



Neuartiger emissionsarmer Kaminofen (DBU-NEKO)

Autoren:

René Bindig, Saad Butt, Dr. Ingo Hartmann (DBFZ),
Daniel Dvoracek, Prof. Dr. W.-D. Einicke, Prof. Dr. Dirk Enke
(Universität Leipzig), Bodo Specht, Frank Werner (Specht)

Gefördert durch:

gefördert durch



Deutsche Bundesstiftung Umwelt



Bundesministerium
für Ernährung
und Landwirtschaft

IMPRESSUM

Herausgeber:

DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum
gemeinnützige GmbH
Torgauer Straße 116
04347 Leipzig
Telefon: +49 (0)341 2434 - 112
Fax: +49 (0)341 2434 - 133
info@dbfz.de

Förderung:

Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft
aufgrund eines Beschlusses des Deutschen
Bundestages

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Geschäftsführung:

Prof. Dr. Michael Nelles
(Wissenschaftlicher Geschäftsführer)
Daniel Mayer
(Administrativer Geschäftsführer)

DBFZ Report Nr. 27

Neuartiger emissionsarmer Kaminofen (DBU-NEKO)
Leipzig: DBFZ, 2016
ISSN: 2197-4632 (Online)
ISSN: 2190-7943 (Print)
ISBN: 978-3-946629-05-4

Bilder: Sofern nicht direkt am Bild vermerkt: DBFZ, ETE Ing.,
Stefanie Bader (Karte), Grzegorz Polak/Fotolia.com
(Titelseite, oben, 2. v. l.)

Copyright: Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil dieser Broschüre darf ohne die schriftliche Genehmigung des Herausgebers vervielfältigt oder verbreitet werden. Unter dieses Verbot fällt insbesondere auch die gewerbliche Vervielfältigung per Kopie, die Aufnahme in elektronische Datenbanken und die Vervielfältigung auf CD-ROM

Datum der Veröffentlichung: 16. September 2016

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikationen in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet unter der Adresse www.dnb.de abrufbar.

ANFAHRT

Mit dem Zug: Ankunft Leipzig Hauptbahnhof; Straßenbahn Linie 3/3E (Richtung Taucha/Sommerfeld) bis Haltestelle Bautzner Straße; Straße überqueren, Parkplatz rechts liegen lassen, geradeaus durch das Eingangstor Nr. 116, nach ca. 100 m links, der Eingang zum DBFZ befindet sich nach weiteren 60 m auf der linken Seite.

Mit dem Auto: Über die Autobahn A 14; Abfahrt Leipzig Nord-Ost, Taucha; Richtung Leipzig; Richtung Zentrum, Innenstadt; nach bft Tankstelle befindet sich das DBFZ auf der linken Seite (siehe „... mit dem Zug“).

Mit der Straßenbahn: Linie 3/3E (Richtung Taucha/Sommerfeld); Haltestelle Bautzner Straße (siehe „... mit dem Zug“).



Entwicklung, Untersuchung und Einsatz neuartiger katalytisch wirksamer Baugruppen zur Darstellung eines besonders emissionsarmen Kaminofens

nach dem Abschlussbericht (DBU-AZ 28412)

**René Bindig, Saad Butt, Dr. Ingo Hartmann (DBFZ)
Daniel Dvoracek, Prof. Dr. W.-D. Einicke, Prof. Dr. Dirk Enke
(Universität Leipzig), Bodo Specht, Frank Werner (Specht)**

DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum
gemeinnützige GmbH

Torgauer Straße 116
04347 Leipzig

Tel.: +49 (0)341 2434-112
Fax: +49 (0)341 2434-133

www.dbfz.de
info@dbfz.de



Entwicklung, Untersuchung und Einsatz neuartiger katalytisch wirksamer Baugruppen zur Darstellung eines besonders emissionsarmen Kaminofens

Auftraggeber oder
Zuwendungsgeber
(bei Forschungsförderung)

Deutsche Bundesstiftung Umwelt – Referat Klimaschutz & Energie
An der Bornau 2
49090 Osnabrück

Ansprechpartner:

DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH
Torgauer Straße 116
04347 Leipzig
Tel.: +49 (0)341 2434-112
Fax: +49 (0)341 2434-133
E-Mail: info@dbfz.de
Internet: www.dbfz.de

Dr. Ingo Hartmann

Tel.: +49 (0)341 2434-541

E-Mail: ingo.hartmann@dbfz.de

Saad Butt

Tel.: +49 (0)341 2434-425

E-Mail: saad.butt@dbfz.de

Erstelldatum:

28.06.2016

Projektnummer DBFZ:

3130019

Projektnummer Auftraggeber
oder Zuwendungsgeber:

DBU - AZ 28412

Gesamtseitenzahl + Anlagen

84

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis.....	VI
1 Zusammenfassung.....	1
2 Einleitung.....	3
3 Katalysatorentwicklung.....	7
3.1 Literaturrecherche	7
3.2 Entwicklung eines katalytisch aktiven Rostes	11
3.2.1 Katalysatorscreening.....	11
3.2.2 Makroporöse Ferrite	17
3.2.3 Verwendung von gefällttem Nickelferrit als Eisen basierter Katalysator.....	22
3.2.4 Herstellung monolithischer Katalysatoren	25
3.3 Katalysatorcharakterisierung	27
3.4 TwinFire-Gate.....	27
3.5 Wandkatalysator.....	28
3.5.1 Oberflächenerhöhung des α -Al ₂ O ₃ -Schwamms als Wandkatalysator.....	28
3.5.2 Charakterisierung gealterter Katalysatoren	30
4 Untersuchungen am Kaminofen.....	37
4.1 Messaufbau und Messgeräte	37
4.2 Referenzversuch	40
4.3 Schwammträgerintegration in den Seitenwänden des unteren Brennraums ohne katalytische Beschichtung.....	42
4.4 Untersuchung des Twinfire Gates als Trägermaterial (Bodenkatalysator) im unteren Brennraum	42
4.5 Katalysatorintegration in den Seitenwänden des unteren Brennraums mit katalytischer Beschichtung.....	43
4.6 Testung des mit NiO _x beschichteten TwinFire-Gates als Bodenkatalysator in Kombination mit dem Wandkatalysator	45
4.7 Vergleich zwischen zwei Brennstoffen: Birkenholz und Buchenholz.....	45
4.8 Wandkatalysatoren auf Basis Alumina-Schwamm: Alterungsversuche der Hauptphase	46
4.9 Katalysatorintegration des Down-Stream-Rostkatalysator	49
5 Optimierung des ausgewählten Kaminofens	50
5.1 CFD-Modellierung zur Optimierung mittels OpenFoam.....	50
5.2 Neu konstruierter Kaminofen mit getrennter Sichtscheibe und erhöhter Brennraumgröße	51
5.3 Minderung der Schadstoffe durch Kombination von Wandkatalysator und Luftregelung	53
5.4 Einsatz eines Brennrings unmittelbar nach dem Rost zur Sekundärluftzufuhr im NEKO-Prototyp	54
5.5 Einsatz des Wandkatalysators (MnO _x /Al ₂ O ₃) kombiniert mit dem Brennring im NEKO-Prototyp	56
5.6 Einsatz des Wandkatalysators (MnO _x /Al ₂ O ₃) mit der erhöhten Oberfläche des Aluminiumoxid-Schwamms im NEKO-Prototyp	56
5.7 Entwicklung eines Regelungssystems für den NEKO-Prototypen.....	57
5.8 Emissionsminderung am NEKO-Prototyp mit Einsatz der Wandkatalysatoren (Pt/MnO _x /Al ₂ O ₃) und Luftregelungssystem am Naturzugschornstein	59

5.9	Einbau eines Gebläses zur Erhöhung der Sekundärluft und Entwicklung der Nachlegemethode bei Einsatz der Regelung.....	60
5.10	Teilnahme des NEKO-Prototyps am Wettbewerb „2014 Collaborative Stove Design Workshop“ in den USA.....	62
6	Feldmessung bei einem privaten Betreiber am NEKO-Prototyp.....	64
6.1	Feldmessung Heizperiode 2012/2013.....	64
6.1.1	Messaufbau und Messgeräte.....	64
6.1.2	Feldmessung 1: Untersuchung der Aktivität des MnO_x/Al_2O_3 -Wandkatalysators auf Basis Mn- Acetat.....	66
6.1.3	Feldmessung 2: Untersuchung der Langzeitstabilität des Wandkatalysators MnO_x/Al_2O_3 auf Mn-Acetat-Basis.....	67
6.1.4	Feldmessung 3: Integration des Wandkatalysators (MnO_x/Al_2O_3) mit Down-Stream-Rostkatalysator (MnO_x/SiC) und TwinFire-Gate (NiO_x).....	68
6.2	Demonstrationsmessungen in der Heizperiode 2013/2014.....	69
6.2.1	Messaufbau und Messgeräte.....	69
6.2.2	Feldmessung: Integration des Brennrings und des Wandkatalysators aus $Pt/MnO_x/Al_2O_3$	70
6.2.3	Untersuchung von alternativen Katalysatoren: Hexaaluminate.....	70
7	Zusammenfassung und Fazit.....	71
8	Verwertung der Ergebnisse.....	72
8.1	Wirtschaftliche Verwertung.....	72
8.2	Wissenschaftliche Verwertung.....	73
	Abbildungsverzeichnis.....	76
	Tabellenverzeichnis.....	79
	Literatur- und Referenzverzeichnis.....	81

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Abkürzung	Erklärung
CF	Co-Fällung
CH ₄	Methan
CO	Kohlenstoffmonoxid
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
E	Extrahiert
F	Festkörperreaktion
FID	Flammenionisationsdetektor
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometer
NE	nicht extrahiert
O ₂	Sauerstoff
Org.-C	organischer Kohlenstoff
PAK	Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe
PCDD/F	Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane
RCF	Refractory-Ceramic-Fiber
RS	Reaktionssintern
SG	Sol-Gel
SO ₂	Schwefeldioxid
TEOS	Tetraethylorthosilikat
VGA	Vergleichsapparatur
XRD	X-ray diffraction (Röntgenbeugung)

Symbol	Erklärung	Einheit
a	flächenbezogene Geschwindigkeitskonstante	cm ² s ⁻¹
k	Geschwindigkeitskonstante	h ⁻¹
MT/t	Synthesebedingungen der Proben	°C/h
RT	Temperaturbehandlung der nicht imprägnierten Schwammkeramik als Referenz	°C
t	Zeit	S
T50	Temperatur für 50 % Umsatz	°C
x	Schichtdicke des Aluminates	cm

1 Zusammenfassung

Im Projekt wurden für eine neuartige Feuerungsstätte eine Steigerung des Wirkungsgrades und eine Verringerung der Emissionen von gesundheitsrelevanten Schadstoffen aus Verbrennungsprozessen untersucht. Dies geschah auf Basis des xeos der Firma Specht. Die Zielstellung der Vorphase beinhaltete die Synthese geeigneter Spinelle, die anschließend einem Katalysator-Screening sowie einem Formgebungs-Prozess unterzogen wurden. Zur Zielstellung gehörte außerdem die Erzeugung einer porösen Fe_3O_4 -Schicht auf der Oberfläche des Ofenrostes durch Brünieren, wobei die Fe_3O_4 -Schicht durch Imprägnierung mit Salzlösungen zweiwertiger Metalle (Me(II)) und anschließender Kalzinierung in einen katalytisch aktiven Ferrit vom Typ $\text{Me(II)Fe}_2\text{O}_4$, umgewandelt wird. Die Auswahl der für die Modifizierung des Ofenrostes in Frage kommenden Ferrite erfolgte auf Basis des Katalysator-Screenings. Eine $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schwammkeramik wurde mittels in-situ-Festkörperreaktion zu einem katalytisch aktiven Schwammkeramik-Wandkatalysator umgewandelt. Ebenso wurde ein Beschichtungsverfahren zur Herstellung einer $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schwammkeramik und dessen Testung auf katalytische Aktivität zur Totaloxidation von Propan erarbeitet. Eine abschließende Testung des vielversprechendsten Systems auf katalytische Aktivität zur Minderung der Schadstoffe CO, VOC und Ruß sowie ein Langzeittest am handelsüblichen xeos der Firma Specht bildeten den Abschluss der Vorphase.

Zur Entwicklung des katalytisch aktiven Rosts auf Basis von Ferriten kamen verschiedene Präparationsmethoden zum Einsatz. Die hergestellten Katalysatoren wurden anschließend als Pulver bezüglich der Aktivität zur Totaloxidation von Propan mit einer Konzentration von 1 500 ppm bei einer GHSV von $100\,000\text{ h}^{-1}$ untersucht. Verschiedene Formgebungsverfahren wurden genutzt, um am Beispiel von NiFe_2O_4 makroporöse Materialien zu präparieren. Die Oberfläche des Bauteils TwinFire-Gate wurde brüniert und dadurch mit einer porösen Schicht aus Fe_3O_4 überzogen. Anschließend wurde mit Cobalt- bzw. Nickelnitratlösung imprägniert, um nach Kalzinierung die Ferrite zu erzeugen. Die $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Schwammkeramik-Monolithe wurden mit Metall-Nitratlösungen imprägniert und anschließend an Luft kalzinieren. Nachfolgend wurde mit diesen Materialien ein Katalysator-Screening durchgeführt. Desweiteren wurde die $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schwammkeramik durch das entwickelte Beschichtungs-Verfahren (RSSA) zu einem $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ -System modifiziert, welches dann als Monolith auf katalytische Aktivität untersucht wurde. Abschließend erfolgte ein vierwöchiger Langzeittest des $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Systems an einem handelsüblichen xeos der Firma Specht. Das Katalysator-Screening der Ferrit-Pulver zeigte die prinzipielle Eignung von Nickelferrit zur Schadstoffminderung. Die hergestellten Nickelferrit-Monolithe zeigten eine ausgeprägte Makroporosität, die zusammen mit einer variablen Formgebung den Einsatz als Katalysator prinzipiell ermöglicht. Auf der porösen Fe_3O_4 -Schicht des TwinFire-Gates konnte durch Imprägnierung die Abscheidung der Zweitkomponente erreicht werden.

Die $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schwämme konnten mittels einer in-situ-Festkörperreaktion mit Spinellen modifiziert werden. Die durch das Beschichtungs-Verfahren RSSA modifizierte $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schwammkeramik erzielte bereits ohne eine weitere Brennraumoptimierung am xeos der Firma Specht Minderungsgrade von mehr als 50 % für CO, VOC und Rußpartikel bei zu vernachlässigbaren Druckverlusten von 0,5 Pa. Es konnte zudem durch einen vierwöchigen Praxisbetrieb am xeos der Firma Specht gezeigt werden, dass eine thermische und auch chemische Desaktivierung nicht nachweisbar war und das System aus Träger und Katalysatorspezies bei den Reaktionstemperaturen stabil ist.

Weiterhin wurde die Geometrie des Kaminofens modifiziert. Außerdem wurde der Einsatz eines Festkörperkatalysators bei höherer Temperatur direkt in der Brennkammer umgesetzt. Zunächst wurde zur Modifizierung der Kaminofengeometrie der untere Brennraum verlängert, um die Verweilzeit der Brenngase in der Flamme erhöhen zu können. Anschließend wurde ein Brennerring zur optimierten Sekundärluftzufuhr unter dem Rost eingebaut. Dadurch konnte ein erhöhter Sekundärluftmassenstrom zur Verbrennung genutzt werden. Die Emissionswerte von CO und VOC wurden nach dem Einsatz des Brennerrings um 68 % bzw. 82 % reduziert. Darüber hinaus wurde der Schwamm-Katalysator in unterschiedlichen Varianten untersucht sowie dessen Langzeitstabilität (3 Heizperioden) nachgewiesen.

Zur Optimierung des NEKO-Prototyps wurde zudem ein Regelungssystem konzipiert. Das Luftregelungssystem stabilisierte eine optimale Rost-Temperatur, sodass geringe Emissionswerte erreicht werden konnten. Diesbezüglich wurde der Einlass von Primär- und Sekundärluft im NEKO-Prototyp getrennt geführt. Die Nachlegemethode ermöglichte ein rechtzeitiges Nachlegen des Brennstoffs, um die Emissionswerte in der Ausbrandphase so niedrig wie möglich halten zu können.

Abschließend wurde eine Feldmessung mit dem weiterentwickelten Wandkatalysator ($\text{Pt/MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$) und dem Brennerring durchgeführt, um die Ergebnisse der Prüfstandmessungen bestätigen zu können. Die Auswertung zeigte eine Übertragbarkeit der Prüfstandergebnisse auf den Praxisbetrieb.

2 Einleitung

Bei der Verbrennung von Biomasse mit Luftsauerstoff werden neben Kohlenstoffdioxid und Wasser weitere, zum Teil auch hochtoxische Verbindungen freigesetzt. Kleinfeuerungsanlagen zur Verbrennung von Biomasse sind eine nicht zu vernachlässigende Quelle von Schadstoffen wie Kohlenstoffmonoxid, Methan, aromatischen Verbindungen, Ethin, polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) sowie Ruß und Feinstaub. Untersuchungen ergaben, dass bei herkömmlichen Kaminöfen bis zu 50 % der Feinstaubemissionen in der Startphase entstehen können [1]. Die Fraktionen der feinen und ultrafeinen Stäube aus Biomassefeuerungen mit einem aerodynamischen Durchmesser von weniger als 1 µm verursachen erhebliche Gesundheitsschäden. Der Feinstaub aus Holzfeuerungen bei unvollständiger Verbrennung, welcher häufig bei Einzelraumfeuerstätten auftritt, ist nach Klippel und Nussbaumer [2] zehnmals schädlicher in Bezug auf die Zelltoxizität und Chromosomenschädigung als Dieselruß. Der Gesetzgeber hat deshalb eine Verschärfung der gesetzlichen Grenzwerte für Kleinfeuerungsanlagen veranlasst [3]. Seit Eintreten der novellierten 1. BImSchV am 31.12.2014 gelten verminderte Grenzwerte von 1 250 mg/Nm³ Kohlenstoffmonoxid und 40 mg/Nm³ Feinstaub bei Typenprüfmessungen. Auch in Zukunft werden die gesetzlichen Rahmenbedingungen für die Emission von Schadstoffen nicht gelockert, weshalb eine kontinuierliche Verbesserung der vorhandenen Verbrennungssysteme erforderlich ist.

In dem von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt im Förderbereich „Klimaschutz und Energie“ beantragten und interdisziplinär angelegten FuE-Vorhaben „Neuartiger emissionsarmer Kaminofen (DBU NEKO)“ wurden Methoden und Wege aufgezeigt und an einem Prototyp umgesetzt, durch welche gesundheitsrelevante Schadstoffe aus Verbrennungsprozessen in Kaminöfen bereits in der Bildungsphase (Vermeidung der Schadstoffentstehung) verringert werden können.

Zu diesem Zweck wurde von dem Unternehmen Specht Modulare Ofensysteme GmbH & Co. KG in Kooperation mit dem Institut für Technische Chemie der Universität Leipzig und der DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH eine neuartige Feuerstätte auf Basis des bereits von der Firma Specht genutzten Sturzbrandprinzips entwickelt. Dabei sollte durch Einsatz der Unterbrandtechnologie mit speziell angepasster Brennraumgeometrie in Kombination mit integrierten katalytisch wirksamen Komponenten, sowie durch getrennte Primär- und Sekundärluftführung und den Einsatz von strahlungselektiven Gläsern im Bereich der primären Verbrennungszone die Schadstoffentstehung signifikant vermindert werden. Die oben genannten Ansätze sollten in einem zu entwickelnden Feuerungsprototyp integriert werden.

Die in der Nachlegephase von gebräuchlichen Kaminöfen auftretende übermäßige Brennraumbelastung aufgrund zu starker Brenngasbildung mit den damit einhergehenden hohen Schadstoffemissionen wurde durch diese aufeinander abzustimmenden Baugruppen primärseitig vermindert, so dass eine nachgeschaltete Abgasreinigung nicht notwendig ist.

Durch die oben genannten Maßnahmen sollten potentielle Gesundheits- und Umweltbeeinträchtigungen signifikant über den Stand der Technik hinaus reduziert werden, so dass die klimafreundliche Wärmebereitstellung auf Basis von naturbelassenem Stückholz in Privathaushalten nachhaltig erfolgen kann.

Die abgeschlossene Vorphase konnte ein geeignetes System zur Minderung der Emissionen des Kaminofens aufzeigen. In der Vorphase wurden Forschungsarbeiten zur Entwicklung von in einem Kaminofenbrennraum integrierbaren Festkörperkatalysatoren durchgeführt. Die Vorphase zeigte, dass der Katalysator unterhalb des Rostes durch eine spezielle Halterkonstruktion in den Brennraum integriert werden muss, so dass die ausgebrannte noch heiße Asche (Rostdurchfall) problemlos entnommen werden kann (Down-Stream-Rostkatalysator). Zudem muss der Katalysatorhalter so gestaltet sein, dass keine mechanischen Spannungen auftreten. Die hohen Temperaturen unterhalb des Rostes waren aufgrund der Art der katalytischen Beschichtung kein Problem hinsichtlich thermischer Desaktivierung. Allerdings ist es notwendig, den Katalysatorträger in der Gestaltung so auszuführen, dass die ausgebrannte, verhältnismäßig kleinstückige Asche hindurch fallen kann. Die Ergebnisse der Vorphase zeigten, dass die mit Mn-Spinell aktivierten Al_2O_3 -Schwammträger als katalytisch aktive Brennkammer bei Auswahl entsprechend ausreichender Porenöffnung (Zelldichte) (10 ppi) und Größe (Raumgeschwindigkeit $< 100\,000\text{ l/h}$) hohe Abbaugrade für die Schadstoffe CO, VOC und auch Ruß ermöglichen, wobei ein zu vernachlässigender Druckverlust von kleiner 1 Pa erhalten wurde. Zudem konnte gezeigt werden, dass sowohl der Al_2O_3 -Schwammträger als auch die Mn-Spinell-Beschichtung bei den hohen Temperaturen nicht durch thermische Belastung zerstört wurden. Durch die Alterungsexperimente bei der Firma Specht von 160 h konnte nachgewiesen werden, dass auch über diesen Zeitraum keine Zerstörung von Träger und Katalysatorbeschichtung durch thermische oder chemische Alterung auftrat.

Die Minderungswerte von über 70 % in Bezug auf CO und VOC (Org.-C) beweisen die Aktivität des gewählten hochtemperaturstabilen Katalysators. Durch Optimierung in Bezug auf die Brennraumgeometrie, Verbrennungsluftführung und durch Integration von einer IR-reflektierenden Brennkammerscheibe kann eine weitere Verbesserung realisiert werden. Durch die Einbringung katalytisch wirkender Baugruppen auch in die obere Brennkammer sollten die Emissionsspitzen in der Anzündphase minimiert werden. In der Gesamtheit kann durch die bereits erreichten und in Planung stehenden Maßnahmen eine weitere deutliche Reduzierung der Schadstoffbelastung für die Umwelt realisiert werden.

Das Ziel des Projektes war die Entwicklung eines besonders emissionsarmen Stückholz-Kaminofens mit optimiertem Unterbrandprinzip. Die von der Firma Specht entwickelte Unterbrandtechnologie für Kaminöfen hat dabei im Vergleich zu herkömmlichen Durchbrandfeuerungen (Stand der Technik) den Vorteil, dass die durch Pyrolyse und Vergasung gebildeten Brenngase mit dem Glutbett intensiv in Kontakt gebracht, aufgeheizt und schließlich effektiv nachverbrannt werden. Zudem wird der unvollständig umgesetzte feste Kohlenstoff im Rostdurchfall durch die nach unten gerichtete Flamme auf ausreichend hohe Verbrennungstemperaturen aufgeheizt und damit der Wirkungsgrad durch den dabei erzielbaren Langzeiteffekt erhöht.

Zur weiteren Emissionsminderung und Wirkungsgradsteigerung sollten zur Ermöglichung der obigen Projektziele sowohl die optimale Brennkammerneugestaltung durchgeführt als auch erstmals, wie in der Vorphase gezeigt, gezielt Katalysatoren direkt im Bereich der primären und sekundären Reaktionszone eingesetzt werden, um die Entstehung von Schadstoffen zu vermeiden, so dass eine technologisch und wirtschaftlich ungünstigere nachgeschaltete Verminderung entfallen kann. Die Brennkammerneugestaltung war zwingend notwendig, da aufgrund des Einsatzes der Katalysatorelemente deren optimale Funktion nur durch geometrische Anpassungen des Brennraumes gewährleistet werden kann. Darüber hinaus sollten durch Strömungs- und Reaktionsanalysen

vorhandene Toträume ermittelt und durch die Brennkammerneugestaltung minimiert werden. Weiterhin sollten eine optimierte Vermischung der Reaktionsgase und eine optimale Temperatur- und Strömungsverteilung sichergestellt werden. Dabei ist mit dem zu entwickelnden Prototyp eine deutliche Unterschreitung der heute geltenden Grenzwerte nach 1. BImSchV angestrebt worden. Folgende Zielwerte der Emissionen (jeweils Normzustand bei 13 % O₂) wurden definiert:

- CO < 200 mg/m³
- VOC (C1-Äquivalent) < 30 mg/m³
- Staub < 15 mg/m³
- Wirkungsgrad > 90 %

Eine exakte Abstimmung der Komponenten aufeinander im Hinblick auf die benötigten Prozessparameter ist dabei für die Erreichung der Zielwerte entscheidend.

Die katalytischen Bauteile - „katalytisch wirkender Rost: Down-Stream-Rostkatalysator“ und „katalytisch aktive Brennkammerauskleidung“ - sollten als Kombination in der neu zu konstruierenden Feuerung mit unterem Abbrand eingebaut und hinsichtlich eines minimalen Schadstoffausstoßes weiterentwickelt und optimiert werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Oxidation organischer Verbindungen wird durch die Herabsetzung der Aktivierungsenergie bei Einsatz heterogener Katalysatoren wesentlich erhöht. Die Wirksamkeit katalytisch aktiver Komponenten ist am Beispiel der Methanoxidation nachvollziehbar.

Die Verwendung eines Teils der Lösungsansätze auf Basis der zur Anwendung kommenden Katalysatortechnik ist nicht auf das Unterbrandprinzip beschränkt. Der Grund dafür ist, dass die Wände der Brennkammern in der Regel als Wärmeüberträgerfläche ausgeführt sind. Die Temperaturen an den Innenwänden sind durch die benötigte Temperaturdifferenz als Triebkraft des Wärmetransportes zumeist deutlich geringer, als die Temperaturen im Kern der Reaktionszone. Vor allem Strahlungsaustauschvorgänge zwischen der „kalten“ Innenwand und der heißen Gasströmung können eine vollständige Oxidation vor allem in der Randzone erschweren. Durch eine hohe Turbulenz der Gasströmung können hohe radiale Temperaturgradienten vermieden werden. Die grundsätzlich allgemein anwendbare Grundidee, die Innenwände mit einer katalytisch wirkenden Beschichtung zu versehen, basiert auf der Annahme, dass an einer definiert kälteren Oberfläche (hier Innenwand des Brennraums) die flüchtigen organischen Verbindungen durch Diffusion zu den aktiven Zentren des Katalysatormaterials gelangen, dort adsorbieren, chemisch aktiviert und damit schneller vollständig oxidiert werden. Somit stehen für die Pyrosynthese von PAK im umschlossenen Brennraum kaum noch Edukte zur Verfügung, so dass eine effektive Emissionsvermeidung erzielt wird. Die obige Ausführung zeigt aber auch, dass die katalytische Wirkung der Brennkammerwände ein bestimmtes Temperaturfenster für einen effektiven Einsatz bei langer Standzeit benötigt. Damit ist eine gezielte Auslegung der Brennkammergeometrie unumgänglich. Der Einsatz eines Down-Stream-Rostkatalysators ist grundsätzlich nur für die zum Einsatz kommende Unterbrandtechnologie („Sturzbrand“) sinnvoll, da nur bei diesem Feuerungsprinzip die gebildeten Brenngase aus der pyrolytischen Zersetzung und der Vergasungsstufe durch das Rost abgeführt werden, wodurch ein intensiver Kontakt zwischen Brenngas, Sauerstoff und Katalysator ermöglicht wird. Durch die hohen Temperaturen in der Primärzone wird ein Großteil des organischen Materials bereits vor Eintritt in die Nachbrennkammer in CO₂ und H₂O oder in leicht oxidierbare Kohlenwasserstoffe überführt. Auch CO aus der Pyrolysekoksvergasung wird

heterogen-katalytisch sehr viel leichter zu CO₂ oxidiert als homogen in der Gasphase, so dass eine Kohlenwasserstoffneubildung (z. B. Methanisierung) oder eine Bildung von elementarem Kohlenstoff nach der Boudouard-Reaktion verhindert wird. Zudem soll durch den Einsatz eines Down-Stream-Rostkatalysators eine Flammenstabilisierung ermöglicht werden, so dass eine signifikante Schadstoffbildung durch Flammenabriss und -auskühlung in den Randzonen der Flamme vermieden werden. Da die Sturzbrandtechnologie schon seit mehreren Jahren für die Verbrennung von stückigen Holzbrennstoffen in handbeschickten Stückholzkesseln durch den nachgewiesenen emissionsärmeren Betrieb favorisiert wird, ist dieses Prinzip mittelfristig auch mehr und mehr bei Einzelraumfeuerungen von großem Interesse. Vom DBFZ durchgeführte Emissionsmessungen mit einem nach Typenprüf-Norm aufgebauten Kaminprüfstand zeigten, dass auch für Einzelraumfeuerungen die Vorteile des Unterbrandes effektiv genutzt werden können.

Die Idee des Einsatzes IR-reflektierender Frontscheiben rührt daher, dass damit ein Teil der Wärmestrahlung im Brennraum für eine gesteigerte Brennraumtemperatur genutzt werden kann. Verfügbare Keramikglasscheiben mit entsprechender Beschichtung reflektieren 40 bis 60 % der auftreffenden Infrarotstrahlung. Durch die dadurch erhöhte Temperatur wird die Oxidation der organischen Verbindungen zusätzlich beschleunigt. Nach einer groben Abschätzung durch die RGT-Regel (Van't Hoffsche Reaktionsgeschwindigkeits-Temperaturregel) kann angenommen werden, dass bei einer Temperaturerhöhung um 10 K eine Verdoppelung der Reaktionsgeschwindigkeit zu erwarten ist. Der Effekt der IR-reflektierenden Scheibe bezüglich der Brennraumtemperatur wird derzeit im Mittel mit 20 bis 50 K abgeschätzt. Somit sind eine deutliche Steigerung der Oxidationsgeschwindigkeiten und damit eine zusätzliche Vermeidung der Schadstoffbildung zu erwarten. Weiterhin vermindert die höhere Scheibeninnentemperatur eine Anlagerung von schwerflüchtigem organischem Material an der Sichtscheibe schon in der Anzündphase. Damit wird nicht nur der optische Eindruck verbessert, sondern auch gleichzeitig eine Anreicherung mit kohlenstoffreichen Substanzen an diesen Stellen vermieden. Heutige Kaminöfen mit Frontscheibe benötigen eine aufwendige Verbrennungsluftführung, welche zumeist von oberhalb der Scheibe mit einem Schlitzeinlass eine Überströmung mit Verbrennungsluft ermöglicht. Eine Ablagerung von dunklen organischen Schichten wird damit erst nach dem Erreichen optimaler Betriebstemperaturen - in der Regel dem zweiten Chargenabbrand - effektiv verhindert.

Ein wesentlicher Ansatz zur Entwicklung einer emissionsarmen Einzelraumfeuerung ist, dass die oben genannten Ideen exakt aufeinander abzustimmen sind, um optimale Temperaturen, Verweilzeiten, Vermischungen und Katalysatorstandzeiten zu erzielen. Sowohl die optimale Brennraumgeometrie als auch die Luftzufuhrregelung und die Synthese wirksamer und bei Prozessbedingungen langzeitstabiler Katalysatoren sind dabei von großer Bedeutung.

Die Aufgabenstellung wurde in vier Arbeitspakete gegliedert. In Arbeitspaket 1 erfolgte eine Recherche und Bewertung spezieller natur- und ingenieurwissenschaftlicher Fachliteratur bezüglich der Synthese und des Einsatzes von Katalysatoren in Verbrennungsprozessen. Im Rahmen des Arbeitspaketes 2 wurde angestrebt einen, an hohe Temperaturen angepassten, Katalysator im Rost der Feuerstätte herzustellen. In Arbeitspaket 3 sollte ein, an hohe Temperaturen angepasster, Katalysator für die Brennkammerwandung der Feuerstätte entwickelt werden. Die Katalysatoren aus den Arbeitspaketen 2 und 3 wurden dann umfassenden Anwendungstests (katalytische Aktivität, Druckverlust, Langzeitstabilität) unterzogen. Abschließend bestand in Arbeitspaket 4 die Aufgabe, die Dokumentation der Vorphase und die Auswertung der Ergebnisse in Form eines Abschlussberichtes vorzunehmen.

3 Katalysatorentwicklung

3.1 Literaturrecherche

Die Literaturrecherche erfolgte in Anlehnung an die Katalysatorsysteme, mit denen der Kaminofen optimiert werden soll. Bei den Systemen handelt es sich um folgende:

- Synthese geeigneter Ferrit-Pulver, welche mittels einer Formgebung in makroporöse Ferrit-Monolithe umgewandelt werden sollen, die als Wandkatalysatoren getestet werden können.
- Erzeugung einer porösen Fe_3O_4 -Schicht durch Brünieren der Oberfläche des Ofenrostes, wobei die Fe_3O_4 -Schicht unter Verwendung geeigneter Vorläuferverbindungen in den Ferrit umgewandelt werden soll, um einen katalytisch aktiven Rost zu erhalten.
- Modifizierung einer $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schwammkeramik mittels Festkörperdiffusion zu einer katalytisch aktiven Aluminat-Schwammkeramik, die als Wandkatalysator eingesetzt werden soll.

Eingehend soll erwähnt werden, dass bei der Literaturrecherche katalytische Systeme auf Basis von Edelmetallen inklusive Washcoat nicht berücksichtigt wurden. Die Begründung liegt zum Einen in den hohen Kosten der Edelmetalle, zum Anderen in erwarteten Problemen hinsichtlich des erforderlichen porösen Washcoats in der angestrebten Anwendung - (a) Verlust an Oberfläche durch Sinterung poröser Washcoat; (b) unterschiedliche Wärmeausdehnungskoeffizienten zwischen Träger und Washcoat und ggf. abplatzen der Washcoat bei starken und wiederholten Temperaturwechseln; (c) Verstopfen der Poren des Washcoats durch Partikel im Rauchgas etc.. Die Fokussierung erfolgte daher auf die kostengünstigeren Ferrit- und Aluminat-Katalysatoren. Aus diesem Grund beinhaltet die Literaturrecherche die Synthese der Ferrite und Aluminate durch eine Festkörperreaktion, bei der die Trägermaterialien Rost und $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schwammkeramik als Ausgangsstoffe für die chemische Modifizierung verwendet werden.

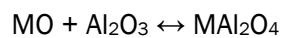
Der Entscheidung für die Ferrite liegt eine Modifizierung des Fe-basierten Rostes zugrunde. In der Literatur wurden die Ferrite MgFe_2O_4 und CoFe_2O_4 bezüglich der Totaloxidation von Methan bereits untersucht. Die Ferrite MgFe_2O_4 und CoFe_2O_4 zeigten in katalytischen Testungen eine T_{50} -Temperatur von 580 °C , beziehungsweise 549 °C bei einer Methankonzentration von $2,5\text{ Vol.-%}$ und einer WHSV von 9 h^{-1} [11]. Eine Vergleichbarkeit zum Kaminofen xeoos ist nur bedingt gegeben, da in dieser Literaturquelle bei einer extrem geringen Raumgeschwindigkeit getestet wurde, jedoch konnte die prinzipielle Eignung des Systems belegt werden. Die gezeigten Temperaturen für 50% Umsatz (T_{50} -Temperaturen) liegen deshalb deutlich unterhalb der am DBFZ erhaltenen Werte für die gleichen Ferrite. Da z. B. Nickelferrit bereits in der Abgaskatalyse eingesetzt wird, ist eine Modifizierung des Fe-basierten Rostes bzw. des Fe-basierten TwinFire-Gates mit den verschiedenen Ferriten erwünscht. Die Modifizierung soll derart erfolgen, dass auf der Oberfläche der Fe-basierten Bauteile durch Brünieren eine poröse Fe_3O_4 -Schicht erzeugt wird. Die Aufgabe dieser porösen Schicht ist es den zweiten Ferrit-Vorläufer aufzunehmen und anschließend durch thermische Behandlung in der porösen Schicht den Ferrit zu generieren. Zusätzlich ließen verschiedene Quellen [12, 13] darauf schließen, dass nichtstöchiometrische Ferrite eine erhöhte Reaktivität in Oxidationsreaktionen aufweisen.

Im Rahmen dieses Projektes wurde auch untersucht, ob die Synthese von makroporösem Ferrit unter Verwendung der in der Literatur beschriebenen Methoden wie Füllstoffprinzip [14, 15], Schlickerguss

und Templatmethode [15] möglich ist. Die Verwendung von verschiedenen Ferriten im Formgebungsschritt macht eine Vielzahl von Katalysatoren möglich. Ebenfalls lassen sich durch die Art der Synthese die Eigenschaften eines einzelnen Ferrits steuern.

Alternativ zur Herstellung eines Wandkatalysators auf Ferrit-Basis soll eine Modifizierung einer $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schwammkeramik mittels Festkörperdiffusion zu einer Aluminat-Schwammkeramik als Wandkatalysator erfolgen. Bei der $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schwammkeramik handelt es sich um eine offenzellige Keramik mit einer Zelldichte von 10 ppi und einem Aluminiumoxidgehalt von 92 %.

Die Modifizierung der Keramik soll durch eine Festkörperreaktion erfolgen. Neben dem benötigten Metalloxid ist die Schwammkeramik ein Edukt für die gewünschten Aluminate, deren Synthese im Sinne einer in-situ-Synthese durch Festkörperdiffusion nach Gleichung 3.1 im Projekt untersucht wurde.



Gl. 3.1

Da Verfahren zur Immobilisierung von Aluminat-Katalysatoren auf $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schwammkeramiken unter Verwendung der Festkörperdiffusion nicht bekannt sind, wurde im Projekt eine Literaturrecherche zum Stand der Grundlagenforschung zur Synthese von Festkörpern über die Festkörperdiffusion durchgeführt.

Die Festkörperdiffusion ist ein Reaktionstyp, um die Zusammensetzung eines Festkörpers gezielt zu verändern. Das Verfahren erlaubt es, durch Entzug oder Beifügung von Substanzen neue strukturelle Modifikationen zu erzeugen, ohne den strukturgebenden Festkörper zu zerstören. Der nötige Stofftransport erfolgt durch Diffusion in der festen Phase. Das Grundschemata dieser Methode besteht darin, dass zwei verschiedene feste Phasen A und B in möglichst nahen Kontakt gebracht werden und bei einer geeigneten Temperatur dem Stoffaustausch durch Diffusion unterworfen werden. Infolge des Stoffaustausches können zwischen den Phasen A und B eine oder auch mehrere Phasen neu entstehen, deren Zusammensetzung zwischen denen der Reinphasen A und B liegen. Da die Diffusion demzufolge immer durch mindestens zwei Phasen erfolgt, spricht man von Mehrphasendiffusion [16].

Systematische Untersuchungen von Festkörperreaktionen wurden 1926 von Tammann am Beispiel hochschmelzender Oxide durchgeführt. Als Ergebnis stellte er empirisch für Oxide und Salze fest, dass bei Multiplikation der absoluten Temperaturen der Schmelztemperaturen der Edukte mit 0,57 einen Temperaturbereich erhalten wird, in dem der Beginn der Reaktion zu erwarten ist [17]. Der Mechanismus der Festkörperdiffusion wurde erstmals 1936 durch Ernst Koch und Carl Wagner untersucht. Danach hängen die Diffusion und somit auch die Reaktion in Festkörpern hauptsächlich von der Mobilität der Kationen und den ladungsausgleichenden Elektronen ab. Verschiedene Ionen bewegen sich im Gitter mit verschiedenen Geschwindigkeiten, wobei die Mobilität der Anionen meistens vernachlässigbar klein ist [18].

Im Jahr 1956 sind systematische Studien zum Mechanismus bezüglich der Synthese von Aluminaten durch Festkörperdiffusion durchgeführt worden. Lindner [19] fand durch Verfolgung des Transportes radioaktiver Marker heraus, dass die Bildung von NiAl_2O_4 und ZnAl_2O_4 durch Konterdiffusion der Ni^{2+} und Al^{3+} , beziehungsweise der Zn^{2+} und Al^{3+} -Kationen erfolgt. Dabei wurde angenommen, dass die zweiwertigen M^{2+} -Ionen schneller diffundieren als die Al^{3+} -Ionen, weil dann die Ladungsneutralität während der Konterdiffusion gewährleistet ist [19].

Die Arbeitsgruppe um Petit et al. [20] führte kinetische Studien bezüglich der Synthese einer NiAl_2O_4 -Produktphase durch, die sich durch Festkörperdiffusion zwischen den polykristallinen Ausgangsstoffen Al_2O_3 und NiO bildete. Zur Synthese des Nickelaluminats pressten die Forscher die Eduktpulver Nickeloxid und Korund bei 345 bar zu zwei Tabletten, die sie dann unter geringem Überdruck übereinander positionierten. Die Tabletten wurden in Argon für verschiedene Zeiträume bei Temperaturen von 1 200 bis 1 500 °C kalziniert. Die Schichtdicke der NiAl_2O_4 -Produktphase wurde mit einem Mikrometerokular in Kombination mit einem Lichtmikroskop ermittelt.

Um ein Geschwindigkeitsgesetz zur Nickelaluminat-Bildung aufstellen zu können, wurde die Dicke der NiAl_2O_4 -Produktphase bei konstanter Temperatur als eine Funktion der Zeit protokolliert. Als Ergebnis der Untersuchungen konnte ein Geschwindigkeitsgesetz aufgestellt werden, welches das Wachstum der NiAl_2O_4 -Produktphase beschreibt (Gl. 3.2) [20].

$$x^2 = a \cdot t \quad \text{Gl. 3.2}$$

In dem Geschwindigkeitsgesetz wurde die Schichtdicke des Aluminates in cm mit x bezeichnet, a repräsentiert die flächenbezogene Geschwindigkeitskonstante in $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ und t die Zeit in s.

In Quellen aus den vierziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts wurde oft von der Herstellung der Aluminate über die sich bildenden Oxide berichtet. Die Verbindung MgAl_2O_4 , auch „Edler Spinell“ genannt, wurde durch Erhitzen einer Mischung aus MgO und $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ auf 1 500 °C nach zwei Stunden mit nahezu vollständigem Umsatz erhalten. Aus Mischungen der Oxide ZnO und Al_2O_3 wurde ZnAl_2O_4 mit einer Ausbeute von 50 % gewonnen [20]. Das gleiche Aluminat wurde mit einer Ausbeute von 99 % durch Kalzinieren der Oxide bei 1 000 °C für 99 Stunden erhalten [21]. Das Cobaltaluminat, auch als „Thénards Blau“ bekannt, wurde durch Kalzinieren der Oxide bei 1 000 °C für zwei Stunden mit einer Ausbeute von 75 % erhalten [18]. Bei gleicher Temperatur wurde MnAl_2O_4 , mineralogisch Galaxit, aus den Oxiden gewonnen [22]. In zeitgenössischen Quellen werden die Aluminate unter Verwendung von Salzen, Aktivkohle, unter Nutzung von Metallkomplexen oder Zeolithen hergestellt, wobei die Aufzählung nicht den Anspruch auf Vollständigkeit erhebt. Bei der Herstellung der Aluminate über die Salzroute werden meist Metallnitratre verwendet, die in einer Kugelmühle homogenisiert werden und bei ca. 200 °C NO_2 abgeben. Die verbleibenden Oxide bilden bei entsprechender Kalzinierung die gewünschten Aluminate. Die Aluminate können auch durch die sogenannte Aktivkohleroute hergestellt werden. Dazu wird zuerst die Aktivkohle mit einer wässrigen Lösung der Metallnitratre imprägniert. Anschließend wird die Kohle getrocknet, wobei die Metallnitratre in den Poren der Aktivkohle verbleiben. Nachdem bei ca. 200 °C das Nitrat zersetzt wurde, erfolgt der Abbrand der Aktivkohle bei 400 bis 500 °C. Die zurückbleibende Mischung der Metalloxide wird durch Kalzinierung in die gewünschten Aluminate überführt. Bei der Zitronensäureroute wird eine wässrige Lösung der Metallnitratre zum Zweck der Komplexbildung mit Zitronensäure versetzt. Nach Entfernung des Lösungsmittels, Zersetzung der Nitratre und Abbrand der Zitronensäure erfolgt die Kalzinierung der homogenen Mischung von Metalloxiden. Die Synthese von Aluminaten über die Zeolithroute basiert auf dem Ionenaustausch. Das Zeolithpulver wird in eine wässrige Lösung der aluminatbildenden Kationen getaucht, was zur Folge hat, dass die Al^{3+} -Ionen eine negative Gerüstladung im Zeolithen erzeugen und eine elektrostatische Anziehung der zweiwertigen M^{2+} -Ionen bewirkt wird. Nach dem Ionenaustausch wird der Zeolith thermisch zerstört, was zur Folge hat, dass die Metallionen homogen verteilt in einer amorphen Alumosilikat-Phase vorliegen. Bei anschließender Kalzinierung erfolgt die Aluminat-Bildung [23]. Da die zuletzt genannten Routen letztendlich alle auf einer Kalzinierung der Oxide beruhen, wurde sich im Rahmen des Projektes für die Imprägnierung der Schwammkeramik mit den sehr gut wasserlöslichen

Metallnitrat mit anschließender Kalzinierung der Oxide entschieden. Werden die entscheidenden Vorteile betrachtet, dass unter Anwendung der Festkörperdiffusion die poröse Struktur der Schwammkeramik erhalten bleiben kann und das Materialien mit hoher Temperaturwechselbeständigkeit generiert werden können, so erscheint diese Synthesestrategie als vielversprechend. Die Imprägnierung der Schwammkeramik mit den Metallnitrat der zweiwertigen Metallionen hat außerdem den Vorteil eines kostengünstigen Verfahrens. Die für die Festkörpersynthese benötigten Temperaturen können mit Hilfe der bereits genannten Tammann-Temperatur sowie unter Berücksichtigung der Literaturwerte festgelegt werden. Die absoluten Temperaturen der Schmelzpunkte der an der Synthese beteiligten Komponenten sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1: Absolute Temperaturen der Schmelzpunkte der in der Synthese beteiligten Komponenten

Monoxid	Temperatur der Monoxid- Bildung aus dem Nitrat/ K [Quelle]	T_m Monoxid / K [Quelle]	$T_m \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ / K [Quelle]	Aluminat	T_m Aluminat / K [Quelle]
MgO	703 [24]	3105 [25]	2327 [25]	MgAl ₂ O ₄	2408 [18]
NiO	1373 [26]	2257 [25]	2327 [25]	NiAl ₂ O ₄	2293 [18]
CoO	1373 [25]	2208 [25]	2327 [25]	CoAl ₂ O ₄	2233 [18]
ZnO	413 [25]	2248 [25]	2327 [25]	ZnAl ₂ O ₄	2223 [18]
MnO	1400 [25]	2123 [25]	2327 [25]	MnAl ₂ O ₄	2030 [18]

In Tabelle 2 ist eine Aufstellung der Tammann-Temperaturen und der in der Literatur gefundenen Synthesetemperaturen der gewünschten Aluminate angegeben. Die in Tabelle 2 aufgeführten Synthesetemperaturen liegen unterhalb der Temperatur der thermischen Zerstörung der Schwammkeramik, die, nach Herstellerangaben, ca. 2 325 K beträgt.

Wie bereits erwähnt, sind Verfahren zur Immobilisierung von Aluminat-Katalysatoren auf Schwammkeramiken unter Verwendung der Festkörperdiffusion in der Literatur nicht bekannt. Es gibt jedoch Untersuchungen, in denen die im Vorfeld synthetisierten Aluminate NiAl₂O₄ und CoAl₂O₄ durch Sintern auf eine Mullitkeramik immobilisiert wurden. Dieses System wurde bezüglich der katalytischen Aktivität zur Totaloxidation von Methan mit den Aluminaten NiAl₂O₄ und CoAl₂O₄ untersucht.

Tabelle 2: Berechnete Tammann-Temperaturen und Literaturwerte der Synthesetemperaturen T_s der entsprechenden Quellen

Aluminat	Mittelwert der Tammann-Temperatur / K	T_s Literatur / K [Quelle]	Dauer der Kalzinierung Literatur / h
MgAl ₂ O ₄	1548	1773 [18]	2 [18]
NiAl ₂ O ₄	1306	1773 [20]	variabel [20]
CoAl ₂ O ₄	1292	1273 [18]	2 [18]
ZnAl ₂ O ₄	1303	1073 [18]	5,5 [18]
MnAl ₂ O ₄	1268	1273 [18]	k.A. [18]

An den Spezies NiAl₂O₄ und CoAl₂O₄ konnte Methan mit 2 Vol.-% und einer WHSV von 2,5 h⁻¹ bei 720 und 722 °C zu 50 % umgesetzt werden [27]. Anhand der nachgewiesenen katalytischen Aktivität ist eine Modifizierung der α -Al₂O₃-Schwammkeramik mit den genannten Aluminaten NiAl₂O₄ und CoAl₂O₄ im Rahmen einer Festkörperreaktion sinnvoll. Erweiternd wurde sich im Verlauf des Projektes dafür entschieden, die α -Al₂O₃-Schwammkeramik mit den Aluminaten NiAl₂O₄, ZnAl₂O₄, CoAl₂O₄, MgAl₂O₄ und MnAl₂O₄ zu modifizieren. Falls die mit den Aluminaten modifizierten Schwammkeramiken in katalytischen Testungen zu geringe Aktivitäten zeigen, könnte als Alternative versucht werden, auf der Schwammkeramik durch Sintern Manganoxid zu immobilisieren. Das von den Autoren [28] als MnO_x-Katalysator auf ZrO₂- γ -Al₂O₃-Trägern bezeichnete System erreichte bei einem Zustrom von 0,7 Vol.-% Methan und 8,2 Vol.-% Sauerstoff, verdünnt in Stickstoff, eine T_{50} -Temperatur von ca. 400 °C bei einer GHSV von 5 000 h⁻¹.

Dieses System kann bei Verzicht auf ZrO₂ direkt mit den Aluminaten verglichen werden. Eine Synthese ist mit der gleichen Schwammkeramik, wie auch für die Aluminate verwendet, möglich.

3.2 Entwicklung eines katalytisch aktiven Rostes

3.2.1 Katalysatorscreening

Im Folgenden werden die für die Katalysatorpräparation verwendeten Methoden kurz vorgestellt. Es wird nicht für jeden hergestellten Katalysator die Synthesevorschrift wiedergegeben, sondern es wird an je einem Beispiel die Synthesemethode dargestellt.

Synthesemethoden

- Fällungsreaktionen:

Die Darstellung von NiFe_2O_4 in unterschiedlichen stöchiometrischen Zusammensetzungen erfolgte wie in der Literatur beschrieben [29]. Es wurden die entsprechenden Volumina einer 1 M Nickelnitrat - Lösung und einer 1 M Eisen(III)-nitrat-Lösung vorgelegt und mit einer Tropfvorrichtung wurde eine 1,25 M Natriumhydroxid-Lösung zugegeben. Unter starkem Rühren wurde der pH-Wert auf einen konstanten Wert von 10 eingestellt. Die Suspension wurde für mehrere Tage gealtert. Nach Beendigung der Alterung wurde die Lösung filtriert, fünfmal mit Wasser gewaschen und anschließend der Filterkuchen getrocknet. Der erhaltene Feststoff wurde für 3,5 h bei 1 000 °C kalziniert. Die Phasenanalyse zeigte reines Nickelferrit.

- Feststoffreaktion:

Die Darstellung von CaFe_2O_4 erfolgte wie in der Literatur beschrieben [12]. Das für die Reaktion benötigte Calciumoxid wurde im Vorfeld durch Brennen von Calciumhydroxid für 8 h bei 1 000 °C gewonnen. Das so hergestellte Calciumoxid wurde stöchiometrisch zu einem Gemenge mit Eisen(III)-oxid gemörsert und anschließend für 4 h bei 1 000 °C kalziniert. Die Charakterisierung zeigte die Übereinstimmung der Signale der Probe mit dem Calciumferrit aus der Datenbank.

- Komplexierungsmethoden:

Die Darstellung von bspw. MgFe_2O_4 erfolgte nach einer Literaturvorschrift [30]. Dabei werden die zwei- und drei-wertigen Metallionen durch Chelatbildner wie z.B. Zitronensäure in eine enge räumliche Nähe gebracht. Durch Netzwerkbildner wie Ethylenglycol wird anschließend die Viskosität der Lösung stetig erhöht und es kommt nach der thermischen Zersetzung der organischen Komponenten zu einer Feststoffreaktion. Das Stoffmengenverhältnis von Zitronensäure zu Metallionen betrug dabei 3:1, das Massenverhältnis von Zitronensäure zu Ethylenglykol betrug 60:40.

Die in Wasser gelöste Zitronensäure wurde auf 60 °C erhitzt und anschließend wurden Magnesiumnitrat und Eisen(III)-nitrat zugeben. Nachdem sich die nun dunkel gefärbte Lösung wieder erwärmt hatte, wurden schrittweise kleine Mengen an Wasser zugegeben, um nicht gelöste Nitratsalze zu lösen. Zur Reaktionslösung wurde daraufhin Ethylenglykol zugegeben und die Lösung auf 90 °C erhitzt. Ab einer Temperatur von ca. 85 °C war eine Gasentwicklung von nitrosen Gasen zu beobachten. Um das Volumen der Reaktionslösung einzuengen, wurde diese für weitere 5 h bei 90 °C erhitzt. Die nun trübe Lösung wurde für weitere 4 h bei 180 °C im Ofen erhitzt. Die so erhaltene hochviskose Lösung erstarrte beim Abkühlen und wurde anschließend im Ofen bei ca. 800 °C gebrannt. Abschließend erfolgte die Kalzinierung für 3,5 h bei 1 000 °C.

- Sol-Gel-Materialien:

Durch die Verwendung von Tetraethylorthosilikat (TEOS), das durch Hydrolyse Kieselsäure freisetzt, sollte ein poröses SiO_2 Netzwerk gebildet werden. Eine Füllung der Poren mit den Precursoren für die Bildung des Ferrits sollte die hohe Oberfläche des porösen SiO_2 mit der Aktivität des Ferrits kombinieren. Für die Synthese wurde eine Reaktionsmischung gewählt, in der Ethanol, Wasser und TEOS durch Salpetersäure zur Reaktion gebracht wurden. Zusätzlich wurden dem System die Metallnitrats zugeetzt, die eine Anreicherung in den Poren erfahren sollten. Die Kalkulation der Massenverhältnisse sollte gleiche Anteile an Ferrit und SiO_2 ergeben. Nach der Gelierung und Alterung des Körpers wurde eine Trocknung durchgeführt. Dabei wurden die Nitrats thermisch zerstört und anschließend erfolgte die Kalzinierung und Ferritbildung. Die Charakterisierung belegte die Bildung des

Ferrits und zeigte den SiO₂-Anteil als amorphen Anteil im Diffraktogramm (siehe Abbildung 1) zwischen zwei Theta-Werten von 18° bis 25°.

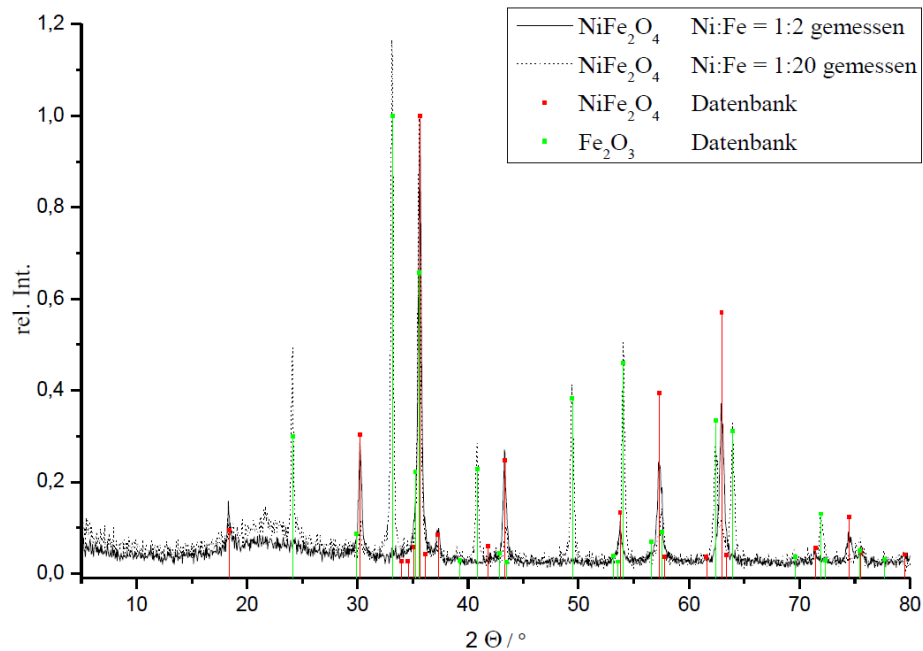


Abbildung 1: XRD-Spektrum von Nickelferrit auf SiO₂ durch Sol-Gel-Methode

- Reaktionssinterung:

Eine homogene Mischung aus drei Komponenten kann durch Sinterprozesse, gekoppelt mit einer Zersetzungsreaktion als Triebkraft der Reaktion, direkt das Reaktionsprodukt und den Füllstoff liefern. Es wurde Kaliumkarbonat mit Fe₂O₃ und dem entsprechenden Metallsulfat innig verrieben und daraufhin einer ersten thermischen Behandlung unterzogen. Dabei entweichendes CO₂ verschiebt das thermodynamische Gleichgewicht auf die Seite der Sinterprodukte. Die erhaltene Mischung wurde erneut gemahlen und anschließend gepresst. Das während der ersten Sinterung entstandene Kaliumsulfat fungiert wie bei den vorherigen Reaktionswegen als Füllstoff und Sinterhilfsmittel zugleich. Das zweite Reaktionsprodukt, der Ferrit, wurde durch die mechanische Zerkleinerung in der Mühle für die Sinterung vorbereitet. Die gepresste Tablette wird erneut gesintert und anschließend die wasserlösliche K₂SO₄-Phase extrahiert. Eine katalytische Testung ohne vorherige Extraktion zeigte eine deutlich niedrigere Aktivität des Materials im Vergleich zur extrahierten Probe. Dies zeigt deutlich den Zugewinn an reaktiver spezifischer Oberfläche durch die Extraktion.

Als Ausgangspunkt für die Modifikation des Rostes wurden verschiedene Katalysatoren vor allem auf Eisenbasis hergestellt. Die Proben wurden zudem in Anlehnung an die Literaturrecherche auch mit nichtstöchiometrischen Verhältnissen der zwei- und dreiwertigen Metallionen präpariert. Die anschließende Phasenanalyse zeigte jedoch, dass eine Synthese von unterstöchiometrischen Ferriten nicht möglich ist. Bei einem Verhältnis von 1:20 wurde der stöchiometrische Spinell gebildet und überstöchiometrisches Eisen wurde als Eisen(III)-oxid im Produkt nachgewiesen (siehe Abbildung 2). Deutlich wird dabei, dass durch Zunahme des Eisengehaltes ausschließlich Eisenoxid-Reflexe zu den konstanten Ferrit Reflexen hinzukommen.

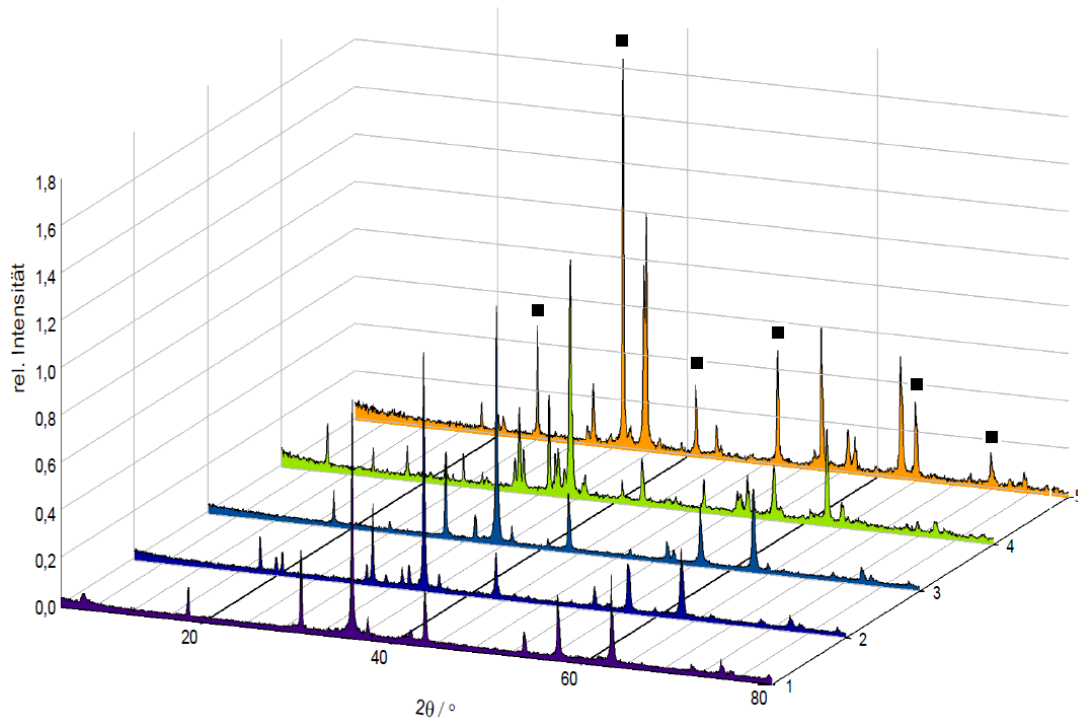


Abbildung 2: Phasenanalysen des reinen Ferrits und der unterstöchiometrischen Ferrite von 1 mit 1:2, 2 mit 1:4, 3 mit 1:5, 4 mit 1:10 und 5 mit 1:20 im Verhältnis des zweiwertigen Metalls zum Eisen(III), die mit einem Quadrat gekennzeichneten Reflexe stammen von Fe_2O_3

Nach erfolgter Phasenanalyse wurden alle präparierten Katalysatorpulver am DBFZ auf die katalytische Leistungsfähigkeit untersucht (siehe Tabelle 3). Die insgesamt geringe Aktivität der Katalysatoren in diesem Nickelferrit basierendem System nahm von 1:2 bis 1:20 hin ab, vermutlich weil der Anteil an Ferrit verringert wurde. Sie sind deshalb in Tabelle 3 nur als Beispiel der 1:2 Zusammensetzung (NiFe_2O_4) dargestellt. Als Testreaktion wurde die Propanoxidation bei einer GHSV von $100\,000\text{ h}^{-1}$ mit Temperaturrampe gewählt. Die in der Tabelle 3 angegebenen Werte beziehen sich dabei auf die Oxidation von Propan mit einer Konzentration von 1500 ppm bei 13 Vol.-% Sauerstoff. Die Bildung einer katalytisch aktiven Defektstruktur konnte nicht beobachtet werden. Das überstöchiometrische Eisen lag als Fe_2O_3 im Katalysatorpulver vor.

Der Einfluss der spezifischen Oberfläche auf die Reaktionsgeschwindigkeit eines beliebigen Katalysatorsystems ist hinreichend bekannt. Da jedoch eine Bestimmung der spezifischen Oberfläche der in Tabelle 3 getesteten Pulver, die in einen Monolith zu überführen sind, auf Grund der exemplarisch gefundenen Werte von weniger als $5\text{ m}^2/\text{g}$ (entspricht der Fehlergrenze der Methode!) nicht zielführend ist, wurde auf eine Angabe in der Tabelle und eine Diskussion verzichtet. Die Bestimmung der katalytischen Aktivität sollte Hinweise auf die prinzipielle Eignung der Materialien für die angestrebte Reduzierung der Kohlenwasserstoffe im Abgas eines Kaminofens liefern. Die für die Arbeitspakete 2 und 3 hergestellten Katalysatoren basieren auf den Erkenntnissen der Pulvermessungen. Die Herstellung der Monolithen, die eine nicht messbare Oberfläche besitzen, erfolgte bei Temperaturen die höher als die maximale Betriebstemperatur liegen, weshalb eine thermische Desaktivierung durch Sinterung oder Zerstörung wahrscheinlich auszuschließen ist. Eine weitere Abnahme der reaktiven Oberfläche ist somit nicht relevant. Die Vergiftung der aktiven Zentren durch beispielsweise Schwefelverbindungen ist aufgrund des niedrigen natürlichen Schwefelgehaltes in unbehandeltem Scheitholz nicht zu erwarten.

Tabelle 3: Vergleich der Leistungsfähigkeit der Katalysatoren aus dem Screening

Katalysator	Umwandlung / %	Temperatur / °C
CoFe ₂ O ₄ (RS/E)	10,6	351
CoFe ₂ O ₄ (RS/NE)	0,4	358
MnFe ₂ O ₄ (RS/E)	51,2	655
MgFe ₂ O ₄ (SG)	77,8	573
MnFe ₂ O ₄ (F)	98,4	561
NiFe ₂ O ₄ (CF)	78,4	563
NiFe ₂ O ₄ /SiO ₂ (SG)	99,5	340
MnMn ₂ O ₄ (CF)	99,9	304

RS - Reaktionssintern

SG - Sol-Gel

CF - Co-Fällung

F - Festkörperreaktion

E - extrahiert

NE - nicht extrahiert

- Brünierungen

Die Umwandlung einer eisenhaltigen Oberfläche in Edelmetall (Fe_3O_4) wird als Brünierung bezeichnet. Diese bereits sehr alte Technik fand z. B. im Schwärzen von Feuerwaffen eine wichtige Anwendung. Die Oberfläche wird dabei durch Oxidation in eine dünne poröse oxidische Schicht umgewandelt. Die Schichtdicke ist dabei von den Bedingungen der Brünierung abhängig. Die grundlegende Idee im Rahmen des Projektes besteht in der partiellen Bildung einer integrierten Schicht von Edelmetall, die durch Imprägnierung mit Metallsalzlösungen und anschließender Kalzinierung in einen katalytisch aktiven Ferrit umgewandelt wird. Es existieren verschiedene Methoden zum Brünieren von eisenhaltigen Materialien. Die konventionellen Methoden arbeiten mit kochenden Säuren oder Basen, Salzsäuren oder Ölen. Im Rahmen dieses Projektes wurden vier verschiedene Methoden erprobt:

- Natronlauge 15 M, 140 °C, Zusatz von Na_2HPO_4 und NaNO_2
- Natronlauge-Schmelze
- Abschrecken glühenden Metalls in Leinöl
- Abbrennen von Leinöl von der Oberfläche.

Es war nicht möglich, den hochlegierten Stahl des normalen Rostes im xeos zu brünieren. Der extrem hohe Anteil von vor allem Chrom machte diesen Ansatz unmöglich. Die Idee der Ferritbildung konnte jedoch auf ein neues System der Firma Specht übertragen werden, mit dem eine Brünierung möglich ist. Der Stahl des TwinFire-Gates (1.4841) lässt sich durch Abschrecken des 1 000 °C heißen Materials in kaltem Leinöl mit einer porösen Fe_3O_4 -Schicht überziehen. Diese nicht abriebfeste Schicht wurde auf Temperaturbeständigkeit durch mehrfaches Erhitzen auf 1 000 °C überprüft. Bei Sichtprüfung wurden weder Abplatzungen noch anderweitige Beschädigungen beobachtet (siehe Abbildung 3).

Die Prozedur einer Brünierung des Stahls wurde wie im Folgenden beschrieben durchgeführt.

Brünierung des TwinFire®-Gates durch Leinöl:

1. Erhitzen der Metallplättchen auf 1 000 °C
2. Abschrecken der Probe in kaltem Leinöl
3. Entfernung des Leinöls mit Aceton nach erfolgter Abkühlung
4. Wiederholung des Versuches, bisher dreifach
5. Entstandene Schicht nicht abriebfest, spricht für Porosität
6. Porosität wird mit Elektronenmikroskopie untersucht
7. Thermische Stabilität ist bis 1 000 °C gegeben.



Abbildung 3: Proben des (von links) unbehandelten, einmal brünierten und dreifach brünierten TwinFire-Gate-Materials

Durch Imprägnierung mit Nickelnitrat- und Kobaltnitrat-Lösung und anschließender Trocknung konnte eine Abscheidung der zweiwertigen Metallionen erreicht werden. Durch eine thermische Behandlung bei 1000 °C sollte eine Bildung des Ferrits innerhalb von 24 h möglich sein. Dies soll im Rahmen der Hauptphase realisiert werden.

3.2.2 Makroporöse Ferrite

Für die Herstellung von Katalysatormaterialien in der Hochtemperaturzone des Ofens werden thermisch und mechanisch belastbare Stoffe benötigt. Um einen möglichst hohen Umsatz zu erreichen, ist es prinzipiell (aber nicht in allen Fällen) vorteilhaft, wenn Katalysatoren eine hohe spezifische Oberfläche und möglichst viele aktive Zentren besitzen. Da jedoch im realen System des Kaminofens xeoos die Kontaktzeiten zwischen Reaktionsgas und Katalysator durch die extrem hohe GHSV von ca. 100 000 h⁻¹ sehr gering sind und sehr hohe Temperaturen am Katalysator vorliegen, befindet sich das System kinetisch im Bereich des äußeren Stofftransportes (Filmdiffusions-kontrollierter Bereich). Das bedeutet, dass ein gut ausgebildetes Mikro- bzw. Mesoporensystem (z. B. im Washcoat) nicht oder bei dünner Schicht nur unvollständig genutzt werden kann. Durch die Herstellung von Formkörpern mit einer makroporösen Struktur (Porengrößen deutlich oberhalb von 50 nm) wurde eine Erhöhung der Oberfläche erreicht, ohne dass dabei Mikro- oder Mesoporen gebildet werden.

Da bei den vorherrschenden Bedingungen (sehr hohe Temperatur und Raumgeschwindigkeit) die Reaktionszeit extrem niedrig ist, muss ein geeigneter Mittelweg beschritten werden, bei dem die Oberfläche des Katalysators ausreicht und dennoch die Stabilität des Katalysators über einen langen Zeitraum gewährleistet werden kann.

Ausgehend von Nickelferrit wurden verschiedene Methoden zur Generierung poröser katalytisch aktiver Monolithe erprobt. Dabei kamen das Füllstoffprinzip in Tabletten, Füllstoffprinzip in Schlickern, das Schäumen von Feststoffen in einer Polyurethanmatrix und Replikate von offenzelligen PU-Schäumen zum Einsatz. Die auf verschiedene Weise hergestellten Monolithe wurden mittels Rasterelektronenmikroskop untersucht. Zu erkennen ist eine ausgeprägte Makroporosität der Proben (siehe Abbildungen 9, 12, 14 und 16) die, zusammen mit einer variablen Formgebung, den Einsatz als Katalysator prinzipiell ermöglicht.

- Füllstoffprinzip:

Die Herstellung von Formkörpern kann ausgehend von einer gepulverten Probe des Katalysatormaterials erfolgen. Es ist möglich durch Einbringen von Füllstoffen die Porosität in dieser pulverbasierten Formgebung zu erhöhen. Die dafür verwendeten Verbindungen müssen chemisch inert sein, um Nebenreaktionen beim Sintern auszuschließen. Der Füllstoff muss eine gute Löslichkeit im gewählten Lösungsmittel aufweisen, um eine vollständige Entfernung aus dem Formkörper zu gewährleisten. Mit dieser Methode ist es möglich, die Porosität auf bis zu 90 % zu erhöhen. Nach dem Füllstoffprinzip wurden beispielsweise im Rahmen eigener Vorarbeiten makroporöse Cer(IV)oxid-Keramiken hergestellt, wobei Kaliumsulfat als Porenbildner eingesetzt wird, welches mit Wasser nach dem Sintern extrahiert wird. Des Weiteren findet dieses Verfahren Anwendung bei der Herstellung von porösen Sintergläsern und dient dabei zusätzlich als Sinterhilfsmittel [31].

Ausgehend von diesem Füllstoffprinzip wurden mittels geeigneten Presswerkzeugen Tabletten hergestellt und gesintert. Dabei wurden sowohl die Kornfraktion wie auch der theoretische Volumenanteil des Füllstoffes variiert. Im Folgenden ist eine Probe mit 40 % Porosität gezeigt (siehe Abbildung 4). Im hochaufgelösten Bild vom Elektronenmikroskop ist die poröse Struktur klar zu erkennen. Eine Überprüfung durch Quecksilberintrusion bestätigte den stark porösen Aufbau der Probe. Die Probekörper sind mechanisch belastbar.

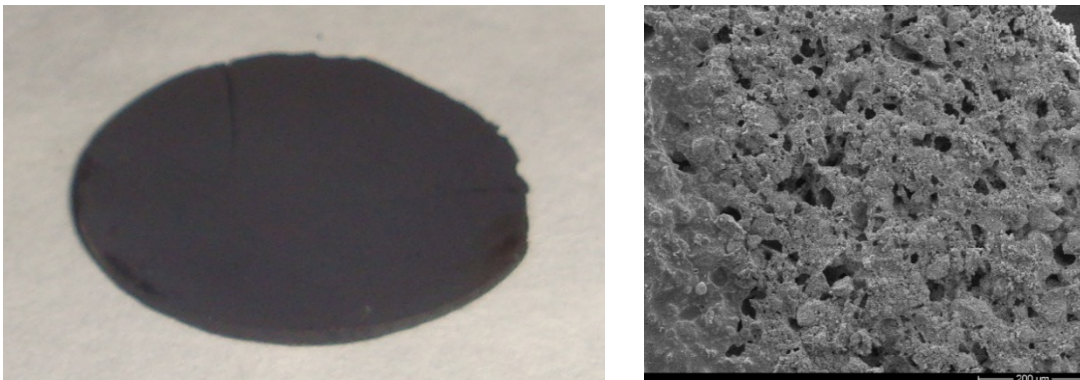


Abbildung 4: Tablette eines Nickelferrit Formkörpers mit 40 % Porosität (links) und SEM Bild dieser Probe (rechts)

Zu erkennen ist ein Vorhandensein von Poren im Bereich von 100 nm bis 1500 nm Porenradius (siehe Abbildung 5). Ein geringer Anteil von Mesoporen zwischen 7 nm und 15 nm ist ebenfalls nachweisbar. Die Herstellung von Tabletten mit diesen Eigenschaften ist reproduzierbar, die Form abhängig vom verwendeten Presswerkzeug frei wählbar. Die Übertragung dieses Systems auf z. B. einen Rost ist demnach möglich.

Durch dieses Verfahren hergestellte Formkörper besitzen eine geringe spezifische Oberfläche, die mittels N_2 -Adsorption aus apparatetechnischen Gründen nicht bestimmt werden konnte. Jedoch wird dieser Nachteil durch die sehr hohen erwarteten Temperaturen ausgeglichen, die eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bewirkt. Da sich das System im Bereich des äußeren Stofftransports befindet, ist vor allem die Temperatur der entscheidende Faktor für die Umsetzung am Katalysator. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Verwendung der Extrusion als Formgebungsmethode. Durch die

Einbringung oder Substitution von Ferriten in die Standardzusammensetzung der Extrusionsmasse ist eine sehr flexible Formgebung in Abhängigkeit von der Geometrie des Mundstücks (Düse) des Extruders möglich.

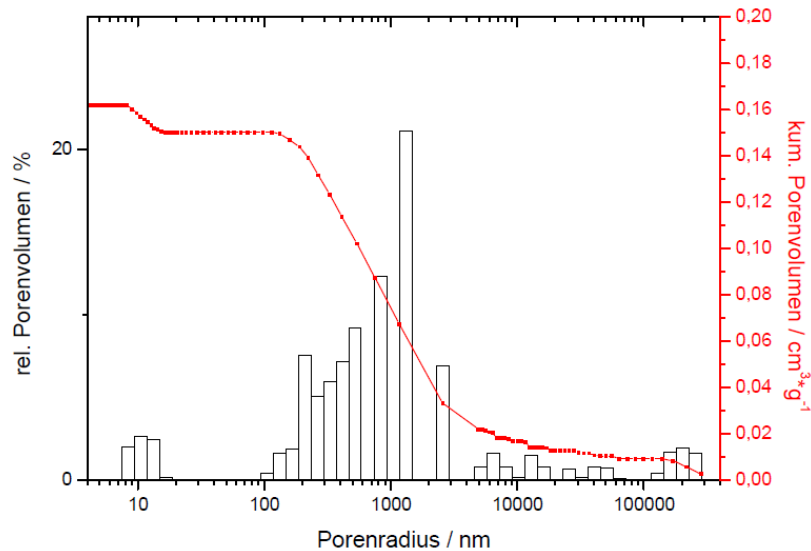


Abbildung 5: Auswertung der Quecksilber-Intrusion der Füllstofftablette mit 40 % Porosität

- Schlickerguss:

Diese Herstellungsmethode besitzt eine lange Anwendungsgeschichte, z. B. zur Herstellung von Porzellan. Der Prozess erfolgt in zwei Schritten: (1) Herstellung des Schlickers und (2) Bildung eines Festkörpers durch Anreicherung der Feststoffe an der Grenzschicht zwischen Schlicker und Formkörper [33].

Zur Herstellung eines Formkörpers auf Basis von Schlickern ist es nötig, einen stabilen fließfähigen und nicht sedimentierenden Schlicker herzustellen. Diese kolloid- bis grobdispersen Systeme werden als nichtnewtonsche Flüssigkeit charakterisiert. Es sind strukturviskose Flüssigkeiten mit kleiner Fließgrenze, geringer Viskosität und hohem Feststoffgehalt. Das Ziel ist die Herstellung einer stabilen und homogenen Suspension. Ein typischer Schlicker besteht aus dem pulverförmigen Feststoff, dem Dispergiermedium, dem Dispergiermittel und einem geeigneten Binder [32]. Im Rahmen der Arbeiten wurde ein geeignetes System gefunden, mit dem sich stabile Grünkörper herstellen lassen. Die Formgebung ist sehr variabel, abhängig von dem verwendeten Negativ aus beispielsweise Gips.

Dem Schlicker wurde, ähnlich dem System beim Tablettieren ein Füllstoff, Kaliumsulfat, in entsprechenden Volumenanteilen zugefügt. Nach einer Trocknung und anschließenden Sinterung wurde der Füllstoff durch Extraktion entfernt. Die so generierte Porosität konnte durch elektronenmikroskopische Aufnahmen (Abbildung 6) dargestellt und mittels Quecksilberintrusionsmessungen quantifiziert werden.

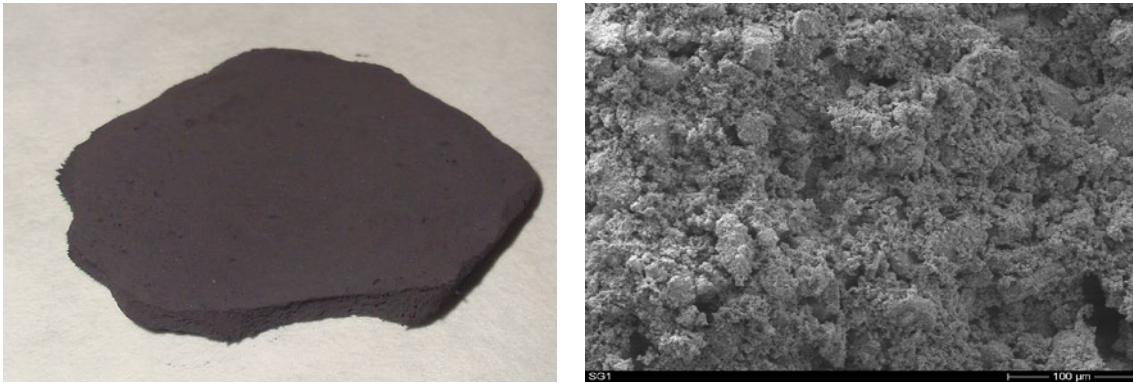


Abbildung 6: Schlickergusskörper mit 56 % Porosität

Die Bestimmung der Porenradienverteilung durch Quecksilberintrusion zeigt das Vorhandensein von Poren mit einem Radius von 200 nm bis > 100 000 nm (siehe Abbildung 7). Die durch Schlickerguss hergestellten Körper lassen sich nach der Synthese noch nachbearbeiten und besitzen eine ausreichend hohe mechanische Stabilität, um einen Einsatz als Katalysator zu finden. Die BET-Oberfläche konnte apparatetechnisch nicht bestimmt werden, ist aber als sehr niedrig anzusehen.

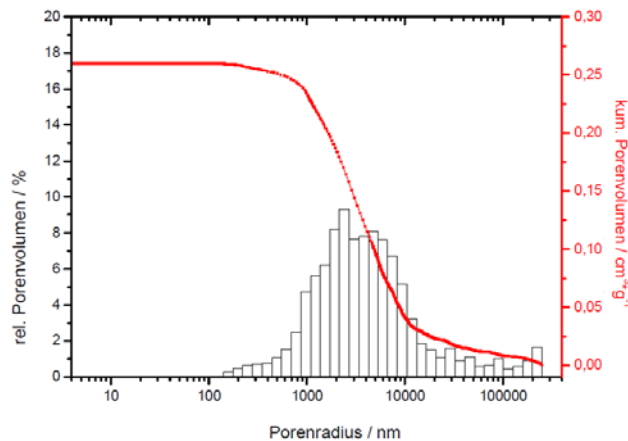


Abbildung 7: Auswertung der Quecksilberintrusion der Schlickergussprobe mit 56 % theoretischer Porosität (bestimmt durch den Volumenanteil des Füllstoffes)

- PU-Feststoffaufschäumung:

Durch die Verwendung von Zwei-Komponenten-Polyurethanschaum als Templat können beliebige Formen realisiert werden. Der als Pulver vorliegende Katalysator wird hierbei in die beiden reinen Komponenten suspendiert und anschließend wird durch Mischen beider Lösungen die Polymerisation ausgelöst. Das dabei freiwerdende Gas schäumt die Flüssigkeit auf und die fortschreitende Polymerisation verfestigt den Schaum. In einem kontrollierten Temperaturprogramm wird daraufhin die organische Matrix zerstört und die poröse Struktur durch Sintern der Partikel stabilisiert. Der Einsatz von Sinterhilfsmitteln wie beispielsweise Kaliumsulfat bewirkt hierbei eine Flüssigphasensinterung. Derzeit hergestellte Körper schrumpfen noch sehr stark, was jedoch durch eine weitere Erhöhung des Festphasenanteils reduziert werden kann. Elektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen die bereits

makroskopisch beobachtbaren Hohlräume (Abbildung 8). Eine Testung in der Anlage für die Totaloxidation steht noch aus.



Abbildung 8: Probe aus Nickelferrit durch Aufschäumung von PU erhalten

- Replikat ausgehend von einem PU-Schwamm:

Um die durch das eingangs vorgenommene Katalysatorscreening bestimmten potentiellen Katalysatormaterialien in eine beliebige Form zu bringen, wurde eine Templatmethode erprobt. Als Templat kommen alle aus organischem Material aufgebauten Schwämme in Frage. Entscheidendes Kriterium für die Wahl eines geeigneten Schwamms ist die Zelldichte.

Der gereinigte Schwamm wurde in eine Suspension aus einer Lösungsmittelmischung, einem Binder, dem Stabilisator und dem pulverförmigen Katalysator getaucht. Die gewählte Lösungsmittelmischung besteht zu gleichen Volumenanteilen aus Isopropanol und Wasser. Als Binder wurde Polyvinylalkohol eingesetzt. Der verwendete Stabilisator ist Natriumchlorid. Nachdem die Oberfläche des Schwammes mit der Suspension benetzt war, wurde überschüssiges Material mit Druckluft entfernt und der Körper anschließend getrocknet. Zur Entfernung des organischen Anteils wurde eine Kalzinierung durchgeführt. Dabei wurde mit 1 K min^{-1} Heizrate jeweils für eine Stunde ein Plateau bei $200 \text{ }^\circ\text{C}$, $400 \text{ }^\circ\text{C}$, $600 \text{ }^\circ\text{C}$ gehalten. Die Sinterung erfolgte nach dem Plateau bei $600 \text{ }^\circ\text{C}$, indem nach der Stunde erneut mit 1 K min^{-1} auf $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt wurde. Diese Temperatur wurde für 12 h gehalten, woraufhin eine langsame Abkühlung auf Raumtemperatur erfolgte.

Die Herstellung von Schwämmen kann auch für die Wandkatalysatoren erfolgen. So wurden bereits Schwammreplikat bestehend aus Hausmannit und auch Nickelferrit hergestellt. Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop zeigen deutlich, dass die Herstellung eines festen Verbundes möglich ist. In den Abbildungen 9 und 16 sind derartige Replika aus Nickelferrit bzw. Hausmannit (Stegoberfläche) gezeigt.

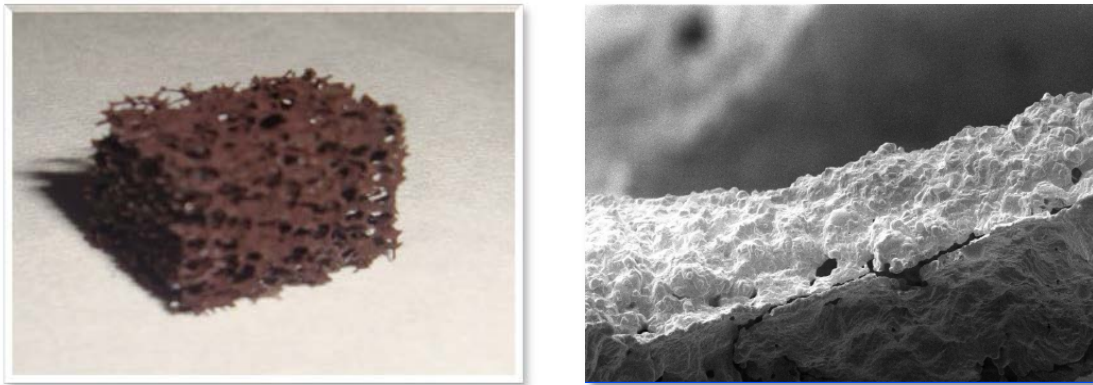


Abbildung 9: Schwammreplika bestehend aus Nickelferrit (links) und REM Aufnahme der Probe (rechts)

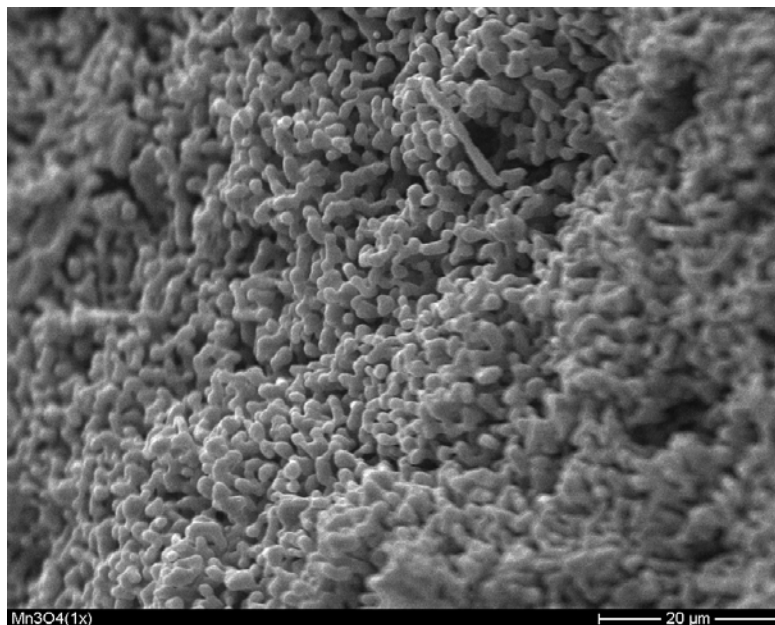


Abbildung 10: Schwammreplika aus Hausmannit (Stegoberfläche)

3.2.3 Verwendung von gefälltem Nickelferrit als Eisen basierter Katalysator

Nach der erfolgreichen Testung von Nickelferrit als Oxidationskatalysator im Verlauf der Vorphase des Projektes, erfolgten das Up-Scaling der Herstellung sowie die Formgebung. Zunächst wurde eine Co-Fällung von ca. 1 kg Nickelferrit im Labormaßstab durchgeführt. Dabei wurde eine Ausbeute von 90 % der Einwaage erzielt. Es wurden 1,2 kg Nickelnitrat-Hexahydrat, 3,8 kg Eisennitrat-Nonahydrat und 1,6 kg Natriumhydroxid in destilliertem Wasser gelöst. Die Nickel- und Eisennitrat Lösungen wurden vereinigt und unter Rühren in die 20 l Natronlauge (2 M) getropft. Nach vollständiger Fällung erfolgte die Filtration, Trocknung, das Mahlen und abschließend die Kalzinierung bei 1000 °C für 6 h. Die Charakterisierung ergab einen hochreinen Nickelferrit, der mit geringen Mengen an Natriumverbindungen verunreinigt war.



Abbildung 11: Herstellung der 20 L Natronlauge mit Eis aus destilliertem Wasser (li.) und Zugabe der Nickel- und Eisennitrat-Lösung zur Fällung der Metallhydroxide (re.)



Abbildung 12: Metallhydroxide in Mutterlauge (li.) und nach der Filtration (re.)



Abbildung 13: Getrocknete Metallhydroxid-Mischung (li.) nach dem Mahlen (mi.) und als kalziniertes Pulver (re.)

Es wurden 925 g des gemahlten und kalzinierten Nickelferrits erhalten. Dieser wurde anschließend in Fremdleistung durch die Werkstofftechnik Dr. Pohl zunächst in Rohre mit einem Außendurchmesser

von 6 mm und einem Innendurchmesser von 2 mm unter Verwendung von Pural BT als Bindemittel extrudiert. Die dabei erzeugten Rohre wurden anschließend durch die Universität Leipzig kalziniert und ans DBFZ zur Testung der katalytischen Aktivität weitergeleitet. Die Charakterisierung der kalzinierten Probe erfolgte mittels XRD, wobei neben der Phase Nickelferrit das Kalzinierungsprodukt von Pural BT, α -Al₂O₃ bestätigt werden konnte.

Die Temperatur-Umsatz-Kurve für die 75 Ma.-% Nickelferrit enthaltende Probe zeigt bei ca. 700 °C vollständigen Propanumsatz. Die T₅₀-Temperatur liegt im Bereich von 600 °C. Daraus konnte abgeleitet werden, dass die Entwicklung eines Down-Stream-Rostkatalysators zielführend ist. Im Twinfire-Modus erreichen die brennbaren Gase beim Durchströmen sehr schnell die benötigte Temperatur von > 600 °C.

Auf diesen Ergebnissen aufbauend wurde die Entwicklung einer kosten- und umweltfreundlichen Syntheseroute für Nickelferrit vorangetrieben. Dabei wurde sich auf das Verfahren der mechanochemischen Synthese konzentriert, da dieses frei von organischen Lösungsmitteln und weiteren Hilfsstoffen auf einer Festkörperreaktion beruht. Mit Hilfe der Firma Werkstofftechnik Dr. Pohl erfolgte die Herstellung von Nickelferrit aus recyceltem Fe₂O₃ und NiO (Herstellung durch Glühen von Nickelkarbonat). Dabei wurden die Ausgangsmaterialien in einer Ringspaltmühle auf eine Partikelgröße < 500 nm gemahlen. Als Dispersionsmedium wurde Wasser verwendet, welches anschließend verdampft wurde. Diese Verdampfung erfolgte in einer Anlage zur Sprühtrocknung und generiert Kugeln aus den gemahlene Feststoffen.

Das durch Sprühtrocknung hergestellte Nickeloxid/Eisenoxid-Gemenge in Kugelform wurde anschließend an der Universität Leipzig bei 1000 °C für 6 h kalziniert. Es konnte mittels XRD phasenreiner Nickelferrit nachgewiesen werden. Das kalzinierte Nickelferritpulver wurde anschließend mithilfe eines Extruders in Rohre konfektioniert, die den Einsatz als Rohrbündelkatalysator im xeos X8 erlauben. Hierfür wurde der Nickelferrit mit 25 Ma.-% Pural BT versetzt und anschließend in einem Kenwood Kneiter plastifiziert. Der plastisch formbare Versatz wurde daraufhin in einem Kolbenextruder mit einem eigens für diese Geometrie hergestellten Mundstück verarbeitet. Es wurden Rohre mit einem Außendurchmesser von 25 mm und einem Innendurchmesser von 14 mm hergestellt. Durch elektronenmikroskopische Aufnahmen konnten im resultierenden Extrudat noch kugelförmige Relikte der Sprühtrocknung gefunden werden. Diese sind in Abbildung 14 gezeigt. Die Körper haben eine spezifische Oberfläche von ~4 m²/g.

Die Untersuchung der Oberfläche der Rohre ergab die in Abbildung 14 gezeigte Struktur. Die durch Sprühtrocknung gebildeten sphärischen Partikel finden sich auch nach der Kalzinierung noch in den Extrudaten. Während der Plastifizierung im Kenwood Kneiter kommt es zum teilweisen Zerfall der Kugeln. Die nicht sphärischen Partikel sind größtenteils auf die verwendete Komponente Pural BT zurückzuführen. Röntgenographische Untersuchungen belegen die erfolgreiche Herstellung von Nickelferrit und α -Aluminiumoxid.

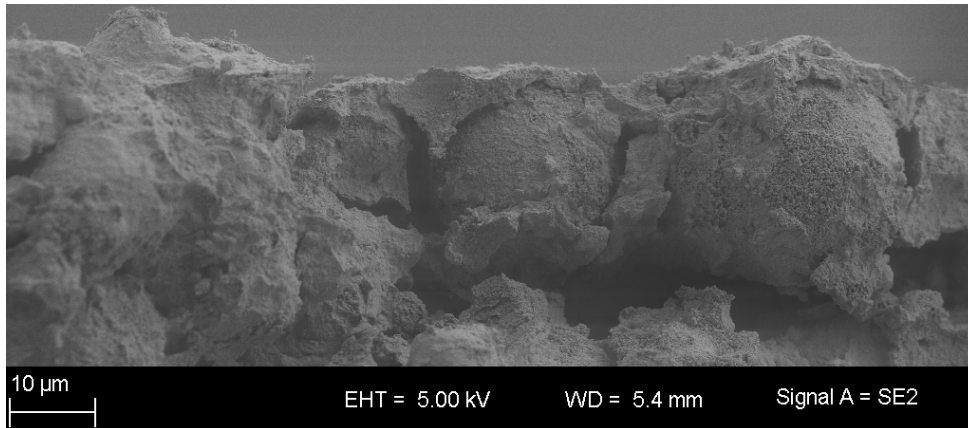


Abbildung 14: Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Nickelferritrohrs, sphärische Fragmente der Sprühtrocknung sind erkennbar

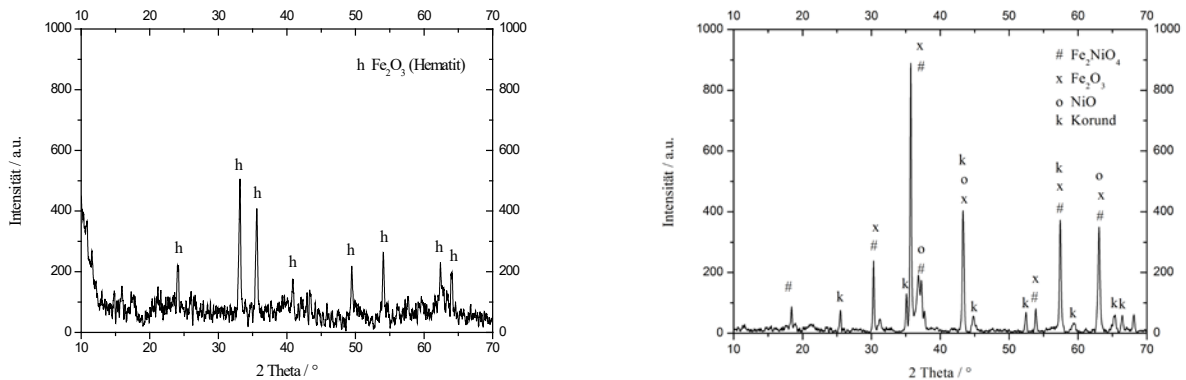


Abbildung 15: Diffraktogramme des unkalzinieren NiO/Fe₂O₃-Pulvers nach der Sprühtrocknung (li.) und nach der Kalzinierung, Plastifizierung und Extrusion (re.)

3.2.4 Herstellung monolithischer Katalysatoren

Nach der Wahl des temperaturwechselbeständigen und bei den vorherrschenden Temperaturen stabilen und aktiven Nickelferrits (NiFe₂O₄) erfolgte das weitere Up-Scaling. Die Herstellung konnte im Labor bis in den Kilogramm-Maßstab gesteigert werden. Da die Herstellung von Nickelferrit durch Co-Fällung wirtschaftlich nicht tragbar ist, wurde eine alternative Herstellungsrout gewählt. Die Übertragung der Laborsynthese in einen technisch nutzbaren Maßstab erfolgte in Kooperation mit der Firma Werkstofftechnik Dr. Pohl in Bergen/Bayern.

Eingesetzt wurde eine Ringspaltmühle. Mit ca. 25 Ma.-% Feststoff erfolgte eine Mahlung der Edukte Eisenoxid (Fe₂O₃) und Nickeloxid (NiO) im Kreislauf. Das Nickeloxid wurde durch Zersetzung von Nickelkarbonat dargestellt. Die verwendeten Chemikalien hatten eine Reinheit von > 99 %.

Nach der mechano-chemischen Synthese in der Ringspaltmühle befanden sich die Edukte in einem homogenen Mischungszustand. Die einzelnen Oxide befanden sich auf atomarer Ebene in direktem

Kontakt zueinander. Nachdem der mittlere Partikeldurchmesser in einen Bereich unterhalb von 500 nm gebracht wurde, erfolgte die Sprühtrocknung.

Die Sprühtrocknung des Mahlgutes erfolgte bei 250 °C. Der Habitus des durch Sprühtrocknung erzeugten Pulvers ist vornehmlich sphärisch. Nach der vollständigen Verarbeitung der Suspension wird das rötliche Pulver gesammelt und steht dann für die Weiterverarbeitung zur Verfügung. Die Präparation mit dem Maschinenpark der Werkstofftechnik Dr. Pohl erlaubte die Herstellung in einem Maßstab von bis zu 10 kg. Eine Übertragung auf größere Ringspaltmühlen und Sprühtrockner ist unkompliziert möglich. Prozessrelevante Parameter für einen Scale-up sind der mittlere Partikeldurchmesser und die stöchiometrische Zugabe der Stabilisierungskomponente Pural BT im nächsten Prozessschritt.

Das getrocknete Gemisch aus Nickeloxid (NiO) und Eisenoxid (Fe₂O₃) wurde mit Aluminiumoxidhydroxid zur Stabilisierung in einem Mischer für 4 h plastifiziert. Die Zugabe von Aluminiumoxidhydroxid (AlO(OH)) erfolgte in Form des kommerziell erhältlichen Pural BT (Hersteller Sasol). Durch die Einbringung mechanischer Energie kam es nach ca. 4 h zur Ausbildung einer plastisch verformbaren Masse. Diese konnte anschließend in einem Extruder (1 l Kolbenextruder der Firma Loomis Products) weiterverarbeitet werden. Die Masse wurde im Extruder entgast, um der Blasenbildung vorzubeugen. Anschließend wurde die Masse durch das Mundstück des Extruders gepresst. Die Aufnahme der Grünkörper erfolgte mit der Geschwindigkeit der Extrusion, um ein Reißen oder Stauchen der Rohre zu vermeiden.

Für die erste Untersuchung der im Technikums-Maßstab hergestellten Probe wurden die extrudierten Rohrsegmente in ca. 50 mm Länge konfektioniert und anschließend bei 1000 °C kalziniert. Die Temperatur wurde für 6 h gehalten, anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt und das Probenmaterial der Charakterisierung/Testung zugeführt.



Abbildung 16: Nichtkalzinierte Rohre aus 75 Ma.-% Nickelferrit mit einem Durchmesser von 25 mm

Die in Abbildung 16 gezeigten Rohre wurden nach 6 h bei 1000 °C an das DBFZ zur katalytischen Testung im xeos weitergegeben. Es standen hierbei 16 Rohre mit je 50 mm Länge zur Verfügung. Die Risse können durch eine Optimierung der Bedingungen bei der Extrusion verringert werden. Nach der Kalzinierung weisen die Rohre einen keramischen Klang auf und sind mechanisch stabil.

3.3 Katalysatorcharakterisierung

Die hergestellten Rohrsegmente wurden auf Aktivität untersucht. Die Umsetzung von Propan erfolgte in der Katalytischen Durchflussapparatur (KDA) an einer gepulverten Probe des bei 1000 °C kalzinierten Nickelferrits. Im Hinblick auf die homogene Gasphasenreaktion, die bei einer Temperatur von ca. 700 °C einsetzt, sollte der Einsatz des Ferrites eine Erniedrigung der T_{50} -Temperatur um mind. 50 K ermöglichen, um als aktiv identifiziert zu sein. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 17 gezeigt. Bei um 110 K erniedrigten Temperaturen setzte die Oxidation von Propan für die 75 Ma.-% Nickelferrit enthaltende Probe ein. Die Verringerung der Nickelferritkonzentration auf 3 Ma.-% erniedrigte die Oxidationsaktivität erheblich. In Abbildung 17 werden weiterhin die Temperatur-Umsatz-Kurven von zwei alternativen Versuchen gezeigt. Ein kommerziell verfügbarer Kupferoxid-Katalysator und ein selbst hergestelltes Nickelferrit, zugänglich über eine Polyacrylsäure-Route, die nicht weiter verfolgt wird, wurden den Fällungsprodukten gegenüber gestellt.

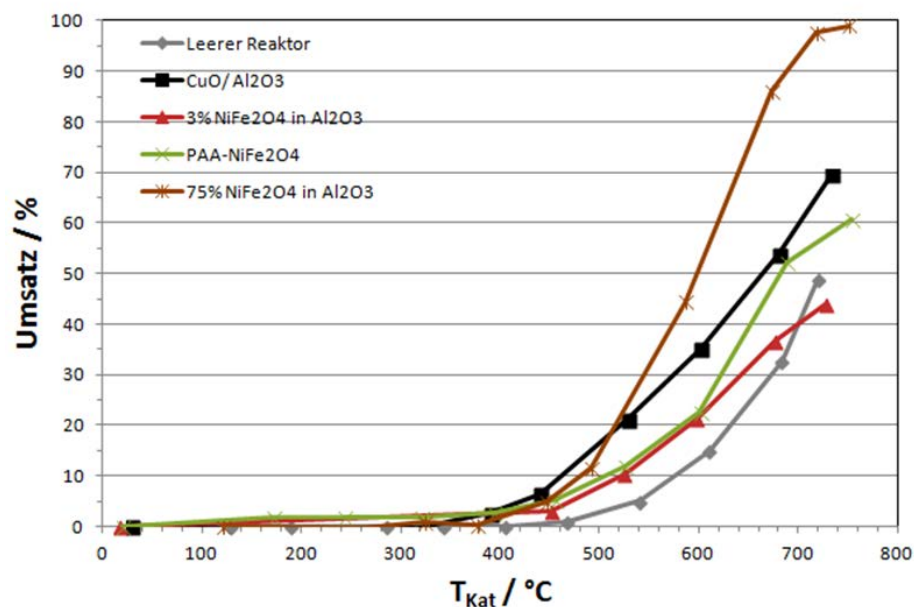


Abbildung 17: Temperatur-Umsatz-Kurven der Totaloxidation von Propan an Ni-Ferrit

3.4 TwinFire-Gate

Das TwinFire-Gate wurde als alternativer Katalysatorträger für den Katalysator unterhalb des Rostes untersucht, welches in diesem Falle auf Basis einer Stahllegierung (1.4841) als Metallträger einsetzbar ist. Diese Arbeiten erfolgten wie auch die Arbeiten zu den vollkeramischen Systemen als Down-Stream-Rostkatalysator in den Arbeitspaketen 2 und 5.

Das durch die Firma DEWE Brünofix GmbH im Lohnauftrag brünierte TwinFire-Gate wurde mit einer 0,1 M Ni(NO₃)₂-Lösung behandelt. Dabei erfolgte die doppelte Auftragung mit einer Sprühtechnik, die in einer Serienfertigung durch ein entsprechend dimensioniertes Tauchbad ersetzt werden kann. Die Kalzinierung der Körper wurde direkt durch Einbau in den Kaminofen xeos X8 Basic realisiert, da keine andere Ofentechnik mit geeigneten Abmessungen zur Verfügung stand. In der Serienfertigung ist dies durch angepasste Ofentechnik realisierbar. Da die Oberfläche des brünierten TwinFire-Gates kein Eisen

aufweist, welches durch Photoelektronenspektroskopie nachgewiesen werden konnte, konnte sich keine Nickelferrit-Phase ausbilden. Die Emissionsminderungen durch den Einsatz des TwinFire Gates sind wahrscheinlich auf die Gegenwart von Nickeloxid zurückzuführen.



Abbildung 18: Brüniertes TwinFire-Gate nach der Beschichtung mit Nickelnitrat-Lösung

3.5 Wandkatalysator

Das in der Vorphase bereits zum Patent angemeldete Katalysatorsystem aus einer $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schwammkeramik und der Beschichtung mit MnO_x wurde während der Hauptphase weiterentwickelt. Ebenso erfolgte die Überführung der Herstellungsroutine zu einem Lohnhersteller. Dabei wurde das Mangannitrat durch Manganacetat substituiert und die Gesamtanzahl der Imprägnierschritte von 5 auf 3 und später auf einen Schritt reduziert. Dadurch kann ein kommerziell realisierbares Produkt angeboten werden. Im Folgenden werden die Arbeiten der Universität Leipzig zur weiteren Verbesserung des Systems und die vollständige Charakterisierung dargestellt.

3.5.1 Oberflächenerhöhung des $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schwamms als Wandkatalysator

Für die weitere Optimierung der $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schwammträger als Wandkatalysator wurde eine Steigerung der spezifischen Oberfläche angestrebt. Die Aufbringung von Aluminiumoxidpulver durch Pulverbeschichtung wurde hierbei angewendet. Eine mit Ethylenglykol benetzte Oberfläche des Schwammes wurde mit metallischem Aluminium beschichtet. Die anschließende Oxidation bei 1600 °C generierte eine stabile makroporöse $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht auf der Schwammoberfläche. Die spezifische Oberfläche konnte durch diese Maßnahme nicht erhöht werden, jedoch ist auf die Standardabmessungen der Katalysatoren eine höhere Masse und damit eine gesteigerte Gesamtbeladung zu erwarten. Für die Testung ist der verringerte freie Strömungsquerschnitt im Hinblick auf den Druckverlust zu betrachten. Ob sich dies negativ auf die Ergebnisse bzw. auf die stabile Betriebsweise des Ofens auswirkt muss überprüft werden. Durch die Elektronenmikroskopie konnte eine Beschichtung mit sehr großen Makroporen beobachtet werden. In der Abbildung 19 und

Abbildung 20 sind die nicht beschichtete und die beschichtete Seite der Schaumkeramik gezeigt.

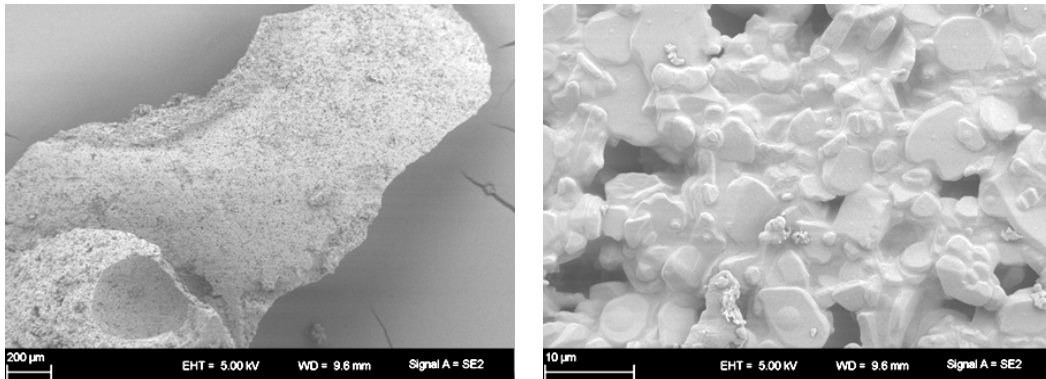


Abbildung 19: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Oberflächen unbeschichteter Schwamm bei zwei unterschiedlichen Vergrößerungen

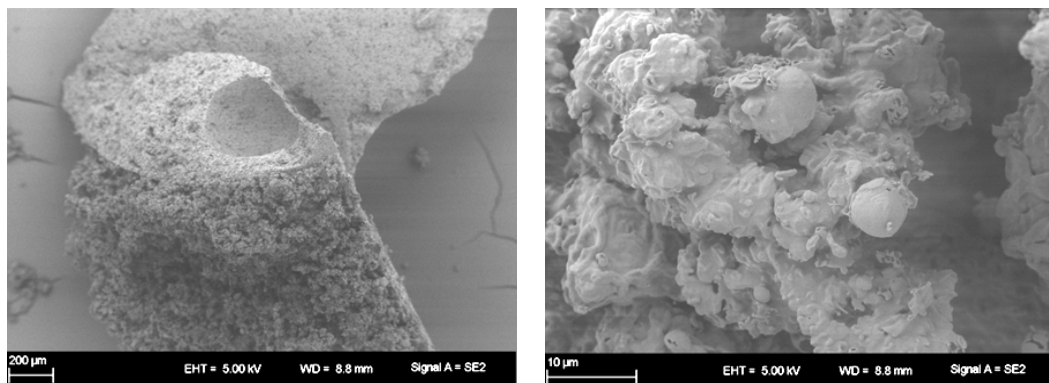


Abbildung 20: Elektronenmikroskopische Aufnahmen von mit metallischem Aluminium beschichteten und bei 1600 °C oxidativ behandelten Schwämmen

In der zweiten Abbildung sind die sphärischen Eduktpartikel im Ansatz deutlich erkennbar. Durch die thermische Behandlung kam es zu einer Verflüssigung des Aluminiums. Durch den niedrigen Schmelzpunkt von gediegenem Aluminium bei ca. 660 °C kam es zu einem Schmelzfluss, der die Beschichtung an die Schaumkeramik bindet. Die folgende Oxidation zu $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ stabilisiert die gebildete Struktur und verhindert Abplatzungen aufgrund nun identischer Ausdehnungskoeffizienten von Schwamm und Beschichtung.

Die anschließende Bestimmung der spezifischen Oberfläche ergab einen Wert von 0,8 m²/g. Ausgehend von einer Oberfläche der Schaumkeramik von 0,5 m²/g ist diese Zunahme jedoch gering. Einen großen Einfluss kann diese neue Methode nach der Beschichtung mit Manganoxid gewinnen, da die Gesamtmasse der Standardplatten erheblich vergrößert wurde. Die neuen Makroporen können geeignete Oberflächen für die Beschichtung zur Verfügung stellen. Schon während der Tauchung ist die Aufnahmefähigkeit der Platten gesteigert. Adhäsionskräfte sorgen für eine verbesserte Imprägnierung, zusätzlich ist die frisch gebildete $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche frei von Verunreinigungen durch Sinterhilfsmittel. Die auf diesem Wege hergestellten optimierten Platten wurden im letzten Teil der Projektlaufzeit

getestet. Eine technische Überführung dieses Ansatzes sollte aufgrund des präparativen Mehraufwandes nur bei einer deutlichen Aktivitätszunahme in Betracht gezogen werden.

3.5.2 Charakterisierung gealterter Katalysatoren

Im Verlauf des Projektes wurden verschiedene Alterungsexperimente durchgeführt. Für eine Charakterisierung dieser für 840 h gealterten Platten wurden die entsprechenden Katalysatoren nach der Beendigung der Testreihen der Universität Leipzig zur Verfügung gestellt. Die Proben wurden mit verschiedenen Methoden untersucht und mit einer nicht gealterten Probe verglichen. Das Ziel der Charakterisierung war die Identifikation der katalytisch aktiven Spezies und die Bestimmung eines Masseverlustes der Manganbeschichtung der einer Alterung von 840 h zugeordnet werden kann.

Nach der Alterung für 140 h wurden die anhaftenden Partikel der Schaumkeramik entnommen und mittels ICP-OES auf die Elemente Na, P, S, Zn, Ba, K, Mn, Al, Ca, Cr, Cu, Fe, Li untersucht. Im Vergleich dazu wurde die Gerüststruktur der mit MnO_x modifizierten Schaumkeramik parallel untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 und Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 4: Ergebnisse der ICP-OES Analyse Teil 1, Angaben in Ma.-%

Element	Na	P	S	Ti	Zn	Ba	K
Gerüststruktur	0,151	0,012	0,854	0,036	0,040	0,001	0,021
Staubfraktion	0,284	0,256	6,307	0,038	0,168	0,009	0,096

Tabelle 5: Ergebnisse der ICP-OES Analyse Teil 2, Angaben in Ma.-%

Element	Al	Cr	Cu	Fe	Ca	Li	Mn
Gerüststruktur	9,017	0,005	-	0,085	0,185	0,005	3,124
Staubfraktion	7,075	0,010	0,010	0,220	4,802	0,004	2,166

Auffällig war der hohe Aluminium- und Mangan-Gehalt der Staubfraktion. Da der Anteil der Staubfraktion an der Gesamtprobenmasse jedoch nur 1-2 Ma.-% ausmacht, ist der Manganaustrag als sehr gering einzustufen. Da die Möglichkeit besteht, dass die anhaftenden Staubpartikel mit Mangan aus dem Brennstoff beladen sind, erfolgte eine ICP-OES Analyse des Staubes, der in den Feinfiltern für die Massenbestimmung im Jahr 2012 gesammelt wurde. Für die Messung wurde der Staub von 4 Staubfiltern genutzt. Nach einem sauren Mikrowellenaufschluss konnte eine Mangankonzentration von 0,01 Ma.-% im Staub festgestellt werden. Damit konnte das auf den Staubpartikeln des Katalysators anhaftende Mangan als Ursache für einen Manganaustrag identifiziert werden.

Kalzium, Phosphor und Schwefel sind Hauptbestandteile von Aschen aus Biomasse und die Werte bestätigen damit die Erwartungshaltung für anhaftenden Staub einer Einzelfeuerungsanlage mit Stückholzfeuerung. Die hohen Manganwerte sprechen für einen langsamen Austrag vom Katalysator in die anhaftende Staubschicht. Mittels Stickstofftieftemperatur-Adsorption wurde eine spezifische Oberfläche von $2,7 \text{ m}^2/\text{g}$ bestimmt. Dieser im Gegensatz zur reinen Schaumkeramik sehr hohe Wert, verknüpft mit der nicht sinkenden Aktivität über 140 h Alterung, spricht für eine sich im Betrieb ausbildende reaktive Phase. Durch lichtmikroskopische Aufnahmen konnte eine sich leicht von der

Oberfläche abhebende braune Schicht auf den Stegen der gealterten Probe beobachtet werden. Die Abbildung 21 zeigt diese Schicht in einem Querschnitt.



Abbildung 21: Lichtmikroskopische Aufnahmen vom Querschnitt des gealterten Wandkatalysators

Diese sich ausbildende Schicht ist für eine Vergrößerung der reaktiven Oberfläche verantwortlich und wurde bisher in dieser Form noch nie beobachtet. Durch Elektronenmikroskopie wurden Ablagerungen auf der Oberfläche der Schaumkeramik festgestellt, wie diese in Abbildung 22 gezeigt sind.

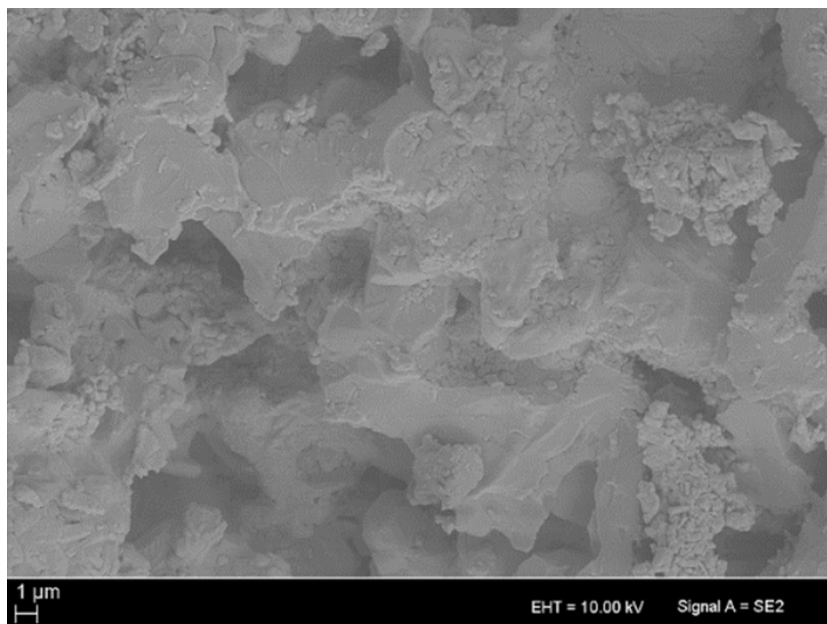


Abbildung 22: Elektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche des gealterten Wandkatalysators

Die Abbildung 23 zeigt die Ergebnisse der Temperaturprogrammierten-Reduktion mit Wasserstoff (H_2 -TPR) der Probe nach der Alterung für 840 h unter realen Betriebsbedingungen. Der Gesamtwasserstoffverbrauch für die Probe beträgt $1009 \mu\text{mol/g}$. Der Reduktionspeak für feindisperses Mn_3O_4 konnte für die Probe nach der Alterung bei 480°C identifiziert werden und stimmt mit dem Erwartungsbereich des Literaturwertes überein [38].

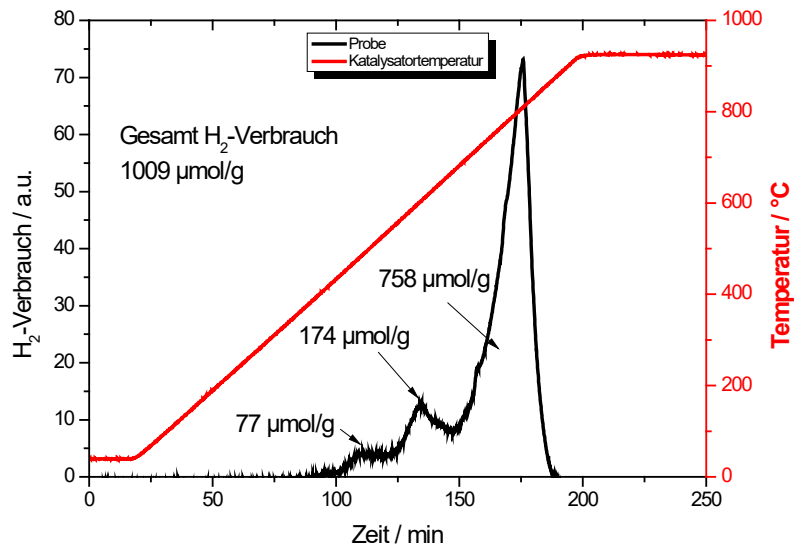


Abbildung 23: Auftragung der Temperaturprogrammierten-Reduktion mit Wasserstoff für die 840 h gealterte Probe

Der Wasserstoffverbrauch dieses Peaks entspricht 77 µmol/g, was einer Mn₃O₄ Konzentration von 17,6 mg je Gramm Probenmaterial entspricht. Unter Berücksichtigung des Mangangehaltes von Hausmannit können 1,27 Ma.-% Mangan, bzw. 1,76 Ma.-% Mn₃O₄ auf der Probe festgestellt werden. Der zweite Reduktionspeak mit einem Maximum bei ca. 600 °C konnte einer Bulk-Phase von Hausmannit zugeordnet werden. Diese von Andreoli et al. [39] identifizierte Phase tritt häufig bei kommerziell erhältlichem Mn₃O₄ auf und wird bei Kalzinierungstemperaturen von größer 500 °C bevorzugt gebildet. Wie Hu et al. [40] zeigen konnten, verhalten sich Mn_xO_y-Al₂O₃-Katalysatoren bereits bei einer Metallbeladung von 4 Ma.-% Mangan wie die Bulk-Materialien. Der H₂-Verbrauch dieser Phase konnte zu 174 µmol/g bestimmt werden. Daraus ergibt sich eine Mn₃O₄-Beladung von 3,98 Ma.-%. Die Summe beider als Hausmannit identifizierter Phasen beträgt 5,74 Ma.-%. Nach der Synthese wurde eine MnO_x-Beladung von ca. 6 Ma.-% erreicht, sodass durch die Alterung über 840 h ein Mangan(II, III)oxid-Austrag von weniger als 5 % zu verzeichnen ist. Dies wird durch die hohen Aktivitäten zur CO-Oxidation während der Untersuchungen der Langzeitstabilität gestützt. Mangan(IV)oxid kann aufgrund fehlender Hinweise in den XRD-Untersuchungen ausgeschlossen werden. Der charakteristische Reduktionspeak von Mangan(III)oxid bei ca. 370 °C konnte während der H₂-TPR-Analyse nicht festgestellt werden, woraus geschlossen werden kann, dass während der Alterung eine vollständige Umwandlung der Manganspezies in Hausmannit erfolgte.

Die Bildung von Galaxit kann durch diese Methode nicht festgestellt werden, da die Reduktion von Manganaluminat in einem Temperaturbereich von 1000 bis 1200 °C analog wie von Xu et al. [41] beschrieben stattfindet. Die erwartete Galaxit-Phase liegt oberhalb der instrumentell verfügbaren Möglichkeiten. Durch die Alterung kommt es zur Abscheidung einer Reihe von möglichen Verbindungen, die mit Wasserstoff im untersuchten Temperaturbereich reduzierbar sind. Diese stellen mit dem größten Reduktionspeak den überwiegenden Anteil reduzierbarer Verbindungen dar.

Das Temperaturmaximum des Reduktionspeaks liegt bei 810 °C und der zugehörige H₂-Verbrauch beträgt 758 µmol/g. Untersuchungen von Wang et al. [42] zeigten, dass in Gegenwart von Mangan eine Reduktion von Kalziumsulfat bei niedrigeren Temperaturen stattfinden kann. Durch die Zugabe von

Manganoxiden zu reinem Kalziumsulfat wurde die minimale Reduktionstemperatur von 950 °C auf 680 °C herabgesetzt. Dies korreliert mit dem dritten Reduktionspeak der Probe. Die Reduktion ist bei 860 °C abgeschlossen und mit dem gemessenen H₂-Verbrauch muss für die Reduktion von Sulfat zu Sulfid mit der Freisetzung von 4 mol Wasser je Mol Sulfat gerechnet werden. Dies ergibt 189,5 µmol/g für das Element Schwefel, was einer Beladung von 0,606 Ma.-% entspricht. Die Ergebnisse der ICP-OES Messung belegen eine Beladung der Oberfläche der Gerüststruktur mit 0,854 Ma.-% Schwefel nach 140 h Alterung. Durch die Zwischenreinigungen während der Alterung wird eine Akkumulation von Sulfat vermieden.

Zur Identifikation, der durch Mangannitrat-Zersetzung gebildeten Phase erfolgte die H₂-TPR. Die Abbildung 24 zeigt die Ergebnisse der H₂-TPR-Messung einer nicht gealterten Probe. Es wurde dafür ein Schwamm mit 30 ppi Zelldichte verwendet. Aufgrund der höheren Zelldichte wird unter Anwendung der Standardbeschichtung eine deutlich höhere MnO_x-Beladung im Vergleich zur Probe mit 10 ppi erreicht. Diese beträgt ca. 24 Ma.-% und wird durch den Gesamt-Wasserstoffverbrauch von 1039 µmol/g bestätigt. Dieser lässt auf die Bildung von 23,7 Ma.-% Mn₃O₄ auf der Oberfläche der Probe schließen.

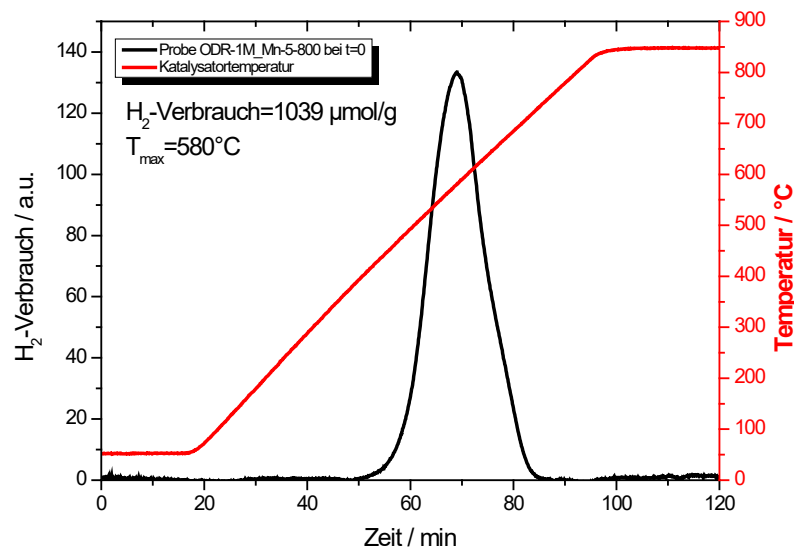


Abbildung 24: Auftragung der Temperaturprogrammierten Reduktion mit Wasserstoff für den Schwamm mit 30 ppi

Das Temperaturmaximum der Reduktion wird bei 580 °C erreicht. Der Reduktionspeak weist eine hohe Symmetrie auf. Aus der Reduktionstemperatur und der Symmetrie des Reduktionspeaks lässt sich schließen, dass es sich um die von Andreoli et al. [39] identifizierte Bulk-Phase von Mn₃O₄ handelt. Während der Reduktion wird das Mangan(II,III)oxid zum Mangan(II)oxid reduziert. Da keine Reduktion bei niedrigeren Temperaturen stattfindet, kann die Existenz von weiteren, höheren Oxidationsstufen ausgeschlossen werden. Die Reduktion der Probe, die mit einer Heizrate von 10 K/min durchgeführt wird, benötigt 35 min. Die Dauer dieser Reduktion lässt unter Berücksichtigung der Ergebnisse der 3D-µXCT den Schluss zu, dass besonders große Mn₃O₄-Partikel vorliegen. Im Falle einer höheren Dispersion würde die Reduktion in kürzerer Zeit erfolgen.

Zur Auswertung der Abscheidung von MnO_x wurde zudem die 3D- μ XCT verwendet. Die Angaben der Porosität entsprechen Werte von 100 % der umgebenden Luft. In Abbildung 25 sind Schnittbilder der Schaumkeramik mit 30 ppi Zelldichte abgebildet. Die Darstellung erfolgt in den Raumebenen XY und XZ. Die Konnektivität der Hohlräume wird vor allem in Raumebene XZ deutlich. Die Tortuosität kann hier in guter Näherung mit kleiner 1,1 angegeben werden. Dies wird auch deutlich, wenn eine Platte mit 20 mm Tiefe im Gegenlicht betrachtet wird, wobei durchscheinendes Licht die Platte passiert. Aus den beiden Darstellungen kann bereits die Struktur des Templates entnommen werden. Es handelte sich hierbei um einen PUR-Schaum, der mittels Schwartzwalder-Methode mit einem keramischen Schlicker beschichtet wurde. Innerhalb der weiß dargestellten Bereiche mit hoher Dichte sind die Stege und Knotenpunkte des PUR-Schaum Templates erkennbar. Diese sind in den drei Raumdimensionen miteinander verbunden. Die Abbildung 26 zeigt den Probenkörper in Raumebene YZ nach einer Defektanalyse zur Bestimmung von Porenvolumina. Die Farbkodierung stellt eine Zunahme des Defektvolumens von blau nach rot dar. Erkennbar sind die vielen Knotenpunkte des Templates, die als blaue Strukturen auftreten. In der Vergrößerung können in grün auch intakte Fünf- bzw. Vierecke der Polyeder des PUR-Schaumes veranschaulicht werden.

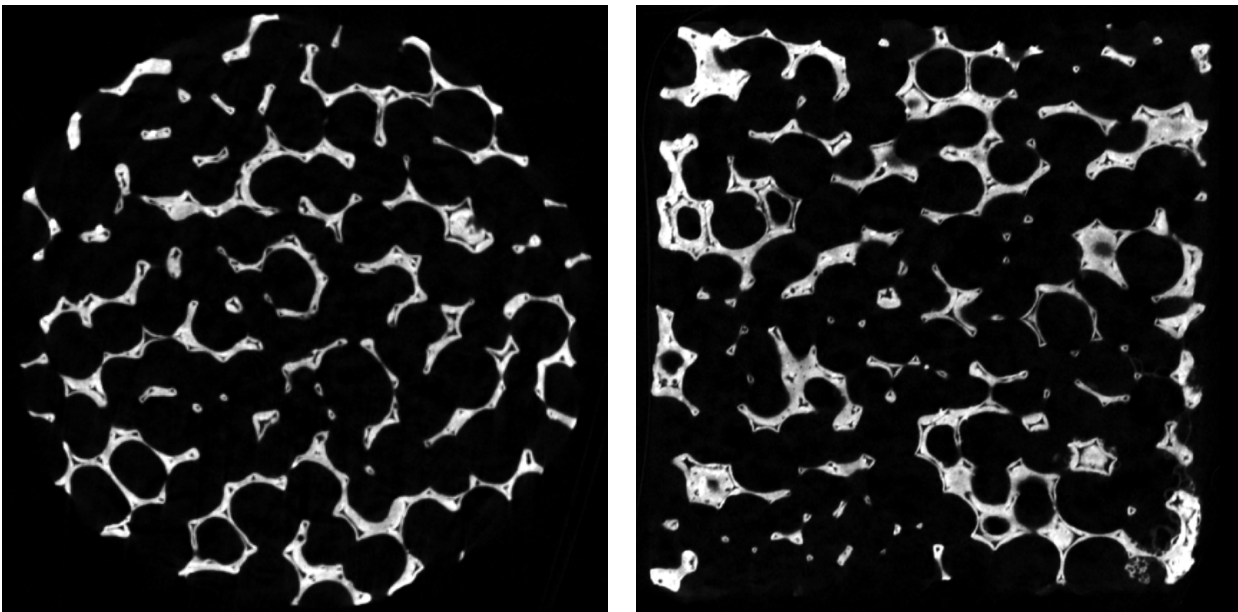


Abbildung 25: 3D- μ XCT Schnittbilder der Probe ODR-1M_Mn-5-800 mit 30 ppi Zelldichte als Querschnitt in Raumebene XY, der Durchströmungsrichtung (li.) und XZ, dem Katalysatorquerschnitt (re.)

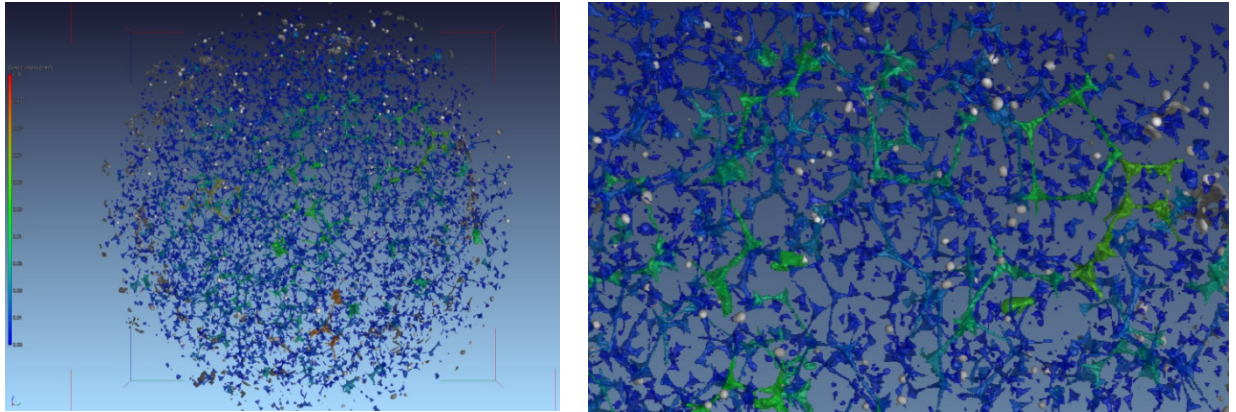


Abbildung 26: 3D-µXCT Defektanalyse, dargestellt in Raumbene YZ (li.) und Vergrößerung des oberen rechten Quadranten (re.) mit farblicher Codierung des Defektvolumens (das Volumen steigt von blau nach rot)

Als graue Kugeln sind hier Dichteanomalien auffällig, die genauer in Abbildung 27 identifiziert werden konnten. Durch Darstellung von ausschließlich sehr hohen Grauwerten (Grauwerte nehmen mit zunehmender Dichte des Materials zu) sind in den Schwämmen, bestehend aus 92 Ma.-% α -Al₂O₃ und 8 Ma.-% Cordierit sowie Mullit, Zonen mit einer erhöhten Dichte festgestellt worden. Diese sind homogen über den Körper verteilt und könnten durch die Imprägnierung mit Mangan hervorgerufen worden sein. Die Dichte der Minerale Bixbyit und Hausmannit liegt ca. 25 % oberhalb der Dichte von Korund. Damit konnte nachgewiesen werden, dass die Imprägnierung vor allem im Bereich von Knotenpunkten zur inhomogenen Anreicherung führt. Da die Schaumkeramik nach Standardvorschrift 5-fach imprägniert, getrocknet und kalziniert wurde, kam es durch Adhäsions- und Kohäsionskräfte zu einer Anreicherung von Manganoxiden an den Knotenpunkten der Gerüststruktur. Während der Trocknung konnte eine geringere Manganbeladung auf den Stegen festgestellt werden. Nach fünf Wiederholungen sind diese optisch ebenfalls mit Manganoxiden beschichtet, jedoch wird an den Knotenpunkten eine deutliche Anreicherung von Manganoxiden bewirkt.

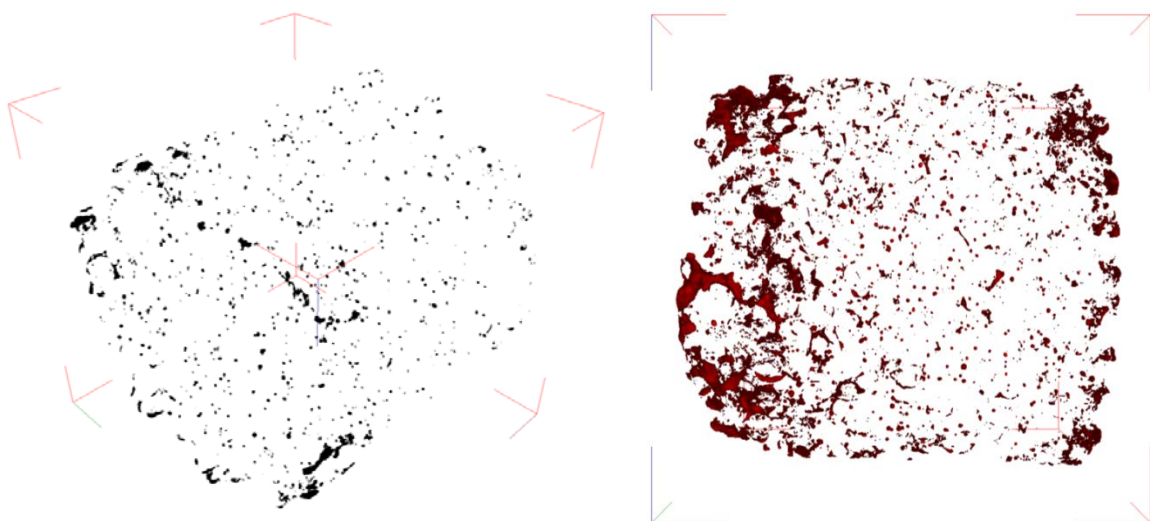


Abbildung 27: 3D-µXCT Analyse von Dichteanomalien in den Raumbenen XYZ (li.) und XZ (re.) der Probe

In der Probe nach 840 h Alterung wurden mittels XRD und ICP-OES die Hauptphasen Korund, Mullit und Cordierit nachgewiesen. Das Aluminium in der Staubschicht lässt sich mit dem hohen Anteil an Korund in der Keramik erklären, dass sich durch kleinste Abplatzungen möglicherweise in dieser Schicht sammelte. Die ICP-Messung lässt zudem auf Ablagerungen von Manganverbindungen an der Oberfläche schließen, die mittels XRD bestätigt werden konnten. Es wurde das in Abbildung 28 gezeigte Diffraktogramm für die Probe bestehend aus Gerüst und Ablagerung aufgenommen.

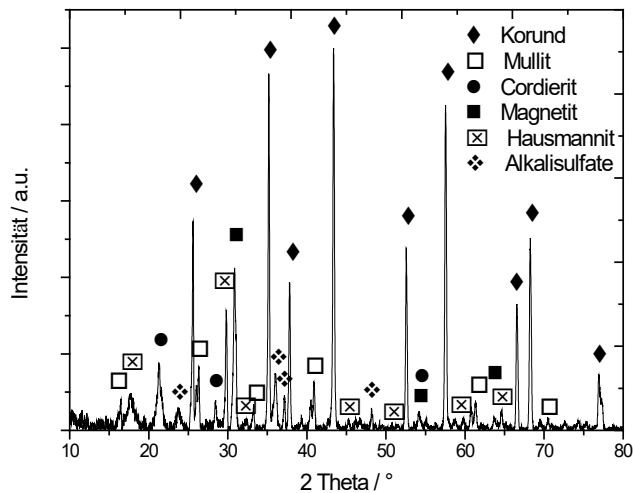


Abbildung 28: Diffraktogramm der um 840 h gealterten Probe ODR-1M_Mn-5-800 mit den identifizierten Phasen Korund, Mullit, Cordierit, Magnetit, Hausmannit und verschiedene Alkalisulfate der Metalle Natrium und Kalium

Zusammenfassend kann nach der Charakterisierung der nicht-gealterten und für 840 h gealterten Schwammkatalysatoren festgestellt werden, dass es zur Ausbildung einer reaktiven Hausmannit-Phase während des Ofenbetriebes kommt. Diese bildet mit dem Trägermaterial eine Aluminat-Haftschrift aus. Daraus resultiert die hohe Stabilität und Temperaturwechselbeständigkeit des Katalysatorsystems. Der Manganverlust über 840 h wurde auf kleiner 5 Ma.-% bestimmt. Damit ist eine Langzeitstabilität über mindestens drei Jahre abgedeckt. Als Hauptbestandteil der Anhaftungen am Katalysator konnte mittel H_2 -TPR das Kalziumsulfat identifiziert werden, welches durch Manganoxid assistiert bei Temperaturen von 810 °C reduziert wird. Über den gesamten Probenkörper wurden Bereiche hoher Dichte festgestellt. Diese entstehen nach der Imprägnierung, wenn die Lösung im Bereich der Knotenpunkte des Schaumes, durch Adhäsionskräfte stabilisiert, langsam aufkonzentriert wird. Für die katalytische Aktivität sind diese Bereiche hoher Dichte nicht wünschenswert, weshalb in weiteren Untersuchungen eine sofortige Abscheidung des Mangans z. B. auf einer heißen Keramik mithilfe einer Sprühtechnik erfolgen sollte.

4 Untersuchungen am Kaminofen

4.1 Messaufbau und Messgeräte

Zur Emissionsmessung wurde der bereits in der Vorphase aufgebaute Kaminofenprüfstand genutzt, welcher eine Heißgasmessung und zusätzlich für spätere geplante Untersuchungen der Staubzusammensetzung eine Vollstromverdünnungstunnelmessung ermöglicht.

Eine Prinzipskizze der „heißen“ Abgasmessstrecke auf dem DBFZ-Prüfstand ist in Abbildung 29 dargestellt.

Zur Bestimmung der Abgas- und Brennraumtemperaturen wurden Thermoelemente des Typ K der Firma Newport Electronics GmbH verwendet. Die Messung des statischen und dynamischen Drucks im Abgasrohr erfolgte mit einer Prandtlsonde (Staurohr) der Firma Testo AG. Die kontinuierliche Messwertumformung und -datenaufzeichnung des Staurohres und der Druckmessstutzen im Brennraum erfolgte durch Messsensoren bzw. einem Messwerterfassungsmodul Almemo der Firma Ahlborn. Die Aufzeichnung der Thermoelementsignale wurde mit einem Datenlogger der Firma National Instruments und mit der Software LabView realisiert.

Die bei der Verbrennung entstehenden gasförmigen Emissionen wurden mittels eines Analysenschanks der Firma Ansyco gemessen. Dieser besteht aus einem Gasanalysator auf Basis eines Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometers (FTIR, Hersteller: Calcmet), einem Flammenionisationsdetektor (FID, Hersteller: Mess- & Analysentechnik GmbH, Typ: Thermo-FID ES) und einem paramagnetischen Sauerstoffanalysator (Hersteller: M&C, Typ: PMA 100). Durch die Auswertung der Infrarotspektren des FTIR können sowohl anorganische als auch organische Komponenten simultan gemessen werden. Insgesamt können durch die entwickelte Software-Applikation derzeit ca. 44 unterschiedliche Komponenten durch das FTIR quantitativ erfasst werden.

Die VOC-Emissionen als C1-Äquivalente können sowohl mittels FID als auch mittels FTIR gemessen werden. Im Org.-C-Konzentrationsbereich unter 50 mg/m^3 i.N, bei 13 % O_2 sind die FID-Messwerte zu verwenden. Im Konzentrationsbereich über 50 mg/m^3 i.N, bei 13 % O_2 sind die FTIR-Messwerte zum Vergleich heranzuziehen.

Zur Bestimmung der Staubkonzentration im Abgas wurde Staubmesstechnik der Firma Paul Gothe GmbH verwendet.

Folgende Abgasparameter wurden simultan erfasst:

- Sauerstoff O_2 (Paramagnetischer O_2 -Analysator),
- Kohlenstoffdioxid CO_2 (FTIR),
- Feuchte des Abgases H_2O (FTIR),
- Kohlenstoffmonoxid CO (FTIR),
- Flüchtige organische Verbindungen VOC als organischer Kohlenstoff (Org.-C) (FID und FTIR),
- Stickstoffoxide als Stickstoffdioxidäquivalente NO_2 Äqui (FTIR),

- Schwefeldioxid SO₂ (FTIR),
- Methan CH₄ (FTIR),
- Weitere flüchtige organische Verbindungen (Alkane, Alkene, Aromaten, Alkohole und Aldehyde sowie Ketone) (FTIR, nicht explizit ausgewertet),
- Gesamtstaubmenge (VDI 2066, Blatt 1),
- Abgastemperatur, Gasgeschwindigkeit und Zugbedingungen.

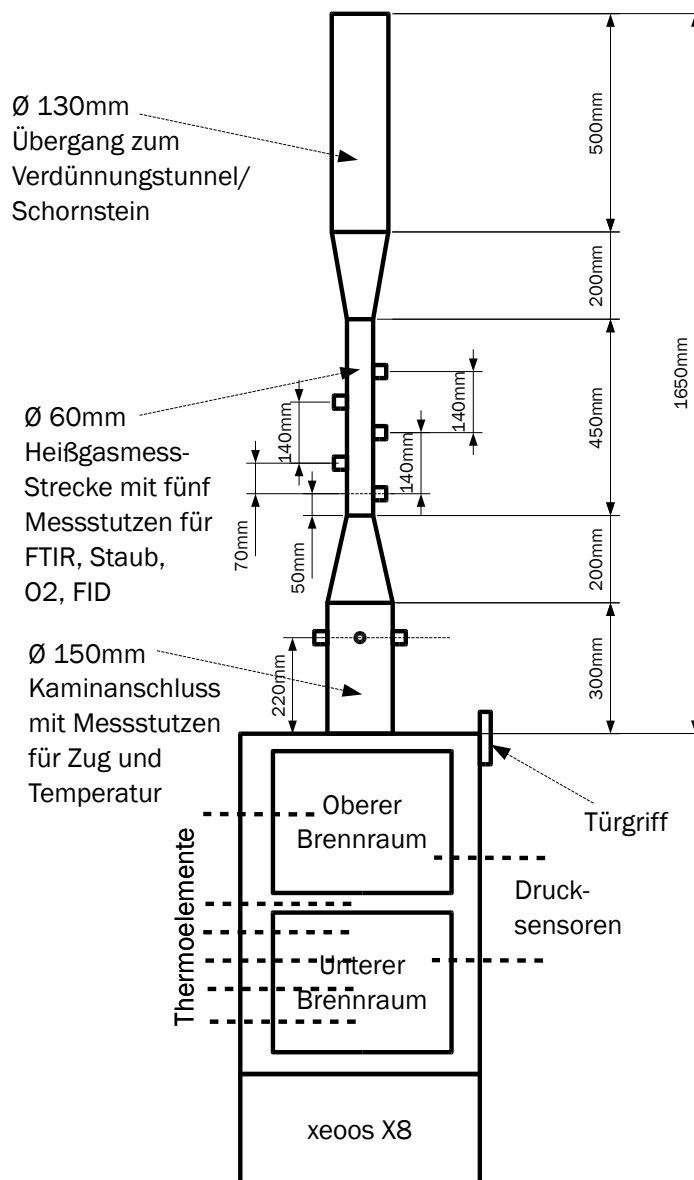


Abbildung 29: Prinzipzeichnung des Kaminofen-Prüfstandes mit Abgasmessstrecke (heiß) für die Emissionsmessung und Prozesscharakterisierung am xeos X8

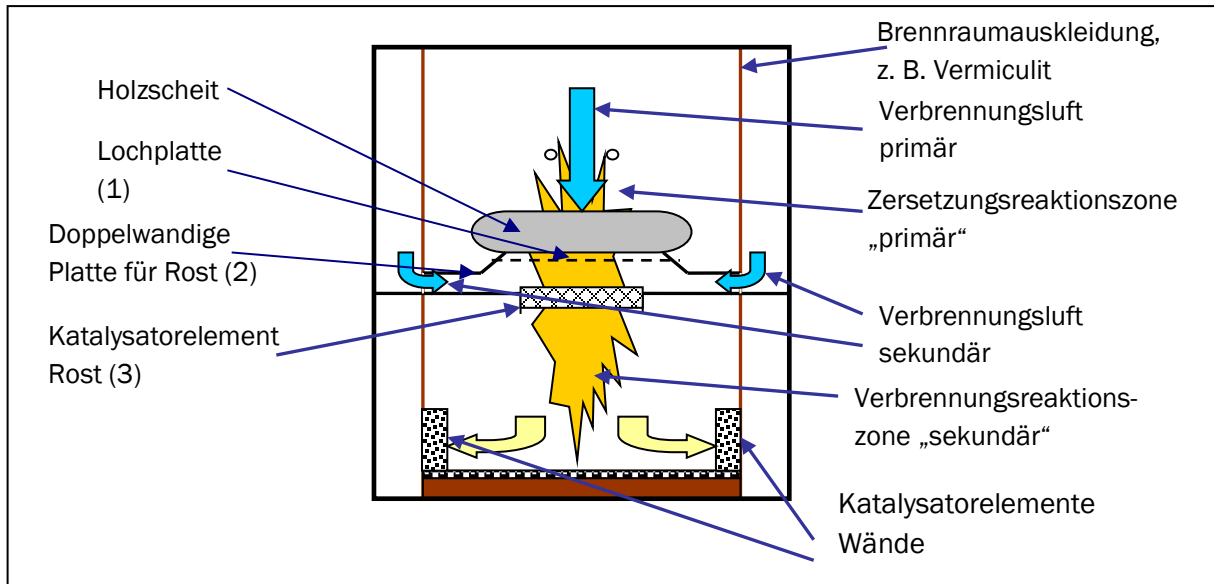


Abbildung 30: Schematische Darstellung des Grundkonzeptes zur Erläuterung der Anordnung und Anströmung der Katalysatorelemente

Die Aufzeichnung der genannten Messgrößen erfolgte mit Ausnahme der Gesamtstaubmessung kontinuierlich. Für die Emissionsauswertung der Versuche wurden Mittelwerte über das Zeitintervall der Staubprobenahme gebildet. Der Start der Staubprobenahme erfolgt direkt beim Nachlegen von Scheitholz bis exakt fünf Minuten vor erneutem Nachlegen, so dass bei einer Auflagemenge von etwa 1,3 kg Buchen-Scheitholz eine Chargenabbranddauer von 35 Minuten und damit eine Dauer des Staubmessintervalls von 30 Minuten erhalten wurde. Bei einem Schornsteinzug von 12 Pa (konstante Einstellung mittels Rauchsauger) in dem Abgasstutzen mit 150 mm Durchmesser wurde eine Brennstoffwärmeleistung von 8 bis 9 kW erzielt, wobei der Brennstoffwassergehalt der verwendeten Scheithölzer zwischen 10 bis 15 Ma.-% lag.

Die Entnahme von partikelförmigen Emissionen erfolgte diskontinuierlich. Die gravimetrische Bestimmung der Gesamtstaubmenge erfolgte in Anlehnung an die VDI-Richtlinie 2066, Blatt 1 nach dem Prinzip der isokinetischen Entnahme eines Teilvolumenstroms aus dem Hauptabgasstrom. Dabei werden die mitgeführten Partikel an einem zuvor eingewogenen Planfilter abgeschieden. Da sich der Filter samt Filtergehäuse außerhalb des Abgasrohres befindet, wird dieses Verfahren als Out-Stack-Verfahren bezeichnet. Das Filtersystem wird mit einer Heizmanschette beheizt, um ein Unterschreiten des Abgastaupunkts zu vermeiden. Die Temperatur wurde auf 70 °C abgesenkt, um zu gewährleisten, dass auch die semiflüchtigen Kohlenwasserstoffe in partikulärer Form auf dem Filter abgeschieden und damit ggf. später chemisch nach Extraktion mittels GC/MS analysiert werden können. Nach dem Versuch kann die abgeschiedene Staubmenge gravimetrisch ermittelt und unter Einbeziehung des gemessenen Teilvolumenstroms und der gemessenen Sauerstoffkonzentration angegeben werden. Es wurden Planfilter aus Mikroglasfasern (Typ MK 360 der Fa. Munktell, Retention 99,998 % gemäß DOP-Test) mit einem Durchmesser von 45 mm verwendet. Um eine gleichbleibend hohe Qualität der

auszuführenden Arbeiten und damit eine gute Vergleichbarkeit der Messungen zu gewährleisten, wurde die am DBFZ erarbeitete Standardarbeitsanweisungen (SOP) verwendet, anhand derer die Staubmessungen erfolgten.

In den Tabellen zu den Emissionswerten werden jeweils die Staubemissionen mit und ohne Berücksichtigung von Ablagerungen in den Staubentnahmesonden angegeben („mit Spülung“ bzw. „ohne Spülung“). Wenn keine Angabe erfolgte, wurde die Sondenspülung berücksichtigt.

4.2 Referenzversuch

Zuerst wurde ein neuer Referenztest am DBFZ an dem xeoos-Kaminofen durchgeführt, um die Emissionen sowie die Temperatur- und Druckverhältnisse im unmodifizierten Betrieb mit der neu beschafften Brennstoffcharge festzustellen. Dieser Referenztest war notwendig, um die Wirkung von verschiedenen Modifizierungen im Rahmen dieses Projektes zu analysieren und zu bewerten. Das Temperaturprofil des Kaminofens wurde mithilfe von Thermoelementen aufgezeichnet, welche im Rost, in der Mitte des unteren und oberen Brennraums sowie den Wänden des unteren Brennraums installiert waren. Zudem wurden die Druckdaten mittels dreier Drucksensoren aufgenommen, welche im oberen und unteren Brennraum sowie im Abgaskanal installiert waren. In der Abbildung 31 ist der Temperaturverlauf an jedem Bauteil (z. B. Rost) während der vier Abbrandphasen dargestellt. Der Kaminofen wurde zu Beginn jedes Abbrandes für 30 Sekunden im oberen Abbrand betrieben. Danach wurde für 29,5 Minuten auf Sturzbrand (Twinfire-Modus) umgeschaltet. Der Mittelwert der Rosttemperatur betrug ca. 600 °C. Die Temperaturen an den Einbaupositionen der Katalysatoren in den Wänden des Kaminofens betrugen ca. 650 °C. In der Abbildung 32 ist der zeitliche Verlauf der Konzentrationen von CO, VOC (Org.-C) und der Summe der Aromaten dargestellt. Die Konzentrationen wurden im Verlauf des Referenztests über die Dauer von vier Abbrandphasen aufgenommen und gemittelt (siehe Tabelle 6).

Tabelle 6: Emissionswerte des Kaminofens xeoos X8 ohne Modifizierungen (Referenztest, TwinFire)

Parameter	Emissionswerte mg/m ³ i.N., 13 % O ₂
CO	1718
Org.-C	156
Summe Aromaten	40
Staub	20

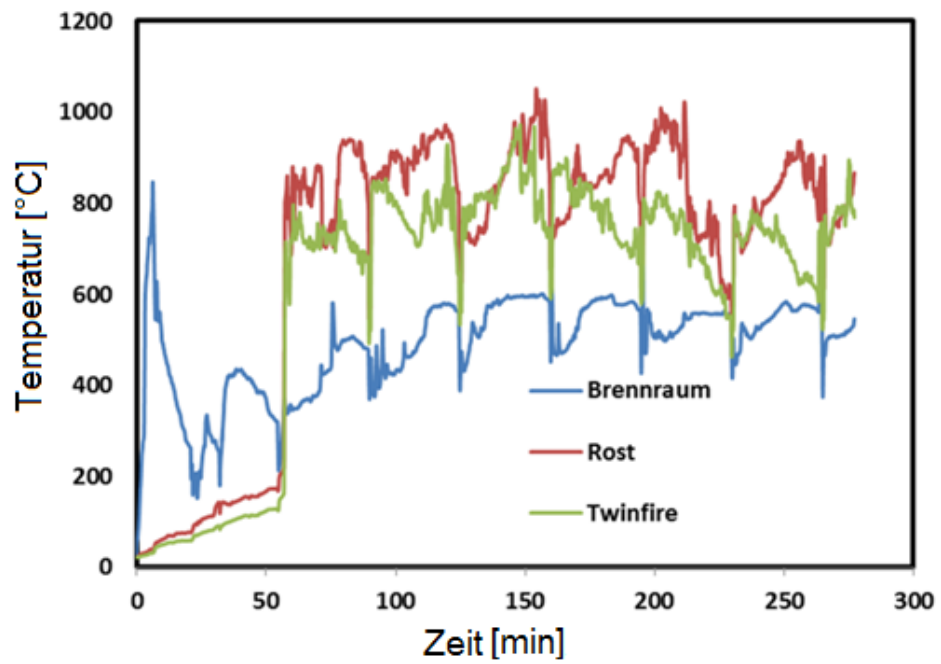


Abbildung 31: Zeitlicher Verlauf der Temperaturen während des Referenzversuchs

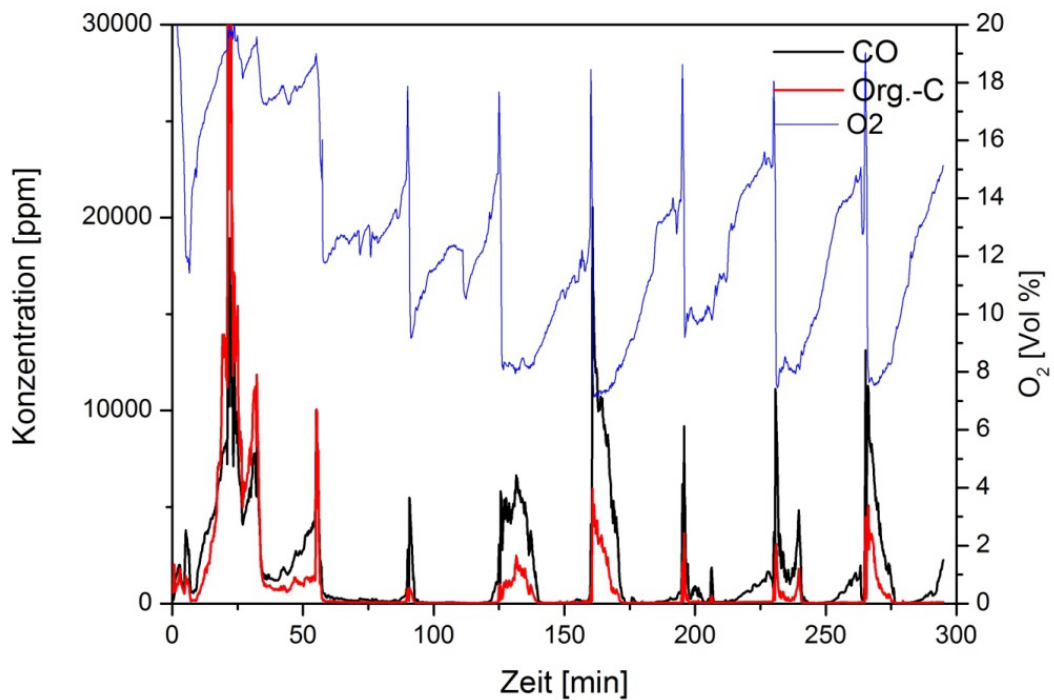


Abbildung 32: Zeitlicher Verlauf der Konzentrationen von CO und VOC bei dem durchgeführten Referenzversuch

4.3 Schwammträgerintegration in den Seitenwänden des unteren Brennraums ohne katalytische Beschichtung

Die Al_2O_3 -Schwämme wurden in der Vorphase als Trägermaterial für die Katalysatoren, welche in den Wänden des unteren Brennraums eingesetzt werden sollen, ausgewählt (siehe Abbildung 33). Der Druckverlust über den Monolithen wurde in der Vorphase bestimmt. Der Druckverlust über die Monolithe betrug im Mittel des Chargenabbrandes 0,33 Pa und war damit ausreichend gering.



Abbildung 33: Fotografie des Versuchsaufbaus mit unbeschichteten Al_2O_3 -Schwämmen im unteren Brennraum

4.4 Untersuchung des Twinfire Gates als Trägermaterial (Bodenkatalysator) im unteren Brennraum

Es wurde die Entwicklung eines Bodenkatalysators angestrebt. Zunächst wurde ein Trägermaterial aus dem Stahlbau (siehe Abbildung 34) ohne Beschichtung auf dem Boden des Kaminofens eingesetzt. Die Tabelle 7 zeigt, dass die Konzentration von CO und Org.-C um 7 bzw. 34 % reduziert wurde. Im Gegensatz dazu stieg die Staubkonzentration an.

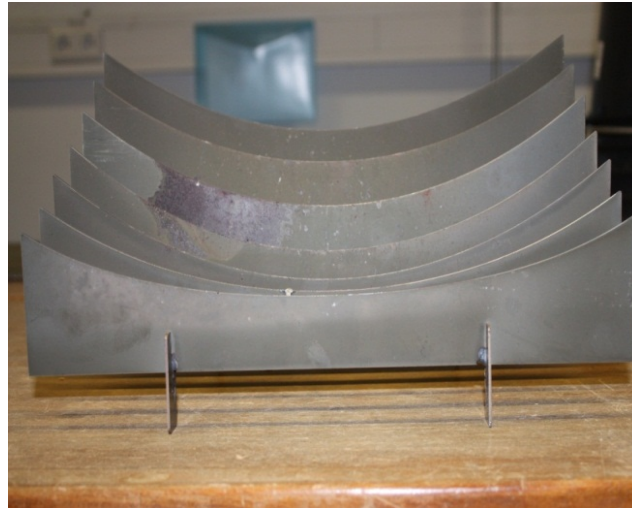


Abbildung 34: Foto des Bodenkatalysators (ohne Beschichtung)

Tabelle 7: Emissionen bei Integration des TwinFire-Gates im unteren Brennraum

Parameter	Referenz mg/m ³ i.N., 13 % O ₂	Twinfire Gate mg/m ³ i.N., 13 % O ₂	Reduzierungen %
CO	1718	1595	7
VOC (Org.-C, FTIR)	202	133	34
Staub mit Spülung	19	45	-136

4.5 Katalysatorintegration in den Seitenwänden des unteren Brennraums mit katalytischer Beschichtung

Die MnO_x/Al₂O₃-Schwämme wurden wie bereits in der ursprünglichen Ofengeometrie als Katalysatorelemente in den Wänden des unteren Brennraums eingesetzt (siehe Abbildung 35).



Abbildung 35: Fotografie des Versuchsaufbaus mit katalytisch aktivierten Schwämmen (MnO_x/Al_2O_3 , Größe: $90 \times 200 \times 20$ mm) im unteren Brennraum des xeos X8

Die Emissionswerte mit frischem Katalysator aus der Vorphase sind in Tabelle 8 aufgeführt.

Tabelle 8: Minderung der Emissionen bei Integration von MnO_x/Al_2O_3 -Schwämmen der Größe : $90 \times 200 \times 20$ mm, Frischer Katalysator, Ergebnisse aus Vorphase

Parameter	Referenz mg/m ³ i.N., 13 % O ₂	MnO _x -Schwamm mg/m ³ i.N., 13 % O ₂	Reduzierungen %
CO	1718	1201	30
VOC (Org.-C, FID)	156	63	59
VOC (Org.-C, FTIR)	202	83	59
Staub mit Spülung	19	17	10
Staub ohne Spülung	17	14	17

4.6 Testung des mit NiO_x beschichteten TwinFire-Gates als Bodenkatalysator in Kombination mit dem Wandkatalysator

Zunächst wurde eine aktive Phase von NiO_x auf dem Twinfire Gate aufgebracht. Anschließend wurde das beschichtete Twinfire Gate auf dem Boden des Kaminofens eingesetzt (siehe Tabelle 9).

Tabelle 9: Emissionen bei Integration des TwinFire-Gates mit NiO_x-Beschichtung

Parameter	Referenz mg/m ³ i.N., 13 % O ₂	MnO _x -Schwamm + NiO _x - TwinFire-Gate mg/m ³ i.N., 13 % O ₂	Reduzierungen %
CO	1718	225	87
VOC (Org.-C, FID)	156	8	94
VOC (Org.-C, FTIR)	202	29	85
Staub mit Spülung	19	7	63
Staub ohne Spülung	17	5	70

Mit der Konfiguration TwinFire-Gate und Wandkatalysator konnten sehr gute Werte erreicht werden, die den Zielwerten des Projektes entsprachen und diese bei Staub und VOC auch deutlich unterschritten.

4.7 Vergleich zwischen zwei Brennstoffen: Birkenholz und Buchenholz

Der Einfluss des Brennstoffes auf die Emissionen wurde durch einen Versuch mit dem Birkenholz statt Buchenholz im NEKO-Prototyp auf dem Prüfstand untersucht. Die Messungen zeigten, dass sich mit Birkenholz im Vergleich zum Buchenholz höhere Emissionen ergaben. Der Grund dafür ist, dass das Birkenholz weniger Brenngas entwickelt und eine höhere Primärluftmenge für eine emissionsarme Verbrennung benötigt. Dies konnte durch Anpassung der Flammentemperatur mit Hilfe der entwickelten Regelung realisiert werden. Für diese Untersuchungen wurde der Wandkatalysator zur Erhöhung der CO-Oxidationsaktivität zusätzlich mit Platin modifiziert. Dazu wurde 0,007 M Pt-Nitrat Lösung in 1,6 M Mn-Acetat Lösung angesetzt. Anschließend wurde der Al₂O₃-Schwamm jeweils vier Mal in die Lösung eingetaucht und bei 75 °C (16 Stunden) getrocknet. Abschließend wurde der Monolith vier Stunden bei 800 °C kalziniert.

Tabelle 10: Emissionen mit Wandkatalysator (Pt/MnO_x/Al₂O₃), Luftregelungssystem und Brennering mit Buchenholz und Birkenholz

Parameter	Buchenholz mg/m ³ i.N., 13 % O ₂	Birkenholz mg/m ³ i.N., 13 % O ₂
CO	380	1542
VOC (Org.-C, FID)	12	118
VOC (Org.-C, FTIR)	42	134
Staub mit Spülung	12	24
Staub ohne Spülung	9	18

4.8 Wandkatalysatoren auf Basis Alumina-Schwamm: Alterungsversuche der Hauptphase

Zur Ermittlung des thermischen und chemischen Alterungsverhaltens der MnO_x/Al₂O₃-Katalysatoren wurden die auf dem Prüfstand getesteten Wandkatalysatoren der Größe: 90 × 200 × 20 mm in einen Vorführkaminofen im Empfangsraum der Firma Specht eingebaut und unter Praxisbedingungen bei einer realen Betriebszeit von mehr als einer Heizperiode getestet. Alle 3 Wochen wurden die gealterten Wandkatalysatoren an das DBFZ zur Messung auf dem Prüfstand verschickt. Die Alterungsprozedur bei der Firma Specht wurde protokolliert und die Katalysatoren täglich fotografiert (vgl. Abbildung 36 für ausgewählte Fotos).



Abbildung 36: Ausgewählte Fotos der Wandkatalysatoren bei der durchgeführten Alterung unter Praxisbedingungen (Vorführkaminofen der Firma Specht) für 728 h reale Betriebszeit

Zur Ermittlung der Aktivität nach Alterung und damit zur Beurteilung der möglichen thermischen und chemischen Desaktivierung der MnO_x/Al_2O_3 -Schwämme wurden die Katalysatoren durch Absaugen zunächst vom Grobstaub befreit und durch Prüfstandsmessungen am DBFZ im Versuchskaminofen getestet. Die Ergebnisse wurden mit den Werten bei Einsatz der Schwammkatalysatoren mit dem Referenzversuch der neu beschafften Brennstoffcharge verglichen.

Die Praxisalterung zeigte, dass die Wandkatalysatoren über die Dauer von zwei bis drei Heizperioden thermisch und mechanisch stabil sind. Auch konnte aus den Ergebnissen geschlussfolgert werden, dass kein nennenswerter Aktivitätsverlust auftrat.

Tabelle 11: Minderung der Emissionen bei Integration von MnO_x/Al_2O_3 -Schwämmen der Größe: $90 \times 200 \times 20$ mm, Emissionen nach Alterungszyklus 1

Parameter	Referenz mg/m ³ i.N., 13 % O ₂	MnO _x -Schwamm mg/m ³ i.N., 13 % O ₂	Reduzierungen %
CO	1718	782	54
VOC (Org.-C, FID)	156	48	69
VOC (Org.-C, FTIR)	202	69	66
Staub mit Spülung	19	12	38
Staub ohne Spülung	17	11	34

Tabelle 12: Minderung von Emissionen bei Integration von MnO_x/Al_2O_3 -Schwämmen der Größe: $90 \times 200 \times 20$ mm, Emissionen nach Alterungszyklus 2

Parameter	Referenz mg/m ³ i.N., 13 % O ₂	MnO _x -Schwamm mg/m ³ i.N., 13 % O ₂	Reduzierungen %
CO	1718	222	87
VOC (Org.-C, FID)	156	8	95
VOC (Org.-C, FTIR)	202	34	83
Staub mit Spülung	19	9	54
Staub ohne Spülung	17	7	55

Tabelle 13: Minderung von Emissionen bei Integration von MnO_x/Al₂O₃-Schwämmen der Größe: 90×200×20 mm, Emissionen nach Alterungszyklus 3

Parameter	Referenz mg/m ³ i.N., 13 % O ₂	MnO _x -Schwamm mg/m ³ i.N., 13 % O ₂	Reduzierungen %
CO	1718	837	51
VOC (Org.-C, FID)	156	64	59
VOC (Org.-C, FTIR)	202	75	63
Staub mit Spülung	19	16	15
Staub ohne Spülung	17	14	16

Tabelle 14: Minderung von Emissionen bei Integration von MnO_x/Al₂O₃-Schwämmen der Größe: 90×200×20 mm, Emissionen nach Alterungszyklus 4 bzw. 700 h

Parameter	Referenz mg/m ³ i.N., 13 % O ₂	MnO _x -Schwamm mg/m ³ i.N., 13 % O ₂	Reduzierungen %
CO	1718	677	60
VOC (Org.-C, FID)	156	Nicht gemessen	-
VOC (Org.-C, FTIR)	202	71	65
Staub mit Spülung	19	13	29
Staub ohne Spülung	17	10	42

4.9 Katalysatorintegration des Down-Stream-Rostkatalysator

Es wurde ein beschichteter Monolith auf der Basis von SiC unter dem Rost eingebaut (siehe Abbildung 37, Bilder des SiC-Monoliths mit MnO_x-Beschichtung nach Versuchsende).

Die Ergebnisse haben gezeigt, dass die Schadstoffkonzentrationen von CO, VOC um 24 % und Staub um 9 % reduziert werden konnten (siehe Tabelle 15).

Am SiC-Monolithen konnten nach Versuchsende keine Beschädigungen (z. B. durch thermische Überlastungen) beobachtet werden. Daher ist dessen Verwendung als Katalysator möglich. Darüber hinaus war der Druckverlust über den Keramikkörper mit 0,04 Pa sehr niedrig und es kam aufgrund der vergleichsweise großen Öffnungen des Wabenkörpers zu keiner Ansammlung von Asche oder Glut auf dessen Oberfläche und damit nicht zu einer Verblockung des freien Querschnitts. Sicherheitskritische Betriebszustände sind damit nicht zu erwarten.



Abbildung 37: Fotografien des MnO_x/SiC-Monoliths als Down-Stream-Rostkatalysator (links: nach Versuchsende, rechts: im Betrieb)

Tabelle 15: Minderung von Emissionen bei Integration des MnO_x/SiC-Monoliths als Down-Stream-Rostkatalysator

Versuch Einheit	Referenz mg/m ³ i.N., 13 % O ₂	MnO _x /SiC-Monolith mg/m ³ i.N., 13 % O ₂	Reduzierungen %
CO	1718	1301	24
VOC (Org.-C, FID)	156	Nicht gemessen	--
VOC (Org.-C, FTIR)	202	153	24
Staub mit Spülung	19	17	9
Staub ohne Spülung	17	13	21

5 Optimierung des ausgewählten Kaminofens

5.1 CFD-Modellierung zur Optimierung mittels OpenFoam

Um die optimierte Geometrie des Kaminofens mittels CFD auch rechnerisch prüfen zu können, wurde mittels des Programmes OpenFoam eine neue Formgebung der Brennkammer simuliert. In der angepassten Geometrie wurde der untere Brennraum verlängert. Demnach wurde die Hauptströmung im langen Brennraum zur Ofenrück- und Seitenwand gerichtet. Die Abbildung 38 zeigt, dass sich im Zentrum eine turbulente Rezirkulationszone ausbildet. Dementsprechend wird der Brennraumboden mit einer deutlich geringeren Intensität tangiert. Außerdem ist die Verweilzeit der Gase im Brennraum länger.

Der längere Brennraum besitzt somit verschiedene Vorteile:

- weniger Abkühlung in Bodennähe,
- geringerer Ascheaustrag und
- längere Verweilzeit.

Dies führt zu einer verbesserten Verbrennungs- und Emissionsqualität, da Sauerstoff als Oxidationsmittel und das Brenngas länger sowie bei höheren Temperaturen miteinander reagieren können, was wiederum steigende Reaktionsgrade begünstigt bzw. die Folgen unvollständiger Verbrennung mindert. Die bekannten Primärmaßnahmen zur Gestaltung von Feuerungsanlagen umfassen die Vermeidung von Rückströmung und die Anpassung der Brennraumgeometrie an das Strömungsfeld. Für Anlagen mit Sturzbrand ist hinzuzufügen, dass die Länge des Brennraums einen signifikanten Einfluss auf die Verbrennungsergebnisse hat und Brennkammern so dimensioniert sein sollten, dass abrupte Richtungsänderungen der Flamme in Bodennähe nicht auftreten.

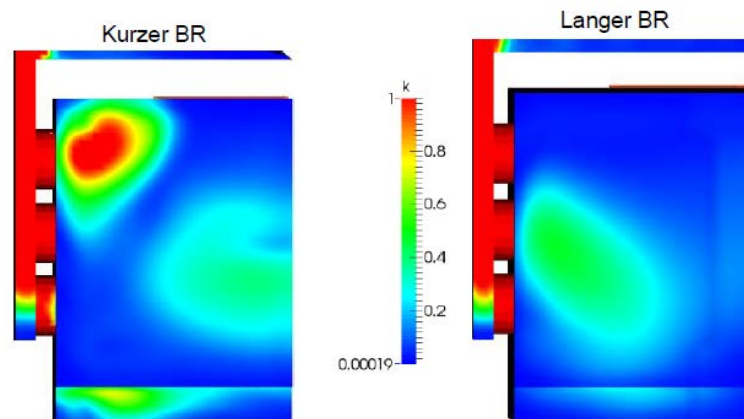


Abbildung 38: Turbulente kinetische Energie k am Boden des kurzen (links) und langen Brennraums (rechts)

5.2 Neu konstruierter Kaminofen mit getrennter Sichtscheibe und erhöhter Brennraumgröße

Es wurde festgestellt, dass die Emissionswerte des Kaminofens mit der angepassten Geometrie verringert werden konnten. Die Abbildung 39 zeigt den Aufbau der neuen Geometrie des Kaminofens.





Abbildung 39: Fotos des neu konstruierten Kaminofens mit vergrößertem Brennraum unten und getrennter Sichtscheibe

In der neuen Geometrie wurde die Tür in zwei Teile geteilt. Beim Nachlegen muss somit nur die Tür des oberen Brennraumes geöffnet werden, so dass höhere Temperaturen im unteren Brennraum direkt nach dem Nachlegen erzielt werden können. Im Einklang mit den Simulationsergebnissen mittels des Programmes „OpenFoam“ wurde der untere Brennraum vertieft, sodass eine Abkühlung der Flamme durch Flammenanschlag an Boden bzw. Aschebehälter verhindert werden konnte. Der angepasste Kaminofen wurde bei den Prüfstandmessungen mit zwei unterschiedlichen Einstellungen betrieben. Die Luftzuführung (Verhältnis Primärluft zu Sekundärluft) konnte mittels eines Hebels für Klappen zur Primärlufteinstellung kontrolliert werden. Der Hebel ermöglicht eine Verringerung der Primärluftzufuhr, wobei gleichzeitig mehr Sekundärluft über den Unterdruck in den unteren Brennraum gelangt. Dadurch lässt sich die pyrolytische Zersetzung und Vergasung im oberen Brennraum drosseln. Durch die erhöhte Sekundärluftzuführung steht gleichzeitig mehr Sauerstoff für die Oxidation in der Flamme zur Verfügung. Insgesamt lässt sich durch beide Maßnahmen ein höheres Lambda-Verhältnis erreichen, was sich sehr positiv auf die Emissionswerte gerade beim Anbrand von auf Grundglut frisch nachgelegtem Holz auswirkt.

In Tabelle 16 und Tabelle 17 sind die Emissionswerte des Referenzversuches zusammengefasst, die bei veränderter Primär- zu Sekundärluft gemessen wurden. Es ist ersichtlich, dass die neue Geometrie im Vergleich zur älteren Geometrie deutlich niedrigere CO und VOC-Emissionen ermöglicht.

Tabelle 16: Referenzversuch mit angepasster Geometrie des Kaminofens bei Prüfstandmessung mit geöffneter Primärluft

Parameter	Kaminofen mit ursprünglicher Geometrie mg/m ³ i.N., 13 % O ₂	neuer Kaminofen mg/m ³ i.N., 13 % O ₂	Reduzierung %
CO	1718	1336	22
VOC (Org.-C, FID)	156	70	55
VOC (Org.-C, FTIR)	202	93	54
Staub mit Spülung	19	15	23
Staub ohne Spülung	17	13	24

Der modifizierte Kaminofen zeigte sowohl mit hoher als auch sehr niedriger Primärluftzufuhr (Primärluft „auf“ bzw. „zu“) deutlich geringere Emissionen. Mit geschlossener Primärluft wurde wie schon beschrieben die Brenngasbildung unmittelbar nach dem Nachlegen nochmals deutlich reduziert und gleichzeitig mehr Sekundärluft durch die Doppelplatte des Kaminofens zur Gasphasenoxidation zur Verfügung gestellt. Die Emissionswerte von CO und VOC (Org.-C) wurden mit geschlossener Primärluft (d. h. nur geringe Primärluftzufuhr) um 65 % bzw. 71 % reduziert.

Tabelle 17: Referenzversuch mit angepasster Geometrie des Kaminofens bei Prüfstandmessung als Vergleich mit geöffneter und geschlossener Primärluft

Parameter	Neuer Kaminofen (Primärluft: auf) mg/m ³ i.N., 13 % O ₂	Neuer Kaminofen (Primärluft: zu) mg/m ³ i.N., 13 % O ₂	Reduzierung %
CO	1336	468	65
VOC (Org.-C, FID)	70	20	71
VOC (Org.-C, FTIR)	93	41	55
Staub mit Spülung	15	10	32
Staub ohne Spülung	13	8	37

5.3 Minderung der Schadstoffe durch Kombination von Wandkatalysator und Luftregelung

Ein Luftregelungssystem wurde am neuen Kaminofen integriert, um einen optimalen Verbrennungsprozess ermöglichen zu können. Das Regelungssystem wurde so konzipiert, dass die

Rosttemperatur mit der Primärluftzufuhr eingeregelt werden konnte (siehe Abbildung 40). Während der Experimente wurde festgestellt, dass sehr gute Emissionswerte erreicht werden konnten, wenn die Rosttemperatur bei mindestens 650 °C gehalten wird. Der Eintritt der Primärluft im Kaminofen konnte durch die zwei gebohrten Öffnungen ermöglicht werden. Die Strömung der Primärluft wurde mittels eines Massendurchflussreglers kontrolliert. Im Verlauf des Versuches wurde die Primärluft durch die Druckluftschläuche eingebracht, aber nur in dem Fall, wenn die Rosttemperatur unterhalb 650 °C lag. Dadurch konnte ein Abbau der Schadstoffe bei höheren Temperaturen erreicht werden. Außerdem wurde der Wandkatalysator MnO_x/Al_2O_3 im unteren Brennraum eingesetzt. Die während des Versuches ermittelte Minderung der Emissionen zeigt die Tabelle 18 und somit die Wirksamkeit des Regelungssystems.



Abbildung 40: Fotografie des Versuchsaufbaus mit Luftregelung

Tabelle 18: Minderung von Emissionen bei verringerter Primärluftzufuhr

Parameter	Referenz mg/m ³ i.N., 13 % O ₂	Regelung mg/m ³ i.N., 13 % O ₂	Reduzierungen %
CO	1336	659	50
NO _x	160	116	27

5.4 Einsatz eines Brennerrings unmittelbar nach dem Rost zur Sekundärluftzufuhr im NEKO-Prototyp

Die modifizierte Geometrie des Kaminofens wurde mit einem Brennerring unter dem Rost ausgerüstet. Die Abbildung 41 zeigt den Aufbau des eingebauten Brennerrings, der am DBFZ eingeschweißt wurde. Der Brennerring besteht aus 20 Löchern jeweils mit einem Durchmesser von 6 mm. Mit Hilfe des Brennerrings wurde der Massenstrom der Sekundärluft im Kaminofen erhöht. Außerdem wurde mittels des Brennerrings eine bessere Mischung zwischen Sekundärluft und Brenngas realisiert. Darüber hinaus wurde die Standard-Vermiculitplatte anstatt der Stahlplatte eingebaut, um die Abkühlung der

Flamme vermeiden zu können. Die Werte in Tabelle 19 und Tabelle 20 zeigen die Emissionswerte nach dem Einsatz des Brennerrings ohne Wandkatalysator auf.

Durch den Einbau des Brennerringes konnten die Emissionen um ca. 50 % bezüglich CO und VOC reduziert werden.

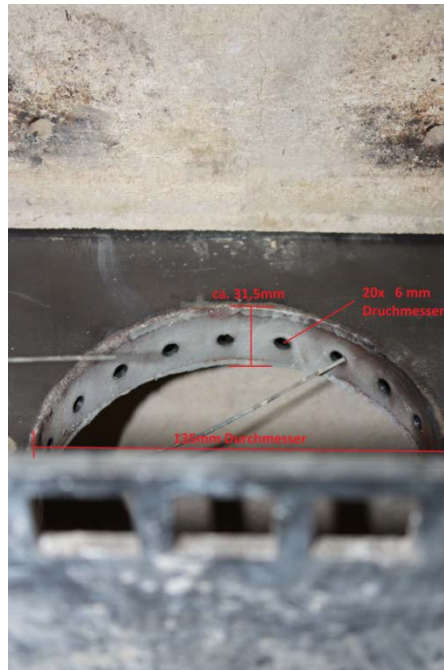


Abbildung 41: Aufbau des Brennerrings unter dem Rost im NEKO-Prototyp

Tabelle 19: Emissionswerte des NEKO-Prototyps nach dem Einsatz des Brennerrings (mit Primärluft und Sekundärluft)

Parameter	Referenz (mit der Standard Doppelplatte) mg/m ³ i.N., 13 % O ₂	mit dem Brennerring mg/m ³ i.N., 13 % O ₂	Reduzierung %
CO	1336	420	69
VOC (Org.-C, FID)	70	13	82
VOC (Org.-C, FTIR)	93	34	64

Tabelle 20: Emissionswerte des NEKO-Prototyps nach dem Einsatz des Brennerrings (nur mit Sekundärluft)

Parameter	Referenz (mit der Standard Doppelplatte) mg/m ³ i.N., 13 % O ₂	mit dem Brennerring mg/m ³ i.N., 13 % O ₂	Reduzierung %
CO	468	537	-15
VOC (Org.-C, FID)	20	17	16
VOC (Org.-C, FTIR)	42	43	-3

5.5 Einsatz des Wandkatalysators (MnO_x/Al₂O₃) kombiniert mit dem Brennerring im NEKO-Prototyp

Aufgrund der verringerten Emissionswerte nach dem Einsatz des Brennerrings wurde anschließend der Wandkatalysator (MnO_x/Al₂O₃) im unteren Brennraum eingebaut. Aus der Tabelle 21 ist ersichtlich, dass die Konzentrationen von CO und VOC durch den Einsatz des Wandkatalysators und des Brennerrings deutlich gemindert wurden. Es konnten sehr niedrige Emissionswerte erreicht werden, wenn die Primärluft deutlich reduziert und dafür die Sekundärluft erhöht wurde.

Tabelle 21: Emissionswerte nach der Integration von Brennerring und Wandkatalysator (nur Sekundärluft)

Parameter	Einheit nur mit dem Brennerring mg/m ³ i.N., 13 % O ₂	Brennerring + Wandkatalysator MnO _x /Al ₂ O ₃ mg/m ³ i.N., 13 % O ₂	Reduzierung %
CO	537	235	56
VOC (Org.-C, FID)	17	8	54
VOC (Org.-C, FTIR)	43	20	54

Diese gemessenen Daten sind als sehr gut einzustufen und entsprechen den im Projektantrag formulierten Zielen bei CO und VOC.

5.6 Einsatz des Wandkatalysators (MnO_x/Al₂O₃) mit der erhöhten Oberfläche des Aluminiumoxid-Schwamms im NEKO-Prototyp

Um die Wirkung der erhöhten Oberfläche des Trägermaterials auf die katalytische Aktivität des Wandkatalysators (MnO_x/Al₂O₃) feststellen zu können, wurde die Oberfläche des Al₂O₃-Schwammes an der Universität Leipzig erhöht. Dazu wurde ein Washcoat aus metallischem Aluminium auf dem Al₂O₃-Schwamm aufgebracht. Anschließend wurde die Korund-Phase aus dem metallischem Aluminium auf

den Schwämmen erzeugt. Die Tabelle 22 zeigt, dass die Emissionswerte beim Einsatz des modifizierten Wandkatalysators im Vergleich zum nicht modifizierten Wandkatalysator mit der geöffneten Primärluftzufuhr reduziert wurden.

Tabelle 22: Emissionswerte nach der Integration des modifizierten Wandkatalysators ($\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$) mit der erhöhten Oberfläche

Versuch Primärluft "auf" Einheit	Brennerring + $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ (nicht modifiziert) mg/m^3 i.N., 13 % O_2	Brennerring + $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ (modifiziert) mg/m^3 i.N., 13 % O_2	Reduzierung %
CO	621	366	41
VOC (Org.-C, FID)	36	14	62
VOC (Org.-C, FTIR)	47	30	36
Staub mit Spülung	6	7	-18
Staub ohne Spülung	7	9	-19

5.7 Entwicklung eines Regelungssystems für den NEKO-Prototypen

Ein Regelungssystem wurde konzipiert, um eine weitere Emissionsminderung am Kaminofen ermöglichen zu können. Dazu wurde ein Regelungskonzept entwickelt und aufgebaut. Die Komponenten des Regelungssystems setzen sich wie folgt zusammen:

- 3x Druckaufnahme (0-5V, Differenzdruckmesser von Sensirion SPD 1000-L05, 0-125 Pa),
- 6x Thermoelemente (Typ K, -180 °C - 1300 °C),
- 2x Luftmassenmesser Bosch (10-480 kg/h),
- Lambdasonde, Bosch, LSU 4.9,
- Ansteuerung Primärluftklappe, Typ: Belimo TF24- MFT,
- Ansteuerung Sekundärluftventilator, Typ: SUNON Maglev MECO251V1_000u-A99 DC 12V

Die Regelung arbeitet autark und dementsprechend wird prinzipiell kein PC/Laptop benötigt. Dennoch ist ein PC/Laptop zur Anpassung der Parameter und zur Datenaufzeichnung optional einsetzbar. Die Regelung wurde von einem Mikrokontroller (Arduino Mega 2560) übernommen. Außerdem wurde das Programm „Labview“ zur Kommunikation mit dem Rechner genutzt. Über das Labview-Programm konnten sowohl die Parameter der Regelung angepasst als auch die aktuellen Werte der Sensoren und Aktoren ausgelesen und gespeichert werden.

Die Entwicklungsschritte und das Grundkonzept hinsichtlich des Regelungssystems setzten sich wie folgt zusammen:

- Entwicklung selbstüberprüfender Kommunikation zwischen Mikrokontroller und PC.

- Es wird eine codierte Anfrage an den Mikrokontroller gesendet, worauf nur die Daten zurückgesendet werden, die abgefragt wurden.
- Es werden codierte Parameterbefehle gesendet, worauf nur die beabsichtigten Parameter geändert werden.
- Entwicklung der Speicherung von Messdaten.
- Aufbau der Regelung mit Sensorik und Aktorik:
 - 6x Thermoelemente,
 - 3x Drucksensoren,
 - 2x Luftmassenmesser,
 - 1x Lambdasonde.
- Aufnahme von regelungsrelevanten Daten (Temperaturen, Volumenströme).
- Regelungsparametrisierung anhand der erfassten Daten (Klappenstellung Primärluft in Abhängigkeit von der Temperatur).
- Erste Versuche mit Buchenholz (Setpoint: Rosttemperatur zwischen 800 °C und 850 °C).
- Versuche mit Fichtenholz nach amerikanischer Nachlegemethode (Setpoint: Rosttemperatur bei 750 °C).
- Optimierung der Nachlegemethode.
- Einbau eines Gebläses für die stufenweise Zuschaltung zur Erhöhung der Sekundärluft.
- Einbau der optischen Anzeige für stationäre Phase und Nachlegezeitpunkt.
- Bestimmung der stationären Phase (+/-50 °C des Setpoints der Rosttemperatur).
- Bestimmung des Nachlegezeitpunkts (200 °C unterhalb des Setpoints der Rosttemperatur).
- Übersichtlichere Gestaltung der Nutzeroberfläche des Labview-Programms.

Darüber hinaus wurde die Luftregelung aufgebaut (siehe Abbildung 42). Im Luftregelungssystem wurde die Rosttemperatur auf 800 °C als Setpoint eingestellt. Sollte die Temperatur unter den Setpoint fallen, ermöglichte die Luftregelung den Einlass der Primärluft in den oberen Brennraum. Dadurch konnte die Temperatur in der Brennkammer erhöht werden. Da die Primärluftzufuhr geregelt wurde, dauerte jeder Abbrandzyklus länger im Vergleich zur Dauer von 35 Minuten ohne Regelungssystem. Demzufolge ergibt sich eine langsamere Verbrennung mit geringerer Leistungsabgabe und ein leicht erhöhter Wirkungsgrad des Kaminofens.

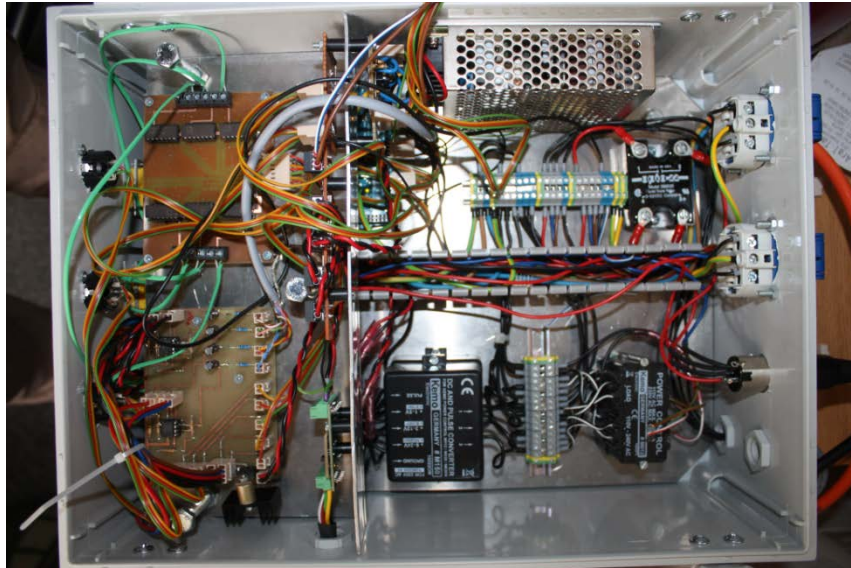


Abbildung 42: Fotoaufnahme des Luftregelungssystems

5.8 Emissionsminderung am NEKO-Prototyp mit Einsatz der Wandkatalysatoren ($\text{Pt}/\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$) und Luftregelungssystem am Naturzugschornstein

Der Standard-NEKO-Katalysator ($\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$) wurde mit Platin (Pt) beladen und anschließend in den Wänden des unteren Brennraums eingesetzt (siehe Abbildung 43). Zunächst wurden die Al_2O_3 -Schwämme (Lieferant: Hofmann Ceramics GmbH) mittels 1,6 M Manganacetat Lösung imprägniert, in der zusätzlich 0,007 M Pt-Nitrat hinzugefügt wurde. Dazu wurden die Schwämme in die Lösung eingetaucht und danach bei 75 °C für 16 Stunden erwärmt. Um eine höhere Beladung durch die Imprägnierung zu erreichen, wurde diese Prozedur viermal wiederholt. Abschließend wurden die Monolithe bei 800 °C kalziniert. Um die praktische Anwendbarkeit des Luftregelungssystems überprüfen zu können, wurde der Kaminofen im Naturzug betrieben. Dadurch könnten die Emissionswerte auf den Praxisbetrieb übertragen werden.

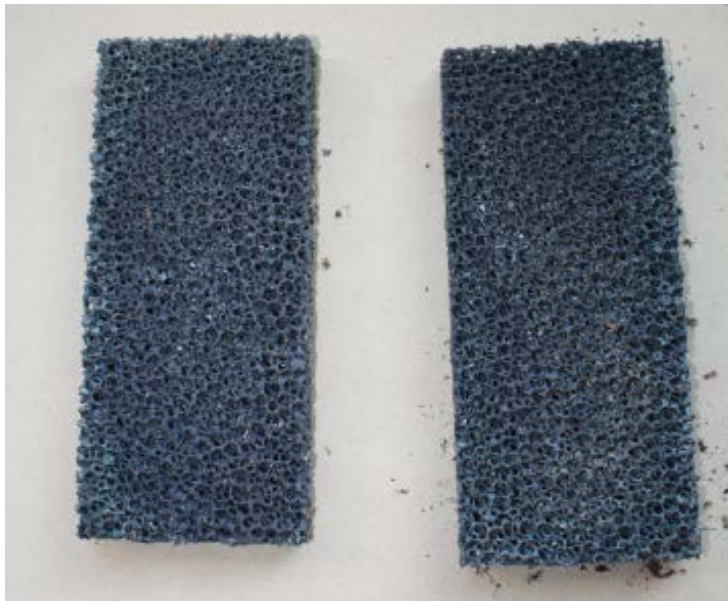


Abbildung 43: Foto des Wandkatalysators Pt/MnO_x/Al₂O₃ nach der Kalzinierung bei 800 °C

Die Emissionswerte aus der Messung sind in Tabelle 23 aufgeführt. Diese Messung diente zur Vorbereitung auf die Teilnahme am USA-Wettbewerb „2014 Collaborative Stove Design Workshop“ in New York (Brookhaven National Laboratory) und für die anschließenden Demonstrationsmessungen in Coswig/Dresden.

Tabelle 23: Emissionswerte beim Einsatz von Regelungssystem und Wandkatalysator (Pt/MnO_x/Al₂O₃) mit Naturzugschornstein

Parameter	Regelungssystem + Wandkatalysator - Pt/MnO _x /Al ₂ O ₃ mg/m ³ i.N., 13 % O ₂
CO	777
VOC (Org.-C, FID)	43
VOC (Org.-C, FTIR)	92
Staub	20

5.9 Einbau eines Gebläses zur Erhöhung der Sekundärluft und Entwicklung der Nachlegemethode bei Einsatz der Regelung

Zur Erweiterung des Luftregelungssystems wurde ein Gebläse unter dem Fußteil des Prototyps eingebaut (siehe Abbildung 44), mit dem die Sekundärluft für eine bessere Verbrennungsführung angepasst werden konnte. Das Gebläse konnte stufenweise geregelt werden. Dazu wurde der Betrieb des Gebläses an die Rosttemperatur gekoppelt. Falls die Rosttemperatur 50 °C über den „Sollwert“ bzw. 800 °C überschritten wurde, führt der Lüfter zusätzliche Sekundärluft durch den Brennerring ein. Dadurch konnte die Temperatur um 800 °C sehr konstant gehalten werden (siehe Abbildung 45). Der

Sollwert wurde durch eine Reihe von Versuchen im Lauf der Hauptphase ermittelt. Darüber hinaus wurde eine Nachlegeanzeige erarbeitet. Die Nachlegemethode wurde so konzipiert, dass der Brennstoff nachgelegt werden sollte, sobald die Rosttemperatur 200 °C unterhalb des Sollwertes beträgt, welches durch eine Leuchtdiode an der Regelung angezeigt wird. Demzufolge konnte der Anteil der Schadstoffe während der Ausbrandphase reduziert werden. Da zur Vorbereitung auf den USA-Workshop bei diesem Versuch Fichte statt Buche als Brennstoff verwendet wurde, konnten die Emissionswerte (siehe Tabelle 24) mit den Ergebnissen der Verbrennung von Buche nicht direkt verglichen werden. Allerdings konnte die Funktionalität des Gebläses und der Nachlegemethode nachgewiesen werden.



Abbildung 44: Aufbau des Gebläses zur Sekundärluftversorgung unter dem Fußteil

Tabelle 24: Emissionswerte bei Einsatz des Wandkatalysators und der Nachlegemethode und zusätzlichem Sekundärgebläses

Parameter	Pt/MnO _x /Al ₂ O ₃ + Nachlegemethode + Gebläse mg/m ³ i.N., 13 % O ₂
CO	585
VOC (Org.-C, FTIR)	92
Staub	32

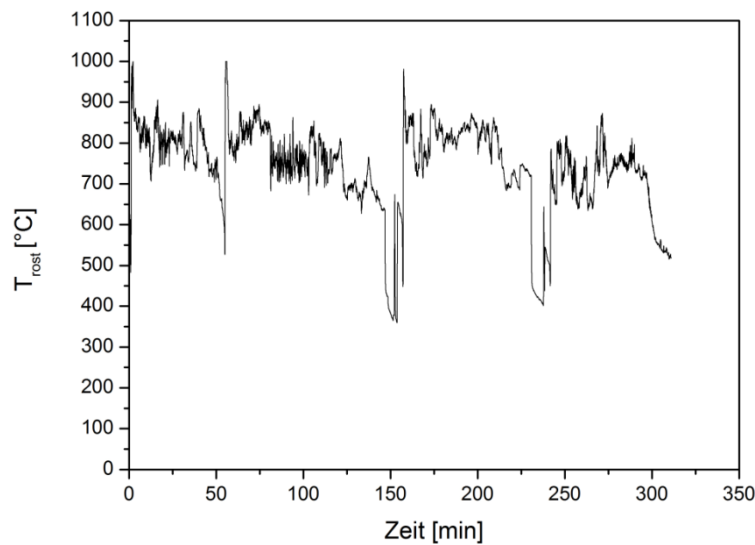


Abbildung 45: Zeitlicher Verlauf der Rosttemperatur nach dem Einsatz des Wandkatalysators mit der entwickelten Nachlegemethode und Gebläseintegration

5.10 Teilnahme des NEKO-Prototyps am Wettbewerb „2014 Collaborative Stove Design Workshop“ in den USA

Im Rahmen des von der Alliance for Green Heat (AGH) in den USA mit Unterstützung der NYSERDA (New York State Energy Research and Development Authority) und der Environmental Protection Agency (EPA) durchgeführten Wettbewerbs „2014 Collaborative Stove Design in New York“, der am Brookhaven National Laboratory New York stattfand, nahm der NEKO-Prototyp zusammen mit weiteren vier Kaminofenentwicklungen am Wettbewerb teil. Das dazu angemeldete Team „Wittus“ bestand aus der Firma Specht in Person von Frank Werner, Herrn Niels Wittus von der Firma Wittus aus den USA (Importeur des xeoos in den USA) sowie Tobias Ulbricht, Sebastian Günther und Dr. Ingo Hartmann vom DBFZ. Der Workshop und Wettbewerb behandelte die Untersuchung, den Test und die Diskussion zu emissionsarmen Holzöfen mit innovativem Design. An dem Workshop waren namenhafte und relevante Akteure der Ofenbranche der USA beteiligt. Wesentliche Anforderung an die beteiligten Kaminöfen war, dass diese automatisiert betrieben werden können und damit einen Nutzereinfluss auf die Emissionen vermeiden zu können. Außerdem einigten sich die Hersteller über den Austausch der Messdaten, die während der Testung aufgenommen wurden. Im Rahmen des Wettbewerbs wurden drei Kaminöfen aus Amerika, einer aus Europa (NEKO) und einer aus Neuseeland an jeweils zwei Prüfstandsmesstagen nach EPA-Verdünnungstunnelmethode getestet.

Der im Rahmen des DBU-Projektes entwickelte Prototyp mit Katalysator und Regelung belegte den zweiten Platz im Wettbewerb. So konnte die Tauglichkeit der Entwicklung von unabhängigen Stellen auf internationaler Ebene nachgewiesen werden.

Alle Informationen und Daten zum Wettbewerb sind unter folgenden Links zu finden:

- <http://www.forgreenheat.org/>
- <http://www.forgreenheat.org/stovedesign/workshop.html>
- <http://forgreenheat.blogspot.de/2014/11/rookie-wood-stove-makers-get-highest.html>

6 Feldmessung bei einem privaten Betreiber am NEKO-Prototyp

6.1 Feldmessung Heizperiode 2012/2013

Die Feldmessungen zur Demonstration der Entwicklung wurden sorgfältig vorbereitet. Dazu wurde der ausgewählte private Betreiber in die Bedienung und den Betrieb des xeos X8 inklusive der Katalysatoren eingewiesen. Der von Firma Specht bereitgestellte Standardkaminofen wurde beim Betreiber in Betrieb genommen. Ein Foto und eine vom Betreiber Tobias Knibbe angefertigte Handzeichnung der Aufstellsituation finden sich in Abbildung 46 bzw. Abbildung 47.

Um vergleichbare und auch definiert variierbare Zugbedingungen aufzeigen zu können, stand am Feldmessstandort ein Rauchsauger zur Verfügung, der vom DBFZ zur Verfügung gestellt wurde. Die Alterung der modifizierten Wandkatalysatoren erfolgte sowohl beim Privatbetreiber als auch am Vorführkaminofen der Firma Specht.

Die Feldmessungen wurden über drei Versuchstage (beliebig/nicht nacheinander) verteilt. Die jeweiligen Versuche wurden an folgenden Tagen mit unterschiedlichen Zielstellungen durchgeführt:

- Feldmessung 1 (Versuchstag: 14.11.2013): Einsatz des Wandkatalysators aus $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ im unteren Brennraum,
- Feldmessung 2 (Versuchstag: 30.01.2014): Untersuchung der Langzeitstabilität des Katalysators $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Herstellung durch Firma Emission Partner GmbH auf Basis Mn-Acetat) in den Wänden des Kaminofens,
- Feldmessung 3 (Versuchstag: 27.03.2014): Untersuchung des Wandkatalysators aus $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Firma: Emission Partner GmbH) zusammen mit dem MnO_x/SiC -Rostkatalysator. Außerdem wurde das mit NiO_x beschichtete TwinFire-Gate im unteren Brennraum eingesetzt.

6.1.1 Messaufbau und Messgeräte

Um die Vergleichbarkeit zwischen Prüfstand und Feldmessung zu gewährleisten, wurde der Messaufbau zur Feldmessung in Anlehnung an den Prüfstand des DBFZ aufgebaut. Die reale Situation bei der Feldmessung ist in der Abbildung 46 anhand eines Fotos dargestellt.



Abbildung 46: Aufbau der Messtrecke beim ausgewählten Privatbetreiber für die Feldmessung

Der Unterdruck im Kaminofen wurde im Lauf jedes Versuches bei der Feldmessung auf ca. 13 bis 14 Pa eingestellt. Hier ist darauf hinzuweisen, dass der Unterdruck im Kaminofen bei der Feldmessung vergleichbar mit denen der Prüfstand-Betriebsbedingungen (ca. 12 Pa) war.

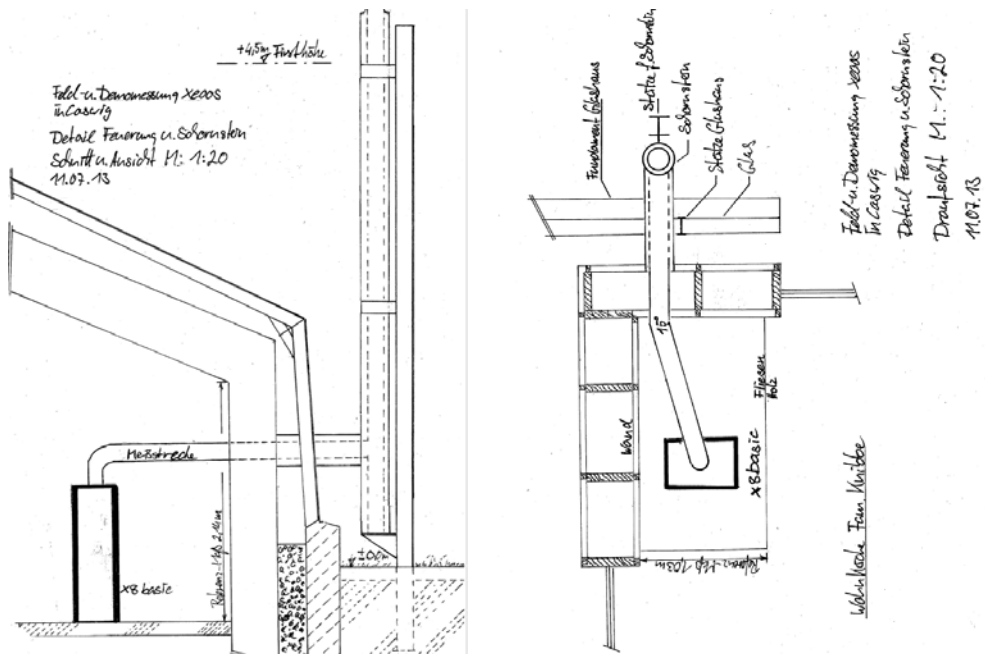


Abbildung 47: Handskizze der Aufstellsituation beim ausgewählten Privatbetreiber für die Feld- und Demomessungen (Quelle: Tobias Knibbe)

Zur Bestimmung der Abgaszusammensetzung aus dem Kaminofen wurde ein Gasanalysator (VISIT, Hersteller: Messtechnik EHEIM GmbH) im Abgas eingesetzt, der die Konzentration der Schadstoffe CO, NO_x, SO₂, CO₂ misst. Zur Messung der flüchtigen organischen Komponenten (VOC) wurde ein Flammenionisationsdetektor (FID, Hersteller Testa) verwendet. Außerdem wurden Staubmessungen basierend auf dem isokinetischen Prinzip nach VDI2066, Blatt 1 bei jeder Feldmessung durchgeführt. Die Temperatur am Filter wurde auf 70 °C abgesenkt, um ggf. Staubanalysen durchführen zu können. Nach dem Versuch wurde die abgeschiedene Staubmenge gravimetrisch ermittelt und unter Einbeziehung des gemessenen Teilvolumenstroms und der gemessenen Sauerstoffkonzentration angegeben. Es wurden Planfilter aus Mikroglassfasern (Typ MK 360 der Fa. Munktell, Retention 99,998 % gemäß DOP-Test) mit einem Durchmesser von 45 mm verwendet.

6.1.2 Feldmessung 1: Untersuchung der Aktivität des MnO_x/Al₂O₃-Wandkatalysators auf Basis Mn-Acetat

Um die Wirksamkeit der MnO_x/Al₂O₃-Wandkatalysator im Praxisbetrieb nachzuweisen, wurde der Katalysator im Kaminofen am Feldstandort eingebaut. Die Katalysatoren wurden an der Universität Leipzig mit Mn-Spinell reaktivbeschichtet. Unter Beachtung des ökologischen Aspekts wurde der Katalysator auf der Basis Manganacetat anstatt Mangannitrat synthetisiert. Der Katalysator MnO_x/Al₂O₃ zeigte keine Desaktivierung im Lauf der Feldmessung und wies sogar eine gesteigerte Aktivität im Vergleich zur Prüfstandmessung auf. Das liegt vermutlich daran, dass mit einem ständigen Einsatz der MnO_x/Al₂O₃-Katalysatoren bei hoher Temperatur (größer 400 °C) eine aktivere Phase auf der Oberfläche des Trägermaterials gebildet wurde. Außerdem ist es wahrscheinlich, dass die analytisch nachgewiesenen Ablagerungen von Kalium, Calcium und Magnesium als Staubbestandteile aus dem Verbrennungsprozess auf der Oberfläche als Promotoren für den Mn-Spinell wirken können. Aus der Tabelle 25 ist ersichtlich, dass die Emissionswerte von CO und NO_x bei der Feldmessung im Vergleich zur Prüfstandmessung um 39 % bzw. 68 % reduziert wurden. Es ist darauf hinzuweisen, dass die angegebenen Emissionswerte über fünf Abbrandzyklen berechnet wurden.

Tabelle 25: Emissionen mit Integration des MnO_x/Al₂O₃-Wandkatalysators (Mn-Acetat) in die Feuerung am Feldmessstandort

Parameter	Referenzversuch (Prüfstand, ohne Kat) mg/m ³ i.N.; 13 % O ₂	MnO _x /Al ₂ O ₃ Feldmessung mg/m ³ i.N.; 13 % O ₂	Reduzierung %
CO	1718	1045	39
NO _x	134	43	68
Staub ohne Spülung	17,6	16,3	13
Staub mit Spülung	19,6	19,9	-2

6.1.3 Feldmessung 2: Untersuchung der Langzeitstabilität des Wandkatalysators MnO_x/Al_2O_3 auf Mn-Acetat-Basis

Die Langzeitstabilität des MnO_x/Al_2O_3 wurde unter Feldmessbedingungen untersucht. Zu diesem Zweck wurde der Wandkatalysator ca. 75 Tage lang im Kaminofen nach der ersten Feldmessung bei dem Betreiber gealtert (siehe Abbildung 48). Danach wurde eine zweite Feldmessung durchgeführt, um die Aktivität des Katalysators zu bestimmen. Die Abbildung 49 zeigt, dass der Katalysator nach einem kontinuierlichen Einsatz in den Wänden des Kaminofens keinen Aktivitätsverlust aufweist. Die geringe Steigerung der Aktivität des Katalysators im Lauf der Alterungsversuche deutet darauf hin, dass die untersuchte aktive Phase bzw. Mn-Spinell bei hoher Temperatur sehr stabil ist und sich daher zur Anwendung als Wandkatalysator im Kaminofen xeos X8 als geeignet erwiesen hat.



Abbildung 48: Fotografien des Wandkatalysators (MnO_x/Al_2O_3 -Schwamm) nach Feldeinsatz im Kaminofen über 75 Tage

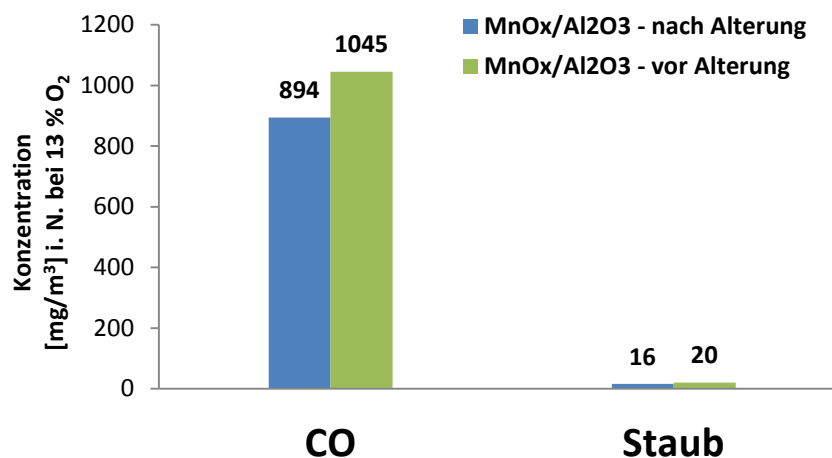


Abbildung 49: Emissionen von CO und Staub bei Einsatz des Wandkatalysators (MnO_x/Al_2O_3 auf Mn-Acetat-Basis) vor und nach der Alterung für 75 Tage unter Feldtestbedingungen

6.1.4 Feldmessung 3: Integration des Wandkatalysators ($\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$) mit Down-Stream-Rostkatalysator (MnO_x/SiC) und TwinFire-Gate (NiO_x)

Von der Firma Emission Partner GmbH & Co. KG wurden Wandkatalysatoren ($\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$) zum Einsatz in den Wänden des Kaminofens hergestellt. Hierfür wurden die unbeschichteten Al_2O_3 -Schwämme (Lieferant Firma Hofmann Ceramic) an die Firma Emission Partner geliefert, sodass Schwämme mit der aktiven Phase MnO_x reaktivbeschichtet werden konnten. Die $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schwämme wurden durch die entwickelte RSSA-Prozedur über die Erzeugung des Mn-Spinells hergestellt.

Als Down-Stream-Rostkatalysator wurde der mit MnO_x beschichtete Siliziumcarbid-Monolith in einem auswechselbaren Edelstahlrohr direkt unter dem Rost eingesetzt. Die Beschichtung des SiC Monolithen wurde durch die Universität Leipzig vorgenommen. Der Monolith wurde mit der aktiven Phase mittels 1 M $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ Lösung mit 10 g/l Polyvinylalkohol (80 % hydrolisiert) imprägniert. Dazu wurde der Monolith in die Lösung eingetaucht und danach auf 180 °C erhitzt. Zu einer vollständigen Imprägnierung wurde dieser Prozedur fünf Mal wiederholt. Abschließend wurde der Monolith bei 1000 °C kalziniert. Siliziumcarbid wurde anstatt des Aluminiumoxides als Trägermaterial verwendet, da es eine höhere Stabilität bei den Temperaturen von ca. 1000 °C aufweist..

Als Bodenkatalysator wurde ein oberflächenmodifiziertes TwinFire-Gate (Werkstoff: 1.4841) durch die Universität Leipzig nach vorheriger Lohnbrünierung mit Nickeloxid (NiO) als aktive Phase reaktivbeschichtet und ebenfalls im Feldversuch eingesetzt.

Die Werte in Tabelle 26 zeigen, dass die Konzentrationen von CO und VOC (Org.-C) durch den Einsatz der Katalysatorkombination gemindert werden konnten. Außerdem ist ersichtlich, dass die Konzentration von Staub (mit Spülung) während der Feldmessung um 23 % erhöht war. Ein möglicher Grund dafür ist, dass die Abgastemperatur bei der Feldmessung um 42 % geringer im Vergleich zum Referenzversuch war, da es am Versuchstag sehr windig war und zusätzlich der Unterdruck im Kaminofen reduziert wurde wobei starke Unterdruckschwankungen auftraten. Es kam zur Kondensation von Kohlenwasserstoffen im Probenahmerohr, wodurch eine relativ hohe Staubkonzentration nach der Spülung ermittelt wurde.

Tabelle 26: Emissionen bei Integration von Rost-, Wand-, und Bodenkatalysator während der Feldmessung 3

Parameter	Referenzversuch (Prüfstand, ohne Kat) mg/m ³ i.N.; 13 % O ₂	Einsatz von Rost- Wand- und Bodenkatalysator bei Feldmessung mg/m ³ i.N.; 13 % O ₂	Reduzierung %
CO	1718	657	62
Org.-C	157	119	24
NO _x	134	35	74
Staub ohne Spülung	18	15	15
Staub mit Spülung	20	24	-23

6.2 Demonstrationsmessungen in der Heizperiode 2013/2014

Zum Nachweis der Wirksamkeit unter Feldtestbedingungen wurde eine Demonstrationsmessung bei einem privaten Betreiber durchgeführt. Dadurch konnte eine Übereinstimmung zwischen der Prüfstandmessung und der Feldmessung abgeleitet werden. Dazu wurde der Prototyp an den Betreiber geliefert und vor Ort aufgebaut.



Abbildung 50: NEKO-Prototyp am Feldstandort Coswig bei Dresden

Um vergleichbare und auch definiert variierbare Zugbedingungen realisieren zu können, stand am Feldmessungsort ein Rauchsauger zur Verfügung. Anfang November 2014 erfolgte die Inbetriebnahme des Kaminofens NEKO am Feldmessungsort. Als Wandkatalysator wurde $\text{Pt/MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ im unteren Brennraum eingebaut.

6.2.1 Messaufbau und Messgeräte

Zur Bestimmung der Abgaszusammensetzung aus dem Kaminofen wurde ein Gasanalysator (Hersteller: Messtechnik EHEIM GmbH) im Abgas eingesetzt, der die Konzentration der Schadstoffe CO , NO_x , SO_2 , CO_2 misst. Außerdem wurde die Staubmessung mit Hilfe des Staubmessgerätes (Hersteller: Wöhler SM 500) durchgeführt, die gemäß dem gravimetrischen Verfahren nach VDI2066, Blatt 1 erfolgte.

6.2.2 Feldmessung: Integration des Brennrings und des Wandkatalysators aus Pt/MnO_x/Al₂O₃

Um die Wirksamkeit des Brennrings und des Wandkatalysators Pt/MnO_x/Al₂O₃ im Kaminofen während des Praxisbetriebs nachzuweisen, wurde der Kaminofen am Feldstandort betrieben. Der Unterdruck im Kaminofen wurde zwischen 12 - 13 Pa eingestellt. Aus Tabelle 27 ist ersichtlich, dass die Emissionswerte bei der Feldmessung deutlich geringer waren (CO Emission) als bei der Prüfstandsmessung. Ein Grund dafür ist, dass der Wandkatalysator Pt/MnO_x/Al₂O₃ im Lauf der verschiedenen Versuche auf dem Prüfstand aktiver wurde. In diesem Zusammenhang wurde bereits nach der Langzeitstabilitätsuntersuchung festgestellt, dass die Aktivität des MnO_x/Al₂O₃ mit der Betriebszeit erhöht werden konnte.

Tabelle 27: Emissionswerte nach dem Einsatz des Brennrings und des Wandkatalysators (Pt/MnO_x/Al₂O₃) beim Betrieb bei einem privaten Betreiber

Parameter	Prüfstandsmessung mg/m ³ i.N., 13 % O ₂	Feldmessung mg/m ³ i.N., 13 % O ₂	Reduzierung %
CO	777	138	82
NO _x	223	16	92
Staub	20	20	0

6.2.3 Untersuchung von alternativen Katalysatoren: Hexaaluminate

Zusätzlich zum bereits entwickelten Wandkatalysator auf der Basis von Mn-Spinell wurden andere potenziell hochstabile Materialien untersucht, die alternativ zu den bereits untersuchten MnO_x/Al₂O₃-Katalysatoren entweder als Rostkatalysator oder Wandkatalysatoren eingesetzt werden könnten. Dazu wurden unterschiedliche Materialien anhand der Ergebnisse einer Literaturrecherche hergestellt. Abschließend wurden die hergestellten Katalysatoren bezüglich der Aktivität untersucht.

Ausgehend von der hohen Temperaturstabilität und Aktivität des Hexaaluminats wurde dieses in Pulverform durch die Syntheseroute „Co-Fällung“ hergestellt. Die Synthese erfolgte am DBFZ und die Proben wurden anschließend auf Aktivität untersucht. Die Synthese erfolgte in zwei Stufen, in denen das Hexaaluminat zusätzlich mit Palladium modifiziert wurde, um die Aktivität des Katalysators zu erhöhen. Abbildung 51 stellt die Wirkung von Palladium auf die katalytische Oxidation von CO und CH₄ dar. Der Pd/Hexaaluminat Katalysator ergab einen CO-Umsatz von 100 % bei 250 °C. Außerdem wurde ein CH₄-Umsatz von 40 % bei 600 °C erreicht. Die Untersuchungen zur Entwicklung eines Schwamm-Monolithen mit Beschichtung auf Basis Hexaaluminat werden im Rahmen einer Promotion über das Projektende hinaus fortgeführt. Die Erzeugung einer Hexaaluminat-Oberfläche auf den Al₂O₃-Schwammstrukturen steht dabei im Vordergrund.

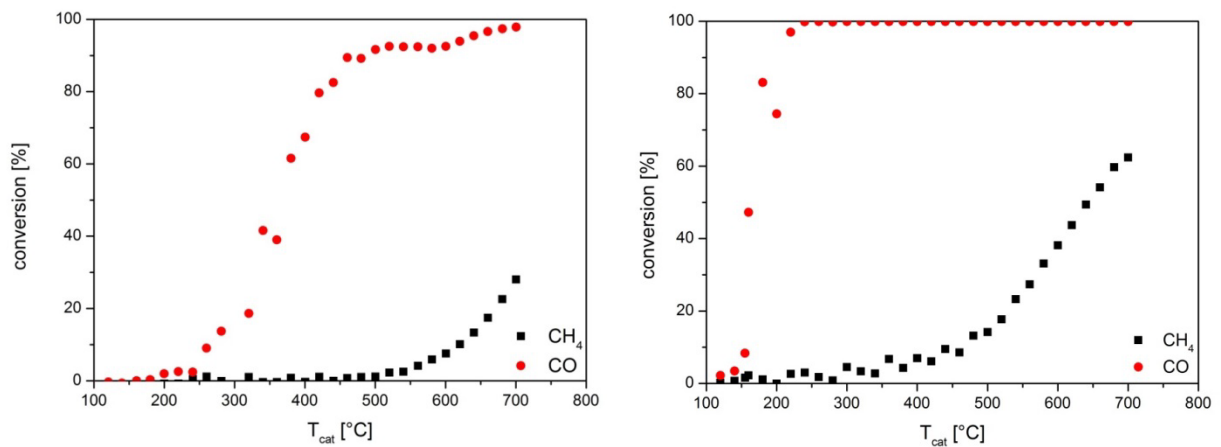


Abbildung 51: Umsatz-Temperatur-Kurve von LaMnAl₁₁O₁₉- (links) und Pd/LaMnAl₁₁O₁₉-Pulver (rechts), GHSV=77.000 h⁻¹

7 Zusammenfassung und Fazit

Im Rahmen des von der DBU geförderten Projektes wurden Forschungsarbeiten zur Entwicklung von, in einem Kaminofenbrennraum integrierbaren, Festkörperkatalysatoren durchgeführt. Dazu wurde u. a. die Geometrie des Kaminofens modifiziert und der Einsatz eines Festkörperkatalysators bei höherer Temperatur direkt in der Brennkammer realisiert. Zunächst wurde zur Modifizierung der Kaminofengeometrie der untere Brennraum verlängert, um die Verweilzeit der Brenngase in der Flammenzone zu erhöhen. Anschließend wurde ein Brennerring zur optimierten Sekundärluftzufuhr unter dem Rost eingebaut. Dadurch konnte ein erhöhter Sekundärluftmassenstrom zur Verbrennung genutzt werden. Die Emissionswerte von CO und Org.-C wurden nach dem Einsatz des Brennerrings um 68 % bzw. 82 % reduziert. Darüber hinaus wurde der Schwamm-Katalysator in unterschiedlichen Varianten untersucht sowie dessen Langzeitstabilität (3 Heizperioden) nachgewiesen und abschließend zusammen mit dem Brennerring im Prototyp bei einem ausgewählten privaten Betreiber in Coswig bei Dresden eingesetzt.

Zur Optimierung des NEKO-Prototyps wurde weiterhin ein spezielles Regelungssystem konzipiert. Das Luftregelungssystem stabilisierte eine optimale Rost-Temperatur, sodass geringe Emissionswerte erreicht werden konnten. Diesbezüglich wurde der Einlass von Primär- und Sekundärluft im NEKO-Prototyp getrennt geführt. Die entwickelte „Nachlegemethode“ ermöglichte ein rechtzeitiges Nachlegen des Brennstoffs, um die Emissionswerte in der Ausbrandphase so niedrig wie möglich zu halten.

Zum Abschluss des Forschungsvorhabnes wurde eine Feldmessung mit dem weiterentwickelten Wandkatalysator (Pt/MnO_x/Al₂O₃) und dem Brennerring durchgeführt, um die Ergebnisse vom Prüfstand bestätigen zu können. Die Ergebnisse zeigten, dass die Ergebnisse des Prüfstandes auf den Praxisbetrieb übertragbar sind.

In Tabelle 28 werden die im Projekt erreichten Emissionsminderungen der im Antrag formulierten Zielsetzung tabellarisch gegenübergestellt.

Tabelle 28: Zielsetzung des Vorhabens und erreichte Werte

Schadstoff	Zielemissionen bei 13 % O ₂	Aktuelle Emissionen ¹ „xeoos“ 8 kW	Erreichte Werte nach Projektende vgl. Tabelle 6 im Schlussbericht	Grenzwerte ² nach 1. BImSchV (novelliert)
Wirkungsgrad	> 90 %	83 %	Nicht bestimmt, Typenprüfung erforderlich	> 73 %
Kohlenmonoxid	< 200 mg/Nm ³	625 mg/Nm ³	225 mg/Nm ³	1250 mg/Nm ³
Staub	< 15 mg/Nm ³	22 mg/Nm ³	7 mg/Nm ³	40 mg/Nm ³
Organischer Kohlenstoff	< 30 mg/Nm ³	nicht erfasst, DBFZ-Daten ³ : 150 mg/Nm ³	8 mg/Nm ³ (FID)	bisher kein Grenzwert, üblich > 200 mg/Nm ³ ⁴

Die Ergebnisse des Projektes DBU-NEKO sind aus Sicht aller Projektpartner als sehr positiv zu bewerten. Die Arbeiten weisen eine hohe wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit auf, welche nachfolgend stichpunktartig aufgeführt wird.

8 Verwertung der Ergebnisse

8.1 Wirtschaftliche Verwertung

Die Untersuchungen und Entwicklungen führten bereits nach Abschluss der Vorphase zu einer Patentanmeldung. Diese Patentschrift wurde mittlerweile für die Serienproduktion von Schwammkatalysatoren (sogenannte NEKO-Katalysatoren) verwertet. Der NEKO-Prototyp wird als weiterentwickelter Sturzbrandkaminofen mit integrierten Katalysatoren von der Firma Specht als Serienmodell für die Heizperiode 2015/2016 zur Produktion vorbereitet. Auf Basis der Entwicklungen wurde als unabhängiges Unternehmen die Firma ETE EmTechEngineering GmbH am Standort Leipzig gegründet. Die Gründer (Frank Werner, René Bindig, Dr. Ingo Hartmann) sind Miterfinder des NEKO-Katalysators für Holzfeuerungen, dessen Entwicklung im Rahmen des Forschungsprojektes von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU) gefördert wurde. Der neu entwickelte Katalysator ist sehr wirksam, basiert auf Metalloxiden und kann je nach Anwendung auf teure Edelmetalle verzichten. Dieser Katalysator kann im Hochtemperaturbereich bis dauerhaft 800 °C eingesetzt werden und aufgrund der anpassbaren Materialien ein sehr großes Anwendungsspektrum abdecken. Der Katalysator in der bisherigen Entwicklungsstufe eignet sich besonders für den Einsatz im Bereich der Verbrennung von fester Biomasse und mindert Kohlenstoffmonoxid und flüchtige organische Verbindungen durch Totaloxidation. Auch Ruß kann je nach vorherrschender Temperatur am Katalysator oxidativ zersetzt werden. Durch ETE und Firma Specht erfolgt eine enge Zusammenarbeit

¹ Emissionsmesswerte nach Typenprüfung/Zertifikat

² Grenzwerte für Typenprüfung nach Anlage 4 der 1. BImSchV, Feuerstättenart: Raumheizer mit Flachfeuerung

³ Org.-C-Emissionen, DBFZ-eigene Messungen, vollständiger Abbrand mittels FTIR: 150 mg/Nm³

⁴ DBFZ, eigene Messungen an handelsüblichen Kaminöfen, vollständiger Abbrand mittels FTIR

zur Verwertung und Vermarktung der Entwicklungen zur Integration des NEKO-Katalysators in Biomasse-Kleinfeuerungen.

Der xeoos-Kaminofen ist seit Anfang 2015 in Neuseeland und Australien als Kaminofen mit den integrierten Katalysatoren zugelassen. Nach der neuseeländischen Canterbury-Methode als praxisnahe Typenprüfmethode für Einzelraumfeuerungen hat der xeoos mit NEKO-Katalysatoren im Vergleich zu zwei weiteren Kaminöfen die geringsten Emissionswerte aufgezeigt. Die Katalysatoren wurden als Musteranfertigung durch ETE bereits in verschiedenen Feuerungsanlagen (Pelletbrenner-Kessel, Scheitholzkessel, Saunaofen, Umluftofen) verschiedener Hersteller getestet. Für einen Saunaofen wurde bereits eine Typenprüfmessung durchgeführt und die Zulassung ist erfolgt.

8.2 Wissenschaftliche Verwertung

In enger Kooperation des DBFZ mit den Leipziger Hochschulen (Universität Leipzig - Institut für Technische Chemie und HTWK Leipzig - Fakultät Maschinenbau und Energietechnik) wurden auf Basis der grundlegenden wissenschaftlichen Forschungen des Projektes sechs natur- und ingenieurtechnische Promotionen zur Entwicklung hochtemperatur- und langzeitstabiler Katalysatoren und emissionsarme Sturzbrandfeuerungen für Festbrennstoffe begonnen. Durch die Arbeiten wurden die Kooperationen zwischen den Forschungseinrichtungen Universität Leipzig und DBFZ weiter ausgebaut und mit weiteren Industriepartnern für weiterführende Forschungen und Entwicklungen Vorhabenskonzepte sowie Anträge erarbeitet. Als Beispiel werden zwei dieser geplanten Vorhaben nachfolgend aufgeführt:

- Entwicklung und Demonstration eines keramischen Vollkatalysators für Biomassefeuerungen sowie
- Entwicklung einer marktnahen emissionsarmen Biomasse-Kleinstfeuerung für Niedrigenergie- und Passivhäuser.

Durch die Forschungsarbeiten wurden zahlreiche Veröffentlichungen in Form von Vorträgen, Postern und Fachaufsätzen veröffentlicht, nachfolgend eine Auswahl:

- Butt, S.*; Hartmann, I.: Vortrag auf dem 6. Fachgespräch: „Partikelabscheider in häuslichen Feuerungen“. 25. Februar 2015, Straubing 2015.
- Hartmann, I*., Ulbricht, T.: „Technisches Potenzial: Möglichkeiten der Emissionsminderung und praxisnäheres Messverfahren“, Vortrag auf der Beratung des DUH zur Vorbereitung eines Blauen Engels für Scheitholzöfen, 06. Mai 2015, Berlin.
- König, M.; Hartmann, I.: „Scheitholzvergaser mit integriertem Katalysator“, Poster auf dem 6. Fachkolloquium - Effiziente und schadstoffarme Verbrennungstechnologien für Biomasse, 12. Mai 2015, Stuttgart.
- Hartmann, I.: „Emissionsminderung bei Biomasse-Kleinfeuerungen“; DBFZ-Jahrestagung - Bioenergie. Vielseitig, sicher, wirtschaftlich, sauber?!: 01./02. Oktober 2014; Leipzig.
- Matthes, M.; Hartmann, I.; König, M.: „Investigations at a Micro-Scale Biomass Combustion System Regarding Application of Integrated Catalysis Using Ceramic Foams as Support Material“; Cellular Materials - CellMAT 2014; 22-24 October 2014; Dresden, Germany.

- Matthes, M.*; Hartmann, I.: „Emissionsminderung an Kleinf Feuerungen für Biomasse durch Feuerungsoptimierung und Katalysatoren“; Bioenergiefachtagung „Energetische Nutzung von Biomasse - Ansätze für die Region“ im Rahmen der Zukunftstechnologietage; 6.11.2014; Cottbus.
- Wittus, N.; Hartmann, I.; Werner, F.; Ulbricht, T.; Günther, S.; Butt, S.; Bindig, R.; Eisinger, K.; Matthes, M.; König, M.; Enke, D.; Dvoracek, D.; Specht B.: „Collaborative Stove Design Workshop 2014 Stove: NEKO (Team Wittus)“; 04.-07. November 2014 at The Collaborative Stove Design Workshop at Brookhaven National Laboratory in Upton, Town of Brookhaven/NC/USA; 05. November 2014.
- Wittus, N.; Hartmann, I.; Werner, F.; Ulbricht, T.; Günther, S.: „Webinar Collaborative Stove Design Workshop 2014 Stove: NEKO (Team Wittus)“; 04.-07. November 2014 at The Collaborative Stove Design Workshop at Brookhaven National Laboratory in Upton, Town of Brookhaven/NC/USA; 05. November 2014.
- Hartmann, I.; Werner, F.; Butt, S.; Bindig, R.; Enke, D.; Dvoracek, D.: Poster presentation: „Recent Developments in Emission Control on Small-scale Biomass Combustion Devices for Heat Production“; 04.-07. November 2014 at The Collaborative Stove Design Workshop at Brookhaven National Laboratory in Upton, Town of Brookhaven/NC/USA.
- Bindig R, Butt S, Hartmann I (2013) Emission Abatement at Small-Scale Biomass Combustion Unit with High-Temperature Catalysts. J Thermodyn Catal 4: 125. doi: 10.4172/2157-7544.1000125
- König, M.: „Investigations at a micro-scale biomass combustion system with respect to low pollutant emission operation“, Presentation at Conference “Renewable Energy Sources - engineering, technology, innovation, 25th of June 2014, Krynica, Poland.
- Bindig, R.; Butt, S.; Dvoracek, D.; Enke, D.; Hartmann, I.: “Challenges and recent developements for emission control on stationary biomass combustion devices for energy production”, Oral-Poster Presentation at Conference “8th International Conference on Environmental Catalysis”, 24.-27. August 2014, Asheville/NC/USA 2014.
- Bindig, R.: Möglichkeiten und Grenzen der Katalytischen Emissionsminderung; Vortrag auf 5. Fachgespräch: „Partikelabscheider in häuslichen Feuerungen“. 26. März 2014, Leipzig 2014.
- Hartmann, I.: Emissionsminderung bei Biomassefeuerungen; Vortrag auf der Fachgruppentagung der E F A Europäische Feuerstätten Arbeitsgemeinschaft e.V. 26. März 2014, Olsberg 2014.
- Matthes, M.; Hartmann, I.; König, M.: Investigations at a Micro-Scale Installation Regarding Emission Reduction by Air Staging and Integrated Catalysis; 2014; Chemical Engineering Transaction; vol. 37; p. 13-18; DOI: 10.3303/CET1437003.
- Matthes, M.: Investigations at a Micro-Scale Installation Regarding Emission Reduction by Air Staging and Integrated Catalysis; Presentation at IconBM – International conference on BioMass, 4 - 7 May 2014, Florence, Italy.
- Patentverfahren 10 2013 020 398.8 Deutschland: Brennraum, Vorrichtung mit Brennraum, Verfahren und Nachrüstset, eingereicht am 10.12.2012, Anmeldetag: 10.12.2013.
- Patentverfahren 10 2014 001 785.0 Deutschland: Kleinstfeuerungsanlage für biogene Festbrennstoffe, eingereicht am 12.02.2014.

Die FuE-Arbeiten zur katalytischen Emissionsminderung an Biomassefeuerungen werden mit eigenen Mitteln und Projektförderungen fortgeführt. Das sich am DBFZ etablierte Forschungsfeld führte unter anderem zum Aufbau des Forschungsschwerpunktes „Katalytische Emissionsminderung“ unter Leitung von Dr. Ingo Hartmann und wird mit Mitteln des Bundesministeriums für Ernährung und Landwirtschaft unterstützt.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	XRD-Spektrum von Nickelferrit auf SiO ₂ durch Sol-Gel-Methode.....	13
Abbildung 2:	Phasenanalysen des reinen Ferrits und der unterstöchiometrischen Ferrite von 1 mit 1:2, 2 mit 1:4, 3 mit 1:5, 4 mit 1:10 und 5 mit 1:20 im Verhältnis des zweiwertigen Metalls zum Eisen(III), die mit einem Quadrat gekennzeichneten Reflexe stammen von Fe ₂ O ₃	14
Abbildung 3:	Proben des (von links) unbehandelten, einmal brünierten und dreifach brünierten TwinFire-Gate-Materials.....	17
Abbildung 4:	Tablette eines Nickelferrit Formkörpers mit 40 % Porosität (links) und SEM Bild dieser Probe (rechts).....	18
Abbildung 5:	Auswertung der Quecksilber-Intrusion der Füllstofftablette mit 40 % Porosität.....	19
Abbildung 6:	Schlickergusskörper mit 56 % Porosität.....	20
Abbildung 7:	Auswertung der Quecksilberintrusion der Schlickergussprobe mit 56 % theoretischer Porosität (bestimmt durch den Volumenanteil des Füllstoffes).....	20
Abbildung 8:	Probe aus Nickelferrit durch Aufschäumung von PU erhalten	21
Abbildung 9:	Schwammreplika bestehend aus Nickelferrit (links) und REM Aufnahme der Probe (rechts)	22
Abbildung 10:	Schwammreplika aus Hausmannit (Stegoberfläche)	22
Abbildung 11:	Herstellung der 20 L Natronlauge mit Eis aus destilliertem Wasser (li.) und Zugabe der Nickel- und Eisennitrat-Lösung zur Fällung der Metallhydroxide (re.)	23
Abbildung 12:	Metallhydroxide in Mutterlauge (li.) und nach der Filtration (re.).....	23
Abbildung 13:	Getrocknete Metallhydroxid-Mischung (li.) nach dem Mahlen (mi.) und als kalziniertes Pulver (re.)	23
Abbildung 14:	Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Nickelferritrohrs, sphärische Fragmente der Sprühtrocknung sind erkennbar.....	25
Abbildung 15:	Diffraktogramme des unkalzinierten NiO/Fe ₂ O ₃ -Pulvers nach der Sprühtrocknung (li.) und nach der Kalzinierung, Plastifizierung und Extrusion (re.)	25
Abbildung 16:	Nichtkalzinierte Rohre aus 75 Ma.-% Nickelferrit mit einem Durchmesser von 25 mm.....	26
Abbildung 17:	Temperatur-Umsatz-Kurven der Totaloxidation von Propan an Ni-Ferrit.....	27
Abbildung 18:	Brüniertes TwinFire-Gate nach der Beschichtung mit Nickelnitrat-Lösung.....	28
Abbildung 19:	Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Oberflächen unbeschichteter Schwamm bei zwei unterschiedlichen Vergrößerungen.....	29
Abbildung 20:	Elektronenmikroskopische Aufnahmen von mit metallischem Aluminium beschichteten und bei 1600 °C oxidativ behandelten Schwämmen.....	29
Abbildung 21:	Lichtmikroskopische Aufnahmen vom Querschnitt des gealterten Wandkatalysators.....	31
Abbildung 22:	Elektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche des gealterten Wandkatalysators.....	31
Abbildung 23:	Auftragung der Temperaturprogrammierten-Reduktion mit Wasserstoff für die 840 h gealterte Probe.....	32

Abbildung 24:	Auftragung der Temperaturprogrammierten Reduktion mit Wasserstoff für den Schwamm mit 30 ppi.....	33
Abbildung 25:	3D- μ XCT Schnittbilder der Probe ODR-1M_Mn-5-800 mit 30 ppi Zelldichte als Querschnitt in Raumebene XY, der Durchströmungsrichtung (li.) und XZ, dem Katalysatorquerschnitt (re.).....	34
Abbildung 26:	3D- μ XCT Defektanalyse, dargestellt in Raumebene YZ (li.) und Vergrößerung des oberen rechten Quadranten (re.) mit farblicher Codierung des Defektvolumens (das Volumen steigt von blau nach rot).....	35
Abbildung 27:	3D- μ XCT Analyse von Dichteanomalien in den Raumebenen XYZ (li.) und XZ (re.) der Probe	35
Abbildung 28:	Diffraktogramm der um 840 h gealterten Probe ODR-1M_Mn-5-800 mit den identifizierten Phasen Korund, Mullit, Cordierit, Magnetit, Hausmannit und verschiedene Alkalisulfate der Metalle Natrium und Kalium.....	36
Abbildung 29:	Prinzipzeichnung des Kaminofen-Prüfstandes mit Abgasmessstrecke (heiß) für die Emissionsmessung und Prozesscharakterisierung am xeos X8.....	38
Abbildung 30:	Schematische Darstellung des Grundkonzeptes zur Erläuterung der Anordnung und Anströmung der Katalysatorelemente	39
Abbildung 31:	Zeitlicher Verlauf der Temperaturen während des Referenzversuchs	41
Abbildung 32:	Zeitlicher Verlauf der Konzentrationen von CO und VOC bei dem durchgeführten Referenzversuch	41
Abbildung 33:	Fotografie des Versuchsaufbaus mit unbeschichteten Al_2O_3 -Schwämmen im unteren Brennraum	42
Abbildung 34:	Foto des Bodenkatalysators (ohne Beschichtung)	43
Abbildung 35:	Fotografie des Versuchsaufbaus mit katalytisch aktivierten Schwämmen ($\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, Größe: 90 × 200 × 20 mm) im unteren Brennraum des xeos X8	44
Abbildung 36:	Ausgewählte Fotos der Wandkatalysatoren bei der durchgeführten Alterung unter Praxisbedingungen (Vorführrkaminofen der Firma Specht) für 728 h reale Betriebszeit.....	46
Abbildung 37:	Fotografien des MnO_x/SiC -Monoliths als Down-Stream-Rostkatalysator (links: nach Versuchsende, rechts: im Betrieb).....	49
Abbildung 38:	Turbulente kinetische Energie k am Boden des kurzen (links) und langen Brennraums (rechts).....	51
Abbildung 39:	Fotos des neu konstruierten Kaminofens mit vergrößertem Brennraum unten und getrennter Sichtscheibe	52
Abbildung 40:	Fotografie des Versuchsaufbaus mit Luftregelung.....	54
Abbildung 41:	Aufbau des Brennerrings unter dem Rost im NEKO-Prototyp	55
Abbildung 42:	Fotografie des Luftregelungssystems	59
Abbildung 43:	Foto des Wandkatalysators $\text{Pt}/\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ nach der Kalzinierung bei 800 °C.....	60
Abbildung 44:	Aufbau des Gebläses zur Sekundärluftversorgung unter dem Fußteil.....	61
Abbildung 45:	Zeitlicher Verlauf der Rosttemperatur nach dem Einsatz des Wandkatalysators mit der entwickelten Nachlegemethode und Gebläseintegration	62
Abbildung 46:	Aufbau der Messtrecke beim ausgewählten Privatbetreiber für die Feldmessung.....	65

Abbildung 47:	Handskizze der Aufstellsituation beim ausgewählten Privatbetreiber für die Feld- und Demomessungen (Quelle: Tobias Knibbe).....	65
Abbildung 48:	Fotografien des Wandkatalysators ($\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schwamm) nach Feldeinsatz im Kaminofen über 75 Tage.....	67
Abbildung 49:	Emissionen von CO und Staub bei Einsatz des Wandkatalysators ($\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ auf Mn-Acetat-Basis) vor und nach der Alterung für 75 Tage unter Feldtestbedingungen	67
Abbildung 50:	NEKO-Prototyp am Feldstandort Coswig bei Dresden	69
Abbildung 51:	Umsatz-Temperatur-Kurve von $\text{LaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$ - (links) und $\text{Pd}/\text{LaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$ -Pulver (rechts), $\text{GHSV}=77.000 \text{ h}^{-1}$	71

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Absolute Temperaturen der Schmelzpunkte der in der Synthese beteiligten Komponenten.....	10
Tabelle 2:	Berechnete Tammann-Temperaturen und Literaturwerte der Synthesetemperaturen T_s der entsprechenden Quellen	11
Tabelle 3:	Vergleich der Leistungsfähigkeit der Katalysatoren aus dem Screening.....	15
Tabelle 4:	Ergebnisse der ICP-OES Analyse Teil 1, Angaben in Ma.-%.....	30
Tabelle 5:	Ergebnisse der ICP-OES Analyse Teil 2, Angaben in Ma.-%.....	30
Tabelle 6:	Emissionswerte des Kaminofens xeoos X8 ohne Modifizierungen (Referenztest, TwinFire).....	40
Tabelle 7:	Emissionen bei Integration des TwinFire-Gates im unteren Brennraum.....	43
Tabelle 8:	Minderung der Emissionen bei Integration von MnO_x/Al_2O_3 -Schwämmen der Größe : 90 × 200 × 20 mm, Frischer Katalysator, Ergebnisse aus Vorphase.....	44
Tabelle 9:	Emissionen bei Integration des TwinFire-Gates mit NiO_x -Beschichtung	45
Tabelle 10:	Emissionen mit Wandkatalysator ($Pt/MnO_x/Al_2O_3$), Luftregelungssystem und Brennerring mit Buchenholz und Birkenholz.....	46
Tabelle 11:	Minderung der Emissionen bei Integration von MnO_x/Al_2O_3 -Schwämmen der Größe: 90 × 200 × 20 mm, Emissionen nach Alterungszyklus 1.....	47
Tabelle 12:	Minderung von Emissionen bei Integration von MnO_x/Al_2O_3 -Schwämmen der Größe: 90 × 200 × 20 mm, Emissionen nach Alterungszyklus 2.....	47
Tabelle 13:	Minderung von Emissionen bei Integration von MnO_x/Al_2O_3 -Schwämmen der Größe: 90×200×20 mm, Emissionen nach Alterungszyklus 3.....	48
Tabelle 14:	Minderung von Emissionen bei Integration von MnO_x/Al_2O_3 -Schwämmen der Größe: 90×200×20 mm, Emissionen nach Alterungszyklus 4 bzw. 700 h.....	48
Tabelle 15:	Minderung von Emissionen bei Integration des MnO_x/SiC -Monoliths als Down-Stream-Rostkatalysator	50
Tabelle 16:	Referenzversuch mit angepasster Geometrie des Kaminofens bei Prüfstandmessung mit geöffneter Primärluft.....	53
Tabelle 17:	Referenzversuch mit angepasster Geometrie des Kaminofens bei Prüfstandmessung als Vergleich mit geöffneter und geschlossener Primärluft.....	53
Tabelle 18:	Minderung von Emissionen bei verringerter Primärluftzufuhr	54
Tabelle 19:	Emissionswerte des NEKO-Prototyps nach dem Einsatz des Brennerrings (mit Primärluft und Sekundärluft).....	55
Tabelle 20:	Emissionswerte des NEKO-Prototyps nach dem Einsatz des Brennerrings (nur mit Sekundärluft)	56
Tabelle 21:	Emissionswerte nach der Integration von Brennerring und Wandkatalysator (nur Sekundärluft).....	56
Tabelle 22:	Emissionswerte nach der Integration des modifizierten Wandkatalysators (MnO_x/Al_2O_3) mit der erhöhten Oberfläche	57
Tabelle 23:	Emissionswerte beim Einsatz von Regelungssystem und Wandkatalysator ($Pt/MnO_x/Al_2O_3$) mit Naturzugschornstein	60

Tabelle 24:	Emissionswerte bei Einsatz des Wandkatalysators und der Nachlegemethode und zusätzlichem Sekundärgebläses	61
Tabelle 25:	Emissionen mit Integration des MnO_x/Al_2O_3 -Wandkatalysators (Mn-Acetat) in die Feuerung am Feldmessstandort	66
Tabelle 27:	Emissionswerte nach dem Einsatz des Brennrings und des Wandkatalysators ($Pt/MnO_x/Al_2O_3$) beim Betrieb bei einem privaten Betreiber.....	70
Tabelle 28:	Zielsetzung des Vorhabens und erreichte Werte	72

Literatur- und Referenzverzeichnis

- [1] NUSSBAUMER, T., DOBERER, A., KLIPPEL, N., BÜHLER, R., VOVK, W.: *Influence of ignition and operation type on particle emissions from residential wood combustion*. Spain, Feria Valencia, 2008
- [2] KLIPPEL, N., NUSSBAUMER, T.: Feinstaubbildung in Holzfeuerungen und Gesundheitsrelevanz von Holzstaub im Vergleich zu Dieselruß. Schweiz, ETH Zürich, 2006
- [3] HARTMANN, I., LENZ, V.: *Innovative Technologien zur Biomasseverbrennung–Optimierung von Kleinf Feuerungsanlagen*. Leipzig, DBFZ, 2009
- [4] LAUNHARDT, T., HURM, R.: Dioxin- und PAK-Konzentrationen in Abgas und Aschen von Stückholzfeuerungen. Schriftenreihe StMLU, Bd. 142 (1998)
- [5] HARTMANN, I., LENZ, V.: *Innovative Technologien zur Biomasseverbrennung–Optimierung von Kleinf Feuerungsanlagen*. Leipzig, DBFZ, 2009
- [6] LENZ, V., HARTMANN, I., GERTH J.: Measures and Strategies to Reduce Fine Dust Emissions from Residential Biomass Stoves and Boilers. Spain, Feria Valencia, 2008
- [7] LENZ, V., BECHER N.: Emissionen von Kleinf Feuerungen für biogene Brennstoffe – Erfahrungen aus Deutschland. Wieselburg, 2007
- [8] LENZ, V.: Zusammensetzung und Eigenschaften von Feinstaub aus Holzfeuerungen. Augsburg, 2007
- [9] LENZ, V.: Die Feinstaubemissionen aus häuslichen Feuerungsanlagen: Einflüsse und Minderungspotentiale. Augsburg, 2007
- [10] [Vorphasen-Antrag zum NEKO-Projekt]
- [11] GOTTA, L., SOLARO, S., FINO, D., RUSSO, N., SARACO, G., SPECCHIA, V.: Catalytic activity of substituted cromite spinels for the oxidation of methane emitted by CNG-engines. Italy, Torino, 2006
- [12] HIRABAYASHI, D., YOSHIKAWA, T., KAWAMOTO, Y., MOCHIZUKI, K., und KENZI, S.: *Characterization and Applications of Calcium Ferrites Based Materials*. Advances in Science and Technology, Bd. 45, (2006), S. 2169-2175
- [13] VOGEL, H., DROCHNER, A.: Isopropyl Alcohol Combustion on Ferrite Catalyst NiFe₂O₄. EEESD 2007, S. 307
- [14] SCHÜTH, F.: *Poröse Materialien im Überblick*. Chemie Ingenieur Technik, Bd. 82, (2010), S. 769-777
- [15] SCHEFFLER, M., COLOMBO, P.: *Cellular Ceramics*, 1 Hrsg., Weinheim: WILEY VCH, 2005

- [16] WILKE, K., BOHM, J.: *Kristallzüchtung*, 1 Hrsg., Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1988
- [17] TAMMANN, G.: *Über chemische Reaktionen in Gemengen*. Zeitschrift für angewandte Chemie, Bd. 39, Nr. 29, (1926), S. 869-875
- [18] BUDNIKOV, P. P., GINSTLING, A. M.: *Principles of solid state chemistry*. 1 Hrsg., London: Maclaren and sons LTD, 1968
- [19] LINDNER, R.: Bildung von Spinellen und Silikaten durch Reaktion im festen Zustand, untersucht mit der Methode radioaktiver Indikatoren. Zeitschrift für Elektrochemie, Bd. 59, (1955), S. 967 – 970
- [20] PETIT, F. S., RANDKLEV, E. H., FELTEN, E. J.: *Formation of NiAl₂O₄ by Solid State Reaction*. Journal of the American Ceramic Society, Bd. 49, (1966), S. 199
- [21] HAUPTMANN, H., NOVAK, J.: *Zeitschrift für physikalische Chemie*, Bd. 15, (1931), S. 365
- [22] KRAUSE, O., TIEL, W.: *Berichte der deutschen keramischen Gesellschaft*. Bd. 104, (1934), S. 169
- [23] CEPAK, A., Fakultät für Geowissenschaften Hrsg., Bochum, 2010
- [24] GMELIN, L.: Magnesium, Teil B, Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage Hrsg., Verlag Chemie, 1939
- [25] HOLLEMAN, A. F., WIBERG, E., WIBERG, N.: Lehrbuch der anorganischen Chemie, 102. Auflage Hrsg., Berlin: Walter de Gruyter & Co., 2007
- [26] GMELIN, L.: *Nickel, Teil B, Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, 8. Auflage Hrsg., Verlag Chemie, 1966
- [27] MAZZA, D., DELMASTRO, A., RONCHETTI, S.: *Co, Ni, Cu aluminates supported on mullite precursors via solid state reaction*. Journal of the European Ceramic Society, Bd. 20, (2000), S. 699-706
- [28] XU, X., PAN, Y., LIU, Y., SUO, Z., QI, S., AN, L.: *Catalytic Combustion of Methane over MnO_x/ZrO₂-Al₂O₃ Catalysts*. Journal of Natural Gas Chemistry, Bd. 12, (2003), S. 228-232
- [29] URDA, A., HERRAIZ, A., REDEY, Á., MARCU, I.-C.: *Co and Ni ferros spinels as catalysts for propane total oxidation*. Catalysis Communications, Bd. 10, (2009), S. 1651- 1655
- [30] CANDEIA, R., SOUZA, M., BERNARDI, M., MAESTRELLI, S., SANTOS, I., SOUZA, A., LONGO, E.: *MgFe₂O₄ pigment obtained at low temperature*. Materials Research Bulletin, Bd. 41, (2006), S. 183-190
- [31] ENGEL, D.: *Neue Wege zu makroporösen Cer(IV)oxid-Keramiken*. Leipzig, 2011
- [32] GAUCKLER, L. J.: *Ingenieurkeramik 2*, Bd. 2, Schweiz, ETH Zürich, 2000
- [33] HART, H., CRAINE, L. E., HART, D. J., C. M. HADAD, C. M.: *Organische Chemie*, 3. Auflage Hrsg., Weinheim: Wiley-VCH, 2007, S. 537

- [34] GELIN, P., und PRIMET, M.: Complete oxidation of methane at low temperature over noble metal based catalysts: a review. *Applied Catalysis B: Environmental*, Bd. 39, (2002), S. 1-37
- [35] MEZAKI, R., WATSON, C. C.: *Catalytic Oxidation of Methane*. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, Bd. 5, (1966), S. 62-65
- [36] REITZMANN, A., PACTAS, F., KRAUSHAAR-CZARNETZKI, B.: *Keramische Schwämme – Anwendungspotenzial monolithischer Netzstrukturen als katalytische Packungen*. *Chemie Ingenieur Technik*, Bd. 78, (2006), S. 885
- [37] BINDIG, R., EINICKE, W.-D., HARTMANN, I., KRAUS, M., LENZ, V., MATTHES, M., ROLAND, U., SCHENKER, M., THIEL, C.: „DBFZ Report Nr. 6“, Deutsches Biomasse Forschungszentrum Leipzig (2011)
- [38] Y. Li, J. Qu, F. Gao, S. Lv, L. Shi, C. He, J. Sun, *Applied Catalysis B: Environmental* **2015**, *162*, 268-274.
- [39] S. Andreoli, F.A. Deorsola, C. Galletti, R. Pirone, *Chemical Engineering Journal* **2014**, *278*, 174–182.
- [40] J. Hu, W. Chu, L. Shi, *J. of Nat. Gas Chem.* **2008**, *17*, 159-164.
- [41] J. Wang, S. Yang, C. Gu, Z. Qu, N. Yan, J. Jia, W. Wang, *J. of Chem. Eng. of Chinese Universities* **30**. 08/**2012**, *Vol. 26 (No 4)*, 606-611.
- [42] Z. Tian, H. Yu, L. Wang, M. Saleem, F. Ren, P. Ren, Y. Chen, R. Sun, Y. Sun, L. Huang, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 28195-28208.

PUBLIKATIONEN

Bisher erschienene Reports:

DBFZ-Report Nr. 26 Bewertung technischer und wirtschaftlicher Entwicklungspotenziale künftiger und bestehender Biomasse-zu-Methan-Konversionsprozesse - Dissertationsschrift

DBFZ Report Nr. 25 Nachrüstlösung zum katalytischen Abbau von gasförmigen organischen Emissionen aus Kaminöfen

DBFZ Report Nr. 24 Biomasse zur Wärmeerzeugung – Methoden zur Quantifizierung des Brennstoffeinsatzes

DBFZ Report Nr. 23 Technisch-ökonomische Begleitforschung des Bundeswettbewerbes „Bioenergie-Regionen“

DBFZ Report Nr. 22 Die Biokraftstoffproduktion in Deutschland – Stand der Technik und Optimierungsansätze

DBFZ Report Nr. 21 Entwicklung der Förderung der Stromerzeugung aus Biomasse im Rahmen des EEG

DBFZ Report Nr. 20 KlimaCH4 – Klimaeffekte von Biomethan

DBFZ Report Nr. 19 Hy-NOW – Evaluierung der Verfahren und Technologien für die Bereitstellung von Wasserstoff auf Basis von Biomasse

DBFZ Report Nr. 18 Kleintechnische Biomassevergasung – Option für eine nachhaltige und dezentrale Energieversorgung

DBFZ Report Nr. 17 Grünlandenergie Havelland – Entwicklung von übertragbaren Konzepten zur naturverträglichen energetischen Nutzung von Gras und Schilf am Beispiel der Region Havelland

DBFZ Report Nr. 16 Algae biorefinery – material and energy use of algae

DBFZ Report Nr. 15 Politics and Economics of Ethanol and Biodiesel Production and Consumption in Brazil

DBFZ Report Nr. 14 Holzpelletbereitstellung für Kleinfeuerungsanlagen

DBFZ Report Nr. 13 Basisinformationen für eine nachhaltige Nutzung von landwirtschaftlichen Reststoffen zur Bioenergiebereitstellung

DBFZ Report Nr. 12 Monitoring zur Wirkung des Erneuerbare-Energien-Gesetz (EEG) auf die Entwicklung der Stromerzeugung aus Biomasse

DBFZ Report Nr. 11 Monitoring Biokraftstoffsektor

DBFZ Report Nr. 10 Ermittlung des Verbrauchs biogener Festbrennstoffe im Sektor Gewerbe, Handel, Dienstleistungen (GHD-Sektor) – Endbericht

DBFZ Report Nr. 9 Analyse und Bewertung ausgewählter zukünftiger Biokraftstoffoptionen auf der Basis fester Biomasse

DBFZ Report Nr. 8 – Kompakt – Sammelband

DBFZ Report Nr. 7 Final Report – Global and Regional Spatial Distribution of Biomass Potentials – Status quo and options for specification –

DBFZ Report Nr. 6 Katalytisch unterstützte Minderung von Emissionen aus Biomasse-Kleinfeuerungsanlagen

DBFZ Report Nr. 5 Optimierung und Bewertung von Anlagen zur Erzeugung von Methan, Strom und Wärme aus biogenen Festbrennstoffen

DBFZ Report Nr. 4 Identifizierung strategischer Hemmnisse und Entwicklung von Lösungsansätzen zur Reduzierung der Nutzungskonkurrenzen beim weiteren Ausbau der Biomassenutzung

DBFZ Report Nr. 3 Feinstaubminderung im Betrieb von Scheitholz-Kaminöfen unter Berücksichtigung der toxikologischen Relevanz

DBFZ Report Nr. 2 Methodische Vorgehensweise zur Standortidentifikation und Planung der Biomassebereitstellung für Konversionsanlagen am Beispiel von Bio-SNG-Produktionsanlagen

DBFZ Report Nr. 1 Bewertung und Minderung von Feinstaubemissionen aus häuslichen Holzfeuerungsanlagen

Weitere Informationen und Downloads unter:
www.dbfz.de/web/referenzen-publikationen

**DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum
gemeinnützige GmbH**

Torgauer Straße 116

04347 Leipzig

Tel.: +49 (0)341 2434-112

Fax: +49 (0)341 2434-133

E-Mail: info@dbfz.de

www.dbfz.de