

Specht Modulare Ofensysteme GmbH & Co.KG

Universität Leipzig, Institut für Technische Chemie

**DBFZ - Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH, AG
Kleinanlagentechnik**

Gefördert durch: Deutsche Bundesstiftung Umwelt (DBU)

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

Abschlussbericht

(gefördert unter dem DBU-AZ 28412/02)

Berichtszeitraum : 01.12.2011 - 31.03.2015

Autoren:

René Bindig (DBFZ)

Saad Butt (DBFZ)

Daniel Dvoracek (Universität Leipzig)

Prof. Dr. W.-D. Einicke (Universität Leipzig)

Prof. Dr. Dirk Enke (Universität Leipzig)

Dr. Ingo Hartmann (DBFZ)

Bodo Specht (Specht)

Frank Werner (Specht)

Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az	28412/02	Referat	Klimaschutz & Energie	Fördersumme	616.710 Euro
----	----------	---------	-----------------------	-------------	--------------

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

Stichworte Kaminofen, Emissionsminderung

Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)
36 Monate	01.12.2011	31.03.2015	2

Zwischenberichte 0

Bewilligungsempfänger	Specht Modulare Ofensysteme GmbH & Co. KG	Tel 06452 / 929 88-0
	Herr Bodo Specht	Fax 06452 / 929 88-20
	Bahnhofstr. 2	Projektleitung
	D 35116 Hatzfeld - Reddighausen	Firma Specht
		Bearbeiter Frank Werner

Kooperationspartner Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH (DBFZ)
Torgauer Str. 116
04347 Leipzig
Institut für Technische Chemie der Universität Leipzig
Linnéstr. 3
04103 Leipzig

Zielsetzung und Anlass des Vorhabens

In dem FuE-Vorhaben „NEKO – Neuartiger emissionsarmer Kaminofen“ sollten Methoden und Wege aufgezeigt und an einem Prototyp umgesetzt werden, durch welche gesundheitsrelevante Schadstoffe aus Verbrennungsprozessen in Kaminöfen bereits in der Bildungsphase (Vermeidung der Schadstoffentstehung) verringert werden können. Es sollte ein besonders schadstoffarmer sowie effizienter Verbrennungsprozess in einem neuartigen Kaminofen gewährleistet werden, so dass die klimafreundliche Wärmebereitstellung auf Basis von naturbelassenem Stückholz in Privathaushalten nachhaltig erfolgen kann. Das Vorhaben mit dem AZ 28412/02 führte die grundlegenden Arbeiten aus der Vorphase AZ 28412/01 fort.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Im Rahmen des Projektes wurde von dem Unternehmen Specht Modulare Ofensysteme GmbH & Co. KG in Kooperation mit dem Institut für Technische Chemie der Universität Leipzig und dem DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH angestrebt, eine neuartige Feuerstätte auf Basis des bereits von der Firma Specht genutzten Sturzbrandprinzips zu entwickeln. 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 strahlungsselektiven Gläsern im Bereich der primären Verbrennungszone die Schadstoffentstehung signifikant vermindert werden. Die oben genannten Ansätze sollten in einem zu entwickelnden Feuerungsprototyp integriert werden.

Ergebnisse und Diskussion **Entwicklung des Rostkatalysators**

Im Rahmen des Arbeitspaketes 2 wurde ein robuster und hitzeresistenter Katalysator in Form von MnO_x/SiC von den Projektpartnern entwickelt.

Katalytisch aktive Brennkammer

Im Arbeitspaket 3 fand die Versuchsreihe in zwei Schritten statt. Der erste Schritt betraf die Entwicklung des Wandkatalysators. Diesbezüglich wurde nach dem „Catalyst-Screening“ Manganspinell als aktive Phase identifiziert. Anschließend wurde ein Al₂O₃-Schwamm aufgrund der erhöhten Temperaturwechselbeständigkeit und des wirtschaftlichen Aspektes als Trägermaterial ausgewählt. Zum Schluss wurde der MnO_x/Al₂O₃-Schwamm als Wandkatalysator im unteren Brennraum eingesetzt. Der Wandkatalysator ergab beim ersten Einsatz einen Umsatz von CO und VOC um 30 % bzw. 59 %. Darüber hinaus wurde das beschichtete Twinfire-Gate (NiO_x) auf dem Boden des Kaminofens eingesetzt.

Weiterentwicklung/Optimierung des Katalysators unterhalb des Rostes

Im Arbeitspaket 5 wurde in einer Reihe von Versuchen am Prüfstand am DBFZ eine vielversprechende katalytische Aktivität des Rostkatalysators (MnO_x/SiC) festgestellt. Der Katalysator wies sowohl eine hohe Temperaturbeständigkeit als auch Oxidationsaktivität auf. Diesbezüglich wurde ein Umsatz von CO und VOC um 24 % bzw. 24 % gemessen. Außerdem wurde der Rostkatalysator nach der Prüfstanduntersuchung unter Praxisbedingungen bei einem privaten Betreiber eingesetzt. Die Feldmessung zeigte, dass der Rostkatalysator sehr stabil und ausreichend aktiv ist.

Katalytisch aktive Brennkammer, Katalysatorcharakterisierung und Alterungsexperimente

Nach dem Alterungstest der Wandkatalysatoren (MnO_x/Al_2O_3) über 700 h im xeos 8kW bei Firma Specht wurde am DBFZ in einer Testreihe eine stabile und dauerhafte katalytische Aktivität festgestellt. Dies deutet darauf hin, dass der Katalysator thermisch und chemisch beständig ist und daher zur dauerhaften Anwendung im Kaminofen geeignet ist. Im Rahmen des Arbeitspaketes 7 wurde durch die Universität Leipzig eine Charakterisierung der gealterten Schwammkatalysatoren durchgeführt, sodass die Ursache für die Stabilität des Katalysators ermittelt werden konnte. Dazu wurde die Charakterisierung an der Universität Leipzig mittels ICP-OES (zur Element-Analyse), Lichtmikroskopie, Elektronenmikroskopie und Stickstofftieftemperatur-Adsorption (zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche) durchgeführt. Die Untersuchungen zeigten, dass durch die Bildung einer mehrlagigen MnO_x -Schicht auf den Stegen der gealterten Probe eine zunehmende katalytische Aktivität beobachtet werden kann.

Brennkammergeometrie, Luftführung, Sichtscheibe, Demonstrationsmessung

Die Ergebnisse des Berichtzeitraumes zeigten, dass die Emissionswerte aus dem Kaminofen durch die Abkühlung der Flamme am Aschenkasten im unteren Brennraum ansteigen. Dementsprechend wurde durch die Firma Specht der untere Brennraum des Ofens vertieft. Danach wurde der modifizierte Kaminofen am Prüfstand am DBFZ aufgebaut. Außerdem konnte mittels einer Drosselklappe das Verhältnis von Primär- und Sekundärluft kontrolliert werden. In der neuen Geometrie wurde die Tür in zwei Teile geteilt. Beim Nachlegen muss nur die Tür des oberen Brennraumes geöffnet werden, sodass die Auskühlung des unteren Brennraums vermindert werden kann. Um die Entwicklungsschritte überprüfen zu können, wurden insgesamt vier Feldmessungen im Laufe des Projektes durchgeführt. Daher können die Prüfstandmessungen auf den Praxisbetrieb übertragen werden.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Es erfolgte die Teilnahme am Wettbewerb „2014 Collaborative Stove Design Challenge“ in den USA (weitere Veröffentlichungen siehe Endbericht).

Fazit

Im Rahmen des von der DBU geförderten Projektes wurden Forschungsarbeiten zur Entwicklung von, in einem Kaminofenbrennraum integrierbaren, Festkörperkatalysatoren durchgeführt. Dazu wurde die Geometrie des eingesetzten Kaminofens modifiziert. Außerdem wurde der Einsatz der Festkörperkatalysatoren 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 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 Org.-C wurden nach dem Einsatz des Brennringes um 68 % bzw. 82 % reduziert. Darüber hinaus wurde der Schwamm-Katalysator in unterschiedlichen Varianten untersucht sowie dessen Langzeitstabilität (mind. 3 Heizperioden) nachgewiesen sowie abschließend zusammen mit dem Brennring im Prototyp bei dem ausgewählten privaten Betreiber in Coswig bei Dresden eingesetzt. Zur Optimierung des NEKO-Prototyps wurde ebenfalls 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. Zum Schluss wurde eine Feldmessung mit dem weiterentwickelten Wandkatalysator ($Pt/MnO_x/Al_2O_3$) und dem Brennring durchgeführt, um die Ergebnisse vom Prüfstand bestätigen zu können. Die Ergebnisse zeigten, dass die Ergebnisse vom Prüfstand auf den Praxisbetrieb übertragbar sind. Die Ergebnisse des Projektes DBU-NEKO sind aus Sicht der Projektpartner sehr positiv zu bewerten. Die Arbeiten weisen eine hohe wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit auf, welches im Abschlussbericht ausführlich erläutert wurde.

Tabelle: Zielsetzung des Vorhabens und erreichte Werte

Schadstoff	Zielemissionen bei 13 % O_2	Aktuelle Emissionen ¹⁾ , xeos [®] 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⁾

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

Deutsche Bundesstiftung Umwelt • An der Bornau 2 • 49090 Osnabrück • Tel 0541/9633-0 • Fax 0541/9633-190 • <http://www.dbu.de>

Inhalt

Projektkennblatt	2
Tabellenverzeichnis.....	8
Abkürzungen und Symbole.....	10
Zusammenfassung.....	11
1 Einleitung.....	12
2 Lösungskonzept.....	15
3 Down-Stream-Rostkatalysator.....	17
3.1 Katalysatorscreening.....	17
3.1.1 Synthesemethoden.....	18
3.1.1.1 Fällungsreaktionen.....	18
3.1.1.2 Feststoffreaktion.....	18
3.1.1.3 Komplexierungsmethoden.....	18
3.1.1.4 Sol-Gel-Materialien.....	19
3.1.1.5 Reaktionssinterung.....	19
3.1.1.6 Brünierung.....	19
3.1.2 Makroporöse Ferrite.....	20
3.1.3 Verwendung von gefällttem Nickelferrit als Eisen basierter Katalysator.....	22
3.1.4 Herstellung monolithischer Katalysatoren.....	24
3.2 Katalysatorcharakterisierung.....	25
4 TwinFire-Gate.....	26
5 Wandkatalysator.....	27
5.1 Oberflächenerhöhung des α -Al ₂ O ₃ -Schwamms als Wandkatalysator.....	27
5.2 Charakterisierung gealterter Katalysatoren.....	28
6 Untersuchung am Kaminofen.....	35
6.1 Messaufbau und Messgeräte.....	35
6.2 Referenzversuch.....	38
6.3 Schwammträgerintegration in den Seitenwänden des unteren Brennraums ohne katalytische Beschichtung.....	40
6.4 Untersuchung des Twinfire Gates als Trägermaterial (Bodenkatalysator) im unteren Brennraum.....	40
6.5 Katalysatorintegration in den Seitenwänden des unteren Brennraums mit katalytischer Beschichtung.....	41
6.6 Testung des mit NiO _x beschichteten TwinFire-Gates als Bodenkatalysator in Kombination mit dem Wandkatalysator.....	42

6.7 Vergleich zwischen zwei Brennstoffen: Birkenholz und Buchenholz	42
6.8 Wandkatalysatoren auf Basis Alumina-Schwamm: Alterungsversuche der Hauptphase	43
6.9 Katalysatorintegration des Down-Stream-Rostkatalysator	44
6.10 CFD-Modellierung zur Optimierung mittels OpenFoam	45
6.11 Neu konstruierter Kaminofen mit getrennter Sichtscheibe und erhöhter Brennraumgröße	46
6.12 Minderung der Schadstoffe durch Kombination von Wandkatalysator und Luftregelung	48
6.13 Einsatz eines Brennerrings unmittelbar nach dem Rost zur Sekundärluftzufuhr im NEKO-Prototyp	49
6.14 Einsatz des Wandkatalysators (MnO_x/Al_2O_3) kombiniert mit dem Brennerring im NEKO-Prototyp	50
6.15 Einsatz des Wandkatalysators (MnO_x/Al_2O_3) mit der erhöhten Oberfläche des Aluminiumoxid-Schwamms im NEKO-Prototyp	50
6.16 Entwicklung eines Regelungssystems für den NEKO-Prototypen.....	51
6.17 Emissionsminderung am NEKO-Prototyp mit Einsatz der Wandkatalysatoren ($Pt/MnO_x/Al_2O_3$) und Luftregelungssystem am Naturzugschornstein.....	53
6.18 Einbau eines Gebläses zur Erhöhung der Sekundärluft und Entwicklung der Nachlegemethode bei Einsatz der Regelung.....	54
6.19 Teilnahme des NEKO-Prototyps Wettbewerb am „2014 Collaborative Stove Design Workshop“ in den USA	55
6.20 Feldmessung bei einem privaten Betreiber am NEKO-Prototyp	58
6.20.1 Feldmessung Heizperiode 2012/2013	58
6.20.2 Demonstrationsmessungen mit dem NEKO-Prototyp in der Heizperiode 2013/2014.....	62
6.20.2.1 Messaufbau und Messgeräte.....	63
6.20.2.2 Feldmessung: Integration des Brennerrings und des Wandkatalysators aus $Pt/MnO_x/Al_2O_3$	63
6.21 Untersuchung von alternativen Katalysatoren: Hexaaluminate	63
7 Zusammenfassung und Fazit	64
7.1 Wirtschaftliche Verwertung	65
7.2 Wissenschaftliche Verwertung.....	66
7.3 Vergleich der Ergebnisse mit den im Antrag formulierten Zielen	68
7.4 Vergleich der Ergebnisse mit den Anforderungen der DBU.....	72
Literaturverzeichnis.....	76

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Herstellung der 20 L Natronlauge mit Eis aus destilliertem Wasser (li.) und Zugabe der Nickel- und Eisennitrat-Lösung zur Fällung der Metallhydroxide (re.).....	22
Abbildung 2: Metallhydroxide in Mutterlauge (li.) und nach der Filtration (re.).....	22
Abbildung 3: Getrocknete Metallhydroxid-Mischung (li.) nach dem Mahlen (mi.) und als kalziniertes Pulver (re.).....	23
Abbildung 4: Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Nickelferritrohrs, sphärische Fragmente der Sprühtrocknung sind erkennbar.....	24
Abbildung 5: Diffraktogramme des unkalzinierten NiO/Fe ₂ O ₃ -Pulvers nach der Sprühtrocknung (li.) und nach der Kalzinierung, Plastifizierung und Extrusion (re.).....	24
Abbildung 6: Nichtkalzinierte Rohre aus 75 Ma.-% Nickelferrit mit einem Durchmesser von 25 mm	25
Abbildung 7: Temperatur-Umsatz-Kurven der Totaloxidation von Methan an Ni-Ferrit.....	26
Abbildung 8: Brüniertes TwinFire-Gate nach der Beschichtung mit Nickelnitrat-Lösung.....	27
Abbildung 9: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Oberflächen unbeschichteter Schwamm bei zwei unterschiedlichen Vergrößerungen	28
Abbildung 10: Elektronenmikroskopische Aufnahmen von mit metallischem Aluminium beschichteten und bei 1600 °C oxidativ behandelten Schwämmen.....	28
Abbildung 11: Lichtmikroskopische Aufnahmen vom Querschnitt des gealterten Wandkatalysators .	29
Abbildung 12: Elektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche des gealterten Wandkatalysators	30
Abbildung 13: Auftragung der Temperaturprogrammierten-Reduktion mit Wasserstoff für die 840 h gealterte Probe.....	30
Abbildung 14: Auftragung der Temperaturprogrammierten Reduktion mit Wasserstoff für den Schwamm mit 30 ppi.....	32
Abbildung 15: 3D- μ XCT Schnittbilder der Probe ODR-1M_Mn-5-800 mit 30 ppi Zelldichte als Querschnitt in Raumbene XY, der Durchströmungsrichtung (li.) und XZ, dem Katalysatorquerschnitt (re.)	33
Abbildung 16: 3D- μ XCT 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).....	33
Abbildung 17: 3D- μ XCT Analyse von Dichteanomalien in den Raumbenen XYZ (li.) und XZ (re.) der Probe	34
Abbildung 18: 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	34
Abbildung 19: Prinzipzeichnung des Kaminofen-Prüfstandes mit Abgasmessstrecke (heiß) für die Emissionsmessung und Prozesscharakterisierung am xeoos X8.....	36
Abbildung 20: Schematische Darstellung des Grundkonzeptes zur Erläuterung der Anordnung und Anströmung der Katalysatorelemente.....	37
Abbildung 21: Zeitlicher Verlauf der Temperaturen während des Referenzversuchs	39
Abbildung 22: Zeitlicher Verlauf der Konzentrationen von CO und VOC bei dem durchgeführten Referenzversuch	39

Abbildung 23: Fotografie des Versuchsaufbaus mit unbeschichteten Al_2O_3 -Schwämmen im unteren Brennraum	40
Abbildung 24: Foto des Bodenkatalysators (ohne Beschichtung).....	40
Abbildung 25: Fotografie des Versuchsaufbaus mit katalytisch aktivierten Schwämmen ($\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, Größe: $90 \times 200 \times 20$ mm) im unteren Brennraum des xeos X8	41
Abbildung 26: Ausgewählte Fotos der Wandkatalysatoren bei der durchgeführten Alterung unter Praxisbedingungen (Vorführkaminofen der Firma Specht) für 728 h reale Betriebszeit.....	43
Abbildung 27: Fotografien des MnO_x/SiC -Monoliths als Down-Stream-Rostkatalysator (links: nach Versuchsende, rechts: im Betrieb).....	45
Abbildung 28: Turbulente kinetische Energie k am Boden des kurzen (links) und langen Brennraums (rechts).....	46
Abbildung 29: Fotos des neu konstruierten Kaminofens mit vergrößertem Brennraum unten und getrennter Sichtscheibe.....	47
Abbildung 30: Fotografie des Versuchsaufbaus mit Luftregelung	48
Abbildung 31: Aufbau des Brennrings unter dem Rost im NEKO-Prototyp.....	49
Abbildung 32: Fotoaufnahme des Luftregelungssystems	53
Abbildung 33: Foto des Wandkatalysators $\text{Pt}/\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ nach der Kalzinierung bei $800\text{ }^\circ\text{C}$	53
Abbildung 34: Aufbau des Gebläses zur Sekundärluftversorgung unter dem Fußteil	55
Abbildung 35: Zeitlicher Verlauf der Rosttemperatur nach dem Einsatz des Wandkatalysators mit der entwickelten Nachlegemethode und Gebläseintegration.....	55
Abbildung 36: Poster auf dem Wettbewerb „2014 Collaborative Stove Design Workshop“ in den USA	57
Abbildung 37: Aufbau der Messtrecke beim ausgewählten Privatbetreiber für die Feldmessung.....	58
Abbildung 38: Handskizze der Aufstellungssituation beim ausgewählten Privatbetreiber für die Feld- und Demomessungen (Quelle: Tobias Knibbe)	59
Abbildung 39: Fotografien des Wandkatalysators ($\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schwamm) nach Einsatz im Kaminofen am Feldstandort über 75 Tage	60
Abbildung 40: 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	61
Abbildung 41: NEKO-Prototyp am Feldstandort Coswig bei Dresden	62
Abbildung 42: Umsatz-Temperatur Kurve von $\text{LaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$ (links) und $\text{Pd}/\text{LaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$ (rechts) in Pulverform ($\text{GHSV} = 77\ 000\ \text{h}^{-1}$).....	64
Abbildung 43: Vergleich der Emissionsverläufe des Referenzversuches am xeos aus dem Vorphasenprojekt mit den Zielemissionen des Hauptphasenantrages für die Komponenten CO und VOC (Org.-C aus FID-Messung) bei Bezug auf $13\ \% \text{ O}_2$	72
Abbildung 44: Mittelwerte des CO-Verlaufs am NEKO-Prototyp mit Wandkatalysator aus der Serienfertigung	73
Abbildung 45: Mittelwerte des VOC-Verlaufs am NEKO-Prototyp mit Wandkatalysator aus der Serienfertigung	73

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Ergebnisse der ICP-OES Analyse Teil 1, Angaben in Ma.-%	29
Tabelle 2: Ergebnisse der ICP-OES Analyse Teil 2, Angaben in Ma.-%	29
Tabelle 3: Emissionswerte des Kaminofens xeos X8 ohne Modifizierungen (Referenztest, TwinFire)	38
Tabelle 4: Emissionen bei Integration des TwinFire-Gates im unteren Brennraum	41
Tabelle 5: Minderung der Emissionen bei Integration von MnO_x/Al_2O_3 -Schwämmen der Größe : 90 × 200 × 20 mm, Frischer Katalysator, Ergebnisse aus Vorphase	41
Tabelle 6: Emissionen bei Integration des TwinFire-Gates mit NiO_x -Beschichtung	42
Tabelle 7: Emissionen mit Wandkatalysator ($Pt/MnO_x/Al_2O_3$), Luftregelungssystem und Brennerring mit Buchenholz und Birkenholz.....	42
Tabelle 8: Minderung der Emissionen bei Integration von MnO_x/Al_2O_3 -Schwämmen der Größe: 90 × 200 × 20 mm, Emissionen nach Alterungszyklus 1	44
Tabelle 9: Minderung von Emissionen bei Integration von MnO_x/Al_2O_3 -Schwämmen der Größe: 90 × 200 × 20 mm, Emissionen nach Alterungszyklus 2	44
Tabelle 10: Minderung von Emissionen bei Integration von MnO_x/Al_2O_3 -Schwämmen der Größe: 90 × 200 × 20 mm, Emissionen nach Alterungszyklus 3	44
Tabelle 11: 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	44
Tabelle 12: Minderung von Emissionen bei Integration des MnO_x/SiC -Monoliths als Down-Stream- Rostkatalysator	45
Tabelle 13: Referenzversuch mit angepasster Geometrie des Kaminofens bei Prüfstandmessung mit geöffneter Primärluft	47
Tabelle 14: Referenzversuch mit angepasster Geometrie des Kaminofens bei Prüfstandmessung als Vergleich mitöffneter und geschlossener Primärluft	48
Tabelle 15: Minderung von Emissionen bei verringerter Primärluftzufuhr	49
Tabelle 16: Emissionswerte des NEKO-Prototyps nach dem Einsatz des Brennerrings (mit Primärluft und Sekundärluft).....	50
Tabelle 17: Emissionswerte des NEKO-Prototyps nach dem Einsatz des Brennerrings (nur mit Sekundärluft)	50
Tabelle 18: Emissionswerte nach der Integration von Brennerring und Wandkatalysator (nur Sekundärluft)	50
Tabelle 19: Emissionswerte nach der Integration des modifizierten Wandkatalysators (MnO_x/Al_2O_3) mit der erhöhten Oberfläche	51
Tabelle 20: Emissionswerte beim Einsatz von Regelungssystem und Wandkatalysator ($Pt/MnO_x/Al_2O_3$) mit Naturzugschornstein.....	54
Tabelle 21: Emissionswerte bei Einsatz des Wandkatalysators und der Nachlegemethode und zusätzlichem Sekundärgebläses	55
Tabelle 22: Bewertung der am Wettbewerb teilgenommenen Kaminofenentwicklungen durch die Jury	56
Tabelle 23: Emissionen mit Integration des MnO_x/Al_2O_3 -Wandkatalysators (Mn-Acetat) in die Feuerung am Feldmessstandort	60
Tabelle 24: Emissionen bei Integration von Rost-, Wand-, und Bodenkatalysator während der Feldmessung 3.....	62

Tabelle 25: Emissionswerte nach dem Einsatz des Brennerrings und des Wandkatalysators (Pt/MnO _x /Al ₂ O ₃) beim Betrieb bei einem privaten Betreiber	63
Tabelle 26: Zielsetzung des Vorhabens und erreichte Werte	65

Abkürzungen und Symbole

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

Symbol	Einheit	Erklärung
x	cm	Schichtdicke des Aluminates
a	cm ² s ⁻¹	flächenbezogene Geschwindigkeitskonstante
t	s	Zeit
R_T	°C	Temperaturbehandlung der nicht imprägnierten Schwammkeramik als Referenz
$M_{T/h}$	°C/h	Synthesebedingungen der Proben
k	h ⁻¹	Geschwindigkeitskonstante
T_{50}	°C	Temperatur für 50 % Umsatz

Zusammenfassung

Im Rahmen des von der DBU geförderten Projektes wurden Forschungsarbeiten zur Entwicklung von in einem Kaminofenbrennraum integrierbaren Festkörperkatalysatoren durchgeführt. Dazu 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 sowie abschließend zusammen mit dem Brennerring im Prototyp bei dem ausgewählten privaten Betreiber in Coswig bei Dresden eingesetzt.

Zur Optimierung des NEKO-Prototyps wurde ebenfalls 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. Zum Schluss 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 von Prüfstand auf den Praxisbetrieb übertragbar sind.

1 Einleitung

In dem von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt im Förderbereich „Klimaschutz und Energie“ beantragten und interdisziplinär angelegten FuE-Vorhaben „NEKO - Neuartiger emissionsarmer Kaminofen“ 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 dem 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 strahlungsselektiven 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 in 12/2012 abgeschlossene Vorphase konnte ein geeignetes System zur Minderung der Emissionen des Kaminofens aufzeigen. In der Vorphase (AZ 28412/01) 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 l/h) hohe Abbaugrade für die Schadstoffe CO, VOC und auch Ruß ermöglichen, wobei ein zu vernachlässigender Druckverlust von kleiner 1 Pa erhalten wurde. Auch konnte gezeigt werden, dass sowohl der Al_2O_3 -Schwammträger als auch die Mn-Spinell-Beschichtung auch 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 und chemisch aktiviert werden 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 CO_2 und H_2O oder in leicht oxidierbare Kohlenwasserstoffe überführt. Auch CO aus der Pyrolysekoksvergasung wird heterogen-katalytisch sehr viel leichter zu CO_2 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. Der von der Firma Specht am Markt erhältliche xeoos-Kaminofen mit TwinFire-Prinzip ist der einzige von einem deutschen Hersteller entwickelte Sturzbrandkaminofen. 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 auftretenden 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.

2 Lösungskonzept

Der xeoos-Kaminofen basiert auf dem von der Firma Specht entwickelten TwinFire-Brennverfahren. Hierbei werden zwei Brennkammern vertikal übereinander angeordnet. Der obere Brennraum wird mit Brennstoff beschickt und ist über einen in „Sandwich“-Bauweise und mit Luft durchspültem Doppelboden von dem unteren Brennraum getrennt. Die Verbindung zwischen beiden Brennräumen stellt ein runder Durchlass, abgedeckt mit einem speziellen Rost, dar. Oben sind Prinzipzeichnungen zum besseren Verständnis des Funktionsprinzips beigefügt. Der xeoos ist nach der DIN 18891 und EN 13240 für Kaminöfen nach Bauart 1 zugelassen. Das patentierte TwinFire-System funktioniert nach dem Prinzip einer Vergaserfeuerung. Im oberen Feuerraum wird zur ersten Verbrennungsstufe Primärluft entsprechend der gewünschten Heizleistung zugeführt. Das dabei entstehende noch energiereiche Holzgas wird durch die Glut gezogen und zentral unter Zuführung von Sekundärluft bei ausreichend hohen Temperaturen verbrannt. Nach einer Anheizphase von ca. 30 min wird in dem oberen Brennraum eine ausreichende Grundglut gebildet, welche die Grundlage für das Zünden des TwinFires darstellt. Die Glutzone im oberen Brennraum ist bis zu 1200 °C heiß. Nach der Anheizphase wird der obere Brennraum mittels einer Abgasklappe abgedichtet und der natürliche Schornsteinzug steht dann in dem unteren Brennraum an. Dadurch werden die Abgase des oberen Brandes durch die heiße Glutzone gesaugt und gelangen durch Zugabe von ausreichend Sekundärluft wieder zur Verbrennung. Die Abgase verbrennen im unteren Brennraum als reine nach unten gerichtete Gasflamme. Der räumlich zweigeteilte Verbrennungsprozess im oberen und unteren Feuerraum ist durch die große Robax-Glaskeramikscheibe jederzeit gut zu beobachten (siehe Fotos). Durch den guten Ausbrand in der zweiten Verbrennungsstufe erreicht der xeoos einen hohen Wirkungsgrad. Der Türgriff ermöglicht mit seiner Doppelfunktion die Entriegelung der Tür und das Starten des TwinFire-Systems. Die Stellung „Anheizen“ erlaubt dem Abgas, wie bei einem herkömmlichen Kaminofen, direkt nach oben abzuziehen. In dieser Stellung wird der Kaminofen angeheizt. Das Umschalten in die zweite Stellung startet den besonders emissionsarmen und effizienten Betrieb der Vergaserfeuerung. Nachfolgend wird beschrieben, an welcher Stelle die katalytischen Bauteile angeordnet werden sollen und wie bei diesen Bauteilen die Anströmung bzw. Durchströmung erfolgt (vgl. Abbildung 20).

In der schematischen Darstellung des Grundkonzeptes (siehe Abbildung 20) stellt die Lochplatte aus Guss (1) den Rost dar, welcher einen Durchfall von groben Glutstücken in die doppelwandige Platte verhindern soll. Die doppelwandige Lochplatte (2) dient der Zufuhr der Sekundärverbrennungsluft.

Zudem wird durch diese Platte der obere Reaktionsraum vom unteren Nachbrennraum abgetrennt. Weiterhin ist an der Unterseite der Lochplatte vorgesehen, den Down-Stream-Rostkatalysator (3) nach entsprechenden Optimierungen anzubringen. Die mit der Sekundärverbrennungsluft vermischten Reaktionsgase durchströmen so das Katalysatorelement direkt unterhalb des Rostes und können damit die Brenngasbestandteile katalytisch unterstützt oxidieren. In den Untersuchungen ist experimentell durch Variation der Höhe des katalytischen Rostelementes die optimale Position hinsichtlich Temperatur und Durchströmung zu ermitteln. Durch eine Entnahmevorrichtung soll der Katalysator am Rost mit wenig Aufwand entfernt werden können, um eine Reinigung und Ascheentfernung aus dem oberen Reaktionsraum zu realisieren. Weitere Katalysatorelemente sollen in die Wände der unteren Brennkammer integriert werden (4). Zusätzlich ist vorgesehen, dass mit katalytisch aktiven Spezies modifizierte TwinFire-Gate (5) in der „sekundären“ Verbrennungsreaktionszone unterhalb des Down-Stream-Rostkatalysators zu positionieren. Dieses wird als Katalysatorelement Boden bezeichnet. Auf Basis der grundlegenden Idee sollen folgende Arbeiten des Lösungskonzeptes realisiert werden.

AP 1 (Vorphase): Theorie und Recherche:

Im ersten Arbeitspaket sollte anhand von Fachliteratur recherchiert werden, ob schon Katalysatoren mit ausreichender Langzeitstabilität und Aktivität unter Brennkammerbedingungen zur Schadstoffreduzierung in Kaminöfen untersucht wurden. Sollten schon Ansätze dafür bestehen, können diese vergleichend für die zu erarbeitenden Katalysatorsysteme genutzt werden bzw. als Basis für die Entwicklungen dienen.

AP 2 (Vorphase): Katalytischer Rost (Down-Stream-Rostkatalysator)

In diesem Arbeitspaket wurden Untersuchungen hinsichtlich der Gestaltung eines katalytisch aktiven Rostes durchgeführt. Von besonderem Interesse waren dabei Fragestellungen hinsichtlich Geometrie des katalytisch wirkenden Rostes sowie die Art des Katalysators (Träger- oder Vollkatalysator, Modifizierung vorhandener monolithischer Materialien).

Es wurden unter anderem *Manganaluminat* bzw. Ferrite (Eisenspinelle) als Katalysatoren vorgesehen. Das Arbeitspaket umfasste die Entwicklung und Herstellung der makroporösen Ferrite durch Reaktionssintern als Vollkatalysator bzw. auf Basis metallischer Schwämme und Schäume durch Brünieren, Imprägnieren und nachfolgende thermische Aktivierung in Form von Trägerkatalysatoren.

AP3 (Vorphase): Katalytisch aktive Brennkammer

In diesem Arbeitspaket wurde untersucht, ob das in Arbeitspaket 2 generierte katalytisch aktive Rostmaterial nach einer entsprechenden Modifizierung auch als Brennraumauskleidung eingesetzt werden kann. Dazu wurden die makroporösen Ferrite als selbst hergestellte keramische Monolithe vorgesehen. Alternativ wurden neue Katalysatoren bzw. weitere Komponenten (z.B. Washcoat, Träger) betrachtet. Bei der Wahl des geeigneten Katalysatorsystems zur Auskleidung der Brennkammer wurden unterschiedliche Kombinationen des Träger-Materials mit dem Katalysator untersucht.

AP 4 (Vorphase): Dokumentation und wissenschaftliche Verwertung

Im Rahmen dieses AP wurden die Ergebnisse der Vorphase im Projektbericht zusammengefasst.

AP 5 (Hauptphase): Weiterentwicklung/Optimierung des Katalysators unterhalb des Rostes

Da die hochtemperaturstabile Beschichtung des Katalysators mit Spinellen auf Basis von Manganoxiden bereits in der ersten Entwicklungsstufe vielversprechende Ergebnisse zeigte, soll diese Route auch als ein Weg zur Herstellung des s.g. Down-Stream-Rostkatalysators genutzt werden.

AP 6 (Hauptphase): Katalytisch aktive Brennkammer

In diesem Arbeitspaket sollte durch die Universität Leipzig ein neuartiges Beschichtungsverfahren eine hochtemperaturstabile MnO_x -Beschichtung als aktive Phase auf Al_2O_3 -Monolithe aufgebracht werden. Ungeachtet der vielversprechenden Ergebnisse der Vorphase wird eine weitere Verbesserung der Katalysatorperformance durch eine **Erhöhung der spezifischen Oberfläche des Katalysators** erwartet.

AP 7 (Hauptphase): Katalysatorcharakterisierung und Alterungsexperimente

Dazu sollten die Katalysatoren wie auch bisher in den Vorführ-Kaminöfen der Firma Specht eingebaut und über eine gesamte Heizperiode betrieben werden. Zudem war in diesen Alterungsschritten zu untersuchen, welche Einflüsse die Optimierungen durch Zweitkomponenten und durch Trägeranpassung mit makroporösen Oberflächen sowie die Anpassung und Vereinfachung der Syntheseroute auf die Alterung der Katalysatoren haben. Es sollten dazu gezielt vier verschiedene Katalysatoren durch die Universität Leipzig auf Basis MnO_x/Al_2O_3 hergestellt, hinsichtlich Zweitkomponente und Trägermodifizierung optimiert und bezüglich vereinfachter Syntheseroute erzeugt werden, die dann in einer Heizperiode von etwa 6 Monaten gealtert werden.

AP 8 (Hauptphase): Brennkammergeometrie, Luftführung, Sichtscheibe

Mittels neuartiger Brennraumgeometrie, angepasster Luftführung und spezieller Kaminfrontscheibe sollten eine Minderung des Schadstoffausstoßes und eine Steigerung des Wirkungsgrades im Sturzbrandkaminofen erreicht werden. Es sollte eine automatische Anpassung des Primär/Sekundärluftverhältnisses mittels Temperaturregelung ohne elektrischer Hilfsenergie ermöglicht werden.

AP 9 (Hauptphase): Prototypgenerierung/Demonstrationsmessung

Aus den Erkenntnissen der vorhergehenden Arbeitspakete sollten zwei Prototypfeuerungen von der Firma Specht gebaut werden, die als Demonstrationsanlagen bei realem Betrieb zwei interessierten Nutzern zur Verfügung gestellt werden, um Praxiserfahrungen im realen Haushalt zu sammeln. Diese Demonstrationsfeuerungen sollten in einer Heizperiode jeweils dreimal emissionsseitig hinsichtlich CO und Staub vom DBFZ mit einem Schornsteinfegermessverfahren geprüft werden.

AP 10 (Hauptphase): Dokumentation/ Wissenschaftliche Verwertung

Begleitend zur Projektarbeit fanden eine umfassende und detaillierte Dokumentation der Teilergebnisse und Erkenntnisse statt.

3 Down-Stream-Rostkatalysator

Der Down-Stream-Rostkatalysator wurde in den Arbeitspaketen 2 und 5 untersucht.

3.1 Katalysatorscreening

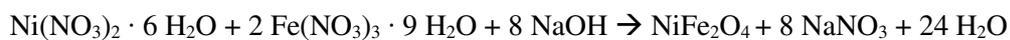
Im Folgenden werden die für die Katalysatorpräparation verwendeten Methoden kurz vorgestellt. Es wird nicht für jeden hergestellten Katalysator die Synthesevorschrift wiedergegeben, sondern an je einem Beispiel die jeweilige Synthesemethode vorgestellt.

3.1.1 Synthesemethoden

3.1.1.1 Fällungsreaktionen

Bei einer Fällungsreaktion wird aus einer meist wässrigen Lösung der Ausgangskemikalien durch Versetzen bspw. mit Natronlauge ein schwer löslicher Niederschlag gebildet. Das homogen verteilte Gemisch der in Lauge unlöslichen Hydroxide beinhaltet die für das Produkt notwendigen Reaktanden im korrekten stöchiometrischen Verhältnis. Nach dem Waschen und Trocknen wird das Gemisch der Hydroxide durch thermische Behandlung in das Endprodukt überführt. Dabei wird erneut Wasser als Nebenprodukt frei. Die Wahl der Temperatur bestimmt die Vollständigkeit der Entwässerung und ist entscheidend für die Strukturbildung im Reaktionsprodukt. Die Ausbildung der gewünschten Phase des Produktes ist ebenfalls von der Kalzinierungstemperatur und -dauer abhängig.

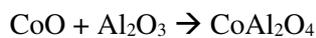
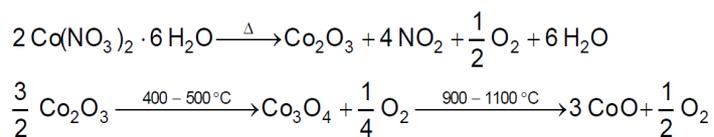
Als Beispielreaktion wird im Folgenden die Bildung von Nickelferrit wiedergegeben:



3.1.1.2 Feststoffreaktion

Bei Feststoffreaktionen sind die an der Reaktion beteiligten Ausgangsstoffe im festen Aggregatzustand. Die Reaktion erfolgt ausschließlich über Diffusionsprozesse, bei denen an der Korngrenze zweier Edukt-Partikel eine neue Produktphase gebildet wird. Wie in der Vorphase bereits gezeigt werden konnte, bilden sich beispielsweise die verschiedenen Aluminate an der Korngrenze des Aluminiumoxidschwammes und der darauf dispergierten Metalloxid-Partikel. Die Bildung von Cobaltaluminat kann optisch durch die blaue Farbe des Reaktionsproduktes verfolgt werden. Entscheidende Reaktionsparameter sind hier die eingesetzten Stoffmengen, die Reaktionstemperatur und die Reaktionsdauer.

Als Beispielreaktion wird im Folgenden die Bildung von Cobaltoxid als Reaktionsgleichung wiedergegeben, der sich die Herstellung des Aluminates durch Feststoffreaktion anschloss. Die Bildung des Mischmetalloxides erfolgt nach Imprägnierung des Aluminiumoxidschaumes mit Cobaltnitrat-Lösung und anschließender Trocknung bzw. Kalzinierung:



3.1.1.3 Komplexierungsmethoden

Für Komplexierungsreaktionen werden meist die wässrigen Metallsalzlösungen verwendet. Zu diesen werden eine oder mehrere geeignete „mehrzählige“ Komplexierungsagenzien gegeben. Diese können unter anderem Ethylenglykol oder Zitronensäure enthalten. Durch die Komplexierung werden die Ausgangsstoffe in räumliche Nähe gebracht. Am Beispiel des in der Vorphase hergestellten Magnesiumferrits betrifft dies die Magnesium- und Eisen-haltigen Edukte. Mittels Trocknung und anschließenden Kalzinierens werden die organischen Bestandteile entfernt und es liegen die Metalloxide in räumlicher Nähe vor. Durch weitere Erhöhung der Reaktionstemperatur können diese anschließend miteinander reagieren und das gewünschte Produkt bilden.

Als Beispielreaktion wird im Folgenden die Bildung von Magnesiumferrit als Reaktionsgleichung wiedergegeben:

$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O} + \text{Zitronensäure} + \text{Ethylenglycol} \rightarrow \text{MgFe}_2\text{O}_4 + \text{flüchtige Zersetzungsprodukte während der Kalzinierung (NO}_x, \text{H}_2\text{O, CO}_2)$

3.1.1.4 Sol-Gel-Materialien

Die Herstellung von Sol-Gel-Materialien ist eine vielseitig einsetzbare Methode zur Erzeugung von porösen Reaktionsprodukten. Oft werden dazu organische Vorläuferverbindungen, z.B. Alkoholate (TEOS = Tetraethylorthosilikat), durch Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen umgesetzt. Unter bestimmten Reaktionsbedingungen können hierbei auftretende oder erzwungene Prozesse zu einer Phasenseparation führen. Parameter die einen großen Einfluss auf die Eigenschaften des Produktes haben sind z.B. die Art der Ausgangsstoffe, deren Stöchiometrie, der pH-Wert, die Wassermenge und Temperaturführung während der Reaktion. Nach der Bildung des Sols durch erste Hydrolyse und Kondensation kommt es nach einiger Zeit zur Gelbildung. Dieses wird gealtert und anschließend gewaschen und getrocknet. Ein gezieltes Einbringen von zusätzlichen Materialien in die Reaktionsmischung erlaubt es bspw. auch Katalysatoren in das Gel zu integrieren und dort leaching-stabil zu fixieren. Im Rahmen des Katalysatorscreenings in wurden in der Vorphase Nickel- und Kobaltferrite in ein SiO_2 -Gel eingebracht.

Als Beispielreaktion wird im Folgenden die Bildung von Nickelferrit im SiO_2 -Gel als Reaktionsgleichung wiedergegeben:

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O} + \text{TEOS} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2 + \text{flüchtige Zersetzungsprodukte während der Kalzinierung (NO}_x, \text{H}_2\text{O, EtOH, CO}_2)$

3.1.1.5 Reaktionssinterung

Während des Reaktionssinterprozesses zur Bildung verschiedener Ferrite werden vorrangig Alkalimetallkarbonate mit Metallsulfaten und Eisenoxid eingesetzt. In einem ersten Schritt werden die gemischten Pulver miteinander vermahlen und kalziniert. Dabei kommt es zur Freisetzung von Kohlenstoffdioxid. Zusätzlich werden während der Temperaturerhöhung das Alkalisulfat und der Ferrit gebildet. Nach dieser ersten thermischen Behandlung erfolgt ein erneutes Mahlen der Komponenten. Dabei wird das Alkalisulfat möglichst homogen im Gemenge verteilt. Daraufhin wird mit wenigen Tropfen Wasser und dem Gemenge eine Pressung vorgenommen und eine weitere Thermobehandlung angeschlossen. Die Tablette wird anschließend mit Wasser behandelt. Dabei kommt es zur Extraktion des gut wasserlöslichen Alkalisulfates. Nach vollständiger Extraktion wird eine Tablette zum Beispiel aus Kalziumferrit erhalten. Die bei der Pressung durch Alkalisulfat eingenommenen Volumenanteile sind nach der Extraktion als Poren zugänglich.

Als Beispielreaktion wird im Folgenden die Bildung von Kalziumferrit als Reaktionsgleichung wiedergegeben:

$\text{CaSO}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CaFe}_2\text{O}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{CO}_2$

3.1.1.6 Brünierung

Die Herstellung von brünierten Proben aus dem Stahl des TwinFire-Gates war bereits im Laufe der Vorphase gelungen. Die Imprägnierung der brünierten Probe mit Nickelnitrat und anschließender thermischer Behandlung erfolgte im Labormaßstab. Eine anschließende Charakterisierung bewies die

Beladung der Oberfläche mit Nickeloxid. Nickelferrit konnte jedoch nicht nachgewiesen werden. Als Ursache konnte die Passivierung des Stahls mit einer Chromoxidschicht identifiziert werden.

Das vollständig industriell brünierte und intakte TwinFire-Gate wurde in einem Sprühverfahren mit 0,1 M Nickelnitrat Lösung beschichtet. Dieser Vorgang wurde dreimal wiederholt. Die Zersetzung der Nitrate konnte im Labor nicht durchgeführt werden, da keine Ofentechnik in diesem Maßstab zur Verfügung steht. Das beschichtete TwinFire-Gate wurde zur Prüfung an das DBFZ übergeben. Dort wurde auch die Zersetzung der Nitrate im xeoos durchgeführt.

3.1.2 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 $100\,000\text{ h}^{-1}$ 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 Verweilzeit extrem kurz 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 war eine ausgeprägte Makroporosität der Proben die, zusammen mit einer variablen Formgebung, den Einsatz als Katalysator prinzipiell ermöglicht.

Füllstoffprinzip:

Die Bildung von porösen Materialien durch das Füllstoffprinzip lässt sich durch verschiedene organische oder anorganische Füllstoffe realisieren. Die Füllstoffe werden in einem postsynthetischen Schritt entfernt, wodurch Makroporen generiert werden. Als organische Füllstoffe kommen bevorzugt Polymer-Fasern zum Einsatz. Deren Länge, Durchmesser und Orientierung beeinflussen die resultierenden Poren. Ebenfalls können z.B. Polystyrol-Kugeln eingesetzt werden, deren sphärischer Habitus im Endprodukt einen Negativabdruck hinterlässt.

Anorganische Füllstoffe können beispielsweise Salze sein. Unter Verwendung geeigneter Salze können diese zur Ausbildung von makroporösen Materialien dienen. Dabei werden häufig Pulver als Edukte verwendet, die durch Sinterprozesse miteinander verbunden werden. Nutzt man beispielsweise Kaliumsulfat als anorganischen Füllstoff, so kann dieses den Sinterprozess positiv beeinflussen, indem

es als Sinterhilfsmittel dient. Die möglichen Füllstoffe lassen sich in verschiedenen Korngrößen verwenden, was direkten Einfluss auf die gebildeten Poren hat.

Nach der Sinterung von beispielsweise Nickelferrit mit Kaliumsulfat als Füllstoff, muss eine Extraktion angeschlossen werden. Durch Wasser als Extraktionsmittel kann der Füllstoff Kaliumsulfat in Lösung gebracht werden. Es wird der Monolith so lange mit Wasser gewaschen, bis kein Sulfat mehr nachweisbar ist.

Schlickerguss:

Diese Herstellungsmethode besitzt eine lange Anwendungsgeschichte, z.B. zur Herstellung von Porzellan. Der Prozess erfolgt in zwei Schritten, der Herstellung des Schlickers und der Bildung eines Festkörpers/Grünkörpers durch Anreicherung der Feststoffe an der Grenzschicht zwischen dem Schlicker und einem porösem Formkörper (z.B. Gipsform oder Maisstärkeform). Im Folgenden werden die einzelnen Prozessschritte näher erläutert.

Schlickerherstellung

Schlicker sind kolloid- bis grobdisperse Systeme und werden als Nicht-Newtonsche Flüssigkeiten charakterisiert. Es sind strukturviskose Flüssigkeiten mit kleiner Fließgrenze, geringer Viskosität und hohem Feststoffgehalt. Ziel ist die Herstellung einer stabilen und homogenen Suspension. Ein typischer Schlicker besteht aus dem pulverförmigen Feststoff, dem Dispergiermedium (z.B. Wasser), dem Dispergiermittel (z.B. Zitronensäure) und einem geeignetem Binder (z.B. Methylcellulose).

Ein guter Schlicker sollte sich in einem zusammenhängenden Faden gießen lassen, keine Sedimentation und keine Thixotropie aufweisen, ebenso sollte der Grünkörper sich leicht von der Formwand lösen lassen. Thixotropie beschreibt die Abnahme der Viskosität bei konstanter Bewegung und den Anstieg der Viskosität in Ruhe. Dieser Vorgang ist komplett reversibel. Das Fließverhalten hängt vom Feststoffgehalt ab, es wird eine mittlere Partikelkonzentration angestrebt, um einen strukturviskosen Schlicker zu erhalten. Bei hohem Feststoffgehalt wird der Schlicker zusätzlich strukturviskos. Bei geringer Partikelkonzentration verhält sich der Schlicker wie eine Newtonsche Flüssigkeit.

Im Projekt wurden fein gemahlene (Partikelgröße $< 50 \mu\text{m}$) Nickelferrit-Schlicker hergestellt. Der Feststoffgehalt wurde variiert, als Dispergiermedium wurde Wasser verwendet. Als Dispergiermittel wurde Zitronensäure verwendet und mithilfe von Methylcellulose wurde die Bindung erreicht. Es konnten verschiedene Porensysteme erzeugt werden.

Replikat ausgehend von einem PU-Schwamm:

Die Herstellung von gut durchströmbaren Schwammstrukturen gelingt durch die Verwendung von offenzelligen PU-Schäumen. Werden diese mit einer feinteiligen Suspension aus beispielsweise alpha-Aluminiumoxid und Mangan(II, III)oxid benetzt und getrocknet, so bilden sich dünne Schichten des Materials auf den Stegen des PU-Schaumes. Die Suspension enthält als Dispersionsmedium eine 1:1-Mischung von Isopropanol und Wasser. Das Dispergiermittel ist Bentonit und als Binder wurde Polyvinylalkohol verwendet. Durch sukzessive Beschichtung mit anschließender Trocknung wurde die Feststoffmenge auf den PU-Schäumen erhöht. Die Herstellung kleiner Würfel mit einer Abmessung von $20 \times 20 \times 20 \text{ mm}^3$ stellte dabei keine Probleme dar. Die Vergrößerung auf den Maßstab, der für den xeos benötigt wird, ist mittlerweile ebenfalls möglich.

Nach der letzten Trocknung erfolgt eine Entbinderung und Entfernung des PU-Templates durch langsames Aufheizen auf $600 \text{ }^\circ\text{C}$ mit einer Heizrate von 1 K/min . Anschließend wurden die Platten bei

1200 °C für 6 h behandelt und abschließend bei 1350 °C für 30 min gesintert. Nach langsamem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden handhabbare Monolithe erhalten.

3.1.3 Verwendung von gefällttem 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 1: Herstellung der 20 L Natronlauge mit Eis aus destilliertem Wasser (li.) und Zugabe der Nickel- und Eisennitrat-Lösung zur Fällung der Metallhydroxide (re.)



Abbildung 2: Metallhydroxide in Mutterlauge (li.) und nach der Filtration (re.)



Abbildung 3: 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, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ bestätigt werden konnte.

Die Temperatur-Umsatz-Kurve für die 75 Ma.-% Nickelferrit enthaltende Probe zeigt bei ca. 700 °C vollständigen Propanumsatz. Die T_{50} -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 Fe_2O_3 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 gemahlten 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 Knetter 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 4 gezeigt. Die Körper haben eine spezifische Oberfläche von $\sim 4 \text{ m}^2/\text{g}$.

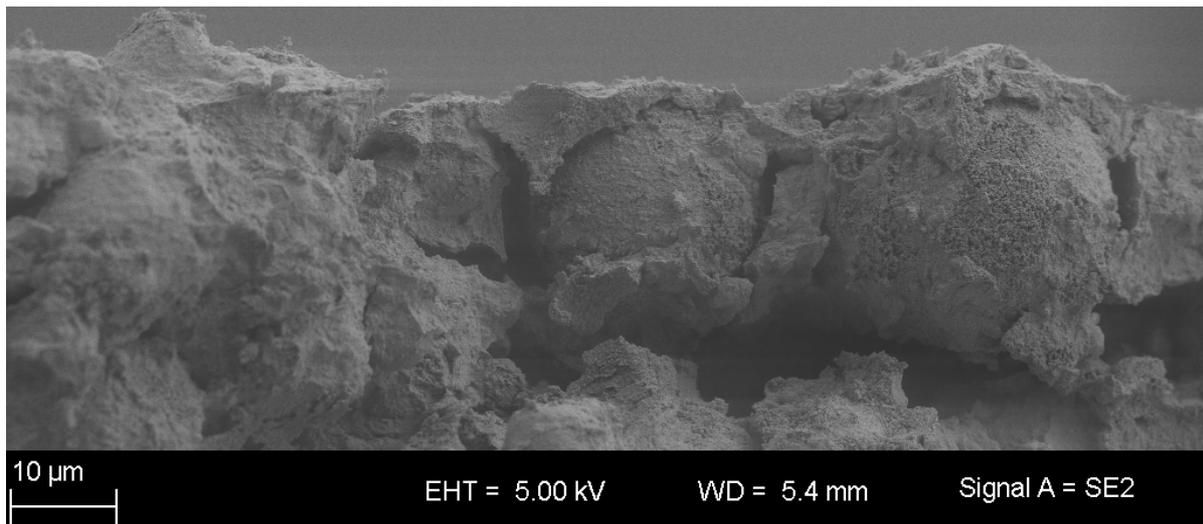


Abbildung 4: Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Nickelferritrohrs, sphärische Fragmente der Sprühtrocknung sind erkennbar

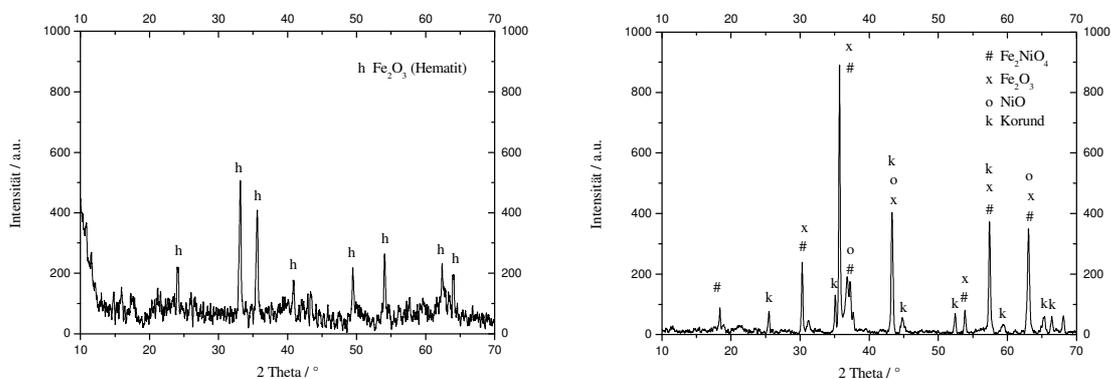


Abbildung 5: Diffraktogramme des unkalzinierten NiO/Fe₂O₃-Pulvers nach der Sprühtrocknung (li.) und nach der Kalzinierung, Plastifizierung und Extrusion (re.)

3.1.4 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 Herstellungsrouten 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 Mischungs Zustand. 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 6: Nichtkalzinierte Rohre aus 75 Ma.-% Nickelferrit mit einem Durchmesser von 25 mm

Die in Abbildung 6 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.

3.2 Katalysatorcharakterisierung

Die hergestellten Rohrsegmente wurden auf Aktivität untersucht. Die Umsetzung von Methan 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 7 gezeigt. Bei einer um 110 K erniedrigten Temperaturen setzte die Oxidation von Methan für die

75 Ma.-% Nickelferrit enthaltende Probe ein. Die Verringerung der Nickelferritkonzentration auf 3 Ma.-% erniedrigte die Oxidationsaktivität erheblich. In Abbildung 7 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.

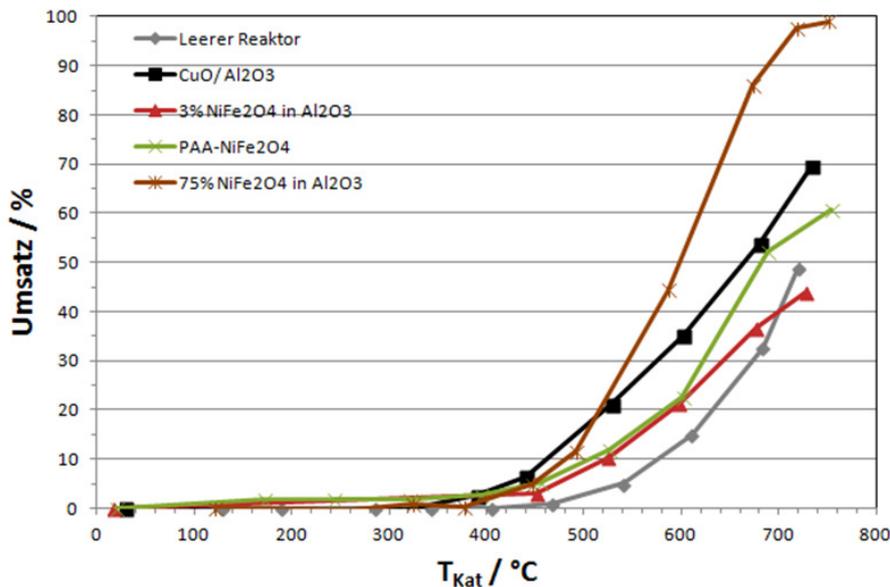


Abbildung 7: Temperatur-Umsatz-Kurven der Totaloxidation von Methan an Ni-Ferrit

Die Untersuchung der Oberfläche der Rohre ergab die in Abbildung 4 gezeigte Struktur. Die durch Sprühtrocknung gebildeten sphärischen Partikel finden sich auch nach der Kalzinierung noch in den Extrudaten. Während der Plastifizierung im Kenwood Knetter 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.

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, (vgl. auch Abschnitt 3.1.1.6).

Das durch die Firma DEWE Brünofix GmbH im Lohnauftrag brünierte TwinFire-Gate wurde mit einer 0,1 M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ -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 xeoos 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 8: Brüniertes TwinFire-Gate nach der Beschichtung mit Nickelnitrat-Lösung

5 Wandkatalysator

Die Ergebnisse zum Wandkatalysator sind den Arbeitspaketen 3, 6 und 7 zuzuordnen.

Das in der Vorphase bereits zum Patent angemeldete Katalysatorsystem aus einer α - Al_2O_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.

5.1 Oberflächenerhöhung des α - Al_2O_3 -Schwamms als Wandkatalysator

Für die weitere Optimierung der α - Al_2O_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 α - Al_2O_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 9 und Abbildung 10 sind die nicht beschichtete und die beschichtete Seite der Schaumkeramik gezeigt.

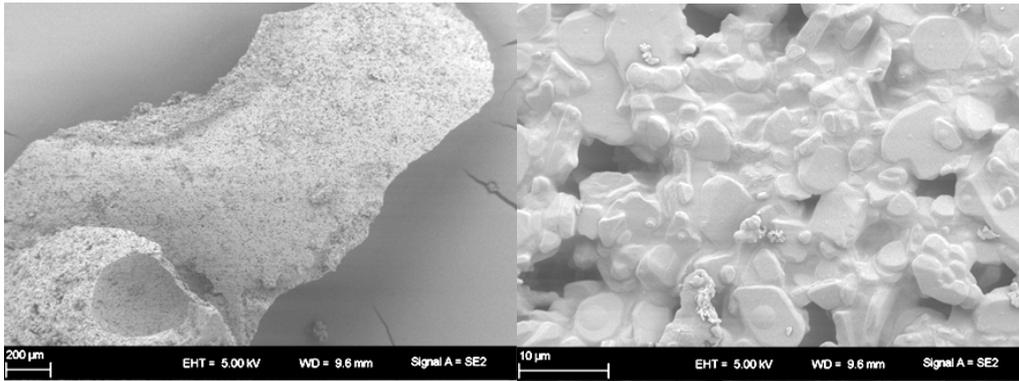


Abbildung 9: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Oberflächen unbeschichteter Schwamm bei zwei unterschiedlichen Vergrößerungen

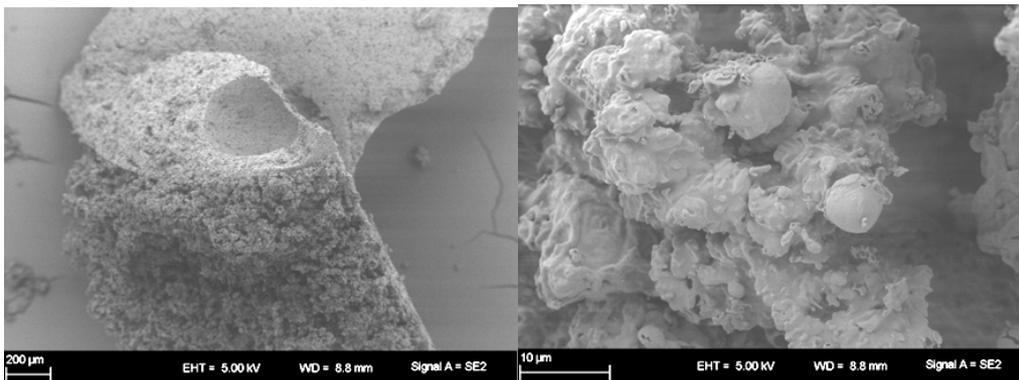


Abbildung 10: Elektronenmikroskopische Aufnahmen von mit metallischem Aluminium beschichteten und bei 1600 °C oxidativ behandelten Schwämmen

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.

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 1 und Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 1: 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 2: 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 m²/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 11 zeigt diese Schicht in einem Querschnitt.



Abbildung 11: 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 12 gezeigt sind.

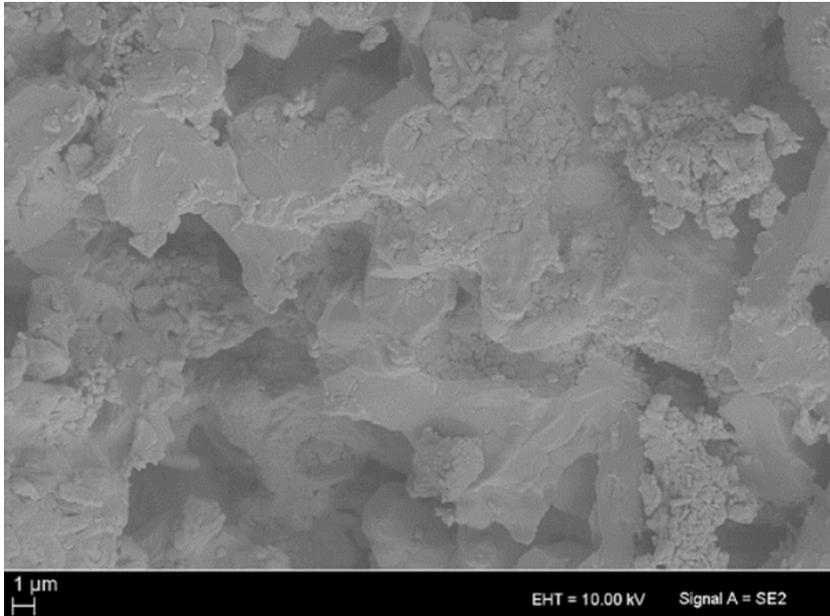


Abbildung 12: Elektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche des gealterten Wandkatalysators

Die Abbildung 13 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 [1].

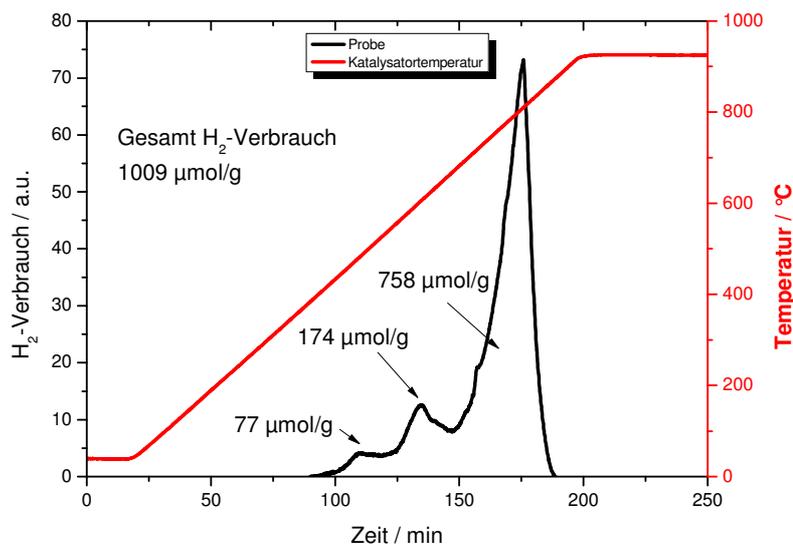


Abbildung 13: Auftragung der Temperaturprogrammierten-Reduktion mit Wasserstoff für die 840 h gealterte Probe

Der Wasserstoffverbrauch dieses Peaks entspricht $77 \mu\text{mol/g}$, was einer Mn_3O_4 Konzentration von $17,6 \text{ mg je Gramm Probenmaterial}$ entspricht. Unter Berücksichtigung des Mangangehaltes von Hausmannit können $1,27 \text{ Ma.-% Mangan}$, bzw. $1,76 \text{ Ma.-% } \text{Mn}_3\text{O}_4$ auf der Probe festgestellt werden. Der zweite Reduktionspeak mit einem Maximum bei ca. $600 \text{ }^\circ\text{C}$ konnte einer Bulk-Phase von Hausmannit zugeordnet werden. Diese von Andreoli et al. [2] identifizierte Phase tritt häufig bei kommerziell erhältlichem Mn_3O_4 auf und wird bei Kalzinierungstemperaturen von größer $500 \text{ }^\circ\text{C}$ bevorzugt gebildet. Wie Hu et al. [3] zeigen konnten, verhalten sich $\text{Mn}_x\text{O}_y\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren bereits bei einer Metallbeladung von 4 Ma.-% Mangan wie die Bulk-Materialien. Der H_2 -Verbrauch dieser Phase konnte zu $174 \mu\text{mol/g}$ bestimmt werden. Daraus ergibt sich eine Mn_3O_4 -Beladung von $3,98 \text{ Ma.-%}$. Die Summe beider als Hausmannit identifizierter Phasen beträgt $5,74 \text{ Ma.-%}$. 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. $370 \text{ }^\circ\text{C}$ konnte während der H_2 -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 $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ analog wie von Xu et al. [4] 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 $810 \text{ }^\circ\text{C}$ und der zugehörige H_2 -Verbrauch beträgt $758 \mu\text{mol/g}$. Untersuchungen von Wang et al. [5] 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 $950 \text{ }^\circ\text{C}$ auf $680 \text{ }^\circ\text{C}$ herabgesetzt. Dies korreliert mit dem dritten Reduktionspeak der Probe. Die Reduktion ist bei $860 \text{ }^\circ\text{C}$ abgeschlossen und mit dem gemessenen H_2 -Verbrauch muss für die Reduktion von Sulfat zu Sulfid mit der Freisetzung von $4 \text{ mol Wasser je Mol Sulfat}$ gerechnet werden. Dies ergibt $189,5 \mu\text{mol/g}$ für das Element Schwefel, was einer Beladung von $0,606 \text{ Ma.-%}$ entspricht. Die Ergebnisse der ICP-OES Messung belegen eine Beladung der Oberfläche der Gerüststruktur mit $0,854 \text{ Ma.-% Schwefel}$ 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 H_2 -TPR. Die Abbildung 14 zeigt die Ergebnisse der H_2 -TPR-Messung einer nicht gealterten Probe. Es wurde dafür ein Schwamm mit $30 \text{ ppi Zelldichte}$ 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 $1039 \mu\text{mol/g}$ bestätigt. Dieser lässt auf die Bildung von $23,7 \text{ Ma.-% } \text{Mn}_3\text{O}_4$ auf der Oberfläche der Probe schließen.

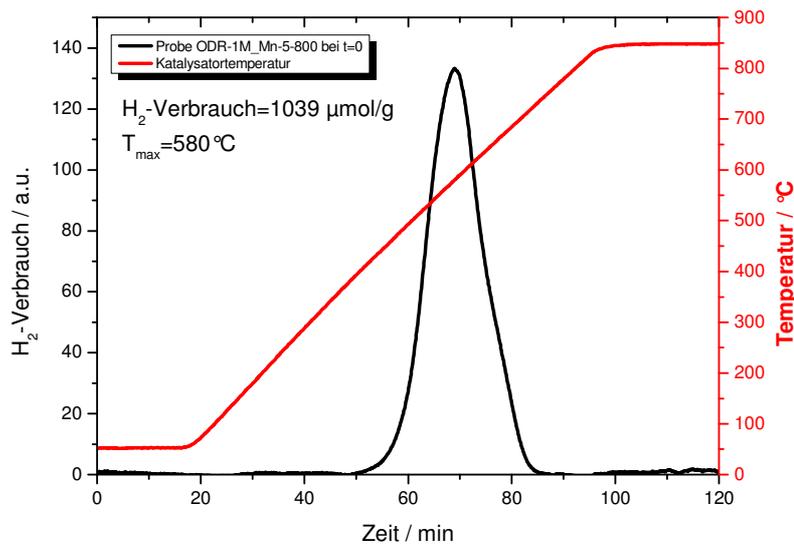


Abbildung 14: Auftragung der Temperaturprogrammierten Reduktion mit Wasserstoff für den Schwamm mit 30 ppi

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. [2] 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- μ XCT 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 15 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 16 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.

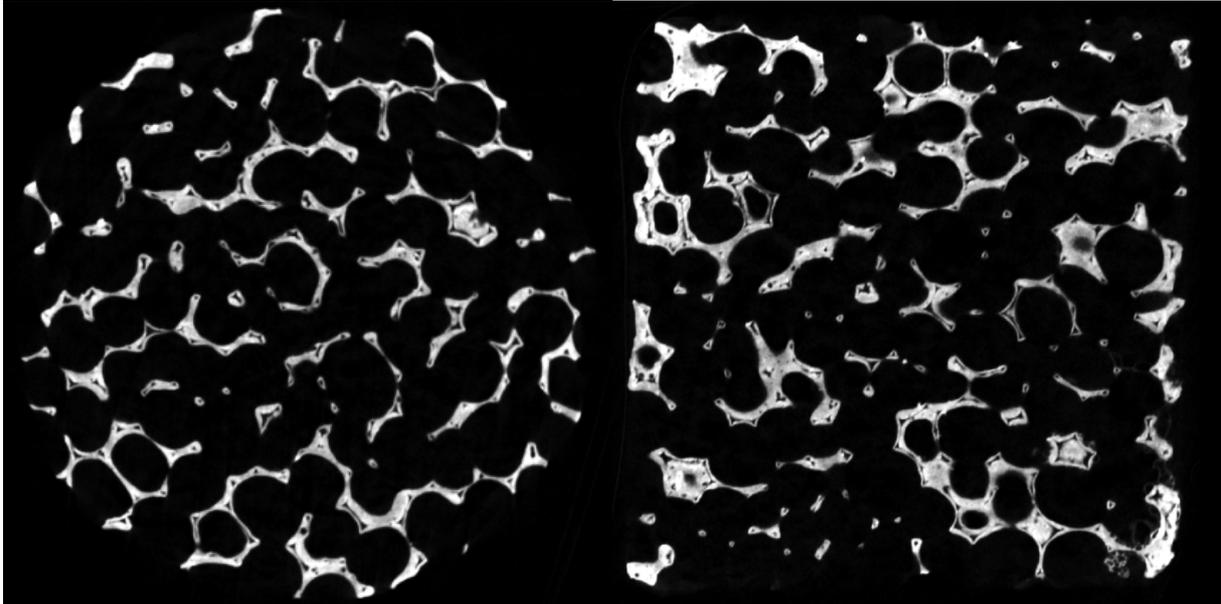


Abbildung 15: 3D-μXCT Schnittbilder der Probe ODR-1M_Mn-5-800 mit 30 ppi Zelldichte als Querschnitt in Raumebene XY, der Durchströmungsrichtung (li.) und XZ, dem Katalysatorquerschnitt (re.)

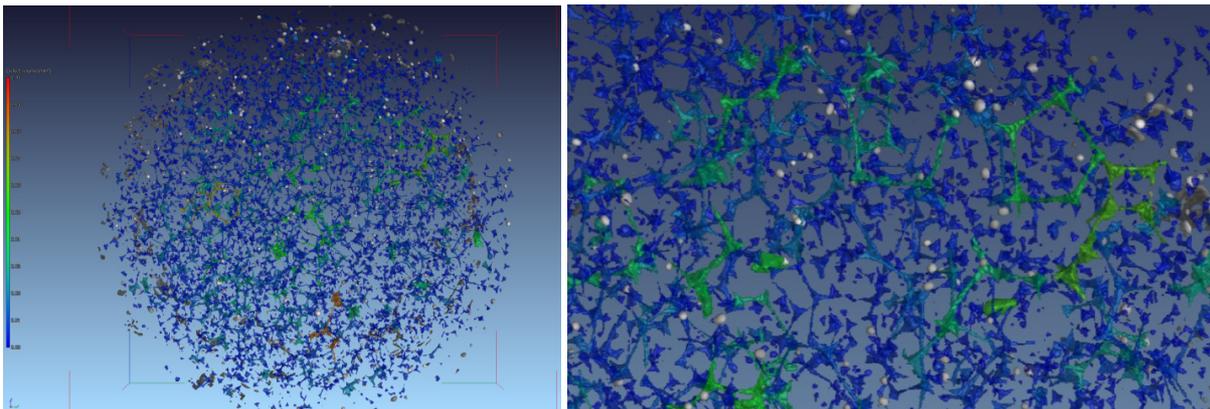


Abbildung 16: 3D-μXCT Defektanalyse, dargestellt in Raumebene YZ (li.) und Vergrößerung des oberen rechten Quadranten (re.) mit farblicher Codierung des Defektvolumens (das Volumen steigt von blau nach rot)

Als graue Kugeln sind hier Dichteanomalien auffällig, die genauer in Abbildung 17 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 - Al_2O_3 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 5

Wiederholungen sind diese optisch ebenfalls mit Manganoxiden beschichtet, jedoch wird an den Knotenpunkten eine deutliche Anreicherung von Manganoxiden bewirkt.

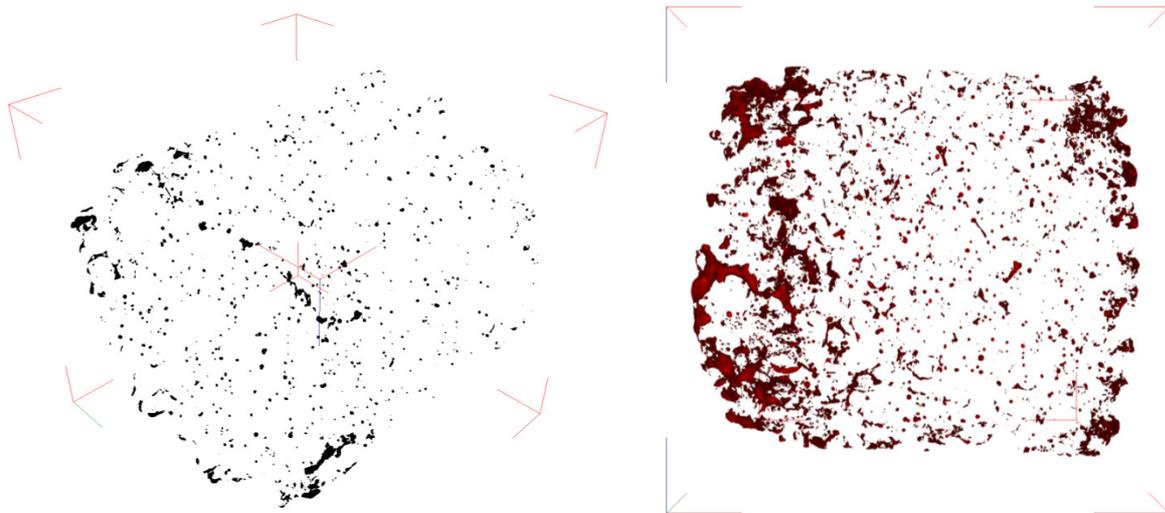


Abbildung 17: 3D-µXCT Analyse von Dichteanomalien in den Raumebenen XYZ (li.) und XZ (re.) der Probe

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 18 gezeigte Diffraktogramm für die Probe bestehend aus Gerüst und Ablagerung aufgenommen.

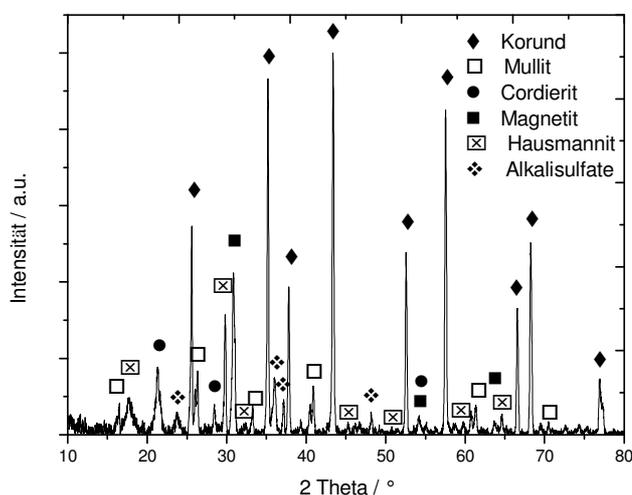


Abbildung 18: Diffraktogramm der um 840 h gealterten Probe ODR-1M_Mn-5-800 mit den identifizierten Phasen Korund, Mullit, Cordierit, Magnetit, Hausmannit und verschiedenen Alkalisulfate der Metalle Natrium und Kalium

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 3 Jahre abgedeckt. Als Hauptbestandteil der Anhaftungen am Katalysator konnte mittel H_2 -TPR das Kalziumsulfat identifiziert werden, welches durch Manganoxid assistiert bei Temperaturen von $810^\circ C$ 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.

6 Untersuchung am Kaminofen

Nachfolgend werden die Ergebnisse aus den Arbeitspaketen 8 und 9 vorgestellt. Es werden die Arbeiten zur Prototypenentwicklung aufgezeigt und die Ergebnisse der Demonstrationsmessungen beschrieben.

6.1 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 19 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: Calmet), 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),

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

6.2 Referenzversuch

Zuerst wurde ein neuer Referenztest am DBFZ an dem xeos-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 21 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 22 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 3).

Tabelle 3: Emissionswerte des Kaminofens xeos 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

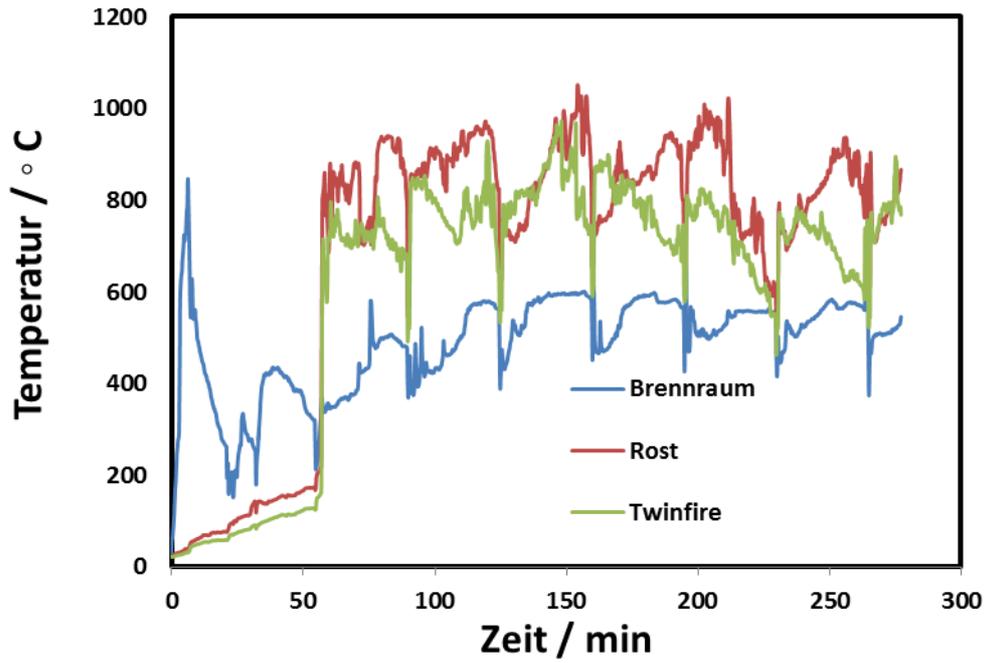


Abbildung 21: Zeitlicher Verlauf der Temperaturen während des Referenzversuchs

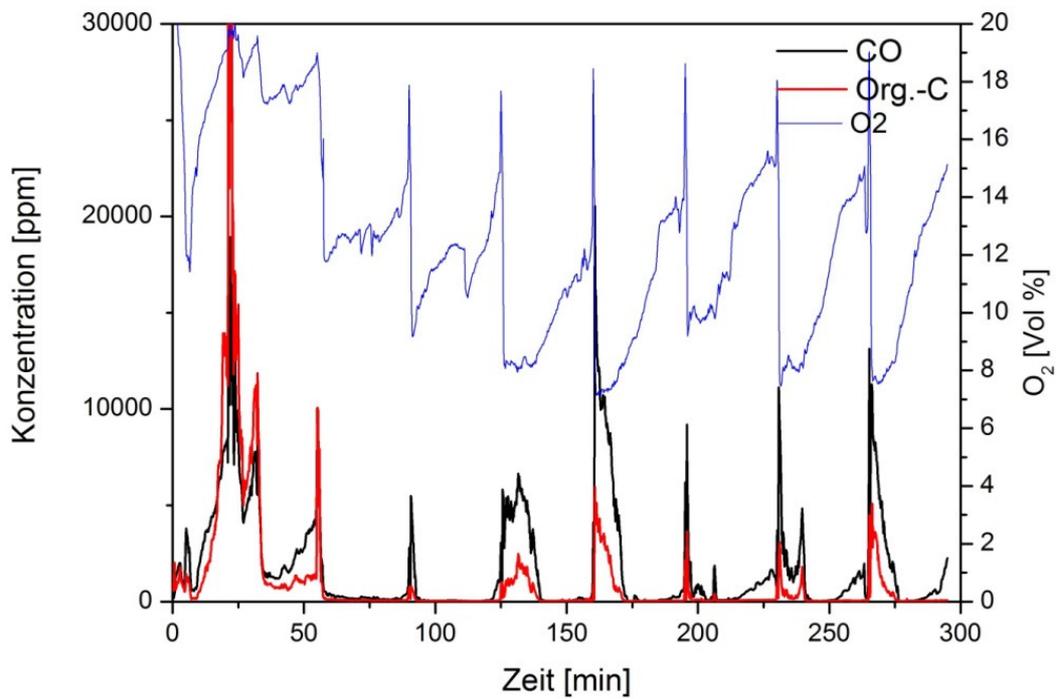


Abbildung 22: Zeitlicher Verlauf der Konzentrationen von CO und VOC bei dem durchgeführten Referenzversuch

6.3 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 23). 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 23: Fotografie des Versuchsaufbaus mit unbeschichteten Al_2O_3 -Schwämmen im unteren Brennraum

6.4 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 24) ohne Beschichtung auf dem Boden des Kaminofens eingesetzt. Die Tabelle 4 zeigt, dass die Konzentration von CO und Org.-C um 7 bzw. 34 % reduziert wurde. Im Gegensatz dazu stieg die Staubkonzentration an.

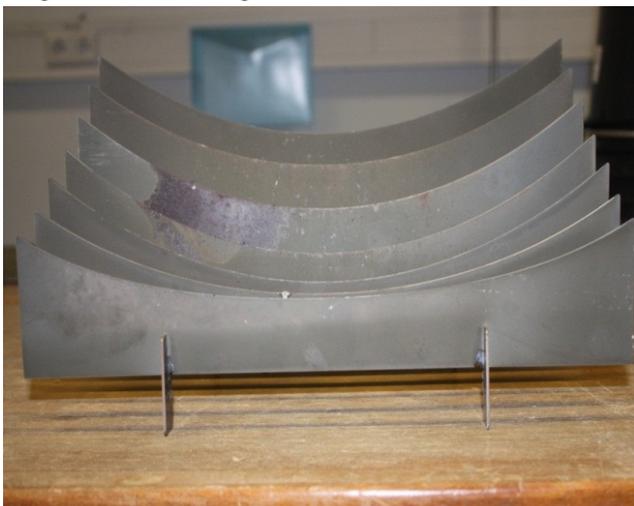


Abbildung 24: Foto des Bodenkatalysators (ohne Beschichtung)

Tabelle 4: 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

6.5 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 25).



Abbildung 25: Fotografie des Versuchsaufbaus mit katalytisch aktivierten Schwämmen (MnO_x/Al₂O₃, Größe: 90 × 200 × 20 mm) im unteren Brennraum des xeos X8

Die Emissionswerte mit frischem Katalysator aus der Vorphase sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5: Minderung der Emissionen bei Integration von MnO_x/Al₂O₃-Schwämmen der Größe : 90 × 200 × 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

6.6 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 6).

Tabelle 6: 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 entsprechen und diese bei Staub und VOC auch deutlich unterschreiten.

6.7 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 7: 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

6.8 Wandkatalysatoren auf Basis Alumina-Schwamm: Alterungsversuche der Hauptphase

Zur Ermittlung des thermischen und chemischen Alterungsverhaltens der MnO_x/Al_2O_3 -Katalysatoren wurden die auf dem Prüfstand getesteten Wandkatalysatoren der Größe: $90 \times 200 \times 20$ 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 wie in der Vorphase protokolliert (vgl. Schlussbericht der Vorphase) und die Katalysatoren täglich fotografiert (vgl. Abbildung 26 für ausgewählte Fotos).



Abbildung 26: 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 geschlossen werden, dass kein nennenswerter Aktivitätsverlust auftrat.

Tabelle 8: Minderung der Emissionen bei Integration von MnO_x/Al₂O₃-Schwämmen der Größe: 90 × 200 × 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 9: Minderung von Emissionen bei Integration von MnO_x/Al₂O₃-Schwämmen der Größe: 90 × 200 × 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 10: 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 11: 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

6.9 Katalysatorintegration des Down-Stream-Rostkatalysator

Es wurde ein beschichteter Monolith auf der Basis von SiC unter dem Rost eingebaut (siehe Abbildung 27, 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 12).

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

Tabelle 12: 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

6.10 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 28 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.

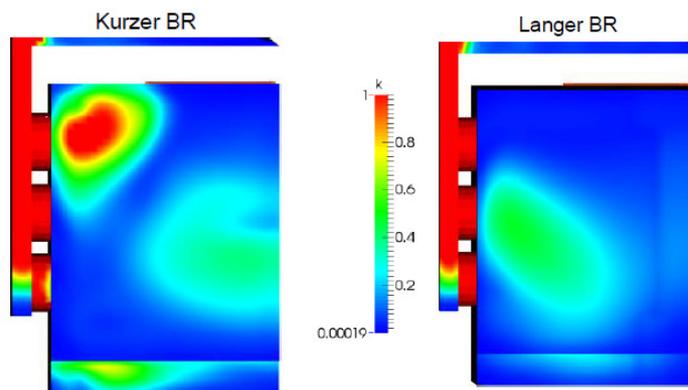


Abbildung 28: Turbulente kinetische Energie k am Boden des kurzen (links) und langen Brennraums (rechts)

6.11 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 29 zeigt den Aufbau der neuen Geometrie des Kaminofens.





Abbildung 29: 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 13 und Tabelle 14 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 13: 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 14: 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

6.12 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 30). 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/Al₂O₃ im unteren Brennraum eingesetzt. Die während des Versuches ermittelte Minderung der Emissionen zeigt die Tabelle 15 und somit die Wirksamkeit des Regelungssystems.



Abbildung 30: Fotografie des Versuchsaufbaus mit Luftregelung

Tabelle 15: 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

6.13 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 31 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 16 und Tabelle 17 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.

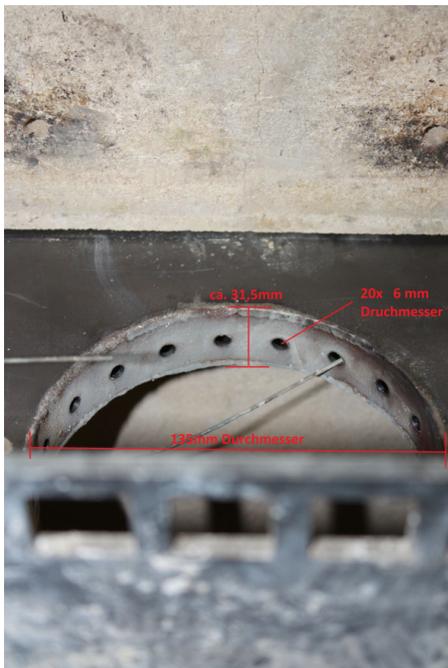


Abbildung 31: Aufbau des Brennerrings unter dem Rost im NEKO-Prototyp

Tabelle 16: 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 17: 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

6.14 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 18 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 18: 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.

6.15 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 19 zeigt, dass die Emissionswerte beim Einsatz des modifizierten Wandkatalysators im Vergleich zum nicht modifizierten Wandkatalysator mit der geöffneten Primärluftzufuhr reduziert wurden.

Tabelle 19: Emissionswerte nach der Integration des modifizierten Wandkatalysators (MnO_x/Al_2O_3) mit der erhöhten Oberfläche

Versuch Primärluft "auf" Einheit	Brennerring + MnO_x/Al_2O_3 (nicht modifiziert) mg/m^3 i.N., 13 % O_2	Brennerring + MnO_x/Al_2O_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

6.16 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:

1. 3x Druckaufnahme (0-5V, Differenzdruckmesser von Sensirion SPD 1000-L05, 0-125 Pa),
2. 6x Thermoelemente (Typ K, -180 °C - 1300 °C),
3. 2x Luftmassenmesser Bosch (10-480 kg/h),
4. Lambdasonde, Bosch, LSU 4.9,
5. Ansteuerung Primärluftklappe, Typ: Belimo TF24- MFT,
6. 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:

- a) 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.
- b) Entwicklung der Speicherung von Messdaten.

- c) Aufbau der Regelung mit Sensorik und Aktorik:
 - 6x Thermoelemente,
 - 3x Drucksensoren,
 - 2x Luftmassenmesser,
 - 1x Lambdasonde.
- d) Aufnahme von regelungsrelevanten Daten (Temperaturen, Volumenströme).
- e) Regelungsparametrisierung anhand der erfassten Daten (Klappenstellung Primärluft in Abhängigkeit von der Temperatur).
- f) Erste Versuche mit Buchenholz (Setpoint : Rosttemperatur zwischen 800 °C und 850 °C).
- g) Versuche mit Fichtenholz nach amerikanischer Nachlegemethode (Setpoint: Rosttemperatur bei 750 °C).
- h) Optimierung der Nachlegemethode.
- i) Einbau eines Gebläses für die stufenweise Zuschaltung zur Erhöhung der Sekundärluft.
- j) Einbau der optischen Anzeige für stationäre Phase und Nachlegezeitpunkt.
- k) Bestimmung der stationären Phase (+/-50°C des Setpoints der Rosttemperatur).
- l) Bestimmung des Nachlegezeitpunkts (200°C unterhalb des Setpoints der Rosttemperatur).
- m) Übersichtlichere Gestaltung der Nutzoberfläche des Labview-Programms.

Darüber hinaus wurde die Luftregelung aufgebaut (siehe Abbildung 32). 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.

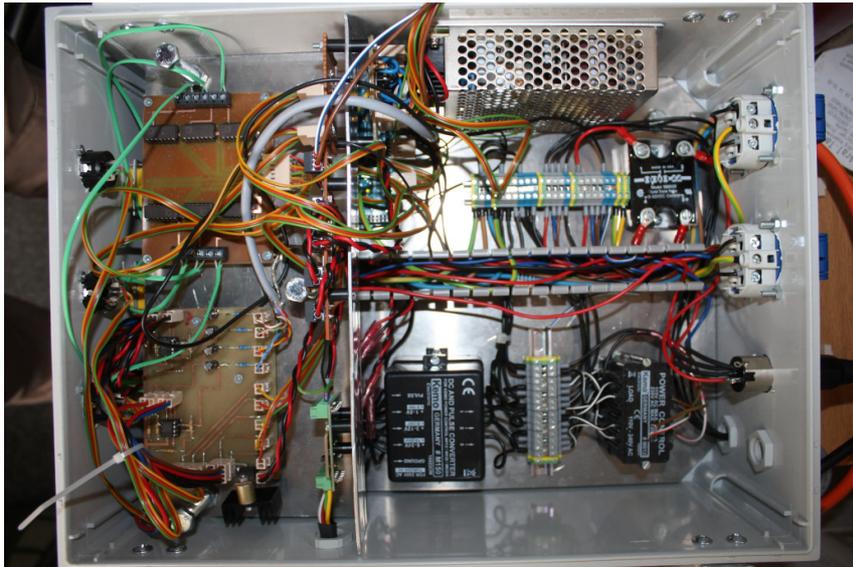


Abbildung 32: Fotoaufnahme des Luftregelungssystems

6.17 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 (siehe Abschnitt und anschließend in den Wänden des unteren Brennraums eingesetzt (siehe Abbildung 33). 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 kalzinert. Um die praktische Anwendbarkeit des Luftregelungssystems überprüfen zu können, wurde der Kaminofen im Naturzug betrieben. Dadurch könnten die Emissionswerte auf den Praxisbetrieb übertragen werden.

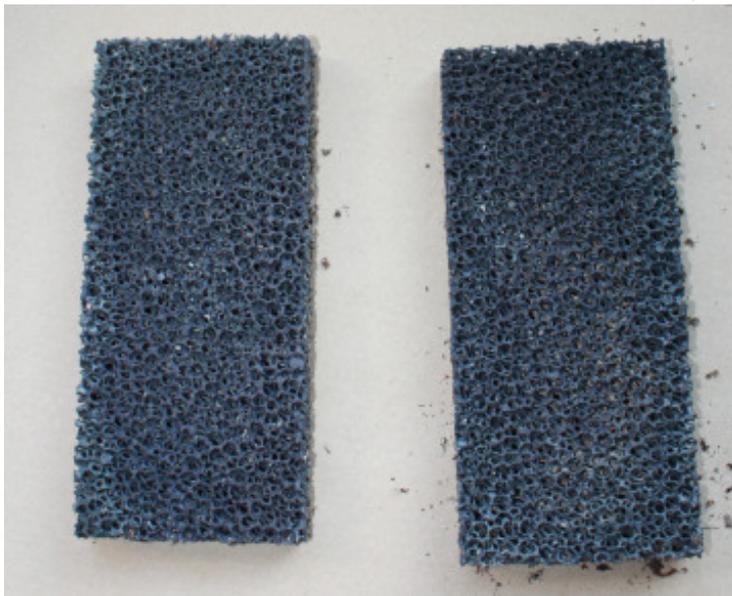


Abbildung 33: Foto des Wandkatalysators $\text{Pt}/\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ nach der Kalzinierung bei 800 °C

Die Emissionswerte aus der Messung sind in Tabelle 20 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 20: 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

6.18 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 34), 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 Brennring ein. Dadurch konnte die Temperatur um 800 °C sehr konstant gehalten werden (siehe Abbildung 35). 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 21) mit den Ergebnissen der Verbrennung von Buche nicht direkt verglichen werden. Allerdings konnte die Funktionalität des Gebläses und der Nachlegemethode nachgewiesen werden.



Abbildung 34: Aufbau des Gebläses zur Sekundärluftversorgung unter dem Fußteil

Tabelle 21: 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

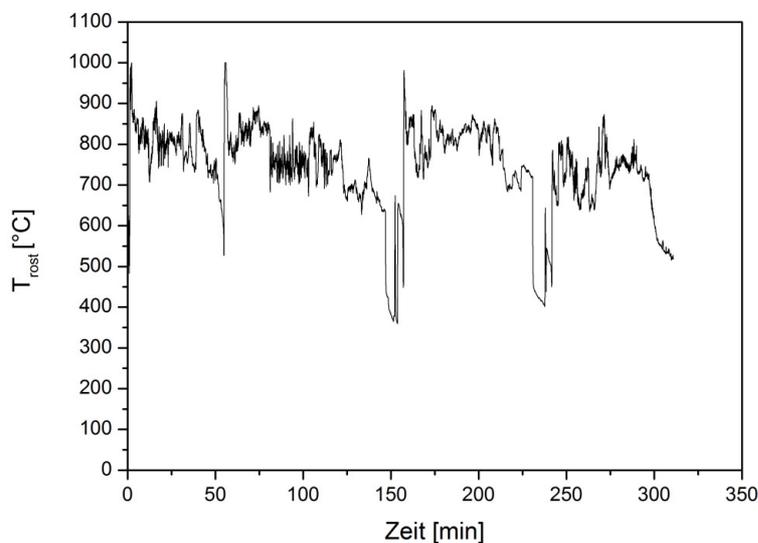


Abbildung 35: Zeitlicher Verlauf der Rosttemperatur nach dem Einsatz des Wandkatalysators mit der entwickelten Nachlegemethode und Gebläseintegration

6.19 Teilnahme des NEKO-Prototyps Wettbewerb am „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 4 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 (vgl. Tabelle 22). So konnte die Tauglichkeit der Entwicklung von unabhängigen Stellen auf internationaler Ebene nachgewiesen werden.

Tabelle 22: Bewertung der am Wettbewerb teilgenommenen Kaminofenentwicklungen durch die Jury
(Quelle: <http://forgreenheat.blogspot.de/2014/11/rookie-wood-stove-makers-get-highest.html>)

Rankings of Stoves in 2014 Collaborative Stove Design Workshop

Stove	Emissions	Efficiency	Safety (CO)	Innovation	Market Appeal	Total
The Mulciber	5	2	4	5	4	27.000
Wittus Twinfire	3	4	3	2	5	24.000
The VcV	1	5	2	4	3	21.000
Catalus Ventus	4	1	5	3	1	19.000
The Kleiss	2	3	1	1	2	14.000

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>

Bei dem einwöchigen Workshop fanden intensive Diskussionen zur Zukunft der Holzverbrennung in Kleinf Feuerungsanlagen statt. Zusätzlich zur Teilnahme am Wettbewerb wurden ein Vortrag und ein Poster (siehe Abbildung 36) zur NEKO-Entwicklung präsentiert sowie an einem offenen Webinar teilgenommen. Die während des Workshops geknüpften Kontakte bestehen weiterhin und werden intensiv für den Wissens- und Technologietransfer genutzt.

Das DBFZ plant die Teilnahme an dem nächsten Wettbewerb Anfang April 2016, der sich schwerpunktmäßig mit der Entwicklung und Praxismessung von Pelletöfen mit und ohne Heizungskreislauf beschäftigen soll. Dafür wird ein Pelletbrenner entwickelt und soll in Kombination mit einem Kaminofen und integriertem Katalysator am Wettbewerb teilnehmen.



Recent Developments in Emission Control on Small-scale Biomass Combustion Devices for Heat Production

René Bindig^{1,4}, Saad Butt¹, Daniel Dvoracek², Dirk Enke², Ingo Hartmann^{1,4}, Frank Werner^{3,4}

¹ DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH, Leipzig, Saxony 04347 Germany

² Universität Leipzig, Institut für Technische Chemie, Leipzig, Saxony 04103 Germany

³ Specht Modulare Ofensysteme GmbH & Co KG

⁴ ETE EmTechEngineering GmbH

Introduction

The **energetic use of biomass** becomes more and more important. Typically it is coupled to a burning process, which has to be adapted depending on the type of biomass. A **primary measure** to reduce emissions of small-scale combustion devices is to

stage the air supply. But often, **primary measures** are not sufficient to meet emission limits; especially those which will be tightened in **2015** in USA as well as in Germany. **Catalytic treatment** is considered to be economically feasible to satisfy

the emission limits, when primary measures are not sufficient. For this application, a novel catalyst has been developed. In combination with an electronic control system **extremely low emission levels** can be achieved.

Steps to a Ultra-low Emission Wood Log Stove based on Xeoos X8



Photograph of the xeoos x8 (© Specht Modulare Ofensysteme GmbH & Co. KG, Germany)

1. Redesign of the furnace xeoos X8 (picture on the left):

- Lengthening of lower chamber: Higher residence time and avoidance of contact
- New development of double plate for secondary air intake
- Splitting of stove door and use of IR reflecting ceramic glass

2. Integration of catalyst:

- α -Al₂O₃ support with spinel-type catalyst
- Chamber integration of catalyst, stable under high temperature conditions
- Without use of noble metals: RSSA synthesis of metal oxide catalysts
- Without use of wash coat, catalyst coating by solid-state reaction route

3. Development of cost-effective control system:

- Operation with natural draft!*
- Only one flapper valve (possible because use of down draft combustion)
- Thermocouple for flame temperature („O₂-Sensor“)
- Electronic control unit with display for refueling
- Optional: Mass flow sensor for combustion air and lambda sensor

Results with Control System and Integrated Catalyst

Emissions at 13 % O₂ under standard conditions:

Particulate matter:	< 10 mg/m ³
CO:	< 200 mg/m ³
VOC (Org.-C):	< 20 mg/m ³



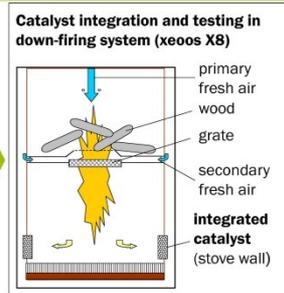
Photograph of the control system prototype (© DBFZ)

* „Down-firing“ systems are known to emit lower emissions than classic „over-firing“ stoves.

Integration of Catalysts in Wood Log Stove (Without other Modifications)

Catalyst preparation via RSSA-Synthesis [1]
(Synthesis of mixed metal oxide at surface of monolithic structures)

α -Al₂O₃ sponge → MeO_x/MeAl₂O_x/Al₂O₃



Catalyst testing results

Experiment	Reference	New	Aged 1	Aged 2	Aged 3	Aged 4
Time on stream	mg/m ³ with 13 % O ₂	0 h	185 h	338 h	458 h	654 h
CO	1718	725	833	222	837	677
org.-C.	156	65	33	9	64	71
dust	20	17	15	9	17	14

➤ **CO and C_xH_y conversion of > 50%**

Conclusions

Considering the aforementioned results, it can be concluded that the thermal stability, promising **oxidation activity** and **cost effectiveness** make the **mixed metal oxide catalyst** a potential candidate to **replace** the existing dominating trend of **noble metals** in catalytic converters for domestic fireplaces.

By using an **automated electronic control system** in addition to the integrated catalyst it is possible to achieve very low emissions of **CO, C_xH_y**, and **particulate matter**, as it has been demonstrated by means of a **control system prototype**.

References

[1] DE 102013020398 A1, 12.06.2014, Assignee: DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH, Germany; Specht Modulare Ofensysteme GmbH & Co. KG, Germany; Universität Leipzig, Germany; By: Specht, Bodo et al..



04.-07. November 2014 at The Collaborative Stove Design Workshop at Brookhaven National Laboratory in Upton, Town of Brookhaven/NC/USA

Abbildung 36: Poster auf dem Wettbewerb „2014 Collaborative Stove Design Workshop“ in den USA

6.20 Feldmessung bei einem privaten Betreiber am NEKO-Prototyp

6.20.1 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 xeoos 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 37 bzw. Abbildung 38.

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.

Zur Erreichung des Meilensteins 2 (Prototyp 1-Feldmessung) wurden die Feldmessungen 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.

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 37 anhand eines Fotos dargestellt.



Abbildung 37: 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.

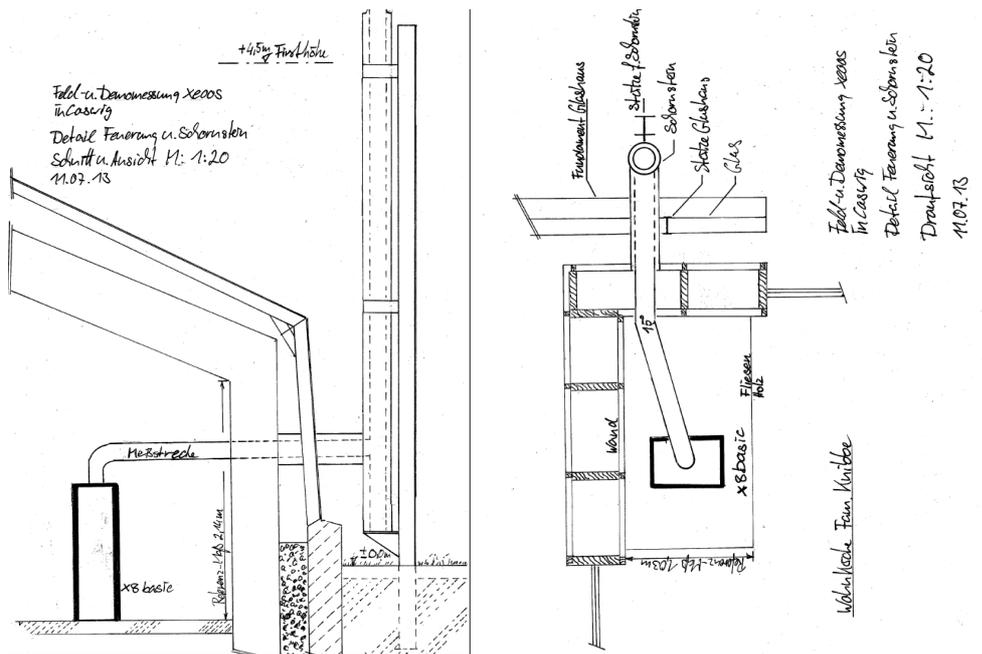


Abbildung 38: Handskizze der Aufstellsituation beim ausgewählten Privatbetreiber für die Feld- und Demomessungen (Quelle: Tobias Knibbe)

Messaufbau und Messgeräte

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.

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 (vgl. Abschnitt 4.3). 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 1 ist ersichtlich, dass die Emissionswerte von CO und NO_x bei der Feldmessung im Vergleich zur Prüfstandmessung um 56 % bzw. 61 % reduziert

wurden. Es ist darauf hinzuweisen, dass die angegebenen Emissionswerte über fünf Abbrandzyklen berechnet wurden.

Tabelle 23: Emissionen mit Integration des MnO_x/Al_2O_3 -Wandkatalysators (Mn-Acetat) in die Feuerung am Feldmessstandort

Parameter	Referenzversuch (Prüfstand, ohne Kat) $mg/m^3 i.N.; 13\% O_2$	MnO_x/Al_2O_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

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 39). Danach wurde eine zweite Feldmessung durchgeführt, um die Aktivität des Katalysators zu bestimmen. Die Abbildung 40 zeigt, dass der Katalysator nach einem kontinuierlichen Einsatz in den Wänden des Kaminofens keinen Aktivitätsverlust aufzeigt. Die geringe Steigerung der Aktivität des Katalysators im Lauf der Alterungsversuch 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 xeoos X8 als geeignet erwiesen hat.



Abbildung 39: Fotografien des Wandkatalysators (MnO_x/Al_2O_3 -Schwamm) nach Einsatz im Kaminofen am Feldstandort über 75 Tage

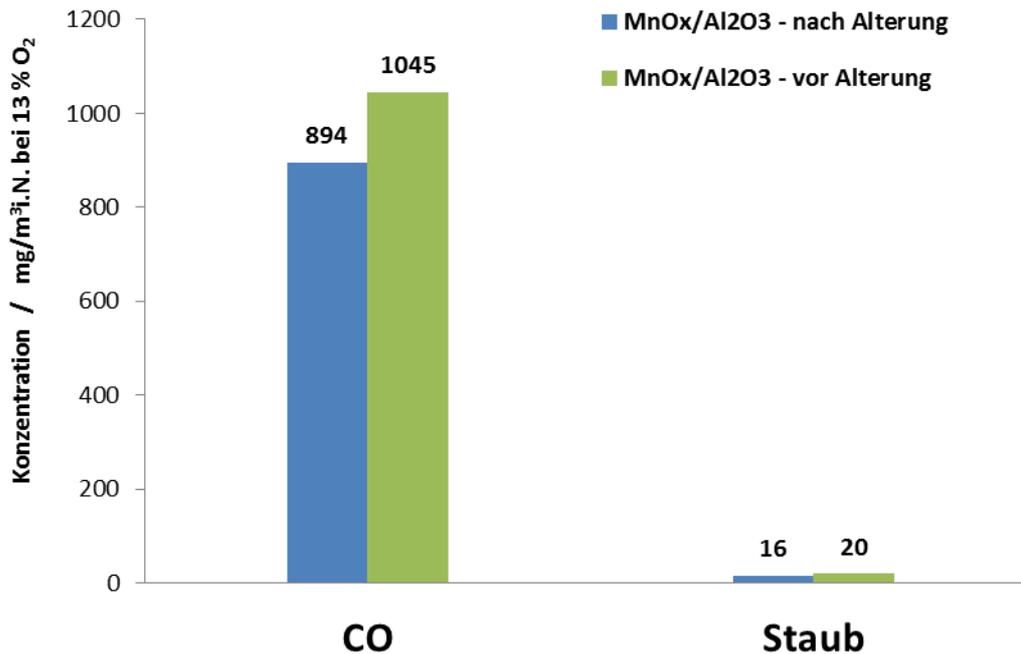


Abbildung 40: Emissionen von CO und Staub bei Einsatz des Wandkatalysators (MnO_x/Al₂O₃ auf Mn-Acetat-Basis) vor und nach der Alterung für 75 Tage unter Feldtestbedingungen

Feldmessung 3: Integration des von Firma Emission Partner hergestellten Wandkatalysators aus MnO_x/Al₂O₃ zusammen mit dem Down-Stream-Rostkatalysator MnO_x/SiC und dem mit NiO_x beschichteten TwinFire-Gate

Von der Firma Emission Partner GmbH & Co. KG wurden Wandkatalysatoren (MnO_x/Al₂O₃) zum Einsatz in den Wänden des Kaminofens hergestellt. Hierfür wurden die unbeschichteten Al₂O₃-Schwämme (Lieferant Firma Hofmann Ceramic) an die Firma Emission Partner geliefert, sodass Schwämme mit der aktiven Phase MnO_x reaktivbeschichtet werden konnten. Die MnO_x/Al₂O₃-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 Mn(NO₃)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. Ausführungen finden sich dazu in dem Endbericht der Vorphase.

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 24 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 24: 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

6.20.2 Demonstrationsmessungen mit dem NEKO-Prototyp 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 41: 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 Pt/MnO_x/Al₂O₃ im unteren Brennraum eingebaut.

6.20.2.1 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, SO₂, CO₂ misst. Außerdem wurde die Staubmessung mit Hilfe des Staubmessgerätes (Hersteller: Wöhler SM 500) durchgeführt, die gemäß dem gravimetrischen Verfahren nach VDI2066, Blatt 1 erfolgte.

6.20.2.2 Feldmessung: Integration des Brennerrings und des Wandkatalysators aus Pt/MnO_x/Al₂O₃

Um die Wirksamkeit des Brennerrings 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 25 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 (siehe Meilensteinbericht MS 2 des Projektes).

Tabelle 25: Emissionswerte nach dem Einsatz des Brennerrings 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

6.21 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 42 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.

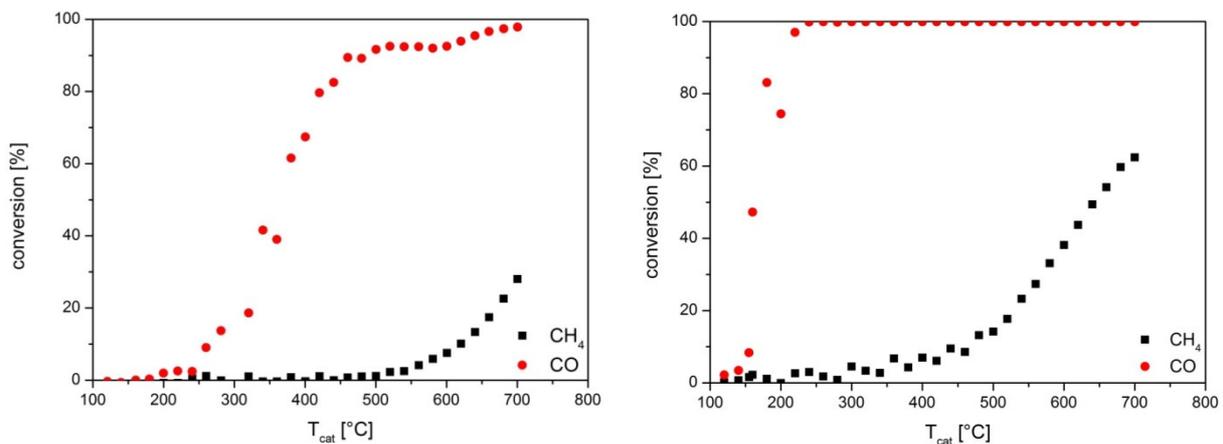


Abbildung 42: Umsatz-Temperatur Kurve von LaMnAl₁₁O₁₉ (links) und Pd/LaMnAl₁₁O₁₉ (rechts) in Pulverform (GHSV = 77 000 h⁻¹)

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/MnOx/Al₂O₃) und dem Brennerring durchgeführt, um die Ergebnisse vom Prüfstand bestätigen zu können. Die Ergebnisse zeigten, dass die Ergebnisse von Prüfstand auf den Praxisbetrieb übertragbar sind.

In Tabelle 26 werden die im Projekt erreichten Emissionsminderungen der im Antrag formulierten Zielsetzung tabellarisch gegenübergestellt.

Tabelle 26: Zielsetzung des Vorhabens und erreichte Werte

<i>Schadstoff</i>	<i>Zielemissionen bei 13 % O₂</i>	<i>Aktuelle Emissionen¹⁾, „xeos“ 8 kW</i>	<i>Erreichte Werte nach Projektende vgl. Tabelle 6 im Schlussbericht</i>	<i>Grenzwerte²⁾ nach 1. BImSchV (novelliert)</i>
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⁾

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

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.

7.1 Wirtschaftliche Verwertung

- Die Untersuchungen und Entwicklungen führten bereits nach Abschluss der Vorphase zu einer von den drei Partnern gemeinsam erstellten 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. Dazu ist eine Typenprüfzulassung durchzuführen, die im Spätsommer 2015 angestrebt wird. Dabei wird auch die Wirkungsgradbestimmung erfolgen.
- 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. Die ETE EmTechEngineering GmbH bietet folgende Leistungen an:
 - Auslegung und Neu/Weiter-Entwicklung von Feuerungskonzepten inkl. Emissionsoptimierung und Effizienzsteigerung.

- Auswahl von Katalysatoren, die bei Biomasseverbrennung zum Einsatz kommen können und Integrationskonzepte.
 - Berechnung und Auslegung der Katalysatoren auf ihren speziellen Anwendungsfall.
 - Prototypenbau von Katalysatoren und von Brennräumen sowie Katalysatorhalterungen.
 - Beratung und Projektbetreuung sowie Projektleitung bei Entwicklungs- und Förderprojekten im In- und Ausland.
 - Labormessungen der Feuerung mit und ohne integrierten Katalysator für Vergleichsmessungen in Kooperation mit dem DBFZ.
 - Vorbereitung zur Zulassungsprüfung nach den entsprechenden Normen und Richtlinien.
 - Begleitung der Zulassungsprüfung bei den einschlägigen Prüfinstituten.
 - CFD-Strömungsanalyse der Verbrennungsvorgänge in 3D-Modellen in Kooperation mit dem DBFZ.
 - 3D-Konstruktion von Feuerungen sowie Hilfs- und Nebenaggregaten.
 - Beratung hinsichtlich der gesetzlichen und normativen Forderungen rund um Biomassefeuerungen der 1. BImSchV.
 - Informationsveranstaltungen im Bereich Biomasseverbrennung, Emissionsminimierung, Effizienzsteigerung, Katalyse.
 - Schornsteinberechnung und Schornsteinauslegung.
 - Patent- und Literaturrecherchen mit Studiererstellung.
- Der NEKO-Katalysator ist marktverfügbar und kann von der Firma ETE EmTechEngineering GmbH bezogen werden. Die Firma ETE hat von den Partnern Universität Leipzig und DBFZ die Schutzrechtsanteile übernommen (jeweils 1/3 der Patentanteile) und hält somit 2/3 der Rechte am Patent. Die Firma Specht hält weiterhin den Anteil von 1/3. Durch ETE und Firma Specht erfolgt eine enge Zusammenarbeit zur Verwertung und Vermarktung der Entwicklungen zur Integration des NEKO-Katalysators in Biomasse-Kleinfeuerungen.
 - Der xeos-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 xeos mit NEKO-Katalysatoren im Vergleich zu zwei weiteren Kaminöfen die geringsten Emissionswerte aufgezeigt. Die ersten 60 xeos-Kaminöfen wurden bereits nach Neuseeland exportiert.
 - 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. Eine erste Kleinserie von 20 Stück wurde bereits vom Saunaofen-Hersteller in Auftrag gegeben und befindet sich derzeit in der Fertigung.

7.2 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 6 natur- und ingenieurtechnische Promotionen zur Entwicklung hochtemperatur- und langzeitstabiler Katalysatoren und emissionsarme Sturzbrandfeuerungen für Festbrennstoffe begonnen und vier der Promotionsarbeiten befinden sich in der abschließenden Phase.
- 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 (Antrag bei der DBU Ende Mai 2015 eingereicht) sowie
 - Entwicklung einer marktnahen emissionsarmen Biomasse-Kleinstfeuerungsanlage für Niedrigenergie- und Passivhäuser (Kurzskizze zur Abstimmung mit der Sächsischen Aufbaubank erarbeitet).
- Durch die Forschungsarbeiten wurden zahlreiche Veröffentlichungen in Form von Vorträgen, Postern und Fachaufsätzen veröffentlicht, nachfolgend eine Auswahl:
 - Butt, S.*; Hartmann, I.: „Titel“, 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-Kleinstfeuerungen“; 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 Kleinstfeuerungen 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/NY/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/NY/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/NY/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 developments 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 Bundeslandwirtschaftsministeriums unterstützt. Weitere Informationen finden sich im Jahresbericht 2014, der unterfolgende Link heruntergeladen werden kann: https://www.dbfz.de/fileadmin/user_upload/Referenzen/DBFZ_Jahresbericht_2014.pdf.

7.3 Vergleich der Ergebnisse mit den im Antrag formulierten Zielen

Das Ziel des Projektes war die Entwicklung eines besonders emissionsarmen Stückholz-Kaminofens mit optimiertem Unterbrandprinzip. Zur Emissionsminderung und Wirkungsgradsteigerung sollten zur Ermöglichung der 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. Es wurde mit dem zu entwickelten Prototyp eine deutliche Unterschreitung der heute geltenden Grenzwerte nach 1. BImSchV angestrebt. Eine exakte Abstimmung der Komponenten aufeinander im Hinblick auf die benötigten Prozessparameter war dabei entscheidend.

Die katalytischen Bauteile - „katalytisch wirkender Rost: Down-Stream-Rostkatalysator“ und „katalytisch aktive Brennkammerauskleidung, (Boden, Wand)“ - sollten als Kombination in der neu zu konstruierenden Feuerung mit unterem Abbrand eingebaut und hinsichtlich eines minimalen Schadstoffausstoßes weiterentwickelt und optimiert werden.

Das Projekt wurde nach Abstimmung mit der DBU ab Februar 2013 planmäßig bearbeitet und die Projektzeile erreicht. Der Zeit- und Kostenplan wurde eingehalten und die Produkte der FuE-Arbeit sind marktverfügbar (Katalysator) bzw. stehen kurz vor Markteinführung (NEKO-Ofen). Anhand der Meilensteine wird der Fortschritt während der Projektbearbeitung erläutert.

Meilenstein 1: Katalysatoren Rost/Wand → Projektmonat 8, Jahr 1 (voraussichtlich 11/2013)

Für die Feldmessungen in der ersten Heizperiode (Oktober 2013 bis März 2014) stehen langzeitstabile und aktive Katalysatoren für Rost, Boden und Wand zur Verfügung.

Abbruchkriterium MS1.1: Der Down-Stream-Rostkatalysator ist nicht ausreichend aktiv, um eine zusätzliche deutliche Emissionsreduzierung zu ermöglichen bzw. ist nicht ausreichend thermisch stabil. → Abbruch AP5: Arbeiten ohne Down-Stream-Rostkatalysator durchführen und Projekt auf Erreichung der Zielkriterien ohne Down-Stream-Rostkatalysator prüfen, ansonsten → Projektabbruch.

Ein Monolith auf der Basis von SiC (Siliziumcarbid) mit einer Katalysatorbeschichtung auf der Basis von MnO_x wurde als Down-Stream-Rostkatalysator eingesetzt. Der Katalysator (MnO_x/SiC) wies eine sehr vielversprechende katalytische Aktivität auf. Die Emissionen von CO und VOC (Org.-C, FTIR) wurden in einem ersten Versuch um jeweils 24 % reduziert → Aktivität ist ausreichend vorhanden, thermische Stabilität wurde nachgewiesen, eine Steigerung der Aktivität des Katalysators mit der Zeit wird erwartet (typischer Verlauf bei Mn-Spinell). Zusätzlich ist das Siliziumcarbid als Trägermaterial sehr gut geeignet → thermisch und mechanisch stabil.

Abbruchkriterium MS1.2: Der TwinFire-Gate-Katalysator zeigt keine deutliche Reduzierung bezüglich CO und VOC (>30 %). → Abbruch der Arbeiten zur Aktivierung des TwinFire-Gates auf Basis Edelstahl und Projekt ohne Integration des TwinFire-Gate-Katalysators fortführen, ansonsten → Projektabbruch.

Der Einsatz des TwinFire-Gates soll mit der IR-reflektierenden Platte kombiniert werden. Der Grund dafür ist, dass durch die IR-Strahlerplatte die Flamme beim Auftreffen auf den unteren Brennraumboden nicht so stark abgekühlt wird. Außerdem kann die IR-Strahlerplatte aus Cordierit auch als Katalysatorträger eingesetzt werden. Die Emissionen von CO und VOC (Org.-C) wurden bei dem Einsatz der unbeschichteten IR-Strahlerplatte um 35 % bzw. 63 % reduziert. Die IR-Strahlerplatte ist ebenfalls mit einem Katalysator modifizierbar. Zu diesem Zweck wurde die oben genannte Änderung entsprechend MS 1.2 vorgenommen, um eine höhere Wirksamkeit der Bauteile im unteren Brennraum zu erzielen.

Abbruchkriterium MS1.3: Der Wandkatalysator ist nicht ausreichend aktiv, um eine deutliche Emissionsreduzierung für CO und VOC (> 70 %) zu ermöglichen bzw. ist nicht ausreichend thermisch stabil. → Projektabbruch.

Der Wandkatalysator (MnO_x/Al₂O₃) war sowohl im frischen Zustand als auch im gealterten Zustand ausreichend aktiv. Während des Alterungsversuchs wurden durch den Wandkatalysator (MnO_x/Al₂O₃) die Emissionen von CO und Org.-C um 87 % bzw. 95 % (mit Hitzerrückhalteplatte) reduziert. Es zeigte sich, dass der Katalysator eine ausreichende

Langzeitstabilität und Aktivität hat. Damit wurden die definierten Zielkriterien vollständig erreicht.

Zusätzlicher MS aufgrund der Anregung des Gutachters 2: Abbruchkriterium MS1.4: Das bereits aus der Vorphase verfügbare Wandkatalysatorsystem (MnO_x auf Al_2O_3 -Schwämmen mit 10 ppi) zeigt in den durchzuführenden Alterungsexperimenten einen deutlichen Aktivitätsverlust, so dass die angestrebte Emissionsreduzierung für CO und VOC (> 70 %) nicht erreichbar erscheint → Projektabbruch.

Das Wandkatalysatorsystem (MnO_x/Al_2O_3) aus der Vorphase, das während der Hauptphase gezielt gealtert wurde, zeigt eine sehr aussichtsreiche katalytische Aktivität. Der gealterte Katalysator war nach dem Einsatz von ca. 700 h unter realen (anwenderrelevanten) Betriebsbedingungen in der Lage die Konzentrationen von CO und Org.-C um 60 % bzw. 65 % zu reduzieren. Außerdem wurde kein signifikanter Aktivitätsverlust im Verlauf der Alterungsversuche beobachtet; der gealterte Katalysator zeigte sogar eine höhere Wirksamkeit. Die vier Abbruchkriterien von Meilenstein 1 sind damit nicht gegeben. Es war lediglich eine Anpassung des vorgesehenen Plans entsprechend des Abbruchkriteriums MS 1.2 notwendig: Der Einsatz von IR-Strahler-Platten auf Basis Cordierit als ein Trägermaterial zusätzlich zum TwinFire-Gate wurde ebenfalls untersucht.

Meilenstein 2: Prototyp1/Feldmessung → Projektmonat 12, Jahr 1 (voraussichtlich 03/2014)

Nach der Feldmessung (Heizperiode 10/2013 bis 03/2014) steht ein modifizierter xeoos X8 mit integrierten und nachweislich langzeitstabilen Katalysatoren zur Verfügung.

Abbruchkriterium MS2.1: Die Alterung führt zu einer starken Desaktivierung des Down-Stream-Rostkatalysators bzw. die thermische Beanspruchung führt nach langer Betriebszeit zu einer Zerstörung des Rostkatalysators. → Abbruch AP7: Arbeiten ohne Down-Stream-Rostkatalysator durchführen und Projekt auf Erreichung der Zielkriterien ohne Down-Stream-Rostkatalysator überprüfen, ansonsten → Projektabbruch.

Der eingesetzte Down-Stream-Rostkatalysator aus MnO_x/SiC erwies sich im Verlauf der Feldmessung als sehr robust und stabil. Nach der Mehrfachverwendung bei Prüfstandsmessungen trat keine mechanische Zerstörung des Katalysators auf.

Abbruchkriterium MS2.2: Die Alterung führt zu einer starken Desaktivierung des TwinFire-Gate-Katalysators. → Abbruch AP7: Arbeiten ohne Bodenkatalysator durchführen und Projekt auf Erreichung der Zielkriterien überprüfen, ansonsten → Projektabbruch.

Das als Bodenkatalysator eingesetzte TwinFire-Gate wurde am DBFZ bei Prüfstandmessung hinsichtlich Aktivität untersucht. Bei der Messung mit reaktivbeschichtetem Bodenkatalysator wurden sehr geringe Emissionswerte von CO und Org.-C (Reduzierungen um 92 % bzw. 95 %) erhalten. Deshalb wurde das TwinFire-Gate auch während der Feldmessung in Kombination mit den Down-Stream-Rost- und Wandkatalysatoren eingesetzt. Eine gezielte Alterung des TwinFire-Gates über mehrere Heizperioden muss noch durchgeführt werden. Bisher wurde keine Desaktivierung festgestellt.

Abbruchkriterium MS2.3: Die Alterung führt zu einer starken Desaktivierung des Wandkatalysators bzw. die thermische Beanspruchung führt nach langer Betriebszeit zu einer Zerstörung des Wandkatalysators. → Projektabbruch.

Nach einer Reihe von Alterungsversuch am DBFZ und bei Feldmessungen ist ersichtlich, dass der Wandkatalysator aus $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schwamm sehr stabil ist. Es wurde im Verlauf der Alterung sogar eine Aktivitätssteigerung festgestellt. Dies deutet darauf hin, dass der eingesetzte Wandkatalysator auch unter realen Bedingungen einsetzbar ist und die angestrebte Wirksamkeit zeigt.

Abbruchkriterium MS2.4: Die Optimierung von Brennraumgeometrie, Luftzuführung und/oder Frontscheibe führt zu keiner wesentlichen Reduzierung von CO- und VOC-Emissionen (> 30 %). → Abbruch AP 8: Arbeiten ohne Optimierung des Kaminofens durchführen und Projekt auf Erreichung der Zielkriterien Kaminofenoptimierung überprüfen, ansonsten → Projektabbruch.

Es wurde festgestellt, dass die Emissionswerte des Kaminofens mit der angepassten Geometrie verringert werden konnten. Abbildung 29 zeigt den Aufbau der neuen Geometrie des Kaminofens. In der neuen Geometrie wurde die Tür in zwei Teile geteilt. Beim Nachlegen muss somit nur die Tür des oberen Brennraumes geöffnet werden, sodass höhere Temperaturen im unteren Brennraum direkt nach dem Nachlegen erzielt werden können. Außerdem wurde der untere Brennraum vertieft, sodass eine Abkühlung der Flamme durch Flammenanschlag an Boden bzw. Aschebehälter verhindert werden konnte.

Meilenstein 3: Prototyp2/Demomessung → Projektmonat 8, Jahr 2 (voraussichtlich 11/2014)

Für die Demomessungen (Heizperiode 10/2014 bis 03/2015) stehen zwei Kaminofenprototypen mit integrierten und nachweislich praxistauglichen Katalysatoren zur Verfügung.

Abbruchkriterium MS3.1: Die Entwicklung des Prototyps schlug fehl. → Abbruch AP9: Arbeiten ohne Entwicklung Prototyp durchführen und auf Basis modifiziertem xeoos X8 weiterführen. Projekt auf Erreichung der Zielkriterien ohne neuen Prototyp überprüfen, ansonsten → Projektabbruch.

Die Entwicklung des Prototyps wurde im Lauf der Hauptphase des Projektes abgeschlossen. Nach einer Reihe von Versuchen am Prototyp wurde festgestellt, dass die Emissionswerte im Vergleich zur Standardgeometrie deutlich reduziert werden konnten. Die Verlängerung des unteren Brennraums ermöglichte eine längere Verweilzeit der Schadstoffe im Kaminofen. Aufgrund der erhöhten Verweilzeit konnte ein verstärkter Schadstoffabbau erreicht werden. Außerdem standen durch den Brennerring mehr Sekundärluft und eine bessere Vermischung zur Sekundäroxidation zur Verfügung. Dementsprechend konnten die Schadstoffe direkt in der Flamme bei höherer Temperatur oxidiert werden. Die Emissionswerte von CO und Org.-C wurden nach den obengenannten Veränderungen im Vergleich zur Standardgeometrie um 68 % bzw. 82 % reduziert.

Abbruchkriterium MS3.2: Die Erzeugung von Katalysatoren im großtechnischen Maßstab ist aus umwelttechnischen und/oder wirtschaftlichen Gesichtspunkten nicht möglich → Abbruch AP9: Konzept für Katalysatorherstellungslinie bei Specht überarbeiten und Erreichung der Zielkriterien überprüfen, ansonsten → Projektabbruch.

Im Rahmen der Entwicklung des Wandkatalysators wurde der Mn-Spinell auf die Al_2O_3 -Schwämme aufgebracht. Mit Hilfe des Wandkatalysators ($\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ oder $\text{Pt}/\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$) konnten die Emissionswerte vom Kaminofen erheblich reduziert werden. Da die Erzeugung des Wandkatalysators im großtechnischen Maßstab möglich ist, konnte die Eignung des Wandkatalysators zur Hochtemperaturkatalyse gezeigt werden. Darüber hinaus stellt sich die Syntheseroute als sehr umweltfreundlich dar (z.B. durch die Nutzung von Manganacetaten als Precursor).

Abbruchkriterium MS3.3: Die Demonstrationsmessungen konnten aufgrund des Fehlens von interessierten Nutzern nur teilweise oder gar nicht erfolgen. → Demonstrationsmessungen soweit möglich durchführen, ansonsten Projektabbruch.

Nach einer Reihe von Versuchen am Prüfstand wurde der Prototyp mit dem integrierten Brennerring und verlängertem Brennraum sowie Regelung unter realen Bedingungen betrieben. Da die Emissionswerte des Kaminofens im Praxisbetrieb sehr niedrig waren, wird die Optimierung des Kaminofens als positiv bewertet.

Meilenstein 4: Abschluss/Demomessung → Projektmonat 12, Jahr 2 (voraussichtlich 03/2015)

Die Demomessungen (Heizperiode 10/2014 bis 03/2015) mit den zwei Kaminofenprototypen mit integrierten und nachweislich praxistauglichen Katalysatoren liefen erfolgreich und zeigten auch in der Praxis bei Betrieb durch herkömmliche Nutzer eine erwartete Emissionsreduzierung für CO, Staub und VOC (> 70 %).

Abbruchkriterium MS4.1: Die Demomessungen bestätigen nicht die Messungen auf Prüfstand und Feldtests. → Auswertung der Ergebnisse bezüglich Praxisbetrieb und Projektabbruch.

Der Prototyp mit eingebauten Katalysatoren und Regelungssystem erzielte bei den Demonstrationsmessungen niedrige Emissionswerte, die unter Berücksichtigung der Schwankungen der Brennstoffeigenschaften vergleichbar zu den Prüfstandsergebnissen sind. Die Maßnahmen zur Marktumsetzung der Entwicklungen wurden begonnen (Vorbereitung der Produktion neuer Öfen auf Basis NEKO-Prototyp) und erste Erfolge in Form der Gründung von ETE EmTechEngineering GmbH sowie der Zulassung und Verkauf des xeoos mit NEKO-Katalysatoren in Neuseeland durch Firma Specht wurden bereits erreicht.

7.4 Vergleich der Ergebnisse mit den Anforderungen der DBU

Nachfolgend wird auf die Hinweise durch das Beratungsgespräch nach Projektabstimmung vom 14.02.2013 näher eingegangen, soweit diese fachliche Punkte betreffen.

1) In einer Grafik, in welcher der Verlauf von CO und VOC angegeben ist (Emissionen über den Abbrand einer Charge im xeoos) sollen die Ziel-Kurven mit Katalysatoren und Brennraumoptimierung (Projektziel) eingezeichnet werden. In folgender Abbildung finden sich die entsprechenden Daten, wobei die Werte auf einen Bezugssauerstoff von 13 % O₂ bezogen wurden. Die Kurven der Zielwerte wurden aus den Messdaten der Vorphase abgeleitet.

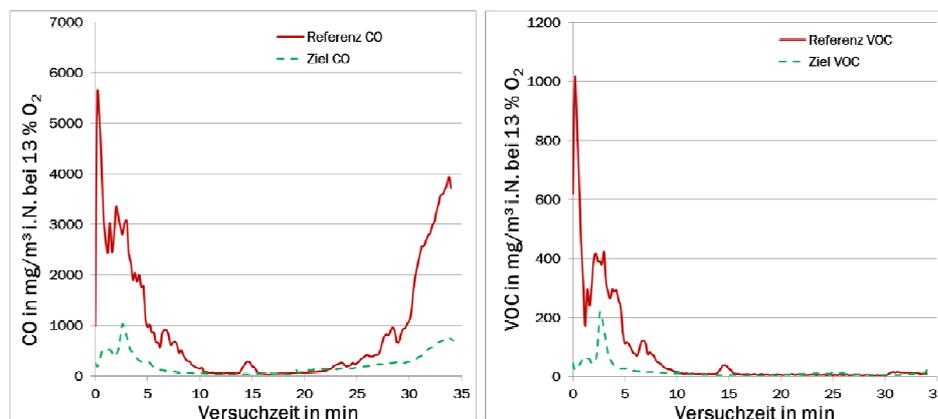


Abbildung 43: Vergleich der Emissionsverläufe des Referenzversuches am xeoos aus dem Vorphasenprojekt mit den Zielemissionen des Hauptphasenantrages für die Komponenten CO und VOC (Org.-C aus FID-Messung) bei Bezug auf 13 % O₂

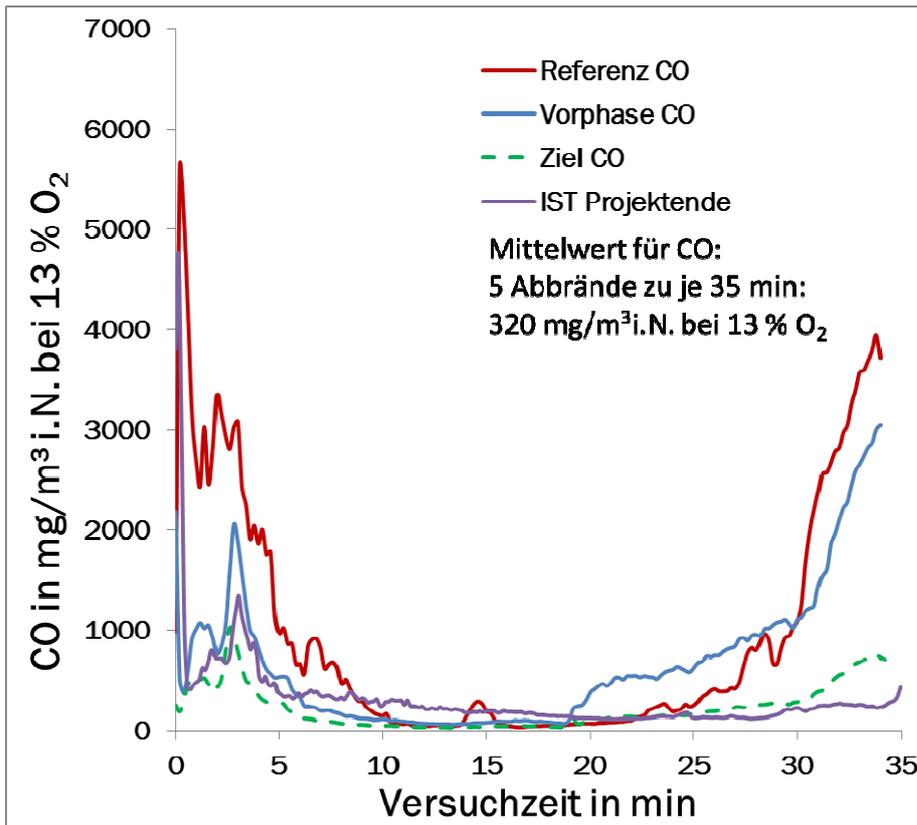


Abbildung 44: Mittelwerte des CO-Verlaufs am NEKO-Prototyp mit Wandkatalysator aus der Serienfertigung

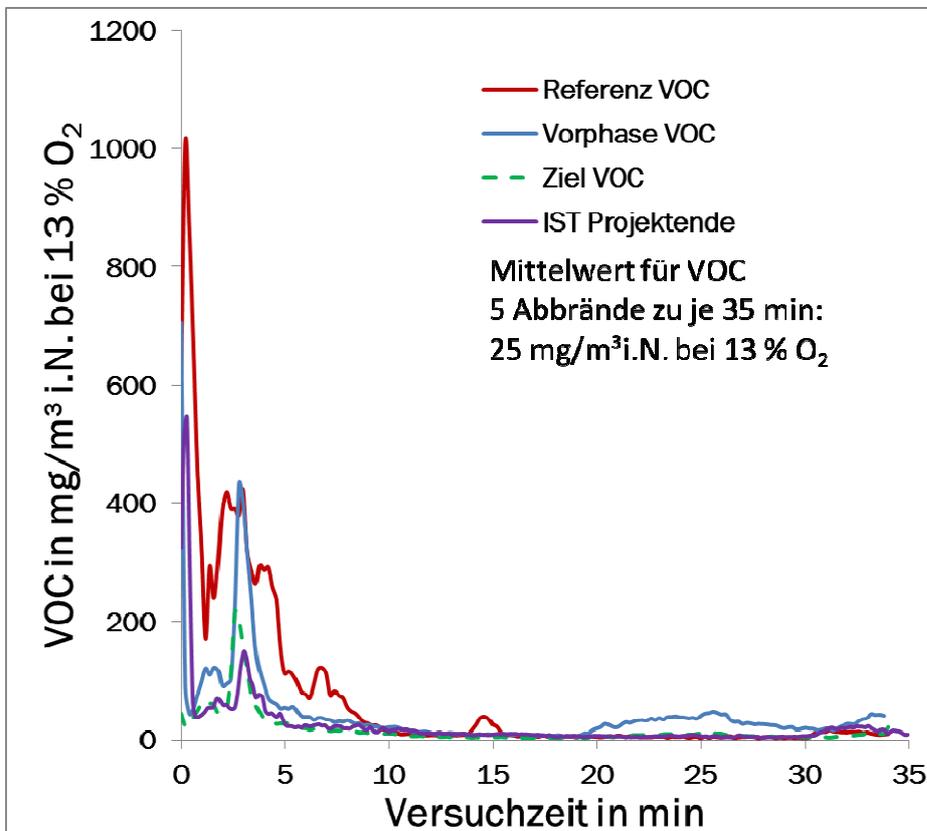


Abbildung 45: Mittelwerte des VOC-Verlaufs am NEKO-Prototyp mit Wandkatalysator aus der Serienfertigung

- 2) *Eine automatische Umschaltung auf TwinFire-Betrieb soll geprüft werden. Herr Werner wird zusammen mit dem Projektteam in der Hauptphase bei Bewilligung entsprechende Entwicklungsschritte angehen.*

Eine Automatische Umschaltung auf TwinFire-Betrieb ist konzeptionell geprüft und überlegt worden. Gegen eine automatische Umschaltung spricht nach Aussagen der Händler, dass die privaten Nutzer eine automatische Umschaltung derzeit mehrheitlich ablehnen. Es ist jedoch weiterhin vorgesehen, die automatische Umschaltung durch eine Bimetallfeder zu untersuchen und bei positiven Ergebnissen als Option anzubieten.

Aus den zahlreichen Prüfstandsmessungen am DBFZ und den Praxiserfahrungen der Firma Specht wurde eine schnellere Anzündprozedur erarbeitet. Dabei wird der Türhebel direkt nach dem Anzünden im ersten Anbrand soweit geschlossen, dass schon heiße Verbrennungsgase in den unteren Brennraum gelangen und diesen aufheizen. Damit kann bereits nach 10 bis 15 min vollständig in den TwinFire-Betrieb geschaltet werden. Dieses Vorgehen wurde auch auf dem Wettbewerb in den USA durchgeführt (siehe Abschnitt 5.19). Dabei wurden die Kaltstartemissionen nach EPA-Methode gemessen. Die Werte im Anzündabbrand konnten damit deutlich reduziert werden. Eine genaue Untersuchung der erreichbaren Emissionsminderung wird unabhängig vom DBU-Vorhaben weiter untersucht und soll als verbesserter Bedienungsleitfaden in die Anleitung zum neuen Kaminofen „NEKO“ der Firma Specht einfließen.

- 3) *Zusätzlich zur Feuerungsanlage könnten Systemlösungen abgestimmt auf den Kaminofenbetrieb sinnvoll sein. Insbesondere die Fragen und Anpassungen zum Schornsteinsystem sind zu berücksichtigen und zu betrachten. Das Projektteam wird dazu im Projekt entsprechende Aufgaben bearbeiten. Hier ist unter anderem vorgesehen, ein Fenster für die technischen Parameter des notwendigen Schornsteins am Ende des Projektes festzulegen.*

Der Schornstein für den privaten Betreiber in Coswig bei Dresden wurde entsprechend der Vorgaben ausgelegt und der Betrieb auf die Integration von Katalysatoren angepasst. Der Ofenbetreiber hatte dazu einen Rauchsauger am Schornstein installiert, der im Bedarfsfall bei ungünstiger Wetterlage und damit nicht ausreichenden Zugbedingungen genutzt werden konnte. Dieser Rauchsauger wurde nur in wenigen Ausnahmefällen genutzt, da die Auslegung des Schornsteins unter Naturzugbedingungen entsprechend erfolgte. Die Auslegung wird von Firma Specht für alle Kunden angeboten und gewährleistet dem Kunden und Betreiber einen sicheren und emissionsarmen Betrieb des Ofens mit Katalysatoren.

- 7) *Der Verkaufsbeginn und die Präsentation der Neuentwicklung sind für die ISH 2015 angedacht.*

Der Verkaufsbeginn des NEKO-Ofens für Deutschland ist für spätestens Anfang 2016 vorgesehen. Der NEKO-Katalysator ist bereits in kleinerer Serie in den xeos-Öfen für Neuseeland verkauft worden. Zudem wurde eine kleinere Serie für einen Saunaofen beauftragt.

Statt der Präsentation auf der ISH 2015 wurde die Präsentation in den USA auf dem Kaminofen-Wettbewerb im November 2014 vorgenommen.

- 8) *Einflüsse der Brennstoffqualität (Baumart, Größe, Wassergehalt, Rinde) sind im Projekt mit zu berücksichtigen. Dazu werden am Prüfstand des DBFZ und auch bei Feld- und Demomessungen entsprechende Messungen soweit möglich durchgeführt.*

Es wurden mit unterschiedlichen Holzarten Messungen durchgeführt. Auf dem DBFZ-Prüfstand wurden Buche, Fichte und auch Birke eingesetzt. Diese Versuche waren notwendig, um den Anpassungsbedarf für die Regelungsroutine ermitteln zu können. Durch Vorgabe der TwinFire-Temperatur (Flammentemperatur im unteren Brennraum) kann die Steuerung eines optimalen O₂-

Bereichs realisiert werden. Wenn die optimale Temperaturvorgabe gefunden wurde, kann unabhängig von der Brennstoffart ein niedriger Emissionswert erzielt werden. Brennstoffe mit hohem Kaliumanteil können dennoch zu höheren Staubwerten führen.

Am Demonstrationsstandort wurde vom privaten Betreiber hauptsächlich Birke mit etwas höherem Wassergehalt eingesetzt. Für Birke müssen höhere Temperatursollwerte (850°C) vorgegeben werden als für Buche (750°C).

In den USA wurden auf dem Wettbewerb Roteiche mit einem Wassergehalt deutlich größer 20 % eingesetzt. Auch hier konnte durch Anpassung der Sollwert-Vorgabe für die Flammentemperatur die Emissionen minimiert werden und waren damit vergleichbar mit den Feld- und Prüfstandsmessungen am DBFZ.

9) *Die Idee für ein schnelleres und „besseres“ emissionsärmeres Anzündverhalten mit speziellen Anzündhilfen soll geprüft werden:*

- „xeos Holzbrikett“ als Anzündmodul

- ggf. „xeos Kat-Freibrenn-Brikett“

Eine verkürzte und damit emissionsärmere Anzündroutine wurde entwickelt und getestet, siehe Punkt 2). Diese soll in der Bedienungseinleitung des neuen Ofens einfließen.

Mit Briketts wurden Vorversuche durchgeführt. Diese haben gezeigt, dass Briketts wegen der benötigten hohen Festigkeit mit der daraus resultierenden Dichte deutlich langsamer abbrennen als Scheitholz. Ein Anzündbrikett müsste für den Ofen speziell entwickelt werden. Dies war im Rahmen des Vorhabens nicht möglich.

Literaturverzeichnis

- [1] Y. Li, J. Qu, F. Gao, S. Lv, L. Shi, C. He, J. Sun, *Applied Catalysis B: Environmental* **2015**, *162*, 268-274.
- [2] S. Andreoli, F.A. Deorsola, C. Galletti, R. Pirone, *Chemical Engineering Journal* **2014**, *278*, 174–182.
- [3] J. Hu, W. Chu, L. Shi, *J. of Nat. Gas Chem.* **2008**, *17*, 159-164.
- [4] 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.
- [5] 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.