ein schneller und direkter Transfer der Ergebnisse in die Industrie gewährleistet.

13 Danksagungen

Die Autoren möchten sich an dieser Stelle bei den Partnern des Projektbegleitenden Ausschusses für deren Mitarbeit und unentgeltliche Bereitstellung von Material, Personal und fachlicher Unterstützung bedanken.

Ein besonderer Dank gilt der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen (AiF) für die Bereitstellung der finanziellen Mittel aus Haushaltsmitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Energie (BMWi).

Das GWI und ITC bedanken sich auch für die Zurverfügungstellung der Industriebrenner nebst Zubehör bei den Firmen Elster GmbH und Saacke GmbH.

14 Anhang

14.1 Daten und Prognosen für die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Tabelle 19: Betrachtete Anlagengrößen für die Ammoniakproduktion

	CapEx [Mio.€]	Tagesproduktion [t _{NH3} /Tag]	CapEx [€*a/t _{NH3}]
Graue Produktion	942	2.890	978
Grüne Produktion	4.500	3.600	3.750

Tabelle 20: Stromkosten der betrachteten Länder in 2020 mit Prognosen für 2030, 2040 und 2050

Stromkosten in €/MWh					
Land	2020	2030	2040	2050	Quelle
China	44,15	86,34	71,46	57,32	[70]
Saudi-Arabien	7,00	5,00	4,00	3,00	[70]
Norwegen	42,02	40,62	43,83	48,60	[70]
Europa	140,00	80,00	75,00	70,00	[71]
Deutschland	45,00	76,00	72,00	59,00	[72]

Tabelle 21: Erdgaspreise der betrachteten Länder in 2020 mit Prognosen für 2030, 2040 und 2050

Erdgaskosten in €/MWh					
Land	2020	2030	2040	2050	Quelle
China	18,41	24,55	30,69	36,80	[73]
Saudi-Arabien	20,75	26,37	32,00	37,63	[74]
Europa	32,83	34,3	35,78	37,25	[75]

Tabelle 22: Preise für demineralisiertes Wasser der betrachteten Länder mit Prognosen für 2030, 2040, 2050 [76]

Kosten für demineralisiertes Wasser in €/t				
Land	2020	2030	2040	2050
China	0,33	0,33	0,34	0,34
Saudi-Arabien	0,44	0,45	0,45	0,45
Europa	0,44	0,45	0,45	0,45

Tabelle 23: CO₂-Zertifikatspreis in 2020 mit Prognosen für 2030, 2040 und 2050 [77]

CO ₂ -Zertifikatspreise in €/t _{CO2}				
	2020	2030	2040	2050
Europa	25	282	398	515

Tabelle 24: Transportdistanzen der betrachteten Länder nach Deutschland mittels des Schiffverkehrs [70]

Land	Transportdistanz nach Deutschland in km
China	20.484
Saudi-Arabien	8.294
Norwegen	602

Tabelle 25: Rahmenbedingungen zur Verschiffung von Ammoniak (Umrechnung mit Mengennotiz 1,1 EUR zu USD) [70]

Rahmenbedingungen zur Verschiffung von NH ₃	
Frachtrate in €/Tag	45.000
Fassungsvermögen in m ³	84.000
Geschwindigkeit in km/h	30
Hafengebühren (Ein-/Ausfahrt) in €/t	0,52
Hafengebühren (Abfertigung) in €/t	1,42

Tabelle 26: Betriebsmittelkosten für die Abgasreinigung in 2020, sowie 2030, 2040 und 2050 in Anlehnung an die von Beckmann [38] ermittelten Preise von 2011

Betriebsmittelkosten				
	2020	2030	2040	2050
Ammoniakwasser in €/t	102,51	105,73	109,06	112,49
Deionat in €/t	4,10	4,23	4,36	4,50
Druckluft in €/m _N ³	0,03	0,03	0,03	0,03

14.2 Daten und Prognosen für die Sensitivitätsanalyse

Tabelle 27: Prognosen für die Stromkosten in Norwegen anhand verschiedener Quellen

	Stromkosten in €/MWh			
Quelle	2020	2030	2040	2050
[78]	31	57	59	37
[58]	34	28	23	17

Tabelle 28: Prognosen für die Erdgaspreise in Norwegen/Europa anhand verschiedener Quellen

	Erdgaspreise in €/MWh			
Quelle	2020	2030	2040	2050
[75]	33,92	40,64	43,35	54,06
[58]	19	19	19	19

Tabelle 29: Prognosen für die CO₂-Zertifikatspreise in Norwegen/Europa anhand verschiedener Quellen

	CO ₂ -Preise in €/t _{CO2}			
Quelle	2020	2030	2040	2050
[77]	25	340	500	730
[78]	25	35	70	70

14.3 Ergebnisse Prozesskette

14.3.1 Transport

In **Tabelle 30** sind die Gesamtkosten des Ammoniaktransports von den genannten Ländern nach Deutschland aufgelistet, wobei die jeweiligen Entfernungen, die aktuellen Frachtpreise, die Ein- und Ausfahrtsgebühren sowie die Hafengebühren berücksichtigt sind.

Tabelle 30: Berechnete OpEx für den Transport aus den Länder Saudi-Arabien, China, Norwegen nach Deutschland.

Exportland	OpEx [€/t _{NH3}]
Saudi-Arabien	11,03
China	24,4
Norwegen	2,61

14.3.2 Speicherung

In **Abbildung 40** sind die Investitionskosten verschiedener Speichertanks zur Aufbewahrung von flüssigem Ammoniak in Deutschland dargestellt, wobei in den Quellen keine detaillierten Informationen darüber enthalten sind, welche Faktoren in die Ermittlung der Investitionskosten eingeflossen sind. Die Investitionskosten für die verschiedenen Tanks wurden mittels des Chemieanlagenindex mit dem Sachstand des Jahres 2021 umgerechnet und der Wechselkurs zwischen der Währung Euro (EUR) und US-Dollar (USD) wurden mit 1,11 angesetzt (Mengennotiz zum Stand 25. Juli 2023).

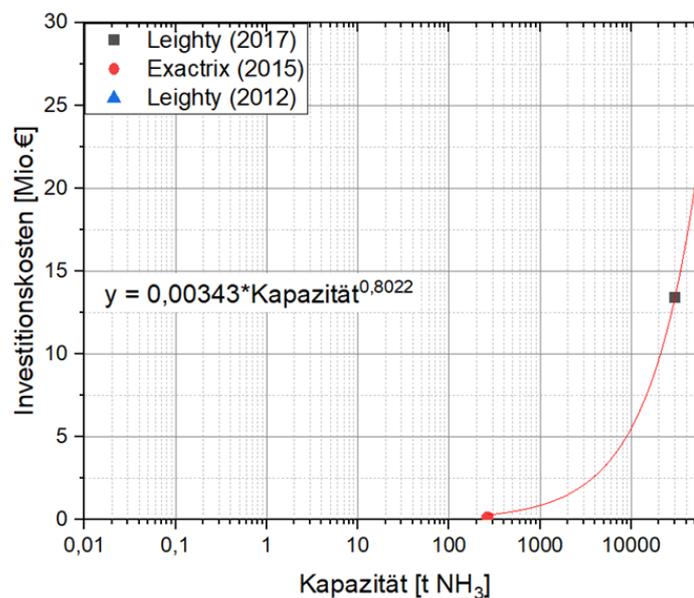


Abbildung 40: Investitionskosten der Ammoniaklagerung in Abhängigkeit der Lagerkapazität nach [79], [80] und [81]

Die Validierung des Ergebnisses erfolgt über die Ermittlung des Degressionsexponentens, welcher nach der nachfolgenden Gleichung einen Wert von 0,802 annimmt.

$$y = 0,00343 * Kapazität^{0,8022}$$

Der Degressionsexponent für Tanks liegt nach [82] bei 0,8, was gut mit den im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Wert übereinstimmt.

Auf Grundlage der Investitionskostenermittlung und der Bilanzierung der Kesselfeuerungsanlage, wurde einer Speicherdauer von 2.000 h/a gewählt, womit der Tank eine Kapazität von 38.600 t_{NH3} besitzt und anhand des ermittelten Degressionsexponenten ergibt sich ein CapEx von 16,39 Mio.€ für die Speicherung.

Die Betriebskosten für die Ammoniakspeicherung sind in **Abbildung 41** dargestellt.

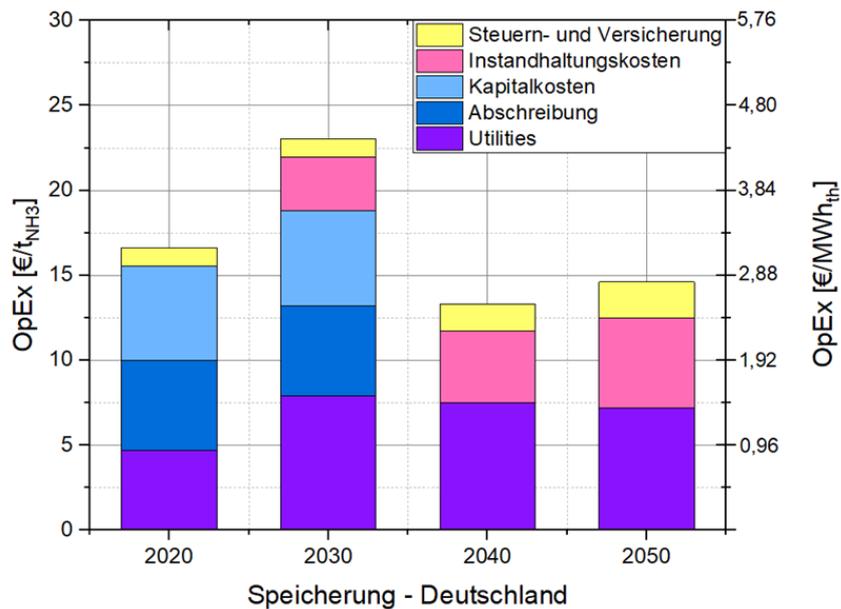


Abbildung 41: Berechnete OpEx für einen Speichertank für Ammoniak in Deutschland von 2020 bis 2050

Analog zur Vorgehensweise bei der Ammoniaksynthese wurden die Kosten für Abschreibung und für das (Fremd-)Kapital unter Berücksichtigung einer durchschnittlichen Abschreibungsdauer und Verzinsungszeitraum von 20 Jahren sowie eines Zinssatzes von 10 % aggregiert. Des Weiteren erfolgte eine betriebszeitabhängige Einbeziehung der Instandhaltungskosten.

Ein weiterer Faktor für die Betriebskosten sind Elektrizitätsaufwände zur flüssigen Lagerung von Ammoniak in Tanks, wofür ein Energieaufwand von 2 MWh unter der Annahme von 2% Energieverlust ermittelt wurde. Damit entstehen Betriebskosten von 4,68 €/t_{NH3} im Jahr 2020 bis 7,18 €/t_{NH3} in 2050.

14.3.3 Kesselfeuerung

Für die Bestimmung der Investitionskosten einer Kesselfeuerungsanlage wurde ein Expertengespräch am 24.07.30 geführt [83]. Hierbei wurden Investitionskosten von 2,5 Mio.€ für einen 50 MW Brenner, die Steuerung sowie die Brennstoffarmaturen bestimmt und mittels einer heuristischen Schätzung wurden die Kesselkosten zum 5-fachen der Brennerkosten angenommen. Bei zwei 50 MW-Brennern betrage der CapEx 30 Mio.€ nach [83].

Die Betriebskosten der Kesselfeuerung sind in **Abbildung 42** dargestellt. Hierbei fällt ein hoher Anteil an Energie auf das Gebläse zur Zufuhr der Verbrennungsluft sowie auf ein Gebläse für die Abfuhr des Abgases aus dem Kessel. Daneben wird eine ausreichend dimensionierte Speisewasserpumpe berücksichtigt, welche die Wassermenge von 113 t/h zirkuliert. Die Betriebskosten der Utilities ergeben sich damit zu 4,66 €/t_{NH3} in 2020 und zu 7,15 €/t_{NH3} in 2050. Als Hilfsstoffe werden hier zusätzlicher Austausch des Wassers berücksichtigt, wobei unter der Annahme, dass dieses 4-mal pro Jahr getauscht wird nur vernachlässigbare Kosten entstehen. Zu erwähnen ist, dass der Brennstoff Ammoniak in dieser Berechnung nicht berücksichtigt wurde.

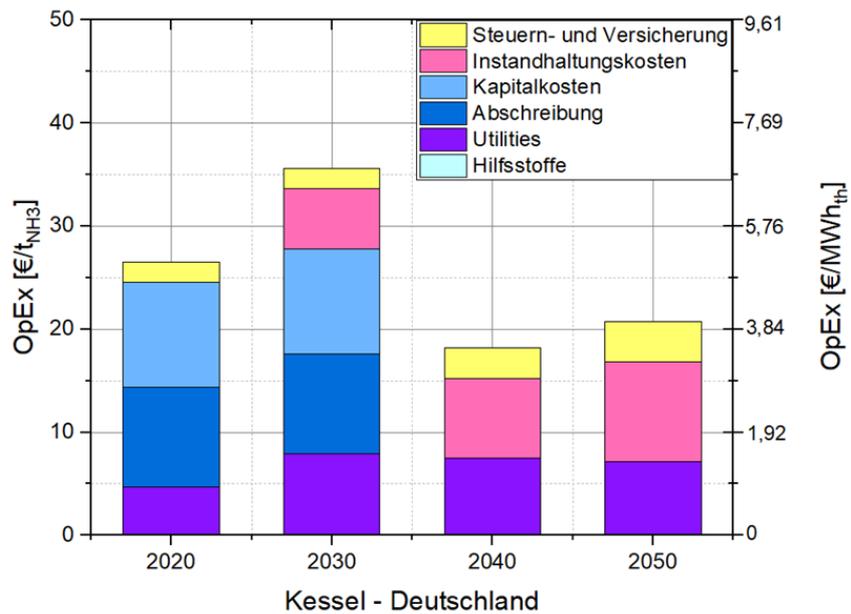


Abbildung 42: Berechnete OpEx für den Betrieb einer Kesselfeuerung von 2020 bis 2050

14.3.4 Abgasbehandlung

Für die Abgasbehandlung der Stickoxidkonzentrationen aus experimentellen Ergebnissen von 2.920 mg/kWh wurde ein kombiniertes Verfahren von SNCR und SCR empfohlen. Hierbei wurde eine Gesamtkostenschätzung von ca. 3,5 Mio. € aufgestellt, wobei verschiedenste Anlagenperipherien wie die Ammoniaklagerung, Dosierung und Steuerung nicht berücksichtigt wurden.

Das kombinierte Verfahren aus SNCR und SCR benötigt aufgrund der höheren Abgaskonzentrationen eine größere Menge an Rohstoffen, die in den Materialkosten- und Hilfsstoffkosten berücksichtigt sind. Die Materialkosten belaufen sich auf ca. 6 €/t_{NH3} und summieren sich somit zu dem größten Kostenanteil (**Abbildung 43**).

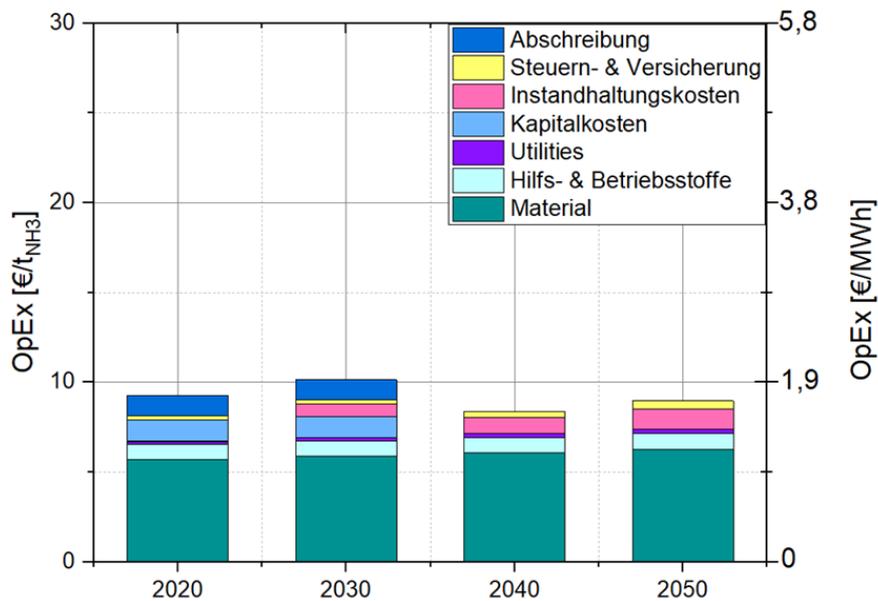


Abbildung 43: Berechnete OpEx für den Betrieb einer SNCR- und SCR-Anlage von 2020 bis 2050

14.3.5 Glasprozess

In einem weiteren Expertengespräch wurden Investitionskosten von 90 Mio.€ diskutiert. Diese Kosten umfassen eine Kaltreparatur der Anlage sowie die Anpassung der Infrastruktur sowie Brenner.

Die Betriebskosten der Glaswanne sind in **Abbildung 44** dargestellt. Hierbei fällt ein hoher Anteil an Energie auf das Gebläse zur Zufuhr der Verbrennungsluft sowie auf ein Gebläse für die Abfuhr des Abgases an. Der größte Kostentreiber sind die entstehenden Abschreibungs- und Kapitalkosten aufgrund der hohen Investitionsausgabe.

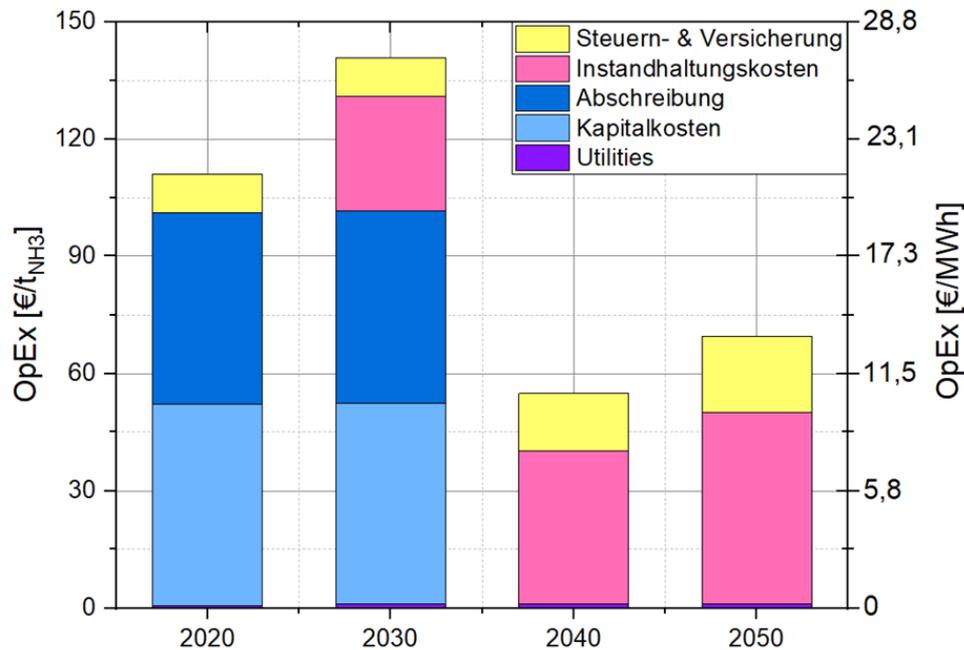


Abbildung 44: Berechnete OpEx für den Betrieb einer Glaswanne von 2020 bis 2050

Zu erwähnen ist, dass der Brennstoff Ammoniak in dieser Berechnung nicht berücksichtigt wurde. Ferner wurden Materialien zur Erzeugung des Glases (verschiedene Sande) nicht betrachtet.

14.3.6 Abgasreinigung Glasprozess

In **Abbildung 45** sind die Kosten für die Rohstoffen, die in den Materialkosten- und Hilfsstoffkosten aufgeführt. Ersichtlich ist, dass hohe Kosten für die Nutzung des Materiales Ammoniakwasser anfallen, da hier weit aushöhere Konzentrationen gereinigt werden müssen als bei der Kesselfeuerungsanlage.

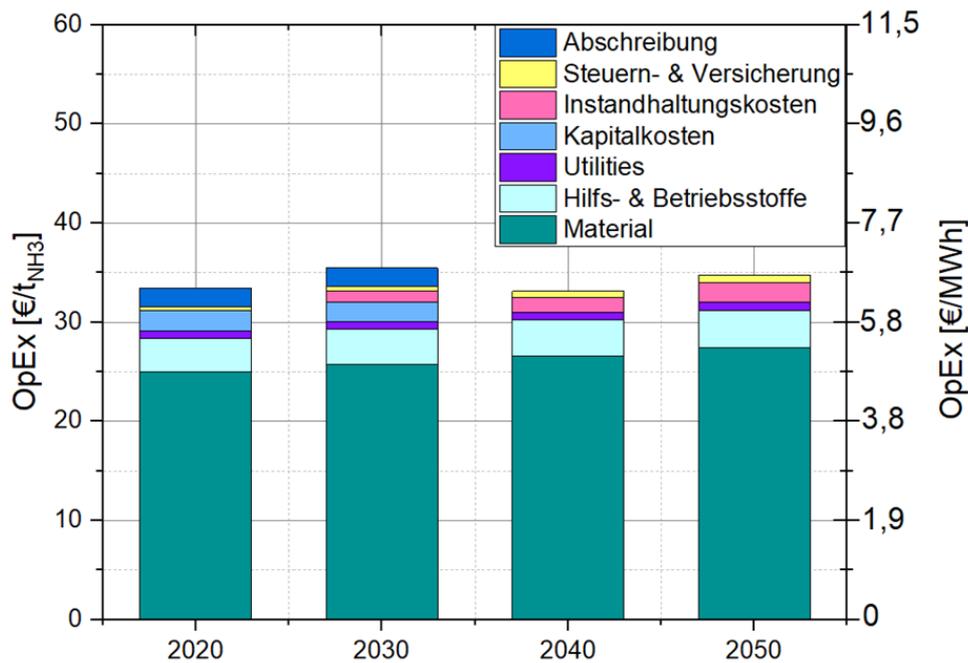


Abbildung 45: Berechnete OpEx für den Betrieb einer SNCR- und SCR-Anlage von 2020 bis 2050

14.4 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung der Kesselfeuerung für Erdgas

Zur Vergleichbarkeit der Verbrennung von Erdgas und Ammoniak werden die Investitionskosten für die Kesselfeuerungsanlage mit 30 Mio. € gleich angenommen. Folglich summieren sich sowohl die Kapital-, die Abschreibungs-, die Wartungs- und die Versicherungskosten, als auch die anfallenden Steuern bei der Verbrennung von Ammoniak und Methan auf einen ähnlichen Wert. Die Betriebskosten für die Beschaffung des Rohstoffs Erdgas (Materialkosten), für Hilfs- und Betriebsstoffe (demineralisiertes Wasser), für Betriebsmittel (Strom für Gebläse und Speisewasserpumpe) sowie die CO₂-Kosten, die aufgrund der hohen CO₂-Emissionen im Gegensatz zu Ammoniak als kohlenstofffreiem Brennstoff entstehen, sind in **Abbildung 46** dargestellt. Die Studie zeigt, dass die Bereitstellung von Erdgas und die damit verbundenen CO₂-Emissionen von 2,7 t_{CO2}/t_{CH4} bei der Verbrennung von Erdgas hohe Kosten von 68,6 €/t_{CH4} im Jahr 2020 bis 1.414 €/t_{CH4} im Jahr 2050 verursachen. Im Gegensatz dazu entstehen bei der Verbrennung von Ammoniak keine CO₂-Emissionen.

Aufgrund dieses dominierende Kostentreiber bei der Methanverbrennung folgt ein Anstieg um das dreieinhalb fache der Kesselkosten für die Erdgasverbrennung von 2020 bis 2050.

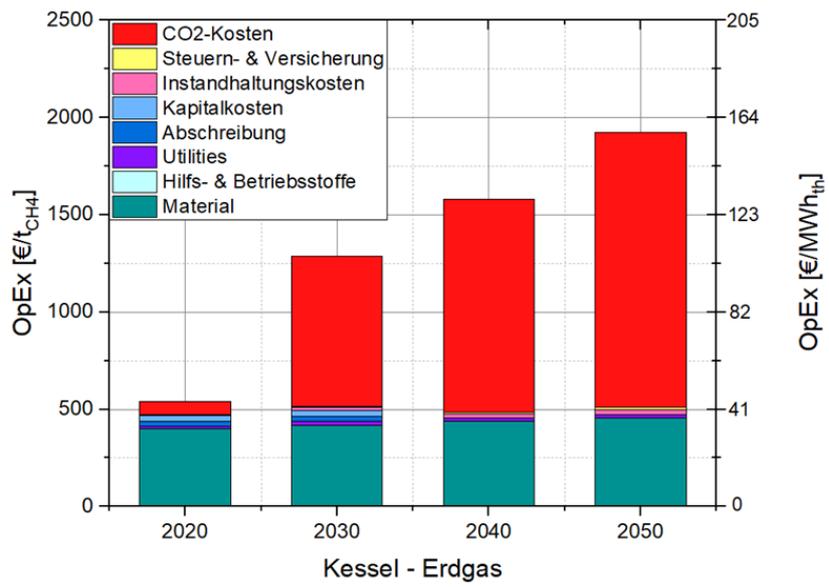


Abbildung 46: Berechnete OpEx der Kesselfeuerung für die Verbrennung von Erdgas bis 2050

15 Literaturverzeichnis

- [1] Ziesing, H.-J., „Energieverbrauch in Deutschland im Jahr 2018“, AGEB AG Energie-bilanzen e.V., Berlin, 2019.
- [2] <https://www.umweltbundesamt.de/themen/erstmals-ueber-die-haelfte-des-stroms-in>
- [2] „Fraunhofer ISE: Energy Charts“. <https://energy-charts.de/>.
- [3] Gruber, A., Biedermann, F., von Roon, S., „Industrielles Power-to-Heat Potenzial“, gehalten auf der 9. Internationale Energiewirtschaftstagung an der TU Wien, Wien, Österreich, 2015
- [4] Maaß, C., Fuß, G., „Vorstellung des Kurzgutachtens zur Dekarbonisierung der Prozesswärme“, gehalten auf der Pressekonferenz des BEE, Berlin, 2018
- [5] Fricke, J., „Ammoniak - ein idealer Wasserstoff-Speicher“, *bayern innovativ*, 2018. <https://www.bayern-innovativ.de/seite/ammoniak-wasserstoffspeicher>.
- [6] Myhre, G., Shindell, D., et al., „Anthropogenic and Natural Radiative Forcing“, in *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2013.
- [7] S. Joest, M. Fichtner, M. Wietschel, Woher kommt der Wasserstoff in Deutschland bis 2050, ^ Schlussbericht GermanHy, 2009
- [8] „Die Nationale Wasserstoffstrategie“, Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi), Berlin, 2020.
- [9] „A hydrogen strategy for a climate-neutral Europe“, Europäische Kommission, Brüssel, Belgien, 2020.
- [10] „Government Strategy on Hydrogen“, Den Haag, NL, 2020.
- [11] „Stratégie nationale pour le développement de l’hydrogène décarboné en France“, Paris, Frankreich, 2020.
- [12] Nowakowski, T., Leicher, J. Stope, O., „Untersuchung der Auswirkung von Wasserstoffzumischung ins Erdgasnetz auf industrielle Feuerungsprozesse in thermoprozesstechnischen Anlagen“ Abschlussbericht zum IGF-Vorhaben Nr.: 18518 N, Essen, 2017.
- [13] Nowakowski, T., Jakob, V., Schmitz, J. „Untersuchung der Auswirkung von Wasserstoff-Zumischungen ins Erdgasnetz auf industrielle Feuerungsprozesse in thermoprozesstechnischen Anlagen – Auswirkungen auf die Produktqualität von metallischen Werkstoffen und die gasführende Installation“ Abschlussbericht zum IGF-Vorhaben Nr.: 20803 N, Essen, 2022.
- [14] Islami, B. Giese, A., Biebl, M., Fleischmann, B., Overath, J., Nelles, C. „Wasserstoffnutzung in der Glasindustrie als Möglichkeit zur Reduzierung von CO₂-Emissionen und des Einsatzes erneuerbarer Gase – Untersuchung der Auswirkungen auf den Glasherstellungsprozess und Analyse der Potenziale in NRW“ Abschlussbericht zum NRW.Energy4Climate Vorhabe Nr.: PRO 0087 A, Essen, 2022.
- [15] Valera-Medina, A., Marsh, R., Runyon, J., Pugh, D., Beasley, P., Hughes, T., Bowen, P., „Ammonia-methane combustion in tangential swirl burners for gas turbine power generation“, *Applied Energy*, Bd. 185, S. 1362–1371, 2017.
- [16] Pugh, D., Runyon, J., Bowen, P., Giles, A., Valera-Medina, A., Marsh, R., Goktepe, B., Hewlett, S., „An investigation of ammonia primary flame combustor concepts for emissions reduction with OH*, NH₂* and NH* chemiluminescence at elevated conditions“, *Proceedings of the Combustion Insitute*, 2020.

- [17] Kim, K., Roh, G., Kim, W., Chun, K., „A Preliminary Study on an Alternative Ship Propulsion System Fueled by Ammonia: Environmental and Economic Assessments“, *Journal of Marine Science and Engineering*, Bd. 8, Nr. 183, S. 21, 2020.
- [18] Crolius, S.H., „IHI First to Reach 20% Ammonia-Coal Co-Firing Milestone“, *Ammonia Energy*, 2018. <https://www.ammoniaenergy.org/articles/ihi-first-to-reach-20-ammonia-coal-co-firing-milestone/>.
- [19] Xiao et al., „Study on Reduced Chemical Mechanisms of Ammonia/Methane Combustion under Gas Turbine Conditions“, *Energy & Fuels*, Bd. 30, S. 8701–8710, 2016.
- [20] Xiao, H., Lai, S., Valera-Medina, A., Li, J., Fu, H., „Experimental and modeling study on ignition delay of ammonia/methane fuels“, *International Journal for Energy Research*, S. 1–11, 2020.
- [21] Meyer, T., Kumar, P., Li, M., Redfern, K., Diaz, D., „Ammonia Combustion with Near-Zero Pollutant Emissions“, NH3 Congress, Iowa, USA, 2011.
- [22] Kujiraoka, H. et al., „Evaluation of the cement clinker fired in the combustion furnace of heavy-oil and NH3“, AIChE Annual Meeting 2018, Pittsburgh, USA, 2018.
- [23] Kriegel, R., „Ammoniak als CO₂-neutraler Energie- und H₂-Speicher“, Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme (IKTS), Hermsdorf, Vorstudie, 2018.
- [24] Murai, R., Omori, R., Kano, R., Tada, Y., Higashino, H., Nakatsuka, N., Hayashi, J., Akamatsu, F., Iino, K., Yamamoto, Y., „The radiative characteristics of NH₃/N₂/O₂ non-premixed flame on a 10 kW test furnace“, *Energy Procedia*, Bd. 120, S. 325–332, 2017.
- [25] Li, J., Huang, H., Kobayashi, N., He, Z., Nagai, Y., „Study on using hydrogen and ammonia as fuels: Combustion characteristics and NO_x formation“, *International Journal of Energy Research*, Bd. 38, S. 1214–1223, 2014.
- [26] Smith, G. P., Golden, D. M., Frenklach, M., Moriarty, N. W., Eiteneer, B., Goldenberg, M., Bowman, C. T., Hanson, R. K., Song, S., Gardiner Jr., W. C., Lissianski, V. V., Quin, Z., 2000.
- [27] Stagni, A., Cavallotti, C., Arunthanayaothin, S., Song, Y., Herbinet, O., Battin-Leclerc, F., Faravelli, T., „An experimental, theoretical and kinetic-modeling study of the gas-phase oxidation of ammonia“, *Reaction Chemistry & Engineering*, Bd. 5, S. 696, 2020.
- [28] Kobayashi, H., Hayakawa, A., Kunkuma, K.D., Somarathne, A., Okafor, E.C., „Science and technology of ammonia combustion“, *Proceedings of the Combustion Institute*, Bd. 37, S. 109–133, 2019.
- [29] Brackmann, C., Alekseev, V.A., Zhou, B., Nordström, E., Bengtsson, P.-E., Li, Z., Aldén, M., Konnov, A.A., „Structure of premixed ammonia + air flames at atmospheric pressure: Laser diagnostics and kinetic modeling“, *Combust. Flame*, Bd. 163, 2015.
- [30] Meng, X., de Jong, W., Kudra, T., „A state-of-the-art review of pulse combustion: Principles, modeling, applications and R&D issues“, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Bd. 55, S. 73–114, 2016.
- [31] Somarathne, K.D.K.A., Hayakawa, A., Kobayashi, H., „Numerical investigation on the combustion characteristics of turbulent premixed ammonia/air flames stabilized by a swirl burner“, *J. Fluid Sci. Technol.*, Bd. 11, S. Paper No. 16-00126, 2016.
- [32] Lindstedt, R.P., Selim, M.A., „Reduced reaction mechanisms for ammonia oxidation in premixed laminar flames“, *Combust. Sci. and Tech.*, Bd. 99, S. 277–298, 1994.
- [33] Selle, L., Latigue, G., Poinot, T., Koch, R., Schildmacher, K.-U., Krebs, W., Prade, B., Kaufmann, P., Veynante, D., „Compressible large eddy simulation of turbulent combustion in complex geometry on unstructured meshes“, *Combust. Flame*, Bd. 137, Nr. 4, S. 489–505, 2004.

- [34] Xiao et al., „Study on Reduced Chemical Mechanisms of Ammonia/Methane Combustion under Gas Turbine Conditions“, *Energy & Fuels*, Bd. 30, S. 8701–8710, 2016.
- [35] Hewson, J.C., Bollig, M., „Reduced mechanisms for NO_x emissions from hydrocarbon diffusion flames“, 26th International Symposium on Combustion, S. 2171–2179, Neapel, Italien, 1996.
- [36] Houshfar, E., Skreiberg, O., Glarborg, P., Lovas, T., „A reduced chemical kinetics mechanism for NO_x emission prediction in biomass combustion“, 7th International Conference on Chemical Kinetics, Cambridge, USA, 2011.
- [37] Belcadi, A., Assou, M, Chatri, E.-H., „CH₄/NO_x reduced mechanisms used for modeling premixed combustion“, *Energy and Power Engineering*, Bd. 4, S. 264–273, 2012.
- [38] Beckmann, M., „Beschreibung unterschiedlicher Techniken und deren Entwicklungspotentiale zu Minderung von Stickoxiden im Abgas von Abfallverbrennungsanlagen“, *Texte Bundesumweltamt*, Bd. 71, S. 132, 2011.
- [39] Malek, C., Jeschar, R., Scholz, R., „Verfahrenstechnik zur schadstoffarmen Verbrennung von Erdölrückständen“, *VDI-Berichte*, Bd. 922, S. 271–282, 1991.
- [40] Wüning, J. G., Milani, A., *Handbuch der Brennertechnik für Industrieöfen - Grundlagen, Brennertechniken, Anwendungen*, Vulkan-Verlag, 2. Aufl. Essen, 2011.
- [41] Meiller, M., Daschner, R., Walberer, J., Hornung, A., „Boiler Design with Solid-Gaseous Fuel Staging to Reduce NO_x Emissions“, *Chemical Engineering and Technology*, Bd. 40, S. 289.297, 2017.
- [42] Giese, A., „Energieeinsparung und NO_x-Minderung an regenerativ befeuerten Glasschmelzwannen durch verdünnte Verbrennung“, Gaswärme-Institut e. V. Essen, Essen, Abschlussbericht AiF-Forschungsprojekt 14755 N, 2008.
- [43] Märtin, M., Giese, A., Fleischmann, B., „Auslegung, Optimierung und Nachweis der Anwendbarkeit der Verdünnten Verbrennung an regenerativ befeuerten Glasschmelzwannen zur NO_x-Minderung und Energieeinsparung (Verdünnte Verbrennung II, Anschlussprojekt zum IGF-Projekt 14755 N)“, Abschlussbericht IGF-Nr. 16851 N, Essen, 2013.
- [44] Gohlke, O., Koralewska, R., „Feuerungstechnische Maßnahmen zur NO_x-Reduzierung in Abfallverbrennungsanlagen - Very Low NO_x-Verfahren.“, in *Energie aus Abfall*, Bd. 9, S. 559–572, , TK-Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, Neuruppin, 2012,.
- [45] Gehrman, H.-J., Baris, D., Stapf, D., Seifert, H., Zorbach, I., „Stickoxidminderung durch oszillatorische Verbrennung bei der Rostfeuerung“, in *Energie aus Abfall*, Bd. 15, S. 243–253, TK-Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, Neuruppin, 2018.
- [46] Pfeifer, H., Nacke, B., Benecke, F., *Praxishandbuch Thermoprozesstechnik Band I - Grundlagen, Prozesse, Verfahren*, 3. Aufl., Vulkan-Verlag, Essen, 2018.
- [47] Hunsinger, H., Seifert, H., „Primärmaßnahmen zur NO_x-Minderung in Abfallverbrennungsanlagen“, in *Energie aus Abfall*, Bd. 9, S. 573–590, TK-Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, Neuruppin, 2012.
- [48] Giese, A., Leicher, J., Wüning, J., Hrsg., *Praxiswissen Industriebrenner - Aktuelle Entwicklungen in der Thermoprozesstechnik*, 1. Aufl., Vulkan-Verlag, Essen, 2014.
- [49] Sobbe, W., Janzen, J., Schiemann, M., Braun, H., „Effiziente dampfkesselanlagen für industrielle Heizkraftwerke sowie Hilfskesselanlagen für Kraftwerke“, *VGB PowerTech*, Nr. 7, 2011.
- [50] Sobbe, W., „Dampfkesselanlagen zur dezentralen Energieversorgung“, 2008.
- [51] „Effizienzsteigerung und beste Emissionswerte“, 2020. <https://www2.saacke.com/de/anwendungen/wasserrohrkessel/>.
- [52] Baukal, C.E., Jr., Hrsg., *Oxygen-Enhanced Combustion*. CRC Press, 1998.

- [53] Leicher, J., Giese, A., Görner, K., „Modeling of Natural Gas / Oxygen Flames in Thermal Processing Industries“, gehalten auf der 2nd International Workshop on Oxy-Fuel Combustion, Bochum, 2018.
- [54] von Gersum S. und Wicker M., „Neue low-NOx-Lösung für Hochgeschwindigkeitsbrenner,“ gas-wärme-international, 2012.
- [55] M. Heberl, "Power-to-Ammoniak: Möglichkeiten zur erneuerbaren Elektrifizierung und Dekarbonisierung der Ammoniakindustrie," Masterarbeit, Elektro und Informationstechnik, Ostbayrische Technische Hochschule, Regensburg, 2017. Accessed: May 20 2023. [Online]. Available: <https://opus4.kobv.de/opus4-oth-regensburg/frontdoor/index/index/docId/2216>
- [56] solarify, Fortschritte in kostengünstiger elektrochemischer Ammoniak-Synthese: Wissenschaftler entwickeln leistungsstarken Elektrokatalysator zum Ersatz von Haber-Bosch. [Online]. Available: <https://www.solarify.eu/2021/04/20/808-fortschritte-in-kostenguenstiger-elektrochemischer-ammoniak-synthese/> (accessed: Aug. 2 2023).
- [57] A. Bazzanella and F. Ausfelder, Eds., Low carbon energy and feedstock for the European chemical industry. Frankfurt am Main: DECHEMA e.V., 2017. Accessed: Aug. 9 2023. [Online]. Available: https://dechema.de/dechema_media/Downloads/Positionspapiere/Technology_study_Low_carbon_energy_and_feedstock_for_the_European_chemical_industry.pdf
- [58] F. Ausfelder, E. Herrmann, and L. López González, Perspective Europe 2030: Technology options for CO₂- emission reduction of hydrogen feedstock in ammonia production. Frankfurt am Main: DECHEMA Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V, 2022. [Online]. Available: <https://edocs.tib.eu/files/e01fn22/1795009225.pdf>
- [59] Zentrum Wasserstoff Bayern, Wasserstoff-FAQs. [Online]. Available: <https://h2.bayern/infothek/faqs/> (accessed: Sep. 18 2023).
- [60] A. Bazzanella and F. Ausfelder, Low carbon energy and feedstock for the European chemical industry. Frankfurt am Main: DECHEMA Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V, 2017. Accessed: Aug. 1 2023. [Online]. Available: https://dechema.de/dechema_media/Downloads/Positionspapiere/Technology_study_Low_carbon_energy_and_feedstock_for_the_European_chemical_industry.pdf
- [61] H. Hermann, L. Emele, and C. Loreck, Prüfung der klimapolitischen Konsistenz und der Kosten von Methanisierungsstrategien. [Online]. Available: <https://www.oeko.de/oekodoc/2005/2014-021-de.pdf> (accessed: Aug. 12 2023).
- [62] B. Fleischmann, 2173-1 Neuer Ansatz zur Bilanzierung des Energieeinsatzes bei der Glasherstellung und der Versuch der geschlossenen Darstellung von Kennzahlen aus der Produktionstechnik und aus statistischen (Wirtschafts-) Daten. [Online]. Available: <https://pdfslide.tips/documents/neuer-ansatz-zur-bilanzierung-des-begriffe-energieverbrauch-und-energiebedarf.html?page=1> (accessed: Feb. 5 2024).
- [63] S. Mashruk et al., "Evolution of N₂O production at lean combustion condition in NH₃/H₂/air premixed swirling flames," Combustion and Flame, vol. 244, no. 12, p. 112299, 2022, doi: 10.1016/j.combustflame.2022.112299.
- [64] D. O. Kunysz, Kostenschätzung Im Chemischen Anlagenbau: Cost Estimation Basics. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH, 2020. [Online]. Available: <https://ebookcentral.proquest.com/lib/kxp/detail.action?docID=6128088>
- [65] C. Reichert, "Kostenrechnung im Anlagenbau," Vorlesungsunterlagen, TH-Bingen, Bingen, 2022.
- [66] Europäisches Parlament und Europäischer Rat, RICHTLINIE 2008/101/EG DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTES UND DES RATES: zur Änderung der Richtlinie 2003/87/EG zwecks Einbeziehung des Luft-

- verkehrs in das System für den Handel mit Treibhausgasemissionszertifikaten in der Gemeinschaft. [Online]. Available: https://www.bmuv.de/fileadmin/Daten_BMU/Download_PDF/Gesetze/rl_2008_101_eg_flugverkehr.pdf (accessed: Aug. 27 2023).
- [67] E. Goetheer, Ammonia: transport and storage. [Online]. Available: <https://emiri.eu/wp-content/uploads/2022/11/221109-ammonia-transport-and-storage.pdf> (accessed: Aug. 26 2023).
- [68] TÜV Süd, 44. BIMSCHV - Neue Grenzwerte, Dokumentationspflichten, Registrierung von Anlagen: Verordnung über mittelgroße Feuerungs-, Gasturbinen- und Verbrennungsmotoranlagen. [Online]. Available: <https://www.tuvsud.com/de-de/indust-re/klima-und-energie-info/44-bimschv> (accessed: Aug. 24 2023).
- [69] Anne Giese, Frage zu den Investitionskosten einer Glasschmelzwanne. Karlsruhe.
- [70] M. Moritz, M. Schönfish, and S. Schulte, Estimating global production and supply costs for green hydrogen and hydrogen-based green energy commodities. [Online]. Available: <https://www.ewi.uni-koeln.de/de/publikationen/globales-ptx-produktions-und-importkosten-tool/> (accessed: Aug. 9 2023).
- [71] A. Schmitt, EU Energy Outlook 2050: Wie entwickelt sich der europäische Strommarkt in den nächsten 30 Jahren? [Online]. Available: <https://blog.energybrainpool.com/eu-energy-outlook-2050-wie-entwickelt-sich-der-europaeische-strommarkt-in-den-naechsten-30-jahren/> (accessed: Aug. 21 2023).
- [72] vbw / Prognos AG, Prognos Strompreisprognose 2023. [Online]. Available: https://www.vbw-bayern.de/Redaktion/Frei-zugaengliche-Medien/Abteilungen-GS/Wirtschaftspolitik/2023/Downloads/vbw_Strompreisprognose_Juli-2023-2.pdf (accessed: Aug. 26 2023).
- [73] F. Wulandari and V. Kintu, Natural gas price forecast 2030-2050: What next for gas prices? [Online]. Available: <https://capital.com/natural-gas-prices-forecast-2030-2050> (accessed: Aug. 9 2023).
- [74] R. Shabaneh and M. Schenckery, "Assessing energy policy instruments: LNG imports into Saudi Arabia," *Energy Policy*, vol. 137, S1, p. 111101, 2020, doi: 10.1016/j.enpol.2019.111101.
- [75] Mathiesen B., Heat Roadmap Europe: Building the knowledge, skills, and capacity required to enable new policies and encourage new investments in the heating and cooling sector: Deliverable 6.1: Future fuel price review. [Online]. Available: https://heatroadmap.eu/wp-content/uploads/2020/01/HRE4_D6.1-Future-fuel-price-review.pdf (accessed: Aug. 9 2023).
- [76] Intratec, Demineralized Water Costs: Demineralized Water Current Costs, Historical Series & Forecasts. [Online]. Available: <https://www.intratec.us/products/water-utility-costs/commodity/demineralized-water-cost> (accessed: Aug. 9 2023).
- [77] R. O. Harthan et al., "Klimaschutzbeitrag verschiedener CO2-Preispfade in den BEHG-Sektoren Verkehr, Gebäude und Industrie," 2019. [Online]. Available: https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/1410/publikationen/2022-05-04_climate-change_19-2022_co2-preissensitivitaet-behg_0.pdf
- [78] J. L. Gunnerød, Long-term Market Analysis 2020-2050. [Online]. Available: <https://www.statnett.no/globalassets/for-aktorer-i-kraftsystemet/planer-og-analyser/lma/lma-update-2021.pdf> (accessed: Aug. 12 2023).
- [79] B. Leighty, Ammonia Renewable Energy Fuel Systems at Continental Scale: Transmission, Storage, and Integration for Deep Decarbonization of World's Largest Industry at Lower Cost Than as Electricity. [Online]. Available: <https://www.ammoniaenergy.org/wp-content/uploads/2019/12/NH3-Energy-2017-Bill-Leighty.pdf> (accessed: Aug. 29 2023).

- [80] Exactrix, Producing 8 % more yield with Anhydrous Ammonia at \$450 per ton equivalent. Manufacturing NH₃ On Farm, Small Portable Plants. Will They Work? [Online]. Available: https://www.exactrix.com/Broadcast_04_30_2015.htm (accessed: Aug. 29 2023).
- [81] W. C. Leighty, Alternatives to Electricity for Transmission and Annual-scale Firming Storage for Diverse, Stranded, Renewable Energy Resources: Hydrogen and Ammonia. [Online]. Available: <https://www.osti.gov/etdeweb/servlets/purl/21396853> (accessed: Aug. 30 2023).
- [82] C. Lühe, "Modulare Kostenschätzung als Unterstützung der Anlagenplanung für die Angebots- und frühe Basic Engineering Phase," Dissertation, Prozesswissenschaften, Technische Universität Berlin, Berlin, 2012. Accessed: Aug. 12 2023. [Online]. Available: <https://api-depositonce.tu-berlin.de/server/api/core/bitstreams/0e1856bb-62f6-4d4d-8516-42335b7e06e5/content>
- [83] J. Wiebe, Interview mit Vertreter der SAACKE GmbH zur Kesselfeuerung von Ammoniak am 24.07.2023. Karlsruhe.
- [84] S. Ito, M. Uchida, S. Onishi, T. Fujimori, H. Kobayashi, „Performance of Ammonia-Natural Gas Co-fired Gas Turbine for Power Generation“, AIChE 2018. Accessed: 26.05.2023. [Online]. Available: <https://www.ammoniaenergy.org/wp-content/uploads/2019/12/1545-Performance-of-Ammonia%E2%80%93Natural-Gas-for-Power-Generation-for-Power-Generation>
- [85] Pat. US. 5.313.406. Procedures for analyzing multicomponent FT-IR Spectra for unknown mixtures of gases, Temet Instruments Oy, Finland (Kauppinen, J. Saarinen, P.). App. 896.689, 1992-06-10. Publ. 1994-05-17. 13 s.