

VERFASST VON



Daniel C.

Cano-Blanco, M. Sc.

ist Doktorand an der École polytechnique fédérale de Lausanne (EPFL) und am Zentrum für Energie- und Umweltwissenschaften des Paul Scherrer Instituts (PSI) in Villigen (Schweiz).



Silas Wüthrich, M. Sc.

ist Doktorand an der Fachhochschule Nordwestschweiz (FHNW) und am Karlsruher Institut für Technologie (KIT).



Dr. Davide Ferri

ist Leiter der Gruppe für Angewandte Katalyse und Spektroskopie am Zentrum für Energie- und Umweltwissenschaften des Paul Scherrer Instituts (PSI) in Villigen (Schweiz).



Prof. Dr. Oliver Kröcher

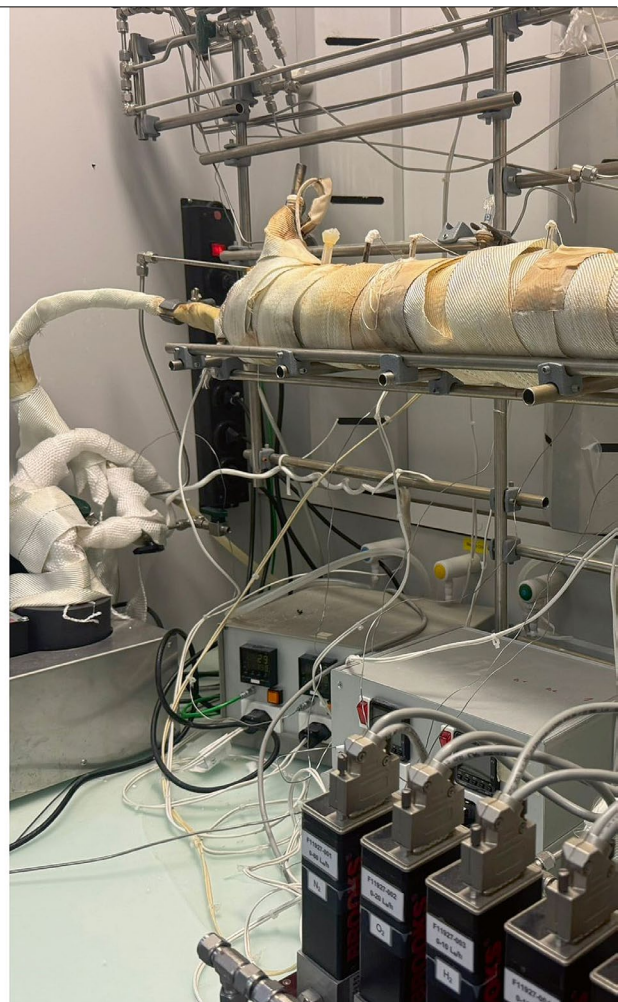
ist Titularprofessor an der École polytechnique fédérale de Lausanne (EPFL) und Laborleiter am Zentrum für Energie- und Umweltwissenschaften des Paul Scherrer Instituts (PSI) in Villigen (Schweiz).

Katalytische Abgasnachbehandlung für Ammoniakmotoren mit Fe-ausgetauschten Zeolithen

Ammoniak ist ein vielversprechender Kandidat als Kraftstoff, um die Dekarbonisierung großer Verbrennungsmotoren voranzutreiben. Das erfordert jedoch geeignete Katalysatoren zur Reduzierung der im Abgas enthaltenen Schadstoffe. Untersuchungen im FVV-Projekt (Nr. 1461), die am Paul Scherrer Institut (PSI) durchgeführt wurden, deuten darauf hin, dass Fe-ausgetauschte Zeolithe die am besten geeigneten Katalysatoren zur Behandlung des komplexen Abgasgemischs sind.



© PSI



1	NUTZUNG VON UNVERBRANNTAM AMMONIAK
2	METHODIK
3	EMISSIONEN AUS DER NH ₃ -ZÜNDUNG
4	N ₂ O-UMWANDLUNG AN EINEM KOMMERZIELLEN FE-AUSGETAUSCHTEN ZEOLITHKATALYSATOR
5	AUSWIRKUNGEN HÖHERER NH ₃ - UND WASSERKONZENTRATIONEN
6	SCHLUSSFOLGERUNGEN UND AUSBLICK

1 NUTZUNG VON UNVERBRANNTAM AMMONIAK

Die Dekarbonisierung ist ein wichtiges Ziel für eine nachhaltige Gesellschaft und den globalen Umweltschutz. Ammoniak (NH₃) wird als potenzieller alternativer Kraftstoff in Sektoren gehandelt, die schwer zu elektrifizieren sind, wie beispielsweise der Schifffahrt. NH₃ gilt derzeit ebenso wie Methanol als attraktiver und sicherer Wasserstoffträger, weist jedoch eine hohe Mindestzündenergie und einen niedrigen Heizwert auf, was zu schwierigen Zündeigenschaften führt. Daher ist entweder der Einsatz eines klassischeren Zündbrennstoffs zum Starten der Verbrennung im Zweitstoffbetrieb oder eine Zündunterstützung mit teilweise gespaltenem NH₃ für die Fremdzündung erforderlich. Zudem ist die NH₃-Verbrennung relativ langsam, was dazu führt, dass große NH₃-Anteile bei vorgemischtem Verbrennungsverfahren unverbrannt bleiben. Deshalb sind NH₃ und das bei der Verbrennung daraus gebildete Lachgas (N₂O) die beiden Hauptschadstoffe von Ammoniakmotoren, wobei N₂O ein extrem hohes Treibhauspotenzial aufweist. Das kann den intrinsischen Klimavorteil von NH₃ als kohlenstofffreier Kraftstoff zunichtemachen. Das Vorhandensein zusätzlicher hoher Stickoxidkonzentrationen (NO) macht eine katalytische Nachbehandlung der Motorabgase unabdingbar. Dies bleibt jedoch eine Herausforderung, da das komplexe Abgasgemisch größere Mengen an Wasserdampf enthält, als sie bei der Verbrennung herkömmlicher Kraftstoffe vorkommen.

Um die hohe Konzentration an unverbranntem NH₃ zu senken, könnte eine katalytische Abgasnachbehandlung mit einem herkömmlichen Dieseloxydationskatalysator oder NH₃-Oxydationskatalysator erfolgen. Solche Katalysatoren enthalten jedoch teure Edelmetalle, was im maritimen Sektor aufgrund der großen Mengen, die auf Schiffen benötigt werden, nicht realistisch ist. **BILD 1** zeigt, dass durch nicht-selektive NH₃-Oxidation NO und N₂O produziert werden könnten, wodurch deren Konzentrationen im Abgas im Vergleich zu den Eingangskonzentrationen (beispielsweise 1500 ppm für NO und 150 ppm für N₂O) sogar noch steigen. Dieses Problem bleibt auch bestehen, wenn N₂O und NO in einem ersten katalytischen Schritt erfolgreich entfernt werden: Das überschüssige NH₃ benötigt einen zweiten Katalysator, um vollständig zu N₂ oxidiert zu werden. Das gleichzeitige Vorhandensein von NH₃ und NO (und O₂) kann alternativ verwendet werden, um eine Umwandlung beider Schadstoffe über einen Katalysator für die Selektive Katalytische Reduktion (SCR) zu erreichen, der NH₃ als Reduktionsmittel für NO nutzt. Hierbei handelt es sich um eine ausgereifte Technologie, die bei Pkw, schweren Lkw und in stationären Anlagen eingesetzt wird. Die Annahme, dass N₂O an diesem katalytischen Schritt nicht beteiligt ist, macht einen zweiten Katalysator erforderlich, um N₂O in Gegenwart großer Mengen von Wasserdampf in N₂ und O₂ zu zerlegen. Obwohl es bereits Kataly-

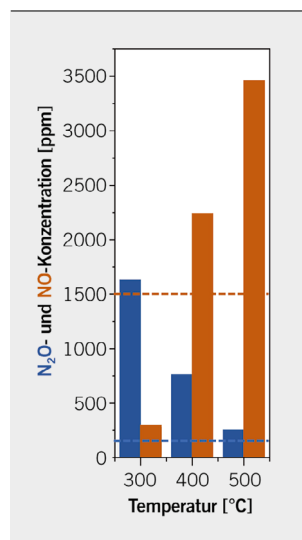


BILD 1 Nach einem kommerziellen edelmetallhaltigen Oxidationskatalysator gemessene Konzentrationen von N₂O (blau) und NO (rot) (Reaktionsgemisch mit 1500 ppm NO, 150 ppm N₂O, 3000 ppm NH₃, 2 Vol.-% O₂, 10 Vol.-% H₂O); die horizontalen gestrichelten Linien stellen die Konzentrationen von N₂O und NO im Ausgangsgas dar (© PSI)

sarttechnologien für diesen Zweck gibt, bleibt die N₂O-Zersetzung eine Herausforderung, da diese empfindlich auf kleinste Wassermengen reagiert und weitgehend auf Edelmetalle angewiesen ist, um eine hohe katalytische Aktivität bei niedrigen Temperaturen sicherzustellen. Eine Alternative, die die Forschenden des PSI im Projekt gemeinsam mit den Industriepartnern der entsprechenden FVV-Gruppe in Betracht zogen, besteht in der Nutzung der kombinierten SCR von N₂O und NO durch NH₃, wobei deren gleichzeitiges Vorhandensein im Abgas genutzt wird [1]. Für die simultane Reaktion aller drei Schadstoffe eignen sich vor allem Katalysatoren auf Basis von Eisen(Fe)-ausgetauschten Zeolithen. Dabei handelt es sich um verfügbare Katalysatortechnologien, die bereits im industriellen Maßstab zur Zersetzung von N₂O und zur Umwandlung von NO durch SCR bei mittleren Temperaturen eingesetzt werden. In diesem Projekt haben die Forschenden mehrere Katalysatoren für die gewünschte Reaktion evaluiert, die möglichen Auswirkungen von NH₃-Überschuss, O₂-Konzentration und Wasserdampf ermittelt und die Ergebnisse mit einem kommerziellen Katalysator verglichen.

2 METHODIK

Für die katalytischen Tests wurde die Gaszufuhr zum Katalysator in Absprache mit den FVV-Gruppenmitgliedern auf 1500 ppm NO_x, 150 ppm N₂O, 3000 ppm NH₃, 10 Vol.-% H₂O und 2 Vol.-% O₂ mit N₂-Rest bei einer Raumgeschwindigkeit (Gas Hourly Space Velocity, GHSV) von 15.000/h festgelegt, **BILD 2** (a). Die Katalysatoren wurden in Form von sogenannten Washcoatmonolithen in einem beheizten horizontalen Quarzglas-Rohrreaktor getestet, der zur Onlinegasanalyse an ein Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer (FTIR) angeschlossen wurde. Die Umwandlung von N₂O und NO wird als $100 \times (C_{\text{ein}} - C_{\text{aus}}) / C_{\text{ein}}$ berechnet, wobei C die Konzentrationen der jeweiligen Gase vor beziehungsweise nach dem Katalysator in Volumen-ppm darstellt.

3 EMISSIONEN AUS DER NH₃-ZÜNDUNG

Die für die katalytischen Messungen verwendete Abgaszusammensetzung wurde gemeinsam mit den Industriepartnern der FVV-

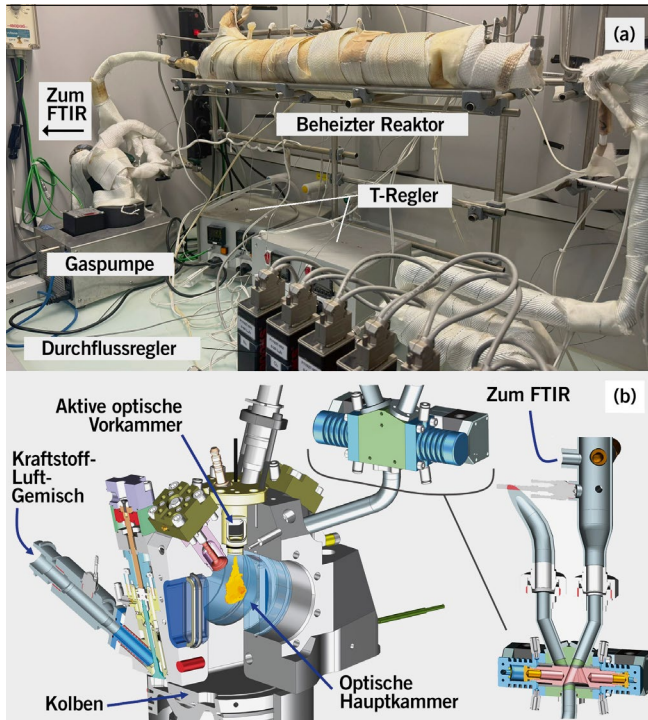


BILD 2 Aufbau zur Ermittlung der katalytischen Aktivität monolithischer Proben (a) und Flex-OeCoS-Motorenprüfstand (b); FTIR = Fourier Transform Infrared Spectroscopy (© PSI | FHNW)

Gruppe für die verschiedenen Motortypen festgelegt. Die Abgaszusammensetzung wurde zusätzlich am optischen Motorprüfstand Flex-OeCoS der Fachhochschule Nordwestschweiz (FHNW) verifiziert, **BILD 2** (b), der auch eine visuelle Überprüfung der Verbren-

nungs- und Zündeigenschaften des Kraftstoffs in einem Zylinder eines angetriebenen Motorblocks ermöglicht [2, 3]. Unter motorrelevanten Bedingungen erzeugt der Prüfstand Druck- und Temperaturbedingungen im Abgassystem, die denen eines Einzylindermotors ähneln. Die homogen vorgemischte Ladung ließ sich im Luft-Kraftstoff-Äquivalenzverhältnissbereich von 0,75 bis 2 mit Dodecan (1 bis 2 % energetisch) als Referenz für Dieselpilotkraftstoff problemlos zünden. Aufgrund der Flammlöschung auf den für den optischen Zugang benötigten großen Oberflächen wurden hohe Konzentrationen an unverbranntem NH₃ gemessen. Die NH₃-Messergebnisse sind relativ zur gemessenen Konzentration von 10.500 ppm bei λ=1 angegeben. Die N₂O-Emissionen steigen linear an, solange die Verbrennung vollständig erfolgt (unter λ=1), während bei höheren Luft-Kraftstoff-Äquivalenzwerten ein steiler Anstieg von 35 ppm auf über 140 ppm N₂O beobachtet wurde. Die gemessenen NO-Emissionen sind etwa 40-mal höher als die NO₂-Emissionen und betragen 3800 ppm NO bei einem Luft-Kraftstoff-Äquivalenzverhältnis von 1,3. **BILD 3** zeigt die gemessenen Konzentrationen von NO₂, NO, N₂O und NH₃ als Funktion des Luft-Kraftstoff-Äquivalenzverhältnisses, die in den Bereichen von 10 bis 90 ppm NO₂, 200 bis 3700 ppm NO, 10 bis 140 ppm N₂O sowie 95 und 470 % NH₃ lagen, verglichen mit ihrem Referenzpunkt im Bereich eines Luft-Kraftstoff-Äquivalenzverhältnisses von 0,8 bis 2.

4 N₂O-UMWANDLUNG AN EINEM KOMMERZIELLEN FE-AUSGETAUSCHTEN ZEOLITHKATALYSATOR

Der im Projekt verwendete kommerzielle Fe-Zeolith-basierte Katalysator zersetzt N₂O in Gegenwart von O₂ im Temperaturbereich von 300 bis 500 °C effektiv zu N₂ und O₂ [4]. Die Effizienz dieses Katalysatortyps kann unmittelbar mit denjenigen anderer typischer SCR-Katalysatoren zum Beispiel auf Basis von Kupfer(Cu)-

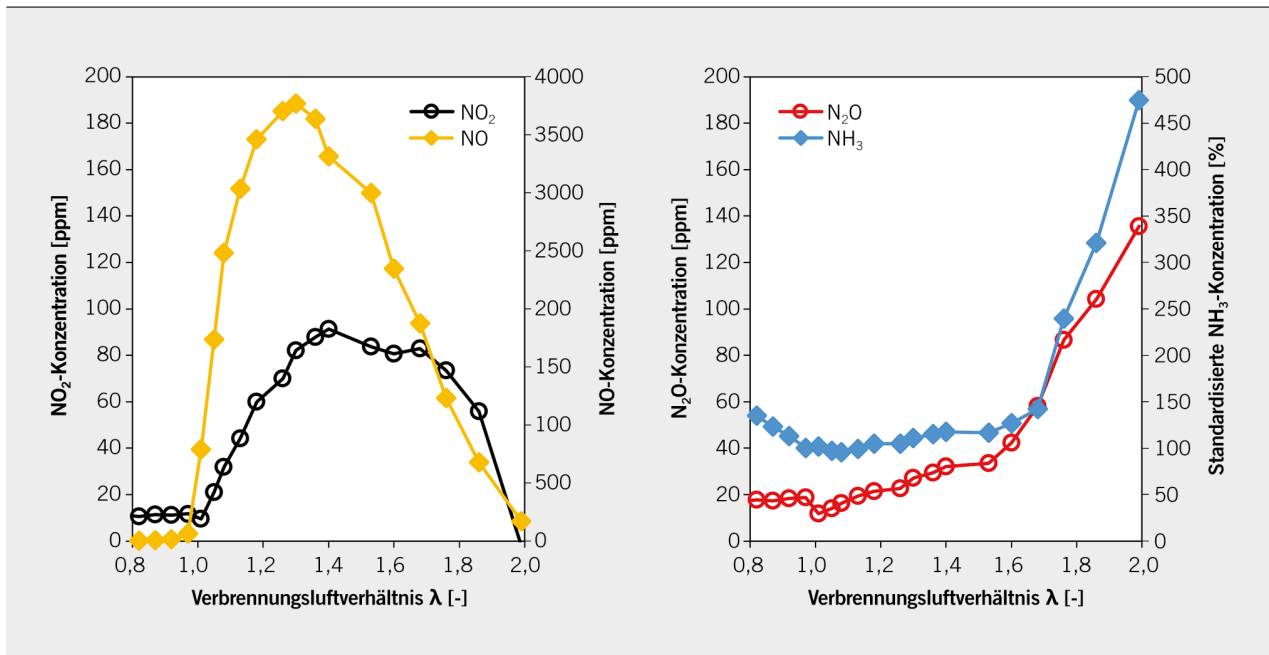


BILD 3 Konzentrationen von NO₂, NO, N₂O und NH₃ (standardisiert), gemessen als Funktion des Luft-Kraftstoff-Verhältnisses im Flex-OeCoS-Motorenprüfstand; die standardisierte NH₃-Konzentration wird als prozentuale Abweichung vom bei λ = 1 (10.500 ppm NH₃) gemessenen Punkt ausgedrückt (© PSI | FHNW)

ausgetauschten Zeolithen oder Vanadium (V) verglichen werden. **BILD 4** verdeutlicht, dass Fe-ausgetauschte Zeolithe unter den beschriebenen Bedingungen die Katalysatoren der Wahl für diese komplexe Reaktion sind – mit einer N_2O -Umwandlung von über 90 % bei 500 °C. Wasserdampf unterdrückt jedoch die N_2O -Zersetzungsaktivität von Fe-ausgetauschten Zeolithen vollständig, sodass 10 Vol.-% H_2O bei gleicher Temperatur nur zu einer N_2O -Umwandlung von circa 10 % führen. Reduktionsmittel wie Kohlenmonoxid (CO) oder NH_3 helfen, die inhibierende Wirkung von Wasserdampf zu kompensieren, wobei das Ausmaß von deren Konzentrationen abhängt. Während NH_3 im Abgas des Ammoniakmotors vorhanden ist, könnte auch CO als Ergebnis der Verbrennung eines Pilotkraftstoffs (zum Beispiel Diesel) vorhanden sein. Das gleichzeitige Vorhandensein von NO und NH_3 bei einem NO/ NH_3 -Verhältnis von 1 liefert die besten N_2O -Umsätze mit einem Wert von 20 % bei 400 °C und vollständige Konversion bei 500 °C. Gleichzeitig findet an diesem Katalysator ein NO-Abbau statt, was die Hypothese bestätigt, dass der gleichzeitige Umsatz von N_2O und NO mit NH_3 über Fe-ausgetauschten Zeolithen erreicht werden kann.

Die in **BILD 4** beobachtete Förderung der N_2O -Konversion spiegelt sich in der Förderung des NO-Abbaus durch N_2O und NH_3 wider, die bei unterschiedlichen Temperaturen und mit unterschiedlichen N_2O -Konzentrationen in der Abgaszufuhr beobachtet werden. Es ist jedoch bekannt, dass auch N_2O allein den NO-Abbau fördern kann. Diese spezielle Fe-Zeolith-Technologie wird als N_2O -Zersetzungskatalysator kommerzialisiert. Sie zeigt unter Bedingungen der simultanen N_2O - und NO-SCR mit NH_3 bei 400 °C und darüber bereits bei N_2O -Konzentrationen unter 150 ppm einen verbesserten NO-Umsatz. Je höher die N_2O -Konzentration, desto stärker ist jedoch der fördernde Effekt auf den NO-Umsatz.

Aus molekularer Sicht beinhaltet der Reaktionsmechanismus der N_2O -Zersetzung eine schnelle Oxidation von Fe^{2+} -Ionen durch N_2O mit Desorption von N_2 , gefolgt von der langsameren Reduktion von Fe^{3+} mit langsamer Rekombination von Sauerstoffatomen zu desorbierendem O_2 , was den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der SCR-Reaktion darstellt. Die Verbesserung der N_2O -Umwandlung in Gegenwart von NO und NH_3 lässt darauf schließen, dass Reduktionsmittel wie CO, NH_3 sowie NO und NH_3 den Reduktionsschritt erleichtern und so die Reaktion beschleunigen. Ebenso hängt der verbesserte NO-Umsatz mit der raschen Oxidation von adsorbiertem NO durch das Oxidationsmittel N_2O zusammen. Daten, die an verschiedenen Katalysatoren der Industriepartner der FVV-Gruppe unter identischen Bedingungen gewonnen wurden, bestätigen, dass für die N_2O -Aktivierung und die NO-Adsorption zwei unterschiedliche Fe-Zentren erforderlich sind, die sich hinsichtlich ihrer Koordinationsumgebung innerhalb des Zeolithgerüsts unterscheiden. Das lässt darauf schließen, dass unterschiedliche Zeolithgerüste unterschiedliche katalytische Aktivitäten gegenüber dieser Reaktion aufweisen, da die Anteile der Fe-Ionen in diesen beiden Koordinationsumgebungen je nach Zeolithstruktur variieren.

5 AUSWIRKUNGEN HÖHERER NH_3 - UND WASSERKONZENTRATIONEN

Die Daten in **BILD 4** zur gleichzeitigen Konversion von NO und N_2O wurden bei einem Verhältnis von NO/ NH_3 = 1 ermittelt. Im Vergleich zur Reaktion der Einzelkomponenten (N_2O -Zersetzung beziehungsweise NH_3 -SCR) wurden verbesserte N_2O - und

Fundiertes Fachwissen für Ihr Team!

Die digitale Unternehmenslizenz



MTZ

MOTORTECHNISCHE ZEITSCHRIFT

NEU!
Direkt online bestellen und bis zu 60% Rabatt sichern.



Wir beraten Sie gern:

Ramona Wendler | Tel. 0611 7878-126
magazinlizenzen@springernature.com

NO-Umsätze erzielt. Die Exposition des Katalysators gegenüber einer doppelten NH₃-Konzentration, die dessen Überschuss im Abgas eines potenziellen Ammoniakmotors simulierte, führte jedoch zu einem Anstieg der Konzentration beider Stickoxide, was auf einen nach oben limitierten Effekt von NH₃ auf die Förderung der N₂O- und NO-Umwandlung hindeutet. Wasser im Reaktionszulauf hat zudem einen signifikanten negativen Einfluss auf die katalytische Aktivität gegenüber beiden Schadstoffen und beeinflusst somit den Reaktionsmechanismus, wahrscheinlich durch die Hemmung der Reduktion von Fe³⁺-Ionen. Bei einer Wasserdosierung von 14 Vol.-% zum Katalysator betrug der Verlust beim N₂O-Umsatz im Vergleich zum Fall ohne Wasserdosierung etwa 20 %, während beim NO-Umsatz ein Rückgang von 30 % zu verzeichnen war. Höhere Wasserkonzentrationen, die bei der Verbrennung von NH₃ im Abgas zu erwarten sind, dürften die Leistung des Katalysators noch stärker beeinträchtigen, was untersucht werden muss. Das trifft auch auf die mögliche Desaktivierung des Katalysators durch Wasser im Dauerbetrieb zu.

6 SCHLUSSFOLGERUNGEN UND AUSBLICK

Die in diesem FVV-Projekt durchgeführten Arbeiten zeigen, dass die Zusammensetzung des Abgases aus der Verbrennung von NH₃ komplex ist und dass Fe-ausgetauschte Zeolithkatalysatoren potenzielle Kandidaten zur Emissionsminderung sind, insbesondere von N₂O. Neben N₂O als integralem Bestandteil des Abgases von Ammoniakmotoren ist bei vorgemischten Verbrennungsverfahren

mit NH₃-Schlupf zu rechnen. Der Katalysator nutzt die im Abgas vorhandenen Schadstoffe N₂O, NO und NH₃ für deren gleichzeitige Umwandlung. Unter den hier verwendeten Bedingungen beginnt die N₂O-Umsetzung bei circa 350 °C und steigt auf über 90 % bei einer Temperatur von 450 °C. In Abhängigkeit von der NH₃- und Dampfkonzentration werden die Inhibierung des N₂O- und damit des NO-Umsatzes beobachtet, die bei der Katalysatorentwicklung berücksichtigt werden müssen.

Aufgrund dieser Ergebnisse untersuchen die Forschenden nun, wie sich Katalysatoreigenschaften wie der Säuregehalt auf die gleichzeitig angestrebte Umwandlung von N₂O und NO auswirken. Dabei wird auch die Stabilität von Fe-ausgetauschten Zeolithen gegenüber hydrothormaler und chemischer Alterung betrachtet.

LITERATURHINWEISE

- [1] Cano-Blanco, D. C.; Wüthrich, S.; Herrmann, K.; Kröcher, O.; Ferri, D.: N₂O Exhaust Gas Treatment in Ammonia Engines. FVV-Projekt 1381, Abschlussbericht, Frankfurt am Main, 2025
- [2] Wüthrich, S.; Albrecht, P.; Cartier, P.; Herrmann, K.: The GHG reduction potential of high-IMEP pure ammonia combustion. In: Buchholz, B. (Hrsg.): The Future of Large Engines VIII, S. 293-318
- [3] Wüthrich, S.; Weisser, G.; Albrecht, P.; Herrmann, K.: Ignition and combustion behavior of H₂/CH₄ blends at conditions relevant for large engines. 31st CIMAC World Congress, Zürich, 2025
- [4] Cano-Blanco, D. C.; Elsener, M.; D'Alessandri, J.; Peitz, D.; Ferri, D.; Kröcher, O.: Critical aspects in the catalytic emission control of exhaust gases containing NH₃, NO_x and N₂O. In: Journal of Ammonia Energy 2 (2024), Nr. 1, S. 64-72

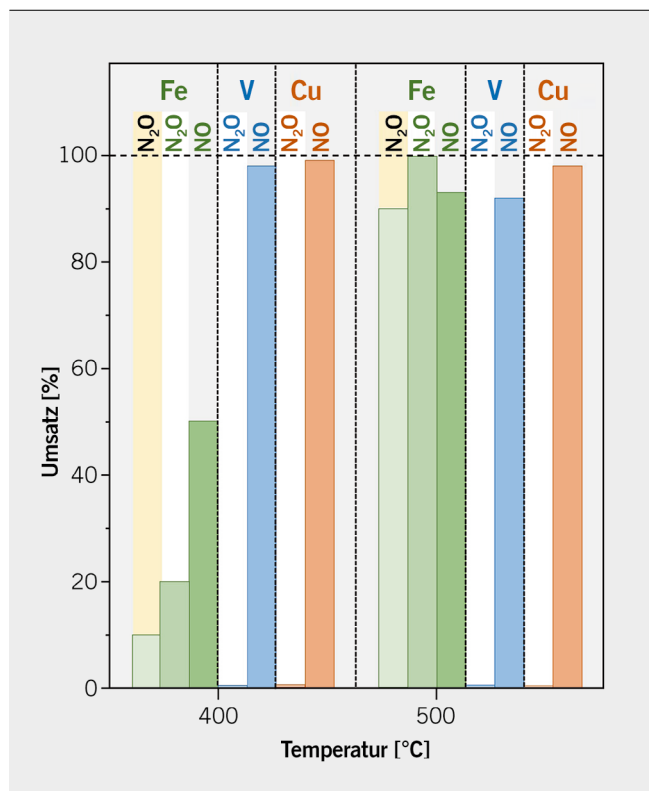


BILD 4 Vergleich der NO- und N₂O-Umwandlung an Fe- (grün), V- (blau) und Cu-basierten (orange) SCR-Katalysatoren bei 400 und 500 °C (Reaktionsgemisch mit 1500 ppm NO, 150 ppm N₂O, 3000 ppm NH₃, 2 Vol.-% O₂, 10 Vol.-% H₂O) und mit N₂O-Zersetzung an Fe-basiertem SCR-Katalysator (150 ppm N₂O, 2 Vol.-% O₂; gelbe Fläche) (© PSI)

DANKE

Das Forschungsprojekt „N₂O-Abgasbehandlung in Ammoniakmotoren“ (FVV-Projekt Nr. 1461) wurde vom Paul Scherrer Institut (PSI) unter der Leitung von Prof. Oliver Kröcher durchgeführt. Der projektbegleitende FVV-Arbeitskreis wurde von Dr. Daniel Peitz (Hug Engineering) geleitet. Die Finanzierung erfolgte durch FVV-Eigenmittel und Förderung durch das Schweizer Bundesamt für Energie („N₂Ooff – N₂O exhaust gas treatment in ammonia engines“, SI/502509-01). Die Autoren danken der FVV und allen am Projekt Beteiligten für ihre Unterstützung, besonders für die Bereitstellung von Katalysatormustern durch Mitgliedsunternehmen aus dem Arbeitskreis und durch Clariant. Prof. Kai Herrmann, John D'Alessandri (PSI) und Dr. Daniel Peitz (Hug Engineering) sind Co-Autoren dieser Arbeit.



READ THE ENGLISH E-MAGAZINE

Test now for 30 days free of charge: www.mtz-worldwide.com



Elektrische Antriebe und Energiesysteme 2026

Mobilität und Energie
gesamtheitlich umsetzen

19. – 20. Mai 2026
Frankfurt am Main

/ ELEKTRISCHE ANTRIEBSSYSTEME

Technologie, Effizienz und Wirtschaftlichkeit

/ NETZ- UND LADEINFRASTRUKTUR

Bidirektionales und Schnellladen, Grid Integration,
Kosten, Reichweite, Ladezeit

/ INTERNATIONALE ANSÄTZE

Produktion, Distribution, Verteilernetze, Kosten

/ ENERGIESPEICHER

Batterietechnologien, Rekuperation, H₂-Speicherung

/ NACHHALTIGKEIT UND KLIMASCHUTZ

LCA, CO₂-Kreislaufwirtschaft, CO₂-Footprint

