



OSTBAYERISCHE
TECHNISCHE HOCHSCHULE
REGENSBURG

Masterarbeit

Michael Heberl

Power-to-Ammoniak

Möglichkeiten zur erneuerbaren Elektrifizierung
und Dekarbonisierung der Ammoniakindustrie

Fakultät:	Elektro und Informationstechnik
Studiengang:	Master of Applied Research in Engineering Science
Abgabefrist:	31.10.2017
Betreuer/Prüfer:	Prof. Dr.-Ing. Michael Sterner
Zweitprüfer:	Prof. Dr.-Ing. Thomas Lex

Erklärung zur Masterarbeit

1. Mir ist bekannt, dass dieses Exemplar der Masterarbeit als Prüfungsleistung in das Eigentum der Ostbayerischen Technischen Hochschule Regensburg übergeht.
2. Ich erkläre hiermit, dass ich diese Bachelorarbeit/Masterarbeit selbständig verfasst, noch nicht anderweitig für Prüfungszwecke vorgelegt, keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie wörtliche und sinngemäße Zitate als solche gekennzeichnet habe.

Ort, Datum und Unterschrift

Student: Michael Heberl
Matrikelnummer: 3078842
Bearbeitungsdauer: 01.08.2017 – 31.10.2017

Zusammenfassung

Ammoniak ist Grundbaustein für die Herstellung von Düngemitteln und dementsprechend für die Nahrungsmittelindustrie unentbehrlich. Ca. 40-50 % der Weltbevölkerung sind von Nahrungsmitteln abhängig, die mit Hilfe von Ammoniakdüngern hergestellt wurden. Weltweit wurden alleine im Jahr 2015 181 Mt Ammoniak produziert, wodurch die Ammoniakherstellung mit 1,2 % am gesamten Energieverbrauch der Welt beteiligt ist und für 0,93 % der globalen Treibhausgasemissionen zuständig ist.

Auch in Zeiten der Energiewende ist diese Grundstoffchemikalie unentbehrlich, ist aber auf einem anderen Wege herzustellen. Ziel dieser Arbeit ist die Darstellung verschiedener Möglichkeiten zur erneuerbaren Elektrifizierung und Dekarbonisierung der Ammoniakindustrie, wodurch der Einsatz von herkömmlichen Energieträgern wie Erdgas, Kohle und Öl negiert werden kann.

Ammoniak wird aktuell über das Haber-Bosch-Verfahren aus den Rohstoffen Erdgas, Kohle und Öl gewonnen. Bei diesem Verfahren wird über einen Primär- und Sekundärreformer Wasserstoff und Stickstoff gewonnen. Andere Gasbestandteile werden gefiltert oder umgewandelt, um schädliche Katalysatorgifte (CO , H_2S) zu entfernen. Im Reaktor wird an Eisenkatalysatoren aus Wasserstoff und Stickstoff letztendlich Ammoniak hergestellt. Der Energieverbrauch des Haber-Bosch Verfahrens schwankt zwischen 7,8 MWh/t NH_3 für eine moderne und sehr effiziente Anlage mit Erdgas und 13,6 MWh/t NH_3 für eine alte mit Kohle betriebene Anlage. An Emissionen treten pro hergestellter Tonne Ammoniak je nach Rohstoff 1,6-3,8 t CO_2 -eq auf.

Neben der Biomassevergasung gibt es mehrere rein elektrische Ansätze zur Ammoniakherstellung. Die unterschiedlichen elektrochemischen Ansätze zur direkten Ammoniaksynthese, wie der Einsatz von Flüssigsalzelektrolyten oder Feststoffelektrolyten, wurden in Abschnitt 3.2 vorgestellt. Einige dieser Technologien zeigen vielversprechende Ansätze, sind jedoch zum aktuellen Zeitpunkt noch zu weit von einem industriellen Einsatz entfernt.

Der Einsatz der Wasserelektrolyse in Kombination mit einer Luftzerlegungseinheit ist die derzeit vielversprechendste Methode Ammoniak auf einem strombasierten und dekarbonisierten Wege herzustellen. Bei diesem System wird Wasserstoff im Elektrolyseur und Stickstoff in der Luftzerlegungseinheit hergestellt. Die Ammoniaksynthese findet hierbei in einem Reaktor nach Vorbild des Haber-Bosch-Prozesses statt. Mit diesem System ist ein Energieverbrauch von ca. 10 MWh/t NH_3 notwendig. Durch den Einsatz von rein erneuerbar hergestelltem Strom als Energieträger lässt sich mit diesem Technologiezusammenschluss die Ammoniakherstellung komplett Emissionsfrei gestalten. Dadurch können alleine in Deutschland jährlich bis zu 7,8 Mt CO_2 -eq eingespart werden.

Eine zukünftige Umstrukturierung der Ammoniakherstellung und der gesamten chemischen Industrie ist unabdingbar. Diese kann aber nur parallel mit einem Ausbau erneuerbarer Energien umgesetzt werden. Mit der Wasserelektrolyse und der Luftzerlegungseinheit sind die technischen Möglichkeiten für diesen Umbau bereits heute gegeben und brauchen nur noch eingesetzt werden.

Abstract

Ammonia is a fundamental raw material for the production of fertilizer and essential for the food industry. About 40-50 % of the world population depends on food produced with the assistance of ammonia fertilizers. In 2015 181 Mt ammonia was produced worldwide. The ammonia production is responsible for 1,2 % of the global energy consumption and 0,93 % of the global greenhouse gas emissions.

Even in times of the energy transition this base chemical is essential, although it should be produced on a different way. It is therefore the objective of this work to show different possibilities for an electrified and decarbonised ammonia industry powered by renewable energies. As a result the use of conventional energy carriers like gas, coal and oil will be negotiated.

Ammonia is produced with the Haber-Bosch process from gas, coal and oil as feedstock. In this process a primary and a secondary reformer is used to produce hydrogen and nitrogen. Other gaseous components are filtered and converted to remove catalyst poisons (CO, H₂S). In the reactor iron catalysts are used to produce ammonia out of hydrogen and nitrogen. The energy consumption of the Haber-Bosch process varies between 7,8 MWh/t NH₃ for a modern and really efficient gas based plant and 13,6 MWh/t NH₃ for an old coal based plant. The production of one ton ammonia causes emissions between 1,6-3,8 t CO₂-eq based on the used feedstock.

Beside biomass gassing there are several electric technologies to produce ammonia. The different electrochemical technologies to synthesize ammonia on a direct way, like solid state electrolysis or molten salt electrolytes, are shown in section 3.2. Some of these technologies show a good potential, but all of them are far off the use in the industry.

The use of an electrolyser in combination with an air separation unit is the most promising way to produce ammonia on an electrified and decarbonised way. In this system hydrogen is produced in the electrolyser and nitrogen in the air separation unit. The ammonia synthesis works in a reactor based on the Haber-Bosch process. Using this system the production of one ton ammonia has an energy consumption of 10 MWh. With the use of renewable energies in this combination of technologies a greenhouse gas emissions free ammonia production is possible. In Germany alone 7,8 t CO₂-eq can be saved.

A future reorganization of the ammonia industry and the complete chemical industry is indispensable. A parallel expand of renewable energies is necessary to realize this approach. With electrolysers and air separation units the technical possibilities for this reconstruction are already given. All that remains is the implementation of them.

Inhaltsverzeichnis

Erklärung zur Masterarbeit	2
Zusammenfassung	3
Abstract	4
1. Ammoniakherstellung im Zuge der Energiewende	6
1.1 Die Ammoniakproduktion in Zahlen	7
1.2 Weiterverarbeitung von Ammoniak	10
1.3 Ammoniak als alternativer Energieträger	11
2. Herkömmliche Ammoniakherstellung – Das Haber-Bosch-Verfahren	13
2.1 Das Verfahren	13
2.2 Wasserstoffquellen	16
2.3 Energieverbrauch.....	17
2.4 Emissionen	22
2.5 Alternativen zum Haber-Bosch-Verfahren	26
3. Strombasierte Herstellungsverfahren.....	30
3.1 Grundlegende Zusammenhänge bei der Stickstoffreduktion	30
3.2 Ansätze zur elektrochemischen Ammoniaksynthese	33
3.2.1 Flüssigsalzelektrolyt Systeme	33
3.2.2 Keramische Feststoffelektrolyte	36
3.2.3 Polymerelektrolytmembran Systeme	40
3.2.4 Sonstige Elektrolytarten	43
3.2.5 Möglichkeiten der elektrochemischen Ammoniaksynthese	45
3.3 Ammoniakherstellung mittels Wasserelektrolyse und Haber-Bosch.	47
3.4 Stickstoffbereitstellung	51
3.5 Einsparpotential an Emissionen durch den Einsatz von alternativen Ammoniakherstellungsverfahren.....	53
3.6 Aktuelle Projekte	56
4. Ausblick.....	58
5. Verzeichnisse.....	59
5.1 Abbildungsverzeichnis	59
5.2 Tabellenverzeichnis	61
5.3 Abkürzungsverzeichnis	62
5.4 Literaturverzeichnis	63

1. Ammoniakherstellung im Zuge der Energiewende

Kaum ein Monat vergeht, in dem in den Nachrichten nicht über die Energiewende berichtet wird. Egal ob Diskussionen über den Netzausbau, Neuigkeiten zum Bau neuer Windkraftanlagen oder Meldungen aus der Politik zum Thema Braunkohlestrom, die Energiewende ist ein allgegenwärtiger Begriff in der heutigen Zeit. Aber was steckt alles hinter dem Begriff Energiewende?

„Die Energiewende besteht im Kern aus zwei Teilen:

1. Ausbau und Nutzung erneuerbarer Energien und
2. Umsetzung von Maßnahmen der Energieeffizienz.“

schreiben Sterner und Stadler in ihrem Buch „Energiespeicher – Bedarf, Technologie, Integration“ über die Energiewende [1]. Der Ausbau erneuerbarer Energien ist auch in der breiten Öffentlichkeit ein präsent Thema. Aufgrund der Vielzahl an Photovoltaik-Anlagen auf den Dächern deutscher Haushalte und Windkraftanlagen an Autobahnen gibt es wohl kaum Bürger, die noch nicht vom Ausbau erneuerbarer Energien gehört haben. Bei der Nutzung dieser sieht es allerdings anders aus. Im Jahr 2013 hatten die zehn größten Ökostromanbieter Deutschlands zusammen nur 3,56 Millionen Privatkunden [2].

Maßnahmen zur Energieeffizienz sind ebenfalls den meisten Menschen bewusst. Nach der bundesweiten Einführung der Energiesparlampe wurde in den vergangenen Jahren durch den vermehrten Umstieg auf LEDs ein weiteres Mal der Begriff Energieeffizienz publik gemacht. Auch die kürzlich im EU Parlament diskutierte Einführung neuer Energielabels für Geräte wie Kühlschränke oder Waschmaschinen, wird durch die Bestrebungen großer Firmen, Geräte mit geringerem Strombedarf auf den Markt zu bringen, umgesetzt.

Parallel zu diesen Punkten werden oft Treibhausgase genannt. Nicht erst seit dem Dieselskandal wird der Ausstoß von CO₂ und anderen Treibhausgasen als Ursache des anthropogenen Klimawandels genannt. Eine umfassende Dekarbonisierung ist also ebenfalls ein wichtiger Bestandteil der Energiewende.

Neben diesen weit verbreiteten Punkten der Energiewende gibt es aber noch weitere wichtige Faktoren, die zu beachten sind. Der Netzausbau und der potentielle Einsatz von Energiespeichern zur Verteilung bzw. Speicherung erneuerbarer Energien ist ein ebenso wichtiges Thema wie der eigentliche Ausbau von z.B. PV-Anlagen und Windkraftanlagen. Ein weiterer großer Punkt liegt in der Umgestaltung der energieintensiven Industrie. Strombasierte Prozesse oder Wärme können in Großteilen mit erneuerbarer Energie und Power-to-Heat ersetzt werden. Viele Industrieprozesse benötigen aber Energieträger wie Erdgas, Kohle oder Öl nicht zur Stromerzeugung, sondern als Ausgangsstoff zur Weiterverarbeitung. Eine Substitution dieser Stoffe mit Hilfe von erneuerbaren Energien gilt es zu prüfen.

In Abbildung 1 ist die Energieintensität der in Deutschland größten Industriebranchen aufgetragen. Die Energieintensität setzt sich aus dem Endenergiebedarf und der Bruttowertschöpfung der jeweiligen Branche zusammen. Neben der Metallerzeugung hat die Grundstoffchemie und der nichtenergetische Verbrauch (NEV) den größten Energiebedarf. In dieser Branche werden Erdgas, Kohle und Öl häufig als Ausgangsstoff für die

Weiterverarbeitung zu verschiedenen Chemikalien verwendet. Es gilt also nicht nur einen Brennstoff, sondern auch einen Rohstoff zu substituieren.

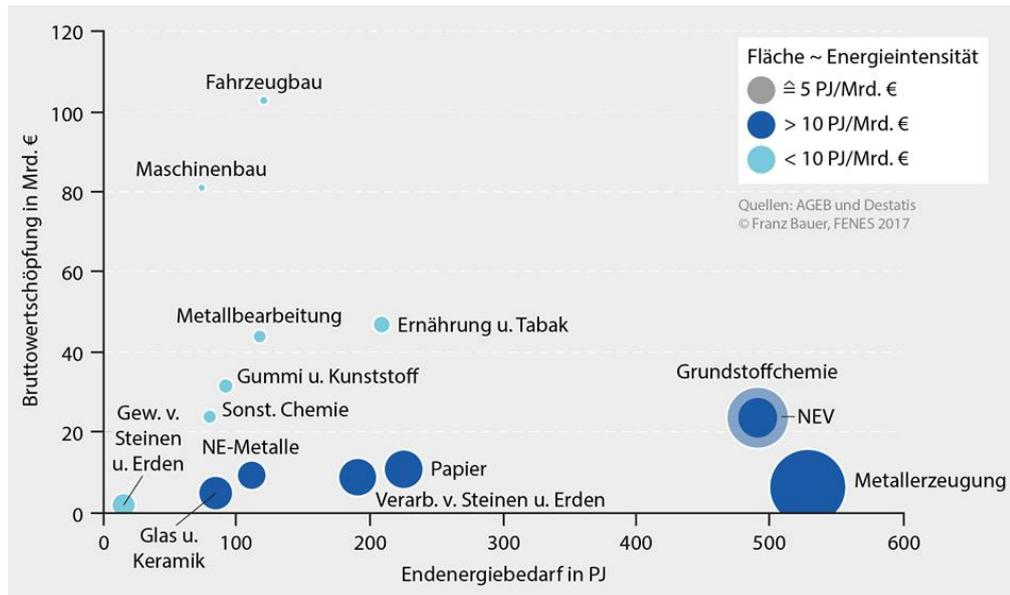


Abbildung 1: Endenergiebedarf, Bruttowertschöpfung und Energieintensität verschiedener Industriebranchen. Datenquellen: [3, 4].

Einen großen Bereich der Grundstoffchemie macht die Produktion von Ammoniak aus. 20 % des gesamten Energieverbrauches der chemischen Industrie werden für die Ammoniakherstellung verwendet [5]. 90 % des Ammoniaks wird über das Haber-Bosch-Verfahren hergestellt, wobei Erdgas, Kohle und Öl als Roh- und Brennstoff zum Einsatz kommen [6]. Auf dieses Verfahren wird in Kapitel 2 genauer eingegangen. Wie dieser Prozess mit erneuerbaren Energien gestaltet werden kann, wird in Kapitel 3 vorgestellt.

Ammoniak ist ein wichtiger Bestandteil der heutigen Nahrungsmittelindustrie. 80 % des hergestellten Ammoniaks wurden 2011 in der Düngemittelindustrie benötigt [7]. Die Ammoniakproduktion macht damit 87-94 % des Energiebedarfs der Düngemittelindustrie aus [8, 9]. Die restlichen 20 % Ammoniak wurden u.a. für Sprengstoffe, Pharmazeutika oder Reinigungsprozesse verwendet [10]. Auf Zahlen zur Ammoniakproduktion wird in Abschnitt 1.1 eingegangen, auf Möglichkeiten zur Weiterverarbeitung in 1.2. Nach Abschätzungen von Erisman et al. sind 40 % der Weltbevölkerung von der Nahrung, die durch den Einsatz von Ammoniak haltigen Düngemitteln produziert wurde, abhängig [11]. Nach Fertilizer Europe sind es sogar 50 % [12]. Bei der Verwendung von Ammoniak als alternativen Energieträger kann ein potentieller Konflikt zwischen dem Einsatz als Düngemittel oder als Energieträger auftreten, auf den in 1.3 eingegangen wird.

1.1 Die Ammoniakproduktion in Zahlen

Ammoniak ist mit einer Produktion von 181.341 kt im Jahr 2015 eine der wichtigsten Grundstoffchemikalien weltweit [13]. Eine Aufteilung der im Jahr 2015 produzierten Ammoniakmenge nach Regionen ist in Abbildung 2 dargestellt. Ostasien hat mit 41,98 % den mit Abstand größten Anteil an der

Gesamtproduktion, gefolgt von Osteuropa und Zentralasien. Industriestaaten, wie sie in Nordamerika, Westeuropa und Zentraleuropa zu finden sind, nehmen dagegen nur mittlere (Nordamerika mit 9,16 %) bis hintere (Westeuropa 6,14 %, Mitteleuropa 3,00 %) Plätze in dieser Aufteilung ein. Ein Zusammenschluss der EU Länder kommt ebenfalls nur auf 9,41 %. Den geringsten Anteil an der Weltproduktion haben Afrika und Ozeanien mit 2,98 % bzw. 0,96 %. Es ist also schnell erkennbar, dass die Hauptproduzenten von Ammoniak primär im asiatischen Raum beheimatet sind.

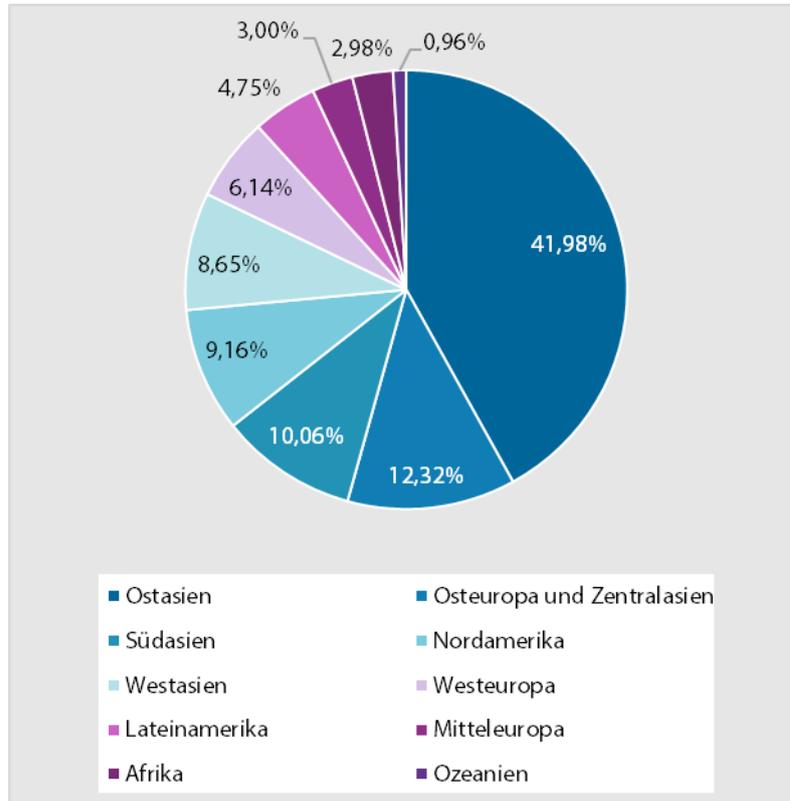


Abbildung 2: Aufteilung des produzierten Ammoniaks nach Regionen für das Jahr 2015. Datenquelle: [13].

In Abbildung 3 ist die jährliche Ammoniakproduktion der 28 EU Länder, von Ostasien als größten Produzenten und der gesamten Welt aus den Jahren 2004 bis 2015 dargestellt. Die Weltproduktion ist von 140.284 kt im Jahr 2004 auf 181.341 kt im Jahr 2015 gestiegen, im Jahr 2002 lag die Weltproduktion noch bei 128.000 kt [9]. Dies entspricht einem Wachstum von fast 30 %. Die EU produzierte im Jahr 2004 17.776 kt, im Jahr 2015 waren es 17.068 Mt. Deutschland hat davon im Jahr 2007 3.334 kt, also ca. 19 %, produziert [14]. Wird der Verlauf der zwölf dargestellten Jahre betrachtet, kann schnell erkannt werden, dass die Ammoniakproduktion in der EU stark stagniert. In Ostasien dagegen lässt sich ein starkes Wachstum beobachtet. Ausgehend von 48.063 kt im Jahr 2004 stieg die Ammoniakproduktion in diesem Teil der Welt auf 76.121 kt im Jahr 2015. Dies entspricht einem Anstieg um 28.058 kt oder von 58,4 %.

Trotz dieses Trends geht die „International Fertilizer Industry Association“ (IFA) in ihrem „Düngemittel Ausblick 2016 – 2020“ von keiner weiteren Steigerung

der Kapazitäten in Ostasien aus [15]. Die globale Ammoniakproduktion steigt 2020 auf ca. 230 Mt, insbesondere durch Anstiege der Produktion in Afrika, Nordamerika, Osteuropa und Zentralasien. Da der Verbrauch an Düngemitteln in Südasien, Lateinamerika und Ozeanien nicht mehr durch die Eigenproduktion gedeckt werden kann, geht die Organisation von einem vermehrten Stickstoffdünger Import dieser Regionen aus.

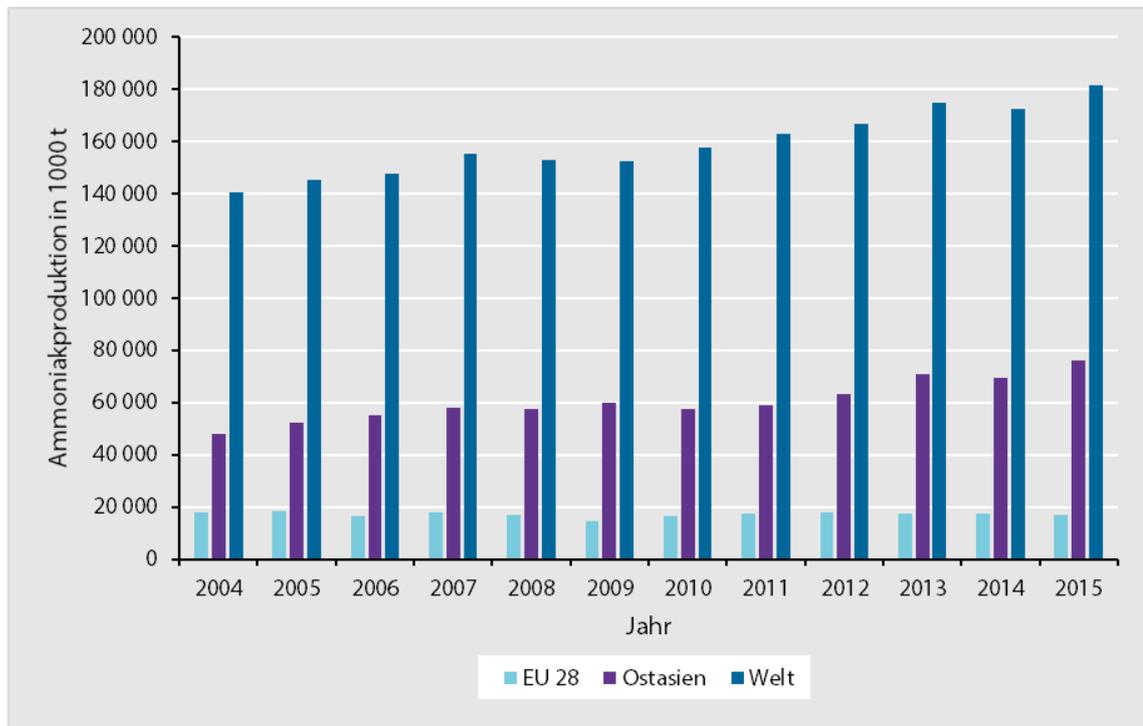


Abbildung 3: Jährliche Ammoniakproduktion in 1000 t in der EU, Ostasien und der Welt in den Jahren 2004 bis 2015. Datenquelle: [13].

Die „International Energy Agency“ (IEA) hat verschiedene Szenarien geprüft, in denen die Produktion verschiedener Chemikalien für das Jahr 2050 vorhergesagt wird [16]. In einem Szenario mit geringer Nachfrage an Chemikalien liegt die Ammoniakproduktion bei 259 Mt, in einem Szenario mit hoher Nachfrage bei 300 Mt. In der EU entspricht dies einem Zuwachs auf 29 Mt bzw. auf 31 Mt im Jahr 2050. Auch für die Produktion in China wird nur noch eine sehr geringe Steigerung von 51 Mt im Jahr 2009 auf 56 Mt bzw. 64 Mt prognostiziert.

Es kann also für die nächsten Jahre bis Jahrzehnte davon ausgegangen werden, dass der starke Anstieg der letzten Jahre im ostasiatischen Raum in eine Stagnationsphase übergeht. Die Produktion in der EU wird zunächst in der aktuellen Stagnationsphase bleiben. Die Ammoniakproduktion in Regionen wie Nordamerika und Afrika werden dagegen voraussichtlich etwas steigen.

Die in Deutschland produzierten 3.334 kt Ammoniak verteilen sich auf fünf verschiedene Produktionsstandorte, die in Tabelle 1 aufgelistet sind. Die an diesen Standorten produzierten Mengen liegen zwischen 900-3300 t/Tag. Summiert ergibt sich eine produzierte Ammoniakmenge von 3.260 kt/Jahr [14]. Die Produktionsanlagen wurden zwischen 1969 und 1978 zum ersten Mal in Betrieb genommen und zählen dementsprechend zu den älteren Anlagen dieser Welt.

Als Rohstoff wurde größtenteils Erdgas für die Weiterverarbeitung verwendet. Auf die genaue Rohstoffverteilung innerhalb Deutschlands und Einflüsse des Baujahres auf den Energieverbrauch einer solchen Anlage wird in Wasserstoffquellen Abschnitt 2.2 und 2.3 genauer eingegangen.

Tabelle 1: Auflistung deutscher Ammoniakanlagen mit jeweiliger Kapazität, Jahr der Inbetriebnahme und eingesetzter Rohstoffe bzw. Prozesse nach [14].

Standort	Kapazität in t/Tag	Jahr der Inbetriebnahme	Rohstoff/ Prozess
Dormagen	900	1969/70	Erdgas/ Dampfreformierung
Gelsenkirchen	1250	1973	Gasöl/ partielle Oxidation
Brunsbüttel	2000	1978	Destillationsrückstand/ partielle Oxidation
Ludwigshafen	2400	1971/82	Erdgas/ Dampfreformierung
Piesteritz	3300	1974/75	Erdgas/ Dampfreformierung

Die Preise für Ammoniak sind stark vom aktuellen Erdgas-, Kohle- und Erdölpreis abhängig. Bartels gibt 2008 den aktuellen Ammoniakpreis mit ca. 700-1000 \$/t NH₃ an [17]. In den 1990ern lag der Preis noch bei 200-400 \$/t NH₃. Als Grund für diese Preissteigerung werden steigende Erdgaspreise angegeben. Für eine Testanlage mit Dampfreformierung berechnet er Kosten in Höhe von 497,55 \$/t

Boulamanti und Moya haben die Produktionskosten verschiedener Chemikalien untersucht [18]. Hier wurde ein Preis von 337 €/t NH₃ für das Jahr 2013 berechnet. Zu beachten ist hierbei, dass Investitionskosten und Transportkosten nicht im Tonnagepreis enthalten sind. Saudi-Arabien und Russland haben dagegen Produktionskosten von 57 € bzw. 111 €/t NH₃, was wiederum an den standortbedingten günstigeren Rohstoffpreisen liegt. Wie erneuerbar erzeugter Ammoniak im Vergleich zu diesen Preisen zu bewerten ist, wird in Abschnitt 3.3 dargestellt.

1.2 Weiterverarbeitung von Ammoniak

80 % des hergestellten Ammoniaks wird für die Produktion von Düngemittel verwendet [7]. Eine Übersicht verschiedener aus Ammoniak erzeugter Produkte und die jeweils notwendige Ammoniakmenge sind in Tabelle 2 aufgelistet. So werden z.B. für die Harnstoffproduktion 567 kg NH₃/t Harnstoff benötigt [19, 20]. Harnstoff, wasserfreier Ammoniak, Ammoniumsulfat und Ammoniumnitrat werden als Düngemittel oder Düngemittelzusatz verwendet. Ammoniumsulfat wird zusätzlich in Feuerlöschpulvern und Ammoniumnitrat in Sprengstoffen verwendet. Die beiden Ammoniumphosphate werden vor allem in der Herstellung von Flammschutzmittel und Brandschutzbeschichtung eingesetzt.

Tabelle 2: Übersicht über verschiedene aus Ammoniak gewonnene Produkte und die jeweils zur Produktion benötigte Ammoniakmenge nach [19, 20]

Produkt	Benötigte Ammoniakmenge in kg NH ₃ /t Produkt
Wasserfreier Ammoniak	1000
Harnstoff	567
Ammoniumsulfat	255
Ammoniumnitrat	219
Di-Ammoniumphosphat	219
Mono-Ammoniumphosphat	134

Insbesondere Harnstoff wird häufig in direkter Kombination mit einer Haber-Bosch-Anlage hergestellt [9]. Hintergrund dieser direkten Hintereinanderschaltung der beiden Herstellungsprozesse liegt in der weiteren Verwendung von CO₂. Zur Herstellung von Harnstoff CH₄N₂O wird neben Ammoniak, wie die chemische Formel schon zeigt, auch Kohlenstoff benötigt. Hierfür wird CO₂ verwendet. Bei der Zusammenführung des Haber-Bosch-Prozesses mit der Harnstoffproduktion werden Teile der CO₂ Emissionen der Ammoniakproduktion aufgefangen und weiterverarbeitet. Ca. 1/3 des dort freigesetztem CO₂ wird direkt für die gekoppelte Harnstoffproduktion verwendet [21]. Bei einer kompletten Dekarbonisierung der Ammoniakherstellung bedeutet dies, dass das CO₂ aus anderen Quellen für die Harnstoffproduktion bereitzustellen ist.

Wird der Ammoniak nicht direkt vor Ort weiterverarbeitet, gilt es ihn zu speichern und zu transportieren. Zur Speicherung stehen heute drei verschiedene Methoden zur Verfügung. Große Kapazitäten werden in gekühlten Tanks bei -33 °C gelagert. Solche Tanks stehen mit Kapazität von 10.000 t, 30.000 t oder 50.000 t zur Verfügung. Eine weitere Möglichkeit der Ammoniakspeicherung bieten unter Druck stehende Speicherzylinder, die eine maximale Kapazität von 1.700 t fassen. Eine letzte Variante bieten halb gekühlte Tanks. Speicherverluste sind bei diesen drei Ansätzen quasi nicht vorhanden und können vernachlässigt werden. Transportiert werden kann der Ammoniak in diesen Tanks mittels Schiffen, Eisenbahnen und LKWs auf der Straße.

Bei allen drei Speicherarten ist sowohl bei der Speicherung als auch beim Transport des Ammoniaks ein erhöhter Sicherheitsstandart einzuhalten, da ein Austreten von Ammoniak z.B. in stark besiedelten Gebieten ein hohes Sicherheitsrisiko darstellt [22].

1.3 Ammoniak als alternativer Energieträger

Verschiedene Forschergruppen und Einrichtungen haben sich mit dem Gedanken beschäftigt, Ammoniak als Energieträger bzw. Wasserstoffspeicher zu verwenden [7, 16, 17]. Hintergrund dieser Ansätze liegt in der Energiedichte des flüssigen Ammoniaks. Diese ist mit 3,53 kWh/l NH₃ um das ca. 1,5-fache größer als bei flüssigen Wasserstoff mit 2,36 kWh/l H₂ [7].

Neben der hohen Energiedichte hat Ammoniak weitere Vorteile gegenüber reinem Wasserstoff oder anderen Energieträgern wie z.B. Erdgas. Transport und Speicherung von Ammoniak sind seit langem Stand der Technik und weitestgehend erprobt [16]. Infrastruktur für Transport und Speicherung des

Ammoniaks ist in Teilen bereits vorhanden und nur noch weiter auszubauen. Ein großer Vorteil liegt bei der Verbrennung des Ammoniaks darin, dass hierbei nur Wasser und Stickstoff als Abgase auftreten [17]. CO₂ Emissionen, wie bei der Verbrennung von Erdgas, treten bei der Verwendung von Ammoniak nicht auf. Rückverstromt wird der Ammoniak über eine Hochtemperatur oder eine Alkalischen Brennstoffzelle [7].

Die Verwendung von Ammoniak bringt allerdings zwei Nachteile mit sich. Ammoniak ist ein Gefahrstoff. Ammoniakdämpfe wirken bereits in geringer Konzentration reizend und in höherer Konzentration ätzend auf Atemwege und Schleimhäute. Bei einer längeren Exposition kann das Einatmen von Ammoniak sogar zum Tod führen. Zudem ist Ammoniak als wassergefährdend einzustufen. Folglich sind besondere Sicherheitsmaßnahmen beim Handling mit Ammoniak zu treffen.

Der größte Nachteil in der Verwendung von Ammoniak als Energieträger liegt in der dadurch auftretenden Konkurrenz zur Nahrungsmittelindustrie. Wie bereits erwähnt, sind ca. 40-50 % der Weltbevölkerung auf Nahrungsmittel angewiesen, die durch Ertragssteigerungen mithilfe von Stickstoffdünger erzielt werden [11, 12]. Wird Ammoniak eine lukrative Alternative zu herkömmlichen Energieträgern, kann es in der Düngemittelindustrie zu einschneidenden Lieferengpässen kommen. Die bisher ausreichend vorhandenen günstigen Düngemittel für die Nahrungsmittelproduktion werden knapper, Lebensmittel werden teurer und damit für gering verdienende Schichten schwerer zugänglich. Insbesondere in Dritte Welt Ländern kann das dadurch vermehrte Auftreten von Hungersnöten nicht ausgeschlossen werden.

Da der oben genannte Nachteil aus ethischer Sicht nicht vertretbar ist, wird im Rahmen dieser Masterarbeit nicht weiter auf den Einsatz von Ammoniak als Energieträger oder Wasserstoffspeicher eingegangen.

2. Herkömmliche Ammoniakherstellung – Das Haber-Bosch-Verfahren

Zur industriellen Herstellung von Ammoniak wird überwiegend das Haber-Bosch-Verfahren verwendet. 90 % des weltweit hergestellten Ammoniaks werden über dieses Verfahren produziert [6]. Das Verfahren wurde von Fritz Haber und Carl Bosch Anfang des 20. Jahrhunderts entwickelt. Fritz Haber lieferte hierfür 1913 eine fundamentale Arbeit zur technischen Darstellung von Ammoniak [23]. Carl Bosch gelang es dann die Laborversuche von Fritz Haber auf ein industrielles Niveau anzuheben und so eine großtechnische Produktion von Ammoniak zu ermöglichen. Beide haben für ihre Errungenschaften den Nobelpreis für Chemie erhalten (Haber 1918, Bosch 1931).

Neben den beiden namengebenden Wissenschaftlern sind im Zusammenhang mit dem Haber-Bosch-Verfahren die Chemiker Justus von Liebig und Alwin Mittasch zu erwähnen. Von Liebig entdeckte die Mineralstoffaufnahme von Pflanzen aus der Erde und kam so auf die Idee der Mineraldünger [24]. Alwin Mittasch dagegen war maßgeblich an der Katalysatorentwicklung für die Ammoniaksynthese beteiligt und arbeitete eng mit Carl Bosch zusammen [25].

Die grundlegenden Schritte der Ammoniaksynthese, wie z.B. Vorgänge an den Eisenkatalysatoren, sind in den mehr als 100 Jahren seit der Erfindung des Verfahrens gut erforscht worden, u.a. in [26, 27]. Es besteht aber immer noch eine Lücke zwischen Grundlagenforschung und den in der Industrie eingesetzten Anlagen [10]. Die Grundsätze der Ammoniakherstellung mittels Haber-Bosch-Verfahren werden im nachfolgenden Abschnitt 2.1 vorgestellt. Die verschiedenen Wasserstoffquellen, die für den Prozess verwendet werden, werden in 2.2 aufgezeigt. Die für die Herstellung des Ammoniaks aufzuwendende Energie wird in 2.3 betrachtet, die daraus resultierenden Emissionen in 2.4. Mögliche Alternativen zum Haber-Bosch-Prozess werden in 2.5 vorgestellt.

2.1 Das Verfahren

Durch das Haber-Bosch-Verfahren kann aus Erdgas, Naphtha, Kohle oder Öl kombiniert mit Stickstoff aus der Luft Ammoniak hergestellt werden. Im folgenden Kurzüberblick wird primär der Einsatz von Erdgas dargestellt, da Erdgas der am weitesten verbreitete Ausgangsstoff der Ammoniaksynthese ist. In Abschnitt 2.2 wird noch genauer auf die Rohstoffverteilung in der Ammoniakherstellung eingegangen.

Das Herstellungsverfahren setzt sich aus mehreren Teilprozessen zusammen. Diese sind der Primärreformer, Sekundärreformer, Konvertierung, Gaswäsche, Methanisierung und die eigentliche Ammoniaksynthese nach dem Haber-Bosch Verfahren. In Abbildung 4 ist der Prozess schematisch als Blockdiagramm mit Ein- und Ausgangsgrößen dargestellt.

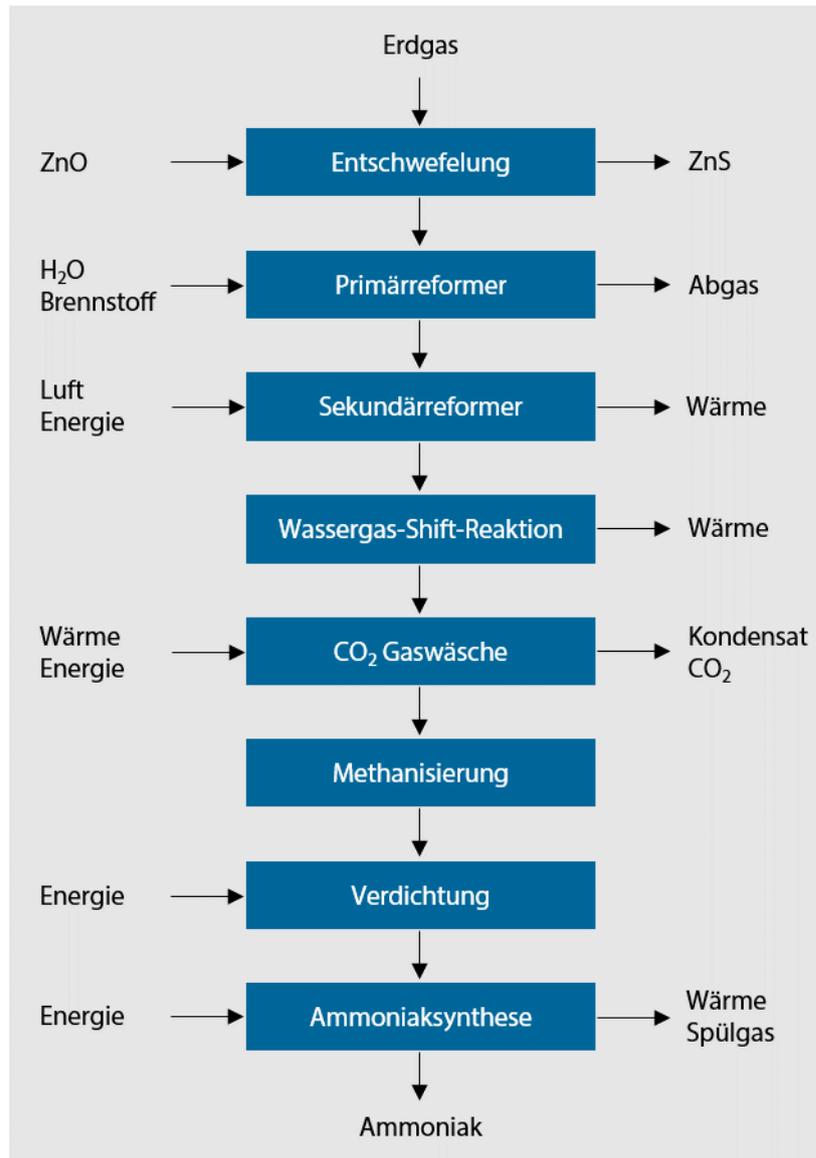
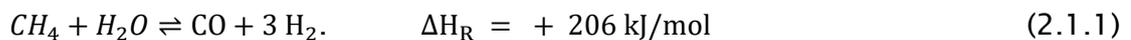
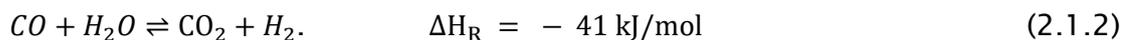


Abbildung 4: Blockdiagramm des Haber-Bosch Prozesses mit Erdgas als Ausgangsstoff nach [22].

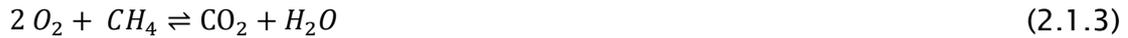
Vor dem Primärreformer wird zunächst das eingesetzte Erdgas entschwefelt, um so die nachfolgenden Nickelkatalysatoren zu schützen [22]. Aus den Eingangsstoffen Methan CH_4 und Wasserdampf H_2O wird dann im Primärreformer bei etwa $700\text{-}850\text{ °C}$ Wasserstoff H_2 hergestellt:



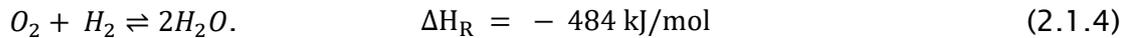
Das so entstandene Kohlenstoffmonoxid CO wird teilweise zu Kohlenstoffdioxid CO_2 und H_2 gewandelt (Stichwort Wassergas-Shift-Reaktion):



Dieses Gasmisch, bestehend aus H_2O , H_2 , CH_4 , CO und CO_2 , wird dann in den Sekundärreformer weitergeleitet. Hier wird verdichtete Luft zugeführt. Bei der dort herrschenden Temperatur von ca. 1100 °C reagiert der Luftsauerstoff teilweise mit dem nichtreagierten Methan:



und dem Wasserstoff:



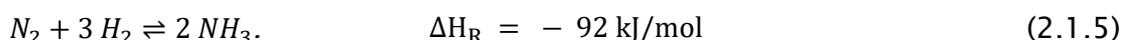
Anschließend laufen wieder die Reaktionen aus Gleichung (2.1.1) und (2.1.2) ab. Es gibt Bestrebungen, die sehr hohe Abwärme des Sekundärreformers in den Prozess zurückzuführen und damit eine abgewandelte Art des Primärreformers, der dann keine anderweitige, externe Wärmezufuhr mehr benötigt, zu beheizen. Dadurch wird die hochwertige Wärme nicht für die Wasserdampfherstellung verwendet, was thermodynamisch betrachtet verschwenderisch ist. Dieser Ansatz wird autotherme Reformierung genannt [22]. Mit dem in der Luft enthaltenen Stickstoff N_2 und dem bereits hergestellten H_2 sind die für die eigentliche Ammoniaksynthese benötigten Ausgangsstoffe bereits im Gasmisch enthalten. Da aber Kohlenoxide schädlich für die Eisenoxid-Mischkatalysatoren sind, sind diese aus dem Gasmisch zu entfernen.

Kohlenmonoxid wird im Konvertierungsschritt mittels der Wassergas-Shift-Reaktion aus Gleichung (2.1.2) bei Temperaturen von 200-400 °C an Eisen- und Kupfer-Katalysatoren zu CO_2 gewandelt, da sich CO_2 leichter aus einem Gasmisch abtrennen lässt. Der gleichzeitig entstehende Wasserstoff wird bei der späteren Ammoniaksynthese benötigt.

Der Großteil des CO_2 wird über die sogenannte Gaswäsche aus dem Gasmisch entfernt. Hierbei wird durch ein CO_2 absorbierendes Lösemittel, meist Methyl-diethanolamin, CO_2 ausgewaschen. Das abgetrennte CO_2 wird dann teilweise für die Harnstoffproduktion verwendet, der Rest wird an die Atmosphäre abgegeben. Ein Einsatz von CO_2 -Abscheidung und -Speicherung (carbon dioxide capture and storage CCS) ist an dieser Stelle denkbar, um den CO_2 Ausstoß herkömmlicher Anlagen zu verringern [16].

Die letzten Spuren an CO_2 und CO werden letztendlich über einen Methanisierungsschritt beseitigt. Hier erfolgt die Umkehrung der Reaktionen (2.1.1) und (2.1.2) bei ca. 300 °C an einem Nickelkatalysator, bei der dann wieder Methan entsteht. Dadurch sind keine für die Katalysatoren schädliche Kohlenstoffoxide mehr im Gasstrom und die eigentliche Ammoniaksynthese kann beginnen. Das im Synthesegas enthaltene Wasser wird über eine Kondensation verflüssigt und abgetrennt.

Die Ammoniaksynthese erfolgt in einem Hochdruckreaktor. Als Katalysator wird α -Eisen verwendet, was durch die Reduktion von Eisenoxid-Mischstrukturen aus Eisen(II/III)-Oxid Fe_3O_4 in Kombination mit Kaliumoxid K_2O , Calciumoxid CaO , Aluminiumoxid Al_2O_3 und Siliciumdioxid SiO_2 im Synthesegasstrom entsteht [10]. Der Stickstoff N_2 reagiert mit dem Wasserstoff bei 100-350 bar (je nach Alter der Anlage) und 300-550 °C zu Ammoniak NH_3 und setzt bei dieser exothermen Reaktion wiederum Wärme frei [7]:



Der Hohe Druck ist dem Prinzip des kleinsten Zwanges nach Le Chatelier geschuldet [28, 29]. Je höher der Druck, desto höher die Ausbeute an NH_3 [30]. Bei der Temperatur wird ein Kompromiss eingegangen. Aus thermodynamischer

Sicht, zu sehen an der negativen Enthalpie, ist eine niedrige Temperatur vorteilhaft, aus kinetischer Sicht ist für die Aktivierung des Stickstoffes eine hohe Temperatur notwendig um nennenswerte Reaktionsraten zu erzielen. Die ideale Temperatur variiert mit dem im Prozess herrschenden Druck. Zum Beispiel werden bei 100 bar mit 432 °C und bei 300 bar mit 537 °C die höchsten Reaktionsraten erzielt [7]. Pro Durchgang reagiert ca. 20-30 % des Synthesegases zu NH_3 . Durch abkühlen des Produktgases kann das NH_3 abgetrennt werden, der nicht reagierte Rest des Gases wird mit frischem Synthesegas gemischt und wieder dem Reaktor zugeführt [22].

Ein weiterer Ansatz zur Verbesserung des Haber-Bosch-Verfahrens ist in der Überschussluft Reformierung gegeben. Hier wird die im Primärreformer benötigte Heizenergie verringert und durch einen erhöhten Luftstrom aus dem Sekundärreformer wieder gedeckt. Durch diese Verlagerung der aufzuwendenden Energie benötigt der Prozess zwar mehr Rohmaterialien (Erdgas, Kohle, Öl), dafür aber deutlich weniger Brennstoff. Eine konventionell betriebene Haber-Bosch-Anlage braucht ca. 8,2-8,6 MWh (LHV)/t NH_3 , mittels Überschussluft Reformierung dagegen nur 8-8,5 MWh (LHV)/t NH_3 und mit dem autothermen Verfahren 7,9-8,9 MWh (LHV)/t NH_3 [22]. In Abschnitt 2.3 wird noch genauer auf den Energieverbrauch bei der Ammoniakherstellung via Haber-Bosch-Prozess eingegangen.

2.2 Wasserstoffquellen

Der Großteil des in der chemischen Industrie benötigten Wasserstoffes wird für Ammoniak bzw. Stickstoff-basierte Dünger benötigt [16]. Der für die Ammoniaksynthese benötigte Wasserstoff wird primär aus kohlenstoffhaltigen Energieträgern wie Erdgas, Kohle und Öl gewonnen. 85 % der globalen Ammoniakherstellung basiert auf Dampfreformierungskonzepten, wie in Abschnitt 2.1 vorgestellt [22].

Je nach betrachteter Quelle basieren weltweit 72,4 % bis 77 % der Ammoniakproduktion auf Erdgas, was es zum wichtigsten Ausgangsstoff macht [5, 6, 19, 22, 31]. Es wird auch davon ausgegangen, dass zukünftig gebaute Anlagen vor allem auf Erdgas basieren [32]. 14 % wird über die Kohlevergasung und 9 % über die partielle Oxidation von Erdöl und schweren Kohlenwasserstoffen gewonnen, wie in Abbildung 5 dargestellt [5]. Die Relevanz der verwendeten Wasserstoffquelle spiegelt sich auch im Endpreis von Ammoniak wieder. 70-90 % des Ammoniakpreises sind dem Rohstoffpreis (Erdgaspreis) geschuldet [5, 16, 31]. Dadurch können auch die gewaltigen Unterschiede der Produktionskosten in verschiedenen Regionen erklärt werden, die in Abschnitt 1.2 bereits genannt wurden. Der Einsatz einer kostengünstigen Alternative zur Wasserstoffherstellung würde folglich den Ammoniakpreis deutlich senken können.

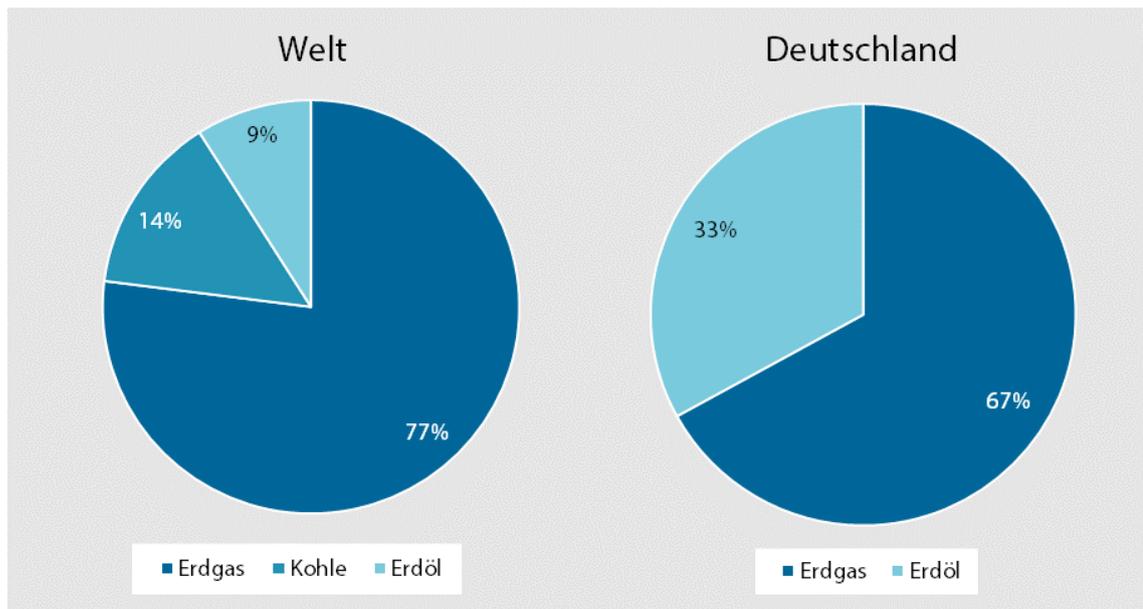


Abbildung 5: Anteil der für die Ammoniakherstellung verwendeten Rohstoffe am Gesamteinsatz Weltweit und in Deutschland. Datenquelle: [5].

In Deutschland werden 67 % der Anlagen mit Erdgas und 33 % mit Öl betrieben [31]. In China und Indien dagegen, die zusammen für 40 % des weltweit produzierten Ammoniaks verantwortlich sind, wird primär Kohle und Öl als Ausgangsstoff verwendet (75 % Kohle in China, 50 % Öl in Indien), was einen deutlich höheren Energieverbrauch pro Tonne produzierten Ammoniak mit sich bringt [5, 19]. Auf den Energieverbrauch wird im nachfolgenden Abschnitt 2.1.3 genauer eingegangen.

2.3 Energieverbrauch

Nach der IFA ist die Ammoniakherstellung jährlich mit 1,2 % am Weltenergieverbrauch beteiligt. Wird der Energieverbrauch der Düngemittelindustrie betrachtet, sind es sogar 87-94 %, was hier den energieintensivsten Schritt darstellt [8, 9]. Im Jahr 2004 wurden 1194,4 TWh an Erdgas, 166,7 TWh an Öl und 333,3 TWh an Kohle (gesamt 1694,4 TWh) zur Energiebereitstellung und als Rohmaterial für die Ammoniakherstellung benötigt. Dies entspricht 20 % des Gesamtenergiebedarfs der chemischen Industrie [5]. Den Großteil des Energieverbrauches von 7,8 MWh/t NH₃ einer „best available technology“ (Beste verfügbare Technologie BAT) Anlage machen, wie in Abbildung 6 dargestellt, die Rohstoffzufuhr und die eingesetzten Brennstoffe mit 64 % und 28 % aus. Strom und Dampf liegen dagegen nur bei 8 % des Energieverbrauches [33]. Alleine 2,0-2,5 MWh/t NH₃ werden im Primärreformer an Brennstoff benötigt, die verschiedenen Verdichtungsschritte benötigen nochmals 1,08-1,81 MWh/t NH₃ [34]. Auf den Einsatz verschiedener Rohstoffe wird im Abschnitt Rohstoffabhängigkeit noch genauer eingegangen.

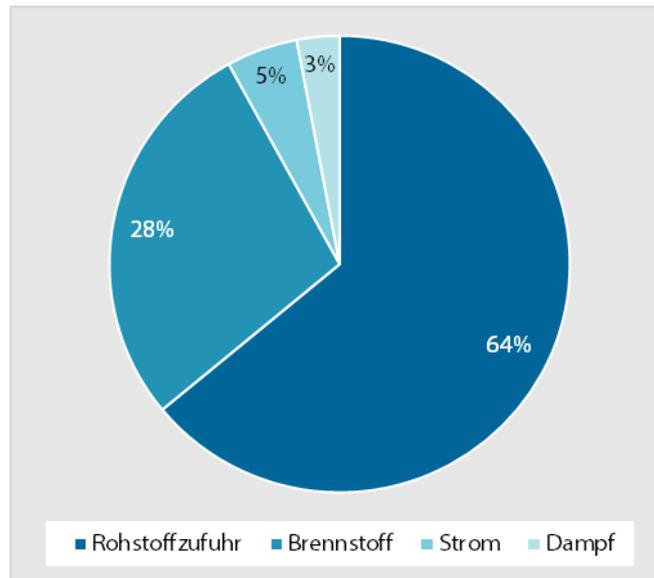


Abbildung 6: Aufteilung des Energieverbrauches einer BAT-Ammoniakanlage. Datenquelle: [33].

Der Energieverbrauch pro hergestellter Tonne Ammoniak unterscheidet sich u.a. je nach Anlagentyp, Baujahr und eingesetztem Rohstoff. In Tabelle 3 sind Energieverbräuche (in GJ/t NH₃) verschiedener Anlagen, deren Standort und das Jahr, in dem die entsprechenden Daten veröffentlicht wurden, aufgelistet.

Das theoretische Minimum für die Erzeugung einer Tonne Ammoniak ist 5,89 MWh. Dieser Wert basiert darauf, dass pro hergestelltem Ammoniak Molekül drei Wasserstoffatome benötigt werden (vgl. Gleichung (2.1.5)) und Wasserstoff einen unteren Heizwert bzw. „Lower heating value“ (LHV) von 33,3 MWh/t aufweist. Die 5,89 GJ/t setzen sich aus dem LHV von Ammoniak mit 5,19 MWh/t NH₃ und 0,7 MWh/t an Wärme, die während der exothermen Reaktion (vgl. die negative Reaktionsenthalpie $\Delta H_r = -92$ kJ/mol in Gleichung (2.1.5)) freigesetzt wird, zusammen [5]. Die hier freigesetzte Wärme kann dem Prozess wieder zugeführt werden, um so den Gesamtenergieverbrauch einer Anlage zu senken.

Benchmark Studien

Werden die Energieverbräuche aktueller Anlagen aus Tabelle 3 verglichen, schwanken diese zwischen 7,8 MWh/t NH₃ für eine BAT-Anlage mit Erdgas als Rohstoff und 15 MWh/t NH₃ für eine Anlage in China, die mit Kohle betrieben wird [5, 8, 35]. Alleine an dieser Differenz lässt sich bereits erkennen, dass schon mit einer Umstellung auf Erdgas als Rohstoff eine große Menge an Energie eingespart werden kann.

Die IFA hat zwei Benchmark Studien durchgeführt, in denen 66 bzw. 93 Anlagen analysiert wurden. Sie liefert damit aussagekräftige Daten zum weltweiten Energieverbrauch der Ammoniakherstellung. In diesen Studien liegen die BAT-Anlagen bei 7,5 bzw. 7,7 MWh/t und die energieintensivsten bei 13,9 bzw. 16,2 MWh/t. Der Mittelwert aller Anlagen in diesen Studien liegt bei 10,2 und 10,3 MWh/t [8, 36]. Dies entspricht auch dem Mittelwert aller für Tabelle 3 analysierten Quellen von 10,3 MWh/t NH₃.

Rohstoffabhängigkeit

Der Energieverbrauch von BAT-Anlagen mit verschiedenen Rohstoffen ist in Abbildung 7 nach Daten aus Tabelle 3 dargestellt. Hier ist eine deutliche Abstufung der verschiedenen Rohstoffe zu erkennen. BAT-Anlagen mit Erdgas benötigen mit 7,8 MWh die geringste Energiemenge pro hergestellter Tonne Ammoniak, gefolgt von Naphtha mit 9,7 MWh und Schweröl mit 10,6 MWh. Den größten Energiebedarf mit 11,7 MWh/t NH₃ haben Anlagen mit Kohle als Ausgangsstoff [8, 35]. Werden die Werte der BAT-Anlagen mit dem weltweiten Durchschnittswert von 10,2-10,3 MWh/t NH₃ verglichen, lässt sich ein großes Energieeinsparpotential entdecken. Alleine eine Umrüstung der erdgasbetriebenen Anlagen auf BAT-Niveau würde pro hergestellter Tonne Ammoniak 2,2-2,5 MWh einsparen. Der Energieverbrauch könnte insgesamt um 40 % reduziert werden [36]. Bei einer Umstellung von älteren mit Kohle betriebenen Ammoniakanlagen auf Erdgas und BAT ließen sich sogar 7,2 MWh/t einsparen. Bei einer Änderung sämtlicher Anlagen auf Erdgas könnten pro Jahr rechnerisch 555,6 MWh an Energie eingespart werden [5]. Eine solche Umstellung ist kurzfristig die wichtigste Einsparoption für die Ammoniakherstellung [14].

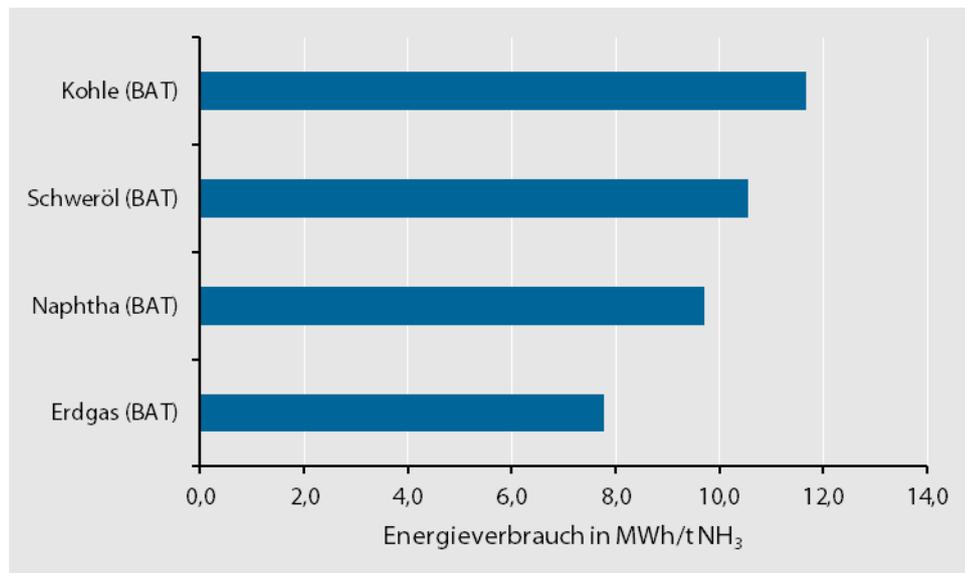


Abbildung 7: Durchschnittlicher Energieverbrauch bei der Ammoniakherstellung mit verschiedenen Rohstoffen als Ausgangsstoff. Datenquellen: [8, 35].

Standortabhängigkeit

Die IEA hat die gemittelten Energieverbräuche für die Ammoniakherstellung nach Regionen aufgeteilt. Der Westen Europas hat mit 9,7 MWh/t den niedrigsten Wert, gefolgt von Afrika, Lateinamerika, dem Nahen Osten und Ozeanien mit jeweils 10 MWh/t. Nordamerika hat mit 10,5 MWh/t einen minimal höheren Verbrauch [5]. Hier ist zu erwähnen, dass nach einer Studie von „Natural Resources Canada“ der durchschnittliche Energieverbrauch kanadischer Ammoniakanlagen bei 9,4 MWh/t NH₃ liegt [9]. Indien und China haben mit 12,0 und 13,6 MWh durchschnittlich den höchsten Energieverbrauch pro Tonne Ammoniak. Dies liegt vor allem daran, dass in beiden Ländern nicht Erdgas, sondern Öl und Kohle den Hauptanteil der eingesetzten Rohstoffe ausmachen.

Ursache hierfür ist die günstigere Verfügbarkeit von Kohle gegenüber Erdgas in diesen Ländern. Des Weiteren ergeben sich geringe Unterschiede abhängig von der Modernität der Anlage und dem Klima in der jeweiligen Region [9]. Die eingesetzten Rohstoffe haben aber einen deutlich größeren Einfluss auf den Energieverbrauch als der Standort der Produktionsanlage.

Tabelle 3: Minimaler, durchschnittlicher und maximaler Energieverbrauch verschiedener Anlagen, deren Standort und Jahr der Veröffentlichung der Daten. Datenquellen: [5, 8, 9, 20, 22, 35–37].

Energieverbrauch in MWh/t NH ₃			Art der Anlage	Standort	Jahr	Quelle
Min.	Avg.	Max.				
	5,9		theoretisches Minimum			[5]
	7,8		Erdgas (BAT)		2007	[8, 35]
	8-8,75		Reformierung (BAT)		2000	[22]
6,9		9,7	Dampfreformierung		2000	[37]
	8,9		Erdgas (BAT)		2008/2009	[21]
	9,4		10 Anlagen	Kanada	2000-2002	[9]
8,3	9,6	11,8	9 Anlagen mit Erdgas	Kanada	2000-2002	[9]
	9,7		Naphtha (BAT)		2007	[8, 35]
	9,7		Erdgas	Westen der EU	2007	[5]
	10,0		Erdgas	Afrika	2007	[5]
	10,0		Erdgas	Lateinamerika	2007	[5]
	10,0		Erdgas	Naher Osten	2007	[5]
	10,0		Erdgas	Ozeanien	2007	[5]
7,5	10,2	16,2	93 Anlagen (Mittel)	33 Länder weltweit	2008	[21]
7,7	10,3	13,9	66 Anlagen (Mittel)		2007	[36]
	10,3		Partielle Oxidation		2000	[22]
	10,3		Erdgas	Asien (Ohne Indien und China)	2007	[5]
	10,5		Erdgas	Nordamerika	2007	[5]
	10,6		Schweröl (BAT)		2007	[8, 35]
9,2	10,7	11,2	alles	Weltweit	2000-2002	[9]
	11,1		Erdgas	GUS	2007	[5]
	11,7		Kohle (BAT)		2007	[8, 35]
10,1	12,0	13,9	Durchschnitt/Öl	Indien	2007	[5]
	13,3				Ende 1960	[20]
9,4	13,6	15,0	Durchschnitt/Kohle	China	2007	[5]

Baujahrabhängigkeit

Eine Abhängigkeit des Energieverbrauches vom Baujahr der Anlage lässt sich aufgrund der in diesem Punkt eingeschränkten Datenlage aus Tabelle 3 nicht ablesen. Nach Lako liegt der Energieverbrauch einer neu gebauten Ammoniakanlage aus 2009 bei 7,7 MWh/t NH₃. Dies entspricht einer Verbesserung von 30 % verglichen mit Anlagen aus den 1970ern [38].

In der Benchmark Studie von Williams bzw. der IFA wurden die 66 untersuchten Anlagen auch auf ihr Alter untersucht. Die Energieverbräuche sind in Tabelle 4 dem entsprechenden Alter zugeordnet. Die Energieverbräuche der unterschiedlichen Altersstufen unterscheiden sich nur um max. 0,9 MWh/t NH₃. Die jüngsten Anlagen haben sogar einen etwas größeren Energieverbrauch mit 9,9 MWh/t als die 10-20 Jahre alten Anlagen mit 9,7 MWh/t [36].

Tabelle 4: Durchschnittlicher Energieverbrauch abhängig vom Alter von 66 Anlagen nach [36].

Alter in a	Anzahl an Anlagen	Avg. Energieverbrauch in MWh/t NH ₃
< 10	12	9,9
10 - 20	14	9,7
20 - 30	19	10,5
> 30	21	10,6

Der Unterschied zwischen den jüngeren und älteren Anlagen fällt daher so gering aus, weil die Anlagen > 10 Jahre modernisiert und an den Stand der Technik angepasst wurden. Ammoniakanlagen im Bereich < 10 Jahre können also bereits 9 Jahre alt sein, werden aber mit einer Anlage, die vor 1-2 Jahren erst an den Stand der Technik angepasst wurde, verglichen. Diese Anlage kann aber ursprünglich in den 1970ern gebaut worden sein und ist dementsprechend in die Kategorie > 30 Jahre eingeteilt worden. Um hier genauere Aussagen treffen zu können, werden neben dem Alter auch das Jahr der letzten Modernisierungsmaßnahme benötigt.

Ein gutes Beispiel für die Abhängigkeit des Energieverbrauches vom Baujahr bzw. der Modernisierung einer Anlage liefert Karangle mit einer Fallstudie für eine Indische Ammoniakanlage. In dieser Studie wurde eine Anlage aus den 1980ern teilweise renoviert und an den Stand der Technik angepasst. In Indien war der Durchschnittliche Energieverbrauch pro hergestellter Tonne Ammoniak in den 1960ern noch bei ca. 26,7 MWh/t NH₃. Die Anlage aus den 1980ern hatte einen Verbrauch von 12,8-13,0 MWh/t. 2006 wurde diese Anlage dann für 55 Mio. US \$ modernisiert. Die Hauptänderungen waren u.a. eine Modernisierung des Primärreformers, eine Verbesserung der CO₂-Abtrennung und die Auswechslung des Synthesegaskompressors. Durch diese Änderungen konnte der Energieverbrauch der Anlage auf 10,1-10,2 MWh/t NH₃ gesenkt werden [33].

Diese Fallstudie zeigt, dass durch eine Modernisierung älterer Ammoniakanlagen der Energieverbrauch dieser deutlich verringert werden kann. Eine Aktualisierung der Prozesstechnik auf den Stand der Technik, der Einsatz verbesserter Katalysatoren, eine größere Kapazitätsauslastung und eine Umstellung auf Erdgas sind nur einige Punkte, die an älteren Anlagen verbessert werden können. Durch diese Verbesserungen werden im laufenden Betrieb weniger Brennstoffe benötigt, wodurch die Betriebskosten der Anlage sinken. Folglich entstehen weniger CO₂ Emissionen bei der Ammoniakherstellung, auf die in Abschnitt 2.4 genauer eingegangen wird.

Weitere Einflussfaktoren auf den Energieverbrauch

Neben den bereits genannten Punkten, wie den verwendeten Rohstoffen oder dem Baujahr, gibt es noch weitere Faktoren, die den Energieverbrauch einer Ammoniakanlage beeinflussen. Einen wichtigen Punkt liefert die Kapazität einer Anlage. Anlagen mit hohen Kapazitäten erreichen deutlich höhere Effizienzwerte und liegen damit näher am BAT Bereich. Hier können Wirkungsgrade von ca. 60 % erreicht werden [5]. Laut der Benchmark Studie von Williams bzw. der IFA haben Anlagen mit einer durchschnittlichen Kapazität < 1.000 metrische Tonnen pro Tag (metric tons per day mtpd) einen durchschnittlichen Energieverbrauch

von 11,1 MWh/t NH₃, siehe Tabelle 5. Im Bereich von 1.000-1.500 mtpd liegt bereits ein Energieverbrauch von 10,3 MWh/t und bei Kapazitäten > 1.500 mtpd bereits bei 9,4 GJ/t [36].

Tabelle 5: Durchschnittlicher Energieverbrauch von Anlagen mit unterschiedlicher Kapazität nach [36].

Kapazität in mtpd	Anlagen	Durchschnittlicher Energieverbrauch in MWh/t NH ₃
< 1000	19	11,1
1000 - 1500	25	10,3
> 1500	22	9,4

Die meisten Einflussfaktoren sind prozessbedingt. Der Einsatz einer Palladium-Membran für die Abtrennung des Wasserstoffes im Prozess kann zum Beispiel eine Einsparung von 0,56 MWh/t NH₃ ermöglichen. Die Verwendung neuartiger Lösungsmittel zur CO₂ Abtrennung spart bis zu 0,39 MWh/t ein [5]. Die im Prozess eingesetzten Katalysatoren haben ebenfalls einen Einfluss auf den Energieverbrauch. Katalysatoren altern und verlieren dadurch an Effizienz, wodurch folglich die Effizienz der gesamten Anlage sinkt. Andere Katalysatoren werden bei ihrer ersten Benutzung zunächst reduziert, wodurch im laufenden Betrieb erst der eigentliche Katalysator entsteht. Dieser Reduziervorgang benötigt Energie, die nicht direkt in die Ammoniaksynthese fließt. Außerdem kann ein Internes Recycling-System zur sorgfältigen Aufbereitung von Abgasen und Wasserstoff die Effizienz einer Anlage erhöhen. Weitere Faktoren sind u.a. die eingesetzte Prozesstechnik, die Qualität der Rohstoffe und die Performance der Betriebsmittel [9]. Andere Einflussfaktoren bzw. Energieeinsparmöglichkeiten, wie z.B. der Einsatz einer indirekten Kühlung des Ammoniak-synthesereaktors oder die Verwendung einer Niederdruck- oder Mitteldruck-Ammoniak-Synthese sind in [14] bzw. [39] gegeben.

2.4 Emissionen

Bei der Ammoniakproduktion werden durch die Verbrennung von Brennstoffen und während des laufenden Betriebes erhebliche Mengen an CO₂ ausgestoßen. Im Jahr 2007 wurden 465 Mt CO₂-eq durch die Herstellung von Ammoniak freigesetzt, was einen Anteil von 0,93 % an den globalen Treibhausgasemissionen entspricht. Ein Problem bei der Reduzierung dieser Emissionen liegt darin, dass 2/3 des Ammoniaks in Ländern ohne Treibhausgasreduktionsziele hergestellt wird. Alleine ein Umstieg auf BAT Technologien würde 30-58 % an Emissionen einsparen [21, 36].

In Deutschland wurden im Jahr 1990 5,7 Mt CO₂-eq ausgestoßen, im Jahr 2000 waren es bereits 7,5 Mt CO₂-eq. Seit 2000 schwanken die Zahlen nur noch minimal (2005: 7,8 Mt CO₂-eq, 2010: 7,4 Mt CO₂-eq), dargestellt in Abbildung 8 [40]. Dieser Trend stimmt auch mit einem annähernd stagnierenden Wachstum der Ammoniakherstellung in Deutschland und dem nur geringen Wachstum weltweit überein. Die IFA geht von einem Wachstum um 10% bis 2020 in der stickstoffbasierten Düngemittelindustrie aus, bedingt durch einen Rückgang der Kapazitäten in China und einem Wachstum in Nordamerika und Westasien [15]. Bei den genannten Emissionszahlen werden auch die rückgeführten CO₂-

Emissionen mitberücksichtigt, die in der Harnstoff-, Düngemittel- und Methanolherstellung oder in der Getränkeindustrie verwendet werden. Für das Jahr 2050 rechnet das Umweltbundesamt, basierend auf dem UBA THGND 2050 - Szenario und deren Berechnungen, mit keinen weiteren Emissionen in der Ammoniakherstellung [40]. Dies setzt voraus, dass bis zu diesem Zeitpunkt sämtliche fossilen Energieträger in der Ammoniakherstellung durch regenerativen Wasserstoff ersetzt werden. Auf Möglichkeiten, wie dieses Ziel erreicht werden kann, wird in Kapitel 3 eingegangen.

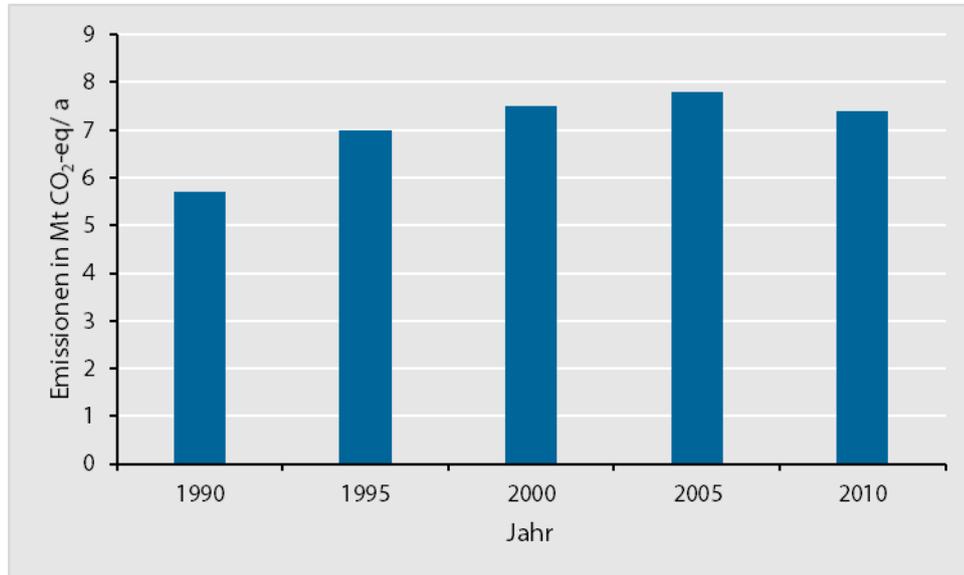


Abbildung 8: Bei der Ammoniakherstellung in Deutschland freiwerdende Emissionen in Mt CO₂-eq pro Jahr. Datenquelle [40].

Die bei der Ammoniakherstellung mit befeuertem Primärreformer entstehenden Emissionen werden in verschiedenen Teilprozessen ausgestoßen. Die Hauptanteile werden im Primärreformer (0,5 t CO₂/t NH₃) und bei der CO₂ Abtrennung/Gaswäsche (1,2 t CO₂/t NH₃) freigesetzt. Im Primärreformer werden zusätzlich noch geringe Mengen an Stickoxiden, Schwefeldioxid und Kohlenstoffmonoxid in Bereichen < 0,5 g/t NH₃ emittiert. Des Weiteren werden durch Spül- und Flashgase in der eigentlichen Synthese Emissionen freigesetzt. Daneben gibt es noch unkontrollierte Emissionen, z.B. durch Austreten von Gasen in Flansche oder Verbindungsstücken, und nicht-kontinuierliche Emissionen, z.B. durch die Belüftung. Emissionen im Wasser oder als Feststoffabfall kommen quasi nicht vor. Mögliche Emissionen ins Wasser, die durch entstehendes Kondensat anfallen könnten, werden direkt aufgefangen und recycelt. Feststoffabfälle kommen nur in Form von Katalysatorresten etc. vor und werden ebenfalls direkt recycelt [22]. Abgesehen von den CO₂- und Stickoxid-Emissionen können moderne Ammoniakanlagen also als emissionsfrei angesehen werden.

Einige Emissionen sollten in einer Anlage aber überwacht werden, um eine angemessene Kontrolle zu erreichen. Hierzu gehören Stickoxide und Schwefeldioxid in aufkommenden Abgasen und Schwefeldioxid und Schwefelwasserstoff aus der Entschwefelung. Kohlenstoffdioxidemissionen können über die eingesetzten Brennstoffe und den Energieverbrauch der Anlage

sehr genau berechnet werden und brauchen nicht weiter überwacht werden. Die für das Monitoring benötigte Technik ist auf nationaler Ebene standardisiert (in Deutschland durch den Verein Deutscher Ingenieure VDI) [22].

Neben der Produktion werden auch durch den Transport von Ammoniak Emissionen freigesetzt. 2007 wurden ca. 37 Mt CO₂-eq durch den Transport von Düngemitteln im Allgemeinen ausgestoßen, bestimmt durch eine Lebenszyklusanalyse (life-cycle analysis LCA) [21]. Dieser Wert kann durch eine anwendungsnahe Produktion der Düngemittel verringert werden. Außerdem ist eine Umstellung der Transportart auf den Seeweg oder den Schienenverkehr mit weniger Emissionen behaftet, als die Verwendung von Schwertransporten und Lastkraftwagen.

Die durchschnittlichen Emissionen pro hergestellter Tonne Ammoniak in verschiedenen Regionen der Welt sind in Tabelle 6 gelistet. Hier ist zu beachten, dass es sich nicht nur um die Emissionen und Energieverbräuche der reinen Ammoniakherstellung handelt, sondern der Prozess „cradle-to-gate“ betrachtet wurde. D.h. die Produktion und der Transport der für den Betrieb als Brenn- und Rohstoff benötigten fossilen Energieträger wurden ebenfalls berücksichtigt. Die dort auftretenden Emissionen sind stark von der Region abhängig. Beim Erdgastransport in den Niederlanden liegen z.B. Werte von 2-3 kg CO₂-eq/GJ vor, wohingegen in Russland knapp das Zehnfache an Emissionen mit 25,3 kg CO₂-eq/GJ auftritt [19].

Tabelle 6: Durchschnittliche Emissionen und der entsprechende Energieverbrauch „cradle-to-gate“ (inkl. Produktion und Transport von fossilen Brennstoffen) bei der Ammoniakherstellung in verschiedenen Regionen nach [19].

Region	Emissionen in t CO ₂ -eq/t NH ₃	Energieverbrauch in GJ/t NH ₃
Westeuropa	2,34	10,6
Nordamerika	2,55	12,6
Russland + Zentraleuropa	3,31	16,4
China + Indien	5,21	17,9
Rest der Welt	2,45	12,1
Welt Durchschnitt	3,45	14,7

Aus Tabelle 6 lässt sich schnell erkennen, dass die auftretenden Emissionen natürlich vom Energieverbrauch der entsprechenden Anlage abhängig sind. Dementsprechend emittieren die relativ modernen und mit Erdgas betriebenen Anlagen in Westeuropa oder Nordamerika deutlich weniger als die Kohle und Öl betriebenen Anlagen in China und Indien. Westeuropa hat mit durchschnittlich 2,34 t CO₂-eq/t NH₃ die geringsten Emissionen weltweit und liegt deutlich unter dem Weltdurchschnitt von 3,45 t CO₂-eq/t NH₃. Werden die entstehenden Treibhausgasemissionen ohne die Produktion und den Transport der Brennstoffe betrachtet, liegt der Weltdurchschnitt bei 2,07-2,14 t CO₂-eq/t NH₃ und der in Westeuropa bei 1,82-1,95 t CO₂-eq/t NH₃ [9, 19, 20, 36, 41].

Die bisher genannten Emissionszahlen sind mit einem Bedacht zu betrachten. Der Unterschied zwischen „cradle-to-gate“ Betrachtung und der reinen Ammoniakherstellung wurde bereits dargestellt. Des Weiteren werden die angegebenen Durchschnittswerte bei den meisten Anlagen nicht in dieser Menge

an die Umwelt abgegeben. 57 % der Emissionen, die im Prozess freigegeben werden, werden in der Ammoniakanlage direkt wieder aufgefangen und dann u.a. für die Harnstoffproduktion verwendet. Die Emissionen einer Anlage teilen sich nach 2/3 prozessgeneriertem und 1/3 durch die Verbrennung von Brennstoffen erzeugtem CO₂ auf. Insgesamt wird dementsprechend 38 % des emittierten CO₂ direkt wieder aufgefangen [36]. In kanadischen Anlagen zum Beispiel wurden in den Jahren 2000-2002 bei einem CO₂ Ausstoß von 1,66-1,98 t CO₂/t NH₃ CO₂ Mengen von 0,30-1,11 t pro Tonne NH₃ gewonnen und in der Harnstoffproduktion verwendet. Folglich wurden 0,55-1,68 t CO₂/t NH₃ (Durchschnitt: 1,07 t CO₂/t NH₃) an die Umwelt abgegeben [9]. Die Angliederung einer Harnstoffproduktion bringt also erhebliche Emissionseinsparungen an der Ammoniakanlage mit sich. Die Weiterverarbeitung zu Düngemitteln hat aber ebenfalls Emissionen, bei Harnstoff z.B. 3,13 kg CO₂-eq/kg Harnstoff, die dann zu beachten sind [42].

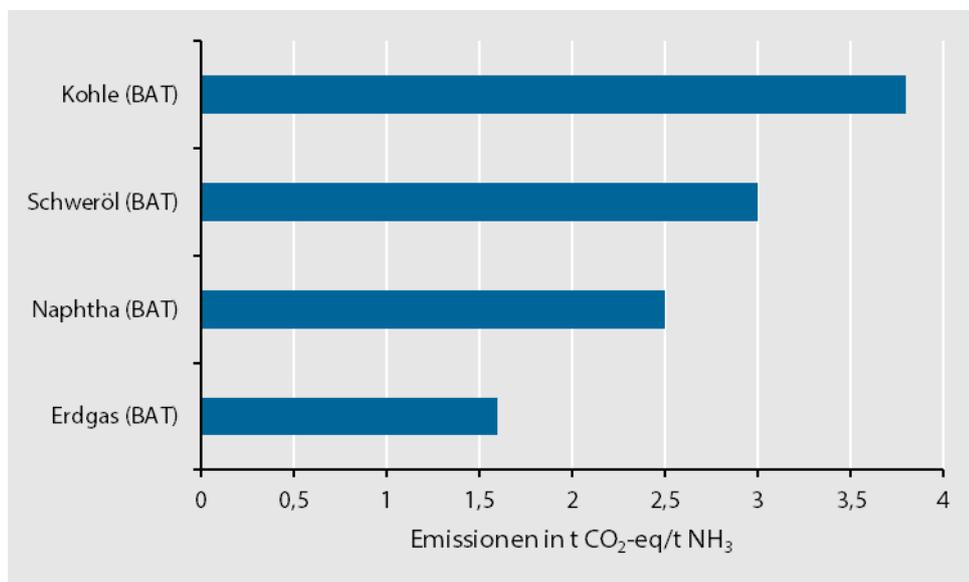


Abbildung 9: Rohstoffabhängige Emissionen bei der Ammoniakherstellung in BAT-Anlagen. Datenquelle: [8, 35].

Wie auch der Energieverbrauch in 2.3 sind die Emissionen von den eingesetzten Brenn- und Rohstoffen abhängig. In Abbildung 9 sind die durchschnittlichen Emissionen für BAT-Anlagen, die mit den fossilen Brennstoffen Kohle, Schweröl, Naphtha oder Erdgas betrieben werden, dargestellt. Kohle hat die mit Abstand höchsten Emissionen mit 3,8 t CO₂/t NH₃, gefolgt von Schweröl mit 3,0 t CO₂/t NH₃. Naphtha ist mit 2,5 t CO₂/t NH₃ nahe an Erdgas mit 1,6 t CO₂/t NH₃ [8, 35]. Werden diese Zahlen mit den Werten aus Tabelle 6 verglichen, ist deutlich zu sehen, welche Emissionseinsparungen durch eine Umstellung auf BAT-Anlagen möglich sind. Im Westen Europas ist zwar nur ein Potential von 0,74 t CO₂/t NH₃ gegeben, aber in China und Indien würde eine Umstellung auf BAT-Anlagen mit Kohle bereits 1,41 t CO₂/t NH₃ einsparen. Eine Umrüstung auf Erdgas würde sogar 3,61 t CO₂ pro hergestellter Tonne Ammoniak einsparen. Durch eine umfassende Umstellung aller Anlagen auf BAT-Niveau könnten die Treibhausgasemissionen um 30-58 % verringert werden [21][36]. Problem hierbei ist der fehlende Anreiz für eine Umrüstung in den entsprechenden Gegenden. Ein gesetzlicher Rahmen für die Emissionen einer

Ammoniakanlage, der einen Anlagenbetreiber zur Umrüstung bewegen könnte, ist nur in Deutschland gegeben [22]. In Ländern wie China und Indien dagegen wird eine Umstellung auf emissionsärmere Rohstoffe nur dann durchsetzbar sein, wenn die Staaten bzw. Firmen hierdurch auch wirtschaftliche Vorteile für sich erzielen können.

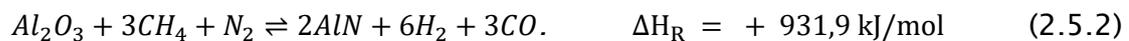
2.5 Alternativen zum Haber-Bosch-Verfahren

Nach Stand der Technik gibt es einige Alternativen zum Haber-Bosch-Verfahren um Ammoniak herzustellen. Auf die jeweiligen Technologien bzw. Ansätze wird in den kommenden Absätzen eingegangen. Auf strombasierte Varianten wird in Kapitel 3 eingegangen.

Eine Alternative zum Haber-Bosch-Verfahren bietet ein 2-stufiger thermochemischer Kreisprozess für die Ammoniaksynthese [43]. Bei diesem Ansatz wird der Ammoniak über zwei Teilschritte hergestellt. Im ersten endothermen Schritt wird Aluminiumoxid reduziert, wodurch Aluminiumnitrid AlN entsteht. Hierfür wird Kohlenstoff C oder Methan dem Aluminiumoxid unter einer Stickstoffatmosphäre bei 1500 °C und 1 bar zugeführt. Je nach eingesetzter Kohlenstoffquelle entsteht bei reinem Kohlenstoff noch Kohlenstoffmonoxid als Nebenprodukt:



und beim Einsatz von Methan Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff:



Der zweite exotherme Schritt ist die Hydrolyse von AlN bei 1 bar um Ammoniak zu gewinnen und wieder das Aluminiumoxid zu erhalten:



Das Nebenprodukt CO kann je nach Reaktionsart weiterverarbeitet werden. Es kann zum einen über die Wassergas-Shift-Reaktion (vgl. Gleichung (2.1.2)) zu Synthesegas gewandelt oder über das Fischer-Tropsch-Verfahren weiterverarbeitet werden. Die sinnvollste Weiterverarbeitung, insbesondere beim Einsatz von Methan und dem so bereits gewonnenen Wasserstoff aus Gleichung (2.5.2), liegt in der Methanolherstellung. Das dort entstandene Synthesegas aus H₂ und CO kann in dem Verhältnis 2:1 bereits für die Methanolherstellung verwendet werden. Dementsprechend wird nahegelegt, parallel zum Ammoniak auch Methanol in einer Anlage herzustellen [43].

Im Vergleich zum regulären Haber-Bosch-Verfahren bietet dieser 2-stufige thermochemische Kreisprozess einige Vorteile. Zum einen liegen die Drücke in diesem Verfahren auf Atmosphärenniveau mit 1 bar. Dadurch ist der Prozess in dieser Hinsicht leichter zu handhaben, es fallen geringere Kosten für die Prozesstechnik an und ein von hohen Drücken ausgehendes Sicherheitsrisiko wurde ausgeschaltet. Ein weiterer Vorteil liegt in dem nicht notwendigen Einsatz von Katalysatoren, wodurch Kosten für deren Anschaffung und Recycling wegfallen. Ein letzter Vorteil liegt in der nicht zwingend notwendigen Wasserstoffquelle, wodurch der Rohstoff- und Energieverbrauch dieses

Prozesses geringer ist als beim Haber-Bosch-Prozess. Insgesamt fallen die Kosten für den Prozess und es werden weniger Emissionen an die Umwelt abgegeben. Ein Einsatz von konzentrierter Solarenergie zur Bereitstellung der im ersten Schritt notwendigen Wärme kann den Prozess sogar komplett unabhängig von Brennstoffen gestalten und somit emissionsfrei ablaufen lassen. Diese Variante kann aber insbesondere in den deutschen Breitengraden nicht für eine lückenlose Bereitstellung von Wärme garantieren und ist deswegen nicht für einen industriellen Einsatz geeignet. Ein Nachteil des 2-stufigen Kreisprozesses liegt im Verlust von Al_2O_3 . Während eines Durchlaufes des Prozesses gehen ca. 5 % des Al_2O_3 verloren, was wieder aufzufüllen ist. Diese Ergänzung ist prozesstechnisch aufwendig in eine Anlage zu integrieren, was zu einer deutlichen Kostenerhöhung führt (erhöhter Aufwand beim Bau der Anlage, laufende Verbrauchskosten durch Al_2O_3 Verbrauch). Insgesamt können mit diesem Verfahren bei der Verwendung von reinem Kohlenstoff 81 % der Brennstoffe und 84 % der CO_2 Emissionen eingespart werden. Bei der Verwendung von Erdgas können dagegen nur 18 % der Brennstoffe und keinerlei Emissionen im Vergleich zum Haber-Bosch-Prozess eingespart werden [43].

Der 2-stufige thermochemische Kreisprozess zur Ammoniakherstellung ist eine interessante Alternative zur herkömmlichen Ammoniakherstellung und könnte selbst im Vergleich zu aktuellen BAT-Anlagen für Brennstoff- und Emissionseinsparungen führen. Der Einsatz dieses Prozesses ist aber noch in für die Industrie relevanten Größen zu testen.

Eine weitere Alternative bzw. Erweiterung zum herkömmlichen Haber-Bosch-Prozess bietet die Biomassevergasung [44]. Bei diesem Ansatz werden z.B. Weiden angebaut, gepflegt, geerntet und zu Chips verarbeitet. Hierfür wird ein Holzvollernter verwendet. Die Chips werden ca. 30 Tage getrocknet, um den Feuchtegehalt von 50 % auf 30 % zu senken. Aus den getrockneten Holzchips wird in einem Vergaser dann ein Synthesegas hergestellt. Die genaue Zusammensetzung des Synthesegases bei einer eingesetzten Biomasse mit einer gravimetrischen Energiedichte von 5,06 kWh/kg, einem Feuchtegehalt von 20 % und einem Kaltgaswirkungsgrad (Verhältnis zwischen „Energiegehalt des Produktgases nach“ und „dem Energieträger vor“ der Vergasung) von 71 % ist in Tabelle 7 gegeben.

Tabelle 7: Aufteilung des durch die Biomassevergasung hergestellten Synthesegases nach [44].

Produkt	Anteil in Vol.-%
H_2	38,55
CO	23,12
CO_2	22,35
CH_4	10,86

In diesem Vergaser werden die Chips nochmals getrocknet, vergast, die entstandene Kohle verbrannt und das hergestellte Synthesegas gereinigt. Als Vergaser wurde ein lineares Upscaling von einem Stand der Technik Vergaser mit 8 MW_{th} auf 40 MW_{th} angenommen. Das gewonnene Synthesegas kann dann als Rohstoff für den Haber-Bosch-Prozess nach Abbildung 4 eingesetzt werden, der Entschwefelungsschritt ist hierbei nicht mehr nötig. Die Einzelschritte dieses Prozesses und die in dieser Studie betrachteten Ein- und Ausgangsströme sind

im Blockdiagramm in Abbildung 10 dargestellt. Die letzten beiden Stufen „Synthesegas Aufbereitung“ und „Ammoniaksynthese“ stellen hierbei, abgesehen von der nicht notwendigen Entschwefelung, sämtliche Schritte aus Abbildung 4 dar [44].



Abbildung 10: Blockdiagramm der Ammoniakerstellung via Biomassevergasung nach [44].

Mittels LCA wurden Energieverbrauch und entstandene Emissionen der Biomassevergasung mit anschließender Ammoniakerstellung bestimmt und mit einer herkömmlichen Anlage verglichen. Hierbei wurden sowohl die eigentliche Ammoniakerstellung als auch sämtliche für die Biogasherstellung notwendigen Schritte (Anbau, Transport, Vergasung, etc.) betrachtet.

Bei einer Betrachtung des fossilen Energieverbrauches können mit der Biomassevergasung 7,7 kWh pro kg Ammoniak eingespart werden, was einer Reduktion um 88 % entspricht, ausgehend von einem Energieverbrauch des

Haber-Bosch-Prozesses von 8,8 kWh/kg. Die Biomassevergasung benötigt nur 0,75 kWh/kg NH₃ an Erdgas, dazu kommen noch 0,04 kWh/kg NH₃ an Diesel für den Anbau der Biomasse, 0,11 kWh/kg NH₃ für den Transport der Biomasse und 0,16 kWh/kg NH₃ an Graustrom für die Vergasung der Biomasse. Hierbei sind die Systemgrenzen so definiert, dass das eingesetzte Biogas mit 7,97 kWh/kg NH₃ als regenerativ betrachtet und nicht als fossiler Energieverbrauch gehandhabt wird. Der Gesamtenergieverbrauch liegt also eigentlich bei 9,03 kWh/kg NH₃ [44].

Eine Betrachtung der Emissionen zeigt ähnlich hohe Einsparungen wie beim Energieverbrauch. Bei der Herstellung von Ammoniak mit Biogas entstehen Emissionen in der Höhe von 0,55 kg CO₂-eq/kg NH₃, primär durch den für die Vergasung benötigten Strom und dem Diesel für den Biomasseanbau und den Transport. Ausgehend von 1,64 kg CO₂-eq/kg NH₃ an Emissionen in einer herkömmlichen Anlage entspricht dies einer Reduktion von 66 %. Diese Einsparungen sind neben der nicht mehr notwendigen Entschwefelung v.a. durch die CO₂ Absorption der angepflanzten Biomasse und die Optimierung der Wärmerückgewinnung möglich [44].

Der Einsatz von Biogas als Erdgasersatz für die Ammoniakherstellung ist ein interessanter Ansatz, der eine deutliche Verbesserung zum Einsatz von fossilen Brennstoffen ist. Hierbei sind aber einige Nachteile zu beachten, die durch die Verwendung des Biogases entstehen. Ein großes Problem ist die Konkurrenz mit Anbauflächen für Nahrungsmittel. Die Versorgung der Menschheit mit ausreichend Lebensmitteln ist schon heute ein Thema und wird bei einem Wachstum der Weltbevölkerung noch erschwert. Werden nun Anbauflächen aus wirtschaftlichen Gründen für Biomasse anstelle von Nahrungsmitteln eingesetzt, wird der Konflikt mit der Nahrungsmittelindustrie weiter verschärft. Der Anbau der Biomasse ist ein langwieriger Prozess, der mehrere Jahre dauern kann, was für die Lebensmittelherstellung notwendige Anbauflächen lange blockiert. Schädliche Auswirkungen auf die Bodenstruktur und ggfs. auch auf das Grundwasser durch den Anbau von Monokulturen und den damit verbundenen erhöhten Einsatz an Herbiziden und Pestiziden wurden in der Studie ebenfalls nicht betrachtet. In einer Studie von Ahlgren et al. wird die Stickstoffdüngerherstellung mit Biomasse anhand einer LCA betrachtet. Hier wird bei einer Rückführung der anfallenden Asche und bei Zugabe von Teilen des produzierten Düngers auf den Anbauboden von einer Nährstoffanreicherung im Boden ausgegangen [45]. Ein weiteres Problem liegt darin, dass immer noch kohlenstoffbasierte Rohstoffe verwendet werden. Ein langfristiges Ziel ist die komplett emissionsfreie Herstellung von Ammoniak, die mit diesem Ansatz nicht erreicht werden kann.

3. Strombasierte Herstellungsverfahren

Das Umweltbundesamt rechnet in seinem Zukunftsszenarien im Jahr 2050 mit keinen Emissionen aus der deutschen Ammoniakindustrie [40]. Um dieses Ziel erreichen zu können, sind Alternativen zum Haber-Bosch-Verfahren zwingend notwendig. Die in Abschnitt 2.5 bereits vorgestellten Technologien bieten zwar ein gewisses Energie- und Emissionseinsparpotential, sind für eine komplett emissionsfreie Ammoniakherstellung aber großtechnisch nicht geeignet. Eine Möglichkeit hierfür bietet der Einsatz von erneuerbaren Energien in Kombination mit einem strombasierten Herstellungsverfahren. Neben der emissionsfreien Produktion von Ammoniak hat dieser Weg viele weitere Vorteile, aber auch Nachteile, gegenüber dem herkömmlichen Herstellungsverfahren. Beispielsweise kann über eine elektrochemische Herstellung des Ammoniaks der Energieverbrauch im Vergleich zu auf Kohle basierten Anlagen um 20 % gesenkt werden und das Reaktordesign aufgrund der mildereren Reaktionsbedingungen vereinfacht werden [7]. Im Vergleich zum erdgasbasierten Verfahren ist der Energieverbrauch aber höher.

Bevor in Abschnitt 3.2 auf verschiedene Möglichkeiten zur elektrochemischen Herstellung von Wasserstoff eingegangen wird, werden in Abschnitt 3.1 grundlegende Zusammenhänge der für die Ammoniaksynthese nötigen Stickstoffreduzierung erläutert. In Abschnitt 3.3 wird der Zusammenschluss eines Elektrolyseures mit der Ammoniakherstellung nach dem Haber-Bosch-Verfahren vorgestellt.

Neben der Wasserstoff- und Energiebereitstellung ist der benötigte Stickstoff ebenfalls ein Thema bei der erneuerbar gestalteten Ammoniakherstellung. Die notwendigerweise ebenfalls auf Strom basierte Stickstoffbereitstellung wird in 3.4 betrachtet. In Abschnitt 3.5 wird auf die durch die Veränderungen im Herstellungsprozess eingesparten Emissionen eingegangen. Zuletzt werden in Abschnitt 3.6 aktuelle Projekte mit dem Ziel der erneuerbaren Ammoniakherstellung vorgestellt.

3.1 Grundlegende Zusammenhänge bei der Stickstoffreduktion

Es gibt mehrere Ansätze, wie eine strombasierte und emissionsfreie Ammoniakherstellung aussehen könnte. Verschiedene Forschergruppen haben sich mit der Suche nach geeigneten Katalysatoren für die elektrochemische Reduktion von Stickstoff und die direkte Gewinnung von Ammoniak beschäftigt [46, 47]. Andere Gruppen wiederum haben den Ansatz untersucht, nur den Wasserstoff bzw. den Stickstoff getrennt auf erneuerbarem Wege herzustellen und dann die Ammoniaksynthese nach Vorbild des Haber-Bosch-Prozesses durchzuführen. Bevor aber in Abschnitt 3.2 genauer auf die verschiedenen Herstellungsmethoden eingegangen werden kann, werden in diesem Abschnitt verschiedene Zusammenhänge und Grundprobleme der Stickstoffreduzierung aufgeführt.

Singh et al., Back und Jung haben sich mit den Grundsätzen der Stickstoffreduktion und der direkten Ammoniaksynthese beschäftigt [46, 47]. Damit Ammoniak auf direktem Weg hergestellt werden kann, ist der Stickstoff zunächst zu reduzieren, um eine Reaktion des Stickstoffs mit den

Wasserstoffatomen möglich zu machen. Stickstoff hat in seiner natürlichen Form eine Dreifachbindung, die eine der stabilsten Verbindungen in der Chemie darstellt. Zusätzlich hat der Stickstoff kein Dipolmoment und ist kaum polarisiert [46]. Es ist also sehr schwer, den Stickstoff zu einer Reaktion zu bringen. Außerdem sind aktuell noch nicht alle Reaktionsschritte bei der Stickstoffreduktion gänzlich bekannt [47]. Dadurch entstehen einige Probleme bei der Durchführung der elektrochemischen Stickstoffreduzierung.

Thermodynamisch betrachtet ist diese Reduzierung theoretisch möglich, viele bisherige Forschergruppen konnten aber nur bei sehr hohen Überspannungen Ammoniak herstellen. Des Weiteren werden oftmals nur sehr geringe Ammoniakselektivitäten erreicht, was das Hauptproblem der elektrochemischen Ammoniakherstellung darstellt. Auslöser dieser geringen Selektivität ist die Konkurrenz zwischen den Bindungsenergien von Stickstoff und Wasserstoff und der dadurch gleichzeitigen bzw. bevorzugten Wasserstoffbildung an der Elektrode [46, 48]. Bei geringen Überspannungen wird der Wasserstoff bevorzugt an der Elektrode adsorbiert [7]. Dadurch werden aktive Elektrodenflächen vom Wasserstoff blockiert und der Stickstoff kann nicht reduziert werden bzw. die Ammoniakbildung wird stark gehemmt [47]. Molekulare Katalysatoren und Enzyme haben in bisherigen Veröffentlichungen zwar oftmals höhere Selektivitäten erzielt als Metallelektroden, sind aber sehr instabil und nach ein paar Zyklen bereits stark degradiert [49–51].

Eine Möglichkeit die Selektivität der Ammoniakherstellung zu erhöhen, liegt in der Verringerung der zugänglichen Elektronen und/oder Protonen. Dadurch wird die Wasserstoffevolutionsreaktion verlangsamt, wobei die Ammoniaksynthese gleichzeitig kaum beeinträchtigt wird [46]. An den für einen dauerhaften Einsatz notwendigen Metallelektroden ist es unmöglich den Zugang zu Elektronen zu kontrollieren, solange eine ohmsche Verbindung zum Stromkreislauf besteht. Es sind also die Protonen im Reaktionsraum einzuschränken. Hierfür gibt es mehrere Möglichkeiten. Die wohl einfachste Lösung ist die Verwendung eines sehr stark alkalischen oder gar eines aprotischen Lösungsmittels. Beide geben gar keine bzw. nur sehr schwer Protonen ab. Ein anderer Ansatz ist die Beschichtung des Katalysators mit einer aprotischen und hydrophoben Schutzschicht, wodurch die Protonenkonzentration an der für die Reaktion relevanten Katalysatoroberfläche verringert wird. Einen weiteren Lösungsweg kann ein alternativer Aufbau der Elektrode sein. Wird hier zwischen Elektrode und Katalysator noch ein Isolator angebracht, kann der Elektronendurchgang kontrolliert werden [52]. Einige Forschergruppen haben sich mit photochemischen Prozessen zur Ammoniakherstellung beschäftigt, in denen der Elektronenfluss kontrolliert werden kann [53, 54]. Auch eine Erhöhung des Stickstoffgehaltes im Elektrolyt kann zu höheren Selektivitäten führen [46].

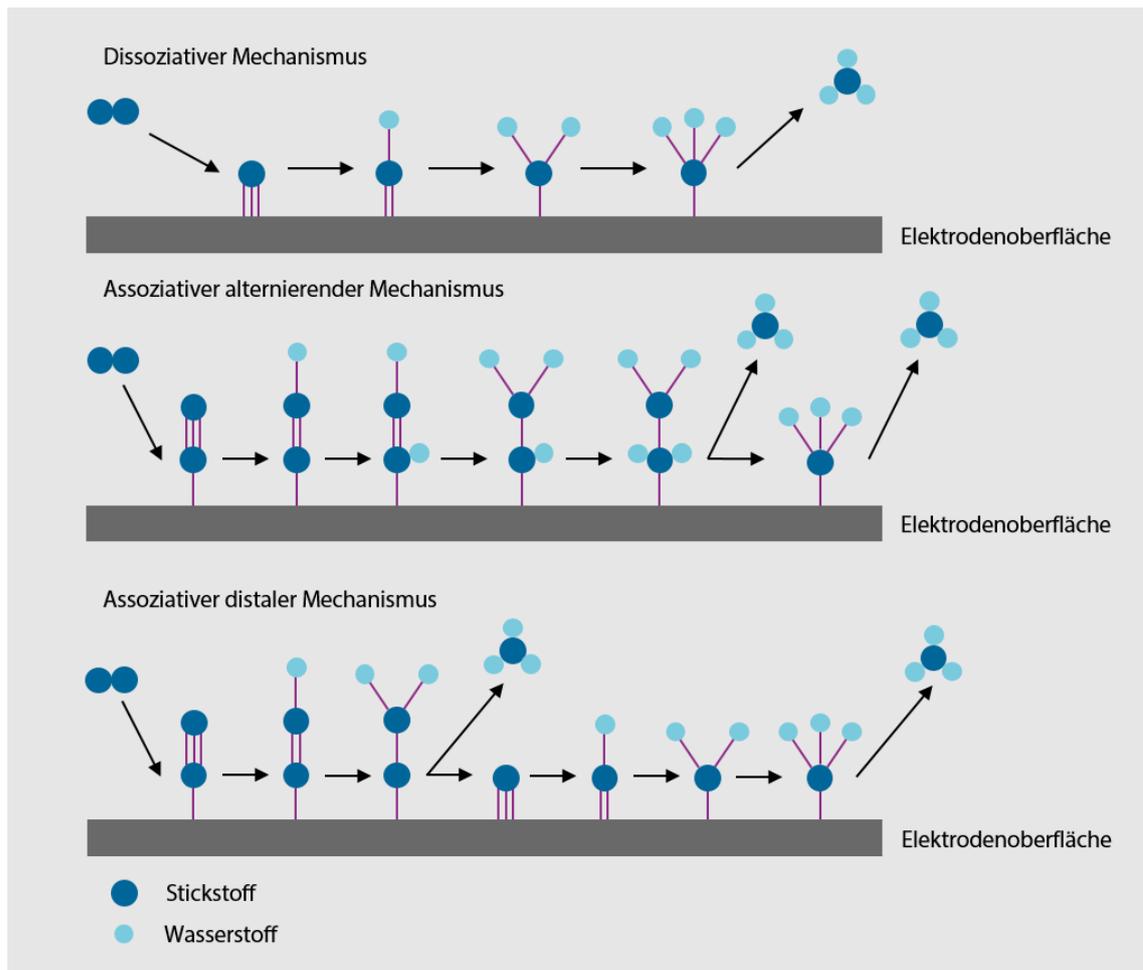


Abbildung 11: Schematische Darstellung der Stickstoffreduktions-Mechanismen nach [55].

Neben diesen speziell auf die Stickstoffreduzierung bezogenen Problemen gibt es weitere Anforderungen an die elektrochemische Ammoniaksynthese, die im Prinzip denen an einen Elektrolyseur oder eine Brennstoffzelle ähneln. Wie bei diesen beiden Technologien ist es auch bei der elektrochemischen Ammoniakherstellung von Vorteil, wenn Edelmetallkatalysatoren in möglichst geringen Mengen oder gar nicht eingesetzt werden [7]. Möglichkeiten zur Reduzierung dieser ist der Einsatz von mikro- bzw. nanostrukturierten Katalysatoren oder von weniger edlen Metallen mit ähnlichen elektrochemischen Eigenschaften.

Aktuell wird davon ausgegangen, dass die Ammoniaksynthese mittels zweier verschiedener Mechanismen an einer Katalysatoroberfläche stattfinden kann: Assoziativ und Dissoziativ [55]. Der Ablauf der beiden Mechanismen ist in Abbildung 11 schematisch dargestellt. Der Unterschied zwischen den beiden Mechanismen liegt in der ersten Reaktion des Stickstoffes an der Katalysatoroberfläche. Beim Dissoziativen Mechanismus spaltet sich das Stickstoffmolekül N_2 auf und ein einzelner Stickstoff ist mit einer Art Dreifachbindung an den Katalysator gebunden. Beim Assoziativen Mechanismus dagegen wird das gesamte Stickstoffmolekül an der Oberfläche gebunden. Beim Assoziativen kann noch zwischen dem alternierenden und dem distalen Weg unterschieden werden. Wie der Name schon sagt, gehen beim alternierenden

Mechanismus die Wasserstoffatome abwechselnd mit einem der beiden Stickstoffatome eine Bindung ein. Beim distalen Mechanismus gehen die Wasserstoffatome zunächst mit dem von der Elektrodenoberfläche entfernteren Stickstoff eine Bindung ein.

Aktuelle Veröffentlichungen gehen davon aus, dass das Haber-Bosch-Verfahren nach dem Dissoziativen Mechanismus arbeitet. In der Natur wird Stickstoff durch das Enzym Nitrogenase mit dem Assoziativen Mechanismus reduziert [55]. Vorteile des in der Natur vorkommenden Mechanismus sind dessen milde Reaktionsbedingungen (Raumtemperatur und Atmosphärendruck) und die Verwendung von Luft und Wasser als Ausgangsstoffe. Eine Nachahmung dieser Reaktion in einem für die Industrie relevanten Maßstab wäre ein großer Durchbruch für die CO₂ neutrale Ammoniakherstellung. Auf bisherige elektrochemische Ansätze zur direkten Synthese von Ammoniak auf einem CO₂ freiem Weg wird im folgenden Abschnitt eingegangen.

3.2 Ansätze zur elektrochemischen Ammoniaksynthese

Beim Gedanken an eine CO₂ neutrale Ammoniakherstellung liegt ein elektrochemisches Herstellungsverfahren nahe, da diese z.B. bereits für die Wasserstofferzeugung in Form von Elektrolyseuren oder für die Energieerzeugung in Form von Brennstoffzellen eingesetzt werden können.

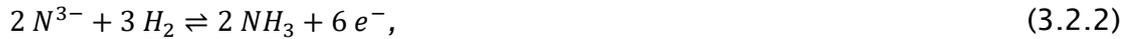
Die bisher veröffentlichten Ansätze zur elektrochemischen Ammoniaksynthese können nach den jeweils verwendeten Elektrolyten unterschieden werden. Diese benötigen eine ausreichend hohe Ionenleitfähigkeit und haben unter Betriebsbedingungen stabil zu sein. Die Elektrolyte unterscheiden sich durch die benötigte Reaktionstemperatur, die eingesetzten Materialien und dementsprechend auch durch die für die Reaktion notwendigen Ladungsträger [7]. Ein Ansatz verschiedener Forschergruppen liegt in der Verwendung von Flüssigsalzelektrolyten, die in Abschnitt 3.2.1 dargestellt werden. Relativ gute Ergebnisse konnten mit Feststoffelektrolyten erzielt werden. Diese Gruppe an Elektrolyten kann noch in die keramischen Feststoffelektrolyte in 3.2.2 und die Polymerelektrolytmembran (PEM) Systeme in 3.2.3 unterteilt werden. Eine Kombination aus den Flüssigsalz- und den keramischen Elektrolyten wird zusammen mit Systemen, die auf Sauerstoff Ionen leitende Membranen basieren und Systemen mit flüssigen Elektrolyten in 3.2.4 vorgestellt. Die Möglichkeiten, die sich mit den elektrochemischen Systemen ergeben, werden in 3.2.5 diskutiert.

3.2.1 Flüssigsalzelektrolyt Systeme

Elektrolysezellen mit Salzschnmelzen als Elektrolyt arbeiten bei 300 °C bis 500 °C und Atmosphärendruck [7]. Mehrere Publikationen in diesem Bereich haben Murakami et al. veröffentlicht [56, 57]. In einer Zelle mit porösen Nickelelektroden wurde ein Eutektikum, bestehend aus Lithiumchlorid LiCl, Kaliumchlorid KCl und Caesiumchlorid CsCl, sowie Lithiumnitrid Li₃N als Nitrid-Ionen Quelle, als Elektrolyt verwendet. Ein schematischer Aufbau dieser Zelle ist in Abbildung 12 dargestellt. Als Ausgangsstoffe für die Reaktion wurden Stickstoff und Wasserstoff der Kathode bzw. der Anode zugeführt. An der Anode wird Stickstoff zu Nitrid-Anionen N³⁻ reduziert:



Die Nitrid-Anionen fungieren in dieser Zelle als Ladungsträger und wandern durch den Elektrolyten zur Anode. An der Anode reagiert der zugeführte Wasserstoff mit den Anionen zu Ammoniak:



wobei als Nebenreaktion Stickstoff hergestellt wird:



Als Produktgas entsteht hier auf Anodenseite ein Gasmisch aus Ammoniak, Wasserstoff und Stickstoff. Auf Kathodenseite bleibt ein nichtreagierter Stickstoffrest. Mit diesem Zellaufbau konnte bei einer Stromausbeute (auch Faraday'scher Wirkungsgrad genannt) von 72 % eine Produktionsrate von $3,3 \cdot 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ bzw. $0,12 \text{ mol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ erzielt werden. Bei einer molaren Masse des Ammoniaks von $17,03 \text{ g mol}^{-1}$ entspricht das $2,04 \text{ g}$ pro Quadratmeter Elektrodenfläche in der Stunde. Dieser Versuch wurde bei $400 \text{ }^\circ\text{C}$ und Atmosphärendruck für 1 h durchgeführt [56].

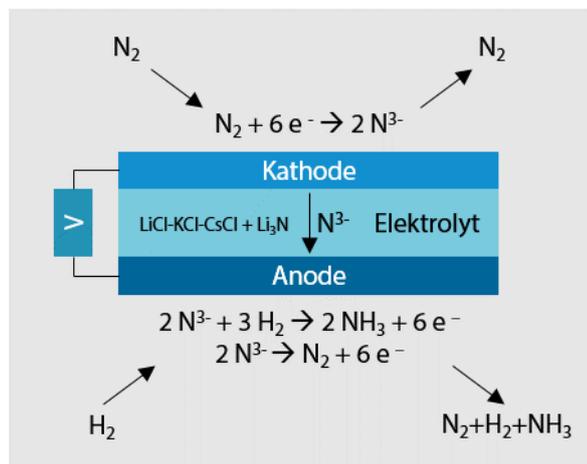


Abbildung 12: Schematische Darstellung der Ammoniaksynthese mit einem Flüssigsalzesystem als Elektrolyt nach [7].

Eine einfache Verbesserung zu der Elektrolysezelle nach [56] ist die Verwendung von Wasser als Protonenquelle. Vorteil hierbei ist die parallele Produktion von Sauerstoff. Außerdem ist durch die Verwendung von Wasser oder Wasserdampf als Protonenquelle kein Wasserstoffherstellungsschritt notwendig, wodurch der Energiebedarf der Ammoniakherstellung verringert werden kann [55].

Murakami et al. haben in einem weiteren Versuch die Zelle für eine Verwendung von Wasserdampf als Ausgangsstoff angepasst [57]. Hierbei wurde als Anode eine Glaskohlenstoff Elektrode verwendet, die Kathode blieb wie der Elektrolyt gleich. Als Ausgangsstoff wurde anstelle des Wasserstoffes Wasserdampf verwendet, wodurch an der Kathode Sauerstoff entstanden ist. Mit diesem Aufbau konnte eine Produktionsrate von $0,71 \text{ mol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ bzw. $12,14 \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ erzielt werden. Die Reaktionsbedingungen waren mit $300 \text{ }^\circ\text{C}$ und Atmosphärendruck etwas milder als beim ersten Ansatz. Die Stromausbeute lag aber nur bei 23 %, was an einer vermehrten Wasserstoffproduktion und an einer

Reoxidation der Nitrid-Anionen zu Stickstoff liegt. Durch eine Verbesserung der Elektrolysezelle bzw. der Reaktionsbedingungen könnte die Stromausbeute gesteigert werden [57].

Einen weiteren interessanten Ansatz im Bereich der Flüssigsalzelektrolyte haben Licht et al. verfolgt [58]. Diese Forschergruppe hat das Prinzip der Ammoniak Brennstoffzelle umgedreht und damit auf elektrochemischem Wege Ammoniak hergestellt. Als Ausgangsstoff wurden hier Stickstoff und Wasserdampf verwendet. Als Elektrolyt wurde eine Salzschnmelze aus 0,5 M Natriumhydroxid NaOH und 0,5 M Kaliumhydroxid KOH verwendet, die mit Eisen(III)-oxid im Nanobereich (nano-Fe₂O₃) vermischt wurde. Das nano-Fe₂O₃ dient als Katalysator und liefert Reaktionsflächen für die Ammoniaksynthese. Bei einer Verwendung von makroskopischen Fe₂O₃ konnte dagegen keine Reaktion festgestellt werden. Verschiedene Versuche ergaben eine starke Abhängigkeit der Effizienz des Systems von der Verfügbarkeit an nano-Fe₂O₃ Flächen. Eine flache Nickel Elektrode wurde als Anode verwendet und eine Nickelgitter Elektrode als Kathode, jeweils mit einer Fläche von 10 cm² [58].

Bei einer Spannung von 1,2 V, einer Stromdichte von 2 mA cm⁻², einer Temperatur von 250 °C und einem Dampfdruck von 25 bar konnte eine Produktionsrate von 0,09 mol m⁻² h⁻¹ bzw. 1,47 g m⁻² h⁻¹ an Ammoniak und 0,24 mol m⁻² h⁻¹ bzw. 4,05 g m⁻² h⁻¹ an Wasserstoff erzielt werden. Hierbei wurde eine Stromausbeute von 35 % erzielt. Eine Erhöhung der angelegten Spannung und damit auch eine Erhöhung der Stromdichte führte zwar auch zu einer Erhöhung der Ammoniak Produktionsrate, das Verhältnis zwischen H₂ und NH₃ Produktion wurde aber weiter in Richtung des Wasserstoffes geschoben. Bei einer Produktionsrate von 1,47 g m⁻² h⁻¹ werden pro kg hergestelltem Ammoniak 59 MJ benötigt, was bei einer reinen Betrachtung des Energiebedarfes nicht mit dem Haber-Bosch-Verfahren konkurrieren kann (vgl. Tabelle 3). Hierbei ist die Heizenergie für die Erwärmung des Elektrolytes noch nicht enthalten, wodurch der tatsächliche Energieverbrauch nochmals höher liegt.

Tabelle 8: Wichtigste Parameter der Ammoniakherstellung mit Flüssigsalzelektrolyt und nano-Fe₂O₃ nach [58].

Parameter	Wert
Angelegte Spannung in V	1,2
Stromdichte in mA cm ⁻²	2,0
Temperatur in °C	250
Dampfdruck in bar	25
Produktionsrate NH ₃ in g m ⁻² h ⁻¹	1,47
Produktionsrate H ₂ in g m ⁻² h ⁻¹	4,05
Produktionsrate bei 25 mA cm ⁻² NH ₃ in g m ⁻² h ⁻¹	4,11
Produktionsrate bei 25 mA cm ⁻² H ₂ in g m ⁻² h ⁻¹	61,31
Stromausbeute in %	35
Energieverbrauch in kWh/kg NH ₃	16,4

Die wichtigsten Parameter für dieses System sind in Tabelle 8 aufgelistet. Bei Versuchen zur Langzeitstabilität dieses Systems konnte nach 6 h Versuchszeit noch 85 % der ursprünglichen Produktionsrate erzielt werden. Bei einem zweiten Versuch wurde der Volumenstrom des Stickstoffes von 4 ml min⁻¹ auf

111 ml min⁻¹ erhöht. Die Produktionsrate fiel nach 6 h bei diesem Setup nur auf 97 % des Ausgangswertes [58].

Murakami et al. und Licht et al. haben interessante Ansätze für die elektrochemische Ammoniakherstellung mit verschiedenen Vor- und Nachteilen entwickelt [56–58]. Durch die Verwendung von Wasserdampf als Ausgangsstoff kann der energieintensive Schritt der Wasserstofferzeugung umgangen werden. Die Reaktionsbedingungen sind mit 200-400 °C und 1-25 bar etwas milder als beim Haber-Bosch-Prozess. Probleme ergeben sich aus den geringen Produktionsraten, die für einen industriellen Einsatz aktuell deutlich zu niedrig sind. Außerdem kann eine Langzeitstabilität der Systeme noch nicht gegeben werden, auch wenn die 6 h Versuchszeit mit annähernd konstanter Produktionsrate von Licht et al. bereits einen Schritt in die richtige Richtung darstellt.

3.2.2 Keramische Feststoffelektrolyte

Systeme mit keramischem Feststoffelektrolyt basieren auf einer protonenleitenden Oxidstruktur, die als Elektrolyt eingesetzt wird. Diese Systeme befinden sich noch im Anfangsstadium der Forschung, d.h. es werden Grundlagenversuche in relativ kleinen Zellen durchgeführt. Für die Herstellung von funktionsfähigen Elektrolysezellen werden Elektroden auf beiden Seiten des Feststoffelektrolytes aufgebracht und durch Erhitzen dort fixiert. Bei der Peripherie einer solchen Zelle wird zwischen dem Einzelkammer Aufbau und dem Doppelkammer Aufbau unterschieden. Die Einzelkammer umgibt den ganzen Elektroden-Elektrolyt Aufbau und ein Gasgemisch aus Wasserstoff und Stickstoff wird beiden Elektroden zugeführt. Bei der Doppelkammer Variante gibt es jeweils für Anode und Kathode eine einzelne Kammer. Hier wird der Kathode reiner Stickstoff zugeführt und der Anode reiner Wasserstoff. An der Anode wird bei beiden Aufbauten Wasserstoff zu Protonen und Elektronen gespalten:



Die Protonen wandern durch den keramischen Elektrolyten zur Kathodenseite und reagieren dort mit Stickstoff zu Ammoniak:



Bei der Doppelkammervariante kann zusätzlich an der Kathodenseite Wasserstoff mit Stickstoff reagieren:



Die Reaktionen finden jeweils an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Feststoffelektrolyt statt. Als Produktgas entsteht bei beiden Varianten bei Temperaturen ab 400 °C eine Mischung aus Ammoniak, Wasserstoff und Stickstoff. Eine schematische Darstellung der beiden Aufbauten ist in Abbildung 13 dargestellt [7].

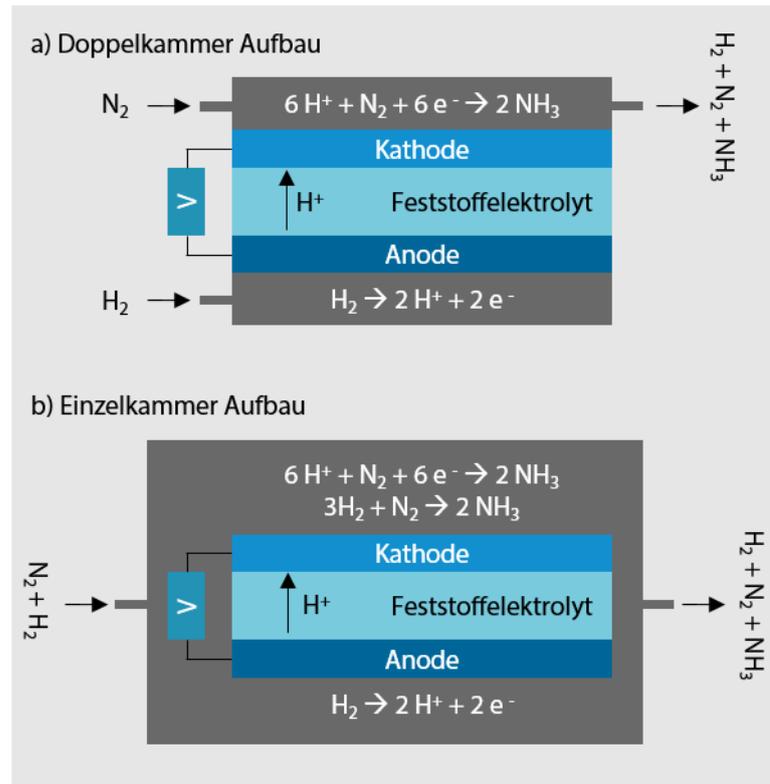


Abbildung 13: Schematische Darstellung des a) Doppelkammer und b) Einzelkammer Aufbaus einer Synthesezelle für Ammoniak mit keramischen Feststoffelektrolyt nach [7].

Für den Einsatz als Elektrolyt sind die Gruppen der Perowskite, der Fluorite und der Pyrochlore geeignet, da sie eine ausreichend hohe Protonenleitfähigkeit bieten. Bei der Herstellung dieser Materialien werden Sintertemperaturen von ca. 1200-1700 °C benötigt [7]. Hauptaufgabe der Forschung in diesem Bereich ist aktuell eine Verminderung dieser Sintertemperatur und die Stabilisierung der Strukturen bei gleichbleibender Leitfähigkeit. Insbesondere die Pyrochlore benötigen Temperaturen oberhalb von 1600 °C für deren Herstellung. Im Bereich der Perowskite ist die Verbesserung der Stabilität das Hauptproblem. Fluorite wurden zwar bereits für den Einsatz in Festoxid-Brennstoffzellen untersucht, haben aber immer noch ein großes Verbesserungspotenzial [7].

Ganley et al. haben die elektrochemische Ammoniaksynthese mit protonenleitender Keramik als Elektrolyt mit anderen Ammoniakherstellungsverfahren verglichen [59]. Beim Haber-Bosch-Prozess mit Dampfreformierung gehen die Wissenschaftler von einem Energieverbrauch von 9,5 MWh pro Tonne Ammoniak aus, was im Vergleich mit den Werten aus Tabelle 3 nahe am aktuellen BAT Wert für das Haber-Bosch-Verfahren mit Erdgas von 7,8 MWh/t NH_3 liegt. Bei einem Austausch der Dampfreformierung mit einem Elektrolyseur steigt der Energieverbrauch auf 12 MWh/t NH_3 . Bei der Feststoffelektrolyse wird ein Energieverbrauch von 7-9 MWh/t NH_3 angesetzt. Ausgangsstoff für die Reaktion ist hierbei Wasserdampf und Stickstoff, der über eine Luftzerlegungseinheit gewonnen wurde. In den beiden anderen Fällen wurde für die Stickstoffgewinnung derselbe Prozess angesetzt [59].

Das Verfahrensfliessbild der elektrochemischen Ammoniaksynthese mit Feststoffelektrolyt ist in Abbildung 14 dargestellt. Auf die Lufterzeugungseinheit

und die notwendige Anlagenperipherie, wie z.B. Ventile, wurde nicht genauer eingegangen. Kern des Prozesses ist das Elektrolyse Modul, das mit überhitztem Dampf und Stickstoff aus der Luftzerlegungseinheit gespeist wird. Bei Temperaturen von 550 °C entsteht hier Ammoniak und Sauerstoff. Auf Anodenseite entsteht ein Mischgas aus Wasserdampf und Sauerstoff. Das Wasser wird recycelt und dem Prozess wieder zugeführt, die Wärme wird über einen Wärmetauscher zurückgewonnen. Auf Kathodenseite entsteht ein Mischgas aus Ammoniak und nicht reagiertem Stickstoff. Hier wird ebenfalls der Stickstoff dem Prozess wieder zugeführt, die Wärme wird über einen Wärmetauscher zurückgewonnen und für die Erhitzung des Stickstoffstroms verwendet. Der so erzeugte Sauerstoff und flüssige Ammoniak können dann zwischengespeichert und weiterbearbeitet werden.

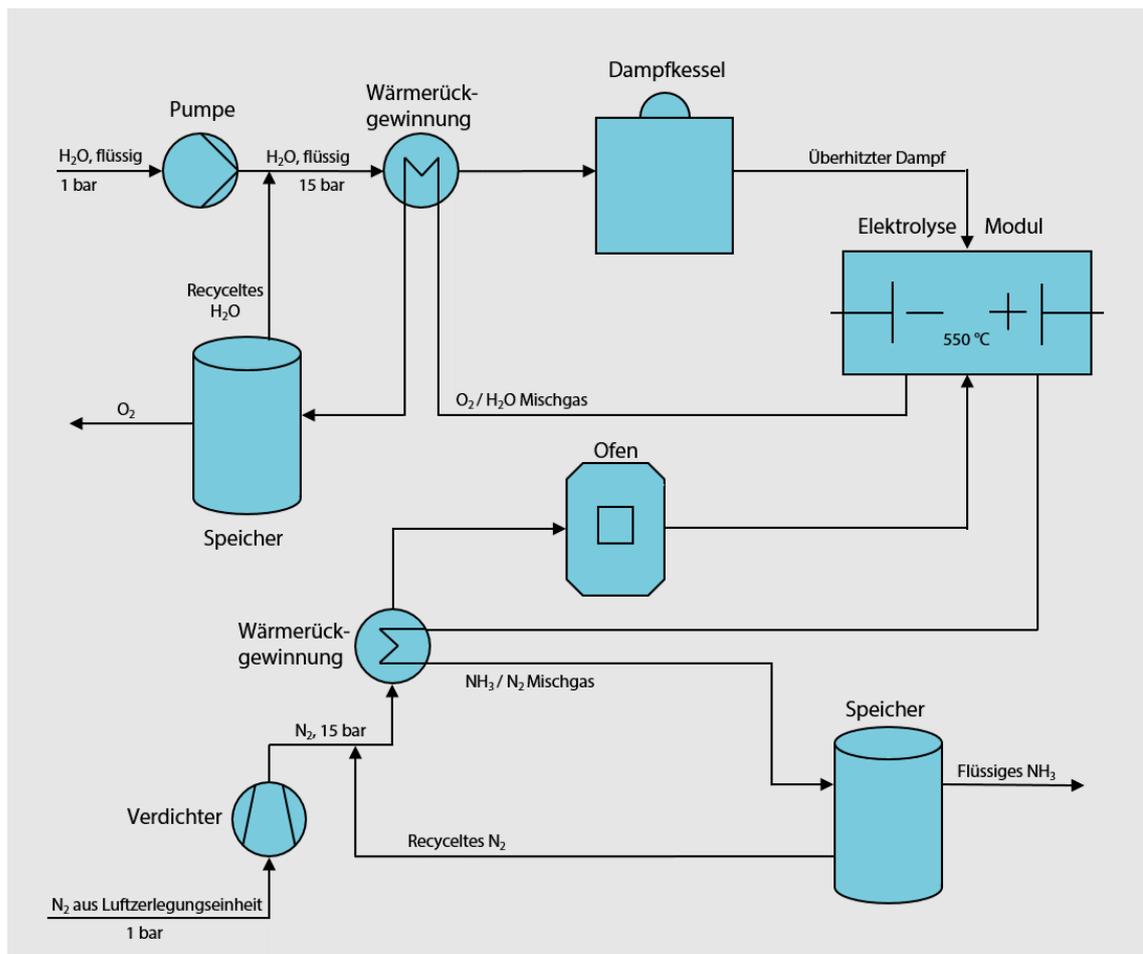


Abbildung 14: Verfahrensfließbild der Ammoniakherstellung mittels Feststoffelektrolyt System ohne Betrachtung der Luftzerlegungseinheit nach [59].

Die Feststoffelektrolyse bietet einige Vorteile gegenüber dem Haber-Bosch-Verfahren mit Dampfreformierung und dem herkömmlichen Elektrolyseur. Der im Prozess benötigte Druck von 15 bar liegt deutlich unter dem des Haber-Bosch-Verfahrens mit bis zu 350 bar. Die parallele Herstellung von Sauerstoff kann ebenfalls als Vorteil ausgelegt werden, da der Sauerstoff ebenfalls weiterverwendet werden kann. Die im Reaktionsraum benötigte Temperatur von ca. 550 °C liegt ebenfalls etwas unter dem Niveau der herkömmlichen Herstellung. Trotz dieser offensichtlichen Vorteile der Elektrolyse mit

Feststoffelektrolyt erscheint der Energieverbrauch von nur 7-8 MWh/t NH₃ zu gering angesetzt. Nach Giddey et al. und Lipman und Shah ist zwar eine Energieeinsparung von mehr als 20 % im Vergleich zum herkömmlichen Haber-Bosch-Verfahren möglich, das dafür notwendige Technologie-Level hat aber noch niemand erreicht [7, 60]. Der angestrebte Energieverbrauch liegt derzeit im Bereich des Möglichen, die Katalysatoren, die Langzeitstabilität und die Elektrolyte sind aber für das Erreichen dieser Energieeinsparung noch deutlich zu verbessern.

Ganley et al. haben neben diesem technischen Vergleich auch einen wirtschaftlichen Vergleich der drei Technologien angesetzt. Eine Übersicht über diesen Vergleich liefert Tabelle 9. Bei diesen Werten sind die Autoren von einem Stickstoff Einkaufspreis von 30 \$/t NH₃ für das Jahr 2007 ausgegangen. Die Brennstoffkosten und die Gesamtkosten für eine Tonne Ammoniak sind jeweils für einen Strompreis von 3,5 ¢/kWh und 2,0 ¢/kWh angegeben (US-\$). Die 3,5 ¢/kWh liegen auch in etwa im Bereich der Stromkosten der energieintensiven Industrie in Deutschland [61, 62]. Bei den 2,0 ¢/kWh wird vom Strombezug eines Wasserkraftwerkes ausgegangen. Der Strom zu diesem niedrigen Preis wurde in einer realen Testanlage durch ein Wasserkraftwerk zur Verfügung gestellt [63]. Bei den Brennstoffkosten haben Ganley et al. keine Aussagen getroffen und nur auf eine Standort- und Rohstoffabhängigkeit hingewiesen. Der Erdgaspreis für Industriekunden in Deutschland lag in den letzten 10 Jahre zwischen 2,77 ct/kWh und 4,18 ct/kWh (€) [64]. Daraus ergeben sich bei einem Energieverbrauch des Haber-Bosch-Verfahrens von 9,5 MWh/t NH₃ Brennstoffkosten in der Höhe von 263-397 €. Bei einem Wechselkurs von 1 \$ = 0,8518 € (Stand 23.10.2017) liegen die Kosten für das eingesetzte Erdgas folglich bei 308-466 \$. Bartels et al. geben bei einem Erdgaspreis von 3,4 ¢/kWh als Gesamtkosten für eine Tonne Ammoniak im Jahr 2007 497,55 \$ an, was auch zu den hier berechneten Brennstoffkosten passt [17].

Tabelle 9: Übersicht der wirtschaftlichen Parameter verschiedener Ammoniakherstellungsmethoden im Jahr 2007 nach [59].

Parameter	Produktionsmethode		
	Erdgas + Haber-Bosch	Elektrolyseur + Haber-Bosch	Feststoffelektrolyt Elektrolyse
Energieverbrauch in MWh/t NH ₃	9,5	12,0	7,0-8,0
Kapitalkosten pro Tonne/Tag NH ₃ in \$	500.000	750.000	250.000
Brennstoffkosten pro t NH ₃ in \$ (Stromkosten 3,5 c/kWh)	abhängig von Standort und Erdgaskosten	420	245
Brennstoffkosten pro t NH ₃ in \$ (Stromkosten 2,0 c/kWh)	abhängig von Standort und Erdgaskosten	240	140
Kosten einer Tonne NH ₃ in \$ (Stromkosten 3,5 c/kWh)	abhängig von Standort und Erdgaskosten	600	315
Kosten einer Tonne NH ₃ in \$ (Stromkosten 2,0 c/kWh)	abhängig von Standort und Erdgaskosten	400	210
CO ₂ Emissionen in t CO ₂ -eq/t NH ₃	1,8	0	0

Bereits 2011 wurde ein Projekt für den Bau einer Ammoniaksyntheseanlage mit Feststoffelektrolyt nach dem Vorbild von Ganley et al. vorgestellt [63]. Geplant war der Aufbau einer solchen Anlage um den Energiebedarf eines Dorfes auf erneuerbarem Wege zu decken. Der Ammoniak dient hierbei als Speicher, die Stromproduktion wird auf direktem Wege über Windräder oder über die Rückverstromung des Ammoniaks bewerkstelligt. Ein Einsatz als Dünger wurde hier nicht betrachtet. Im Jahr 2013 gab es von dieser Gruppe ein Update über deren aktuellen Stand [65]. Bis zu diesem Zeitpunkt wurde von der Forschergruppe in Alaska bereits eine Demonstrationsanlage im Labormaßstab entwickelt, aufgebaut und getestet. Prinzipiell ist dementsprechend eine Ammoniakherstellung auf erneuerbarem Weg durch die Verwendung eines Feststoffelektrolyt Systems möglich. Für die Zukunft ist der Bau einer 200 MW Feststoffelektrolyt Ammoniaksynthese angedacht. Die Kosten hierfür sind mit 600 Mio. \$ angesetzt [65].

Zusammenfassend sind nach Angaben von Ganley et al. und Leighty sowohl die Kapitalkosten als auch die laufenden Betriebskosten der direkten Ammoniaksynthese via Feststoffelektrolyt Elektrolyse günstiger als die herkömmliche Haber-Bosch-Variante mit Erdgas oder die Kombination aus Haber-Bosch und Elektrolyseur. CO₂ Emissionen treten durch die Verwendung von Grünstrom beim Feststoffelektrolyt System nicht auf. Es gilt hier aber abzuwarten, inwieweit ein solches System für den industriellen Einsatz tauglich ist. Da diese Technologie noch wenig erforscht ist, können aktuell noch keine Aussagen zur Langzeitstabilität des Elektrolyten, der Wechsellastfähigkeit des Systems oder zu Degradationseffekten der Katalysatoren getroffen werden. Die Ammoniaksynthesereaktion bietet dahingehend noch ein erhebliches Entwicklungspotential. So können z.B. die Zusammensetzung des Elektrolyten und die Betriebstemperatur noch optimiert werden. Dadurch kann eine höhere Leitfähigkeit des Elektrolyten erreicht werden. Ziel dieser Verbesserungen liegt in der Erhöhung der Ammoniak Produktionsraten.

3.2.3 Polymerelektrolytmembran Systeme

Eine weitere Möglichkeit zur elektrochemischen Ammoniaksynthese bietet der Einsatz von Polymerelektrolytmembranen (PEM). Da bei der Verwendung einer PEM kein flüssiger Elektrolyt in der Zelle benötigt wird, können sie ebenfalls zu den Feststoffelektrolyt Systemen gezählt werden, auch wenn hier in der Literatur oft keramische Systeme gemeint sind [66]. PEM Membranen bestehen wie ihr Name schon sagt aus einem Polymer, welches Ionen-leitend ist. Der Großteil der Materialien leitet Protonen H⁺. Mögliche Materialien sind Polybenzimidazol (PBI), Polyetheretherketon (PEEK) und Perfluorsulfonsäure (PFSA) [7]. Bekannt sind die PEM und insbesondere PFSA Membranen, wie Nafion von DuPont oder fumapem von Fumatech, bereits seit längerem im Bereich der Chlor-Alkali Elektrolyse, der Wasserelektrolyse und der Wasser-Brennstoffzellen. Im Zusammenhang mit PFSA Membranen gilt zu beachten, dass sowohl die Herstellung als auch Verwendung von polyfluorierten Chemikalien vom Bayerischen Landesamt für Umwelt als wassergefährdend eingestuft wurden [67]. Bei einer ökologischen Betrachtung eines Systems mit PFSA Membran ist besonders auf diesen Punkt zu achten.

Die Leitfähigkeit der Membranen sind von deren Wassergehalt, Gewicht, Temperatur und Form abhängig [68]. Einsatztemperaturen solcher Systeme

liegen bei maximal 120 °C [7]. Der Aufbau einer Ammoniaksynthesezelle mit PEM als Elektrolyt ist in Abbildung 15 dargestellt. Der Aufbau ähnelt stark dem keramischen Feststoffelektrolyt System aus Abbildung 13. An der Anode wird Wasser oder Wasserstoff zu Protonen und Sauerstoff reduziert:



Der als Nebenprodukt bei der Wasserreduzierung entstandene Sauerstoff kann gespeichert und verwertet werden. Die Protonen wandern als Ladungsträger durch die PEM zur Kathode. Auf Kathodenseite reagiert Stickstoff, gewonnen über eine Luftzerlegungseinheit, mit den Protonen zu Ammoniak:



Als Produktgas entsteht hier ein Gasmisch aus Ammoniak, nicht reagiertem Stickstoff und parallel hergestelltem Wasserstoff.

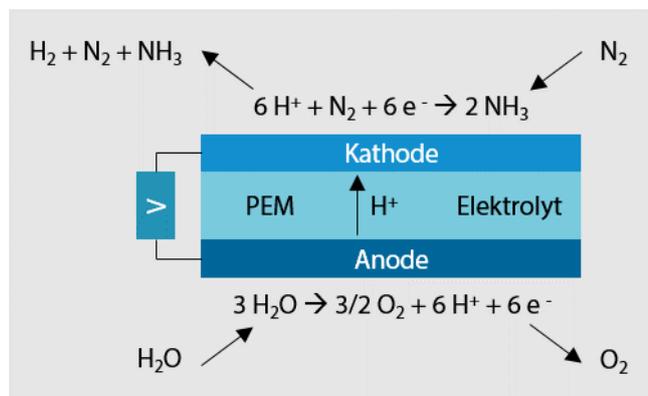


Abbildung 15: Schematischer Aufbau der elektrochemischen Ammoniakerstellung mit PEM nach [7].

Xu et al. haben die Ammoniaksynthese an einer PFSA Nafion Membran untersucht [69]. Als Katalysator wurde auf Kathodenseite eine Mischung aus Samarium, Kupfer, Nickel und Sauerstoff verwendet, auf Anodenseite eine Mischung aus Cer, Samarium, Nickel und Sauerstoff. Dem System wurde feuchter Wasserstoff und trockener Stickstoff als Reaktanten mit einem Durchfluss von 30 ml/min zugeführt. Der Wasserstoff wurde hierfür bei 25 °C durch destilliertes Wasser geleitet. Die Zelle hat den selben Aufbau wie in Abbildung 15 dargestellt. Bei einer Temperatur von 80 °C und einer Zellspannung von 2 V konnte eine Produktionsrate von $1,13 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ bei einer Stromeffizienz von 90.4 % erzielt werden. Diese Werte sind die bisher höchsten mit einer PEM erzielten [7, 66].

Liu und Xu haben eine alternative Membran zu den bereits bekannten PBI, PEEK und PFSA Varianten untersucht [70]. Die Wissenschaftler haben bei ihren Versuchen sulfonierte Polysulfon (SPSF) Membranen mit PFSA verglichen. Im gleichbleibenden Zellaufbau wurden Messungen bei verschiedenen Temperaturen und Zellspannungen durchgeführt. Als Reaktanten wurden wieder feuchter Wasserstoff der Anode und trockener Stickstoff der Kathode zugeführt. Bei beiden Zellen wurde als optimaler Betriebspunkt bei Atmosphärendruck eine Temperatur von 80 °C und eine Zellspannung von 2,5 V bestimmt. Bei Zellspannungen oberhalb der 2,5 V konnte keine Verbesserung der

Produktionsrate festgestellt werden, bei Temperaturen oberhalb der 80 °C fiel sie sogar. Zhang et al. haben ebenfalls diesen Betriebspunkt als Optimum bestimmt, konnten aber in einem ähnlichen Setup mit PFSA Membran keine so hohen Werte erzielen ($8,7 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) [71]. Mit der PFSA Membran konnte eine Produktionsrate von $1,05 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ erzielt werden, mit der SPFS $1,03 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Obwohl die PFSA Membran eine höhere Protonenleitfähigkeit hat, ist die erzielte Produktionsrate nur minimal höher als bei der SPFS Membran. Die SPFS Membran ist dementsprechend ein annähernd gleichwertiger Ersatz für PFSA Membranen. Für eine genauere Auflistung der Vor- und Nachteile der jeweiligen Membran sind vor allem Messungen zur Langzeitstabilität durchzuführen [70].

Anstelle von Versuchen im Labor haben Kugler et al. die elektrochemische Ammoniaksynthese mittels Simulationsmodell im Programm Aspen+ untersucht [72]. Ziel der Untersuchung war eine Abschätzung, ob solche elektrochemischen Prozesse mit dem herkömmlichen Haber-Bosch Verfahren konkurrieren können. Ein elektrochemischer Membranreaktor mit einer PEM wurde in Aspen+ aufgebaut und mit Stickstoff aus einer Luftzerlegungseinheit und Wasserdampf gespeist. Der Aufbau des Membranreaktors ist dem Einzelkammeraufbau in Abbildung 13 sehr ähnlich. Für die Simulation wurden die Elektroden jeweils in eine Katalysatorschicht, eine Gasdiffusionselektrode und einen Strömungskanal (von innen nach außen) aufgeteilt. Mit diesem System wurden verschiedene Szenarios simuliert, wie z.B. eine hohe Zellspannung, eine geringe Zellspannung oder eine geringe Stromeffizienz. Den geringsten Energieverbrauch pro Tonne Ammoniak erzielt das System bei einer hohen Zellspannung von 2,25 V, Atmosphärendruck und einer Reaktortemperatur von 105 °C. Bei dieser Spannung wurde ein Energiebedarf von 11,36 MWh/t NH₃ ermittelt. Dieser Wert ist etwas geringer als der BAT Wert für das herkömmliche Haber-Bosch-Verfahren mit Kohle als Ausgangsstoff (vgl. Tabelle 3 und Abbildung 7). Mit dem Energieverbrauch des erdgasbetriebenen Haber-Bosch-Verfahren kann die elektrochemische Variante aber nicht konkurrieren. Eine wirtschaftliche Betrachtung des Systems wurde im Rahmen dieser Veröffentlichung nicht durchgeführt.



Abbildung 16: Einflussfaktoren auf die elektrochemische Ammoniakherstellung mit Feststoffelektrolyt nach [66].

Aus den vorgestellten Veröffentlichungen in den Abschnitten 3.2.2 und 3.2.3 können verschiedene Schlüsselfaktoren für die elektrochemische Ammoniakherstellung mit Feststoffelektrolyt zusammengefasst werden. In Abbildung 16 sind einige Einflussfaktoren auf die Produktionsrate einer Elektrolysezelle zur Ammoniakherstellung aufgelistet. So haben z.B. Reaktionsbedingungen wie der Volumenstrom, die Temperatur und die Zellspannung; Elektrodeneigenschaften wie Materialzusammensetzung und Oberfläche und periphere Eigenschaften wie das Reaktordesign und das Elektrolytmaterial einen enormen Einfluss auf die Ammoniakherstellung [66].

Ein wichtiger Punkt, insbesondere bei den PEM Systemen, ist die Langzeitstabilität. Saure Membranen wie z.B. aus PFSA neigen zur starken Degradation unter der Präsenz von Ammoniak [7]. Bevor genauere Aussagen über den Einsatz der PEM Systeme getroffen werden können, sind dementsprechend Versuche zur Langzeitstabilität dieser Elektrolysezellen durchzuführen. Abgesehen von diesem offenen Punkt haben die PEM Systeme aufgrund der hohen Protonenleitfähigkeit bei niedrigen Temperaturen und Drücken einen enormen Vorteil gegenüber den anderen elektrochemischen Verfahren, was sich in den erzielten Produktionsraten widerspiegelt.

3.2.4 Sonstige Elektrolytarten

Neben den bereits in 3.2.1, 3.2.2 und 3.2.3 vorgestellten Elektrolytarten gibt es noch weitere Ansätze für die elektrochemische Ammoniaksynthese. Die folgenden Systeme sind zwar technisch noch nicht ausgereift, sind aber trotzdem eine Erwähnung wert.

Sauerstoff-Ionen O^{2-} - leitende keramische Elektrolyte sind bereits in Sauerstoffsensoren, der Festoxidbrennstoffzelle und der Hochtemperaturelektrolyse im Einsatz. Solche Elektrolyte wurden auch für den Einsatz in der elektrochemischen Ammoniaksynthese untersucht. Wichtig hierbei ist, dass das Elektrolytmaterial auch unter der Präsenz von Wasserstoff und Wasserdampf als reiner O^{2-} Leiter fungiert, wodurch unerwünschte Nebenreaktionen verringert werden [7]. Skodra und Stoukides haben einige Versuche mit einem solchen Elektrolyt durchgeführt [73]. Der schematische Aufbau der Zelle ist in Abbildung 17 dargestellt.

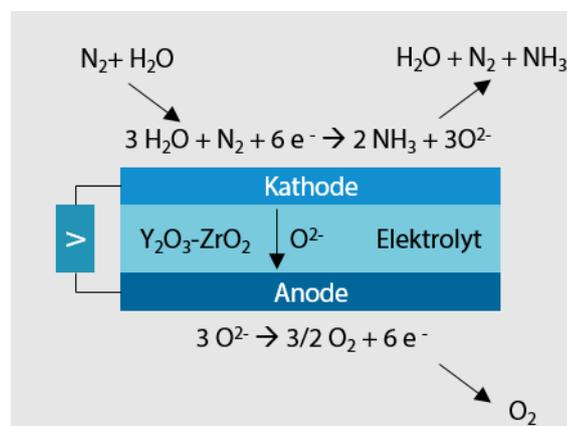


Abbildung 17: Schematischer Aufbau der Ammoniaksynthese mit O^{2-} - leitendem Elektrolyt nach [7, 73].

Bei diesem Zellaufbau wurde als Elektrolyt Yttrium-stabilisiertes Zirkonium Y_2O_3 - ZrO_2 verwendet. Die Kathode bestand aus einer herkömmlichen Ruthenium Elektrode die mit einer dünnen Platinschicht beschichtet wurde, die Anode bestand aus Silber. Bei den Versuchen der beiden Forscher wurde der schematische Aufbau aus Abbildung 16 mit einem tubulären System umgesetzt. Das unten geschlossene Rohr bestand aus dem Yttrium-stabilisierten Zirkonium, auf der Innenseite wurde die Kathode aufgebracht, auf der Außenseite die Anode. Als Reaktanten wurden der Kathode Stickstoff und Wasserdampf zugeführt. Diese reagieren dort zu Ammoniak und Sauerstoff-Ionen O^{2-} :



Die Sauerstoff-Ionen wandern durch den Elektrolyten zur Anode, an der Sauerstoffmoleküle entstehen:



Mit diesem Zellaufbau konnte bei einer hohen Temperatur von $650\text{ }^\circ\text{C}$ und einer Zellspannung von 2 V nur eine sehr geringe Produktionsrate von $\sim 3,8 \times 10^{-13} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ erreicht werden [73]. Verglichen mit anderen elektrochemischen Systemen ist diese Produktionsrate um den Faktor 10^5 kleiner. Trotz der Verwendung von Wasserdampf als Ausgangsstoff überwiegen bei diesem System wegen der hohen Temperatur und der geringen Ammoniak Produktionsrate die Nachteile. Durch eine Verbesserung der Leitfähigkeit des Elektrolyten und bei Verwendung besser geeigneter Katalysatoren kann die Produktionsrate zwar verbessert werden, ein konkreter Anwendungsfall für dieses System ist aktuell aber nicht gegeben.

Ein weiterer Ansatz ist die Verwendung von flüssigen Elektrolyten. Akira et al. haben bereits 1993 Versuche in diesem Bereich durchgeführt. Bei der Verwendung einer Lösung aus $LiClO_4$ ($0,2\text{ M}$) und Ethanol ($0,18\text{ M}$) in Tetrahydrofuran konnten Stromausbeuten von $5,3\text{-}8,4\%$ für die Ammoniaksynthese erzielt werden. Das Ethanol dient in diesem System als Protonenquelle. Die Versuche wurden an verschiedenen Metallelektroden, wie z.B. Titan, Molybdän, Eisen und Nickel, bei 2 mA/cm^2 und Raumtemperatur in einer Halbzelle (d.h. es wurde nur die Kathodenseite betrachtet) durchgeführt, Stickstoff wurde dem System bei 1 bar gasförmig zugeführt [74].

Im darauffolgenden Jahr hat dieselbe Forschergruppe weitere Versuche mit verschiedenen Salzen als Elektrolyt durchgeführt [75]. Zunächst konnte festgestellt werden, dass Wasser im Elektrolyt die Ammoniakproduktion hemmt. Bei der Verwendung von $NaClO_4$ als Elektrolytzusatz konnten keine nennenswerten Mengen an Ammoniak festgestellt werden. Im Gegensatz dazu konnten mit verschiedenen Lithiumsalzen hohe Stromausbeuten erzielt werden. Die Autoren gehen davon aus, dass das Lithium mit dem Stickstoff eine Verbindung eingeht und so Lithiumnitrid Li_3N gebildet wird. Das Lithiumnitrid wiederum kann mit dem Ethanol reagieren, wodurch Ammoniak entsteht [7, 75]:



Die besten Ergebnisse wurden mit der Verwendung von $Li(CF_3SO_3)$ erzielt. Hier konnte an einer Kupferelektrode als Kathode bei einem Stickstoff-Druck von

50 bar eine Stromausbeute von 59,8 % erreicht werden. Mit einer Eisenelektrode konnte bei einer Stromausbeute von 58 % im selben System bei 50 °C eine Ammoniak Produktionsrate von $4,0 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ erzielt werden [7]. Eine Untersuchung des Zusammenhangs zwischen Stromausbeute und Druck des zugeführten Stickstoffes ergab, dass eine Erhöhung des Druckes auch zu einer Erhöhung der Stromausbeute für Ammoniak führt. Gleichzeitig fällt die Ausbeute an Wasserstoff, der als unerwünschtes Nebenprodukt in der Zelle entsteht.

Die Verwendung von flüssigem Elektrolyt für die elektrochemische Ammoniaksynthese zeigt mit einer Stromausbeute von bis zu 59,8 % und einer Produktionsrate von $4,0 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ein gewisses Potential. Versuche mit diesem System sind aber noch im Anfangsstadium, bisherige Messungen wurden in sehr kleinen Zellen für kurze Zeit durchgeführt. Dementsprechend gibt es keine Angaben zur Langzeitstabilität eines solchen Systems. Das größte Problem liegt aber in der bisher nicht betrachteten Anodenseite. Da in den bisherigen Veröffentlichungen keinerlei Angaben dazu gemacht wurden, kann keine Aussage darüber getroffen werden, ob ein System inkl. Anode überhaupt funktioniert. Ein Upscaling der Laborversuche ist dementsprechend nach aktuellem Stand der Technik nicht denkbar.

Die Verwendung von Komposite-Membranen bietet eine weitere Möglichkeit zur elektrochemischen Ammoniaksynthese. In solchen Systemen besteht der Elektrolyt aus mehreren Phasen mit unterschiedlichen Aufgaben. Überwiegend ist die erste Phase ionenleitend, die nachfolgenden modifizieren die elektrischen, thermischen oder mechanischen Eigenschaften des Elektrolytes [7]. In diesem Bereich wurden bereits viele Zusammensetzungen getestet, die besten Ergebnisse wurden von Wang et al. erzielt [76]. Yttrium dotiertes Ceroxid- $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-K}_3\text{PO}_4$ wurde als Komposite Elektrolyt verwendet und bei 650 °C und 1 V Zellspannung getestet. Als Elektroden wurde eine Mischung aus Palladium und Silber verwendet. Bei diesen Rahmenbedingungen konnte eine Produktionsrate von $6,95 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ erzielt werden. Problem bei diesem System ist der Ausgangsstoff für die benötigten Protonen. Hier wurde Erdgas verwendet, wodurch eine CO_2 -freie Ammoniakherstellung nicht mehr gegeben ist. Eine Verwendung von Wasserdampf oder Wasserstoff als Ausgangsstoffe wurde nicht untersucht.

Eine Alternative zur Verwendung von Wasserstoff als Protonenquelle können Opfer-Protonendonatoren bieten. Bei diesem Ansatz werden Materialien verwendet, die bei ihrer Oxidierung Protonen freigeben, aber gleichzeitig auch zerstört werden. Prinzipiell ist ein Einsatz solcher Stoffe für die Ammoniakherstellung möglich, da die Nachhaltigkeit dieser Systeme aber noch geringer als beim Haber-Bosch Prozess ist, wird hier nicht genauer darauf eingegangen [55].

3.2.5 Möglichkeiten der elektrochemischen Ammoniaksynthese

Nach der Darstellung verschiedener Elektrolysesysteme zur Ammoniaksynthese in den Abschnitten 3.2.1 bis 3.2.4 wird nun zusammenfassend auf die Möglichkeiten elektrochemischer Systeme eingegangen. Grundproblem bei einem rein auf energetischer Sicht basierendem Vergleich mit dem Haber-Bosch-Verfahren ist die hohe Effizienz des herkömmlichen Verfahrens bzw. die geringe

Effizienz der elektrochemischen Verfahren [55]. Aufgrund der schlechten Faraday'schen Effizienz dieser innovativen Ansätze ist deren Energieverbrauch relativ hoch. Die Energieverbräuche sind zwar im Vergleich mit der kohlebetriebenen Ammoniaksynthese teilweise niedriger, ein Vergleich mit erdgasbetriebenen BAT-Anlagen fällt aber deutlich zugunsten des in den vergangenen 100 Jahren ausgereiften Haber-Bosch-Verfahrens aus. Kugler et al. haben diesen Unterschied der Energieverbräuche zahlenmäßig bestimmt. Laut dieser Forschergruppe liegen elektrochemische Verfahren zwar um 20 % unter dem Energieverbrauch von kohlebetriebenen Haber-Bosch Anlagen, aber um 30 % über den Erdgasbetriebenen [72].

Verschiedene Faktoren der elektrochemischen Ammoniaksynthese sind also zu verbessern, um ernsthaft mit dem Haber-Bosch-Verfahren konkurrieren zu können. Wie gut eine Technologie zur Ammoniaksynthese geeignet ist, lässt sich anhand der jeweiligen Produktionsrate und Stromausbeute bzw. Umsetzungsrate abschätzen. Erreichen elektrochemische Ammoniakherstellungsverfahren Stromdichten von $0,25-0,5 \text{ A/cm}^2$ bei einer Stromausbeute von 50 %, sind Produktionsraten von $4,3-8,7 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ möglich. Solche Systeme sind für den kommerziellen Einsatz eine ernstzunehmende Alternative zum Haber-Bosch-Verfahren [7].

Die bisher höchsten Produktionsraten mit $1,13 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ haben Xu et al. bei einer Stromausbeute von 90,4 % mit einem PEM System erzielt [69]. Diese Produktionsrate ist um das 40-80-fache zu steigern um eine wirtschaftliche und energetische Konkurrenz zum Haber-Bosch-Verfahren darzustellen. Um eine solche Steigerung zu ermöglichen sind viele Dinge an den bisherigen Elektrolysesystemen zu verbessern. Zunächst wird ein besseres Verständnis der grundlegenden Mechanismen der Stickstoffreduktion benötigt [48]. Aufbauend auf diesen Erkenntnissen sind Katalysatoren, Elektrodenaufbauten und Elektrolyte zu verbessern oder neue Systeme zu entwickeln [7, 48]. Hierbei treten dieselben Herausforderungen wie bei der Wasserelektrolyse oder Brennstoffzelle auf. Werden zum Beispiel Edelmetallkatalysatoren verwendet, ist auf eine möglichst sparsame Nutzung zu achten. Bei höheren Drücken und Temperaturen ist eine Erhöhung der Ammoniak Produktionsrate möglich, gleichzeitig steigen aber auch die Zersetzungsrate des synthetisierten Ammoniaks und der Energieverbrauch. Ein Upscaling von elektrochemischen Prozessen ist vergleichsweise einfach zu bewerkstelligen [55]. Hier kann zum Beispiel die Chlor-Alkali-Elektrolyse zum Vorbild genommen werden.

Neben den Nachteilen beim Energieverbrauch bieten elektrochemische Systeme aber einige Vorteile. In den niedrigeren Drücken und Temperaturen bei den meisten dieser Systeme liegt ein großes Potential Kosten einzusparen [7]. Durch die Verwendung von Wasser als Ausgangsstoff der Ammoniaksynthese bietet sich ein weiteres Einsparpotential. Dadurch können Anlagenkosten gesenkt werden, da keine Wasserstoffherstellung mehr notwendig ist und keine Katalysatorgifte mehr vorhanden sind [7]. Ein großer Vorteil eines elektrochemischen Systems, das auf Luftstickstoff, Wasser und erneuerbaren Energien basiert, liegt in der örtlichen Ungebundenheit [55]. Ein solches System benötigt fast keine Infrastruktur und kann dementsprechend weltweit je nach Nachfrage aufgebaut werden. Dadurch wird eine Dezentralisierung und

Dekarbonisierung der Düngemittelindustrie möglich, die auf kleinen, bedarfsgesteuerten Anlagen basiert.

Der aktuelle Stand der Technik im Bereich der elektrochemischen Ammoniaksynthese ist noch nicht ausgereift und konkurrenzfähig, insbesondere was die Langzeitstabilität, den Energieverbrauch und die Wirtschaftlichkeit angeht. Überwiegen aber die anderen Vorteile, wie die dezentrale, bedarfsgerechte Düngemittelproduktion oder die Dekarbonisierung, ist ein Einsatz solcher Systeme mit kleinen Verbesserungen der Elektrolysezellen in einigen Jahren durchaus denkbar. Insbesondere Herstellungsverfahren, die auf Flüssigsalzen oder Festkörperelektrolyten basieren, zeigen ein großes Potential [66].

3.3 Ammoniakherstellung mittels Wasserelektrolyse und Haber-Bosch

Die wohl einfachste und offensichtlichste Version Ammoniak auf einem strombasierten Weg herzustellen ist die Verwendung der Wasserelektrolyse als Wasserstoffherzeuger. Primär- und Sekundärreformer sind dementsprechend nicht mehr nötig. Gleiches gilt für sämtliche Teile des Prozesses, die sich mit CO_2 beschäftigen, also der Wassergas-Shift Reaktion und der CO_2 Gaswäsche. Da der in diesem Projekt benötigte Stickstoff beim herkömmlichen Haber-Bosch-Prozess aus dem Sekundärreformer gewonnen wurde, ist stattdessen eine Luftzerlegungseinheit notwendig [34]. Ein Blockdiagramm dieses Prozesses ist in Abbildung 18 dargestellt. Der Wasserstoff und der Stickstoff werden zusammengeführt und in einem Verdichter auf 100-250 bar komprimiert [34]. Das verdichtete Gasgemisch geht dann in den Synthesereaktor, in dem nach dem Haber-Bosch-Verfahren Ammoniak synthetisiert wird. Nach der Abtrennung des Ammoniaks wird nichtreagierter Wasserstoff und Stickstoff wieder dem Verdichter zugeführt.

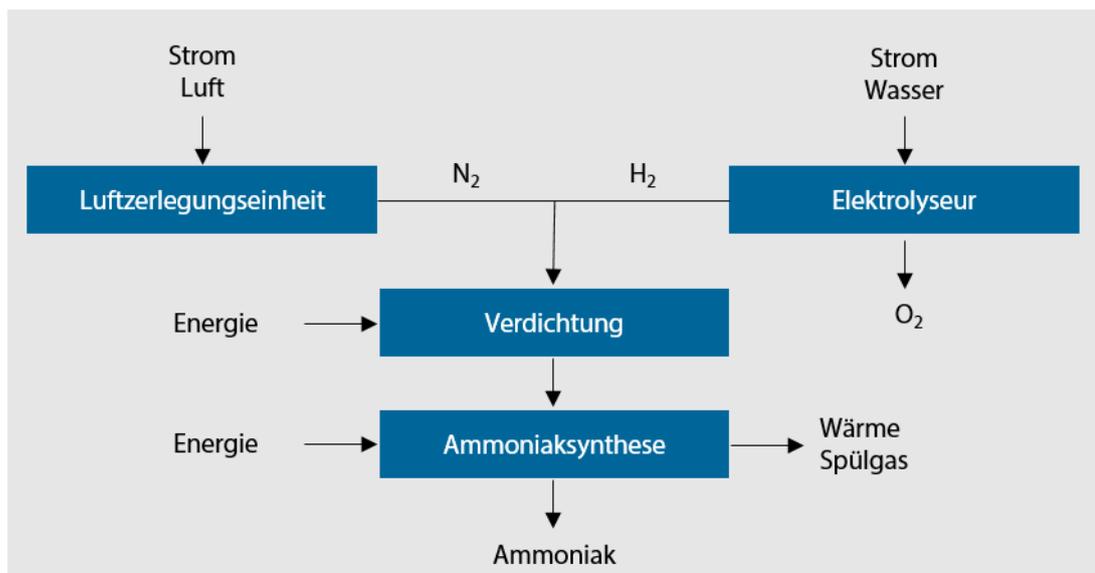


Abbildung 18: Blockdiagramm der Ammoniakherstellung mittels Haber-Bosch-Verfahren mit Elektrolyseur als Wasserstoffproduzent und Luftzerlegungseinheit zur Stickstoffgewinnung.

Beim Einsatz eines Elektrolyseures zur Wasserstoffproduktion für das Haber-Bosch-Verfahren sind einige Dinge zu beachten. Kommerziell verfügbare PEM und Alkalische Elektrolyseure produzieren Wasserstoff mit einer Reinheit von 99,3-99,9998 % [77]. Eine Empfindlichkeit der im Ammoniak Synthesereaktor befindlichen Eisenkatalysatoren ist zwar nicht wahrscheinlich, aber dennoch zu überprüfen. Aktuell gibt es zu diesem Punkt keine Studien oder Veröffentlichungen. Ein weiterer zu beachtender Punkt ist der Ausgangsdruck des jeweiligen Elektrolyseures. Kommerziell verfügbare Elektrolyseure liefern Wasserstoff bei 5-35 bar [77]. Testanlagen haben bereits Drücke von max. 120 bar erreicht [1]. Durch den Einsatz von Druckelektrolyseuren kann der Energieverbrauch des anschließenden Verdichters gesenkt werden bzw. kann bei einem ausreichend hohen Druck eine Direkteinspeisung des Wasserstoffes in den Synthesereaktor möglich sein. Zuletzt ist die parallele Produktion von Sauerstoff im Elektrolyseur zu nennen. Dieser kann gespeichert und für andere Prozesse verwendet werden.

Der Energieverbrauch dieses Prozesses wurde bereits von mehreren Institutionen und Forschergruppen bestimmt. Die DECHEMA geht beim Einsatz eines Elektrolyseures von einem Energieverbrauch von 12,5 MWh/t NH₃ aus [34]. 10,81 MWh werden für die Bereitstellung des Wasserstoffes für eine Tonne Ammoniak benötigt, 1,4 MWh für die Verdichtung und 0,33 MWh für die Luftzerlegungseinheit [78]. Bei der Stickstoff- und Wasserstoff-Kompression wurde hier davon ausgegangen, dass bei der Verwendung des Elektrolyseures derselbe Energiebedarf notwendig ist wie beim herkömmlichen Dampfreformierungsprozess mit 1,08-1,81 MWh/t NH₃. Für diesen Prozessbereich wurde 1,4 MWh als Mittelwert für die weitere Berechnung verwendet. Das Öko-Institut geht dagegen von 10 MWh/t NH₃ für Wasserstoffbereitstellung inkl. Kompression und Luftzerlegungseinheit aus [79]. Diese Abschätzung beruht auf einer Berechnung des idealen Wasserstoffbedarfes für die Herstellung einer Tonne Ammoniak. Der Strombedarf hierfür liegt bei 8,5 MWh, als zusätzlicher Strombedarf für die Peripherie, wie den Verdichter wurde 1,5 MWh angesetzt. Ganley et al. setzen für den gesamten Energiebedarf einer Haber-Bosch Anlage plus Elektrolyseur 12 MWh/t NH₃ an [59].

Wird von einem idealen Wasserstoff: Ammoniak Verhältnis ausgegangen, ergibt sich aus Gleichung (2.1.5) ein Verhältnis von 3:2. Eine Tonne Ammoniak besteht bei einer molaren Masse von $M_{\text{NH}_3} = 17,03 \text{ g/mol}$ aus 58.720 mol. Dementsprechend werden für eine Tonne Ammoniak 88.080 mol benötigt. Ein Gas nimmt bei Normbedingungen ein Volumen von 22,4 l/mol ein, dementsprechend werden 1.973.000 l bzw. 1.973 m³ Wasserstoff für eine Tonne Ammoniak benötigt. Multipliziert mit der Dichte $\rho = 0,0899 \text{ kg/m}^3$ ergibt sich eine Masse von 177,4 kg H₂. Mit einem Energieverbrauch von 50 kWh/kg H₂ für einen bereits heute kommerziell erhältlichen Elektrolyseur, werden für die benötigte Wasserstoffmenge 8,87 MWh an elektrischer Energie benötigt [77]. Mit dem gleichen Rechenansatz lässt sich die für eine Tonne Ammoniak benötigte Stickstoffmenge von 822,08 kg berechnen. Bei 0,4 MWh/t N₂ ergeben sich die bereits erwähnten 0,33 MWh/t NH₃ [78]. Mit einem Energieverbrauch von 1,08 MWh für die Verdichtung ergibt sich ein gesamter Energieverbrauch von 10,28 MWh/t NH₃. Bei Betrachtung des aktuellen Stands der Technik liegen die

angegebenen Werte mit 10-12,5 MWh/t NH₃ dementsprechend im Bereich des Möglichen.

Die DECHEMA geht bei einem Energiebedarf von 12,5 MWh/t NH₃ für die Ammoniakherstellung von Produktionskosten von 255-800 €/t NH₃ abhängig vom Strompreis aus. Hierbei wurden bereits Investitionskosten in Höhe von 940 €/kW_{el.}, ausgehend von einer 100 MW Anlage mit einer Ammoniakproduktion von 73.000 t pro Jahr, für den auf Elektrolyse basierenden Haber-Bosch-Prozess berücksichtigt. Bei einem angenommenen Strompreis von 10 €/MWh ergeben sich Produktionskosten für Ammoniak von 255-380 €/t, bei 30 €/MWh 450-590 €/t und bei 50 €/MWh 735-800 €/t [34]. Bei einem Produktionspreis des Ammoniaks von 337 €/t, der über die Dampfreformierung von Erdgas hergestellt wurde, kann der Zusammenschluss aus Elektrolyseur und Haber-Bosch-Prozess nach diesen Berechnungen bei entsprechend niedrigem Strombezugspreis bereits heute wirtschaftlich sein [18].

Der mittlere Strombezugspreis von Industrieunternehmen mit einem Verbrauch von 70-150 GWh pro Jahr lag im Jahr 2013 bei 4,68 ct/kWh [62]. Der Strombezugspreis für Unternehmen mit höherem Stromverbrauch wird im Folgenden mit 3 ct/kWh angenommen. Wird vom idealen Energieverbrauch von 10 MWh/t NH₃ für die Ammoniakproduktion mittels Elektrolyseur und Haber-Bosch-Prozess ausgegangen, ergeben sich Stromkosten von 300 €/t NH₃. Beim herkömmlichen mit Erdgas betriebenen Haber-Bosch-Verfahren (BAT) werden 7,8 MWh/t NH₃ an Erdgas benötigt. Der Erdgaspreis schwankte in den letzten Jahren zwischen 2,77-4,18 ct/kWh [64]. Dementsprechend fallen bei einer BAT Anlage zur Ammoniakherstellung Roh- und Brennstoffkosten für Erdgas in Höhe von 216,06-326,04 €/t NH₃ an. Je nach aktuellem Strom- und Erdgaspreis ist der erneuerbare Ansatz mit Elektrolyseur auch bei dieser Betrachtung bereits heute im Bereich des wirtschaftlichen.

Anwendungen für Systemdienstleistungen verschiedener Power-to-Gas-Technologien	Betriebsführung		Frequenzhaltung durch Wirkleistungsregelung						Spannungshaltung		Versorgungssicherheit		
	Netzpassmanagement	Gradientensteuerung (Ramping)	transient	Regel- und Reserveleistung					Bereitstellung von Kurzschlussleistung	Bereitstellung von Blindleistung	Schwarzstartfähigkeit	Unterbrechungsfreie Stromversorgung	Beitrag zur gesicherten Leistung
			Momentanreserve	Primärregelleistung	Pos. Sekundärregelleistung	Neg.	Pos. Tertiärregelleistung	Neg.					
Power-to-Gas-Strom - Ladetechnik Elektrolyse			nur neg.					nur neg.					
Power-to-Gas-Strom - Entladetechnik Gaskraftwerk													
Power-to-Gas-Wärme -Power-to-Gas-to-Heat			nur neg.					nur neg.					
Power-to-Gas, Power-to-Liquid - Stromkraftstoffe			nur neg.					nur neg.					
Power-to-Chemicals - Chemische Grundstoffe			nur neg.					nur neg.					

Sehr gut geeignet
 Gut geeignet
 Prinzipiell geeignet / Forschungsbedarf
 Nicht geeignet bzw. Einsatz nicht möglich

Abbildung 19: Überblick über verschiedene Power-to-Gas Technologien zur Erbringung von Systemdienstleistungen nach [1].

Ein mögliches weiteres Anwendungsfeld des Zusammenschlusses aus Elektrolyseur und Ammoniakherstellung kann in der Bereitstellung von Systemdienstleistungen liegen. In Abbildung 19 ist eine Übersicht verschiedener Power-to-Gas Systeme und deren Anwendungen für Systemdienstleistungen nach [1] dargestellt. Insbesondere der Punkt „Power-to-Chemicals – Chemische Grundstoffe“ kann direkt auf die Ammoniakherstellung mittels Wasserelektrolyseur angewendet werden. Power-to-Ammoniak ist sehr gut für die Bereitstellung von negativer Primär-, Sekundär- und Tertiärleistung geeignet. Daneben ist die Technologie auch für das Netzengpassmanagement und die Gradientensteuerung geeignet. Rechtlich ist z.B. die Bereitstellung von negativer Regelleistung durchaus möglich, aber nach Peiffer aktuell nicht wirtschaftlich [80]. Ein weiteres Problem liegt in der aktuellen Struktur der chemischen Industrie bzw. der Ammoniakherstellung. Für eine Bereitstellung von Systemdienstleistungen ist die Produktion des Ammoniaks zu flexibilisieren. Eine Dezentralisierung der Produktionsanlagen weg von wenigen großen Anlagen hin zu mehreren kleineren Anlagen ist eine Möglichkeit, diese Flexibilisierung einfacher realisieren zu können. Eine solche Umstrukturierung ist in der chemischen Industrie in den nächsten Jahrzehnten aber nicht zu erwarten, weshalb auch die Möglichkeit zur Bereitstellung von Systemdienstleistungen durch Power-to-Ammoniak in diesem Zeitraum stark begrenzt sind.

Der Zusammenschluss aus Elektrolyseur und Ammoniaksynthese nach dem Haber-Bosch-Verfahren hat verschiedene Vor- und Nachteile gegenüber dem herkömmlichen Verfahren. Der wohl größte Vorteil bei der Verwendung eines Elektrolyseures liegt in den für die Ammoniakherstellung notwendigen Ausgangsstoffen. In diesem System wird neben Strom und Luft nur Wasser benötigt. Kohlenstoffbasierte Energieträger, wie Erdgas, Kohle und Rohöl, sind nicht mehr notwendig, wodurch der laufende Prozess komplett emissionsfrei gestaltet wird. Hierbei ist natürlich zu beachten, dass erneuerbarer Strom z.B. aus PV-Anlagen oder Windrädern zu verwenden ist. Bei einer Verwendung von Graustrom fallen dementsprechend auch in diesem System Emissionen an.

Ein Vorteil gegenüber den anderen strombasierten Ansätzen ist die Verfügbarkeit der Technologien. Systeme mit direkter Ammoniaksynthese, wie z.B. mit Feststoffelektrolyt oder Flüssigsalzlösungen als Elektrolyt, sind aktuell im Forschungsstadium und nicht auf industrielle Größenordnungen anwendbar. Wasserelektrolyseure und Luftzerlegungseinheiten sind bereits heute in industriellem Maßstab kommerziell erhältlich und damit etablierte Technologien. Hier ist lediglich der Zusammenschluss der beiden Technologien mit dem Ammoniaksynthesereaktor nach Haber-Bosch zu testen und als Gesamtsystem auf den Markt zu bringen.

Einziger Nachteil des Ansatzes mit Elektrolyseur liegt in dessen Energieverbrauch. Der Energieverbrauch von 10 MWh/t NH₃ ist zwar geringer als der auf Kohle basierende Haber-Bosch-Prozess (11,7 MWh/t NH₃), kann aber aktuell noch nicht mit dem auf Erdgas basierenden Prozess (7,8 MWh/t NH₃) konkurrieren. Dieser Energieverbrauch kann durch eine Effizienzsteigerung von herkömmlichen alkalischen oder PEM Wasserelektrolyseuren, der Luftzerlegungseinheiten und des Verdichters verringert werden, wobei das größte Einsparpotential in den Elektrolyseuren steckt. Ein Vergleich mit Tabelle

3 zeigt dennoch, dass der Zusammenschluss aus Elektrolyseur und Haber-Bosch-Prozess bereits heute mit vielen Anlagen konkurrenzfähig (vgl. Erdgas betriebene Anlagen in Afrika, Lateinamerika, etc.) bzw. aus energetischer Sicht vorteilhafter (vgl. Anlagen betrieben mit Schweröl oder Kohle) ist.

3.4 Stickstoffbereitstellung

Die meisten der unter 3.2 und 3.3 vorgestellten Technologien haben einen Punkt gemeinsam: Sie benötigen reinen Stickstoff um Ammoniak herzustellen. Beim herkömmlichen Haber-Bosch-Verfahren wird dieser im Sekundärreformer, der ohnehin für den Prozess notwendig ist, gewonnen und der Ammoniaksynthese zugeführt. Da dieser Prozessschritt durch die Substitution von Erdgas, Kohle und Öl mit erneuerbarem Wasserstoff bzw. einer direkten Elektrolyse Route nicht mehr benötigt wird, ist der Stickstoff auf anderem Wege herzustellen.

Die verbreitetste Technologie für eine auf Strom basierte Stickstoffgewinnung ist die Luftzerlegungsanlage. Der schematische Aufbau einer solchen Anlage ist in ihren Hauptbestandteilen in Abbildung 20 dargestellt, Eingangsströme (z.B. Energiebedarf Verdichter etc.) wurden in der Darstellung nicht berücksichtigt.

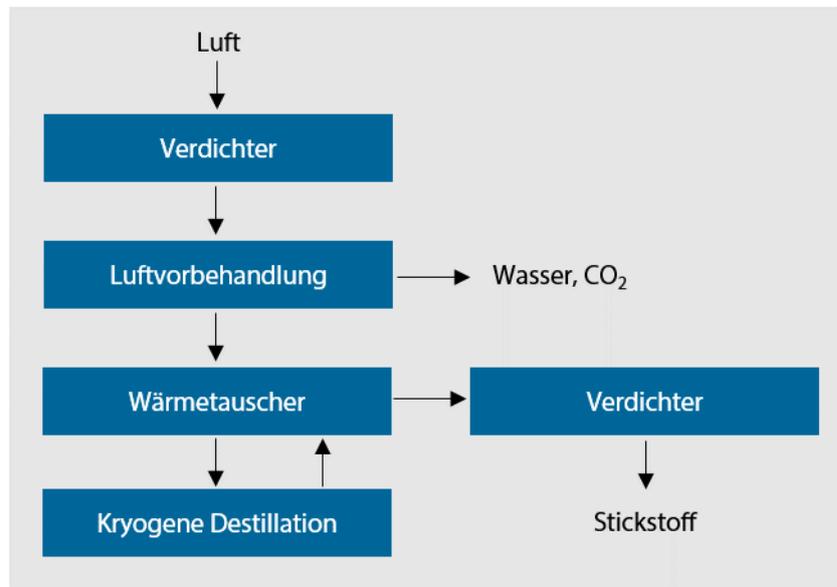


Abbildung 20: Schematisches Blockdiagramm der Hauptbestandteile einer Luftzerlegungsanlage.

Bei einer solchen Anlage wird Luft zunächst in einem Verdichter komprimiert. Anschließend wird Wasser und CO₂ mithilfe eines Molekularsiebes in der Luftvorbehandlung aus dem Luftstrom abgetrennt. Im Wärmetauscher wird die Luft auf -171 °C abgekühlt und damit verflüssigt. Die flüssige Luft wird in eine Kolonne geleitet, in der die Kryogene Destillation stattfindet. Hier werden die unterschiedlichen Siedepunkte der Luftbestandteile ausgenutzt, um unter anderem Stickstoff zu gewinnen. Der Stickstoff wird dann im Wärmetauscher gegen den einströmenden Luftstrom wieder erwärmt und in einem zweiten Verdichter für den Transport komprimiert [81, 82].

Luftzerlegungsanlagen sind kommerziell verfügbar und aktuell die effizienteste Möglichkeit Stickstoff, Sauerstoff oder Argon herzustellen [82]. Stickstoff kann

mit einer Reinheit von bis zu 99,999 % hergestellt werden und direkt für die Ammoniaksynthese verwendet werden [81]. Der Energieverbrauch einer optimierten Luftzerlegungsanlage liegt bei 0,4 MWh pro Tonne Stickstoff [78]. Wird wieder von 3 ct/kWh als Strompreis ausgegangen, ergeben sich so Stromkosten von 12 €/t N₂. Matzen et al. geben als Produktionskosten für eine 300 t N₂/Tag Anlage 54 \$/t N₂ (45,9 €/t N₂) und für eine 600 t N₂/Tag Anlage 49 \$/t N₂ (41,7 €/t N₂) an [78].

Die Emissionen einer Luftzerlegungsanlage hängen stark vom Strommix ab. Wird hier erneuerbar Strom z.B. aus PV Anlagen oder Windkraftanlagen eingesetzt, fallen während des laufenden Betriebes keine Emissionen an. Bei konventionellem Graustrom fallen entsprechend des aktuellen Strommixes Emissionen an.

Neben der Luftzerlegungsanlage gibt es noch weitere, nicht kryogene Möglichkeiten Stickstoff zu gewinnen, die im Folgenden kurz vorgestellt werden. Die Ansätze basieren alle auf der Tatsache, dass 99,9 % der Luft aus den Bestandteilen Stickstoff, Sauerstoff und Argon bestehen. Die genaue Aufteilung der Luft nach ihren Bestandteilen ist in Tabelle 10 gegeben. Da Argon als Edelgas sehr reaktionsträge ist und nur bei wenigen Prozessen zu unerwünschten Nebenreaktionen führen kann, fokussieren sich die Technologien auf die Trennung der Bestandteile Sauerstoff (ca. 78 %) und Stickstoff (ca. 21 %). Dadurch können sauerstoffreiche bzw. stickstoffreiche Luftströme hergestellt werden.

Tabelle 10: Mittlere Zusammensetzung der Luft im Jahr 1992 nach [83]. Bestandteile mit einem Anteil < 0,1 ppm wurden in der Tabelle nicht berücksichtigt.

Bestandteil	Formel	Volumenanteil in %
Stickstoff	N ₂	78,084
Sauerstoff	O ₂	20,946
Argon	Ar	0,935
Kohlenstoffdioxid	CO ₂	0,0354
Neon	Ne	0,001818
Helium	He	0,000524
Methan	CH ₄	0,00017
Krypton	Kr	0,000114
Wasserstoff	H ₂	0,000056
Distickstoffmonoxid	N ₂ O	0,000031

Ein Ansatz ist die Verwendung von Zeolithen zur Adsorption von Stickstoff. Luft wird über ein Zeolith Bett geleitet, wobei der Stickstoff vom Zeolith gebunden wird. Dadurch wird ein sauerstoffreicher Luftstrom erzeugt, der für die Sauerstoffgewinnung verwendet werden kann. Um Stickstoff zu erhalten werden Kohlenstoffmolekülsiebe verwendet. Aufgrund der geringen Porengröße dieses Siebes diffundieren Sauerstoffmoleküle schneller in die Struktur als Stickstoffmoleküle. Mit diesem Ansatz kann dementsprechend stickstoffreiche Luft generiert werden [82].

Eine weitere Möglichkeit bietet die Verwendung von Flüssigsalzen. Bei diesem Ansatz wird zunächst die Luft auf 12 bar verdichtet. In einem

Vorbehandlungsschritt wird wie bei einer Luftzerlegungsanlage Wasser und CO₂ aus der Luft entfernt, da diese Bestandteile die Salze verunreinigen. Die Luft wird anschließend auf 480-650 °C erhitzt und in einen Absorber geleitet, wo es zum Kontakt mit der Salzschnmelze kommt. Der Sauerstoff reagiert hier mit dem Salz, wodurch Stickstoff und Sauerstoff getrennt werden. Der Stickstoffstrom wird in einem Wärmetauscher abgekühlt und für den Transport verdichtet. Vorteil gegenüber der Luftzerlegungseinheit liegt im niedrigeren Druck, der in diesem Prozess benötigt wird. Anstelle davon ist aber Energie für das Schmelzen der Salze notwendig. Des Weiteren gibt es aktuell noch Korrosionsprobleme in diesem System, wodurch bei langen Einsatzzeiten Probleme auftreten [82].

Ein letzter Ansatz zur Luftzerlegung basiert auf dem Einsatz von festen, anorganischen Keramiken als Ionentransport-Membranen. Verdichtete und auf ca. 600 °C erhitzte Luft wird zu dieser Membran geführt, an der Sauerstoffmoleküle zu Sauerstoff-Ionen konvertieren. Diese wandern durch die Membran und bilden auf der anderen Seite wieder Sauerstoffmoleküle. Durch diesen Ansatz wird ein stickstoffreicher und ein sauerstoffreicher Luftstrom erzeugt. Für einen Einsatz in der Ammoniaksynthese ist dieser stickstoffreiche Luftstrom aber noch zu reinigen [82].

Neben der Luftzerlegungsanlage gibt es also einige Ansätze um Stickstoff herzustellen. Da bei diesen Technologien der Stickstoffstrom nicht im benötigten Reinheitsgrad geliefert werden kann und die Technologien nicht im industriellen Maßstab kommerziell erhältlich sind, wird auch zukünftig die Luftzerlegungseinheit für die Stickstoffgewinnung verwendet werden. Der Einsatz einer Luftzerlegungseinheit in Kombination mit einem Elektrolyseur zur Ammoniaksynthese ist technisch möglich. Eine kurze wirtschaftliche Abschätzung einer Kombination dieser Systeme wurde bereits in Abschnitt 3.3 durchgeführt.

3.5 Einsparpotential an Emissionen durch den Einsatz von alternativen Ammoniakherstellungsverfahren

Das Einsparpotential an Emissionen durch die Verwendung von strombasierten Herstellungsverfahren für Ammoniak kann auf verschiedenen Ebenen betrachtet werden. Je nach gesetzter Systemgrenze kann nur die reine Produktion des Ammoniaks oder auch die Herstellung und der Transport des Erdgases, die Produktion des Elektrolyseures etc. betrachtet werden.

In den folgenden Vergleichen wird die Kombination aus Wasserelektrolyse und Ammoniaksynthese nach Haber-Bosch mit dem herkömmlichen Verfahren verglichen. Die in Abschnitt 3.2 vorgestellten elektrochemischen Ansätze sind zwar alle sehr interessant und können in Zukunft eine Alternative zu anderen Technologien darstellen, sind aktuell aber nicht mit dem Stand der Technik vergleichbar und werden deshalb hier nicht weiter betrachtet.

Zunächst wird das Einsparpotential pro hergestellter Tonne Ammoniak dargestellt. Die DECHEMA geht in ihrer Veröffentlichung über die europäische Chemieindustrie auch auf eine CO₂ Reduktion in der Ammoniakproduktion ein [34]. Auch hier wird das herkömmliche Haber-Bosch-Verfahren mit einer Kombination aus Elektrolyseur und Haber-Bosch Ammoniaksynthese verglichen.

Ausgehend von 1,83 t CO₂/t NH₃ beim herkömmlichen Verfahren und einem Ausstoß von 0,12 t CO₂-eq/t NH₃ bei Verwendung eines Elektrolyseurs ergibt sich ein Einsparpotential von 1,71 t CO₂ pro hergestellter Tonne Ammoniak [34].

Dieser Vergleich ist allerdings nicht ganz korrekt. Der CO₂ Ausstoß durch die Verwendung erneuerbarer Energien, in diesem Fall aus einer Windkraftanlage, und des Elektrolyseurs kommt von deren Produktion. Beim herkömmlichen Verfahren dagegen wurde nur die Produktion des Ammoniaks in die Berechnungen aufgenommen. Die Herstellung von Erdgas, dessen Transport etc. wurden beim Ausstoß von 1,83 t CO₂/t NH₃ nicht betrachtet. Für einen aussagekräftigen Vergleich sind dementsprechend die beiden Technologien mit dem gleichen Ansatz zu betrachten.

Spath und Mann haben 2001 und 2004 bereits LCAs zur Wasserstoffherstellung durchgeführt und veröffentlicht [84, 85]. Hier wurde sowohl die Dampfreformierung als auch der Einsatz eines Elektrolyseurs in Kombination mit erneuerbaren Energien analysiert. Bei der Simulation der Wasserstoffherstellung aus Erdgas mittels Dampfreformierung treten Emissionen in der Höhe von 11,888 kg CO₂-eq pro hergestelltem kg Wasserstoff auf [84]. Ca. 75 % dieser Emissionen treten durch den Betrieb der Anlage auf, die restlichen 25 % sind der Produktion und dem Transport des Erdgases geschuldet. Mit der in Abschnitt 3.3 berechneten Wasserstoffmenge von 177 kg pro Tonne Ammoniak ergeben sich somit 2,1 t CO₂-eq/t NH₃ als Emissionen.

Bei der Simulation der Emissionen aus einem Elektrolyseurs wurde eine Windkraftanlage zur Stromerzeugung betrachtet [85]. Bei dieser Betrachtung wurde neben dem Betrieb des Systems auch die Produktion der Windkraftanlage, des Elektrolyseurs, die Verdichtung des Wasserstoffes und dessen Speicherung betrachtet. Insgesamt ergeben sich bei der Wasserstoffherstellung über diesen Weg Emissionen von 0,97 kg CO₂-eq/kg H₂. Zusammengesetzt ist dieser Wert aus 0,757 kg CO₂-eq/kg H₂ (78 %) für die Herstellung und den Betrieb des Windrades, 0,17 kg CO₂-eq/kg H₂ (17,6 %) für die Speicherung und Verdichtung des Wasserstoffes und 0,043 kg CO₂-eq/kg H₂ (4,4 %) für die Herstellung und den Betrieb des Elektrolyseurs [85]. Werden wieder die in Abschnitt 3.3 genannten 177 kg Wasserstoff herangezogen, so ergeben sich Emissionen von 0,171 t CO₂-eq/t NH₃ für den erneuerbar hergestellten Ammoniak.

Eine Substitution einer mit Erdgas betriebenen BAT-Ammoniakanlage mit einer Anlage mit Elektrolyseur als Wasserstoffproduzent bringt nach dieser ganzheitlichen Betrachtung Emissionseinsparungen von 1,929 t CO₂-eq/t NH₃. Hier ist natürlich zu beachten, dass sämtliche Bestandteile dieses Systems, wie z.B. der Elektrolyseur, die Speicherung des Wasserstoffes und dessen Komprimierung rein mit erneuerbarem Strom zu betreiben sind. Wird anderweitig produzierter Strom eingesetzt, fallen Emissionen nach dem jeweilig verwendeten Strommix an, die der Emissionsbilanz der gesamten Ammoniakproduktion zuzuschlagen sind.

Werden die rein bei der Produktion anfallenden Emissionen betrachtet, ergeben sich für das herkömmliche Verfahren je nach eingesetztem Rohstoff 1,6 t CO₂-eq/t NH₃ bei Erdgas, 2,5 t CO₂-eq/t NH₃ bei Naphtha, 2,0 t CO₂-eq/t NH₃ bei Erdöl und 3,8 t CO₂-eq/t NH₃ bei der Verwendung von Kohle (vgl. Abbildung 9) [8, 35]. Unter der Annahme, dass bei erneuerbar produziertem Strom, z.B. aus

PV-Anlagen oder Windkraftanlagen, keine Emissionen im laufenden Betrieb anfallen, fallen beim Einsatz eines Elektrolyseurs keine Emissionen an. Bei dieser Betrachtung können also durch eine Substitution der Wasserstoffherstellung sämtliche in der Ammoniaksynthese anfallenden Emissionen verhindert werden.

In Deutschland wurden 2010 ca. 3,26 Mt Ammoniak hergestellt und dabei 7,4 Mt CO₂-eq durch den Einsatz von Brenn- und Rohstoffen emittiert [14, 40]. Zusammengesetzt haben sich die 3,26 Mt NH₃ aus 2,20 Mt hergestellt aus Erdgas und 1,06 Mt hergestellt aus Öl [14]. Wird die gesamte Ammoniakproduktion durch einen erneuerbaren Prozess, basierend auf einem Elektrolyseur, Strom und Wärme aus erneuerbare Quellen wie Wind und der Ammoniaksynthese nach Haber-Bosch ersetzt, fallen keine prozessbedingten Emissionen mehr an. Zwingend notwendige Grundlage für diese Aussage ist die Verwendung von ausschließlich erneuerbar erzeugtem Strom, z.B. durch gesondert zu errichtende Energieerzeugungsanlagen in standortnahe der Produktionsstätte.

Eine Verwendung des aktuellen Strommixes führt zu einem anderen Ergebnis. Laut dem Umweltbundesamt hatte der Strommix im Jahr 2015 einen Emissionsfaktor von 0,534 kg CO₂-eq/kWh [86]. Wird der Energieverbrauch von 10 MWh pro hergestellter Tonne Ammoniak für das System Elektrolyseur plus Haber-Bosch verwendet, ergeben sich 32,6 TWh an Strombedarf für die gesamte Ammoniakproduktion in Deutschland. Wird hierbei der Emissionsfaktor für den deutschen Strommix eingesetzt, ergeben sich Emissionen in Höhe von 17,4 Mt CO₂. Ein Wandel der Ammoniakherstellung zu einem auf Strom basierten Ansatz führt beim heutigen Strommix also zu noch höheren Emissionen als bei der Verwendung von Erdgas, Kohle und Öl.

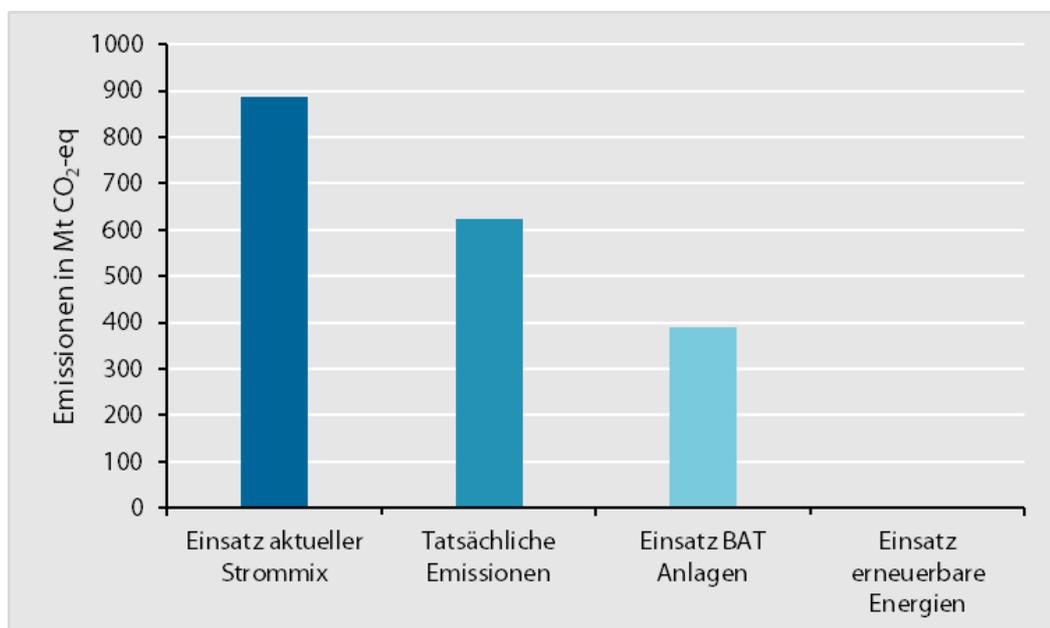


Abbildung 21: Übersicht der weltweit für die Ammoniakproduktion auftretenden Emissionen für die strombasierte Herstellung mit aktuellem Strommix, die aktuellen Emissionen, bei einem ganzheitlichen Einsatz von BAT Anlagen und beim Einsatz erneuerbarer Energien.

2007 wurden weltweit 465 Mt CO₂-eq ausgestoßen [21, 36]. Für das Jahr 2015 können über die jährliche Produktion von 181.341 kt und den durchschnittlichen Emissionsfaktor für die Welt von 3,45 t CO₂-eq/t NH₃ der Emissionsausstoß mit ca. 625 Mt CO₂-eq abgeschätzt werden [13, 19]. Eine Umrüstung aller Ammoniakanlagen auf BAT-Niveau, d.h. Ammoniakanlagen auf den Stand der Technik anpassen bei gleicher Rohstoffart, ergibt sich bereits ein enormes Einsparpotential. Ausgehend von der Rohstoffzusammensetzung weltweit (vgl. Abbildung 5) und der rohstoffabhängigen Emissionen einer BAT-Anlage (vgl. Abbildung 9) ergeben sich 389 Mt CO₂-eq an Emissionen. Bereits dieses Update der Ammoniakanlagen kann zu einer Verringerung der Emissionen um 236 Mt CO₂-eq führen. Bei einer Umstellung auf Elektrolyseure als Wasserstoffquelle und Verwendung von rein erneuerbar erzeugtem Strom als Energiequelle fallen weltweit keine Emissionen mehr an. Wird bei diesem Ansatz der weltweite Durchschnitt der Emissionsfaktoren für den Strommix von 0,489 kg CO₂-eq/kWh verwendet, ergeben sich analog zur Betrachtung der deutschen Ammoniakherstellung höhere Emissionen mit 886 Mt CO₂-eq für die weltweite Ammoniakproduktion [87]. Eine Übersicht über die Emissionen der verschiedenen Ansätze ist in Abbildung 21 dargestellt. Außerdem können die durch den Transport der Düngemittel auftretenden Emissionen in Höhe von 37 Mt CO₂-eq durch eine bedarfsgerechtere Ammoniakproduktion vor Ort ebenfalls verringert werden.

Die Kombination aus Elektrolyseur und Ammoniaksynthese nach Haber-Bosch bietet daher ein extrem hohes Emissionseinsparpotential. Dies setzt voraus, dass nur erneuerbarer Strom zur Produktion der Anlage und des Ammoniaks verwendet wird, da die auftretenden Emissionen bei Verwendung des aktuellen Strommixes höher als bei herkömmlichen Anlagen liegen. Eine Umrüstung von Ammoniakanlagen ist also parallel zum Ausbau erneuerbarer Energien durchzuführen.

3.6 Aktuelle Projekte

In Deutschland gibt es derzeit mehrere Projekte, die dem Bereich Power-to-Ammoniak zugeordnet werden können. Einige dieser Projekte werden im Folgenden kurz vorgestellt.

Das Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen ist am Projekt „N₂ as Chemical Feedstock - Synthetic Nitrogen Fixation beyond Haber-Bosch (N2FEED)“ beteiligt [88]. Dieses von der EU geförderte Projekt untersucht die direkte Synthese stickstoffhaltiger Chemikalien aus N₂ unter milden Bedingungen [89]. Hier wird unter anderem auch auf die direkte Ammoniaksynthese eingegangen. Das Projekt begann 2015 und wird bis zum Jahr 2020 mit fast 2 Millionen € gefördert.

Am Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V. beschäftigt sich das Institut für Solarforschung mit der Düngerproduktion mittels Solarenergie [90]. Ziel dieser Forschungsarbeit ist die Ammoniakherstellung aus Solarenergie, Luft und Wasser, um somit CO₂-frei Düngemittel herstellen zu können. Bei diesem Ansatz entzieht ein Metalloxid der Luft den Sauerstoff, wodurch der notwendige Stickstoff gewonnen wird. Auf der anderen Seite entzieht ebenfalls ein Metalloxid dem Wasser den Sauerstoff, wodurch Wasserstoff erzeugt wird.

Stickstoff und Wasserstoff werden nach Vorbild des Haber-Bosch-Verfahrens zu Ammoniak gewandelt. Das Metalloxid wird mittels Solarenergie thermisch reduziert, wodurch der Sauerstoff entfernt werden kann und das Material wieder einsatzfähig ist. Das Institut für Solarforschung schätzt eine technische Realisierbarkeit des Systems als sehr hoch ein.

Ein letztes interessantes Projekt haben unter anderem die Universität Eindhoven, Evonik und mehrere andere Partner zwischen 2012 und 2016 durchgeführt. Unter dem Namen „MAPSYN – Microwave, Ultrasonic and Plasma assisted Syntheses“ wurde das Projekt vier Jahre lang mit 3,6 Millionen € durch die EU gefördert [91]. Im Rahmen dieses Projektes wurden u.a. verschiedene Katalysatoren für die Stickstoffreduktion entwickelt und getestet. Diese wurden in Mikro-Reaktoren und Flussreaktoren getestet, um damit Ammoniak herzustellen [92]. Eines der Ergebnisse dieses Projektes liegt in Form des sogenannten „EcoTrainer“ von Evonik vor [93]. In diesem Container wird aus Windenergie und Luft Stickstoffdioxid hergestellt, das in einem zweiten Schritt weiter zu Düngemittel verarbeitet wird. Ziel dieser Pilotanlage war es, überschüssigen Strom von Windkraftanlagen in Form von Düngemitteln nutzbar zu machen.

Es gibt also einige Projekte, die sich mit alternativen Herstellungsmethoden zur Ammoniak- bzw. Düngemittelherstellung beschäftigen. Es bleibt spannend, ob eine dieser neuartigen Technologien auch im industriellen Maßstab und auf wirtschaftlicher Ebene mit den Haber-Bosch-Verfahren konkurrieren kann und somit eine ernstzunehmende Alternative darstellen kann.

4. Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Ansätze zur strombasierten Ammoniakherstellung vorgestellt und deren Energieverbrauch sowie mögliche Emissionseinsparpotentiale untersucht. Eine Umsetzung dieser Maßnahmen kann zwar zu einer Dekarbonisierung der chemischen Industrie in diesem Bereich führen, bringt aber einen enormen Anstieg des Stromverbrauches mit sich. Nachfolgendes Rechenbeispiel soll einen Überblick über die Auswirkungen einer angenommenen vollständigen Umstrukturierung der Ammoniakindustrie zu einem strombasierten Verfahren bringen.

Ein Feld mit einer Fläche von einem Hektar benötigt ca. 100 kg Stickstoff bzw. 130 kg Ammoniak pro Jahr [94]. Bei einem Stromverbrauch von 10 MWh/t NH₃ für ein Power-to-Ammoniak System ergibt sich dementsprechend ein Energiebedarf von 1,3 MWh pro Jahr pro Hektar Ackerfläche. Soll dieser Energiebedarf durch eine PV Anlage gedeckt werden, wird bei ca. 1600 Sonnenstunden pro Jahr in Deutschland eine Leistung von 0,81 kW benötigt [95]. Bei einer Leistung von 250 W eines PV Moduls mit 1,6 m² werden dementsprechend 4 Module mit einer Gesamtfläche von 6,4 m² benötigt [96]. Der Einkaufspreis dieser vier PV Module liegt derzeit bei 720 €, bei Großabnehmern ist der Preis deutlich niedriger. Es werden also um den Düngemittelbedarf eines Hektars Ackerfläche auf erneuerbarem Wege herzustellen 6,4 m² an PV Modulen benötigt.

Diese Berechnung lässt sich auch auf ganz Deutschland anwenden. Deutschland hat ca. 11,9 Millionen Hektar Ackerfläche [97]. Hieraus ergibt sich ein Flächenbedarf von insgesamt ca. 62,25 km² an PV Modulen, wieder ausgehend von 250 W auf 1,6 m². Diese Fläche entspricht 0,017 % der deutschen Fläche. Wird der Strom dagegen mit Windkraftanlagen mit einer Leistung von 2,5 MW produziert, werden ausgehend von einer durchschnittlichen Betriebszeit von 2000 h 3112 Anlagen benötigt. Dies entspricht ca. 10 % der aktuell installierten Windkraftanlagen.

Eine Umstrukturierung der Ammoniakproduktion hin zu strombasierten Herstellungsverfahren und weg von herkömmlichen Rohstoffen wie Erdgas und Öl ist dementsprechend parallel zu einem Ausbau erneuerbarer Energien durchzuführen. Eine Umstellung auf Power-to-Ammoniak unter Verwendung des aktuellen Strommixes bringt noch höhere Emissionen mit sich und wurde bereits in Abschnitt 3.5 vorgestellt. Dementsprechend ist ein Umbau der Ammoniakindustrie bzw. der chemischen Industrie schrittweise durchzuführen. Es ist aber bereits heute wichtig, Vertreter dieser Industrie für die Themen Energiewende, erneuerbare Energien und Dekarbonisierung zu sensibilisieren, um diese Umstrukturierung in die Wege zu leiten.

5. Verzeichnisse

5.1 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Endenergiebedarf, Bruttowertschöpfung und Energieintensität verschiedener Industriebranchen. Datenquellen: [3, 4].	7
Abbildung 2: Aufteilung des produzierten Ammoniaks nach Regionen für das Jahr 2015. Datenquelle: [13].	8
Abbildung 3: Jährliche Ammoniakproduktion in 1000 t in der EU, Ostasien und der Welt in den Jahren 2004 bis 2015. Datenquelle: [13].	9
Abbildung 4: Blockdiagramm des Haber-Bosch Prozesses mit Erdgas als Ausgangsstoff nach [22].	14
Abbildung 5: Anteil der für die Ammoniakherstellung verwendeten Rohstoffe am Gesamteinsatz Weltweit und in Deutschland. Datenquelle: [5].	17
Abbildung 6: Aufteilung des Energieverbrauches einer BAT-Ammoniakanlage. Datenquelle: [33].	18
Abbildung 7: Durchschnittlicher Energieverbrauch bei der Ammoniakherstellung mit verschiedenen Rohstoffen als Ausgangsstoff. Datenquellen: [8, 35].	19
Abbildung 8: Bei der Ammoniakherstellung in Deutschland freiwerdende Emissionen in Mt CO ₂ -eq pro Jahr. Datenquelle [40].	23
Abbildung 9: Rohstoffabhängige Emissionen bei der Ammoniakherstellung in BAT-Anlagen. Datenquelle: [8, 35].	25
Abbildung 10: Blockdiagramm der Ammoniakherstellung via Biomassevergasung nach [44].	28
Abbildung 11: Schematische Darstellung der Stickstoffreduktions-Mechanismen nach [55].	32
Abbildung 12: Schematische Darstellung der Ammoniaksynthese mit einem Flüssigsalzsystem als Elektrolyt nach [7].	34
Abbildung 13: Schematische Darstellung des a) Doppelkammer und b) Einzelkammer Aufbaus einer Synthesezelle für Ammoniak mit keramischen Feststoffelektrolyt nach [7].	37
Abbildung 14: Verfahrensfließbild der Ammoniakherstellung mittels Feststoffelektrolyt System ohne Betrachtung der Luftzerlegungseinheit nach [59].	38
Abbildung 15: Schematischer Aufbau der elektrochemischen Ammoniakherstellung mit PEM nach [7].	41
Abbildung 16: Einflussfaktoren auf die elektrochemische Ammoniakherstellung mit Feststoffelektrolyt nach [66].	42
Abbildung 17: Schematischer Aufbau der Ammoniaksynthese mit O ²⁻ - leitendem Elektrolyt nach [7, 73].	43

Abbildung 18: Blockdiagramm der Ammoniaksynthese mittels Haber-Bosch-Verfahren mit Elektrolyseur als Wasserstoffproduzent und Luftzerlegungseinheit zur Stickstoffgewinnung.	47
Abbildung 19: Überblick über verschiedene Power-to-Gas Technologien zur Erbringung von Systemdienstleistungen nach [1].	49
Abbildung 20: Schematisches Blockdiagramm der Hauptbestandteile einer Luftzerlegungsanlage.	51
Abbildung 21: Übersicht der weltweit für die Ammoniakproduktion auftretenden Emissionen für die strombasierte Herstellung mit aktuellem Strommix, die aktuellen Emissionen, bei einem ganzheitlichen Einsatz von BAT Anlagen und beim Einsatz erneuerbarer Energien.	55

5.2 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Auflistung deutscher Ammoniakanlagen mit jeweiliger Kapazität, Jahr der Inbetriebnahme und eingesetzter Rohstoffe bzw. Prozesse nach [14].	10
Tabelle 2: Übersicht über verschiedene aus Ammoniak gewonnene Produkte und die jeweils zur Produktion benötigte Ammoniakmenge nach [19, 20]	11
Tabelle 3: Minimaler, durchschnittlicher und maximaler Energieverbrauch verschiedener Anlagen, deren Standort und Jahr der Veröffentlichung der Daten. Datenquellen: [5, 8, 9, 20, 22, 35-37].	20
Tabelle 4: Durchschnittlicher Energieverbrauch abhängig vom Alter von 66 Anlagen nach [36].	21
Tabelle 5: Durchschnittlicher Energieverbrauch von Anlagen mit unterschiedlicher Kapazität nach [36].	22
Tabelle 6: Durchschnittliche Emissionen und der entsprechende Energieverbrauch „cradle-to-gate“ (inkl. Produktion und Transport von fossilen Brennstoffen) bei der Ammoniakherstellung in verschiedenen Regionen nach [19].	24
Tabelle 7: Aufteilung des durch die Biomassevergasung hergestellten Synthesegases nach [44].	27
Tabelle 8: Wichtigste Parameter der Ammoniakherstellung mit Flüssigsalzelektrolyt und nano-Fe ₂ O ₃ nach [58].	35
Tabelle 9: Übersicht der wirtschaftlichen Parameter verschiedener Ammoniakherstellungsmethoden im Jahr 2007 nach [59].	39
Tabelle 10: Mittlere Zusammensetzung der Luft im Jahr 1992 nach [83]. Bestandteile mit einem Anteil < 0,1 ppm wurden in der Tabelle nicht berücksichtigt.	52

5.3 Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid
AlN	Aluminiumnitrid
Avg	Average/Durchschnitt
BAT	best available technology/ Beste verfügbare Technologie
C	Kohlenstoff
CaO	Calciumoxid
CCS	carbon dioxide capture and storage/ CO ₂ -Abscheidung und Speicherung
CH ₄	Methan
CH ₄ N ₂ O	Harnstoff
CO	Kohlenstoffmonoxid
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
CO ₂ -eq	Kohlenstoffdioxidäquivalent
CsCl	Caesiumchlorid
et al.	und andere
Fe ₃ O ₄	Eisen(II/III)-Oxid
H ₂	Wasserstoff
H ₂ O	Wasser
IEA	International Energy Agency
IFA	International Fertilizer Association
K ₂ O	Kaliumoxid
KCl	Kaliumchlorid
KOH	Kaliumhydroxid
LCA	life-cycle analysis/ Lebenszyklusanalyse
LHV	lower heating value/ unterer Heizwert
Li ₃ N	Lithiumnitrid
Li ₃ N	Lithiumnitrid
LiCl	Lithiumchlorid
Max	Maximum
Min	Minimum
mtpd	metric tons per day/ metrische Tonne pro Tag
N ₂	Stickstoff
N ³⁻	Nitrid-Anion
nano-Fe ₂ O ₃	Eisen(III)-oxid im Nanobereich
NaOH	Natriumhydroxid
NEV	nichtenergetischer Verbrauch
NH ₃	Ammoniak
O ₂	Sauerstoff
O ²⁻	Sauerstoffion
PBI	Polybenzimidazol
PEEK	Polyetheretherketon
PEM	Polymerelektrolytmembran
PFSA	Perfluorsulfonsäure
SiO ₂	Siliciumdioxid
SPSF	sulfoniertes Polysulfon
VDI	Verein Deutscher Ingenieure
Y ₂ O ₃ -ZrO ₂	Yttrium-stabilisiertes Zirkonium

5.4 Literaturverzeichnis

- [1] Michael Sterner and Ingo Stadler, *Energiespeicher – Bedarf, Technologien, Integration*, 2nd ed. Heidelberg, Dobrecht, London, New York: Springer Vieweg, 2017.
- [2] Statista, *Wichtigste Ökostromanbieter in Deutschland nach Anzahl ihrer Privatkunden im Jahr 2013*. Energie & Management. [Online] Available: <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/195676/umfrage/anzahl-der-privatkunden-ausgewahlter-oekostromanbieter-in-deutschland/>. Accessed on: Oct. 18 2017.
- [3] Arbeitsgemeinschaft Energiebilanzen e.V., “Anwendungsbilanzen für die Endenergiesektoren in Deutschland in den Jahren 2013 bis 2015: Studie beauftragt vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie,” Arbeitsgemeinschaft Energiebilanzen e.V., Berlin, Oct. 2016.
- [4] Statistisches Bundesamt, “Produzierendes Gewerbe: Beschäftigung und Umsatz der Betriebe des Verarbeitenden Gewerbes sowie des Bergbaus und der Gewinnung von Steinen und Erden 2015,” Wiesbaden, 2016.
- [5] International Energy Agency, *Tracking Industrial Energy Efficiency and CO2 Emissions*. Paris: OECD Publishing, 2007.
- [6] Max Appl, Ed., *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: Ammonia, 1. Introduction*. Weinheim: Wiley-VCH, 2011.
- [7] S. Giddey, S.P.S. Badwal, and A. Kulkarni, “Review of electrochemical ammonia production technologies and materials,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 34, pp. 14576–14594, 2013.
- [8] IFA, *Energy Efficiency and CO2 Emissions in Ammonia Production*. Paris, 2009.
- [9] Natural Resources Canada (NRC), *Canadian Ammonia Producers: Benchmarking Energy Efficiency and Carbon Dioxide Emissions*. Ottawa, 2008.
- [10] T. Kandemir, M. E. Schuster, A. Senyshyn, M. Behrens, and R. Schlögl, “The Haber-Bosch process revisited: On the real structure and stability of “ammonia iron” under working conditions,” (eng), *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, vol. 52, no. 48, pp. 12723–12726, 2013.
- [11] J. W. Erisman, M. A. Sutton, J. Galloway, Z. Klimont, and W. Winiwarter, “How a century of ammonia synthesis changed the world,” *Nature Geosci*, vol. 1, no. 10, pp. 636–639, 2008.
- [12] Fertilizers Europe, *Industry Facts and Figures 2015*. Brüssel, 2015.
- [13] IFA, *World NH3 statistics by region*. [Online] Available: http://www.fertilizer.org/en/doc_library/Statistics/PIT/ammonia_public.xlsx. Accessed on: Oct. 11 2017.
- [14] T. Fleiter, B. Schlomann, and W. Eichhammer, *Energieverbrauch und CO2-Emissionen industrieller Prozesstechnologien: Einsparpotenziale, Hemmnisse und Instrumente*. Stuttgart: Fraunhofer-Verl., 2013.
- [15] P. Heffer and M. Prud, *Fertilizer Outlook 2016-2020: 84th IFA Annual Conference Moscow (Russia), 30 May-1 June 2016*, Moscow.
- [16] International Energy Agency, *Energy Technology Perspectives 2012*: OECD Publishing, 2012.
- [17] J. R. Bartels, “A feasibility study of implementing an Ammonia Economy,” *Digital Repository @ Iowa State University*, vol. 2008.

- [18] A. Boulamanti and J. A. Moya, "Production costs of the chemical industry in the EU and other countries: Ammonia, methanol and light olefins," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 68, pp. 1205–1212, 2017.
- [19] A. Kool, Marinussen M., and H. Blonk, *LCI data for the calculation tool Feedprint for greenhouse gas emissions of feed production and utilization: GHG Emissions of N, P and K fertilizer production*. 2805 PJ Gouda, 2012.
- [20] G. Kongshaug, "Energy consumption and greenhouse gas emissions in fertilizer production," Marrakech, Morocco, 1998.
- [21] Association International Fertilizer Industry, *Fertilizers Climate Change and Enhancing Agricultural Productivity Sustainably*. Paris, 2009.
- [22] Fertilizers europe, *Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Fertilizer Industry: Production of Ammonia*. Booklet No. 1 of 8. Brüssel, 2000.
- [23] F. Haber and R. Le Rossignol, "Über die technische Darstellung von Ammoniak aus den Elementen," *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie*, vol. 19, no. 2, pp. 53–72, <http://dx.doi.org/10.1002/bbpc.19130190201>, 1913.
- [24] Justus von Liebig, *Die organische Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur und Physiologie*. Braunschweig: Vieweg, 1841.
- [25] Carl Bosch, Alwin Mittasch, Hans Wolf, and Georg Stern, "Catalytic Agent for use in producing ammonia," USA, 1915.
- [26] N. D. Spencer, R. C. Schoonmaker, and G. A. Somorjai, "Iron single crystals as ammonia synthesis catalysts: Effect of surface structure on catalyst activity," *Journal of Catalysis*, vol. 74, no. 1, pp. 129–135, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021951782900161>, 1982.
- [27] H. Topsøe, J. A. Dumesic, and M. Boudart, "Alumina as a textural promoter of iron synthetic ammonia catalysts," *Journal of Catalysis*, vol. 28, no. 3, pp. 477–488, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021951773901413>, 1973.
- [28] H. Le Chatelier, *Recherches expérimentales et théoriques sur les équilibres chimiques*: Dunod, 1888.
- [29] H. L. Le Chatelier, "Sur un énoncé général des lois des équilibres chimiques," *Comptes Rendus Académie des Sciences*, vol. 99, pp. 786–789, 1884.
- [30] S. S. Beerbühl, B. Kolbe, C. Roosen, and F. Schultmann, "Ammoniaksynthese als Beispiel einer stofflichen Nutzung von intermittierend erzeugtem Wasserstoff," *Chemie Ingenieur Technik*, vol. 86, no. 5, pp. 649–657, 2014.
- [31] The Institute for Industrial Productivity, *Ammonia: Key Data*. [Online] Available: <http://ietd.iipnetwork.org/content/ammonia#key-data>. Accessed on: Aug. 17 2017.
- [32] Food and Agriculture Organization of the United Nations, "World fertilizer trends and outlook to 2018," vol. 2015.
- [33] H. Karangle, "Energy Efficiency and CO2 Emissions in the Indian Ammonia Sector," Ho Chi Minh City, Vietnam, Mar. 13 2007.

- [34] DECHEMA, A. M. Bazzanella, and F. Ausfelder, *Technology study: Low carbon energy and feedstock for the European Chemical Industry*. Frankfurt am Main, 2017.
- [35] Andrew Prince, "Initiating New Projects in the Ammonia Sector," 2007.
- [36] G. Williams and F. Al-Ansari, "IFA Benchmarking of Global Energy Efficiency in Ammonia Production," Ho Chi Minh City, Vietnam, Mar. 12 2007-Mar. 14 2007.
- [37] S. Wood and A. Cowie, "A review of greenhouse gas emission factors for fertiliser production," *IEA bioenergy task*, no. 38, 2004.
- [38] P. Lako, "Energy conservation potential of the nitrogen fertiliser industry," vol. 2009.
- [39] European Commission, *Reference Document on Best Available Techniques (BAT) for the Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals – Ammonia, Acids and Fertilisers*. Sevilla, 2007.
- [40] Umweltbundesamt (UBA), *Treibhausgasneutrales Deutschland im Jahr 2050*. Dessau-Roßlau, 2014.
- [41] M. Haas and Dijk T., *Inventarisatie klimaatvriendelijke kunstmest*. Wageningen, 2010.
- [42] Fertilizers europe, *Carbon footprint reference values. Energy efficiency and greenhouse gas emissions in european mineral fertil.* Brüssel, 2014.
- [43] M. E. Gálvez, M. Halmann, and A. Steinfeld, "Ammonia Production via a Two-Step Al₂O₃/AlN Thermochemical Cycle. 1. Thermodynamic, Environmental, and Economic Analyses," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 46, no. 7, pp. 2042–2046, 2007.
- [44] P. Gilbert and P. Thornley, "Energy and carbon balance of ammonia production from biomass gasification," Proceedings of Bio-Ten conference. Birmingham, Sep. 21 2010.
- [45] S. Ahlgren *et al.*, "Ammonium nitrate fertiliser production based on biomass - environmental effects from a life cycle perspective," (eng), *Bioresource technology*, vol. 99, no. 17, pp. 8034–8041, 2008.
- [46] A. R. Singh *et al.*, "Electrochemical Ammonia Synthesis—The Selectivity Challenge," *ACS Catal.*, vol. 7, no. 1, pp. 706–709, 2016.
- [47] S. Back and Y. Jung, "On the mechanism of electrochemical ammonia synthesis on the Ru catalyst," (eng), *Physical chemistry chemical physics: PCCP*, vol. 18, no. 13, pp. 9161–9166, 2016.
- [48] C. J. M. van der Ham, M. T. M. Koper, and D. G. H. Hetterscheid, "Challenges in reduction of dinitrogen by proton and electron transfer," (eng), *Chemical Society reviews*, vol. 43, no. 15, pp. 5183–5191, 2014.
- [49] J. S. Anderson, J. Rittle, and J. C. Peters, "Catalytic conversion of nitrogen to ammonia by an iron model complex," (eng), *Nature*, vol. 501, no. 7465, pp. 84–87, 2013.
- [50] K. Arashiba, Y. Miyake, and Y. Nishibayashi, "A molybdenum complex bearing PNP-type pincer ligands leads to the catalytic reduction of dinitrogen into ammonia," *Nat Chem*, vol. 3, no. 2, pp. 120–125, 2011.
- [51] R. R. Schrock, "Catalytic Reduction of Dinitrogen to Ammonia at a Single Molybdenum Center," *Accounts of Chemical Research*, vol. 38, no. 12, pp. 955–962, 2005.
- [52] L. B. Thomsen *et al.*, "Ultralarge area MOS tunnel devices for electron emission," *Phys. Rev. B*, vol. 76, no. 15, p. 36, 2007.

- [53] K. A. Brown *et al.*, "Light-driven dinitrogen reduction catalyzed by a CdS: nitrogenase MoFe protein biohybrid," (eng), *Science (New York, N.Y.)*, vol. 352, no. 6284, pp. 448–450, 2016.
- [54] T. Oshikiri, K. Ueno, and H. Misawa, "Selective Dinitrogen Conversion to Ammonia Using Water and Visible Light through Plasmon-induced Charge Separation," *Angew. Chem.*, vol. 128, no. 12, pp. 4010–4014, 2016.
- [55] M. A. Shipman and M. D. Symes, "Recent progress towards the electrosynthesis of ammonia from sustainable resources," *Catalysis Today*, vol. 286, pp. 57–68, 2016.
- [56] T. Murakami, T. Nishikiori, T. Nohira, and Y. Ito, "Electrolytic Synthesis of Ammonia in Molten Salts under Atmospheric Pressure," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 125, no. 2, pp. 334–335, 2003.
- [57] T. Murakami, T. Nohira, T. Goto, Y. H. Ogata, and Y. Ito, "Electrolytic ammonia synthesis from water and nitrogen gas in molten salt under atmospheric pressure," *Electrochimica Acta*, vol. 50, no. 27, pp. 5423–5426, 2005.
- [58] S. Licht *et al.*, "Ammonia synthesis. Ammonia synthesis by N₂ and steam electrolysis in molten hydroxide suspensions of nanoscale Fe₂O₃," (eng), *Science (New York, N.Y.)*, vol. 345, no. 6197, pp. 637–640, 2014.
- [59] J. C. Ganley, J. Holbrook, and D. E. Mckinley, "Solid State Ammonia Synthesis," San Francisco, CA, Oct. 15 2007.
- [60] T. Lipman and N. Shah, "Ammonia as an Alternative Energy Storage Medium for Hydrogen Fuel Cells : Scientific and Technical Review for Near-Term Stationary Power Demonstration Projects, Final Report," UC Berkeley Transportation Sustainability Research Center, University of California, Berkeley, 2007.
- [61] Statista, "Strommarkt in Deutschland," <https://de.statista.com/statistik/studie/id/6724/dokument/stromwirtschaft-in-deutschland-statista-dossier/>, 2017.
- [62] K. Grave *et al.*, "Stromkosten der energieintensiven Industrie - Ein internationaler Vergleich," pp. 1–88, http://www.isi.fraunhofer.de/isi-wAssets/docs/x/de/projekte/Strompreiswirkung_330639/Industriestromreise_Abschlussbericht.pdf, 2015.
- [63] R. A. R. Caulfield, "Solid State Ammonia Synthesis (SSAS) Pilot Plant Demonstration System for Renewable Energy (RE) Firming Storage, Transmission, and Export Alaska Applied Sciences, Inc.," 2011.
- [64] Bundesnetzagentur and Bundeskartellamt, "Monitoringbericht 2016," https://www.bundesnetzagentur.de/SharedDocs/Downloads/DE/Sachgebiete/Energie/Unternehmen_Institutionen/DatenaustauschUndMonitoring/Monitoring/Monitoringbericht2016.pdf?__blob=publicationFile&v=2, 2016.
- [65] B. Leighty, "Alaska's Solid State Ammonia Synthesis Pilot Plant (SSAS-PP) Demonstration System for Renewable Energy (RE) Firming, Storage, Transmission, and Export," *HFC 2013*, vol. 16-19 June 2013, <http://www.leightyfoundation.org/wp-content/uploads/HFC-2013-16-19Jun-13-NH3-SSAS-PP.pdf>.
- [66] I. A. Amar, R. Lan, C. T. G. Petit, and S. Tao, "Solid-state electrochemical synthesis of ammonia: A review," *J Solid State Electrochem*, vol. 15, no. 9, pp. 1845–1860, 2011.

- [67] Bayerisches Landesamt für Umwelt LfU, *Leitlinien zur vorläufigen Bewertung von PFC-Verunreinigungen in Wasser und Boden*. Augsburg, 2017.
- [68] P. Choi, N. H. Jalani, and and Ravindra Datta, "Thermodynamics and Proton Transport in Nafion - II. Proton Diffusion Mechanisms and Conductivity,"
- [69] G. Xu, R. Liu, and J. Wang, "Electrochemical synthesis of ammonia using a cell with a Nafion membrane and $\text{SmFe}_{0.7}\text{Cu}_{0.3-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($x = 0-0.3$) cathode at atmospheric pressure and lower temperature," *Science in China Series B: Chemistry*, vol. 52, no. 8, pp. 1171-1175, 2009.
- [70] R. Liu and G. Xu, "Comparison of electrochemical synthesis of ammonia by using sulfonated polysulfone and nafion membrane with $\text{Sm}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{NiO}_4$," *Chinese Journal of Chemistry*, pp. 139-142, 2010.
- [71] Z. Zhang, Z. Zhong, and R. Liu, "Cathode catalysis performance of $\text{SmBaCuMO}_{5+\delta}$ (M=Fe, Co, Ni) in ammonia synthesis," *Journal of Rare Earths*, vol. 28, no. 4, pp. 556-559, 2010.
- [72] K. Kugler, B. Ohs, M. Scholz, and M. Wessling, "Towards a carbon independent and CO₂-free electrochemical membrane process for NH₃ synthesis," (eng), *Physical chemistry chemical physics: PCCP*, vol. 16, no. 13, pp. 6129-6138, 2014.
- [73] A. Skodra and M. Stoukides, "Electrocatalytic synthesis of ammonia from steam and nitrogen at atmospheric pressure," *Solid State Ionics*, vol. 180, no. 23-25, pp. 1332-1336, 2009.
- [74] T. Akira, K. Akihiko, and S. Tadayoshi, "Efficient Electrochemical Reduction of N₂ to NH₃ Catalyzed by Lithium," *Chemistry Letters*, vol. 22, no. 5, pp. 851-854, <https://doi.org/10.1246/cl.1993.851>, 1993.
- [75] T. Akira, A. Kudo, and S. Tadayoshi, "Lithium-mediated electrochemical reduction of high pressure N₂ to NH₃," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 367, no. 1-2, pp. 183-188, 1994.
- [76] B. H. Wang, J. D. Wang, R. Liu, Y. H. Xie, and Z. J. Li, "Synthesis of ammonia from natural gas at atmospheric pressure with doped ceria- $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - K_3PO_4 composite electrolyte and its proton conductivity at intermediate temperature," *J Solid State Electrochem*, vol. 11, no. 1, pp. 27-31, 2007.
- [77] L. Bertuccioli *et al.*, "Study on development of water electrolysis in the EU," *Fuel Cells and hydrogen Joint Undertaking*, pp. 1-160, http://www.fch-ju.eu/sites/default/files/study_electrolyser_0-Logos_0_0.pdf, 2014.
- [78] M. J. Matzen, M. H. Alhajji, and Y. Demirel, "Technoeconomics and Sustainability of Renewable Methanol and Ammonia Productions Using Wind Power-based Hydrogen," *J Adv Chem Eng*, vol. 5, no. 3, <http://digitalcommons.unl.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1021&context=cbmedemirel>, 2015.
- [79] Hauke Hermann, Lukas Emele, Charlotte Loreck, "Prüfung der klimapolitischen Konsistenz und der Kosten von Methanisierungsstrategien," *Öko-Institut e.V.*, <http://www.oeko.de/oekodoc/2005/2014-021-de.pdf>, 2014.
- [80] Max Peiffer, "Rechtsrahmen für Power to Gas - neue Entwicklungen (Studie 2017)," Berlin, Sep. 5 2017.
- [81] L. Yan, Y. Yu, Y. Li, and Z. Zhang, "Energy Saving Opportunities in an Air Separation Process," Purdue, 2010.

- [82] A.R. Smith and J. Klosek, "A review of air separation technologies and their integration with energy conversion processes," *Fuel Processing Technology*, vol. 70, no. 2, pp. 115–134, 2001.
- [83] R. Benedix, Ed., *Bauchemie: Luft und Luftinhaltsstoffe*. Wiesbaden: Vieweg+Teubner, 2006.
- [84] P.L. Spath and M.K. Mann, "Life Cycle Assessment of Hydrogen Production via Natural Gas Steam Reforming,"
- [85] P.L. Spath and M.K. Mann: NREL, "Life Cycle Assessment of Renewable Hydrogen Production via Wind/Electrolysis: Milestone Completion Report,"
- [86] UBA, P. Icha, and G. Kuhs, *Entwicklung der spezifischen Kohlendioxid-Emissionen des deutschen Strommix in den Jahren 1990 - 2016*. Dessau-Roßlau, 2017.
- [87] M. Brander, A. Sood, C. Wylie, and A. Haughton, "Electricity-specific emission factors for grid electricity," *Ecometrica*, pp. 1–22, 2011.
- [88] Universität Göttingen, *Alternativen zum Haber-Bosch-Verfahren gesucht*. [Online] Available: <https://www.analytik-news.de/Presse/2015/283.html>. Accessed on: Oct. 21 2017.
- [89] CORDIS, *N2FEED (N2 as Chemical Feedstock – Synthetic Nitrogen Fixation beyond Haber-Bosch)*. [Online] Available: http://cordis.europa.eu/result/rcn/196425_en.html. Accessed on: Oct. 21 2017.
- [90] DLR, *DLR-Wettbewerb der Visionen: Erster Preis für drei Wissenschaftler des Instituts für Solarforschung*. [Online] Available: http://www.dlr.de/sf/de/desktopdefault.aspx/tabid-10436/12676_read-41683/. Accessed on: Oct. 22 2017.
- [91] CORDIS, "MAPSYN : Microwave, Ultrasonic and Plasma assisted Syntheses," http://cordis.europa.eu/project/rcn/106321_de.html, 2016.
- [92] CORDIS, "Final Report Summary - MAPSYN (Microwave, Ultrasonic and Plasma assisted Syntheses)," http://cordis.europa.eu/result/rcn/191796_de.html.
- [93] Evonik, *Pilotprojekt - Düngen mit Wind*. [Online] Available: <http://ecotrainer.evonik.de/>. Accessed on: Oct. 22 2017.
- [94] J. Sawyer *et al.*, "Concepts and Rational for Regional Nitrogen Rate Guidelines for Corn," *Iowa State University, University Extension*, 2006.
- [95] Statista, *Anzahl der Sonnenstunden in Deutschland nach Bundesländern im Jahr 2016*. [Online] Available: <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/249925/umfrage/sonnenstunden-im-jahr-nach-bundeslaendern/>. Accessed on: Oct. 22 2017.
- [96] JWS, *Solarpanel 4 x 250Watt Polykristallin*. [Online] Available: https://www.jws-store.de/solarenergie/solarpanels-poly/solarpanel-4-x-250watt-polykristallin/a-1213/?ReferrerID=7.00&gclid=EAlaIQobChMlubOAnNT01gIVLbvtCh356wi2EAQYAyABEgLkHPD_BwE. Accessed on: Oct. 22 2017.
- [97] Destatis, *Landwirtschaftlich genutzte Fläche 2013: 71 % sind Ackerland*. [Online] Available: <https://www.destatis.de/DE/ZahlenFakten/Wirtschaftsbereiche/LandForstwirtschaftFischerei/FeldfruechteGruenland/AktuellFeldfruechte1.html>. Accessed on: Oct. 22 2017.