

Abschlussbericht zu Interne Nr. 2023-310-005

**Studie zur zukünftigen Nutzung von Ammoniak als
Wasserstoff- und Energieträger und die Auswirkungen auf den
Transport und Logistiksektor – Schwerpunkt Technologien
Ammoniakzersetzung AWATA**

für:

Dr. Frank Götzelmann Tyczka
Energie Stiftung Blumenstraße 5
82538 Geretsried

vorgelegt von:

**Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und
Energietechnik UMSICHT**
Institutsleitung

Prof. Dr.-Ing. Manfred Renner
Prof. Dr.-Ing. Christian Dötsch
Osterfelder Straße 3
46047 Oberhausen

Ihre Ansprechpartner:

Name	Telefon	E-Mail
Dr.-Ing. Andreas Menne	0208 – 8598 1172	andreas.menne@umsicht.fraunhofer.de
Dr.-Ing. Gunter Kolb	06131 – 990 341	gunter.kolb@imm.fraunhofer.de

Inhalt

1	Zusammenfassung	4
1.1	Teil-Zusammenfassung: »Technologien der Ammoniakzersetzung« sowie »Zukünftige Entwicklungen« (IMM)	4
1.2	Teil-Zusammenfassung: »Transport und Logistik von Ammoniak« sowie »Sicherheit und Regulatorik beim Umgang mit Ammoniak« (UMSICHT)	6
2	Hintergrund	8
3	AP2 Technologien der Ammoniakzersetzung (IMM)	10
3.1	Begrifflichkeiten	10
3.1.1	Die größten Herausforderungen bei der Entwicklung von Ammoniak-Cracking-Verfahren	11
3.1.2	Grundlegende Aspekte	11
3.1.3	Energiequellen für das Ammoniak-Cracking	14
3.2	Kommerzielle Cracking-Technologien	15
3.3	Zentralisiertes Ammoniak-Cracking	16
3.3.1	Die Ammoniak-Cracking-Anlage von TOPSOE	16
3.3.2	Die Ammoniak-Cracking-Technologie von thyssenkrupp Uhde	20
3.4	Dezentralisiertes Ammoniak-Cracking	21
3.4.1	WS Reformer GmbH: FLOX® A-Cracker	21
3.4.2	H2SITE Multicracker	23
3.5	IMM Cracking Technology	24
3.6	Schlussfolgerungen	25
4	AP3 Transport und Logistik von Ammoniak (UMSICHT)	28
4.1	Einleitung	28
4.1.1	Anwendung von Ammoniak	28
4.1.2	Transport von Ammoniak	29
4.1.3	Definitionen	30
4.2	Straßentransport von Ammoniak	31
4.3	Eisenbahn- und Binnenschifftransport von Ammoniak	33
4.4	Gefahrgutrecht und internationale Seeschifffahrt	36
4.4.1	Langstreckentransport über See	40
4.4.2	Häfen [4] und Hafenrecht(e)	41
5	AP4 Sicherheit und Regulatorik beim Umgang mit Ammoniak (UMSICHT)	43
5.1	Speicherung/Lagerung von Ammoniak und Genehmigungsrecht	43
5.2	Sicherheitstechnische Aspekte zu Ammoniak	46
5.3	Weiterentwicklung Regularien	48
5.4	Parallelen zum Transport von LPG (Vergleich)	48
6	AP5 Zukünftige Entwicklungen (IMM)	51
7	Abbildungsverzeichnis	53
8	Tabellenverzeichnis	54
9	Literaturverzeichnis	55

1 Zusammenfassung

1.1 Teil-Zusammenfassung: »Technologien der Ammoniakzersetzung« sowie »Zukünftige Entwicklungen« (IMM)

Ammoniak wurde wegen seines hohen Wasserstoffgehalts (es enthält mehr Wasserstoff pro Volumeneinheit als flüssiger Wasserstoff selbst), seiner einfachen Handhabung und unkomplizierten Transportmöglichkeiten als idealer Wasserstoffträger identifiziert. So weist beispielsweise flüssiges Ammoniak eine volumetrische Energiedichte von 11,5 MJ/L (flüssiger Wasserstoff 8,5 MJ/L) sowie eine hohe gravimetrische Energiedichte auf (18,6 MJ/kg), vergleichbar mit den anderen Brennstoffen wie Braunkohle (20 MJ/kg) und Methanol (22,7 MJ/kg), und lässt sich problemlos verflüssigen (bei einem Druck von 8 bar und Raumtemperatur). Darüber hinaus ist eine solide und gut ausgebaute Infrastruktur vorhanden, über die jährlich rund 180 Millionen Tonnen transportiert werden.

Der Prozess der Rückumwandlung von Ammoniak in Wasserstoff wird allgemein als Ammoniak-Cracking bezeichnet. Es handelt sich dabei um eine endotherme (d. h. energieaufwendige) Reaktion mit einer Reaktionsenthalpie von insgesamt 46 kJ/mol. Da es sich um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, findet die Umwandlung erst bei hohen Temperaturen und niedrigem Druck mit nennenswerten Ammoniak-Umsatzgraden statt. Trade-offs zwischen Betriebs- und Investitionskosten haben jedoch ergeben, dass die optimale Auslegung projektabhängig und Teil der Optimierung der gesamten Wasserstoffversorgungskette ist. Der Betriebsdruck liegt bei Ammoniakspaltverfahren zwischen 15 und 45 bar.

Bei kommerziellen Anwendungen findet die Lagerung und der Transport von Ammoniak in der Regel in flüssiger Form und bei Normaldruck sowie -33 °C statt (»fully refrigerated«). Zur Verringerung seiner Korrosivität wird Wasser in einer Konzentration von 0,2 – 0,5 Gew.-% beigemischt. Das Ammoniak-Cracking-Verfahren umfasst also grundsätzlich die Stufen Verdampfung, das eigentliche Cracking und Reinigung (Entfernung von Stickstoff und nicht umgewandeltem Ammoniak). Die Art der Wärmezufuhr während der ersten beiden Stufen des Prozesses (Verdampfung und Cracking) hat erhebliche Folgen für den Gesamtwirkungsgrad und den CO₂-Fußabdruck des Wasserstoffs als Endprodukt. Die Wahl der Wärmequelle hängt von Faktoren wie den Kosten, der Verfügbarkeit, der Anlagenkapazität sowie dem geforderten CO₂- Fußabdruck des späteren Endprodukts Wasserstoff ab.

Zu den Technologien mit niedrigem TRL-Wert (2 – 4) für die Wasserstoffversorgung mittels Ammoniak-Cracking gehören Spaltung durch Mikrowellen (im Engl. microwave decomposition), Spaltung mittels Plasma-Technologie (im Engl. decomposition with plasma technology), Spaltung durch Elektronenstrahlen – (im Engl. decomposition with electron beam, E-Beam), Spaltung durch Solarenergie (im Engl. decomposition with solar energy) und Elektrolyse von flüssigem Ammoniak (im Engl. electrolysis of liquid ammonia). Aufgrund ihrer geringen Entwicklungsreife kamen diese Verfahren bisher hauptsächlich nur im Labormaßstab zum Einsatz.

Bei den Ammoniakspalttechnologien mit hohem TRL-Wert (5 – 8) lassen sich grundsätzlich zwei methodische Ansätze unterscheiden: das zentralisierte und das dezentralisierte Ammoniak-Cracking. Bei dem ersten Ansatz wird Ammoniak in großen Mengen (teils über weite Strecken) zu einer Großanlage transportiert, wo es mithilfe des Cracking-Verfahrens in Wasserstoff gespalten wird, der anschließend an Großverbraucher geliefert wird. Im zweiten Fall wird das Ammoniak dorthin transportiert, wo der Wasserstoff benötigt wird und direkt vor Ort aufgespalten. Die typische Kapazität einer dezentralisierten Cracking-Anlage beträgt 30 bis 400 kg/h Wasserstoff, während eine zentralisierte Cracking-Anlage 10 bis 350 MTPD-Wasserstoff umsetzen kann.

Kommerzielle zentralisierte Ammoniak-Cracking-Verfahren befinden sich entweder noch in der Entwicklung oder beruhen hauptsächlich auf Erfahrungen im Bereich der Dampfreformierung von Erdgas. Dazu gehört das H2RetakeTM-Verfahren von TOPSOE, bei dem die ursprünglich für die Dampfreformierung von Methan entwickelte Fired Ammonia Cracking-Technologie zum Einsatz kommt. thyssenkrupp Uhde hat die Entwicklung eines ähnlichen zentralisierten Cracking-Verfahrens angekündigt, das sich stark auf die Erfahrungen mit der in den 1970er Jahren entwickelten Steam Methane Reforming Technology stützen wird. Die typischen Kapazitäten solcher Anlagen liegen zwischen 2 400 und 3 000 MTPD Ammoniak. Die typische Ausbeute dieser Prozesse beträgt 78 bis 90 Prozent bezogen auf Ammoniak.

Die in dezentralisierten Ammoniak-Cracking-Verfahren verwendeten Reaktortypen sind derzeit Festbettreaktoren, die in der Regel voluminös sind und keinen effizienten Einsatz von Katalysatoren zulassen. Dies kann bei mobilen oder kleineren Anwendungen ein großer Nachteil sein.

Membranreaktoren weisen in Hinsicht auf das Ammoniak-Cracking ein hohes Entwicklungspotenzial auf; sie wurden jedoch bisher nur in Demonstrationsanlagen oder in solchen mit geringer Kapazität getestet. Mikrostrukturreaktoren für die Ammoniakspaltung sind derzeit Gegenstand der Forschung. Diese Art Reaktor kann eine dezentralisierte Wasserstoffversorgung in kompakten Systemen mit einem hohen Energieintegrationsgrad ermöglichen, auch in mobilen Anwendungen. Ihre Verwendung in dezentralisierten Verfahren der Wasserstoffversorgung mit einem hohen Reinheitsgrad ermöglicht außerdem eine hohe Energieeffizienz und eine hohe Wasserstoffausbeute sowie einen von externen Wärmequellen unabhängigen Betrieb der Anlage.

1.2 Teil-Zusammenfassung: »Transport und Logistik von Ammoniak« sowie »Sicherheit und Regulatorik beim Umgang mit Ammoniak« (UMSICHT)

Die weltweite Ammoniakproduktion lag im Jahr 2019 bei 180 Mt (Mt – Megatonnen) und 2020 bei 185 Mt. Die EU importierte 2019 ca. 5,7 Mt und exportierte rd. 1,7 Mt Ammoniak. Ammoniak wird auf der Straße, per Bahn, Schiff und Pipeline transportiert. Im Jahr 2022 gab es weltweit etwa 270 und in der EU etwa 30 **Ammoniak-Terminals**. Für den internationalen Handel von Ammoniak ist der Schiffsverkehr essenziell. Ammoniak wird in mittlerem bis großem Maßstab mit LPG-Tankschiffen transportiert. Global sind etwa 170 Schiffe in Betrieb, die Ammoniak transportieren können, von denen 40 ausschließlich Ammoniak befördern.

Für die **Nutzung von Ammoniak** als Wasserstoff- und Energieträger ist eine geeignete Infrastruktur aufzubauen. Dies betrifft nicht nur die technologische Ausgestaltung, sondern auch den **Rechtsrahmen/die Regulatorik**. Die »reine Chemikalie« Ammoniak wird schon seit vielen Jahrzehnten global als Frachtgut per Schiff transportiert. Hierfür gibt es international das Fachwissen der Reedereien und Klassifizierungsgesellschaften sowie die Regelwerke für die sichere Beförderung gefährlicher Chemikalien (i. S. v. »Gefahrgut«) und für den Bau und die Ausrüstung von Schiffen, die Flüssiggase als Massengut befördern. Der Import von Wasserstoff und insbesondere Derivaten ist zumindest bis 2030 großteils schiffsbasiert geplant, kurzfristig etwa als Transport von Ammoniak.

Da Ammoniak bei Umgebungsdruck und einer Temperatur unterhalb von -33 °C oder bei einem Druck von mindestens 7,5 bar bei höchstens 15 °C verflüssigt werden kann und dann eine hohe volumetrische Energiedichte von 11,5 MJ/L hat, wird Ammoniak meist in flüssiger Form transportiert. Für Ammoniak gibt es je nach Art (Lösung, verflüssigtes Gas) unterschiedliche Klassifizierungsmöglichkeiten für den Straßentransport gemäß ADR. Für UN 1005 (Ammoniak, wasserfrei) gilt, dass nur unter hohem Druck und bei Umgebungstemperatur verflüssigtes Ammoniak für den Straßen- und Eisenbahntransport zugelassen ist. Unter der UN 9000 kann tiefkalt verflüssigtes Ammoniak in Deutschland per **Binnenschiff** transportiert werden. **Straßen- und Eisenbahntransporte** von tiefkalt verflüssigtem Ammoniak sind in Deutschland nicht zugelassen.

Die GGVSEB regelt für Ammoniak in Tanks ab 1 000 kg Nettomasse die Pflicht zur »Verlagerung« (§§ 35 ff.) dahingehend, dass die Beförderung auf dem Eisenbahn- oder Wasserweg zu erfolgen hat, wenn die gesamte Beförderungsstrecke im Geltungsbereich der GGVSEB mehr als 200 km beträgt und weitere Voraussetzungen gegeben sind (u. a. geeignete Gleis- oder Hafenanschlüsse am Beginn und Ende der Beförderung). Wenn die Voraussetzungen nicht gegeben sind, kann ab 400 km Beförderungsstrecke bei Überschreitung der genannten Nettomasse in Tanks ein multimodaler Transport erforderlich werden. Die Verlagerungspflicht betrifft nur den Transport in Tanks, nicht den Transport in Versandstücken. Ergänzt wird die Verlagerungspflicht im Fall des Straßentransports durch eine Pflicht der Fahrwegbestimmung (§ 35a GGVSEB).

Nach Angaben des Verbands der Güterwagenhalter in Deutschland e. V. beträgt der Anteil der Kesselwagen, die für den Transport von Gas geeignet sind, nur etwa 30 % (Stand: 31.12.2021). Davon ist ein Großteil nicht für den Transport von Ammoniak geeignet. Einzelne deutsche Bundesländer haben Hafensicherheitsgesetze erlassen, die die Gefahrenabwehr in Häfen und Hafenanlagen regeln und die für die Errichtung von Ammoniak-Importterminals zu beachten sind.

Im Immissionsschutzrecht wird Ammoniak bezüglich der Genehmigungsbedürftigkeit der Lagerung in der Stoffliste zu Nr. 9.3 des Anhangs 1 der 4. BImSchV als Nr. 9 genannt, außerdem namentlich in Anhang 1 der StörfallV (12. BImSchV) unter »2.5: Ammoniak, wasserfrei«. Vorhaben, die aufgrund ihrer Art, ihrer Größe oder ihres Standortes erhebliche Auswirkungen auf die Umwelt haben können, werden im Gesetz zur Prüfung der Umweltverträglichkeit (UVPG) reguliert. Bisher ist offengeblieben, ob Ammoniak als Kraftstoff (auch für Schiffe und Lkw) in Verkehr gebracht werden darf. Für mögliche Betreiber von Ammoniak-Bunkerstationen fehlen rechtliche Vorgaben.

Die Abgabe von (wasserfreiem) Ammoniak bedarf nach den §§ 6 und 7 i. V. m. Anlage 2 der Chemikalien-Verbotsverordnung aufgrund seiner akuten Toxizität einer Anzeige bzw. Erlaubnis und geht mit einer Reihe von Pflichten (insbesondere Feststellung der Identität des Erwerbers) einher. Die Anforderungen an die Kraftstoffqualität von Ammoniak könnten in der 10. BImSchV festgelegt werden. Die Situation um das Steuerrecht für Ammoniak als Kraftstoff ist bislang ebenfalls ungeklärt.

2 Hintergrund

Studien lassen erwarten, dass in einem dekarbonisierten Energiesystem in Deutschland wesentliche Anteile des Energiebedarfs in Form von Wasserstoff importiert werden. Für den Transport und die Speicherung, insbesondere über längere Zeiträume, werden derzeit vier Lösungen diskutiert: die Verflüssigung von Wasserstoff, der Transport in Form sogenannter Liquefied Organic Hydrogen Carrier (LOHC), in Form von Methanol und der Transport in Form von Ammoniak. Gerade Ammoniak wird für die Speicherung über lange Zeiträume und damit auch den Transport über lange Distanzen favorisiert.

Die weltweite Ammoniakproduktion lag im Jahr 2020 bei 185 Mt. Die EU importierte 2019 ca. 3,3 Mt und exportierte rund 0,1 Mt Ammoniak. Ammoniak wird auf der Straße, per Bahn, Schiff und Pipeline transportiert. Insgesamt werden etwa 25 – 30 Mt Ammoniak jährlich transportiert.

Die Herstellung von Ammoniak über das Haber-Bosch-Verfahren ist ein seit über hundert Jahren erprobter Prozess und kann auch, alternativ zur heute eingesetzten Methanreformierung (im Engl. Methane Reforming), mit grünem Wasserstoff gefahren werden. Daher ist der Pfad über Ammoniak eine vielversprechende Option für den Transport des Wasserstoffs, insbesondere wenn größere Entfernungen z. B. von PV-Anlagen zur Elektrolyse in Nordafrika oder im Mittleren Osten überbrückt werden müssen. Der Seetransport von Ammoniak ist ebenfalls erprobter Stand der Technik – anders als der von Wasserstoff bei hohen Drücken (700 bar; 25 °C) oder sehr niedrigen Temperaturen (-253 °C; 1 bar; flüssig), für den sich große Wasserstofftankschiffe noch in der Entwicklung befinden.

Für den größten Teil der späteren Verwendung ist die Ammoniakproduktion zurzeit nur der erste Schritt in der Stickstoffdüngemittelproduktion. Der größte Teil des Ammoniaks wird mit anderen Einsatzstoffen kombiniert, um in nachfolgenden Verarbeitungsschritten stickstoffbasierte Düngemittel und Industrieprodukte herzustellen.

Die bereits heute weit verbreitete Produktion und ein existierender Markt sowie existierende Logistikketten und Knowhow im Umgang mit Ammoniak gehören zu den Vorzügen, weshalb Ammoniak auch als Wasserstoff oder generell als zukünftiger Energieträger favorisiert wird.

Bei der Gewinnung des Wasserstoffs aus Ammoniak handelt es sich um eine endotherme Reaktion ähnlich dem heutigen Steam Reforming zur Gewinnung von Wasserstoff aus Erdgas. Der Prozess ist im industriellen Maßstab aber noch nicht erprobt und nur im kleinen Maßstab existieren Anlagen, um beispielsweise Formiergas für Metallbearbeitungsprozesse bereitzustellen.

Im Rahmen von Diskussionen zur Technologieentwicklung für die Rückgewinnung von Wasserstoff aus Ammoniak von laufenden und abgeschlossenen Projekten zwischen den am Antrag beteiligten Instituten kamen Fragestellungen insbesondere zum Thema Markt und Logistik auf.

Diese, auf den ersten Blick nicht technologielastrigen Themen, haben aber einen enormen Einfluss, wenn die Realisierung einer Wasserstoffwirtschaft gelingen soll.

Dabei sind Technologien ebenso bedeutsam wie der Transport und die Speicherung sowie die unterschiedlichen Einsatzbereiche von Ammoniak. Ein entscheidender Faktor für die großtechnische, industrielle Umsetzung ist immer auch die Wirtschaftlichkeit und die langfristige Medienversorgung sowie die Sicherheit. Da diese Punkte bei der Technologieentwicklung häufig nicht betrachtet werden, wurden diese Punkte innerhalb der Studie und deren Konsequenzen für die Ammoniakwirtschaft genauer beleuchtet.

Ziel der Studie war die Ausarbeitung verschiedener **Cracking-Technologien**, um aus dem Ammoniak wieder Wasserstoff zu gewinnen. Die zu bevorzugende Technologie kann je nach Standort oder Anwendung variieren. Bei den Technologien wird die gesamte Produktionskette vom Cracking bis hin zur Wasserstoffgewinnung über verschiedene Verfahren und verschiedene Skalen betrachtet sowie die jeweiligen Technologieanbieter kurz beschrieben. Da die Technologie industriell noch wenig etabliert ist, werden auch aktuelle Entwicklungen bei Reaktoren und Katalysatoren in die Studie einbezogen. Bei den Technologieanbietern werden zunächst die bekannten Hersteller für Methane Reforming betrachtet, da hier eine große technologische Nähe besteht. Gleichzeitig gibt es derzeit eine Vielzahl von Entwicklungen, die sich noch auf einem geringen TRL befinden. Basierend auf einer Literaturrecherche werden hier die verschiedenen Aspekte und Herangehensweisen zusammengefasst und die Charakteristiken der Prozesse beschrieben.

Anhand von Prozesssimulationen werden die ermittelten Daten validiert.

Die **Logistik und Speicherung** von Ammoniak waren ein weiterer Fokus der Studie. Neben dem Langstreckentransport über See steht insbesondere der Transport ins Landesinnere, speziell zu Standorten/Industrien im Fokus. Auch eine Analyse bestehender und geplanter **Regularien sowie Sicherheitsfragen** bei Transport und Lagerung standen im Fokus der Untersuchungen. Neben der Betrachtung spezifischer Regularien für den Ammoniaktransport werden in der Literatur auch häufig Parallelen zum Transport von LPG angegeben. Dazu wurden ein kurzer Vergleich und eine Plausibilitätsprüfung durchgeführt.

Die Arbeiten unterteilen sich in vier Themengebiete, wobei ein wesentlicher Schwerpunkt der Arbeiten auf den Technologien zur Ammoniakzersetzung liegt; die weiteren Punkte werden insbesondere im Hinblick auf ihren Einfluss auf etwaige Cracking-Technologien betrachtet:

[1. Ermittlung der Bedarfe für H_2 auf Basis Ammoniak (nicht Gegenstand der Studie)]

2. Technologien der Ammoniakzersetzung
3. Transport und Logistik von Ammoniak
4. Sicherheit und Regulatorik beim Umgang mit Ammoniak
5. Zukünftige Entwicklungen

3 AP2 Technologien der Ammoniakzersetzung (IMM)

3.1 Begrifflichkeiten

Es wird eine umfangreiche Literaturrecherche durchgeführt, die vor allem wissenschaftliche Fachzeitschriften, Patente, Pressemitteilungen sowie Seminarvorträge und Webinare von Experten umfasst.

Da das Ziel der Recherche darin besteht, Ammoniak-Cracking-Technologien für eine auf kommerzielle Anwendungen ausgerichtete Wasserstoffversorgung zu ermitteln und zu charakterisieren, werden nur Demonstrationsprojekte mit einer Mindestkapazität von 1 kg/h Wasserstoff betrachtet. Ferner werden ausschließlich Projekte betrachtet, welche die gesamte Wasserstoffversorgungskette berücksichtigen, welche mit der Speicherung des Ammoniaks vor dem Cracking-Prozess beginnt und mit der Bereitstellung von reinem Wasserstoff endet. Forschungsprojekte, die sich nur teilweise mit dem Ammoniakspaltprozess für die Wasserstoffversorgung befassen oder nur die Entwicklung eines bestimmten Elements des Prozesses (z. B. Heizgeräte, Behälter usw.) untersuchen, werden daher ausgeschlossen.

In den meisten Fällen liefert die verfügbare Literatur nur teilweise Informationen über die Betriebsbedingungen der Verfahren, die verwendeten Katalysatoren oder die Qualität des erzeugten Wasserstoffs. Die Methoden zur Berechnung der Effizienz der Verfahren sowie die am Prozess beteiligten Zwischenstufen sind nicht klar definiert. Daher sollten die gesammelten Informationen nur als Referenz interpretiert und nicht direkt für einen Leistungsvergleich zwischen spezifischen Verfahren herangezogen werden.

Für die im Rahmen der Studie durchgeführten Modellierungen kommt der Prozess-Simulator »ProSim Plus« (Version 3.7.4.0) zum Einsatz, wobei die physikochemischen Stoffdaten der beteiligten Reaktanden in der Datenbank »ProSim Simulis« (Version 2.0.42) hinterlegt sind. Die jeweils bestimmten Wärme-, Stoff- und Impulsbilanzen eines Modells werden für das Basic Engineering der Selbstbaukomponenten herangezogen. Dabei berücksichtigt die Konzeption der Apparate einen ausreichend hohen Wärmeübergang in den Mikrostrukturen, einen nicht zu hohen Druckverlust in den durchströmten Submodulen und eine beschichtete Katalysatormenge, die basierend auf experimentellen Daten einen vollständigen bzw. vom thermodynamischen Gleichgewicht diktierten Umsatz der Schlüsselkomponente gestattet.

3.1.1 Die größten Herausforderungen bei der Entwicklung von Ammoniak-Cracking-Verfahren

Die größten Herausforderungen bei der Verwendung von grünem Ammoniak als Transportmedium für Wasserstoff sind die folgenden drei Punkte:

Effizienz. Obwohl bei der Beurteilung der Effizienz (des Wirkungsgrads) von Ammoniak als Transportmedium für Wasserstoff die gesamte Versorgungskette berücksichtigt werden muss, wurde der Stufe der Rückumwandlung (d. h. dem Cracking) besondere Aufmerksamkeit gewidmet. Denn die Umwandlung von Ammoniak in Wasserstoff ist ein endothermer Prozess, für den eine externe Energiequelle nötig ist, sodass diese Phase mit hohen Kosten für die Wasserstoffversorgung verbunden sein kann. Daher wird die Entwicklung von Verfahren, die den Energieverbrauch bei der Umwandlung von Ammoniak in Wasserstoff auf ein Minimum reduzieren, als vorrangig angesehen [1].

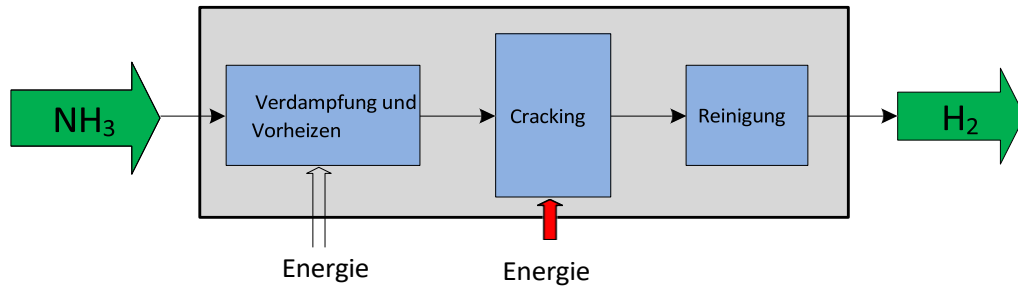
Katalysatoren. In die Entwicklung von Katalysatoren wurden beträchtliche Anstrengungen gesteckt. Zahlreiche Wissenschaftler forschen nach Katalysatoren mit hoher Aktivität und niedrigen Kosten, die geltende Umweltstandards erfüllen [2]. Obwohl es umfangreiche Studien zu Katalysatoren auf Edelmetallbasis gibt, wird in der wissenschaftlichen Literatur immer wieder darauf hingewiesen, dass für das Cracking von Ammoniak auch nickelbasierte Katalysatoren verwendet werden können [3,4].

Finanzierung und Risiko. Schließlich behindern die mangelnden finanziellen Mittel die Einführung und Kommerzialisierung der Technologie. In den Augen potenzieller Investoren und Nutzer der Ammoniak-Cracking-Technologie [5] sind einige der grundlegenden Elemente des Verfahrens mit erheblichen Risiken verbunden [6]. Das Fehlen erfolgreicher Demonstrationsprojekte, die als Modell für die Skalierung des Verfahrens dienen könnten, erschwert die Kommerzialisierung zusätzlich.

3.1.2 Grundlegende Aspekte

Obwohl es zurzeit noch keinen Markt für grünes Ammoniak als Transportmittel für Wasserstoff gibt, wird dieses in Zukunft voraussichtlich in flüssiger Form über weite Strecken transportiert werden können [7]. Hierzu wird das Ammoniak bei -33 °C in Tanks gelagert und mit Wasser gemischt, um seine Korrosivität zu verringern. Dabei wird ein durchschnittlicher Wassergehalt von 0,5 Gew.-% angestrebt. Die erste Stufe des Cracking-Verfahrens besteht daher im Vorheizen und in der anschließenden Verdampfung des Ammoniaks. Thermodynamischen Berechnungen zufolge wird für die Verdampfung eine moderate Wärmemenge von ca. 23 kJ/mol benötigt. Das gasförmige Ammoniak wird dann in der eigentlichen Cracking-Stufe in Wasserstoff und Stickstoff zerlegt (Abbildung 1).

Abbildung 1: Schematische Darstellung der Hauptstufen der Wasserstoffversorgung mittels Ammoniak-Cracking: Verdampfung und Vorheizen, Spaltung und Wasserstoffreinigung



Wie bereits erwähnt, ist das Cracking von Ammoniak eine endotherme Reaktion. Das bedeutet, dass für die Rückumwandlung in Stickstoff und Wasserstoff Energie erforderlich ist.



Da es sich beim Ammoniak-Cracking um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, hängt der Ammoniakumsatz von der Temperatur und dem Betriebsdruck des Reaktionssystems ab [8]. Wie in Abbildung 2 dargestellt, ist für eine hohe Wasserstoffkonzentration eine hohe Temperatur (800 – 900 °C) erforderlich [9]. Die mit ProSim Plus durchgeführten thermodynamischen Berechnungen zeigen, dass eine Temperatur von mindestens 700 °C nötig ist, um mindestens 99 % des Ammoniaks in Wasserstoff umzuwandeln.

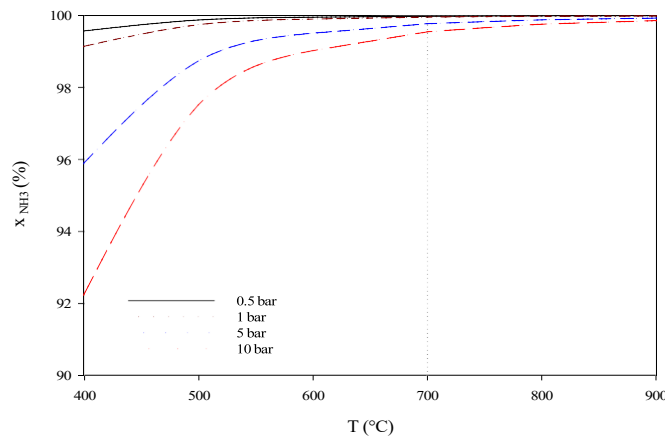


Abbildung 2: Ammoniakumsatz in Abhängigkeit der Gleichgewichtstemperatur für verschiedene Drücke. Bei einer Temperatur von 700 °C und 35 bar kann ein Gleichgewichtsumsatz von etwa 99 % erreicht werden.

Ein weiterer wichtiger Aspekt ist, dass die Cracking-Reaktion mit einer Nettoerzeugung von Molekülen und daher mit einer Zunahme des Volumenstroms der Produkte verbunden ist. Wie in Gleichung G.02 zu sehen, erzeugen nach Skalierung auf ganzzahlige stöchiometrische Koeffizienten zwei Edukt-Moleküle (Feed-Moleküle - Ammoniak) drei Produkt-Moleküle (Stickstoff und Wasserstoff). Hinsichtlich der Auslegung empfiehlt sich daher ein hoher Betriebsdruck, um höhere Massenströme zu erreichen und der Cracking-Stufe nachgelagerte Kompressionsstufen zu vermeiden. Aus thermodynamischen Gründen erhöht sich jedoch bei einer Erhöhung des Betriebsdrucks die Menge an nicht umgewandeltem Ammoniak (Abbildung 2). Wie so oft in der Verfahrenstechnik hängen der optimale Betriebsdruck und die optimale Betriebstemperatur von dem jeweiligen Projekt und den gewünschten Produktionsstandards (Wasserstoffreinheit) ab.

Aus verfahrenstechnischer Sicht gibt es zwei Möglichkeiten zur Bewertung der Effizienz von Ammoniak-Cracking-Prozessen. Eine Möglichkeit ist die Messung der potenziellen Nettoenergie, die durch das Cracking gewonnen wird [10]. Eine andere Möglichkeit ist die Messung der Nettowasserstoffmenge, die aus einer bestimmten Menge an Ammoniak gewonnen wird.

Wie bereits erwähnt, ist sowohl für die Verdampfung als auch für das Cracking von Ammoniak Energie notwendig. Es ist daher wünschenswert, dass der Gesamtprozess so wenig Energie wie möglich benötigt. **Der Wirkungsgrad des Prozesses** kann also wie folgt formuliert werden:

$$\eta_e = \frac{\Delta \tilde{H}_{H_2} \dot{F}_{H_2}}{\Delta \tilde{H}_{NH_3} \dot{F}_{NH_3} + \Delta \tilde{H}_{KS} \dot{F}_{KS} + E_{el}} \quad \text{G.03}$$

Wobei $\Delta \tilde{H}$ die molare Enthalpie der Ammoniak-Wasserstoff-Verbindungen ist; $\dot{F}$ der molare Fluss; KS der für das Cracking verwendete Brennstoff (z. B. Erdgas); und E_{el} die für das Cracking benötigte elektrische Energie (Strom).

Gleichung G.03 zeigt das Verhältnis zwischen der potenziellen Energie, die in Form von Wasserstoff gewonnen wird, und der potenziellen Energie, die aus dem Ammoniak gewonnen wird, zuzüglich der gesamten externen Energie, die für den Cracking-Prozess nötig ist, sei es in Form von Brennstoff (KS) oder Strom (E_{el}). Der erwartbare **Wirkungsgrad** ist wie bei jedem Energieumwandlungsprozess geringer als 100 %.

$$\eta_e = \frac{2}{3} \frac{\dot{F}_{H_2}}{\dot{F}_{NH_3}} \quad \text{G.04}$$

Der zweite wichtige Indikator für die Bewertung der Leistung des Cracking-Prozesses ist **die Ausbeute**. Unter Berücksichtigung des stöchiometrischen Verhältnisses des Ammoniak-Cracking-Prozesses kann die Ausbeute von Wasserstoff in Ammoniak wie in Gleichung G.04 definiert werden.

Wobei $\dot{F}_{H_2}$ und $\dot{F}_{NH_3}$ jeweils die molaren Ströme von Wasserstoff und Ammoniak sind. Für den hypothetischen Fall, dass die gesamte Ammoniakmenge in Wasserstoff umgewandelt wird, würde der Prozess eine Ausbeute von 100 % erreichen. Aufgrund der oben erörterten thermodynamischen Einschränkungen oder wenn ein Teil des Ammoniaks für den Cracking-Prozess selbst benötigt wird, ist die Ausbeute jedoch immer weniger als 100 %.

Wie ersichtlich ist, hat die Art der für die Verdampfung oder das Cracking von Ammoniak benötigten Energie (Brennstoff oder Strom) einen direkten Einfluss auf den Wirkungsgrad des Prozesses, der als Energie-Wirkungsgrad oder Ausbeute gemessen wird. Folglich wirkt sich der CO_2 -Fußabdruck der verwendeten Energiequelle (Strom oder Brennstoff) direkt auf den CO_2 -Fußabdruck des erzeugten Wasserstoffs aus. Wegen ihrer ökologischen und wirtschaftlichen Relevanz werden die für das Cracking-Verfahren benötigten Energiearten und ihre Auswirkungen im folgenden Abschnitt näher erörtert.

3.1.3 Energiequellen für das Ammoniak-Cracking

Wie im vorangegangenen Abschnitt beschrieben, benötigen sowohl die Verdampfung des Ammoniaks als auch die Cracking-Reaktion Energie. Dafür gibt es verschiedene Alternativen mit unterschiedlichen Auswirkungen auf die Effizienz (Wirkungsgrad) des Prozesses sowie auf seine ökologischen Parameter. Die Hauptenergiequellen für das Ammoniak-Cracking sind:

1. Ammoniak als Brennstoff. In diesem Fall liefert die Verbrennung eines Teils des Ammoniaks die für das Vorheizen, die Verdampfung und das Cracking des Ammoniaks benötigte Energie. Da ein Teil des Ammoniaks als Energiequelle verwendet wird, ist die Ausbeute geringer (ein Teil des Ammoniaks wird nicht in Wasserstoff umgewandelt). Der Hauptvorteil dieser Methode ist, dass das Verfahren keine externe Energiequelle benötigt und dass der erzeugte Wasserstoff frei von CO_2 -Emissionen ist, wenn das verwendete Ammoniak aus erneuerbaren Energiequellen stammt.

2. Externer Brennstoff. Für die Wärmezufuhr kann ein bestimmter Brennstoff wie Erdgas verwendet werden. In diesem Fall wird das gesamte Ammoniak in Wasserstoff umgewandelt, was eine höhere Ausbeute bedeutet. Die Verwendung eines fossilen Brennstoffs wie Erdgas bringt jedoch auch Netto-CO₂-Emissionen mit sich, was sich negativ auf die CO₂-Bilanz des erzeugten Wasserstoffs auswirkt. Bei der Verwendung von grünem Methan kann der Prozess als CO₂-neutral angesehen werden.

3. Strom. In diesem Fall wird für den Ammoniak-Cracking-Prozess elektrische Energie verwendet. Dies führt erwartungsgemäß zu einer hohen Ausbeute (das gesamte Ammoniak wird in Wasserstoff umgewandelt). Bei der Verwendung von erneuerbarem Strom ist das erzeugte Ammoniak wie in den vorherigen Fällen frei von CO₂-Emissionen.

Wie später noch erörtert wird, kommen bei kommerziellen Ammoniak-Cracking-Verfahren duale Systeme der Brennstoffversorgung zum Einsatz (Alternativen 1 und 2). Systeme zur elektrischen Energieversorgung befinden sich derzeit noch in der Entwicklung.

3.2 Kommerzielle Cracking-Technologien

Das Cracking von grünem Ammoniak ist in gewisser Hinsicht eine Technologie, die noch entwickelt werden muss. Noch gibt es keinen Markt für grünes Ammoniak, und die Wasserstoffversorgung mittels dieses Verfahrens ist noch nicht kommerzialisiert [11,12]. Dennoch lassen sich bereits zwei Ansätze (Abbildung 3) unterscheiden, welche die Möglichkeiten und Begrenzungen bzw. die Vor- und Nachteile dieser sich noch in der Entwicklung befindlichen Prozesse aufzeigen [13].

Erstens das **zentralisierte Cracking von Ammoniak**. Dabei ist die Annahme, dass Ammoniak in großen Mengen importiert und in Großanlagen in Wasserstoff umgewandelt wird. Anschließend wird er zum Ort seiner Endnutzung transportiert. Eine typische Cracking-Anlage¹ hat eine Kapazität von ca. 2 000 MTPD Ammoniak, die 200 MTPD Wasserstoff entspricht².

Zweitens das **dezentralisierte Cracking**. In diesem Fall wird Ammoniak in großen Mengen importiert oder produziert und dann an den Ort transportiert, wo der Wasserstoff benötigt wird. Hier wird der Cracking-Prozess an den spezifischen Bedarf vor Ort angepasst.³

¹ Bei den bereits in Betrieb befindlichen und den in Kürze in Betrieb gehenden Ammoniak-Cracking-Anlagen ist die Maßeinheit für die Nennkapazität in der Regel »metrische Tonne pro Tag« (MTPD auf Englisch).

² Für die Berechnung des Wasserstoff-Output wurde ein Verhältnis von Ammoniak zu Wasserstoff von 0,1 kg_{H₂}/kg_{NH₃} angenommen (78 % Wasserstoffausbeute). Dies hängt von der Art des Verfahrens und der Energiequelle ab.

³ Die verwendete Einheit bei der Entwicklung von Cracking-Technologien für die dezentralisierte Versorgung ist in der Regel kg/h erzeugter Wasserstoff.

Dezentralisiertes Ammoniak-Cracking

- Ammoniak wird in großen Mengen importiert und dann zu dem Ort transportiert, an dem der Wasserstoff benötigt wird
- Das Ammoniak-Cracking findet am Ort der Endnutzung des Wasserstoffs statt
- Eine »typische« Ammoniak-Cracking-Anlage hat eine Kapazität in der Größenordnung von 5 - 60 kg/h H₂

Zentralisiertes Ammoniak-Cracking

- Ammoniak wird in großen Mengen importiert und dann in Großanlagen in Wasserstoff umgewandelt
- Schließlich wird der Wasserstoff zum Endverbraucher transportiert
- Eine »typische« Ammoniak-Cracking-Anlage hat eine Kapazität in der Größenordnung von 200 - 350 MTPD H₂

Abbildung 3: Zentralisiertes und dezentralisiertes Ammoniak-Cracking.

Das **zentralisierte Ammoniak-Cracking** eignet sich z. B. für große Chemie- oder Industrieanlagen, die Wasserstoff in großen Mengen benötigen (Stahlwerke, Glasindustrie usw.). Zu den Vorteilen dieser Methode gehören die Skaleneffekte und die bereits vorhandenen Erfahrungen auf dem Gebiet der Entwicklung und Nutzung von Erdgas-Reformierungsprozessen. Zu den Nachteilen gehören die fehlende Infrastruktur für den Wasserstofftransport, die also erst aufgebaut werden muss, sowie die erheblichen Anstrengungen, die mit dem Einholen von Genehmigungen verbunden sind.

Die zweite Alternative, das **dezentralisierte Cracking von Ammoniak**, eignet sich besser für kleinere potenzielle Nutzer von grünem Wasserstoff sowie für Standorte, an denen in den kommenden Jahrzehnten keine Infrastruktur zur Versorgung mit Wasserstoff aufgebaut werden kann. Zu den Hauptnachteilen gehören mögliche Widerstände in der Bevölkerung aufgrund der potenziellen Toxizität von Ammoniak sowie die wirtschaftlichen Einschränkungen, die diesen Energieversorgungsprozessen eigen sind, da keine Skaleneffekte genutzt werden können.

Entsprechend den oben beschriebenen methodischen Ansätzen werden in den folgenden Abschnitten die wichtigsten in der Entwicklung befindlichen Technologien für die Wasserstoffversorgung durch zentralisiertes und dezentralisiertes Ammoniak-Cracking beschrieben.

3.3 Zentralisiertes Ammoniak-Cracking

3.3.1 Die Ammoniak-Cracking-Anlage von TOPSOE

TOPSOE entwickelt und betreibt seit Jahrzehnten Ammoniaksynthese- sowie Ammoniak-Cracking-Anlagen zur Wasserstoffversorgung. Die erste Ammoniaksynthese-Anlage wurde 1947 in Betrieb genommen und die erste Ammoniak-Cracking-Anlage 1978. Die zweite Cracking-Anlage von TOPSOE mit einer Nennkapazität von 2 – 400 MTPD Ammoniak wurde 1993 in Betrieb genommen [14].

Die zweite Ammoniak-Cracking-Anlage von TOPSOE, die in Argentinien gebaut wurde, war nicht für die Bereitstellung von Wasserstoff für Energiezwecke konzipiert worden, sondern zur Wasserstoffversorgung von Anlagen zur Aufbereitung von Schwerwasser aus Kernkraftanlagen. Hierfür wurde die Fired Ammonia Cracking-Technologie sowie ein speziell dafür entwickelter Katalysator erprobt. Die Anlage liefert außerdem wertvolle Informationen hinsichtlich der ausgewählten Katalysatoren und Baumaterialien, die den stark ätzenden Eigenschaften des Ammoniaks standhalten und außerdem die Nitrierung vertragen (herkömmlicher Stahl wird dabei schnell zersetzt).

TOPSOE kündigte die Einführung seines H2Retake™-Verfahrens für die zweite Hälfte 2023 oder Anfang 2024 an. Das Kernelement der Technologie ist der Radiant-Wall-Ammoniak-Cracker, der dem System ähnelt, das in Argentinien seit fast drei Jahrzehnten in Betrieb ist. Der Reaktor wurde als Down-Flow-Gasreaktor konzipiert. Der Brenner verbrennt den Brennstoff und liefert auf diese Weise die für die Cracking-Reaktion erforderliche Wärme. Die Abgase werden zur Verdampfung des flüssigen Ammoniaks verwendet, die für das Pre-Cracking notwendig ist.

Die Temperaturen beim H2Retake™-Prozess liegen üblicherweise bei 500 – 800 °C. Der Betriebsdruck hängt von den spezifischen Anforderungen des jeweiligen Projekts ab. In der Regel wird bei der Auslegung und dem Betrieb von Cracking-Anlagen ein Druck von etwa 30 bar bevorzugt. Dadurch erübrigt sich die Installation von Wasserstoffkompressoren bei Projekten, die eine nachgeschaltete Einspeisung von Wasserstoff in Gasverteilungsnetze erfordern.

Durch das H2Retake™-Verfahren kann eine Ausbeute von über 99 % erreicht werden; weniger als 1 % des Ammoniaks wird nicht umgewandelt. Obwohl keine externe Energiequelle verwendet wird, ist das Verfahren bezüglich der Art des Brennstoffs flexibel; mit minimalen Änderungen kann auch Erdgas verwendet werden.

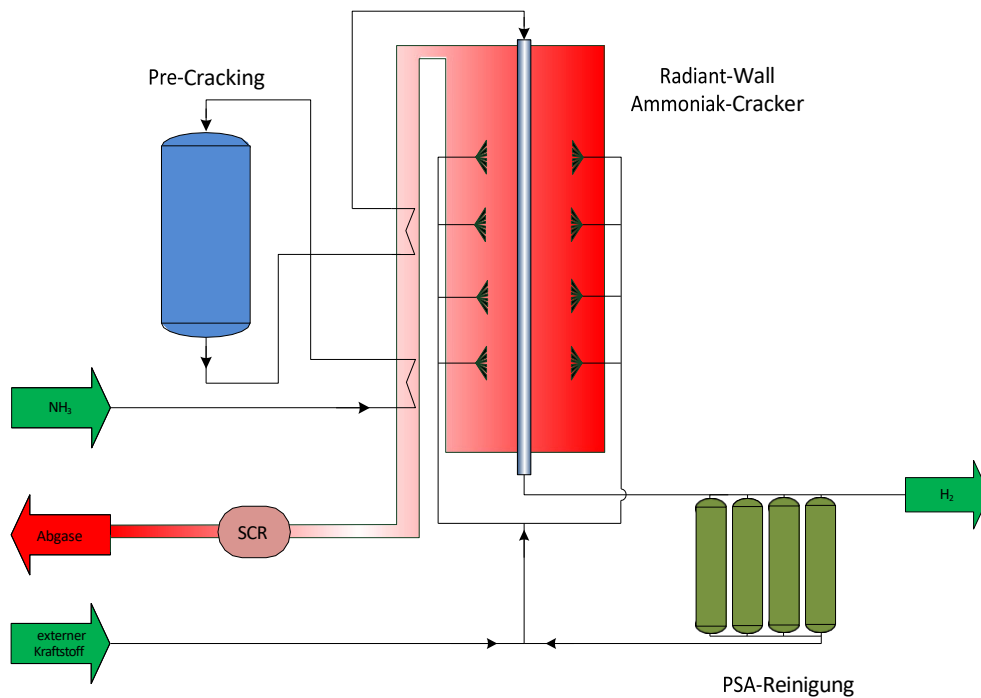


Abbildung 4: Schematische Darstellung des H2Retake™-Verfahrens von TOPSOE

Ein weiterer wichtiger Aspekt des H2Retake™-Verfahrens ist die Pre-Cracking-Stufe. Wie in Abbildung 4 schematisch dargestellt, wird das bereits verdampfte Ammoniak in einem zusätzlichen Reaktor unter Verwendung der Abgase aus dem Cracker-Reaktor vorgespaltet. Dieser Vorgang kann mehrere Male wiederholt werden, bis die gesamte in den Abgasen enthaltene Energie verbraucht ist. Durch die Pre-Cracking-Stufe ist die Energieeffizienz bei diesem Verfahren hoch.

Die letzte Stufe des Cracking-Prozesses ist die Reinigung des Wasserstoffs mittels Druckwechsel-Adsorptionsanlage (im Engl. Pressure Swing Adsorption, PSA). Der Stickstoff und das nicht umgewandelte Ammoniak im Cracker-Reaktor werden entfernt. Dank dieser letzten Stufe kann der Wasserstoff für bestimmte Projekte mit entsprechenden Spezifikationen geliefert werden. Die Abgase der Reinigung können während des Crackings als Brennstoff verwendet werden. Darüber hinaus können die Spaltgase gleichzeitig als zusätzliche Energiequelle für das Cracking verwendet werden. Durch den in den Abgasen enthaltenen Stickstoff (der beim Ammoniak-Cracking entsteht) ist es möglich, die Flammentemperatur relativ niedrig zu halten.

Unter diesen Bedingungen kommt es zu keiner nennenswerten Bildung von N_2O . Bei der Verbrennung von Ammoniak entstehen jedoch NO_x -Gase. Um die Umweltvorschriften zu erfüllen, wird zur Entfernung dieser Gase eine SCR-Einheit (im Engl. Selective Catalytic Reduction) installiert.

Wie in Tabelle 1 aufgeführt, setzt die Verwendung von Erdgas Emissionen in Höhe von 1,2 kg_{CO2}/kg_{H2} frei. Kommerzielle Anlagen können mit einem Emissionsbereich von 0,2 bis 1,2 kg_{CO2}/kg_{H2} ausgelegt werden, sodass eine hohe Ausbeute von nahezu 96 % möglich ist. Die Höhe der akzeptablen Emissionen und die Effizienz des Prozesses können an die spezifischen Anforderungen eines bestimmten Projekts angepasst werden.

Tabelle 1: Hauptmerkmale des H2RetakeTM-Verfahrens von TOPSOE

Brennstoff	Ammoniak/Spaltgas	Erdgas
Ammoniak-Kapazität in MTPD	2 400 – 3 400	2 400 – 3 400
Wasserstoff-Kapazität in MTPD (max.)	470	575
Wirkungsgrad in %	96	96
Ausbeute in %	78	96
Erdgasverbrauch in Nm ³ /kg _{H2}	0	0,63
Erdgasverbrauch in Nm ³ /kg _{H2}	2 400 – 3 400	2 400 – 3 400

Nach Angaben von TOPSOE hat der Katalysator im H2RetakeTM-Verfahren eine Lebensdauer von über 100 000 Betriebsstunden [14]. Der Austausch der Katalysatoren der in Betrieb befindlichen Cracking-Anlagen (Tabelle 2) ist auf den Austausch der Rohre mit den Pellet-Katalysatoren zurückzuführen; dieser war nötig, da diese eine kürzere Lebensdauer haben als der Katalysator. Typischerweise befindet sich dieser in Rohren in einer Brennkammer, in der die für die Cracking-Reaktion benötigte Wärmeenergie erzeugt wird.

Tabelle 2: Verfügbare Informationen über TOPSOE-Ammoniak-Crackanlagen

Inbetriebnahme	Standort	Kapazität in MTPD NH ₃	Letzte Betriebstätigkeit
1993	Argentinien, Arroyito	2 400	2016
1994	Argentinien, Arroyito	2 400	2016
n. a.	n. a.	2 × 300	Noch in Betrieb
n. a.	n. a.	2 × 300	Noch in Betrieb
n. a.	n. a.	2 × 300	Stillgesetzt

Die Technologie von TOPSOE weist typischerweise Kapazitäten zwischen 300 und 3 400 MTPD Ammoniak mit einer Ausbeute von 78 bis 96 % auf. Die Anlage in Argentinien wurde 2016 still- gelegt; derzeit ist nur noch eine Anlage mit einer Kapazität von etwa 600 MTPD in Betrieb. Informationen über den Standort der Anlage oder weitere Auslegungs- oder Betriebsmerkmale liegen nicht öffentlich zugänglich vor.

Durch die Installation mehrerer Produktionsschienen können beim Ammoniak-Cracking-Verfahren höhere Kapazitäten (über 3 000 MTPD) erreicht werden.

Die Ammoniak-Cracking-Anlage in Argentinien besteht beispielsweise aus zwei Produktionsschienen. Der Bau von Anlagen mit einer Kapazität von weniger als 100 MTPD Ammoniak ist zwar möglich, jedoch ist zu erwarten, dass die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens dadurch beeinträchtigt ist, da die TOPSOE-Technologie für die Massenproduktion ausgelegt ist.

Es wird erwartet, dass zukünftige Cracking-Anlagen Kapazitäten zwischen 100 und 3 400 MTPD aufweisen und die Ausbeute 78 bis 96 % beträgt. Aufgrund der verschiedenen Möglichkeiten der Wasserstoffversorgung wird der Betrieb dieser Anlagen voraussichtlich auch flexibler sein als der Betrieb herkömmlicher Anlagen. Für Anlagen, die auf der H₂Retake™-Technologie basieren, wird ein Turn-Down-Verhältnis von ca. 40 % erwartet.

3.3.2 Die Ammoniak-Cracking-Technologie von thyssenkrupp Uhde

Neben der Ankündigung des Baus der weltweit größten Anlage für blauen Ammoniak mit einer Nennkapazität von 3 500 MTPD Ammoniak auf einer einzigen Produktionsschiene, die 2026 in Betrieb gehen soll, hat thyssenkrupp Uhde in einer Pressemitteilung außerdem die Entwicklung einer Ammoniak-Cracking-Technologie angekündigt, die in die Versorgungskette für grünen Wasserstoff integriert werden soll [15].

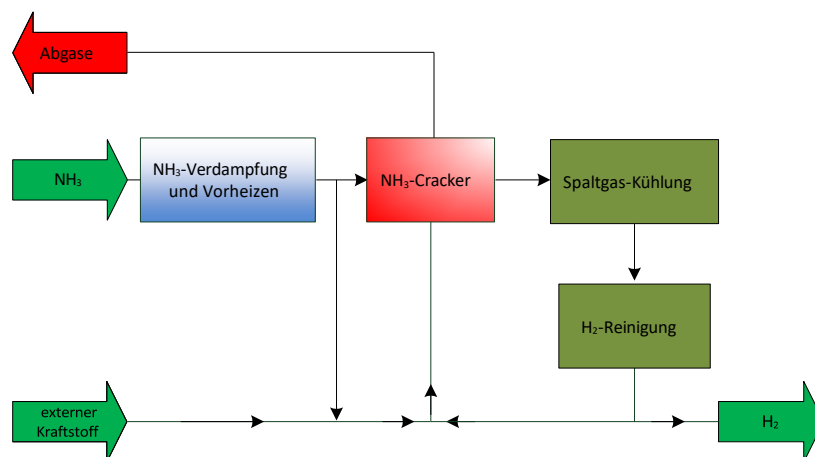


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Ammoniak-Cracking-Technologie von thyssenkrupp Uhde.

Zum Verfahren von thyssenkrupp Uhde liegen nur begrenzt Informationen vor. Als eines der wichtigsten Merkmale wird jedoch hervorgehoben, dass das Verfahren im Wesentlichen auf seiner SMR-Technologie (im Engl. Steam Methane Reforming) basiert, die bereits in großem Umfang für die Wasserstoffherzeugung in konventionellen Ammoniak- oder Urea-Anlagen sowie in petrochemischen Anlagen eingesetzt wird [16]. thyssenkrupp Uhde weist außerdem darauf hin, dass sich seine Cracking-Technologie bereits in den 1970er Jahren in Anlagen mit geringer

Kapazität bewährt hat. Für die Zukunft plant das Unternehmen Anlagen mit Kapazitäten in der Größenordnung von 3 000 MTPD Ammoniak [17].

Die thyssenkrupp Uhde-Cracking-Technologie zum Methane Reforming (Abbildung 5) beruht auf zwei Reformern. Der Hauptreformer besteht aus einem Ofen, in dem mit Katalysatoren gefüllte Rohrbündel (typischerweise 0,10 m Durchmesser und 10 m Länge) durch Flammenkontakt mittels Brennstoffverbrennung erhitzt werden. Die Wärmeübertragung ist ein kritischer Faktor während der ersten Stufe des Prozesses; sie wird von der Anordnung der Rohre, dem Gasstrom, der Strahlungstemperatur der Flamme, der Dicke der Rohre sowie den feuerfesten Werkstoffen im Reaktor und den für die Reaktorkonstruktion verwendeten Materialien beeinflusst. Das Gas aus dem Hauptreformer wird dem Sekundärreformer von unten zugeführt. Das teilweise oxidierte Gas durchströmt ein Katalysatorbett, das durch Brenner erhitzt wird, die in der Brennkammer kreisförmig und in gleichmäßigen Abständen angebracht sind [16].

Das Cracking-Verfahren von thyssenkrupp Uhde ähnelt in seiner allgemeinen Beschreibung dem von TOPSOE entwickelten Verfahren (Tabelle 3). Das Ammoniak kommt in flüssigem Zustand an, wird verdampft und dann überhitzt. Die Cracking-Reaktion findet in einem Firecracker statt. Als Brennstoff können entweder Abgase (Mischung aus N_2 und H_2), ein externer Brennstoff wie Erdgas oder eine Ammoniak-Erdgas-Mischung verwendet werden [18]. Bezüglich der Katalysatoren, die für das Ammoniak-Cracking verwendet werden, wird nur angegeben, dass handelsübliche Katalysatoren zum Einsatz kommen. Es handelt sich daher vermutlich um Katalysatoren auf Nickelbasis.

Tabelle 3: Hauptmerkmale des Verfahrens von thyssenkrupp Uhde

Kapazität in MTPD Ammoniak	3 000
Ausbeute in %	90

3.4 Dezentralisiertes Ammoniak-Cracking

3.4.1 WS Reformer GmbH: FLOX® A-Cracker

Die WS Reformer GmbH bietet eine Ammoniak-Cracking-Technologie zur dezentralisierten Wasserstoffversorgung an. Das Verfahren der WS Reformer GmbH fußt auf deren Erfahrung bei der Entwicklung von Reformern. Im Wesentlichen beruht ihre Technologie (Abbildung 6) auf Rohrreaktoren, in denen sowohl die Verdampfung als auch das Cracking des Ammoniaks stattfinden. Die Wärme für die endotherme Cracking-Reaktion wird durch die Verbrennung von Gasen in FLOX-Brennern bereitgestellt. Bei den Brenngasen kann es sich um eine Mischung aus Ammoniak und Wasserstoff (Spaltgas) oder um einen Teil der Abgase aus einem eventuell nachgeschalteten Wasserstoffreinigungsprozess handeln. Es sei darauf hingewiesen, dass die WS Reformer GmbH in dem oben beschriebenen Ammoniak-Cracking-System ihre selbst entwickelte Verbrennungstechnologie (FLOX Burners) einsetzt [19].

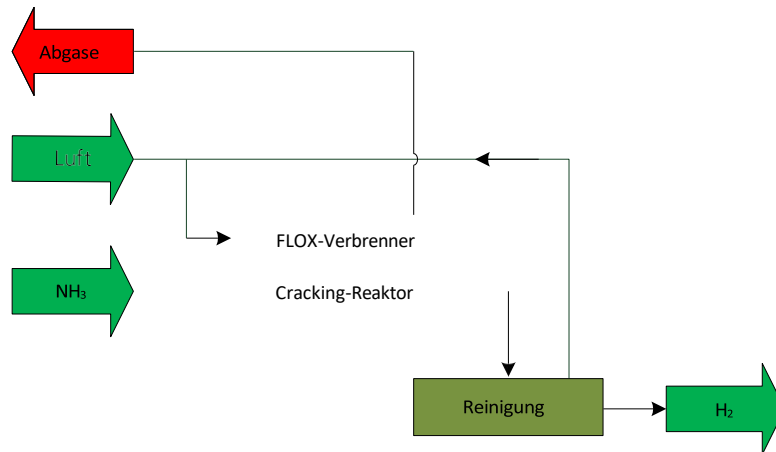


Abbildung 6: Schematische Darstellung des FLOX®-A-Cracker-Verfahrens

Die WS Reformer GmbH hat bisher Demonstrationsanlagen mit Nennkapazitäten von 15 kg/h Ammoniak gebaut, die Spaltgas mit einer Zusammensetzung von etwa 75 % H₂, 25 % N₂ und 200 ppm NH₃ liefern (Tabelle 4). Der Wirkungsgrad der Anlage erreicht 70 %. Das Unternehmen bietet außerdem ein System mit einer Nennkapazität von 125 kg/h Ammoniak und einem Wirkungsgrad von 72 % an sowie ein skalierbares System mit einer Nennkapazität von 60 kg/h und einem Wirkungsgrad von 75 %. Letzteres wurde in einer Studie zur Reihen- und Parallelschaltung eingesetzt, womit eine Nennkapazität von 1 000 kg/h Ammoniak erreicht wurde. Die wichtigste Schlussfolgerung ist, dass die Technologie für Anwendungen mit höherem Wasserstoffbedarf skalierbar ist. Aus den verfügbaren Informationen geht jedoch nicht hervor, ob es bereits eine Demonstrationsanlage dieser Kapazität mit einer Wasserstoff-Reinigungsanlage gibt, die Abgase als Energiequelle nutzt.

Tabelle 4: Wichtigste Parameter des Cracking-Verfahrens der WS Reformer GmbH

Brennstoff	Spaltgas, vermischt mit Ammoniak
Betriebsdruck in bar	16
Wirkungsgrad in %	71 – 70
Kapazität der Demonstrationsanlage in kg/h Ammoniak	12 – 15 (24 – 30 m ³ /h _{H2})
Standardausrüstung für kommerzielle Anwendungen	120 kg NH ₃ (20 kg/h _{H2})
Skalierbare Ammoniak-Cracking-Anlage in kg/h Ammoniak	20 – 60

In ihrer ursprünglichen Konzeption sollte die Cracking-Anlage mit einer Kapazität von 125 kg/h Ammoniak eine Tankstelle mit Wasserstoff für 15 – 20 Busse (350 kg/d Wasserstoff) versorgen.

3.4.2 H2SITE Multicracker

H2SITE leitete ein Konsortium, in dem ein Ammoniak-Cracking-Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff für den Verkehrssektor getestet wurde. Die wichtigsten Entwickler der Technologie waren Tecnalia, ein Forschungszentrum im Baskenland, und die TU/e Eindhoven University of Technology aus den Niederlanden [20].

Das Kernelement des H2SITE-Cracking-Verfahrens ist ein Membranreaktor. Bei diesem Reaktortyp findet die Reaktion in einem katalytischen Medium statt. Die Produktgase (Stickstoff und Wasserstoff) treffen auf Membranen, durch welche der Wasserstoff aufgrund seines unterschiedlichen Diffusionsvermögens zum Stickstoff diffundiert. Zur Verbesserung der Wasserstoff-Rückgewinnung verfügt das System über einen Rezirkulationskreislauf, durch den Wasserstoff in Brennstoffzellen-Qualität mit einer Rückgewinnungseffizienz von 97,5 % erzeugt werden kann. Der erzeugte Stickstoff, der eine Konzentration von 93 % erreicht, wird gespeichert und anschließend für den Betrieb des Cracking-Systems verwendet [20].

Die Betriebstemperatur des Reaktors liegt bei etwa 300 – 400 °C und damit deutlich unter der Betriebstemperatur konventioneller Reaktoren, die bei 700 – 800 °C liegt. Die für die Cracking-Reaktion benötigte Energie wird durch thermische Beheizung bereitgestellt, mit einem thermischen Energieverbrauch von 7 – 9 kWh/kg_{H₂} und einem Stromverbrauch von 0,19 kWh/kg_{H₂} für die Wasserstoffzufuhr bei 1 bar (Tabelle 5). Die thermische Energiequelle für das Demonstrationsprojekt ist nicht angegeben. Da das Projekt in einem Industriegebiet angesiedelt ist, wird es vermutlich von einer dritten Partei beliefert.

Tabelle 5: Wichtigste Parameter des Cracking-Verfahrens von H2SITE

Brennstoff	Externe Energiequelle
Betriebsdruck in bar	1
Wirkungsgrad (geschätzt) in %	71 – 77
Ausbeute (geschätzt) in %	
Kapazität der Demonstrations- anlage in kg/h Ammoniak	4
Standardausrüstung für kommer- zielle Anwendungen	8

Ein wichtiger Aspekt ist das System zu Speicherung und Management des Ammoniaks. Das Ammoniak wird in ISO-Tanks gelagert und anschließend in einem an die Cracking-Anlage angeschlossenen System verdampft. Diese Stufe kann den Prozess zusätzlich erschweren und erfordert unter Umständen die Installation eines Wärmemanagementsystems für die thermische Vorkonditionierung des Ammoniaks.

3.5 IMM Cracking Technology

Das Fraunhofer IMM hat eine skalierbare Ammoniak-Spaltanlage mit mikrostrukturierten Reaktoren und eigenen Katalysatoren für die Ammoniak-Zersetzung und Ammoniak- bzw. Wasserstoff-Verbrennung entwickelt, die auf einem wärmeintegrierten Reaktorkonzept basiert, welches zuvor für die Wasserdampfpreformierung von Methan und anderen Kohlenwasserstoffen erfolgreich eingesetzt wurde. Die Inbetriebnahme einer Demonstrationsanlage in dieser Technologie mit einer Produktionshöhe von 75 kgH₂/d unter Einsatz einer Druckwechseladsorptionsanlage zur Erzeugung von hochreinem Wasserstoff im Rahmen des von der Europäischen Union aus dem europäischen Fond für regionale Entwicklung (EFRE) und dem Land Rheinland-Pfalz geförderten Projekt AMMONPAKTOR war für Anfang 2024 geplant.

Durch die Integration der endothermen Ammoniak-Zersetzung und der exothermen katalytischen Ammoniak- und Wasserstoffverbrennung in einem Plattenwärmeübertrager-Reaktor sowie der thermischen Nutzung energiehaltiger Stoffströme lassen sich mit dem neuen Anlagenkonzept hohe energetische Wirkungsgrade von > 85 % bezogen auf den Heizwert von Ammoniak und Wasserstoff erzielen. Die Abbildung 7 stellt die Verschaltung der Einzelkomponenten zur Gesamtanlage schematisch dar.

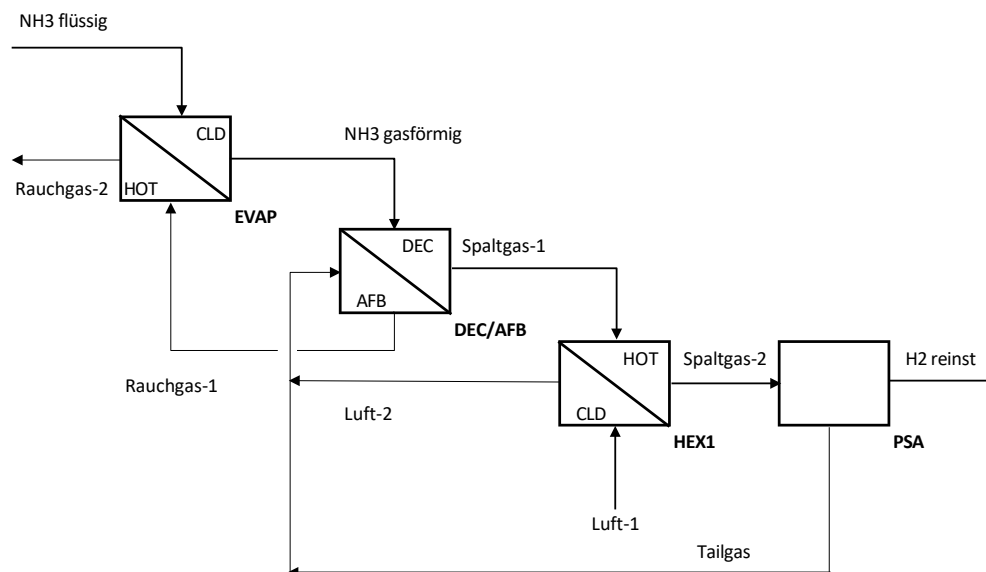


Abbildung 7: Anlagenkonzept der skalierbaren Ammoniak-Spaltanlage, entwickelt vom Fraunhofer IMM

Es wurden drei verschiedene Szenarien eines möglichen Anlagenbetriebs näher betrachtet und simulativ untersucht:

- Produktion von brennstoffzellentauglichem Wasserstoff der Reinheit 3.7 (H_2 -Gehalt $\geq 99,97$ Mol-%) gemäß DIN EN 17124:2022-12
- Produktion von hochreinem Wasserstoff der Reinheit 5.8 (H_2 -Gehalt $\geq 99,9998$ Mol-%)
- Koproduktion von hochreinem Wasserstoff der Reinheit 5.8 und Stickstoff der Reinheit 4.0 (N_2 -Gehalt $\geq 99,99$ Mol-%)

Die Wasserstoff-Produktion im betrachteten Szenario beträgt 4 000 kg/d. Aus fertigungstechnischer und ökonomischer Sicht wird es jedoch vorteilhaft sein, die gesamte tägliche Produktionshöhe auf mehrere Anlagenstränge aufzuteilen, die parallel betrieben werden können. Aktuell wird daher im Rahmen dieser Machbarkeitsstudie eine Anordnung von 16 Anlagen untersucht, die jeweils 250 kgH₂/d bzw. 10,42 kgH₂/h erzeugen können und bei denen vier Druckwechsel-Adsorptionsanlagen integriert sind.

3.6 Schlussfolgerungen

Die wichtigsten Schlussfolgerungen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Zu den aktuellen Herausforderungen der Ammoniak-Cracking-Technologie gehören die Entwicklung effizienter Verfahren (Betrieb unter geringen Betriebskosten), die Entwicklung hochaktiver, kostengünstiger und umweltfreundlicher Katalysatoren und schließlich die Verringerung des finanziellen Risikos von Projekten. Der Mangel an erfolgreichen Demonstrationsprojekten erschwert die Finanzierung von Großprojekten.
- Da es sich beim Ammoniak-Cracking um eine endotherme Reaktion handelt, ist für den Betrieb des Prozesses eine externe Energiequelle erforderlich. Darüber hinaus wird Energie für die Verdampfung und das Vorheizen des Ammoniaks vor der eigentlichen Cracking-Reaktion benötigt. Diese Energie kann durch die Verbrennung von Erdgas, die Verbrennung eines Teils des Ammoniaks, durch Strom oder durch die Verbrennung brennstoffhaltiger Abgasströme gewonnen werden. Jede dieser Alternativen hat Vor- und Nachteile und wirkt sich auf die Energie-Effizienz des Prozesses, die Wasserstoffausbeute und den CO₂-Fußabdruck des erzeugten Wasserstoffs aus. Solange die zu verwendende Energiequelle erneuerbar ist, ist der durch Cracking erzeugte Wasserstoff CO₂-emissionsfrei.
- Im Hinblick auf kommerzielle Ammoniakprozesse können zwei grundlegende methodische Ansätze unterschieden werden: dezentralisiertes Ammoniak-Cracking und zentralisiertes Ammoniak-Cracking. Im ersten Fall wird Ammoniak in großen Mengen importiert und dann zu dem Ort transportiert, an dem der Wasserstoff benötigt wird. Das Ammoniak-Cracking findet am Ort der Endnutzung des Wasserstoffs statt. Eine typische Anlage zum dezentralisierten Ammoniak-Cracking hat eine Kapazität von 50 – 600 kg/h Ammoniak (Äquivalent zu 5 – 60 kg/h Wasserstoff)⁴.

Im zweiten Fall wird ebenfalls Ammoniak in großen Mengen importiert, aber dann in Großanlagen in Wasserstoff umgewandelt. Schließlich wird der Wasserstoff zum Endverbraucher transportiert. Eine typische Anlage zum zentralisierten Ammoniak-Cracking hat eine Kapazität im Bereich von 2 000 – 3 500 MTPD Ammoniak⁴ (Äquivalent zu 200 – 350 MTPD Wasserstoff).

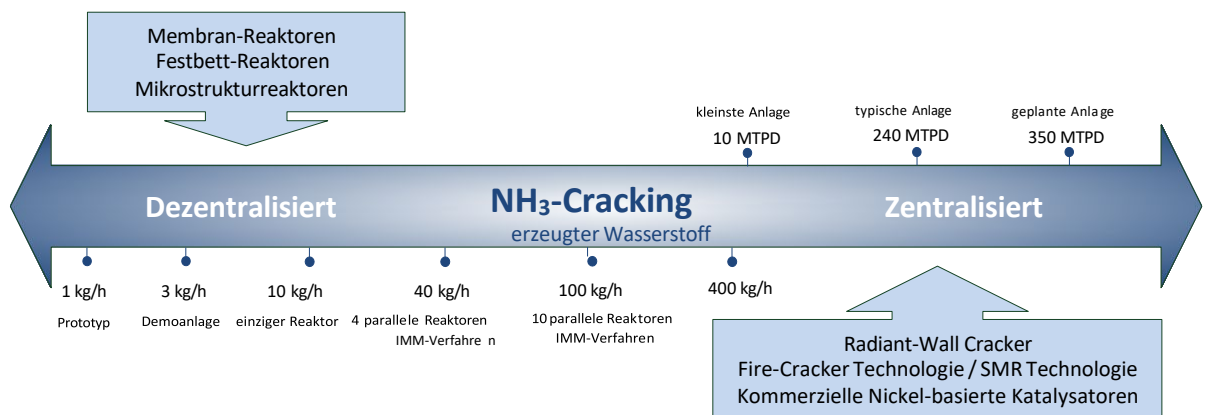


Abbildung 8: Kapazitäten und Reaktortechnologie für die dezentralisierte und zentralisierte Ammoniakversorgung durch Ammoniak-Cracking

TOPSOE hat bereits vor Jahrzehnten eine Technologie für zentralisiertes Ammoniak-Cracking entwickelt. Das Verfahren basiert auf der »Fired Ammonia Cracking Process« und dem Einsatz von Eisenkatalysatoren. Diese Technologie hat sich in kommerziellen Anlagen mit einer Anlagenkapazität von 2 400 MTPD Ammoniak (Äquivalent zu 240 MTPD Wasserstoff) bewährt. TOPSOE kündigte für Ende 2023 oder Anfang 2024 die Einführung des H2RetakeTM-Verfahrens an, welches hinsichtlich des Brennstoffeinsatzes (d. h. Abgase, Ammoniak, Erdgas) flexibel ist, Kapazitäten zwischen 100 und 3 400 MTPD Ammoniak (Äquivalent zu 10 – 340 MTPD Wasserstoff) und eine Energieeffizienz von 96 % aufweist. In ähnlicher Weise hat thyssenkrupp Uhde den Bau einer Ammoniak Cracking-Anlage für 2026 angekündigt. Das Verfahren würde eine Kapazität von rund 3 000 MTPD Ammoniak (Äquivalente zu 300 MTPD Wasserstoff) aufweisen. Weitere Informationen über die Merkmale der Technologie liegen nicht vor. Vermutlich wird sie auf der Steam Methane Reforming Technology (SMR) basieren, die zuvor von Uhde entwickelt und vermarktet wurde.

⁴ Für die Berechnung des Wasserstoff-Output wurde ein Verhältnis von Ammoniak zu Wasserstoff von 0,1 kg_{H₂}/kg_{NH₃} angenommen (78 % Wasserstoffausbeute). Dies hängt von der Art des Verfahrens und der Energiequelle ab.

- Verfahren zum dezentralisierten Ammoniak-Cracking befinden sich in der Entwicklungsphase. Zu den eingesetzten Reaktortechnologien gehören Membranreaktoren, Festbettreaktoren und Mikrostrukturreaktoren. Bei den Einzelreaktorverfahren liegen die Nennkapazitäten zwischen 5 und 100 kg/h Ammoniak (0,5 – 10 kg/h Wasserstoff). Unter den ermittelten semi-kommerziellen Verfahren (TRL5) weist das Ammoniak-Cracking-Verfahren von IMM die höchste Energieeffizienz auf (88 % gegenüber 70 % von WS FLOX oder 77 % von H2Site).
- Die IMM-Technologie basiert auf dem Einsatz von Mikrostrukturreaktoren und hochaktiven Ni-haltigen Katalysatoren. Die Kapazität einer einzelnen Reaktoranlage mit IMM- Technologie kann bis zu 80 kg/h Ammoniak erreichen (entsprechend einer Produktion von 10 kg/h Wasserstoff) und ist durch den Parallel-Betrieb von Anlagen bis zu etwa 1 270 kg/h Ammoniak (entsprechend einer Produktion von 167 kg/h Wasserstoff) skalierbar. Die Integration des Cracking-Verfahrens mit einem geeigneten PSA- Wasserstoffreinigungssystem ermöglicht sowohl die Versorgung von Wasserstoff nach den Standards von ISO 14687:2019-11 mit einer Reinheit von $\geq 99,97$ Mol-% als auch die Produktion von hochreinem Wasserstoff in der Reinheitsklasse 5.8. Durch den Einsatz einer weiteren Druckwechseladsorptionsanlage kann auch der im Spaltgas enthaltene Stickstoff mit hoher Reinheit zurückgewonnen und abgesetzt werden.

4 AP3 Transport und Logistik von Ammoniak (UMSICHT)

4.1 Einleitung

Die weltweite **Ammoniakproduktion** lag im Jahr 2019 bei 180 Mt (Mt: Megatonnen) [21] und 2020 bei 185 Mt [22]. Die EU importierte 2019 ca. 5,7 Mt und exportierte rd. 1,7 Mt Ammoniak [21].

Der weltweite Markt für **grünen Ammoniak** wurde im Jahr 2021 auf 36 Millionen US-\$ geschätzt und soll bis 2030 voraussichtlich rund 5 480 Millionen US-\$ überschreiten und im Prognosezeitraum 2022 bis 2030 mit einer durchschnittlichen jährlichen Wachstumsrate von 74,78 % wachsen. [23]

Ammoniak wird auf **der Straße, per Bahn, Schiff und Pipeline** transportiert [24]. Nur etwa 20,6 Mt des weltweit produzierten Ammoniaks wurden 2019 überhaupt international zwischen verschiedenen Ländern gehandelt [21]. Die größten Ammoniak-Exportländer waren 2019 Russland mit 5,2 Mt, Trinidad und Tobago mit 3,7 Mt, Indonesien mit 1,8 Mt und Saudi-Arabien mit 1,5 Mt [21]. Im Jahr 2022 gab es weltweit etwa 270 und in der EU etwa 30 Ammoniak-Terminals [25]. Für den internationalen Handel von Ammoniak ist der Schiffsverkehr essenziell. Ammoniak wird in mittlerem bis großem Maßstab mit LPG-Tankschiffen (im Engl. Liquefied Petrol Gas, teilweise auch Liquified Petrol Gas) transportiert. Es sind etwa 170 Schiffe in Betrieb, die Ammoniak transportieren können, von denen 40 ausschließlich Ammoniak befördern [21,26].

4.1.1 Anwendung von Ammoniak

Für den größten Teil der späteren Verwendung ist die Ammoniakproduktion nur der erste Schritt in der Stickstoffdüngemittelproduktion (Abbildung 9). Der größte Teil des Ammoniaks wird mit anderen Einsatzstoffen kombiniert, um in nachfolgenden Verarbeitungsschritten andere stickstoffbasierte Düngemittel und Industrieprodukte herzustellen [27]. Harnstoff ist das wichtigste dieser Produkte. Auf die Produktion von Harnstoff entfallen etwa 55 % des Ammoniakbedarfs, der wiederum direkt als Düngemittel (ca. 75 %) sowie zur Herstellung von Harnstoff-Ammoniumnitrat (5 %) verwendet wird; der Rest wird für eine Reihe industrieller Anwendungen eingesetzt. Hierzu zählen die Herstellung von Chemikalien, Kunststoffen und Textilien (Acrylnitril, Melamin), die Bergbauindustrie (Ammoniumnitrat-Sprengstoffe, Aufhellungsverfahren für Metalle), Pharmazeutika, Kühlmittel, Abfallbehandlung und Luftreinhaltung, z. B. die Reduzierung von Stickoxiden. Eine andere wichtige Verwendung von Ammoniak ist die Herstellung von Salpetersäure und Ammoniumnitrat. Etwa 80 % der Salpetersäure wird zur Herstellung von Ammoniumnitrat verwendet, von dem zwei Drittel als Düngemittel eingesetzt werden, u. a. durch Weiterverarbeitung zu Monoammonium- und Diammoniumphosphat, Ammoniumsulfat, Kalziumammoniumnitrat und, in Verbindung mit Harnstoff, zur Herstellung von Harnstoff-Ammoniumnitrat.

Wenn man alle diese Verwendungszwecke von Ammoniak bis zu ihren Endverwendungszwecken zurückverfolgt, zeigt sich, dass knapp 70 % des Ammoniaks für Stickstoffdünger verwendet werden, während der Rest für industrielle Anwendungen eingesetzt wird. [28,29]

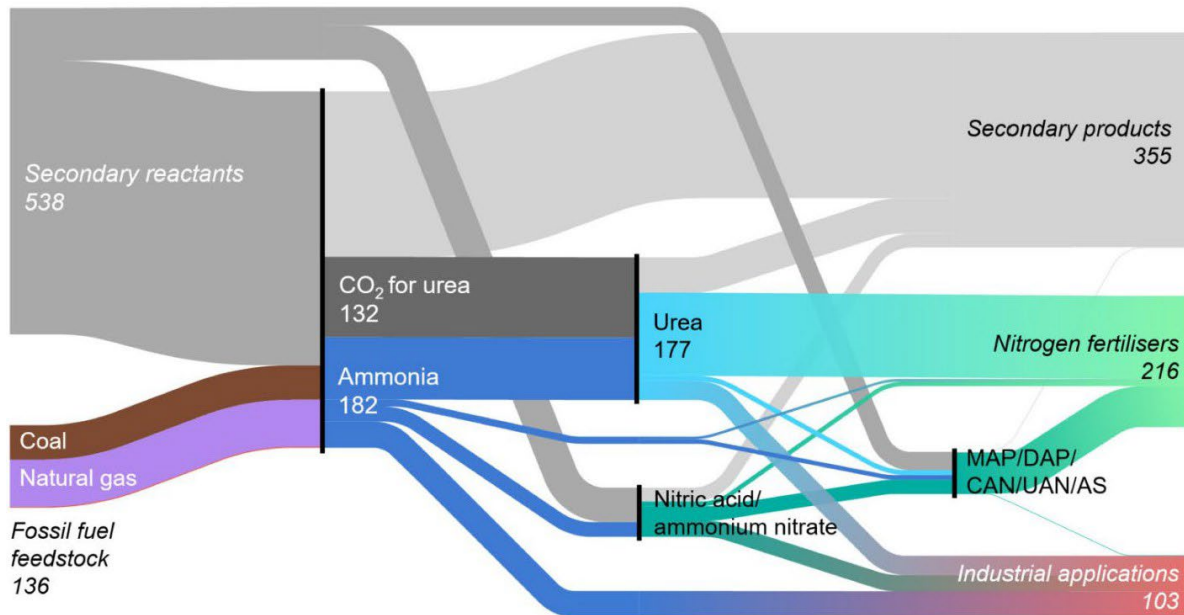


Abbildung 9: Massenströme in der Ammoniak-Lieferkette von fossilen Brennstoffen zu Stickstoffdüngemitteln und Industrieprodukten; verändert nach [28]

Anmerkungen:

Die Dicke der Linien im Sankey-Diagramm ist proportional zur Größe der Massenströme. Alle numerischen Werte sind in Millionen Tonnen pro Produktionsjahr unter Verwendung der Produktionsdaten für 2019 angegeben. Es werden nur die als Ausgangsmaterial verbrauchten Mengen an fossilen Brennstoffen dargestellt; das Diagramm enthält keine Angaben zum Energieeinsatz im Prozess. [MAP = Monoammoniumphosphat; DAP = Diammoniumphosphat; CAN = Calciumammoniumnitrat; UAN = Harnstoffammoniumnitrat; AS = Ammoniumsulfat.]

4.1.2 Transport von Ammoniak

Für die Nutzung von Ammoniak als Wasserstoff- und Energieträger ist eine geeignete Infrastruktur aufzubauen. Dies betrifft nicht nur die **technologische Ausgestaltung**, sondern auch den **Rechtsrahmen/die Regulatorik**. Die »reine Chemikalie« Ammoniak wird schon seit vielen Jahrzehnten global als Frachtgut per Schiff transportiert. Hierfür gibt es international das Fachwissen der Reedereien und Klassifizierungsgesellschaften sowie die Regelwerke für die sichere Beförderung gefährlicher Chemikalien (i. S. v. »Gefahrgut«) und für den Bau und die Ausrüstung von Schiffen, die Flüssiggase als Massengut befördern.

Für **Ammoniak-Kälteanlagen** sind in den Technischen Regeln für Anlagensicherheit (TRAS-110 [30]) sicherheitstechnische Regeln und Erkenntnisse enthalten, die dem Stand der Sicherheitstechnik im Sinne des § 2 Nummer 10 der Störfall-Verordnung (12. BImSchV [31]) entsprechen. Die Ammoniak-Kälteanlagen umfassen eine Kombination von Anlagenteilen in einem **geschlossenen Ammoniakkreislauf**.

Der Einsatz von Ammoniak als **Kraftstoff** ist bisher nur in geringem Umfang für die Schifffahrt (See- und Binnenschiff) und für den Straßenverkehr reguliert und wird hier nicht näher beleuchtet. Landesrechtliche Regelungen je nach Bundesland für die Logistik und den Transport von Ammoniak können relevant werden und sind im Einzelfall zu prüfen. In der Studie wird ein typisches Ammoniak-Terminal in einem Hafen mit Hinterland-Anbindung und den zugehörigen Anlagen (Lageranlagen, Pumpen, Verdampfer, Rohrleitungen etc.) und Prozessen (Umschlag und Handhabung etc.) angenommen [32]. Die Genehmigung und der Betrieb von Lageranlagen sind an zahlreiche Voraussetzungen und Pflichten aus unterschiedlichen Rechtsgebieten (u. a. Immissionsschutzrecht, Arbeitsschutzrecht, Wasserrecht und Baurecht) gebunden.

Der **Import von Wasserstoff** und insbesondere Derivaten ist nach [33] zumindest bis 2030 größtenteils schiffsbasiert geplant, kurzfristig etwa der **Transport von Ammoniak**.

Nach [34] wird der Begriff »**Bunkern**« wie in der Klassifikationsterminologie, d. h. für die Verladung von Treibstoff (»Fuel«) an Bord eines Schiffes verwendet. Dahingegen bezeichnet der Begriff »**Laden**« gemäß Klassifikationsterminologie das Laden von Ladung (»Cargo«) auf ein Schiff (z. B. Flüssiggas/LPG und Ammoniak). Die Vorgänge »Bunkern« und »Laden« sind zwar generell vergleichbar, weisen aber Unterschiede hinsichtlich der gehandhabten Mengen, Tanktypen und -größen sowie der Häufigkeit des Umschlags auf.

4.1.3 Definitionen

Bei flüssigem Ammoniak wird nach den folgenden **Druck- und Temperaturbedingungen** (Abbildung 10) unterschieden:

- in »tiefkalt verflüssigter« Form (-33 °C, Umgebungsdruck)
[im Engl. fully refrigerated]
- in »gekühlter und unter Druck gesetzter flüssiger« Form (-10 bis 4 °C bei 3 bis 5 bar) [im Engl. semi refrigerated]
- in »unter Druck verflüssigter« Form (Umgebungstemperatur bei 8 bis 12 bar) [im Engl. non refrigerated]

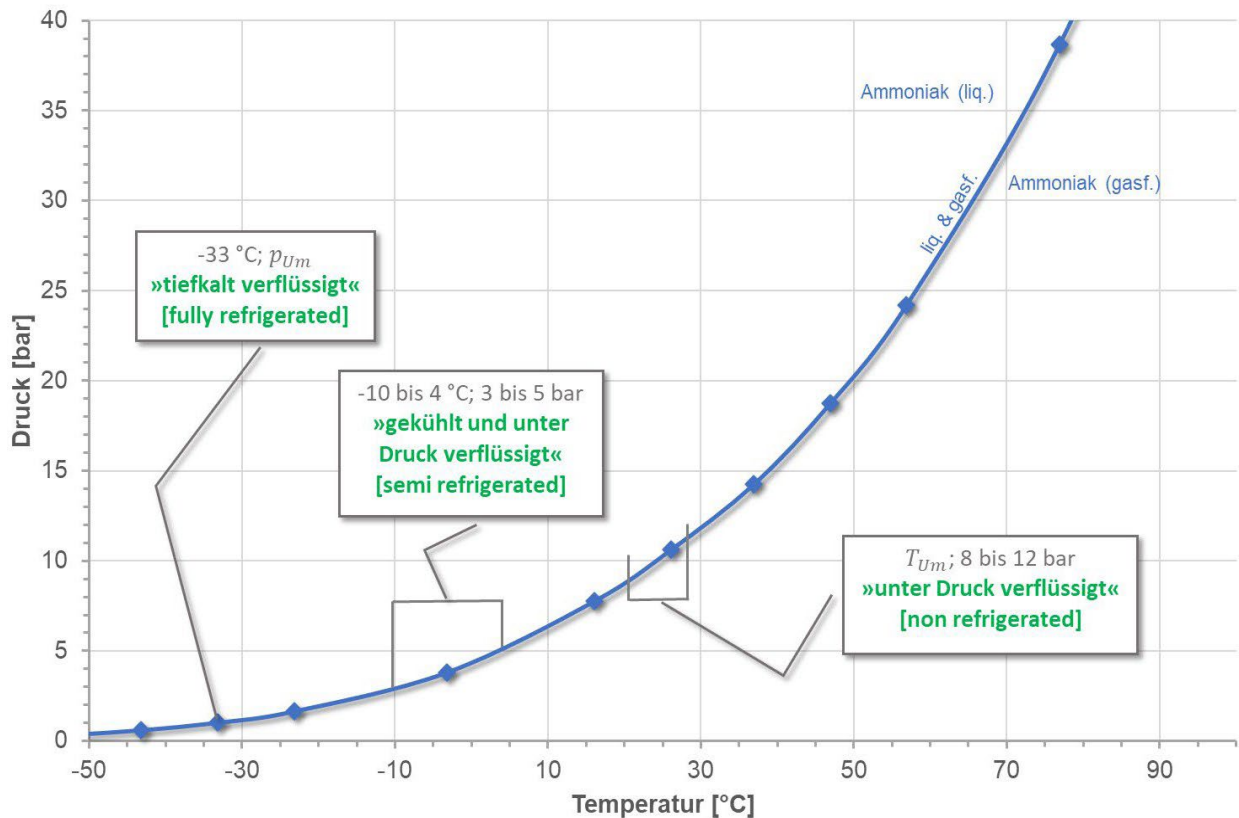


Abbildung 10: Schematisches Phasendiagramm für Ammoniak [35], Druckbereich bis 40 bar (absolut); eigene Darstellung (Daten basieren auf [36])

Da Ammoniak bei Umgebungsdruck und einer Temperatur von weniger als $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$ oder bei einem Druck von mindestens 7,5 bar bei höchstens $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ verflüssigt werden kann und dann eine hohe volumetrische Dichte hat, wird Ammoniak meist in flüssiger Form transportiert. Bei Umgebungsbedingungen hat Ammoniak eine volumetrische Energiedichte von 11,5 MJ/L und eine gravimetrische Energiedichte von 18,6 MJ/kg [37–39].

4.2 Straßentransport von Ammoniak

Das Übereinkommen über die internationale Beförderung gefährlicher Güter auf der Straße (ADR [40]) ist ein umfassendes Basisregelwerk. Es enthält Vorschriften insbesondere für die Klassifizierung, Verpackung, Kennzeichnung und Dokumentation gefährlicher Güter, für den Umgang während der Beförderung und für die verwendeten Fahrzeuge. Gemäß den Transportvorschriften hat Ammoniak, wasserfrei (UN 1005, Tabelle 6), den Tunnelbeschränkungscode »C/D«, d. h. bei Beförderung in Flaschen, Großflaschen, Druckfässern und Flaschenbündeln, sodass eine Durchfahrt von Tunneln der Kategorie »B« verboten ist. Zum Beispiel ist der A7-Elbtunnel bei Hamburg in die Tunnelkategorie »E« im Zeitfenster von 05:00 bis 23:00 Uhr und in »C« in der übrigen Zeit eingestuft, das heißt hier ist keine Tunneldurchfahrt möglich; eine Umfahrung muss genutzt werden.

Für Ammoniak gibt es je nach Art (Lösung, verflüssigtes Gas) unterschiedliche Klassifizierungsmöglichkeiten für den Straßentransport gemäß ADR [40], die in der nachstehenden Tabelle aufgeführt sind. Für UN 1005 gilt, dass nur unter hohem Druck und bei Umgebungstemperatur verflüssigtes Ammoniak für den Straßen- und Eisenbahntransport zugelassen ist. Der Begriff »Ammoniak, wasserfrei« bedeutet, dass der Ammoniakwassergehalt weniger als 0,2 % beträgt.

Straßen- und Eisenbahntransporte von tiefkalt verflüssigtem Ammoniak sind in Deutschland nicht zugelassen.

Tabelle 6: Straßentransport von Ammoniak und Regulierung im ADR [40] (Auszug)

[Anm. Die letzten drei Zeilen beziehen sich auf wässrige Lösungen von Ammoniak, die für dessen Verwendung als Energieträger voraussichtlich nicht relevant sind.]

UN-Nr.	Benennung und Beschreibung	Klasse	Klassifizierungscode	Gefahrzettel	Beförderungskategorie (Tunnelbeschränkungscode)
(1)	(2)	(3a)	(3b)	(5)	(15)
1005	AMMONIAK, WASSERFREI	2	2TC	2.3+8	1 (C/D)
2073	AMMONIAKLÖSUNG in Wasser, relative Dichte kleiner als 0,880 bei 15 °C, mit mehr als 35 %, aber höchstens 50 % Ammoniak	2	4A	2.2	3
2672	AMMONIAKLÖSUNG in Wasser, relative Dichte zwischen 0,880 und 0,957 bei 15 °C, mit mehr als 10 %, aber höchstens 35 % Ammoniak	8	C5	8	8
3318	AMMONIAKLÖSUNG in Wasser, relative Dichte kleiner als 0,880 bei 15 °C, mit mehr als 50 % Ammoniak	2	4TC	2.3+8	1

Für den Straßentransport sind die Anforderungen an die Beförderung gefährlicher Güter sowie die maximal zulässige Lkw-Gesamtmasse aus Zugfahrzeug, Anhänger und Ladung von 40 t und die zulässige Gesamtlänge des Lastzugs von 18,75 m einzuhalten [41].

4.3 Eisenbahn- und Binnenschifftransport von Ammoniak

Die Gefahrgutbeförderung auf **Binnenwasserstraßen** (ADN, im Engl. »European Agreement concerning the International Carriage of Dangerous Goods by Inland Waterways« [42]) und die Gefahrgutverordnung Straße, Eisenbahn und Binnenschiffahrt (GGVSEB [43]) bilden hierfür das Basisregelwerk. Das ADN enthält Vorschriften insbesondere für die Klassifizierung, Verpackung, Kennzeichnung und Dokumentation gefährlicher Güter, für den Bau, die Ausrüstung und Zulassung der Schiffe und für den Umgang während der Beförderung. Durch die GGVSEB wird das ADN für alle schiffbaren Binnengewässer (Bundeswasserstraßen und schiffbare Landesgewässer) in Deutschland zur Anwendung gebracht. In den Sondervorschriften des ADN wird gefordert, dass für Ammoniak, wasserfrei, im Fall des Transports in Behältern aus Kohlenstoff-Manganstahl nicht weniger als 0,1 Massen-% Wasser enthalten sein darf.

Die OTIF (»Zwischenstaatliche Organisation für den **internationalen Eisenbahnverkehr**«, im Frz. »Organisation intergouvernementale pour les transports internationaux ferroviaires«) ist eine Organisation im Bereich des Eisenbahnverkehrs. Die OTIF besitzt im internationalen Recht und im nationalen Recht ihrer Mitgliedstaaten eine eigene Rechtspersönlichkeit. Die OTIF begründet ein einheitliches Eisenbahnrecht zur Verknüpfung Europas, Asiens und Afrikas. Die Ordnung für die internationale Eisenbahnbeförderung gefährlicher Güter (RID) bildet den Anhang C [44] zum COTIF (Übereinkommen über den internationalen Eisenbahnverkehr). Mit der Richtlinie 2008/68/EG wird das RID in das interne Recht der EU übertragen und gilt dort damit auch für innerstaatliche Beförderungen. Das Regelwerk für den Gefahrguttransport auf der **Schiene** ist die Ordnung für die internationale Eisenbahnbeförderung gefährlicher Güter (RID, im Engl. »Regulations concerning the International Carriage of Dangerous Goods by Rail« [44,45]). Das RID enthält Vorschriften insbesondere für die Klassifizierung, Verpackung, Kennzeichnung und Dokumentation gefährlicher Güter und für den Umgang während der Beförderung. Durch die GGVSEB [43] wird das RID in nationales Recht umgesetzt.

Die Vorschriften für die Eisenbahnbeförderung gefährlicher Güter sind dank der Koordinationsarbeiten zwischen der UNECE (Wirtschaftskommission für Europa der Vereinten Nationen; im Engl. »United Nations Economic Commission for Europe«) und der OTIF auch mit den Vorschriften für die Straßebeförderung (ADR) und denen für die Beförderung auf Binnenwasserstraßen (ADN) harmonisiert.

Die GGVSEB [43] regelt in § 35 ff. »Verlagerung« (§ 35 a bis c), dass Ammoniak in Tanks bei einer Nettomasse von 1 000 kg oder mehr auf dem Eisenbahn- oder Wasserweg zu befördern ist, wenn die gesamte Beförderungsstrecke im Geltungsbereich der GGVSEB mehr als 200 km beträgt und weitere Voraussetzungen gegeben sind (u. a. geeignete Gleis- oder Hafenanschlüsse am Beginn und Ende der Beförderung). Wenn die Voraussetzungen nicht gegeben sind, kann ab 400 km Beförderungsstrecke bei Überschreitung der genannten Nettomasse in Tanks ein multimodaler Transport erforderlich werden. Die Verlagerungspflicht betrifft nur den Transport in Tanks, nicht den Transport in Versandstücken. Ergänzt wird die Verlagerungspflicht im Fall des Straßentransports durch eine Pflicht der Fahrwegbestimmung (§ 35a GGVSEB). Die Verpflichtung zur Verlagerung auf den Eisenbahn- oder Wasserweg oder multimodale Verkehrsmittelauswahl entfällt, wenn die Entfernung dadurch mehr als das Doppelte der Straßenentfernung betragen würde. Allerdings muss dann der Straßentransport über Bundesautobahnen erfolgen. Das Verbot von Straßen- und Eisenbahntransporten von tiefkalt verflüssigtem Ammoniak ist zu beachten.

Der europäische Verband der Düngemittelhersteller (»Fertilizer Europe«) hat einen Leitfaden entwickelt, der ausschließlich die **Beförderung von wasserfreiem Ammoniak in Eisenbahnkesselwagen** (EBS, im engl. Rail Tank Cars RTC) behandelt [46,47]. Kesselwagen für unter Druck verflüssigtes Ammoniak sind mit einem durchgehenden, etwa 30 cm breiten orangefarbenen Streifen, der den Tank in der Höhe der Tankachse umschließt, zu kennzeichnen. Außerdem ist am Kesselwagen eine UN-Nummerntafel (orangefarbene Tafel) als Kennzeichnung anzubringen. Die maximale zulässige Füllmenge ist vom Typ des Eisenbahnkesselwagens und von der zu befahrenden Eisenbahnstrecke abhängig. Der genauen Bestimmung und Einhaltung des Füllgewichtes kommt eine große Bedeutung zu. Das Überfüllen eines Ammoniak-Eisenbahnkesselwagens kann zu gefährlichen Situationen führen. Durch die thermische Ausdehnung des flüssigen Ammoniaks kann der Tank aufreißen. Dies kann bei Überfüllen des Eisenbahnkesselwagens passieren, sofern oberhalb der Flüssigkeit zu wenig Gasraum übrig bleibt, um die Wärmeausdehnung des flüssigen Ammoniaks auszugleichen. Während der Verweilzeit des Ammoniaks in dem Eisenbahnkesselwagen kann sich das Ammoniak aufgrund der Umgebungsbedingungen erwärmen, insbesondere an sehr heißen Sommertagen. Aus diesem Grund ist der gesetzlich zulässige maximale Füllstand des Eisenbahnkesselwagens auf 0,53 kg Ammoniak pro Liter effektiven Behältervolumens begrenzt. Außerdem ist die für die jeweilige Bahnstrecke geltende maximale Lastgrenze zu beachten. Diese Lastgrenze wird vom Eisenbahnnetzbetreiber vorgegeben. Be-/Entladearbeiten an Eisenbahnkesselwagen dürfen nur an innerhalb eines Standorts ausgewiesenen Orten durchgeführt werden. [46,47]

Nach Angaben des Verbands der Güterwagenhalter in Deutschland e. V. (Hamburg) beträgt der Anteil der Kesselwagen, die für den Transport von Gas (RID-Klasse 2) geeignet sind, nur etwa 30 % (Stand: 31.12.2021). Davon ist ein Großteil nicht für den Transport von Ammoniak geeignet. [48,49]

Unter der UN 9000 (Tabelle 7) kann tiefkalt verflüssigtes Ammoniak in Deutschland nur per Binnenschiff transportiert werden. In Abbildung 11 sind die Bundeswasserstraßen im Bereich Norddeutschland mit den Unterteilungen nach Schifffahrtsrecht dargestellt. Nach [50] haben die Bundeswasserstraßen eine Länge von rund 7 300 km, wovon die Binnenschifffahrtsstraßen einen Anteil von rund 6 000 km haben. Davon wiederum werden rund 4 200 km für den Gütertransport genutzt.

Tabelle 7: Beförderung von gefährlichen Gütern (hier: Ammoniak) auf Binnenwasserstraßen (ADN [42]) (Auszug)

[Anm.: Der Transport wässriger Lösungen für Ammoniak ist für dessen Verwendung als Energieträger voraussichtlich nicht relevant.]

UN-Nr.	Benennung und Beschreibung	Klasse	Klassifizierungscode	Gefahrzettel	Bemerkungen
(1)	(2)	(3a)	(3b)	(5)	(13)
1005	AMMONIAK, WASSERFREI	2	2TC	2.3+8	
2073	AMMONIAKLÖSUNG in Wasser, relative Dichte kleiner als 0,880 bei 15 °C, mit mehr als 35 %, aber höchstens 50 % Ammoniak	2	4A	2.2	
2672	AMMONIAKLÖSUNG in Wasser, relative Dichte zwischen 0,880 und 0,957 bei 15 °C, mit mehr als 10 %, aber höchstens 35 % Ammoniak	8	C5	8	
3318	AMMONIAKLÖSUNG in Wasser, relative Dichte kleiner als 0,880 bei 15 °C, mit mehr als 50 % Ammoniak	2	4TC	2.3+8	
9000	AMMONIAK, TIEFGEKÜHLT	2	3TC	2.3+8	Nur zugelassen für die Beförderung in Tankschiffen

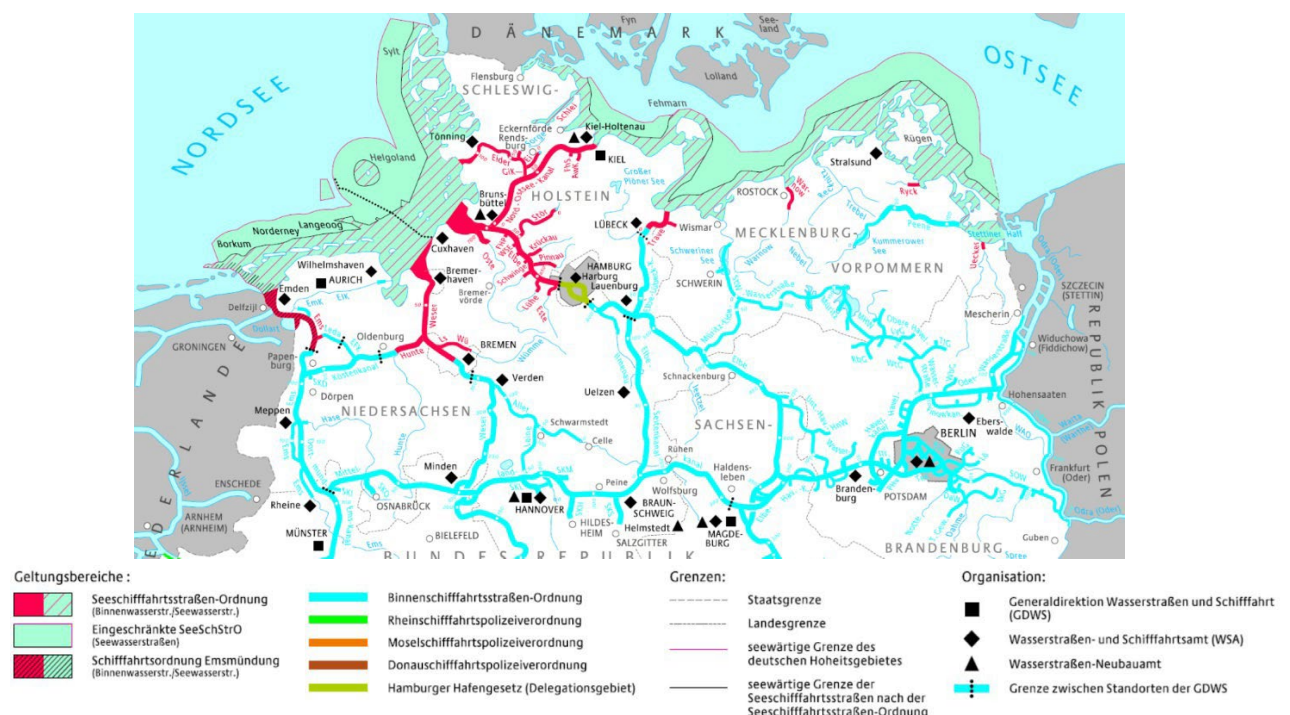


Abbildung 11: Darstellung der Bundeswasserstraßen im Bereich Norddeutschland mit Unterteilung nach dem Schifffahrtsrecht [Quelle: Fachstelle für Geodäsie und Geoinformatik, zur Verfügung gestellt gemäß GeoNutzV, Stand 2021, W162u]

4.4 Gefahrgutrecht und internationale Seeschifffahrt

Die SOLAS-Konvention [51] (»International Convention for the Safety of Life at Sea«, deutsch »Internationales Übereinkommen zum Schutz des menschlichen Lebens auf See«, kurz »Schiffssicherheitsvertrag«) ist ein internationales Übereinkommen und wurde von der Bundesrepublik Deutschland am 18.02.1975 in London unterzeichnet und mit Verordnung vom 11.01.1979 in Deutschland durch das Schiffssicherheitsgesetz [52] umgesetzt. Die SOLAS-Konvention unterteilt sich in 14 Kapitel.

In Kapitel VII sind die verbindlichen Bestimmungen zur Beförderung gefährlicher Güter in verpackter Form oder in fester Form als Massengut beschrieben. Die Einhaltung dieser Bestimmungen wird mit dem IMDG-Code (»International Maritime Dangerous Goods Code«) reguliert. Der IMDG-Code ist die Beförderungsvorschrift für gefährliche Güter im Seeschiffsverkehr. Die deutsche Übersetzung des IMDG-Codes [53] in der Fassung der Ausgabe 2022 wurde im Dezember 2022 im Verkehrsblatt bekannt gemacht; diese Fassung ist seit dem 01.01.2023 anwendbar. Die formelle Inkraftsetzung wird durch die Änderung der Gefahrgutverordnung See (GGVSee) erfolgen [54]. Die GGVSee ist die nationale Vorschrift für den Gefahrguttransport mit Seeschiffen.

Neben der Einführung des IMDG-Codes [53] in deutsches Recht werden unter anderem Regelungen zu Zuständigkeiten, Pflichten und Ordnungswidrigkeiten getroffen. Für Schiffe unter deutscher Flagge und andere Schiffe innerhalb des deutschen Hoheitsgebiets setzt die GGVSee [54] den IMDG-Code in nationales Recht um.

Die deutschen Gewässer in Nord- und Ostsee unterteilen sich in die 12-Seemeilen-Zone (sogenanntes Küstenmeer) und die ausschließliche Wirtschaftszone (AWZ). Als AWZ wird das Meeresgebiet seewärts des Küstenmeeres bis maximal zur 200-Seemeilen-Grenze bezeichnet. Das Küstenmeer ist deutsches Hoheitsgebiet und unterliegt der Zuständigkeit des jeweiligen Bundeslandes, an die sich die hohe See anschließt. Die AWZ dient dem Verkehr zwischen den Staaten und seine freie Benutzung im verkehrsrechtlichen Sinne bildet die Basis für den weltweiten Handel. [55]

In Spalte 4 der Gefahrgutliste (Tabelle 8) werden Informationen zu Meeresschadstoffen durch Verwendung des Symbols »P« ausgewiesen.

Tabelle 8: Beförderung von gefährlichen Gütern (hier: Ammoniak) mit Seeschiffen (IMDG-Code DE [53]) (Auszug)

[Anm.: Der Transport wässriger Lösungen von Ammoniak ist für dessen Verwendung als Energieträger voraussichtlich nicht relevant.]

UN-Nr.	Richtiger technischer Name	Klasse	Zusatzgefahr	Eigenschaften und Bemerkungen
(1)	(2)	(3)	(4)	(17)
1005	AMMONIAK, WASSERFREI AMMONIA, Anhydrous	2	8 P	Verflüssigtes, nicht entzündbares, giftiges und ätzendes Gas mit stechendem Geruch. Leichter als Luft (0,6). Erstickend in niedrigen Konzentrationen. Obwohl bei diesem Stoff das Risiko einer Entzündung vorhanden ist, besteht diese Gefahr nur bei besonderen Zündbedingungen in geschlossenen Bereichen. Reagiert heftig mit Säuren. Wirkt stark reizend auf Haut, Augen und Schleimhäute.
2073	AMMONIAKLÖSUNG in Wasser, relative Dichte kleiner als 0,880 bei 15 °C, mit mehr als 35 %, aber höchstens 50 % Ammoniak AMMONIA SOLUTION relative density less than 0,880 at 15 °C in water, with more than 35 % but not more than 50 % ammonia	2	- P	Wässrige Lösung eines nicht entzündbaren Gases mit stechendem Geruch. Reagiert heftig mit Säuren. Äußerst gefährlich für die Augen.
2672	AMMONIAKLÖSUNG in Wasser, relative Dichte zwischen 0,880 und 0,957 bei 15 °C, mit mehr als 10 %, aber höchstens 35 % Ammoniak AMMONIA SOLUTION relative density between 0,880 and 0,957 at 15 °C in water, with more than 10 % but not more than 35 % ammonia	8	- P	Farblose Flüssigkeit mit stechendem Geruch. Greift Kupfer, Nickel, Zink und Zinn und deren Legierungen wie Messing, an. Greift Eisen und Stahl kaum an. Reagiert heftig mit Säuren. Flüssigkeit und Dampf verursachen Verätzungen der Haut, der Augen und der Schleimhäute.
3318	AMMONIAKLÖSUNG in Wasser, relative Dichte kleiner als 0,880 bei 15 °C, mit mehr als 50 % Ammoniak AMMONIA SOLUTION relative density less than 0,880 at 15 °C in water, with more than 50 % ammonia	2	8 P	Hochkonzentrierte wässrige Lösung eines nicht entzündbaren, giftigen und ätzenden Gases mit stechendem Geruch. Obwohl bei diesem Stoff das Risiko einer Entzündung vorhanden ist, besteht diese Gefahr nur bei besonderer Feuereinwirkung in umschlossenen Bereichen. Reagiert heftig mit Säuren. Wirkt stark reizend auf Haut, Augen und Schleimhäute. Erstickend in niedrigen Konzentrationen.

Der **IGC-Code** (»International Code for the Construction and Equipment of Ships Carrying Liquefied Gases in Bulk«, deutsch: »Internationaler Standard für die sichere Beförderung von verflüssigten Gasen und bestimmten anderen Stoffen als Massengut auf Seeschiffen«) ist Bestandteil der SOLAS-Konvention (»International Convention for the Safety of Life at Sea«, deutsch »Internationales Übereinkommen zum Schutz des menschlichen Lebens auf See«, kurz »Schiffssicherheitsvertrag«) der IMO (»Internationale Seeschiffahrts-Organisation«, kurz »Weltschiffahrtsorganisation«, im Engl. »International Maritime Organization«). Die IMO ist eine Sonderorganisation der Vereinten Nationen (UN) mit Sitz in London.

Der »International Code for the Construction and Equipment of Ships carrying Dangerous **Chemicals in Bulk**« (**IBC-Code**) enthält Vorgaben für die Beförderung gefährlicher Chemikalien und gesundheitsschädlicher Flüssigkeiten als Massengut in der Seeschiffahrt. Der IBC-Code ist ebenfalls Bestandteil der Regelungen des SOLAS-Übereinkommens. Der IBC-Code enthält Regelungen zur Konstruktion und zur Schiffsausrüstung insbesondere von Chemikaliertankern. Der IBC-Code beinhaltet eine Stoffliste, in der alle Stoffe, die dem IBC-Code unterliegen, aufgelistet sind. Diese Stoffliste enthält Informationen zur Gefährlichkeit dieser Stoffe und zu den Mindestanforderungen für deren Beförderung. Der IBC-Code gilt nur für wässrige Ammoniaklösungen (bis 28 %) [56].

Der IGC-Code [57,58] behandelt im Wesentlichen den Bau und die Ausrüstung von Schiffen. Im Kapitel 19 des IGC-Codes ist eine Stoffliste enthalten, in der die Mindestanforderungen für Schiffsausrüstungen zusammengestellt sind (Tabelle 9). Bei der Dampfdetektion bedeutet »F« »Aufspüren entzündbarer Dämpfe« und »T« »Aufspüren giftiger Dämpfe«. Bei der Füllstandsanzeige bedeutet die Kennung »R« »Indirekt, geschlossen oder teilweise geschlossen« (Absätze 13.2.3.1, 2., 3 und 4) und »C« »Indirekt oder geschlossen« (Absätze 13.2.3.1, 2 und 3). Die Schwimmfähigkeit des Schiffs im Leckfall und Anordnung der Ladetanks wird im Kapitel 2 des IGC-Codes näher erläutert. Oberstes Ziel ist die Sicherstellung, dass sich die Ladetanks im Fall einer geringfügigen Beschädigung des Schiffskörpers an einer geschützten Stelle befinden und dass das Schiff bei den angenommenen Flutungszuständen schwimmfähig bleibt. Allgemein heißt es weiter in Kapitel 2.1.1 »Schiffe, die dem Code unterliegen, müssen nach den hydrostatischen Einwirkungen einer Flutung durch eine angenommene Beschädigung des Schiffskörpers durch äußere Einwirkung schwimmfähig bleiben. Zusätzlich müssen zum Schutz des Schiffs und der Umwelt die Ladetanks durch Anordnung in bestimmten Mindestabständen von der Außenhaut des Schiffes gegen Verletzungen bei geringeren Schäden am Schiff, z. B. durch Berührung mit einem Anleger oder einem Schlepper, und auch in gewissem Umfang als Sicherheitsvorkehrung gegen Beschädigungen bei Zusammenstößen oder Strandung geschützt sein. Die anzunehmende Ausdehnung des Schadens sowie die Lage der Ladetanks zur Außenhaut des Schiffes sind von der Gefahrenklasse des zu befördernden Stoffes abhängig. Außerdem ist die Lage der Ladetanks zur Außenhaut des Schiffes vom Volumen des Ladetanks abhängig.« [58]

Ein Schiff vom Typ 2G ist ein Gastankschiff, das zur Beförderung u. a. von Ammoniak, wasserfrei, Butan-Propan-Gemisch und Methan (LNG) bestimmt ist, die erhebliche Sicherheitsvorkehrungen gegen ihren Austritt erfordern. Ein Schiff vom Typ 2PG ist ein Gastankschiff von 150 Metern oder weniger Länge, das u. a. zur Beförderung von Ammoniak, wasserfrei, und Butan-Propan-Gemisch bestimmt ist, die erhebliche Sicherheitsvorkehrungen gegen ihren Austritt erfordern, wobei die Stoffe in unabhängigen Tanks vom Typ C befördert werden, die für einen MARVS (Maximum Allowable Relief Valve Setting; dies ist der höchstzulässige Einstelldruck der Sicherheitsventile eines Ladetanks (Manometerdruck)) von mindestens 0,7 MPa Überdruck ausgelegt sind, und die Entwurfstemperatur des Ladungsbehältersystems gleich oder höher als - 55°C ist. Ein derartiges Schiff mit einer Länge von mehr als 150 Metern wird nach IGC-Code als Schiff des Typs 2G angesehen. [58]

Beim Transport von Ammoniak, wasserfrei, sind außerdem noch die Anforderungen an den Personenschutz (Kapitel 14.4) zu erfüllen. Kapitel 17.2 des IGC-Code beschreibt die Anforderungen an die Konstruktionswerkstoffe. Neben den allgemeinen Anforderungen an die Werkstoffe, die während des normalen Betriebs in Kontakt mit der Ladung sein können, müssen diese auch gegenüber der Korrosionseinwirkung der Gase (hier: Ammoniak, wasserfrei) widerstandsfähig sein. Darüber hinaus dürfen die folgenden Konstruktionswerkstoffe für Ladetanks und zugehörige Rohrleitungen, Absperrventile, Fittings und andere Ausrüstungsteile, die normalerweise mit der flüssigen oder dampfförmigen Ladung in unmittelbare Berührung kommen, für Ammoniak, wasserfrei, nicht verwendet werden: Quecksilber, Kupfer, kupferhaltige Legierungen und Zink. Besondere Anforderungen für wasserfreies Ammoniak, welches Spannungsrisskorrosion in Ladungsbehälter- und Prozesssystemen verursachen kann, die aus Kohlenstoff-Manganstahl oder Nickelstahl hergestellt sind, werden ausführlich in Kapitel »17.12 Ammoniak« erläutert. [58]

Tabelle 9: Zusammenstellung relevanter Mindestanforderungen für Schiffsausrüstung nach IGC-Code für ausgewählte Stoffe

Name des Stoffs	Schiffstyp	Dampf- detektion	Füllstands- anzeige	Besondere Anforderungen
Ammoniak, wasserfrei	2G/2PG	T	C	Kapitel 14.4, 17.2.1, 17.12
Butan-Propan-Gemisch*	2G/2PG	F	R	
Methan (LNG)	2G	F	C	

[Anmerkung: * - i. S. von LPG (Flüssiggasgemisch)]

Die für den Transport von Ammoniak auf See infrage kommenden Tanktypen nach IGC-Code sind der Typ A (vollständige zweite Barriere), Typ B (teilweise zweite Barriere), Membrantanks (vollständige zweite Barriere) oder Typ C (keine zweite Barriere), wobei nach [59] in der Praxis i. d. R. Typ A oder Typ C zum Einsatz kommen. Da eine durch die Umgebungseinflüsse (z. B. durch Wärme) hervorgerufene geringfügige Verdunstung des Ammoniaks beim Transport nicht verhindert werden kann, sind für den Transport Managementsysteme für das entstehende Boil-Off Gas (BOG) nötig, insofern das Ammoniak nicht bei Umgebungstemperatur unter Druck gelagert wird. [59] Trotz Isolierung führt eine unvermeidbare langsame Erwärmung der Tanks zum Verdampfen eines Teils der Ladung [60].

4.4.1 Langstreckentransport über See

Ammoniak als Frachtgut (Ladung) wird i. d. R. als tiefkalt verflüssigtes Gas transportiert bei einem Druck von max. 0,275 bar, einer Temperatur von -33 °C und einer Dichte von 680 kg/m³. Die Flüssiggastanker fahren mit einer Reisegeschwindigkeit von 16 Knoten. Gastanker werden nach den höchsten Sicherheitsstandards der Schifffahrtsindustrie betrieben und unterliegen einem strengen Überprüfungs- und Inspektionsregime. »Midsize Gas Carriers« (MGC; 41 000 m³; umgerechnet für flüssiges Ammoniak: 27 300 t) sind die heute am meisten genutzten Schiffsgößen, mit denen der Großteil des Ammoniakhandels abgewickelt wird. Ferner gibt es »Very Large Gas Carriers« (VLGC; 86 000 m³; umgerechnet für flüssiges Ammoniak 56 000 t), die heute allerdings noch nicht für den Ammoniaktransport eingesetzt werden. Für die Zukunft wird die Idee von »Ultra Large Gas Carriers« (ULGC; 150 000 m³; umgerechnet für flüssiges Ammoniak 113 000 t) diskutiert. [61]

Seit etwa 10 Jahren werden in Werften auch »**Multi Gas Carrier Systems**« entworfen und gebaut (»Dragon Class« genannt wegen der zahlreichen Rohrleitungssysteme). Hiermit können in völlig getrennt voneinander arbeitenden Tanksystemen LPG, Ammoniak oder auch andere Flüssiggase zeitgleich auf einem Schiff transportiert werden. Das zulässige Gesamtgewicht des Tankers ist ebenso einzuhalten wie die maximalen Füllmengen der Tanks. Bei einem Wechsel der Ladung ist für die Tanks eine definierte Reinigungsprozedur durchzuführen. [62–64]

Am 27.09.2020 wurde eine erste Menge von 40 t »blauer« Ammoniak von Saudi-Arabien aus nach Japan per Schiff transportiert. Beteiligt waren die Unternehmen Saudi Aramco, SABIC (»Saudi Basic Industries Corporation«) und das Institute of Energy Economics, Japan (IEEJ). [65,66] In Abbildung 12 ist die global vorhandene Im- und Exportinfrastruktur für Ammoniak dargestellt.

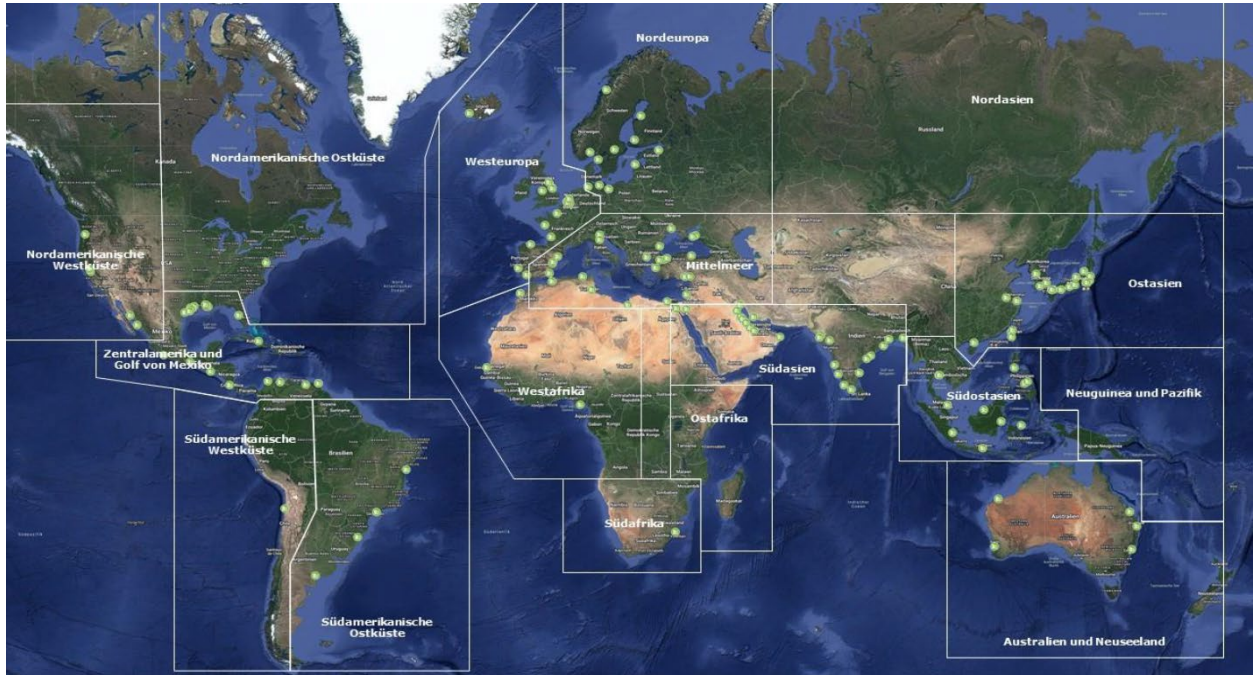


Abbildung 12: Global vorhandene Im- und Exportinfrastruktur für Ammoniak (Stand: 01.07.2021) [59]

Für den Schiffstransport von Ammoniak und Methanol gibt es bereits Tanker (z. B. 2G/2PG) und die Transport- und Umschlagstechnologien sind etabliert [67].

Um zu gewährleisten, dass nachweislich »grüner« Wasserstoff bzw. Ammoniak importiert und transportiert wird, ist für die Schiffstransporte der Einsatz von »grünen« Kraftstoffen zu erfüllen. In der Binnenschifffahrt wird in Deutschland zurzeit nur Dieselmotoren eingesetzt, der die Vorgabe eines maximalen Schwefelgehalts im Kraftstoff in Höhe von 0,001 % erfüllt [59,68].

4.4.2 Häfen [4] und Hafenrecht(e)

Im Jahr 2015 gab es in Deutschland nach [50] insgesamt 89 Binnenhäfen und 21 Seehäfen. In Deutschland wie anderen europäischen Ländern werden Häfen überwiegend im sogenannten »Landlord-Modell« organisiert. Danach betreibt die Gebietskörperschaft, der der Hafen gehört, diesen nicht selbst, sondern der Hafen wird durch eine »Port Authority« (Hafenbehörde) betrieben. Die Port Authority ist eine selbstständige Einheit, i. d. R. mit eigener Rechtspersönlichkeit ausgestattet, z. T. öffentlich-rechtlich, z. T. privatrechtlich organisiert, deren Träger die öffentliche Hand ist. Typischerweise vergibt die Port Authority die zum Warenumschlag benötigten Liegeplätze, erhebt für die Hafennutzung Hafengebühren/-entgelte von den Reedereien und vermietet bzw. verpachtet Hafengrundstücke an Hafenunternehmen. Die Port Authority ist für die Entwicklung der Hafengrundstücke und die Planung, den Bau und die Instandhaltung der Hafeninfrastruktur zuständig. [69] Nach [50] sollen »reine Miet- und Pachtverträge über Liegenschaften in See-, Binnen- oder Flughäfen, wie sie in den deutschen Häfen für die Überlassung von Hafengrundstücken zum Zweck des Gewerbebetriebs üblich sind, nicht als Konzessionen gelten«.

Das Bundesministerium für Digitales und Verkehr (BMDV) gestaltet seit 2009 die nationale Hafenpolitik mit den Nationalen Hafenkonzepten. Das aktuell geltende »Nationale Hafenkonzept von 2015« [50] ist auf zehn Jahre angelegt. Insbesondere wurde in [50] auf die Bedeutung der Seehafenhinterlandanbindungen und auf deren ausreichende Entwicklung hingewiesen. Ferner wird bei [50] dargelegt, dass Kapazitätsengpässe von Seehäfen durch Übergabe von Aufgaben an Binnenhäfen und Güterverteilzentren entlastet werden können. Im Zuge des Koalitionsvertrags für die 20. Legislaturperiode soll auch eine neue/aktuelle Nationale Hafenstrategie entwickelt werden. So soll die Wettbewerbsfähigkeit des Hafenstandorts Deutschland gestärkt und Häfen u. a. zu nachhaltigen Knotenpunkten der Energiewende entwickelt werden. Das Bundeskabinett hat die Nationale Hafenstrategie am 20. März 2024 beschlossen. Sie folgt auf das Nationale Hafenkonzept von 2015. Die Nationale Hafenstrategie umfasst fünf Handlungsfelder und gliedert sich in einen strategischen Teil und einen Maßnahmenteil. Zu den fünf Handlungsfeldern der Nationalen Hafenstrategie werden Arbeitsgruppen gebildet, die die Leitlinien weiter ausarbeiten und mit konkreten Maßnahmen füllen, z. B. in der AG 1 »Häfen als nachhaltige Knotenpunkte der Energiewende«. [70]

Zurzeit herrscht in Seehäfen insbesondere an Nord- und Ostsee enormer Flächenbedarf für den Ausbau der Windkraft an See und an Land, was als Konkurrenz zum Bau von Ammoniak-Terminals zu sehen ist. Zum Beispiel werden in Cuxhaven am Terminal Cuxport dringend zwei neue Liegeplätze erforderlich. Hierfür wurde bereits das Planfeststellungsverfahren und die Vorbereitungen für den Bau in die Wege geleitet. [71]

Einzelne deutsche Bundesländer haben Hafensicherheitsgesetze erlassen, die die Gefahrenabwehr in Häfen und Hafenanlagen regeln und die für die Errichtung von Ammoniak-Importterminals zu beachten sind.

In NRW müssen sich gemäß [72] die Führer von Wasserfahrzeugen, die dem ADN unterliegen (Gefahrguttransporte), vor der Einfahrt in einen Hafen bei der Hafenbehörde und gegebenenfalls auch beim Betreiber des Hafens oder der Umschlaganlage rechtzeitig anmelden.

5 AP4 Sicherheit und Regulatorik beim Umgang mit Ammoniak (UMSICHT)

Ammoniak als Wasserstoff- oder Energieträger einzusetzen, als Schiffstreibstoff oder für die stationäre Stromerzeugung ist ein interessanter neuer Ansatz. Für die Errichtung und den Betrieb von Ammoniak-Tanklagern sind unterschiedliche Genehmigungen erforderlich, welche von der Kapazität des Tanklagers abhängen.

Bis zu einem Volumen von 5 000 m³ wird Ammoniak üblicherweise in flüssiger Form und unter Druck bei Umgebungstemperatur gelagert. Der erforderliche Mindestdruck hängt von der Umgebungstemperatur ab; ein typischer Wert liegt bei etwa 10 bar. Bei größeren Mengen wird Ammoniak meistens in flüssiger Form bei Umgebungsdruck und bei der Sättigungstemperatur von etwa -33 °C gelagert. Um die Dichtigkeit zu gewährleisten, wird ein doppelwandiges Tanklagersystem verwendet. Boil-off-Verluste werden aufgefangen und über ein redundantes System in die Tanks zurückgeführt. In den Niederlanden befinden sich große Lagertanks in Geleen (2 × 15 000 t), Rozenburg (2 × 15 000 t) und Sluiskil (1 × 10 000 t und 1 × 20 000 t). [73]

5.1 Speicherung/Lagerung von Ammoniak und Genehmigungsrecht

Im Immissionsschutzrecht wird Ammoniak bezüglich der Genehmigungsbedürftigkeit der Lagerung in der Stoffliste zu Nr. 9.3 des Anhangs 1 der 4. BImSchV als Nr. 9 genannt, außerdem namentlich in Anhang 1 der StörfallIV (12. BImSchV) [31] unter »2.5: Ammoniak, wasserfrei«.

Die Mengenschwellen zur Ermittlung von Betriebsbereichen (Tabelle 10) liegen für die untere Klasse (Spalte 4) bei 50 t und für die obere Klasse (Spalte 5) bei 200 t. Unter Verwendung der in Anhang I StörfallIV [31] näher erläuterten Empfehlungen und der Gefährdungsart wurde für Ammoniak in der KAS-18 [74] eine Abstandsempfehlung (für die Bauleitplanung ohne Detailkenntnisse; i. S. v. »grüne Wiese«) von etwa 400 m gegeben. Die Abstandsempfehlungen beziehen sich auf Planungen in ebenem Gelände und mittlere Ausbreitungsbedingungen. Ferner basieren sie auf der Vorgabe, dass die später zu genehmigenden Anlagen nach den Bestimmungen des BImSchG, der StörfallIV sowie den sonstigen zu berücksichtigenden Vorschriften und Regelwerken und damit nach dem Stand der Sicherheitstechnik zu errichten und zu betreiben sind. Wegen des danach zu gewährleistenden hohen Sicherheitsniveaus wurde für die Bauleitplanung davon ausgegangen, dass ein Spontanversagen von Behältern oder der Abriss von größeren Rohrleitungen für die vorliegenden Empfehlungen auszuschließen sind. Ammoniak wird der Abstandsklasse II (500 m) zugeordnet [74].

Tabelle 10: »Stoffliste« nach Anhang I Mengenschwellen gem. StörfallVO (Auszug) [31]

Nr.	Gefahrenkategorien gemäß Verordnung (EG) Nr. 1272/2008, namentlich genannte gefährliche Stoffe	CAS-Nr.	Mengenschwellen in kg	
Betriebsbereiche nach				
			§ 1 Abs. 1 Satz 1	§ 1 Abs. 1 Satz 2
Spalte 1	Spalte 2	Spalte 3	Spalte 4	Spalte 5
2	Namentlich genannte gefährliche Stoffe			
2.5	Ammoniak, wasserfrei	7664-41-7	50 000	200 000

Die Errichtung und der Betrieb der im Anhang 1 der 4. BImSchV (Verordnung über genehmigungsbedürftige Anlagen [75]) genannten Anlagen bedürfen einer Genehmigung. Im Anhang 1 der 4. BImSchV werden unter der Nr. 9.3 »Anlagen, die der Lagerung von in der Stoffliste zu Nummer 9.3 (Anhang 2) genannten Stoffen dienen«, je nach Lagerkapazität zwei Genehmigungsverfahren (»G« und »V«) unterschieden (Tabelle 11).

Tabelle 11: »Stoffliste« nach Anhang 2 Mengenschwelle der 4. BImSchV (Auszug) [75]

Nr.	Stoffe	Mengenschwelle Nr. 9.3.2 Anhang 1 (Tonnen)	Mengenschwelle Nr. 9.3.1 Anhang 1 (Tonnen)
Spalte 1	Spalte 2	Spalte 3	Spalte 4
9	Ammoniak	3	30

Im Anhang 2 der Stoffliste zu Nr. 9.3 des Anhang 1 (Tabelle 12) wird Ammoniak unter der Nr. 9 namentlich genannt. Die Mengenschwelle Nr. 9.3.2 nach Anhang 1 der 4. BImSchV (Spalte 3) liegt bei 3 t: Vereinfachtes Verfahren (»V«) gemäß § 19 BImSchG [76] (ohne Öffentlichkeitsbeteiligung). Die Mengenschwelle Nr. 9.3.1 nach Anhang 1 (Spalte 4) der 4. BImSchV liegt bei 30 t: Genehmigungsverfahren (»G«) gemäß § 10 BImSchG [76] (mit Öffentlichkeitsbeteiligung).

Tabelle 12: Anlagenbeschreibung und Verfahrensart der 4. BImSchV: hier Lagerung von Ammoniak (Auszug) [75]

Nr.	Anlagenbeschreibung	Verfahrensart
a	b	c
9.3	Anlagen, die der Lagerung von in der Stoffliste zu Nummer 9.3 (Anhang 2) genannten Stoffen dienen, mit einer Lagerkapazität von	
9.3.1	den in Spalte 4 der Stoffliste (Anhang 2) ausgewiesenen Mengen oder mehr,	G
9.3.2	den in Spalte 3 der Stoffliste (Anhang 2) bis weniger als den in Spalte 4 der Anlage ausgewiesenen Mengen;	V

Vorhaben, die aufgrund ihrer Art, ihrer Größe oder ihres Standortes erhebliche Auswirkungen auf die Umwelt haben können, werden im Gesetz zur Prüfung der Umweltverträglichkeit (UVPG [77]) reguliert. Tabelle 13 zeigt einen Auszug aus der Liste UVP-pflichtiger Vorhaben. Hier- bei bedeutet das »X« in Spalte 1, dass das Vorhaben UVP-pflichtig ist. Das »A« in Spalte 2 erfordert eine allgemeine Vorprüfung des Einzelfalls (siehe § 7 »Vorprüfung bei Neuvorhaben« Absatz 1 Satz 1). Das »S« in Spalte 2 heißt, dass eine standortbezogene Vorprüfung des Einzelfalls erforderlich wird (siehe § 7 »Vorprüfung bei Neuvorhaben« Absatz 2). Zu 9.3.3: den in Spalte 3 bis weniger als den in Spalte 4 des Anhangs 2 (Stoffliste zu Nummer 9.3 Anhang 1) der Verordnung über genehmigungsbedürftige Anlagen in der jeweils geltenden Fassung ausgewiesenen Mengen der 4. BImSchV [75].

Tabelle 13: Auszug aus der Liste »UVP-pflichtige Vorhaben«, Anlage 1, UVPG [77]

Nr.	Vorhaben	Spalte 1	Spalte 2
9	Lagerung von Stoffen und Gemischen:		
9.3	Errichtung und Betrieb einer Anlage, die der Lagerung von im Anhang 2 (Stoffliste zu Nummer 9.3 Anhang 1) der Verordnung über genehmigungsbedürftige Anlagen in der jeweils geltenden Fassung genannten Stoffen dient, mit einer Lagerkapazität von		
9.3.1	200 000 t oder mehr,	X	
9.3.2	den in Spalte 4 des Anhangs 2 (Stoffliste zu Nummer 9.3 Anhang 1) der Verordnung über genehmigungsbedürftige Anlagen in der jeweils geltenden Fassung ausgewiesenen Mengen bis weniger als 200 000 t,		A
9.3.3	den in Spalte 3 bis weniger als den in Spalte 4 des Anhangs 2 (Stoffliste zu Nummer 9.3 Anhang 1) der Verordnung über genehmigungsbedürftige Anlagen in der jeweils geltenden Fassung ausgewiesenen Mengen		S

Für die Durchführung von Genehmigungsverfahren nach dem Bundes-Immissionsschutzgesetz (BImSchG) sind in einigen Bundesländern Verfahrenshandbücher [78,79], Leitfäden [80] und Merkblätter [81] herausgegeben worden. Beispielhaft sei an dieser Stelle der Neubau eines Ammoniak-Importterminals im Hamburger Hafen auf dem Gelände des Terminals Blumensand genannt [82]. Von dem Hamburger Energieunternehmen Mabanaft wurden die erforderlichen Baumaßnahmen in einer Antragskonferenz im Juli 2023 vor der Behörde Umwelt, Klima, Energie und Agrarwirtschaft (BUKEA) der Freien und Hansestadt Hamburg dargelegt. Die Baumaßnahmen sehen u. a. vor, auf einem bestehenden Tankterminal im Hamburger Hafen einen Tank zur Lagerung von flüssigem Ammoniak zu errichten. Mit Zuständigen der Hamburg Port Authority (HPA) wurden auch mögliche nautische Risiken beim Betrieb des Terminals beim An- und Ablaufen sogenannter Very Large Gas Carriers an das Terminal überprüft. [82] In einem nächsten Schritt sollen nun die Genehmigungsunterlagen eingereicht und damit das Genehmigungsverfahren nach dem Bundesimmissionsschutzgesetz eingeleitet werden.

5.2 Sicherheitstechnische Aspekte zu Ammoniak

Ammoniak ist ein farbloses, stechend riechendes, giftiges, zu Tränen reizendes Gas. Ammoniak-Dämpfe wirken schon in geringer Konzentration reizend, in höheren Konzentrationen ätzend auf Schleimhäute, insbesondere der Augen und der Atemwege. Ammoniak-Vergiftungen sind wegen der Warnwirkung des stechenden Geruchs sehr selten (Geruchsschwelle je nach Umgebung: 1 – 5 ppm). Für die Einstufung in die WGK 2 (Wassergefährdungsklasse: »deutlich wassergefährdend«) gemäß der Verordnung über Anlagen zum Umgang mit wassergefährdenden Stoffen (AwSV [83]) waren die Fisch- und Bakterientoxizitäten der nicht neutralisierten Testsubstanz (Fisch LC50 0,77 – 7 mg/L) maßgeblich. Bei [84] wird für wasserfreies Ammoniak (im Engl. »Ammonia, anhydrous«) die niedrigste LC-50 Konzentration mit 0,083 mg/L angegeben. Ammoniak ist unter der laufenden Nummer 4 in der Verordnung über kosmetische Mittel [85] mit einer Höchstkonzentration in der gebrauchsfertigen Zubereitung von 6 % in kosmetischen Mitteln zugelassen. [86]

In Tabelle 14 sind Eigenschaften und Kenndaten von Ammoniak zusammengefasst.

Tabelle 14: Übersicht Ammoniak-Eigenschaften und Kenndaten [86,87]

Ammoniak	Einheiten	
Summenformel		NH ₃
CAS-Nr.		7664-41-7
EC-Nr.		231-635-3
Relative Molmasse	g/mol	17,0312
Molekulares Volumen (0 °C, 101,3 kPa)	L/mol	22,08
Schmelzpunkt (Tripelpunkt)	°C	-77,7
Siedepunkt (101,3 kPa)	°C	-33,43
Zündtemperatur nach DIN 51794 [88]	°C	651
Flüssigkeitsdichte (-33,43 °C, 101,3 kPa)	g/m ³	0,682
Gasdichte (-33,43 °C, 101,3 kPa)	g/L	0,888
Flüssigkeitsdichte (0 °C, 101,3 kPa)	g/m ³	0,6386
Gasdichte (0 °C, 101,3 kPa)	g/L	0,7714
Explosionsgrenzen		
NH ₃ -O ₂ -Gemisch (20 °C, 101,3 kPa)	Vol.-% (NH ₃)	15 – 79
NH ₃ -Luftgemisch (0 °C, 101,3 kPa)	Vol.-% (NH ₃)	16 – 27
NH ₃ -Luftgemisch (100 °C, 101,3 kPa)	Vol.-% (NH ₃)	15,5 – 28
Zündtemperatur	°C	630
Kritische Temperatur	°C	132,4
Kritischer Druck	MPa	11,28
Kritische Dichte	g/cm ³	0,235
Wasserlöslichkeit (20 °C)	g/L	541
Wassergefährdungsklasse		2

5.3 Weiterentwicklung Regularien

Bisher ist offengeblieben, ob Ammoniak als Kraftstoff (auch für Schiffe und Lkw) in Verkehr gebracht werden darf. Die Genehmigung und der Betrieb von Ammoniak-Bunkerstationen erscheinen rechtlich möglich. Hierbei bestehen allerdings (noch) rechtliche Hemmnisse und Rechtsunsicherheiten. Weder auf Bundes- noch auf Landesebene ist geregelt, unter welchen Voraussetzungen Bunkergenehmigungen erteilt werden und wie das Genehmigungsverfahren ablaufen kann. Für mögliche Betreiber von Ammoniak-Bunkerstationen fehlen rechtliche Vorgaben. Die Abgabe von (wasserfreiem) Ammoniak bedarf nach den §§ 6 und 7 i. V. m. Anlage 2 der Chemikalien-Verbotsverordnung aufgrund seiner akuten Toxizität einer Anzeige bzw. Erlaubnis und geht mit einer Reihe von Pflichten (insbesondere Feststellung der Identität des Erwerbers) einher. Die Anforderungen an die Kraftstoffqualität von Ammoniak sollten in der 10. BImSchV festgelegt werden. Die Situation um das Steuerrecht für Ammoniak als Kraftstoff ist bislang ebenfalls ungeklärt. [89]

Bereits im bisherigen Gesetz zur »Beschleunigung des Einsatzes verflüssigten Erdgases« (LNG-Beschleunigungsgesetz – **LNKG**) war festgelegt, dass für Terminals ein Betrieb mit verflüssigtem Erdgas nur bis zum 31.12.2043 genehmigt werden kann und ein anschließender Weiterbetrieb nur für klimaneutralen Wasserstoff und dessen Derivate (u. a. Ammoniak) zulässig ist. Mit der Änderung vom Juli 2023 und den darin beschlossenen Nachweispflichten (»dass die Anlage bis spätestens zum 1. Januar 2044 so umgerüstet werden kann, dass sie zur Einfuhr, Entladung, Lagerung und Wiederverdampfung von verflüssigtem Ammoniak genutzt werden kann« [90]) wird eine spätere Nutzung dieser Terminals mit Wasserstoff oder dessen Derivaten sichergestellt. Ziel ist es, die Nutzbarkeit der dauerhaft errichteten LNG-Infrastruktur nach Ablauf der Befristung durch einen klimaneutralen Weiterbetrieb mit Wasserstoff oder dessen Derivaten sicherzustellen. Hierzu sind Anlagenkomponenten, die sich später nicht oder nur mit unverhältnismäßig hohen Kosten umrüsten lassen, **bereits von Anfang an** so zu errichten, dass ein Betrieb mit Wasserstoff oder Derivaten möglich ist. Dies ist u. a. wichtig für die Auswahl der Werkstoffe für Rohrleitungen und Behälter. [91]

In dem aktualisierten Positionspapier [92] wird gefordert, dass Förderzeiträume länger angelegt werden, da Hafengerätschaften in der Regel eine lange Nutzungsdauer (ca. 15 Jahre) haben, weswegen kurze Förderzeiträume dann hinderlich sind.

5.4 Parallelen zum Transport von LPG (Vergleich)

Flüssiggas (Liquefied Petroleum Gas: LPG) ist ein Gemisch aus Propan (P) und Butan (B) [93]. In den USA wird der Begriff »LPG« im Allgemeinen mit Propan in Verbindung gebracht. Propan hat einen niedrigen Siedepunkt und ist daher besser für kältere Umgebungen geeignet. Es verdampft bei -42 °C und atmosphärischem Druck. Butan brennt bei niedrigeren Temperaturen nicht gut, es verdampft bei etwa 0 °C und atmosphärischem Druck.

Die Zusammensetzung von LPG-Gemischen (Konzentrationsverhältnisse »i«) variiert je nach Land, Jahreszeit, Tankstellen-Betreiber und Lieferanten. Die LPG-Sorten werden nach der

Temperatur definiert, bei der sie den Mindestdruck von 150 kPa erreichen. Hierbei werden fünf Sorten unterschieden (»A« bis »E«), je nach Umgebungstemperaturen (-10 bis 20 °C). In Deutschland wird die LPG-Sorte »B« (P | B von 60 %/40 % bis 40 %/60 %) vorwiegend in der Winterzeit (01.12. bis 31.03. bei Temperaturen um -5 °C) eingesetzt. In den Sommermonaten (Temperaturen etwa 20 °C) wird typischerweise die LPG-Sorte »E« mit einer Zusammensetzung von P | B von 10 %/90 % bis 0 %/100 % verwendet. [94] Die Lagerbedingungen für Ammoniak sind ähnlich wie bei LPG. Aus diesem Grund sind LPG-Tankschiffe auch für den Transport von Ammoniak geeignet. In ist ein schematisches Phasendiagramm für Ammoniak, Propan (P) und Butan (B) dargestellt.

Hier am Beispiel für Ammoniak erklärt im Bereich der angegebenen Druck- und Temperaturbedingungen: Oberhalb der Phasengrenzlinie liegt Ammoniak in flüssiger Form (»liq.«) vor, unterhalb der Phasengrenzlinie gasförmig (»gasf.«). Auf der Phasengrenzlinie koexistieren die flüssige und die gasförmige Phase.

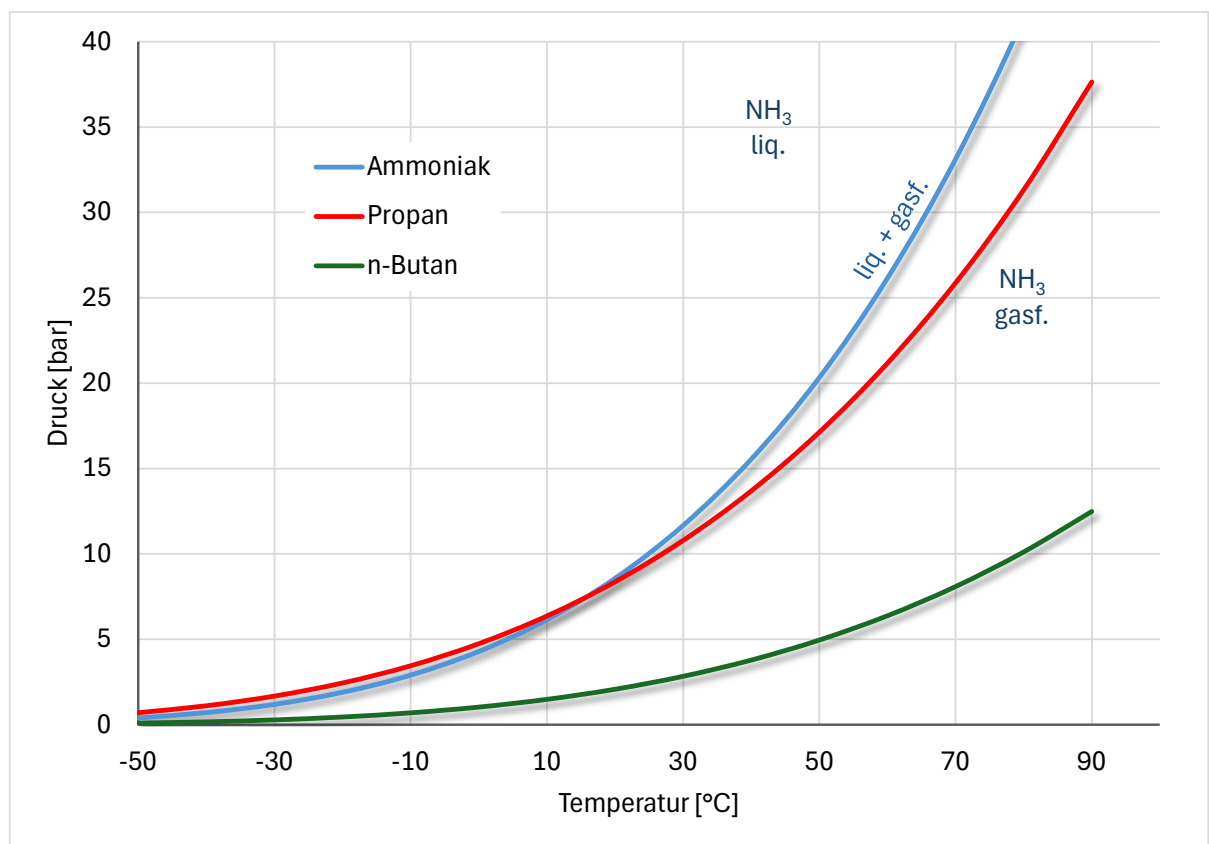


Abbildung 13: Schematisches Phasendiagramm für Ammoniak, Propan und n-Butan, Druckbereich bis 40 bar (absolut); eigene Darstellung

Für das Bunkern von LPG gibt es verschiedene Varianten, je nach Druck- und Temperaturbedingungen:

- in tiefkalt verflüssigter Form (-50 °C, drucklos)
[im Engl. »fully refrigerated«]
- in gekühlt und unter Druck gesetzter flüssiger Form (-10 °C bei 4 bis 8 bar) [im Engl. »semi refrigerated«]
- in unter Druck verflüssigter Form [im Engl. »under pressure«]

Wenn sowohl der Vorrats- als auch der Empfängertank unter hohem Druck stehen, ist ein Gasrückführungssystem zweckmäßig, um das Gas zurück in den Bunkervorrattank zu leiten, sodass ein übermäßiger Druckaufbau im Vorrattank verhindert wird. [95]. Wenn der Vorrattank unter hohem Druck steht und der Aufnahmetank »semi refrigerated« ist, muss der Druck durch Absenken der Temperatur reduziert werden [93]. Für den Bunkerbehälter ist ein Dampfdruckrückführungssystem mit einem Kompressor erforderlich, um den Aufbau von Dampfdruck im Aufnahmetank zu verhindern [93].

Bei der Brennstofflagerung u. a. von LPG in Druckgasbehältern bzw. Tanks wird in [96] der empfohlene **angemessene Sicherheitsabstand für LPG-Behälter** nach den im Leitfaden KAS-18 [74] genannten Voraussetzungen in Ansatz gebracht. Nach [96] wird der Gefährdungsbereich bei einer Freisetzung eines brennbaren, druckverflüssigten oder tiefkalten Gases im Wesentlichen von der Bebauungssituation im Bereich der Lageranlage geprägt«. Demnach soll als angemessener Sicherheitsabstand die Abstandsempfehlung für die Bauleitplanung ohne Detailkenntnisse 200 m betragen. Sollten sich Schutzobjekte i. S. v. §3 (5d) BImSchG in einer geringeren Entfernung befinden, ist eine Einzelfallbetrachtung unter Berücksichtigung der örtlichen Gegebenheiten durchzuführen. [96]

6 AP5 Zukünftige Entwicklungen (IMM)

Wie in den Kapiteln 3.3 und 3.4 erörtert, werden derzeit zwei Haupttypen des Ammoniak-Cracking-Verfahrens unterschieden: das zentralisierte (Kapitel 3.3) und das dezentralisierte Cracking (Kapitel 3.4). Zentralisierte Ammoniak-Cracking-Verfahren, die bereits kommerziell ausgereift sind oder kurz vor ihrer Markteinführung stehen, basieren in erster Linie auf den Erfahrungen, die bei der Entwicklung und dem Betrieb großer Erdgas-Dampfreformierungsanlagen gesammelt wurden und verwenden hauptsächlich Rohrbündelreaktoren und Nickelkatalysatoren. Dagegen weisen dezentralisierte Ammoniak-Cracking-Verfahren einen hohen Innovationsgrad in Bezug auf die verwendete Katalysator- und Reaktortechnologie sowie die Energieintegration (Wärmemanagement) auf. Ziel ist es, die Gesamtenergieeffizienz des Prozesses zu erhöhen, RCM-freie Katalysatoren (RCM-Critical Raw Materials) zu verwenden und den CO₂-Fußabdruck des zu liefernden Wasserstoffs zu reduzieren. Die letztgenannten Aspekte können als die wichtigste Triebfeder für heutige Innovationen und letztlich für die Entwicklung künftiger Cracking-Technologien angesehen werden.

Cracking-Verfahren, die Strom als Energiequelle nutzen, haben in letzter Zeit große Aufmerksamkeit erlangt [97]. Dies zeigen die jüngsten Innovationsprojekte im Bereich des Ammoniak-Cracking, die über das Programm »Clean Hydrogen Partnership« im Rahmen des Programms »Horizont Europa« finanziert werden [98]. Trotz der Vorteile der Verwendung von Strom für die Wärmeübertragung im Reaktor besteht bei diesen Verfahren eine der größten Einschränkungen in der Verfügbarkeit von erneuerbarem Strom sowie in den Preisen für erneuerbare Energie. Unter Berücksichtigung der charakteristischen Parameter eines Referenz-Cracking-Verfahrens (Stromverbrauch von ca. 1,2 kWh pro Kilogramm Ammoniak) würde eine Ammoniak-Cracking-Anlage mit einer Kapazität von 3 000 MTPD eine erneuerbare Stromquelle von etwa 50 MW benötigen. Dabei gilt es zu bedenken, dass die größte PV-Anlage in Europa derzeit 187 MWe und die zweitgrößte sogar nur 150 MWe liefert [99]. Aufgrund der erwartbaren steigenden Nachfrage nach Ammoniak als Wasserstoffträger (und folglich nach Ammoniak-Cracking-Anlagen) ist davon auszugehen, dass die Marktfähigkeit dieser Technologie in erster Linie davon abhängen wird, ob in Zukunft genügend CO₂-freier Strom zu niedrigen Preisen verfügbar sein wird.

Membranreaktortechnologien mit neuen Katalysatoren weisen aufgrund ihrer Kompaktheit und Modularisierung ein großes Entwicklungspotenzial auf, insbesondere im Sektor der Mobilität. Die Skalierbarkeit dieser Cracking-Verfahren durch den Betrieb paralleler Reaktoren macht sie zu einer vielversprechenden Alternative für mittlere und sogar große Anlagen. Außerdem wird die Konstruktion dadurch vereinfacht, dass die Stufe der Wasserstoffreinigung in den Reaktor selbst integriert ist. Der Hauptnachteil von Cracking-Prozessen mit Membranreaktoren ist die Verfügbarkeit von Wärme, was die Projektrealisierung erschwert. Wie in den vorherigen Kapiteln erwähnt, ist die Verfügbarkeit von CO₂-freier Wärme mit einer für das Ammoniak-Cracking geeigneten Temperatur ein kritisches Element in der Wasserstoffversorgungskette. Diese Anforderung kann nicht nur die Skalierbarkeit des Prozesses, sondern auch seine Wirtschaftlichkeit stark einschränken.

Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Varianten des Verfahrens (elektrische oder thermische Beheizung) weisen Ammoniak-Cracking-Verfahren mit autothermer (homogener oder katalytischer) Verbrennung den Hauptvorteil auf, da sie von externen Energiequellen unabhängig sind. Dies erleichtert erheblich die Umsetzung von Projekten, die über die Größe von Demonstrationsanlagen hinausgehen. Die Verwendung von Reaktoren der neuen Generation ermöglicht außerdem die Entwicklung von Verfahren, die eine hohe Energieeffizienz erreichen und nicht mit Schadstoffemissionen infolge einer schlechten Abgasverbrennung verbunden sind. In Zukunft wird der Prozess aller Voraussicht nach durch den Betrieb paralleler Reaktoren skalierbar sein, sodass die Kapazität der Ammoniak-Cracking-Anlage an den spezifischen Wasserstoffbedarf angepasst werden kann.

Bei der Literaturrecherche wurden weitere Forschungsarbeiten identifiziert, die alternative Prozesse der oben beschriebenen (derzeit entwickelten) Ammoniak-Cracking-Verfahren unterstützen. Dazu gehören die Spaltung durch Mikrowellen (»microwave decomposition«) [100], die Spaltung mittels Plasma-Technologie (»decomposition with plasma technology«) [101], die Spaltung durch Elektronenstrahlen – E-Beam (»decomposition with electron beam«) [102], die Spaltung durch Solarenergie (»decomposition with solar energy«) [103] sowie die Elektrolyse von flüssigem Ammoniak (»electrolysis of liquid ammonia«) [104]. Aufgrund ihrer geringen Entwicklungsreife (TRL 2 – 4) wurden diese Verfahren bisher nur im Labormaßstab getestet. Die erzeugten Wasserstoffströme waren dabei geringer als 1 m³/h und die Cracking-Reaktoren hatten Leistungsäquivalente in der Größe von Watts. Daher ist die Erreichung höherer TRLs ungewiss.

7 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematische Darstellung der Hauptstufen der Wasserstoffversorgung mittels Ammoniak-Cracking: Verdampfung und Vorheizen, Spaltung und Wasserstoffreinigung.....	12
Abbildung 2: Ammoniakumsatz in Abhängigkeit der Gleichgewichtstemperatur für verschiedene Drücke. Bei einer Temperatur von 700 °C und 35 bar kann ein Gleichgewichtsumsatz von etwa 99 % erreicht werden.	13
Abbildung 3: Zentralisiertes und dezentralisiertes Ammoniak-Cracking.	16
Abbildung 4: Schematische Darstellung des H2Retake™-Verfahrens von TOPSOE.....	18
Abbildung 5: Schematische Darstellung der Ammonia-Cracking-Technologie von thyssenkrupp Uhde.	20
Abbildung 6: Schematische Darstellung des FLOX®-A-Cracker-Verfahrens	22
Abbildung 7: Anlagenkonzept der skalierbaren Ammoniak-Spaltanlage, entwickelt vom Fraunhofer IMM.....	24
Abbildung 8: Kapazitäten und Reaktortechnologie für die dezentralisierte und zentralisierte Ammoniakversorgung durch Ammoniak-Cracking	Fe
hler! Textmarke nicht definiert.	
Abbildung 9: Massenströme in der Ammoniak-Lieferkette von fossilen Brennstoffen zu Stickstoffdüngemitteln und Industrieprodukten; verändert nach [28]	29
Abbildung 10: Schematisches Phasendiagramm für Ammoniak [35], Druckbereich bis 40 bar (absolut); eigene Darstellung (Daten basieren auf [36])	31
Abbildung 11: Darstellung der Bundeswasserstraßen im Bereich Norddeutschland mit Unterteilung nach dem Schifffahrtsrecht.....	35
Abbildung 12: Global vorhandene Im- und Exportinfrastruktur für Ammoniak (Stand: 01.07.2021) [59].....	41
Abbildung 13: Schematisches Phasendiagramm für Ammoniak, Propan und n-Butan, Druckbereich bis 40 bar (absolut); eigene Darstellung	49

8 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Hauptmerkmale des H2RetakeTM-Verfahrens von TOPSOE	19
Tabelle 2: Verfügbare Informationen über TOPSOE-Ammoniak-Crackanlagen	19
Tabelle 3: Hauptmerkmale des Verfahrens von thyssenkrupp Uhde.....	21
Tabelle 4: Wichtigste Parameter des Cracking-Verfahrens der WS Reformer GmbH	22
Tabelle 5: Wichtigste Parameter des Cracking-Verfahrens von H2SITE	23
Tabelle 6: Straßentransport von Ammoniak und Regulierung im ADR [40] (Auszug)	32
Tabelle 7: Beförderung von gefährlichen Gütern (hier: Ammoniak) auf Binnenwasserstraßen (ADN [42]) (Auszug) .	35
Tabelle 8: Beförderung von gefährlichen Gütern (hier: Ammoniak) mit Seeschiffen (IMDG-Code DE [53]) (Auszug). 37	
Tabelle 9: Zusammenstellung relevanter Mindestanforderungen für Schiffsausrüstung nach IGC-Code für ausgewählte Stoffe.....	39
Tabelle 10: »Stoffliste« nach Anhang I Mengenschwellen gem. StörfallVO (Auszug) [31]	44
Tabelle 11: »Stoffliste« nach Anhang 2 Mengenschwelle der 4. BImSchV (Auszug) [75]	44
Tabelle 12: Anlagenbeschreibung und Verfahrensart der 4. BImSchV: hier Lagerung von Ammoniak (Auszug) [75] .	45
Tabelle 13: Auszug aus der Liste »UVP-pflichtige Vorhaben«, Anlage 1, UVPG [77].....	45
Tabelle 14: Übersicht Ammoniak-Eigenschaften und Kenndaten [86,87].....	47

9 Literaturverzeichnis

- Giddey, S.; Badwal, S.P.S.; Munnings, C.; Dolan, M. Ammonia as a Renewable Energy Transportation Media. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2017**, *5*, 10231–10239, doi:10.1021/acssuschemeng.7b02219 (accessed on 31 January 2024).
- Lucentini, I.; Garcia, X.; Vendrell, X.; Llorca, J. Review of the Decomposition of Ammonia to Generate Hydrogen. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2021**, *60*, 18560–18611, doi:10.1021/acs.iecr.1c00843 (accessed on 31 January 2024).
- Ristig, S.; Poschmann, M.; Folke, J.; Gómez-Cápiro, O.; Chen, Z.; Sánchez-Bastardo, N.; Schlögl, R.; Heumann, S.; Ruland, H. Ammonia Decomposition in the Process Chain for a Renewable Hydrogen Supply. *Chemie Ing. Techn.* **2022**, *94*, 1413–1425, doi:10.1002/cite.202200003 (accessed on 29 January 2024).
- Nielsen, R. Topsoes Ammonia cracking technology - Delivering green Hydrogen: The Future of Ammonia Cracking. In *Ammonia Energy Conference 2021*, Boston, 9. - 11.11.2021; AEA, Ed., 2021 (accessed on 29 January 2024).
- Argus. *Session 4: financing, regulations & policies subsidising hydrogen projects & developments*. The World Hydrogen 2023 Summit & Exhibition, 2023.
- Argus. *Executive summary: The World Hydrogen 2023 Summit & Exhibition*, 2023.
- Yang, M.; Hunger, R.; Berrettoni, S.; Sprecher, B.; Wang, B. A review of hydrogen storage and transport technologies. *Clean Energy* **2023**, *7*, 190–216, doi:10.1093/ce/zkad021 (accessed on 29 January 2024).
- Yousefi Rizi, H.; Shin, D. Green Hydrogen Production Technologies from Ammonia Cracking. *Energies* **2022**, *15*, 8246, doi:10.3390/en15218246 (accessed on 29 January 2024).
- Ojelade, O.A.; Zaman, S.F. Ammonia decomposition for hydrogen production: a thermodynamic study. *Chemical Papers* **2021**, *75*, 57–65, doi:10.1007/s11696-020-01278-z (accessed on 29 January 2024).
- Kim, J.; Huh, C.; Seo, Y. End-to-end value chain analysis of isolated renewable energy using hydrogen and ammonia energy carrier. *Energy Conversion and Management* **2022**, *254*, 115247, doi:10.1016/j.enconman.2022.115247 (accessed on 31 January 2024).
- Wallace, A.; Mason, S.; Valentini, A. *Clean ammonia: Long-term cost and price modelling*. Webinar (accessed on 29 January 2024).
- Salmon, N.; Bañares-Alcántara, R. Green ammonia as a spatial energy vector: a review. *Sustainable Energy Fuels* **2021**, *5*, 2814–2839, doi:10.1039/D1SE00345C (accessed on 29 January 2024).
- Jackson, C.; Fothergill, K.; Gray, P.; Haroon, F.; Makhloufi, C.; Kezibri, N.; Davey, A.; LHote, O.; Zarea, M.; Davenne, T.; et al. *Ammonia to Green Hydrogen Project: Feasibility Study*, 2020. Available online: <https://www.ammoniaenergy.org/articles/engie-siemens-ecuity-and-stfc-publish-feasibility-of-ammonia-to-hydrogen/> (accessed on 31 January 2024).
- Singh, J. H2Retake™ Ammonia cracking technology. Available online: <https://www.topsoe.com/our-resources/knowledge/our-products/process-licensing/h2retake-process> (accessed on 29 January 2024).
- Dill, C. *thyssenkrupp Uhde to build world-scale Blue Ammonia plant in Qatar*, 2022 (accessed on 29 January 2024).
- thyssenkrupp. *Ammonia technology: Thyssenkrupp Industrial Solutions*. Boots your business with our leading fertilizer technology, 2018. Available online: <https://www.thyssenkrupp-industrial-solutions.com/en/products-and-services/fertilizer-plants> (accessed on 29 January 2024).
- Abdulhady, H. Decarbonizing Energy sector: Low-Carbon Hydrogen and Ammonia as energy carrier. Pre-Dinner Workshop. In *2nd 2023 Hybrid Meeting*, Texas, Feb. 02, 2023; AIChE, Ed., 2023 (accessed on 29 January 2024).
- Bagga, K. Flexible ammonia synthesis and large scale ammonia cracking technology by Uhde. In *Ammonia Energy Conference 2021 – Australia*, Online, 25. - 27.08.2021; Ammonia Energy Association, Ed., 2021 (accessed on 29 January 2024).
- Schmid, H.-P. Decentralised extraction of Hydrogen from Green Ammonia. In *HyVolution*, Paris, 01. - 02.02.2023; France Hydrogène, GreenTech+, Eds., 2023 (accessed on 29 January 2024).
- O'Connor, C.; Galnares, A. Sharing lessons learned from the world's most efficient ammonia to hydrogen conversion project. In *HyVolution*, Paris, 01. - 02.02.2023; France Hydrogène, GreenTech+, Eds., 2023 (accessed on 29 January 2024).
- Egerer, J.; Grimm, V.; Niazmand, K.; Runge, P. The economics of global green ammonia trade – »Shipping Australian wind and sunshine to Germany«. *Applied Energy* **2023**, *334*, 120662, doi:10.1016/j.apenergy.2023.120662 (accessed on 31 January 2024).
- Ming, L.; Mengyao, Y.; Clara, N.K.L. *Ammonia as a Marine Fuel – Bunkering, Safety and Release Simulations*, Singapore, 2022. Available online: <https://ebook.ntu.edu.sg/ammonia-as-a-marine-fuel.html> (accessed on 2 February 2023).

23. Precedence Research. *Green Ammonia Market Size, Trends, Growth, Report 2030*, 2023. Available online: <https://www.precedenceresearch.com/green-ammonia-market#:~:text=The%20green%20ammonia%20market%20size,yet%20in%20the%20planning%20stages> (accessed on 31 January 2024).
24. Jacobsen, J.H. *Ammonfuel – an industrial view of ammonia as a marine fuel*, 2020. Available online: <https://hafniabw.com/news/ammonfuel-an-industrial-view-of-ammonia-as-a-marine-fuel/> (accessed on 18 January 2023).
25. Moser, J. *Why green ammonia will be the workhorse of EU's future hydrogen economy*; EURACTIV.com, 2022 (accessed on 24 April 2023).
26. Brown, T. MAN Energy Solutions: an ammonia engine for the maritime sector. Available online: <https://www.ammoniaenergy.org/articles/man-energy-solutions-an-ammonia-engine-for-the-maritime-sector/> (accessed on 31 January 2024).
27. European Commission; Directorate-General for Energy. *The impact of industry transition on a CO₂-neutral European energy system: METIS 3 - Study S5*; Publications Office of the European Union, 2023 (accessed on 16 August 2023).
28. International Energy Agency. *Ammonia Technology Roadmap: Towards more sustainable nitrogen fertiliser production*, 2021. Available online: <https://www.iea.org/reports/ammonia-technology-roadmap> (accessed on 2 February 2023).
29. Levi, P.G.; Cullen, J.M. Mapping Global Flows of Chemicals: From Fossil Fuel Feedstocks to Chemical Products. *Environ. Sci. Technol.* **2018**, *52*, 1725–1734, doi:10.1021/acs.est.7b04573 (accessed on 31 January 2024).
30. *Bekanntmachung einer sicherheitstechnischen Regel der Kommission für Anlagensicherheit: Sicherheitstechnische Anforderungen an Ammoniak-Kälteanlagen: TRAS 110*, 2021 (accessed on 11 July 2023).
31. *Zwölfte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes: Störfall-Verordnung - 12. BImSchV*, zuletzt geändert durch Art. 107 V v. 2020 I 1328 (accessed on 10 July 2023).
32. Schotman, H.-P. Ammonia bunkering and storage for the maritime industry during a global ammonia transition. MSc; TU Delft, Delft, 2023 (accessed on 17 July 2023).
33. Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz. *Fortschreibung der Nationalen Wasserstoffstrategie: NWS*, 2023. Available online: <https://www.bmwk.de/Redaktion/DE/Publikationen/Energie/fortschreibung-nationale-wasserstoffstrategie.html> (accessed on 12 September 2023).
34. Tronstad, T.; Åstrand, H.H.; Haugom, G.P.; Langfeldt, L. *Study on the use of fuel cells in shipping*, Hamburg, 2017.
35. The Engineering ToolBox. Ammonia - Properties at Gas-Liquid Equilibrium Conditions. Available online: https://www.engineeringtoolbox.com/ammonia-gas-liquid-equilibrium-condition-properties-temperature-pressure-boiling-curve-d_2013.html (accessed on 28 June 2023).
36. The Engineering ToolBox. Propane Butane Mixture - Evaporation Pressure. Available online: https://www.engineeringtoolbox.com/propane-butane-mix-d_1043.html (accessed on 28 June 2023).
37. Bennani, Y.; Perl, A.; Patil, A.; Someren, C.E.J. Van; Heijne, L.J.M.; Steenis, M. van. *Power-to-Ammonia: Rethinking the role of ammonia - from a value product to a flexible energy carrier: (FlexNH₃)*, 2016. Available online: <https://research.hanze.nl/en/publications/power-to-ammonia-rethinking-the-role-of-ammonia-from-a-value-product> (accessed on 15 July 2020).
38. Dunger, T. CO₂-Reduktion für schwere Güterkraftfahrzeuge im Fernverkehr: Eine systematische Analyse von Optionen für Kraftstoffauswahl und Antriebsstrang. Dissertation; TU Berlin, Berlin, 2018.
39. Bartels, J.B. A feasibility study of implementing an Ammonia Economy. Masterthesis, Iowa, 2008 (accessed on 17 July 2023).
40. *Übereinkommen über die internationale Beförderung gefährlicher Güter auf der Strasse: Agreement concerning the International Carriage of Dangerous Goods by Road (ADR)*, 2023 (accessed on 12 July 2023).
41. Milella, V.; Nachbar, B.; Kelly, A.; Lieske, S.; Bude, S.; Bayer, T.; Horn, E.; Ismar, M.; Sturny, R.; Pfennig, S.; et al. *Potenzialbeschreibung Wasserstofftransport über das Schienennetz*, Wiesbaden, 2020 (accessed on 18 May 2021).
42. *Europäisches Übereinkommen vom 26. Mai 2000 über die internationale Beförderung von gefährlichen Gütern auf Binnenwasserstraßen: ADN 2021* (accessed on 12 July 2023).
43. *Verordnung über die innerstaatliche und grenzüberschreitende Beförderung gefährlicher Güter auf der Straße, mit Eisenbahnen und auf Binnengewässern: Gefahrgutverordnung Straße, Eisenbahn und Binnenschifffahrt - GGVSEB*, 2021 (accessed on 12 July 2023).
44. *Übereinkommen über den internationalen Eisenbahnverkehr (COTIF) Anhang C – Ordnung für die internationale Eisenbahnbeförderung gefährlicher Güter (RID)*, 2023 (accessed on 26 September 2023).
45. *Bekanntmachung der Neufassung der Ordnung für die internationale Eisenbahnbeförderung gefährlicher Güter: RID*, 2022 (accessed on 24 July 2023).

46. fertilizer europe. *Guidance for transporting ammonia by rail*, 2014. Available online: <https://www.fertilizerseurope.com/publications/guidance-for-transporting-ammonia-by-rail-2007-en/> (accessed on 8 February 2023).
47. European Fertilizer Manufacturers Association. *Richtlinien für den Schienentransport von Ammoniak*, Brüssel, Frankfurt am Main, 2007. Available online: <https://www.iva.de/publikationen/richtlinien-fuer-den-schienentransport-von-ammoniak-2007> (accessed on 8 February 2023).
48. Verband der Güterwagenhalter in Deutschland e. V. *Jahresbericht 2021 - 2022*, 2022. Available online: <https://vpihamburg.de/> (accessed on 25 September 2023).
49. Belltheus Avdic, D.; Pauleweit, K.; Rossek, J. *Gesellschaftliche Akzeptanz und praktische Anwendungen von Ammoniak auf Schiffen im Rostocker Hafen*, Berlin, 2022. Available online: <https://www.ikem.de/potenzial-und-herausforderungen-von-gruenem-ammoniak-schiffskraftstoff-im-rostocker-hafen/> (accessed on 4 July 2023).
50. *Nationales Hafenkonzept für die See- und Binnenhäfen* (accessed on 1 August 2023).
51. *International Convention for the Safety of Life at Sea: SOLAS 1974* (accessed on 26 July 2023).
52. *Schiffssicherheitsgesetz: SchSG*, 2023 (accessed on 26 July 2023).
53. Internationaler Code für die Beförderung gefährlicher Güter mit Seeschiffen, Amdt. 41-22: IMDG DE. *Verkehrsblatt* (accessed on 26 July 2023).
54. *Verordnung über die Beförderung gefährlicher Güter mit Seeschiffen: Gefahrgutverordnung See - GGVSee*, 2019 (accessed on 26 July 2023).
55. Wasserstraßen- und Schifffahrtsverwaltung des Bundes. Ausschließliche Wirtschaftszone (AWZ). Available online: <https://www.elwis.de/DE/Seeschifffahrt/Offshore-Windparks/Ausschliessliche-Wirtschaftszone/Ausschliessliche-Wirtschaftszone-node.html> (accessed on 17 May 2022).
56. Vries, N. de. Safe and effective application of ammonia as a marine fuel. Master Thesis; TU Delft, Delft, 2019.
57. *International Code for the Construction and Equipment of Ships Carrying Liquefied Gases in Bulk: IGC Code*, 2023 (accessed on 25 July 2023).
58. *IGC-Code - Internationaler Gastankschiff-Code Internationaler Code für den Bau und die Ausrüstung von Schiffen zur Beförderung verflüssigter Gase als Massengut: IGC-Code - Internationaler Gastankschiff-Code*, 2022 (accessed on 25 July 2023).
59. Ramboll Deutschland GmbH. *Kraftstoffanalyse in der Schifffahrt nach Segmenten: Abschlussbericht*, 2022. Available online: <https://dmz-maritim.de/veroeffentlichungen/> (accessed on 8 February 2023).
60. Al-Breiki, M.; Bicer, Y. Technical assessment of liquefied natural gas, ammonia and methanol for overseas energy transport based on energy and exergy analyses. *International Journal of Hydrogen Energy* **2020**, *45*, 34927–34937, doi:10.1016/j.ijhydene.2020.04.181.
61. Hydrogen Europe. *Ammonia as fuel for shipping: Challenges and opportunities*, 2020.
62. Kawasaki Heavy Industries, Ltd. *Kawasaki Receives an Order for an 86,700 m³ LPG-fueled LPG/ NH3 Carrier*, 2021 (accessed on 15 August 2023).
63. Aldridge, J. *Weight of Freight: Can the ammonia fleet match growing demand?*; Argus Media, 2023 (accessed on 14 August 2023).
64. *Inaugural Multigas ship takes to the seas: Norgas Innovation, the first of a series of innovative, multipurpose gas ships for Skaugen, can carry LNG as well as LPG and petchem gases*; Riviera, 2009 (accessed on 14 August 2023).
65. Brown, T. *Saudi Arabia ships low-carbon ammonia to Japan*; Ammonia Energy Association, 2020 (accessed on 4 August 2021).
66. Martin, L.S.; Witzemann, M.; Del Maestro, A.; Jean, G.; Delannoy, F.; Betz, S. *Laying the foundations of a low carbon hydrogen market in Europe: Hydrogen as the cornerstone of energy transition*, 2021. Available online: <https://www.strategyand.pwc.com/> (accessed on 4 August 2021).
67. Zentralverband der deutschen Seehafenbetriebe e. V. *Seehäfen in der Energiewende: Wasserstoff. Arbeitspapier II-310*, Hamburg, 2021. Available online: <https://zds-seehaefen.de/> (accessed on 17 July 2023).
68. *Verordnung über die Beschaffenheit und die Auszeichnung der Qualitäten von Kraft- und Brennstoffen: 10. BImSchV*, 2019 (accessed on 1 August 2023).
69. Jennert, C.; Eitner, S. EU-Beihilferecht und Seehafeninfrastruktur. *Europäische Zeitschrift für Wirtschaftsrecht (EuZW)* **2013**.
70. Bundesministerium für Digitales und Verkehr. *Die Nationale Hafenstrategie*. Available online: <https://bmdv.bund.de/DE/Themen/Mobilitaet/Wasser/Hafenstrategie/hafenstrategie.html> (accessed on 9 April 2024).
71. Preuß, O. *Die Energiekrise überfordert Deutschlands Häfen*; Welt, 2022 (accessed on 1 August 2023).

72. *Ordnungsbehördliche Verordnung über den Verkehr und den Güterumschlag in Häfen: Allgemeine Hafenverordnung - AHVO*, 2023 (accessed on 1 August 2023).
73. Institute for Sustainable Process Technology. *Power to Ammonia: Feasibility study for the value chains and business cases to produce CO₂-free ammonia suitable for various market applications* TESI115001, 2017.
74. Arbeitsgruppe »Fortschreibung des Leitfadens SFK/TAA-GS-1«. *Empfehlungen für Abstände zwischen Betriebsbereichen nach der Störfall-Verordnung und schutzbedürftigen Gebieten im Rahmen der Bauleitplanung — Umsetzung § 50 BImSchG: Leitfaden KAS- 18*, 2010. Available online: <https://www.kas-bmu.de/kas-leitfaeden-arbeits-und-vollzugshilfen.html> (accessed on 10 July 2023).
75. *Vierte Verordnung zur Durchführung des Bundes- Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über genehmigungsbedürftige Anlagen): 4. BImSchV*, 2022 (accessed on 25 July 2023).
76. *Gesetz zum Schutz vor schädlichen Umwelteinwirkungen durch Luftverunreinigungen, Geräusche, Erschütterungen und ähnliche Vorgänge (Bundes-Immissionsschutzgesetz): BImSchG*, 2022 (accessed on 25 July 2023).
77. *Gesetz über die Umweltverträglichkeitsprüfung: UVPG*, 2023 (accessed on 26 July 2023).
78. Redaktionsgruppe »Leitfaden Genehmigungsverfahren«. *Das Genehmigungs- und Anzeigeverfahren nach dem Bundes-Immissionschutzgesetz: Leitfaden für ein optimiertes und beschleunigtes Verfahren in NRW*. Zugleich Verfahrenshandbuch für Anlagen zur Nutzung erneuerbarer Energien, 2023. Available online: <https://www.umwelt.nrw.de/> (accessed on 10 July 2023).
79. Hessisches Ministerium für Umwelt, Klimaschutz. *Verfahrenshandbuch zum Vollzug des BImSchG: Durchführung von Genehmigungsverfahren*, 2022. Available online: <https://umwelt.hessen.de/umwelt/anlagengenehmigung-ueberwachung-sicherheit> (accessed on 31 July 2023).
80. Freie und Hansestadt Hamburg - Behörde für Umwelt, Klima, Energie und Agrarwirtschaft. *Ihr Lotse zur Antragsberatung bei BIm- SchG-Verfahren*, 2022. Available online: <https://www.hamburg.de/anlagengenehmigung/> (accessed on 31 July 2023).
81. Freie und Hansestadt Hamburg - Behörde für Umwelt, Klima, Energie und Agrarwirtschaft. *Zusammenarbeit der Behörden im Beteiligungsverfahren: Merkblatt – BImSchG-Verfahren*, 2022. Available online: <https://www.hamburg.de/anlagengenehmigung/> (accessed on 31 July 2023).
82. Mabanaft Communications. *Hamburger Energieunternehmen Mabanaft durchläuft Antragskonferenz zum Bau des Ammoniakimportterminals im Hamburger Hafen*, 2023 (accessed on 31 July 2023).
83. *Verordnung über Anlagen zum Umgang mit wassergefährdenden Stoffen: AwSV*, 2020 (accessed on 25 July 2023).
84. European Chemicals Agency. *Ammonia, anhydrous: Brief Profile: Scientific properties*, 2023. Available online: <https://echa.europa.eu/de/brief-profile/-/briefprofile/100.028.760> (accessed on 27 June 2023).
85. *Verordnung über kosmetische Mittel: EG 1223/2009* (accessed on 25 July 2023).
86. Vollmer, A.; Sitzmann, H.; Steinbrecht, K. Ammoniak. In *RÖMPP [Online], RD-01-02123 (2017)*; Georg Thieme Verlag, Ed., 2020 (accessed on 8 April 2020).
87. Appl, M. Ammonia. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley: Chichester, 2010; p 184, ISBN 9783527306732.
88. DIN. *Prüfung von Mineralölkohlenwasserstoffen - Bestimmung der Zündtemperatur*; Beuth Verlag GmbH: Berlin, 2003 (DIN 51794).
89. Schäfer, J.; Martin, B.; Held, D.; Paintner, T.; Brenner, L. *Ammoniak als Treibstoff in der See- und Binnenschifffahrt: Rechtswissenschaftliche Studie zu den landseitigen Rahmenbedingungen der ammoniakbasierten Schifffahrt*. Studie im Rahmen des Projekts CAMPFIRE. 2021, 2021. Available online: <https://www.ikem.de/publikation/ammoniak-treibstoff/> (accessed on 28 September 2022).
90. *Gesetz zur Beschleunigung des Einsatzes verflüssigten Erdgases: LNG-Beschleunigungsgesetz - LNGG*, 2023 (accessed on 2 August 2023).
91. Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz. *Bundesrat verabschiedet Gesetzentwurf zur Änderung des LNG-Beschleunigungsgesetzes*, 2023 (accessed on 2 August 2023).
92. Zentralverband der deutschen Seehafenbetriebe e. V. *Seehäfen in der Energiewende: Wasserstoff: Aktualisiertes Positionspapier II- 310*, Hamburg, 20.01.2022. Available online: <https://zds-seehaefen.de/> (accessed on 17 July 2023).
93. DNV. *LPG as a Marine Fuel*, 2017.
94. Matvoz, M. Portal myLPG.eu: LPG Propane/Butane mixture. Available online: <https://www.mylpg.eu/useful/lpg-mixture> (accessed on 28 June 2023).
95. Nikolau, G.; Xydias, N. *Guide for LPG Marine Fuel Supply: LPG Bunkering*, 2019. Available online: <https://www.wlpga.org/> (accessed on 7 June 2023).
96. *Vollzugshinweise »Immissionsschutz in der Gasmangellage«*, 2023 (accessed on 31 July 2023).

97. Badakhsh, A.; Kwak, Y.; Lee, Y.-J.; Jeong, H.; Kim, Y.; Sohn, H.; Nam, S.W.; Yoon, C.W.; Park, C.W.; Jo, Y.S. A compact catalytic foam reactor for decomposition of ammonia by the Joule-heating mechanism. *Chemical Engineering Journal* **2021**, *426*, 130802, doi:10.1016/j.cej.2021.130802.
98. Clean Hydrogen Partnership. Electrified Single Stage Ammonia Cracking to Compressed Hydrogen: Project Information. Available online: https://www.clean-hydrogen.europa.eu/projects-dashboard/projects-repository/single_en (accessed on 26 March 2024).
99. Statista. Capacity of the largest solar photovoltaic power plants operating in Germany as of March 2023. Available online: <https://www.statista.com/statistics/1392842/largest-solar-power-plants-germany/> (accessed on 26 March 2024).
100. Varisli, D.; Korkusuz, C.; Dogu, T. Microwave-assisted ammonia decomposition reaction over iron incorporated mesoporous carbon catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* **2017**, *201*, 370–380, doi:10.1016/j.apcatb.2016.08.032.
101. Wang, L.; Yi, Y.; Zhao, Y.; Zhang, R.; Zhang, J.; Guo, H. NH₃ Decomposition for H₂ Generation: Effects of Cheap Metals and Supports on Plasma-Catalyst Synergy. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 4167–4174, doi:10.1021/acscatal.5b00728.
102. Hirabayashi, S.; Ichihashi, M. Adsorption and dehydrogenation of ammonia on vanadium and niobium nitride cluster cations. *International Journal of Mass Spectrometry* **2016**, *407*, 86–91, doi:10.1016/j.ijms.2016.07.009.
103. Hu, T.; Wang, Y. Effect of Operating and Geometrical Parameters on Ammonia Decomposition in a Tubular Reactor Driven by Concentrating Solar Power. *J. Energy Eng.* **2020**, *146*, doi:10.1061/(ASCE)EY.1943-7897.0000664.
104. Hanada, N.; Hino, S.; Ichikawa, T.; Suzuki, H.; Takai, K.; Kojima, Y. Hydrogen generation by electrolysis of liquid ammonia. *Chem. Commun. (Camb)* **2010**, *46*, 7775–7777, doi:10.1039/c0cc01982h.