

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Die Bedeutung von Ammoniak

Mit einer Jahresproduktion von rund 150 Megatonnen nimmt Ammoniak (NH_3) den zweiten Rang unter den am umfangreichsten hergestellten Chemikalien weltweit ein. [2]

In der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts wurde die Synthese von NH_3 im industriellen Maßstab mithilfe des Haber-Bosch-Verfahrens etabliert und ist mittlerweile als Energieträger unverzichtbar. Durch seinen Einsatz in der Düngemittelindustrie als feste Stickstoffquelle wurde seither die landwirtschaftliche Produktivität drastisch erhöht. Schätzungen zufolge stieg die Anzahl an Menschen, die im globalen Durchschnitt von einem Hektar Ackerland leben, zwischen 1908 und 2008 von 1,9 auf 4,3, wobei dieser Anstieg zu einem erheblichen Teil auf die Verwendung der Düngemittel zurückzuführen ist. Auch heute wird 80% des hergestellten Ammoniaks in der Düngemittelindustrie verwendet und stickstoffhaltige chemische Düngemittel auf Ammoniakbasis dienen für die Ernährung von etwa 70% der Weltbevölkerung. [2, 3]

Auf der anderen Seite kam NH_3 während des Ersten Weltkriegs in Deutschland allerdings auch als Ausgangsstoff für Sprengstoffe zum Einsatz, welche in Verbindung gebracht werden können mit 100-150 Millionen Toten in bewaffneten Konflikten und heute noch eine zentrale Grundlage der weltweiten Munitionsversorgung bilden. [3] Andere Industriebranchen, in denen NH_3 eine Rolle spielt, sind unter anderem die Textilindustrie, bei der NH_3 zum Weichmachen von Baumwolle und zur Herstellung von Kunstfasern eingesetzt wird, und die Pharmaindustrie zur Herstellung von antimikrobiellen Arzneimitteln. [2]

In den letzten Jahren wurden neue, innovative Anwendungsmöglichkeiten von NH_3 untersucht, vor allem auch im Kontext der Energiewende und Umweltverträglichkeit.

Neben seinen Derivaten wie zum Beispiel Ammoniumbromid (NH_4Br) gilt NH_3 aufgrund seines hohen Wasserstoff(H_2)-Gehalts mit 17,6 Gewichts-% als ein effizienter und wirtschaftlicher H_2 -Träger. Im Gegensatz zu H_2 selbst lässt sich NH_3 aber leichter verflüssigen und ist damit auch leichter komprimierbar, was Vorteile bietet beim Transport. Bei der vollständigen Verbrennung von NH_3 werden aufgrund seiner kohlenstofffreien Beschaffenheit keine Treibhausgase freigesetzt, was ihn zu einem vielversprechenden Kandidaten als erneuerbaren Energieträger macht. [2]

Laut einer Studie der Internationalen Energieagentur (IEA) könnte sich der Bedarf nach NH_3 bis 2050 fast verdreifachen unter der Berücksichtigung der bestehenden Anwendungen und den potenziellen Verwendungen als Schiffskraftstoff, sowie zur allgemeinen Stromerzeugung durch den gebundenen Wasserstoff. [2, 4]

1.2 Die CO_2 -Problematik

Am 2. Juni 1920 wurde Fritz Haber für das von ihm mitentwickelte und zur Hälfte nach ihm benannte Haber-Bosch-Verfahren zur Herstellung von NH_3 mit einem nicht ganz unumstrittenen Nobelpreis für Chemie nominiert. Bei der Entgegennahme seines Nobelpreises hielt er eine Dankesrede, in der unter anderem folgende Worte fielen: "It may be that this solution is not the final one" (*oder in deutsch: "Es kann sein, dass diese Lösung nicht die endgültige ist"*). [1]

Rund hundert Jahre sind seither vergangen und seine Worte gewinnen zunehmend an Bedeutung. Im Kontext des Klimawandels scheint das energieintensive, auf fossilen Rohstoffen basierende Haber-Bosch-Verfahren nicht mehr zeitgemäß: Der für den Prozess benötigte H_2 wird in der Regel über eine Dampfreformierung von Methan erzeugt, die Synthese von NH_3 selbst aus Stickstoff (N_2) und H_2 findet unter hohen Temperaturen um die 450°C und intensiven Drücken von etwa 300 bar statt. Das Bundesamt für Wirtschaft und Ausfuhrkontrolle gibt den CO_2 -Äquivalenten von NH_3 mit $2,73 \frac{\text{kgCO}_2}{\text{kgNH}_3}$ an, was bedeutet, dass auf eine konventionell produzierte Tonne NH_3 knappe drei Tonnen CO_2 emittiert werden. [5]

Gleichzeitig sinkt jedes Jahr die Menge an erwerbbaaren CO_2 -Emissionsrechten und es ist geplant, dass ab 2039 keine neuen Zertifikate mehr am EU-Markt

erhältlich sein sollen - der Wettbewerb auf die immer übersichtlichere Menge an CO₂-Zertifikaten treibt gleichzeitig die Preise immer mehr in die Höhe: lag der Preis für die Emissionsrechte von einer Tonne CO₂ 2018 noch bei unter 20 €, waren es im Februar 2023 schon 100,34 €, mit steigender Tendenz. [6–8] Auf eine Tonne hergestellten Ammoniak kamen demnach im Februar 2023 rund 400 € Kosten für CO₂-Zertifikate.

Durch ein von der EU verabschiedetes Gesetz namens *Carbon Border Adjustment Mechanism*, kurz CBAM, welches am 1. Oktober 2023 für eine erste Übergangsphase in Kraft trat, werden auch vergleichbare CO₂-Zertifikate bei dem Import von Gütern von außerhalb der EU fällig, sodass auch durch eine ausländische Produktion Ausgleichszahlungen für Emissionen nicht umgangen werden können. [9] Vor diesem Hintergrund wird nach alternativen Technologien gesucht, die eine elektrifizierte Produktion von NH₃ auf Basis von Strom aus erneuerbaren Energien ermöglichen. Eine Möglichkeit stellt die plasmabasierte Ammoniaksynthese dar, optional gekoppelt mit einem plasmabasierten Biogasreforming zur Bereitstellung von Wasserstoff. Angelehnt an *Plasmonia*, einem Projekt, bei welchem Projektpartner verschiedener Fachgebiete zusammenarbeiten wollen, um eine elektrische Alternative zum Haber-Bosch-Verfahren zu entwickeln, wird das Verfahren in Abbildung 1.1 aufgezeigt.

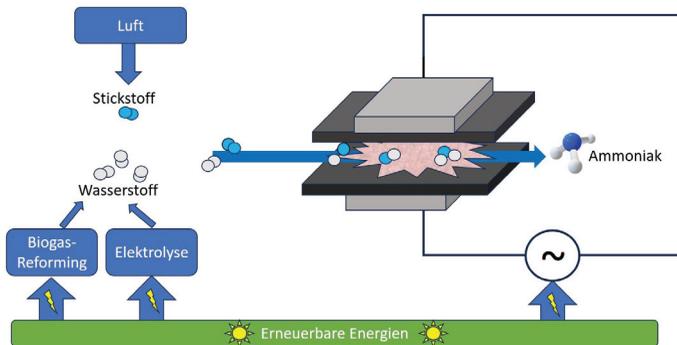


Abbildung 1.1: Schema des Gesamtprozesses zur plasmabasierten Herstellung von Ammoniak, angelehnt am Projektantrag für *Plasmonia*. [10]

1.3 Ziel der Arbeit

Das dieser Arbeit zugrunde liegende Forschungsinteresse besteht darin, das techno-ökonomische Potenzial der plasmabasierten Ammoniaksynthese abzuschätzen. Dafür wird in MATLAB Simulink eine Modellierung des Prozesses implementiert, basierend auf technischen und ökonomischen Randbedingungen aus Literaturrecherchen und dem Projektantrag von *Plasmonia*.

Mithilfe dieser Simulation und dem Festlegen von drei Szenarien für 2023, 2030 und 2050, welche sich durch verschiedene Randbedingungen unterscheiden, soll über eine techno-ökonomische Analyse die Effizienz, die Wirtschaftlichkeit und das techno-ökonomische Potenzial abgeschätzt werden.

Die Szenarien 2030 und 2050 basieren auf Randbedingungen, die unsicheren Prognosen unterliegen. Um zu sehen, wie sich Abweichungen davon auf die Performance des Prozesses auswirken, werden außerdem Sensitivitätsanalysen durchgeführt, bei denen einzelne technische oder ökonomische Parameter variiert werden.

Zusammenfassend lassen sich die Forschungsfragen wie folgt formulieren:

- Welche Prozesswirkungsgrade und Nettoproduktionskosten ergeben sich aus der techno-ökonomischen Analyse für die plasmabasierte Ammoniaksynthese, für jetzt (2023) und zukünftig (2030 und 2050)?
 - Wie setzen sich die Gesamtleistung und die Kosten des Prozesses zusammen?
 - Wie wirken sich jeweils die Variation von ökonomischen Parametern (Stromkosten) und technischen Parametern (Performance-Parameter des Plasmareaktors, wie der Umsatz von Stickstoff) und Prozessvariationen auf den Prozesswirkungsgrad und die Nettoproduktionskosten aus?
-

Kapitel 2

Grundlagen

In diesem Kapitel werden die notwendigen Grundlagen erklärt. Zunächst wird ein Überblick zur allgemeinen Ammoniaksynthese gegeben. Außerdem wird auf das Haber-Bosch-Verfahren eingegangen, der konventionelle Prozess zur Synthese von Ammoniak. Im Anschluss werden die Verfahren zur Wasserstoffsynthese und zur Stickstoffabtrennung aus der Luft erläutert, da diese beiden Stoffe die Edukte darstellen bei der Produktion von Ammoniak. Des Weiteren werden notwendige Definitionen und Formeln bezüglich der Techno-Ökonomie aufgezeigt. Abschließend wird ein Einblick in die Grundlagen von Plasmen und deren Anwendung als Technologie gegeben.

2.1 Ammoniakherzeugung

2.1.1 Ammoniaksynthese allgemein

NH_3 besitzt einen unteren Heizwert LHV (lower heating value) von $18,6 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}}$. [11] Im Vergleich dazu hat H_2 einen LHV-Wert von $120,1 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}}$. [12]

	LHV [$\frac{\text{MJ}}{\text{kg}}$]	LHV [$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$]
NH_3	18,6 ([11])	316,76

Tabelle 2.1: Unterer Heizwert von Ammoniak.

Zur Herstellung von NH_3 wird im thermodynamischen Gleichgewicht ein Stoffmengenverhältnis zwischen Stickstoff (N_2) und H_2 von 1:3 benötigt.

Die von einem makroskopischen Level aus betrachtete Reaktionsgleichung zur Herstellung von NH_3 lautet:



Massebezogen entspricht die Standardreaktionsenthalpie einem Wert von $-2,7 \frac{\text{GJ}}{\text{t-NH}_3}$. [13]

Die Reaktionsenthalpie dieses Prozesses ist negativ, was bedeutet, dass es sich um eine exotherme Reaktion handelt, Energie also frei wird. Dennoch wird viel Aktivierungsenergie gebraucht, um die Reaktion zu starten: um die starke Dreifachbindung des N_2 -Moleküls aufzubrechen, sind etwa $945 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ nötig. [4]

Der minimale Gesamtenergiebedarf für die Herstellung von NH_3 , über die Verbrennungswärme von NH_3 definiert auf Grundlage des unteren Heizwertes LHV (2.1.1), beträgt $18,6 \frac{\text{GJ}}{\text{t-NH}_3}$. Das entspricht der Menge an gespeicherter chemischer Energie, wobei darüber hinaus verbrauchte Energie dementsprechend als Energieverlust angesehen wird. [14]

Verschiedene Verfahren zur NH_3 -Synthese und auch einzelne Produktionsschritte können mithilfe von Parametern des Stoffes i wie dem Umsatz χ_i bzw. der Konzentration y_i , dem spezifischen Energieeinsatz SEI (engl. *specific energy input*), den spezifischen Energiekosten EC_i (engl. *energy cost*) und dem Wirkungsgrad η miteinander verglichen werden ([15]):

$$\chi_i = \frac{\dot{n}_i^{\text{umgesetzt}}}{\dot{n}_i^{\text{ein}}} \quad (2.2)$$

n_i beschreibt die Stoffmenge des Stoffes i . Der Umsatz in der Ammoniakherstellung wird in der Regel über den dabei umgesetzten N_2 angegeben: χ_{N_2} .

$$y_i = \frac{n_i}{n_{\text{ges}}} \quad (2.3)$$

$$SEI \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right] = \frac{P[\text{kW}]}{\dot{n}_{\text{ges}}^{\text{ein}} \left[\frac{\text{mol}}{\text{s}} \right]} \quad (2.4)$$

$$EC_i \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right] = \frac{SEI \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right]}{\chi_i} \quad (2.5)$$

$$\eta = \frac{\sum_i (y_i^{aus} \cdot LHV_i [\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}])}{SEI [\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}] + \sum_j (y_j^{ein} \cdot LHV_j [\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}])} \cdot 100 \quad (2.6)$$

Hierbei steht i für entstandene Produkte, j für die Edukte. [15]

Für die Ammoniaksynthese isoliert (also ohne Einbezug des Energieeinsatzes für die Synthese von N_2 und H_2) ergibt sich:

$$\eta = \frac{LHV_{\text{NH}_3} [\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}]}{EC [\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}] + y_{\text{H}_2} \cdot LHV_{\text{H}_2} [\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}]} \cdot 100 \quad (2.7)$$

y_{H_2} beträgt hierbei 0,75, das entspricht dem stöchiometrischen Molanteil von H_2 im NH_3 -Molekül.

2.1.2 Haber-Bosch-Verfahren

Wie bereits im vorherigen Abschnitt erwähnt, ist das bisher im industriellen Maßstab herkömmliche Verfahren zur Herstellung von NH_3 das Haber-Bosch-Verfahren. Fritz Haber und Carl Bosch haben dieses 1909 entwickelt und beide später dafür einen Nobelpreis erhalten. [4]

Das Verfahren beruht auf einer Reaktion zwischen molekularem H_2 und N_2 , welche unter einem hohen Druck von bis zu 300 bar, erhöhten Temperaturen von 400 bis 500 °C und unter Zugabe eines eisen(Fe_3O_4)-basierten Katalysators abläuft. [2]

Da es sich um eine exotherme Reaktion handelt, würde aus thermodynamischer Sicht eine niedrige Temperatur die Produktion von NH_3 fördern, allerdings wird viel Energie benötigt, um die dreifach gebundenen Stickstoffmoleküle voneinander zu trennen und somit die Reaktion zu aktivieren. Die kinetische Geschwindigkeit nimmt proportional zur steigenden Temperatur zu bis hin zu einem Maximalwert. Daraufhin sinkt sie mit weiterer, zunehmender Temperatur. Diese angestrebte Optimaltemperatur variiert mit dem Betriebsdruck. [2]

Für den Betriebsdruck gilt das Prinzip von Le Chatelier: mit zunehmendem Druck wird die Reaktion gefördert, die das Volumen verkleinert, was in diesem Fall die Hinreaktion zu den Produkten, also zu NH_3 , ist. Dementsprechend wird ein möglichst hoher Druck gewählt.

Ebenfalls von Bedeutung für die Ammoniakproduktion in industriellem Maßstab ist die Verwendung eines Fe_3O_4 -basierten Katalysators, um die Reaktion mit in der Praxis realisierbaren Drücken durchführen zu können. [2]

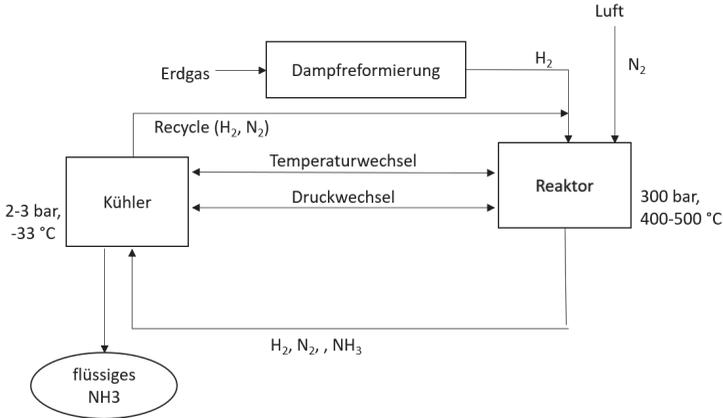


Abbildung 2.1: Ablaufschema des Haber-Bosch-Verfahrens. [16]

Beim Haber-Bosch-Verfahren beträgt der Umsatz χ_{N_2} etwa 10-15% pro Durchgang. Nach der Abtrennung des erzeugten Ammoniaks wird der nicht umgesetzte Gassstrom wieder rückgeführt, um den Reaktor erneut zu durchlaufen, dadurch steigt der Umsatz gegenüber kontinuierlichem, neuen Zufluss von N_2 und H_2 , allerdings steigt auch die Anlagengröße und die nötige Peripherie. [2]

Trotz vieler Anstrengungen, das Haber-Bosch-Verfahren zu optimieren, ist der Gesamtenergieverbrauch des Prozesses immer noch sehr hoch: bei groß skalierten Anlagen etwa $30 \frac{\text{GJ}}{\text{t-NH}_3}$. [17] Das entspricht nach der zuvor getroffenen Definition (2.6) einem Wirkungsgrad $\eta = 62\%$.

Typischerweise sind Haber-Bosch-Anlagen groß skaliert, mit Produktionskapazitäten von bis zu $3300 \frac{\text{t-NH}_3}{\text{Tag}}$ (was jährlich rund 1,2 Mio. t- NH_3 entspricht) mit einer potenziellen Zunahme von bis zu $5000 - 6000 \frac{\text{t-NH}_3}{\text{Tag}}$ (eine jährliche Menge von 1,8 - 2,2 Mio. t- NH_3) in naher Zukunft. [18] Die hohen Druck- und Temperaturbedingungen, die für den Prozess vorherrschen müssen, machen es unmöglich, die Kapitalkosten zu senken und bilden damit einen großen wirtschaftlichen Nachteil. Aus diesem Grund sind Haber-Bosch-Anlagen ausschließlich in großer Skalierung rentabel. [4]

Die globale NH_3 -Produktion beschränkt sich auf ein paar wenige Länder der Welt, da sich die Anlagen nur in großer Ausführung rentieren und der Prozess stark abhängig ist von verfügbaren fossilen Rohstoffen. Dadurch entstehen lange

Transportwege, was einen noch weiter erhöhten Kohlenstoff-Fußabdruck und weitere wirtschaftliche Nachteile mit sich bringt. [17]

In Diagramm 2.2 ist die Preisentwicklung von Ammoniak zu sehen, global und europaweit.

Wie man sieht, haben sich die Preise für Ammoniak innerhalb der letzten Jahre über einen längeren Zeitraum stark nach oben entwickelt. Im August 2022 erreichte der Ammoniakpreis seinen Höhepunkt mit $1,34 \frac{\text{USD}}{\text{kg}}$, was etwa $1,26 \frac{\text{EUR}}{\text{kg}}$ entspricht. Der zuletzt erhobene Wert im September 2023 beläuft sich auf $0,44 \frac{\text{USD}}{\text{kg}}$ - etwa $0,41 \frac{\text{EUR}}{\text{kg}}$.

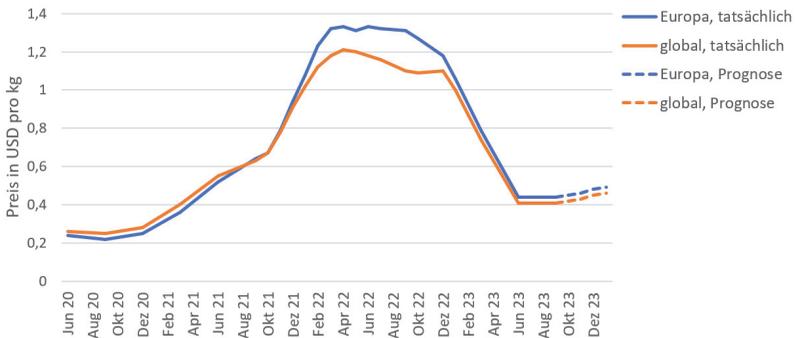


Abbildung 2.2: Preisindex für Ammoniak. Tatsächliche Preise von Juni 2020 bis September 2023, Prognosewerte für die zukünftige Preisentwicklung für Oktober 2023 bis Februar 2024. Die blaue Kurve zeigt die Entwicklung für Europa, die orange Kurve stellt den globalen Durchschnitt dar. [19]

Bei einem Haber-Bosch-Verfahren, das dagegen für die Bereitstellung von H_2 mithilfe von einer Elektrolyse (siehe 2.2.2) anstelle von einer konventionellen Dampfreformierung (siehe 2.2.1) operiert, könnte laut einer Studie von [20] NH_3 hergestellt werden, mit Kosten, die sich auf $1,35 \frac{\text{EUR}}{\text{kg}}$ belaufen.

Um den Energiebedarf des Haber-Bosch-Verfahrens zu decken, werden größtenteils fossile Brennstoffe verwendet: am häufigsten natürliches Gas (50%), Öl (31%) oder Kohle (19%). [14] Dies hat einen hohen Kohlenstoff-Fußabdruck zur Folge: Insgesamt

ist die globale NH_3 -Produktion verantwortlich für 1,8% der globalen Kohlenstoffemissionen.

Ein Informationsblatt vom Bundesamt für Wirtschaft und Ausfuhrkontrolle ([5]) gibt den CO_2 -Äquivalenten mit $2,73 \frac{\text{kgCO}_2}{\text{kgNH}_3}$ an. Hier ist allerdings auch die bisweilen konventionelle Dampfreformierung mit ihren CO_2 -Emissionen (siehe 2.2.1) mit einberechnet. Abzüglich derer kommt man für das Haber-Bosch-Verfahren selbst auf etwa 1,14 CO_2 -Äquivalent.

2.2 Wasserstofferzeugung

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, Wasserstoff für die zuvor vorgestellte Ammoniaksynthese bereitzustellen, am etabliertesten ist die Dampfreformierung, eine andere Möglichkeit stellt eine Elektrolyse dar.

2.2.1 Dampfreformierung

Der für das Haber-Bosch-Verfahren benötigte H_2 wird zu 96% über das Dampfreformierungsverfahren (SMR, *engl. steam methane reforming*) aus fossilen Brennstoffen erzeugt. Hauptsächlich kommt dabei Erdgas zum Einsatz.

Beim konventionellen SMR wird Methan mit Wasserdampf unter Verwendung eines Katalysators bei relativ hohen Temperaturen (650 bis 1000 °C) und einem Druck von 5-40 bar zu Kohlenmonoxid und Wasserstoff umgesetzt.



Anschließend wird zusätzlicher H_2 durch die Reaktion von Kohlenmonoxid mit Wasser in der Wasser-Gas-Shift-Reaktion (WGS) erzeugt.



Eine typische SMR-Wasserstoffanlage kommt auf einen CO_2 -Äquivalenten von 9-10, auf eine Tonne hergestelltem H_2 werden also 9-10 Tonnen CO_2 emittiert. Auf das Endprodukt NH_3 bezogen ergäbe das einen CO_2 -Äquivalenten von $1,59-1,76 \frac{\text{kgCO}_2}{\text{kgNH}_3}$. Bei einer Kohlevergasung würden sich die CO_2 -Emissionen pro Tonne Wasserstoffprodukt in etwa verdoppeln. [22]