

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)

---

# **Minderung der Schadstoffemissionen durch katalytisch wirksame Baugruppen in einem neuartigen Kaminofen**

---

**Endbericht (gefördert unter dem DBU-AZ 28412)**

**Projektlaufzeit : 01.12.2011 – 31.12.2012**

## **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)**

**Martin Herbon (Universität Leipzig)**

**Bodo Specht (Specht)**

**Frank Werner (Specht)**

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)

---

# **Minderung der Schadstoffemissionen durch katalytisch wirksame Baugruppen in einem neuartigen Kaminofen**

---

**Endbericht (gefördert unter dem DBU-AZ 28412)**

**Projektlaufzeit : 01.12.2011 – 31.12.2012**

## **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)**

**Martin Herbon (Universität Leipzig)**

**Bodo Specht (Specht)**

**Frank Werner (Specht)**

• **Projektkennblatt**  
der  
**Deutschen Bundesstiftung Umwelt**



Az	<b>28412</b>	Referat	<b>24</b>	Fördersumme	<b>118.000 €</b>
<b>Antragstitel</b>		<b>Untersuchung innovativer Ansätze zur Minderung der Schadstoffemissionen durch katalytisch wirksame Baugruppen in einem neuartigen Kaminofen - Vorphase</b>			
<b>Stichworte</b>		Kaminofen, Emissionsminderung			
Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)		
<b>13 Monate</b>	<b>01.12.2011</b>	<b>31.12.2012</b>	<b>1</b>		
Zwischenbericht (Erstellungsdatum)	<b>29.06.2012</b>				
<b>Bewilligungsempfänger</b>	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			Frank Werner	
<b>Kooperationspartner</b>	Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH (DBFZ)				
	Torgauer Str. 116 04347 Leipzig				
	Institut für Technische Chemie der Universität Leipzig Linnéstr. 3-4 04103 Leipzig				
<b>Zielsetzung und Anlass des Vorhabens</b>					
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Aufzeigen von Methoden und Wegen zur Minderung gesundheitsrelevanter Schadstoffe und Umsetzung in einen Prototyp → Verringerung der Schadstoffbildung (und nicht nachträgliche Reduzierung) zur klimafreundlichen und nachhaltigen Wärmebereitstellung auf Basis von naturbelassenem Stückholz in Privathaushalten</li> </ul>					
<b>Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden</b>					
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Darlegung der theoretischen Grundlagen zur Entwicklung von Katalysatoren durch Universität Leipzig</li> <li>- Emissionsmessungen und Temperaturprofilzeichnung an Rost, Wand und im Brennraum → Temperaturprofile für Beurteilung der thermischen Belastung und für später geplante CFD-Simulation bei der Prototypentwicklung des Feuerraums von großer Wichtigkeit</li> <li>- Entwicklung und Optimierung katalytischer Bauteile (Katalysatorelemente) unter Beachtung von Geometrie, Druckverlust, geometrischer Oberfläche und Langzeitstabilität unter Prozessbedingungen</li> <li>- Charakterisierung der Katalysatorelemente hinsichtlich anwendungsrelevanter Parameter</li> <li>- Durchführung und Auswertung von Messungen zur Wirkungen der entwickelten katalytischen Bauteile in der vorhandenen jetzigen Feuerraumkonfiguration</li> <li>- Gezielt angelegter Dauerversuch von mehreren Wochen zu definierten Alterung der Katalysatoren</li> <li>- Optimierung der Brennraumgeometrie unter Anpassung der Verbrennungsluft und Entwicklung eines Prototyps soll in Hauptphase erfolgen</li> </ul>					
<b>Ergebnisse und Diskussion</b>					
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Es wurden folgende <u>Verbrennungsversuche</u> durchgeführt:</li> </ul>					
<b>Referenzversuch</b>					
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Zur Bestimmung der Temperatur- und Druckverhältnisse bei Betrieb im unmodifizierten Kaminofen</li> </ul>					
<b>Mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schwamm im unteren Brennraum (uBR) des Kaminofens (als mögliches Trägermaterial)</b>					
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schwämme (Größe 1: Abmessung von 90 × 200 × 20 mm) in die Wände des unteren Brennraums → Druckverlust über die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schwämme war ausreichend gering (0,33 Pa).</li> </ul>					
Deutsche Bundesstiftung Umwelt • An der Bornau 2 • 49090 Osnabrück • Tel 0541/9633-0 • Fax 0541/9633-190 • <a href="http://www.dbu.de">http://www.dbu.de</a>					

#### **Mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schwämmen mit katalytisch aktiver Phase MnOx (MnOx/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schwämme) im uBR des Kaminofens**

- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schwämme (Größe 1: Abmessungen von 90 x 200 x 20 mm) katalytisch aktive Phase MnO<sub>x</sub>
- Druckverlust ebenfalls unter 0,5 Pa
- Emissionen von CO und VOC (Org.-C) waren um 21 % bzw. 42 % reduziert

#### **Mit großen MnOx/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schwämme (Austausch kleine gegen größere Schwämme)**

- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schwämme (Größe 2: 140 x 200 x 20 mm) → mehr katalytisch aktive Oberfläche im System
- CO- und VOC-Konzentrationen um 67 % bzw. 55 % reduziert (Vergleich zum Referenzversuch)

#### **Mit kleinen MnOx/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schwämmen und Hitzerrückhalteplatte (HRP) vor dem Türfenster des uBR**

- HRP bewirkte Steigerung der Temperatur im unteren Brennraum und an den Katalysatoren
- Temperatursteigerung am Katalysator: 70 °C → höhere Umsätze von CO und VOC als ohne HRP
- Emissionen von CO und VOC waren um 62 % bzw. 85 % reduziert (Vergleich zum Referenzversuch)

#### **Mit großen MnOx/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schwämmen und einer HRP vor dem Türfenster des uBR**

- Ebenfalls höhere Katalysatortemperatur und höhere Schadstoffumsätze (als ohne HRP)
- Emissionen von CO und VOC um 87 % bzw. 92 % reduziert (Vergleich zum Referenzversuch).

#### **Mit gealterten MnOx/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schwämmen (klein) im uBR**

- Keine Desaktivierung festgestellt → Weitere Alterungsexperimente für Hauptphase geplant

#### **Mit Katalysator in unmittelbarer Nähe zum Glutbett / katalytisches Rost**

- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Wabenkörper unterhalb des Rostes eingesetzt und zusammen mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schwämmen in Seitenwänden des uBR getestet → Emissionen von CO und VOC erhöht durch verringerte Temperatur im uBR → wärmereflektierende Wirkung des Wabenkörpers

#### **Mit modifizierte Doppelplatte zur Integration eines Wabenkörpers zwischen oBR (oberen Brennraum) und uBR des Kaminofens (unterhalb des Rostes)**

- Einbau einer modifizierten Doppelplatte zwischen oBR und uBR → Zur vollständig Durchströmung und Minderung der thermisch isolierende Wirkung des Wabenkörpers → Installation direkt unterhalb der Doppelplatte führte nicht zu befriedigenden Ergebnissen

#### **Mit im Zentrum des uBR integrierten Edelstahlrohr (ER) (als mögliche Katalysatorhalterung)**

- Bestimmung des Einflusses des ER auf Druck- und Temperaturprofil des Brennraums
- Emissionen von CO und VOC waren leicht erhöht (Vergleich zum Referenztest)

#### **Mit rohrförmigen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Monolith im Edelstahlrohr (mit Isolationsmaterial)**

- Eignung des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Monolith (speziell geformt) als Trägermaterial untersuchen.
- Ringspalt zwischen Monolith und Edelstahlrohr mit temperaturbeständigem Isolationsmaterial (IM) abgedichtet (zur Unterbindung von Bypassströmung) → Monolith zerbrach bei Betrieb aufgrund der Aufschmelzung und anschließenden Erstarrung des IM und dabei auftretender hohen Spannungen.

#### **Mit rohrförmigen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Monolith im Edelstahlrohr (ohne Isolationsmaterial) bei eingesetztem TwinFire-Gate (gleiche Lamellen) im unteren Brennraum**

- Isolationsmaterial konnte als Ursache für Beschädigung des Monoliths identifiziert werden
- Bei Verwendung des TwinFire-Gate mit gleichhohen Lamellen waren die Schadstoffkonzentrationen höher als bei Verwendung des TwinFire-Gate mit unterschiedlich hohen Lamellen → Erklärung: höhere Lamellenoberfläche (bei gleichhohen Lamellen) > stärkeres Abkühlen der Flamme

#### **Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation**

- Vorbereitung einer Patentanmeldung und Einreichung beim Deutschen Patentamt
- Nach Bestätigung der Anmeldung: Veröffentlichung der Ergebnisse in Fachzeitschriften und Präsentation auf Tagungen angestrebt → zur Verbreitung der Ergebnisse und Übertragung der Entwicklung auf andere Anwendungsbereiche und Anregung von wissenschaftlichen und anwendungsorientierten Diskussionen mit anderen Forschergruppen
- Weiterhin: Ausstellung der Katalysatorprototypen auf Kongressen und Messen zur Erschließung neuer Anwendungen, die eine wirtschaftliche Verwertung vor allem durch Firma Specht zulassen

#### **Fazit**

- Die anwendungsnahen Arbeiten zur Ausarbeitung von Grundlagen und Voraussetzungen für die Integration von hochtemperaturstabilen Katalysatoren im Brennraum eines Sturzbrandkaminofens zeigen viel-versprechende Ergebnisse zur Emissionsreduzierung. Eine Weiterentwicklung der Ansätze die geplante Entwicklung des optimierten Kaminofenprototyps durch die Partner Specht, Uni Leipzig und DBFZ lassen eine deutliche Unterschreitung der Emissionswerte heutiger hochwertiger Kaminöfen erwarten.
- Übertragung der Ergebnisse auf andere Anwendungsfelder wird angestrebt und durch die Kooperationspartner gemeinsam vorangetrieben.
- Die Bearbeitung der nächsten Schritte zur Überführung in einen neuartigen Kaminofenprototyp in einer notwendigen anschließenden Hauptphase des Projektes wurde im Dezember 2012 durch Einreichung eines Förderantrages bei der DBU vorbereitet.

# Inhalt

Projektkennblatt.....	3
Abbildungsverzeichnis.....	6
Tabellenverzeichnis.....	8
Abkürzungen und Symbole .....	9
1 Zusammenfassung.....	10
2 Einleitung.....	11
3 Hauptteil.....	14
3.1 Stand von Wissenschaft und Technik, Literaturrecherche.....	14
3.2 Entwicklung eines katalytisch aktiven Rostes.....	20
3.2.1 Katalysatorscreening .....	20
3.2.2 Brünierungen .....	23
3.2.3 Makroporöse Ferrite.....	24
3.3 Katalysatoren in der Brennkammerwandung der Feuerstätte.....	31
3.3.1 Modifizierte $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Schwammkeramik als Wandkatalysator .....	31
3.3.2 Übertragung auf den Maßstab des Kaminofens.....	39
3.4 Untersuchungen am Kaminofen xeos X8 .....	40
3.4.1 Messaufbau und Messgeräte.....	40
3.4.2 Referenzversuch.....	43
3.4.3 Schwammträgerintegration in den Seitenwänden des unteren Brennraums ohne katalytische Beschichtung.....	44
3.4.4 Katalysatorintegration in den Seitenwänden des unteren Brennraums mit katalytischer Beschichtung.....	45
3.4.5 Versuche zur Steigerung des Schadstoffabbaus an den Wandkatalysatoren durch Einsatz einer Hitzerrückhalteplatte .....	46
3.4.6 Alterungsverhalten der MnOx-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Wandkatalysatoren .....	48
3.4.7 Katalysatorintegration in unmittelbarer Nähe zum Glutbett - Rostkatalysator .....	52
3.4.8 Minderung der Emissionen während des oberen Abbrandes - Referenzversuch .....	58
4 Fazit.....	60
Literaturverzeichnis.....	64
Anhang 1 Röntgen-Pulverdiffraktometrie .....	66
Anhang 2 zur Rasterelektronenmikroskopie .....	70
Anhang 3 zum Katalysator-Screening.....	71

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 3.1:	Mehrphasendiffusion bei Beginn (links) und nach gewisser Dauer der Diffusion (rechts) nach [16] .....	15
Abbildung 3.2:	Wachstum des Nickelaluminates durch Konterdiffusion [19].....	16
Abbildung 3.3:	NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Lage „Spinel“ gebildet in 73 h bei 1400 °C [20] .....	16
Abbildung 3.4:	Schichtdicke der NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Lage als Funktion der Zeit [20].....	17
Abbildung 3.5:	Temperatur-Umsatz-Diagramm der Oxidation von Methan mit MnO <sub>x</sub> /ZrO <sub>2</sub> -γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katalysatoren [28].....	19
Abbildung 3.6:	XRD-Spektrum von Nickelferrit auf SiO <sub>2</sub> durch Sol-Gel-Methode.....	21
Abbildung 3.7:	Phasenanalysen des reinen Ferrits und der unterstöchiometrischen Ferrite von 1 mit 1:2, 2 mit 1:4, 3 mit 1:5, 4 mit 1:10 und 5 mit 1:20 im Verhältnis des zweiwertigen Metalls zum Eisen(III), die mit einem Quadrat gekennzeichneten Reflexe stammen von Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	22
Abbildung 3.8:	Proben des (von links) unbehandelten, einmal brünierten und dreifach brünierten TwinFire-Gate-Materials .....	24
Abbildung 3.9:	Tablette eines Nickelferrit Formkörpers mit 40 % Porosität (links) und SEM Bild dieser Probe (rechts) .....	25
Abbildung 3.10:	Auswertung der Quecksilber-Intrusion der Füllstofftablette mit 40 % Porosität .....	26
Abbildung 3.11:	Schema Darstellung zum Schlickergussverfahren .....	26
Abbildung 3.12:	Schlickergusskörper mit 56 % Porosität .....	27
Abbildung 3.13:	Auswertung der Quecksilberintrusion der Schlickergussprobe mit 56 % theoretischer Porosität (bestimmt durch den Volumenanteil des Füllstoffes). .....	28
Abbildung 3.14:	Probe aus Nickelferrit durch Aufschäumung von PU erhalten.....	28
Abbildung 3.15:	Schwammreplika bestehend aus Nickelferrit (links) und REM Aufnahme der Probe (rechts).....	29
Abbildung 3.16:	Schwammreplika aus Hausmannit (Stegoberfläche).....	30
Abbildung 3.17:	Schwammkeramiken (Bild a) mit Zelldichten von 45, 10 und 65 PPI (von links nach rechts) [36] und Detailaufnahme der Schwamm-Struktur (Bild b) [5].....	31
Abbildung 3.18:	Diffraktogramme der Referenz R1500°C/8 h und der CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -modifizierten Keramik .....	33
Abbildung 3.19:	REM-Aufnahme der unbehandelten Keramik, NiO500°C/0,25 h/ M und Ni1500°C/8 h/ M (von links nach rechts).....	35
Abbildung 3.20:	Schematische Darstellung zum Aufbau des Reaktors der VGA [37].....	36
Abbildung 3.21:	Temperatur-Umsatz-Diagramm der Propanoxidation mit dem Monolithen der modifizierten Schwammkeramik der Probe Co1500°C/8 h/ M und Referenz R25°C/ M.....	37
Abbildung 3.22:	Übersicht zu den modifizierten Schwammkeramiken.....	38
Abbildung 3.23:	Prinzipzeichnung des Kaminofen-Prüfstandes mit Abgasmessstrecke (heiß) für die Emissionsmessung und Prozesscharakterisierung am xeos X8.....	40
Abbildung 3.24:	Fotos des Kaminofen-Prüfstandes mit xeos X8 für die Emissionsmessung und Prozesscharakterisierung .....	41

Abbildung 3.25:	Zeitlicher Verlauf der Temperaturen während des Referenzversuchs .....	43
Abbildung 3.26:	Zeitlicher Verlauf der Konzentrationen von CO, VOC und der Summe der Aromaten bei dem durchgeführten Referenzversuch.....	44
Abbildung 3.27:	Fotografie des Versuchsaufbaus mit unbeschichteten Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Schwämmen im unteren Brennraum.....	44
Abbildung 3.28:	Fotografie des Versuchsaufbaus mit katalytisch aktivierten Schwämmen (MnO <sub>x</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Größe 1: 90 × 200 × 20 mm) im unteren Brennraum .....	45
Abbildung 3.29:	Fotografie des Versuchsaufbaus mit katalytisch aktivierten Schwämmen (MnO <sub>x</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Größe 2: 140 × 200 × 20 mm) im unteren Brennraum .....	46
Abbildung 3.30:	Fotografie des Versuchsaufbaus mit der Hitzerrückhalteplatte im unteren Brennraum .....	47
Abbildung 3.31:	Ausgewählte Fotos der Wandkatalysatoren (Größe 1) bei der durchgeführten Alterung unter Praxisbedingungen (Vorführkaminofen) für ca. 185 h realer Betriebszeit.....	48
Abbildung 3.32:	Ausgewählte Fotos der Wandkatalysatoren (Größe 2) bei der durchgeführten Alterung unter Praxisbedingungen (Vorführkaminofen) für ca. 144 h realer Betriebszeit.....	51
Abbildung 3.33:	Fotografie des im Betrieb befindlichen Wabenkörpers (unbeschichtet) unterhalb des Rostes.....	53
Abbildung 3.34:	Schematische Darstellung der modifizierten Doppelplatte für die Integration eines Wabenkörpers.....	54
Abbildung 3.35:	Fotografie des am Doppelboden befindlichen Edelstahlrohres mit installiertem und nach DBFZ-Vorgaben angefertigten Monolithen der Firma Haldenwanger .....	55
Abbildung 3.36:	Schematische Zeichnung des installierten Monolithen im Edelstahlrohr (Draufsicht).....	56
Abbildung 3.37:	Zeitlicher Verlauf der Temperaturen mit installiertem Edelstahlrohr im Zentrum des unteren Brennraums .....	56
Abbildung 3.38:	Foto des beschädigten Monolithen .....	57
Abbildung 3.39:	Fotografie des Versuchsaufbaus mit Edelstahlrohr und zylindrischem Keramikmonolith, dem modifizierten TwinFire-Gate (gleich großen Lamellen) im unteren Brennraum des Kaminofens und unbeschichteten Schwämmen der Größe 2: 140 x 200 x 20 mm.....	58

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 3.1:	Absolute Temperaturen der Schmelzpunkte der in der Synthese beteiligten Komponenten.....	18
Tabelle 3.2:	Berechnete Tammann-Temperaturen und Literaturwerte der Synthesetemperaturen $T_s$ der entsprechenden Quellen.....	19
Tabelle 3.3:	Vergleich der Leistungsfähigkeit der Katalysatoren aus dem Screening.....	23
Tabelle 3.4:	Verwendete Chemikalien und Synthesebedingungen für modifizierte Schwammkeramiken .....	32
Tabelle 3.5:	Übersicht der Proben und den jeweiligen Synthesebedingungen .....	32
Tabelle 3.6:	Übersicht der charakteristischen Reflexe der erzeugten Festkörperphasen.....	34
Tabelle 3.7:	Übersicht der mit REM untersuchten Proben der modifizierten Schwammkeramiken .....	34
Tabelle 3.8:	Auflistung der Ergebnisse des Monolithscreenings.....	38
Tabelle 3.9:	Emissionswerte des Kaminofens xeos X8 ohne Modifizierungen (Referenztest, TwinFire).....	43
Tabelle 3.10:	Minderung von Emissionen bei Integration von MnOx/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Schwämmen der Größe 1: 90 × 200 × 20 mm.....	45
Tabelle 3.11:	Minderung von Emissionen bei Integration von MnOx/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Schwämmen der Größe 2: 140 × 200 × 20 mm .....	46
Tabelle 3.12:	Minderung von Emissionen bei Integration von MnOx/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Schwämmen der Größe 1: 90 × 200 × 20 mm und Hitzerrückhalteplatte .....	47
Tabelle 3.13:	Minderung von Emissionen bei Integration von MnOx/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Schwämmen der Größe 2: 140 × 200 × 20 mm und Hitzerrückhalteplatte .....	47
Tabelle 3.14:	Protokoll der Alterungsprozedur mit MnOx/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Schwämmen der Größe 1: 90 × 200 × 20 mm bei der Firma Specht unter Praxisbedingungen .....	49
Tabelle 3.15:	Minderung von Emissionen bei Integration der für 185 h unter Praxisbedingungen gealterten MnOx/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Schwämmen der Größe 1: 90 × 200 × 20 mm .....	50
Tabelle 3.16:	Protokoll der Alterungsprozedur mit MnOx/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Schwämmen der Größe 2: 140 × 200 × 20 mm bei der Firma Specht unter Praxisbedingungen .....	52
Tabelle 3.17:	Emissionswerte während dem Betrieb des Kaminofens mit dem unbeschichteten Wabenkörper unter dem Rost.....	53
Tabelle 3.18:	Vergleich der Temperatur des unteren Brennraums mit und ohne Wabenkörper ..	54
Tabelle 3.19:	Emissionswerte während Betrieb des Kaminofens mit dem unbeschichteten Wabenkörper unter dem Rost und bei Einsatz eines modifizierten Doppelbodens zur Halterung des Wabenkörpers.....	55
Tabelle 3.20:	Vergleich der Temperatur des unteren Brennraums bei Einsatz eines modifizierten Doppelbodens zur Halterung des Wabenkörpers zur Referenz.....	55
Tabelle 3.21:	Emissionswerte während dem Betrieb des Kaminofens mit einem unbeschichtetem zylindrischem Monolithen (Firma Haldenwanger) unterhalb des Rostes und bei Einsatz eines modifizierten Doppelbodens zur Halterung des Monolithen.....	56
Tabelle 3.22:	Emissionen während des Anzündbetriebes am xeos X8 („Oberbrand“-Modus)....	59
Tabelle 4.1:	Zielsetzung des geplanten Hauptphasenantrages .....	60



## 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 <sub>2</sub>	Sauerstoff
CO <sub>2</sub>	Kohlenstoffdioxid
CO	Kohlenstoffmonoxid
Org.-C	organischer Kohlenstoff
SO <sub>2</sub>	Schwefeldioxid
CH <sub>4</sub>	Methan

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

# 1 Zusammenfassung

Im Projekt wurden für eine neuartige Feuerungsstätte eine Steigerung des Wirkungsgrades und eine Verringerung der Emissionen von gesundheitsrelevanten Schadstoffen aus Verbrennungsprozessen untersucht. Dies geschieht auf Basis des xeoos der Firma Specht. Die Zielstellung der Vorphase beinhaltete die Synthese geeigneter Spinelle, die anschließend einem Katalysator-Screening sowie einem Formgebungs-Prozess unterzogen wurden. Zur Zielstellung gehörte außerdem die Erzeugung einer porösen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Schicht auf der Oberfläche des Ofenrostes durch Brünieren, wobei die  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Schicht durch Imprägnierung mit Salzlösungen zweiwertiger Metalle ( $\text{Me(II)}$ ) und anschließender Kalzinierung in einen katalytisch aktiven Ferrit vom Typ  $\text{Me(II)Fe}_2\text{O}_4$ , umgewandelt wird. Die Auswahl der für die Modifizierung des Ofenrostes in Frage kommenden Ferrite erfolgte auf Basis des Katalysator-Screenings. Eine  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schwammkeramik wurde mittels in-situ-Festkörperreaktion zu einem katalytisch aktiven Schwammkeramik-Wandkatalysator umgewandelt. Ebenso wurde ein Beschichtungsverfahren zur Herstellung einer  $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schwammkeramik und dessen Testung auf katalytische Aktivität zur Totaloxidation von Propan erarbeitet. Eine abschließende Testung des vielversprechendsten Systems auf katalytische Aktivität zur Minderung der Schadstoffe CO, VOC und Ruß, sowie ein Langzeittest am handelsüblichen xeoos der Firma Specht bildeten den Abschluss der Vorphase. Zur Entwicklung des katalytisch aktiven Rosts auf Basis von Ferriten kamen verschiedene Präparationsmethoden zum Einsatz. Die hergestellten Katalysatoren wurden anschließend als Pulver bezüglich der Aktivität zur Totaloxidation von Propan mit einer Konzentration von 1 500 ppm bei einer GHSV von  $100\,000\text{ h}^{-1}$  untersucht. Verschiedene Formgebungsverfahren wurden genutzt, um am Beispiel von  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  makroporöse Materialien zu präparieren. Die Oberfläche des Bauteils TwinFire-Gate wurde brüniert und dadurch mit einer porösen Schicht aus  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  überzogen. Anschließend wurde mit Cobalt- bzw. Nickelnitratlösung imprägniert, um nach Kalzinierung die Ferrite zu erzeugen. Die  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  Schwammkeramik-Monolithen wurden mit Metall-Nitratlösungen imprägniert und anschließend an Luft kalziniert. Nachfolgend wurde mit diesen Materialien ein Katalysator-Screening durchgeführt. Des Weiteren wurde die  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schwammkeramik durch das entwickelte Beschichtungs-Verfahren (RSSA) zu einem  $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ -System modifiziert, welches dann als Monolith auf katalytische Aktivität untersucht wurde. Abschließend erfolgte ein vierwöchiger Langzeittest des  $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Systems an einem handelsüblichen xeoos der Firma Specht. Das Katalysator-Screening der Ferrit-Pulver zeigte die prinzipielle Eignung von Nickelferrit zur Schadstoffminderung. Die hergestellten Nickelferrit-Monolithe zeigten eine ausgeprägte Makroporosität, die zusammen mit einer variablen Formgebung den Einsatz als Katalysator prinzipiell ermöglicht. Die Oberfläche des TwinFire-Gates wurde mit einer porösen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Schicht überzogen, auf der durch Imprägnierung eine Abscheidung der Zweitkomponente erreicht werden konnte. Durch eine thermische Behandlung sollte eine Bildung des Ferrits möglich sein. Dies soll im Rahmen der Hauptphase realisiert werden. Die  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schwämme konnten mittels einer in-situ-Festkörperreaktion mit Spinellen modifiziert werden. Eine Optimierung des vorhandenen Systems wird in der Hauptphase durch die Einführung weiterer Metalloxide erfolgen, so dass Mischoxide auf einer Keramik erzeugt werden und so eine Verbesserung der katalytischen Aktivität erreicht werden kann. Die durch das Beschichtungs-Verfahren RSSA modifizierte  $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schwammkeramik erzielten bereits ohne weitere und in der Vorphase nicht realisierbare Brennraumoptimierung am xeoos der Firma Specht Minderungsgrade von mehr als 50 % für CO, VOC und Rußpartikeln bei zu vernachlässigbaren Druckverlusten von 0,5 Pa. Es konnte zudem durch einen vierwöchigen Praxisbetrieb am xeoos der Firma Specht gezeigt werden, dass eine thermische und auch chemische Desaktivierung nicht nachweisbar war und das System aus Träger und Katalysatorspezies bei den Reaktionstemperaturen stabil ist. Die Brennkammerneugestaltung in der Hauptphase zusammen mit der Weiterentwicklung der Katalysatoren ist jedoch zwingend notwendig, da aufgrund des Einsatzes der Katalysatorelemente deren optimale Funktion und die Erzielung der definierten Minderungsgrade nur durch geometrische Anpassungen des Brennraumes gewährleistet werden kann.

## 2 Einleitung

Bei der Verbrennung von Biomasse mit Luftsauerstoff werden neben Kohlenstoffdioxid und Wasser weitere, zum Teil auch hochtoxische Verbindungen freigesetzt. Kleinf Feuerungsanlagen zur Verbrennung von Biomasse sind eine nicht zu vernachlässigende Quelle von Schadstoffen wie Kohlenstoffmonoxid, Methan, aromatischen Verbindungen, Ethin, polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK), sowie Ruß und Feinstaub. PAK bilden sich bevorzugt in brennstoffreichen Flammenregionen, indem sich Ethinradikale an bestehende aromatische Ringe wie Benzol anlagern. Bei niedrigen Flammentemperaturen und geringen Verweilzeiten werden die durch die sogenannte Pyrosynthese gebildeten hochtoxischen PAK nicht verbrannt. Die PAK werden dann über das Abgas, entweder adsorbiert an festen Partikeln oder durch Rußbildung als kohlenstoffreicher Feststoff in für die Umwelt äußerst schädlichen Mengen emittiert. Um diesen kohlenstoffreichen Feststoff zu verbrennen, bedarf es Temperaturen von über 800 °C bei einer Verweilzeit von mindestens einer Sekunde. Feinstaub besteht im Allgemeinen aus einer Mischung aus unvollständig verbrannten Kohlenwasserstoffen, Ruß, mineralischen Brennstoffbestandteilen und Verunreinigungen. Die Ursache einer übermäßigen Staubbildung ist in einem zu kleinen oder zu großen Verbrennungsluftverhältnis und in einem vorzeitigen Verlassen der Brennstoffpartikel aus der heißen Reaktionszone zu finden. Untersuchungen ergaben, dass bei herkömmlichen Kaminöfen bis zu 50 % der Feinstaubemissionen in der Startphase entstehen können [1]. Die Fraktionen der feinen und ultrafeinen Stäube aus Biomassefeuerungen mit einem aerodynamischen Durchmesser von weniger als 1 µm verursachen erhebliche Gesundheitsschäden. Der Feinstaub aus Holzfeuerungen bei unvollständiger Verbrennung, welcher häufig bei Einzelraumfeuerstädten auftritt, ist nach Klippel und Nussbaumer [2] zehnmal schädlicher in Bezug auf die Zelltoxizität und Chromosomenschädigung als Dieselruß. Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane (PCDD/F) entstehen hauptsächlich beim gemeinsamen Auftreten von organischen Chlorverbindungen, Kohlenstoffpartikeln und Sauerstoff in Verbrennungsprozessen, wie z.B. bei der Verbrennung belasteter Abfälle oder Altholz aus den Vorläufern Benzol, Phenol, und Diphenyl oder bilden sich in der De-Novo-Synthese bei niedrigen Temperaturen im Bereich von 180 bis 500 °C. Schwermetalle im Brennstoff wirken dabei als Katalysator und beschleunigen die PCDD/F-Bildung. Auch bei der Verbrennung von unbehandeltem Holz wurden PCDD/F detektiert [3, 4].

Der Gesetzgeber hat deshalb eine Verschärfung der gesetzlichen Grenzwerte für Kleinf Feuerungsanlagen veranlasst [5]. Auch in Zukunft werden die gesetzlichen Rahmenbedingungen für die Emission von Schadstoffen nicht gelockert, weshalb eine kontinuierliche Verbesserung der vorhandenen Verbrennungssysteme erforderlich ist.

Aus einer Studie des Umweltbundesamtes zur Bereitstellung aktueller Emissionsdaten für die Luftreinigung ging hervor, dass im Prognosezeitraum 2005 bis 2020 das Emissionsaufkommen von VOC und Staub zunehmen wird. Jedoch ist durch den verstärkten Austausch veralteter Heizgeräte durch modernere Geräte auch ein deutlicher Rückgang des Emissionsaufkommens für den gleichen Prognosezeitraum möglich. In Anlage 4 der ersten Bundesimmissionsschutzverordnung (1. BImSchV) sind die Emissionswerte für kleine und mittlere Feuerungsanlagen gesetzlich geregelt. Kaminöfen mit Flachfeuerung dürfen nach der 1. BImSchV maximal 2 000 mg/Nm<sup>3</sup> Kohlenstoffmonoxid und 75 mg/Nm<sup>3</sup> Feinstaub emittieren. Nach Eintreten der novellierten 1. BImSchV 2014 gelten verminderte Grenzwerte von 1 250 mg/Nm<sup>3</sup> Kohlenstoffmonoxid und 40 mg/Nm<sup>3</sup> Feinstaub bei Typenprüfmessungen. Eine gesetzliche Regelung der VOC-Emission für kleine und mittlere Feuerungsanlagen ist momentan nicht vorhanden. Moderne emissionsarme Kaminöfen emittieren durchschnittlich 200 mg/Nm<sup>3</sup> VOC (Org.-C). Es ist jedoch zu erwarten, dass künftige Grenzwerte weniger als 50 mg/Nm<sup>3</sup> betragen könnten.

Derzeit werden in Deutschland jährlich mehr als 200 000 Neuinstallationen von Kleinfeuerungsanlagen verzeichnet. Damit Kaminöfen die zukünftigen Grenzwerte hinsichtlich des Schadstoffausstoßes einhalten können, werden momentan verschiedene, vorrangig sekundäre Emissionsminderungsmaßnahmen diskutiert [6, 7, 8, 9].

Technische Systeme, die die Schadstoffbildung vermindern, sind weder in den USA noch in Europa bekannt. Zum Stand der Technik der Emissionsminderung bei Kleinfeuerungsanlagen gehören bislang nachgeschaltete Verfahren, die sogenannten sekundären Maßnahmen. An herkömmlichen Kaminöfen lassen sich zwar Schadstoffreduzierungen mit nachgeschalteten Katalysatoren und Abscheidern erzielen, jedoch erreichen derartige Kombinationen aus Feuerung und Nachbehandlungsstufe Wirkungsgrade von weniger als 70 %. Beispielsweise werden in den USA nachgeschaltete Katalysatoren in vielen Kaminöfen eingesetzt. Ein etablierter Hersteller dieser Systeme ist die Applied Ceramics, Inc. aus Atlanta. In Europa bietet die Firma gs-components Handelsgesellschaft m.b.H. aus Österreich diese Katalysatoren unter der Marke Firecat® an. Seit etwa zwei Jahren können Verbraucher Kaminöfen des Herstellers Caminos mit nachgeschaltetem Katalysator „KlimaKAT“ erwerben. Langzeiterfahrungen zu diesem Produkt liegen jedoch noch nicht vor. Die Vorrichtung wurde zum Einbau in der Nachverbrennungskammer von Kaminöfen konzipiert und als Europäische Patentschrift EP 1 750 071 B1 angemeldet. Die Firma Specht besitzt ein am 05.08.2009 zugeteiltes europäisches Patent EP1340943, welches einen Ofen für Festbrennstoffe mit einem Brennprinzip auf Basis der Holzvergasertechnik mit zwei übereinanderliegenden Brennkammern beschreibt. In der zweiten Brennkammer werden die Abgase aus der oberen Brennkammer mithilfe der Unterbrandtechnik nahezu vollständig verbrannt. Der xeos-Kaminofen basiert auf der von der Firma Specht entwickelten Unterbrandtechnik, deren Funktionsprinzip im Vorphasen-Antrag AZ 28412 bereits erläutert wurde. Die von der Firma Specht entwickelte Unterbrandtechnologie für Kaminöfen hat dabei im Vergleich zu herkömmlichen Durchbrandfeuerungsanlagen den Vorteil, dass die durch Pyrolyse und Vergasung gebildeten Schadstoffe mit dem Glutbett intensiv in Kontakt gebracht, aufgeheizt und schließlich effektiv nachverbrannt werden. Diese Art der Nachverbrennung entspricht einer integrierten Schadstoffminderung, bei der die Schadstoffe bereits bei der Entstehung vermindert werden. Die Emission von Kohlenwasserstoffen im xeos-Kaminofen lag zum Zeitpunkt der Antragstellung im April 2011 bei durchschnittlich 100 bis 150 mg/Nm<sup>3</sup> bei Messung des vollständigen Abbrandes mittels FTIR am DBFZ. Die mittleren Emissionswerte von Kohlenstoffmonoxid und Staub lagen bei 1 595 mg/Nm<sup>3</sup> und 49 mg/Nm<sup>3</sup> ebenfalls bei Messung des kompletten Abbrandes, der die emissionsreiche Start- und Nachlegephase enthält. Die Emissionswerte nach Typenprüfzertifikat (Messung nach DIN Certco) des Kaminofens xeos lagen durch die Unterbrandtechnologie bereits zum Zeitpunkt der Antragstellung mit 620 mg/Nm<sup>3</sup> Kohlenstoffmonoxid und 22 mg/Nm<sup>3</sup> Staub, unterhalb der Grenzwerte der 2. Stufe der 1. BImSchV (gültig ab 2015). Im Vergleich dazu beträgt die Staubemission bei Feuerungen mit oberem Abbrand 60 bis 80 mg/Nm<sup>3</sup> [10]. Um künftigen Novellierungen der 1. BImSchV gewachsen zu sein z.B. durch Minderung der Methan-Emission - und somit noch umweltfreundlichere Öfen herstellen zu können sowie Technologieführer auf dem Kaminsektor zu bleiben, wird der Scheitholz-Kaminofen xeos ständig weiterentwickelt.

Die Zielsetzung des Gesamtprojektes liegt in der Konstruktion eines Kaminofenprototyps, der emissionsseitig gesetzliche Anforderungen und Grenzwerte nach der novellierten 1. BImSchV weit unterschreitet. Bei einem angestrebten Wirkungsgrad von größer 90 % und einem Sauerstoffgehalt von 13 %, betragen die angestrebten Emissionen bei komplettem Abbrand weniger als 200 mg/Nm<sup>3</sup> Kohlenstoffmonoxid, für Staub weniger als 15mg/Nm<sup>3</sup> und für organischen Kohlenstoff kleiner 50 mg/Nm<sup>3</sup>. Die Zielsetzung der Vorphase bestand in der Entwicklung von Bauteilen wie einem katalytisch wirkendem Rost und einer katalytischen Brennkammerauskleidung. Des Weiteren sollten Voruntersuchungen zur Brennraumoptimierung sowie in der Anwendung von IR-Scheiben für den xeos-Kaminofen bei Beibehaltung der Unterbrandtechnologie erfolgen.

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

## 3 Hauptteil

### 3.1 Stand von Wissenschaft und Technik, Literaturrecherche

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

- 1 Synthese geeigneter Ferrit-Pulver, welche mittels einer Formgebung in makroporöse Ferrit-Monolithe umgewandelt werden sollen, die als Wandkatalysatoren getestet werden können.
- 2 Erzeugung einer porösen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Schicht durch Brünieren der Oberfläche des Ofenrostes, wobei die  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Schicht unter Verwendung geeigneter Vorläuferverbindungen in den Ferrit umgewandelt werden soll, um einen katalytisch aktiven Rost zu erhalten.
- 3 Modifizierung einer  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schwammkeramik mittels Festkörperdiffusion zu einer katalytisch aktiven Aluminat-Schwammkeramik, die als Wandkatalysator eingesetzt werden soll.

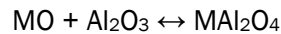
Eingehend soll erwähnt werden, dass bei der Literaturrecherche katalytische Systeme auf Basis von Edelmetallen inklusive Washcoat nicht berücksichtigt wurden. Die Begründung liegt zum Einen in den hohen Kosten der Edelmetalle, zum Anderen in erwarteten Problemen hinsichtlich des erforderlichen porösen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

Der Entscheidung für die Ferrite liegt eine Modifizierung des Fe-basierten Rostes zugrunde. In der Literatur wurden die Ferrite  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  und  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  bezüglich der Totaloxidation von Methan bereits untersucht. Die Ferrite  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  und  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  zeigten in katalytischen Testungen eine  $T_{50}$ -Temperatur von  $580\text{ }^\circ\text{C}$ , beziehungsweise  $549\text{ }^\circ\text{C}$  bei einer Methankonzentration von 2,5 Vol.-% und einer WHSV von  $9\text{ h}^{-1}$  [11]. Eine Vergleichbarkeit zum Kaminofen xeos ist nur bedingt gegeben, da in dieser Literaturquelle bei einer extrem geringen Raumgeschwindigkeit getestet wurde, jedoch konnte die prinzipielle Eignung des Systems belegt werden. Die gezeigten Temperaturen für 50 % Umsatz ( $T_{50}$ -Temperaturen) liegen deshalb deutlich unterhalb der am DBFZ erhaltenen Werte für die gleichen Ferrite. Da z.B. Nickelferrit bereits in der Abgaskatalyse eingesetzt wird, ist eine Modifizierung des Fe-basierten Rostes bzw. des Fe-basierten TwinFire-Gates mit den verschiedenen Ferriten erwünscht. Die Modifizierung soll derart erfolgen, dass auf der Oberfläche der Fe-basierten Bauteile durch Brünieren eine poröse  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Schicht erzeugt wird. Die Aufgabe dieser porösen Schicht ist es den zweiten Ferrit-Vorläufer aufzunehmen und anschließend durch thermische Behandlung in der porösen Schicht den Ferrit zu generieren. Zusätzlich ließen verschiedene Quellen [12, 13] darauf schließen, dass nichtstöchiometrische Ferrite eine erhöhte Reaktivität in Oxidationsreaktionen aufweisen.

Im Rahmen dieses Projektes wurde auch untersucht, ob die Synthese von makroporösem Ferrit unter Verwendung der in der Literatur beschriebenen Methoden wie Füllstoffprinzip [14, 15], Schlickerguss und Templatmethode [15] möglich ist. Die Verwendung von verschiedenen Ferriten im Formgebungsschritt macht eine Vielzahl von Katalysatoren möglich. Ebenfalls lassen sich durch die Art der Synthese die Eigenschaften eines einzelnen Ferrits steuern.

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

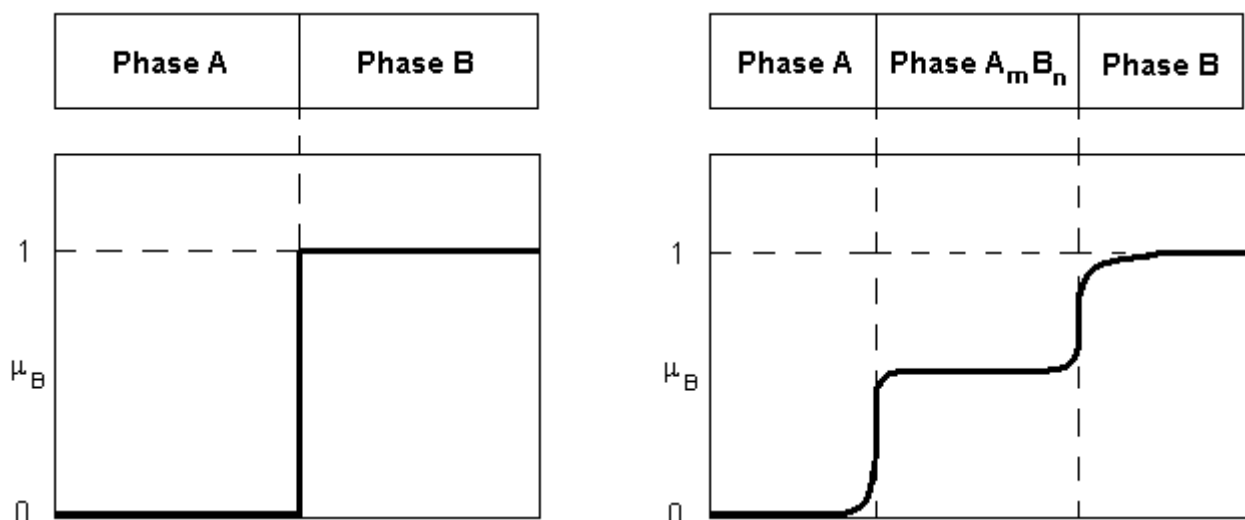
Die Modifizierung der Keramik soll durch eine Festkörperreaktion erfolgen. Neben dem benötigten Metalloxid ist die Schwammkeramik ein Edukt für die gewünschten Aluminate, deren Synthese im Sinne einer in-situ-Synthese durch Festkörperdiffusion nach Gleichung 3.1 im Projekt untersucht wurde.



Gl. 3.1

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

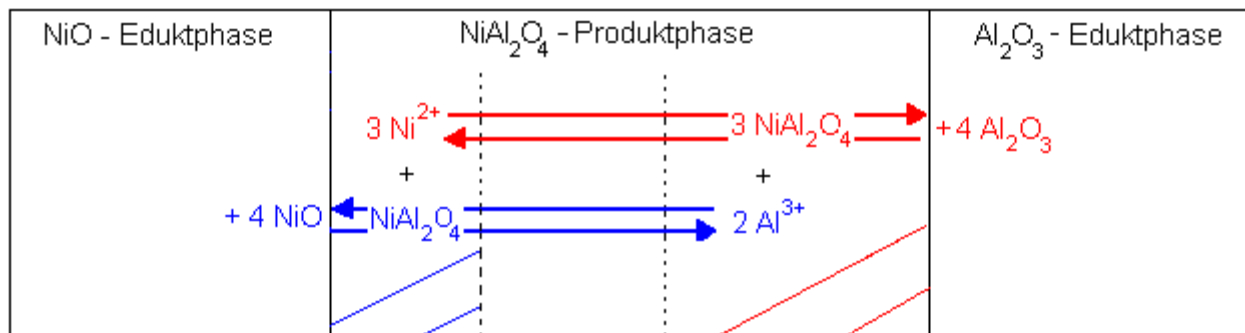
Die Festkörperdiffusion ist ein Reaktionstyp, um die Zusammensetzung eines Festkörpers gezielt zu verändern. Das Verfahren erlaubt es, durch Entzug oder Beifügung von Substanzen neue strukturelle Modifikationen zu erzeugen, ohne den strukturegebenden Festkörper zu zerstören. Der nötige Stofftransport erfolgt durch Diffusion in der festen Phase. Das Grundschemata dieser Methode besteht darin, dass zwei verschiedene feste Phasen A und B in möglichst nahen Kontakt gebracht werden und bei einer geeigneten Temperatur dem Stoffaustausch durch Diffusion unterworfen werden. Infolge des Stoffaustausches können zwischen den Phasen A und B eine oder auch mehrere Phasen neu entstehen, deren Zusammensetzung zwischen denen der Reinphasen A und B liegen. Da die Diffusion dann immer durch mindestens zwei Phasen erfolgt, spricht man von Mehrphasendiffusion (Abbildung 3.1) [16].



**Abbildung 3.1:** Mehrphasendiffusion bei Beginn (links) und nach gewisser Dauer der Diffusion (rechts) nach [16]

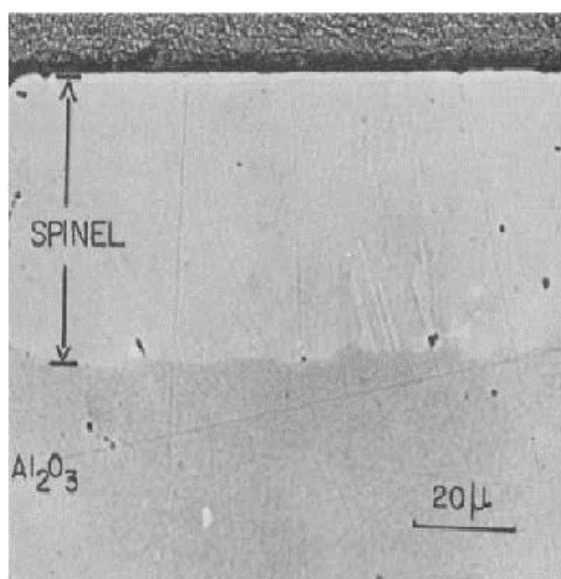
Systematische Untersuchungen von Festkörperreaktionen wurden 1926 von Tammann am Beispiel hochschmelzender Oxide durchgeführt. Als Ergebnis stellte er empirisch für Oxide und Salze fest, dass bei Multiplikation der absoluten Temperaturen der Schmelztemperaturen der Edukte mit 0,57 einen Temperaturbereich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

Im Jahr 1956 sind systematische Studien zum Mechanismus bezüglich der Synthese von Aluminaten durch Festkörperdiffusion durchgeführt worden. Lindner [19] fand durch Verfolgung des Transportes radioaktiver Marker heraus, dass die Bildung von  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  und  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  durch Konterdiffusion der  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Al}^{3+}$ , beziehungsweise der  $\text{Zn}^{2+}$  und  $\text{Al}^{3+}$ -Kationen erfolgt (vgl. Abbildung 3.2). Dabei wurde angenommen, dass die zweiwertigen  $\text{M}^{2+}$ -Ionen schneller diffundieren als die  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen, weil dann die Ladungsneutralität während der Konterdiffusion gewährleistet ist [19].



**Abbildung 3.2:** Wachstum des Nickelaluminates durch Konterdiffusion [19]

Die Arbeitsgruppe um Petit et al. [20] führte kinetische Studien bezüglich der Synthese einer  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ -Produktphase durch, die sich durch Festkörperdiffusion zwischen den polykristallinen Ausgangsstoffen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{NiO}$  bildete. Zur Synthese des Nickelaluminats pressten die Forscher die Eduktpulver Nickeloxid und Korund bei 345 bar zu zwei Tabletten, die sie dann unter geringem Überdruck übereinander positionierten. Die Tabletten wurden in Argon für verschiedene Zeiträume bei Temperaturen von 1 200 bis 1 500 °C kalziniert. Die Schichtdicke der  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ -Produktphase wurde mit einem Mikrometerokular in Kombination mit einem Lichtmikroskop ermittelt (siehe Abbildung 3.3).



**Abbildung 3.3:**  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ -Lage „Spinel“ gebildet in 73 h bei 1400 °C [20]

Um ein Geschwindigkeitsgesetz zur Nickelaluminat-Bildung aufstellen zu können, wurde die Dicke der  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ -Produktphase bei konstanter Temperatur als eine Funktion der Zeit protokolliert (vgl. Abbildung 3.4). Als Ergebnis der Untersuchungen konnte ein Geschwindigkeitsgesetz aufgestellt werden, das das Wachstum der  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ -Produktphase beschreibt (Gl. 3.2) [20].



$$x^2 = a \cdot t$$

Gl. 3.2

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

In Abbildung 3.4 ist deutlich erkennbar, dass die Nickelaluminat-Bildung mit steigender Temperatur zunimmt, was auf eine erhöhte Diffusion der Edukte rückführbar ist.

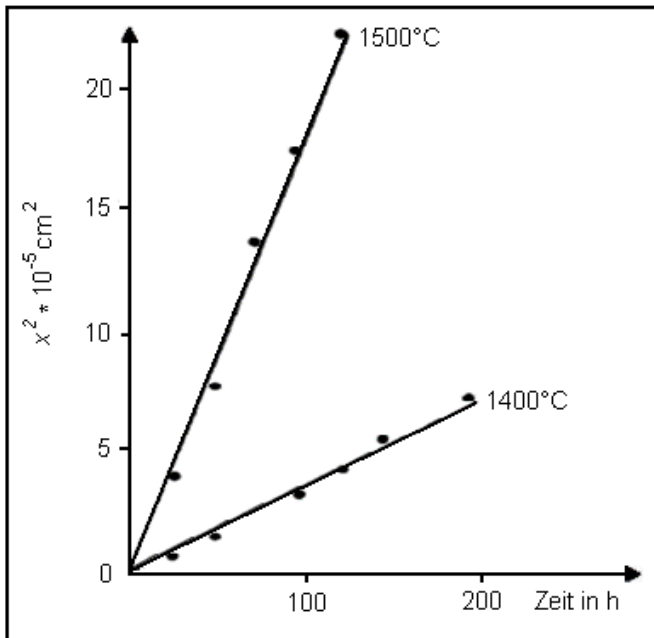


Abbildung 3.4: Schichtdicke der  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ -Lage als Funktion der Zeit [20]

In Quellen aus den vierziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts wurde oft die Herstellung der Aluminate über die sich bildenden Oxide berichtet. Die Verbindung  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , auch „Edler Spinell“ genannt, wurde durch Erhitzen einer Mischung aus  $\text{MgO}$  und  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  auf  $1\,500\text{ °C}$  nach 2 Stunden mit nahezu vollständigem Umsatz erhalten. Aus Mischungen der Oxide  $\text{ZnO}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wurde  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  mit einer Ausbeute von 50 % gewonnen [20]. Das gleiche Aluminat wurde mit einer Ausbeute von 99 % durch Kalzinieren der Oxide bei  $1\,000\text{ °C}$  für 99 Stunden erhalten [21]. Das Cobaltaluminat, auch als „Thénards Blau“ bekannt, wurde durch Kalzinieren der Oxide bei  $1\,000\text{ °C}$  für zwei Stunden mit einer Ausbeute von 75 % erhalten [18]. Bei gleicher Temperatur wurde  $\text{MnAl}_2\text{O}_4$ , mineralogisch Galaxit, aus den Oxiden gewonnen [22]. In zeitgenössischen Quellen werden die Aluminate unter Verwendung von Salzen, Aktivkohle, unter Nutzung von Metallkomplexen oder Zeolithen hergestellt, wobei die Aufzählung nicht den Anspruch auf Vollständigkeit erhebt. Bei der Herstellung der Aluminate über die Salzroute werden meist Metallnitratre verwendet, die in einer Kugelmühle homogenisiert werden und bei ca.  $200\text{ °C}$   $\text{NO}_2$  abgeben. Die verbleibenden Oxide bilden bei entsprechender Kalzinierung die gewünschten Aluminate. Die Aluminate können auch durch die sogenannte Aktivkohleroute hergestellt werden. Dazu wird zuerst die Aktivkohle mit einer wässrigen Lösung der Metallnitratre imprägniert. Anschließend wird die Kohle getrocknet, wobei die Metallnitratre in den Poren der Aktivkohle verbleiben. Nachdem bei ca.  $200\text{ °C}$  das Nitrat zersetzt wurde, erfolgt der Abbrand der Aktivkohle bei  $400$  bis  $500\text{ °C}$ . Die zurückbleibende Mischung der Metalloxide wird durch Kalzinierung in die gewünschten Aluminate überführt. Bei der Zitronensäureroute wird eine wässrige Lösung der Metallnitratre zum Zweck der Komplexbildung mit Zitronensäure versetzt. Nach Entfernung des Lösungsmittels, Zersetzung

der Nitrats und Abbrand der Zitronensäure erfolgt die Kalzinierung der homogenen Mischung von Metalloxiden. Die Synthese von Aluminaten über die Zeolithroute basiert auf dem Ionenaustausch. Das Zeolithpulver wird in eine wässrige Lösung der aluminatbildenden Kationen getaucht, was zu Folge hat, dass die  $Al^{3+}$ -Ionen eine negative Gerüstladung im Zeolithen erzeugen und eine elektrostatische Anziehung der zweiwertigen  $M^{2+}$ -Ionen bewirkt wird. Nach dem Ionenaustausch wird der Zeolith thermisch zerstört, was zur Folge hat, dass die Metallionen homogen verteilt in einer amorphen Alumosilikat-Phase vorliegen. Bei anschließender Kalzinierung erfolgt die Aluminat-Bildung [23]. Da die zuletzt genannten Routen letztendlich alle auf einer Kalzinierung der Oxide beruhen, wurde sich im Rahmen des Projektes für die Imprägnierung der Schwammkeramik mit den sehr gut wasserlöslichen Metallnitraten mit anschließender Kalzinierung der Oxide entschieden. Werden die entscheidenden Vorteile betrachtet, dass unter Anwendung der Festkörperdiffusion die poröse Struktur der Schwammkeramik erhalten bleiben kann und das Material mit hoher Temperaturwechselbeständigkeit generiert werden können, so erscheint diese Synthesestrategie als vielversprechend. Die Imprägnierung der Schwammkeramik mit den Metallnitraten der zweiwertigen Metallionen hat außerdem den Vorteil eines kostengünstigen Verfahrens. Die für die Festkörpersynthese benötigten Temperaturen können mit Hilfe der bereits genannten Tammann-Temperatur sowie unter Berücksichtigung der Literaturwerte festgelegt werden. Die absoluten Temperaturen der Schmelzpunkte der an der Synthese beteiligten Komponenten sind in Tabelle 3.1 aufgeführt.

**Tabelle 3.1:** Absolute Temperaturen der Schmelzpunkte der in der Synthese beteiligten Komponenten

Monoxid	Temperatur der Monoxid-Bildung aus dem Nitrat / K [Quelle]	$T_m$ Monoxid / K [Quelle]	$T_m \alpha-Al_2O_3$ / K [Quelle]	Aluminat	$T_m$ Aluminat / K [Quelle]
MgO	703 [24]	3105 [25]	2327 [25]	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2408 [18]
NiO	1373 [26]	2257 [25]	2327 [25]	NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2293 [18]
CoO	1373 [25]	2208 [25]	2327 [25]	CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2233 [18]
ZnO	413 [25]	2248 [25]	2327 [25]	ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2223 [18]
MnO	1400 [25]	2123 [25]	2327 [25]	MnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2030 [18]

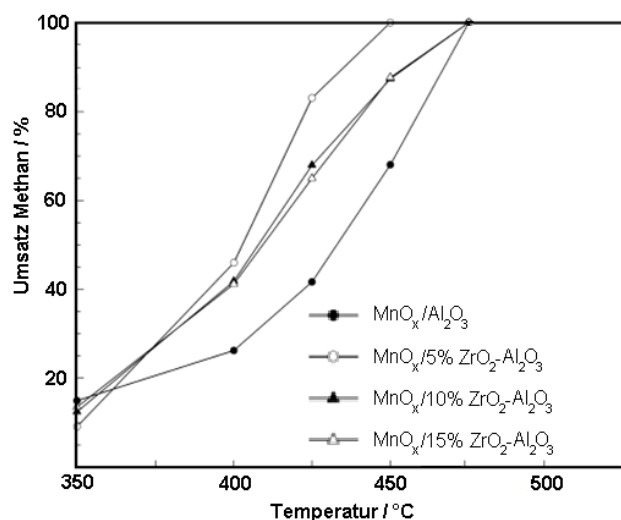
In Tabelle 3.2 ist eine Aufstellung der Tammann-Temperaturen und der in der Literatur gefundenen Synthesetemperaturen der gewünschten Aluminate angegeben. Die in Tabelle 3.2 aufgeführten Synthesetemperaturen liegen unterhalb der Temperatur der thermischen Zerstörung der Schwammkeramik, die, nach Herstellerangaben, ca. 2 325 K beträgt.

Wie bereits erwähnt, sind Verfahren zur Immobilisierung von Aluminat-Katalysatoren auf Schwammkeramiken unter Verwendung der Festkörperdiffusion in der Literatur nicht bekannt. Es gibt jedoch Untersuchungen, in denen die im Vorfeld synthetisierten Aluminate NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> durch Sintern auf eine Mullitkeramik immobilisiert wurden. Dieses System wurde bezüglich der katalytischen Aktivität zur Totaloxidation von Methan mit den Aluminaten NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> untersucht.

**Tabelle 3.2:** Berechnete Tammann-Temperaturen und Literaturwerte der Synthesetemperaturen  $T_s$  der entsprechenden Quellen

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

An den Spezies NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> konnte Methan mit 2 Vol.-% und einer WHSV von 2,5 h<sup>-1</sup> bei 720 und 722 °C zu 50 % umgesetzt werden [27]. Anhand der nachgewiesenen katalytischen Aktivität ist eine Modifizierung der  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schwammkeramik mit den genannten Aluminaten NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> im Rahmen einer Festkörperreaktion sinnvoll. Erweiternd wurde sich im Verlauf des Projektes dafür entschieden, die  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schwammkeramik mit den Aluminaten NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und MnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> zu modifizieren. Falls die mit den Aluminaten modifizierten Schwammkeramiken in katalytischen Testungen zu geringe Aktivitäten zeigen, könnte als Alternative versucht werden, auf der Schwammkeramik durch Sintern Manganoxid zu immobilisieren. Das von den Autoren [28] als MnO<sub>x</sub>-Katalysator auf ZrO<sub>2</sub>- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Trägern bezeichnete System erreichte bei einem Zustrom von 0,7 Vol.-% Methan und 8,2 Vol.-% Sauerstoff, verdünnt in Stickstoff, eine  $T_{50}$ -Temperatur von ca. 400 °C bei einer GHSV von 5 000 h<sup>-1</sup> (siehe Abbildung 3.5).



**Abbildung 3.5:** Temperatur-Umsatz-Diagramm der Oxidation von Methan mit MnO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysatoren [28]

Dieses System kann bei Verzicht auf ZrO<sub>2</sub> direkt mit den Aluminaten verglichen werden. Eine Synthese ist mit der gleichen Schwammkeramik, wie auch für die Aluminate verwendet, möglich.

## 3.2 Entwicklung eines katalytisch aktiven Rostes

### 3.2.1 Katalysatorscreening

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

#### Synthesemethoden

##### Fällungsreaktionen:

Die Darstellung von  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  in unterschiedlichen stöchiometrischen Zusammensetzungen erfolgte wie in der Literatur beschrieben [29]. Es wurden die entsprechenden Volumina einer 1 M Nickelnitrat-Lösung und einer 1 M Eisen(III)-nitrat-Lösung vorgelegt und mit einer Tropfvorrichtung wurde eine 1,25 M Natriumhydroxid-Lösung zugegeben. Unter starkem Rühren wurde der pH-Wert auf einen konstanten Wert von 10 eingestellt. Die Suspension wurde für mehrere Tage gealtert. Nach Beendigung der Alterung wurde die Lösung filtriert, fünfmal mit Wasser gewaschen und anschließend der Filterkuchen getrocknet. Der erhaltene Feststoff wurde für 3,5 h bei 1 000 °C kalziniert. Die Phasenanalyse zeigte reines Nickelferrit.

##### Feststoffreaktion:

Die Darstellung von  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  erfolgte wie in der Literatur beschrieben [12]. Das für die Reaktion benötigte Calciumoxid wurde im Vorfeld durch Brennen von Calciumhydroxid für 8 h bei 1 000 °C gewonnen. Das so hergestellte Calciumoxid wurde stöchiometrisch zu einem Gemenge mit Eisen(III)-oxid gemörsert und anschließend für 4 h bei 1 000 °C kalziniert. Die Charakterisierung zeigte die Übereinstimmung der Signale der Probe mit dem Calciumferrit aus der Datenbank.

##### Komplexierungsmethoden:

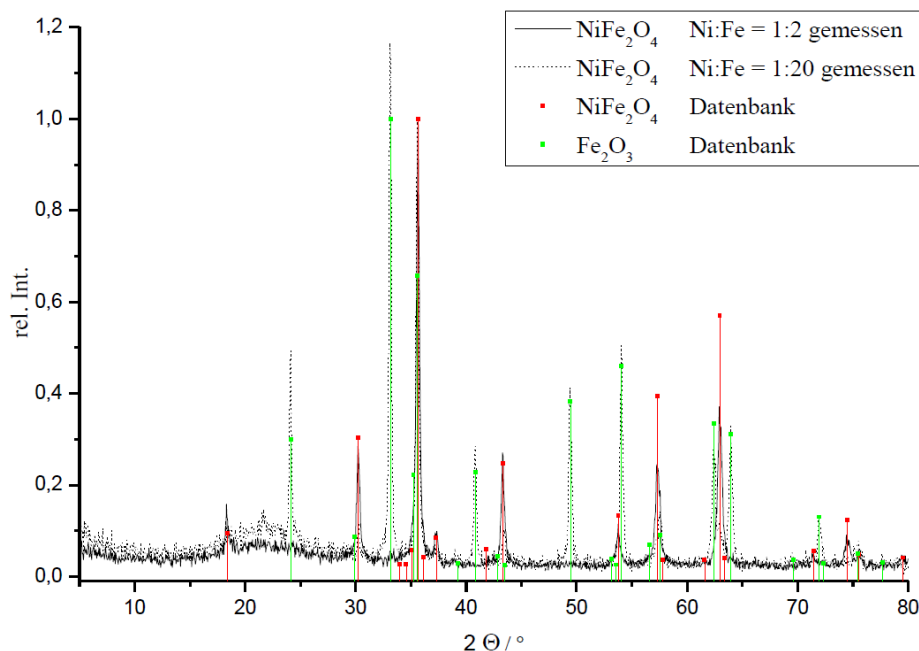
Die Darstellung von bspw.  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  erfolgte nach einer Literaturvorschrift [30]. Dabei werden die zwei- und drei-wertigen Metallionen durch Chelatbildner wie z.B. Zitronensäure in eine enge räumliche Nähe gebracht. Durch Netzwerkbildner wie Ethylenglykol wird anschließend die Viskosität der Lösung stetig erhöht und es kommt nach der thermischen Zersetzung der organischen Komponenten zu einer Feststoffreaktion. Das Stoffmengenverhältnis von Zitronensäure zu Metallionen betrug dabei 3:1, das Massenverhältnis von Zitronensäure zu Ethylenglykol betrug 60:40.

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

##### Sol-Gel-Materialien:

Durch die Verwendung von Tetraethylorthosilikat (TEOS), das durch Hydrolyse Kieselsäure freisetzt, sollte ein poröses  $\text{SiO}_2$  Netzwerk gebildet werden. Eine Füllung der Poren mit den Precursoren für die Bildung des Ferrits sollte die hohe Oberfläche des porösen  $\text{SiO}_2$  mit der Aktivität des Ferrits kombinieren. Für die Synthese wurde eine Reaktionsmischung gewählt, in der Ethanol, Wasser und TEOS durch Salpetersäure zur Reaktion gebracht wurden. Zusätzlich wurden dem System die Metallnitrats zugesetzt, die eine Anreicherung in den Poren erfahren sollten. Die Kalkulation der

Massenverhältnisse sollte gleiche Anteile an Ferrit und SiO<sub>2</sub> ergeben. Nach der Gelierung und Alterung des Körpers wurde eine Trocknung durchgeführt. Dabei wurden die Nitrate thermisch zerstört und anschließend erfolgte die Kalzinierung und Ferritbildung. Die Charakterisierung belegte die Bildung des Ferrits und zeigte den SiO<sub>2</sub>-Anteil als amorphen Anteil im Diffraktogramm (siehe Abbildung 3.6) zwischen 2 Theta Werten von 18° bis 25°.

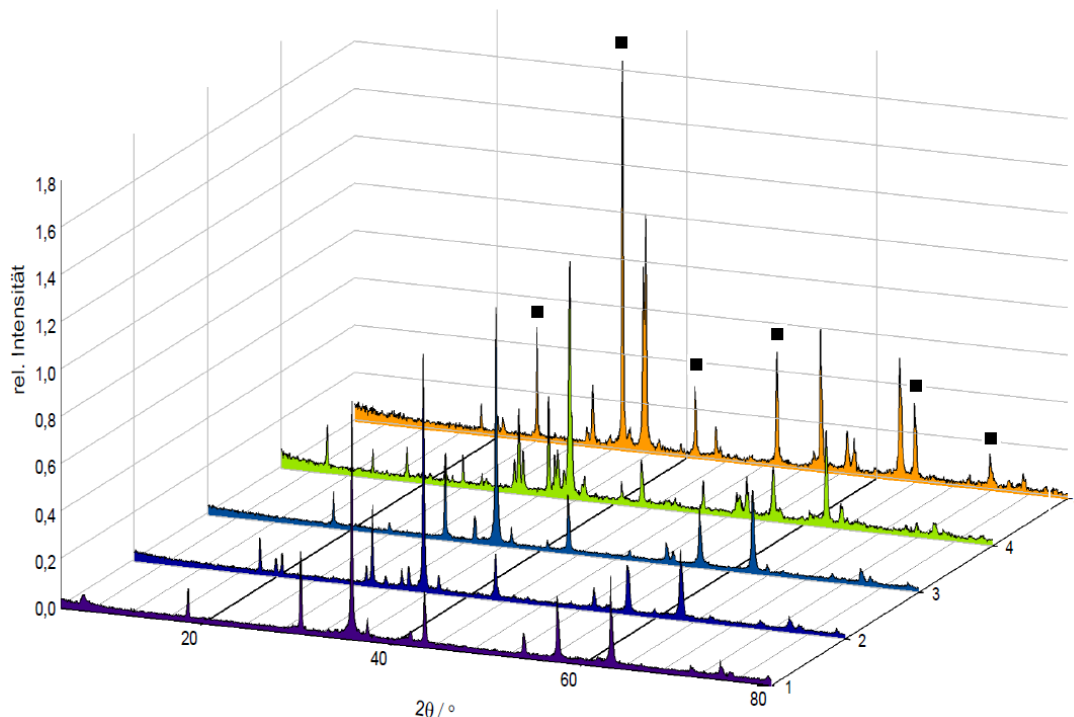


**Abbildung 3.6:** XRD-Spektrum von Nickelferrit auf SiO<sub>2</sub> durch Sol-Gel-Methode

#### Reaktionssinterung:

Eine homogene Mischung aus drei Komponenten kann durch Sinterprozesse, gekoppelt mit einer Zersetzungsreaktion als Triebkraft der Reaktion, direkt das Reaktionsprodukt und den Füllstoff liefern. Es wurde Kaliumkarbonat mit Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und dem entsprechenden Metallsulfat innig verrieben und daraufhin einer ersten thermischen Behandlung unterzogen. Dabei entweichendes CO<sub>2</sub> verschiebt das thermodynamische Gleichgewicht auf die Seite der Sinterprodukte. Die erhaltene Mischung wurde erneut gemahlen und anschließend gepresst. Das während der ersten Sinterung entstandene Kaliumsulfat fungiert wie bei den vorherigen Reaktionswegen als Füllstoff und Sinterhilfsmittel zugleich. Das zweite Reaktionsprodukt, der Ferrit, wurde durch die mechanische Zerkleinerung in der Mühle für die Sinterung vorbereitet. Die gepresste Tablette wird erneut gesintert und anschließend die wasserlösliche K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Phase extrahiert. Eine katalytische Testung ohne vorherige Extraktion zeigte eine deutlich niedrigere Aktivität des Materials im Vergleich zur extrahierten Probe. Dies zeigt deutlich den Zugewinn an reaktiver spezifischer Oberfläche durch die Extraktion.

Als Ausgangspunkt für die Modifikation des Rostes wurden verschiedene Katalysatoren auf Basis von vor allem Eisen hergestellt. Die Proben wurden zudem in Anlehnung an die Literaturrecherche auch mit nichtstöchiometrischen Verhältnissen der zwei- und dreiwertigen Metallionen präpariert. Die anschließende Phasenanalyse zeigte jedoch, dass eine Synthese von unterstöchiometrischen Ferriten nicht möglich ist. Bei einem Verhältnis von 1:20 wurde der stöchiometrische Spinell gebildet und überstöchiometrisches Eisen wurde als Eisen(III)-oxid im Produkt nachgewiesen (siehe Abbildung 3.7). Deutlich wird dabei, dass durch Zunahme des Eisengehaltes ausschließlich Eisenoxid-Reflexe zu den konstanten Ferrit Reflexen hinzukommen.



**Abbildung 3.7:** Phasenanalysen des reinen Ferrits und der unterstöchiometrischen Ferrite von 1 mit 1:2, 2 mit 1:4, 3 mit 1:5, 4 mit 1:10 und 5 mit 1:20 im Verhältnis des zweiwertigen Metalls zum Eisen(III), die mit einem Quadrat gekennzeichneten Reflexe stammen von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Nach erfolgter Phasenanalyse wurden *alle* präparierten Katalysatorpulver am DBFZ auf die katalytische Leistungsfähigkeit untersucht (siehe Tabelle 3.3). Die insgesamt geringe Aktivität der Katalysatoren in diesem Nickelferrit basierendem System nahm von 1:2 bis 1:20 hin ab, vermutlich weil der Anteil an Ferrit verringert wurde. Sie sind deshalb in Tabelle 3.3 nur als Beispiel der 1:2 Zusammensetzung (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) dargestellt. Als Testreaktion wurde die Propanoxidation bei einer GHSV von 100 000 h<sup>-1</sup> mit Temperaturrampe gewählt. Die in der Tabelle 3.3 angegebenen Werte beziehen sich dabei auf die Oxidation von Propan mit einer Konzentration von 1500 ppm bei 13 Vol.-% Sauerstoff. Die Bildung einer katalytisch aktiven Defektstruktur konnte nicht beobachtet werden. Das überstöchiometrische Eisen lag als Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Katalysatorpulver vor.

Der Einfluss der spezifischen Oberfläche auf die Reaktionsgeschwindigkeit eines beliebigen Katalysatorsystems ist hinreichend bekannt. Da jedoch eine Bestimmung der spezifischen Oberfläche der in Tabelle 3.3 getesteten Pulver, die in einen Monolith zu überführen sind, auf Grund der exemplarisch gefundenen Werte von weniger als 5 m<sup>2</sup>/g (entspricht Fehlergrenze der Methode!) nicht zielführend ist, wurde auf eine Angabe in der Tabelle und eine Diskussion verzichtet. Die Bestimmung der katalytischen Aktivität sollte Hinweise auf die prinzipielle Eignung der Materialien für die angestrebte Reduzierung der Kohlenwasserstoffe im Abgas eines Kaminofens liefern. Die für die Arbeitspakete 2 und 3 hergestellten Katalysatoren basieren auf den Erkenntnissen der Pulvermessungen. Die Herstellung der Monolithen, die eine nicht messbare Oberfläche besitzen, erfolgte bei Temperaturen die höher als die maximale Betriebstemperatur liegen, weshalb eine thermische Desaktivierung durch Sinterung oder Zerstörung wahrscheinlich auszuschließen ist. Eine weitere Abnahme der reaktiven Oberfläche ist somit nicht relevant. Die Vergiftung der aktiven Zentren

durch beispielsweise Schwefelverbindungen ist aufgrund des niedrigen natürlichen Schwefelgehaltes in unbehandeltem Scheitholz nicht zu erwarten.

**Tabelle 3.3:** Vergleich der Leistungsfähigkeit der Katalysatoren aus dem Screening

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

RS - Reaktionssintern

SG - Sol-Gel

CF - Co-Fällung

F - Festkörperreaktion

E - extrahiert

NE - nicht extrahiert

### 3.2.2 Brünierungen

Die Umwandlung einer eisenhaltigen Oberfläche in Edelmetall (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) wird als Brünierung bezeichnet. Diese bereits sehr alte Technik fand z.B. im Schwärzen von Feuerwaffen eine wichtige Anwendung. Die Oberfläche wird dabei durch Oxidation in eine dünne poröse oxidische Schicht umgewandelt. Die Schichtdicke ist dabei von den Bedingungen der Brünierung abhängig. Die grundlegende Idee im Rahmen des Projektes besteht in der partiellen Bildung einer integrierten Schicht von Edelmetall, die durch Imprägnierung mit Metallsalzlösungen und anschließender Kalzinierung in einen katalytisch aktiven Ferrit umgewandelt wird. Es existieren verschiedene Methoden zum Brünieren von eisenhaltigen Materialien. Die konventionellen Methoden arbeiten mit kochenden Säuren oder Basen, Salzschmelzen oder Ölen. Im Rahmen dieses Projektes wurden vier verschiedene Methoden erprobt:

- Natronlauge 15 M, 140 °C, Zusatz von Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> und NaNO<sub>2</sub>
- Natronlauge-Schmelze
- Abschrecken glühenden Metalls in Leinöl
- Abbrennen von Leinöl von der Oberfläche.

Wie bereits im Zwischenbericht festgestellt wurde, war es nicht möglich, den hochlegierten Stahl des normalen Rostes im xeos zu brünieren. Der extrem hohe Anteil von vor allem Chrom machte diesen Ansatz unmöglich. Die Idee der Ferritbildung konnte jedoch auf ein neues System der Firma Specht übertragen werden, mit dem eine Brünierung möglich ist. Der Stahl des TwinFire-Gates (1.4841) lässt sich durch Abschrecken des 1 000 °C heißen Materials in kaltem Leinöl mit einer porösen Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Schicht überziehen. Diese nicht abriebfeste Schicht wurde auf Temperaturbeständigkeit durch mehrfaches Erhitzen auf 1 000 °C überprüft. Bei Sichtprüfung wurden weder Abplatzungen noch anderweitige Beschädigungen beobachtet (siehe Abbildung 3.8).

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

Brünierung des TwinFire®-Gates durch Leinöl:

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



**Abbildung 3.8:** Proben des (von links) unbehandelten, einmal brünierten und dreifach brünierten TwinFire-Gate-Materials

Durch Imprägnierung mit Nickelnitrat- und Kobaltnitrat-Lösung und anschließender Trocknung konnte eine Abscheidung der zweiwertigen Metallionen erreicht werden. Durch eine thermische Behandlung bei 1 000 °C sollte eine Bildung des Ferrits innerhalb von 24 h möglich sein. Dies soll im Rahmen der Hauptphase realisiert werden.

### 3.2.3 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 xeos die Kontaktzeiten zwischen Reaktionsgas und Katalysator durch die extrem hohe GHSV von ca. 100 000 h<sup>-1</sup> sehr gering sind und sehr hohe Temperaturen am Katalysator vorliegen, befindet sich das System kinetisch im Bereich des äußeren Stofftransportes (Filmdiffusions-kontrollierter Bereich). Das bedeutet, dass ein gut ausgebildetes Mikro- bzw. Mesoporensystem (z.B. im Washcoat) nicht oder bei dünner Schicht nur unvollständig genutzt werden kann. Durch die Herstellung von Formkörpern mit einer makroporösen Struktur (Porengrößen deutlich oberhalb von 50 nm) wurde eine Erhöhung der Oberfläche erreicht, ohne dass dabei Mikro- oder Mesoporen gebildet werden.

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

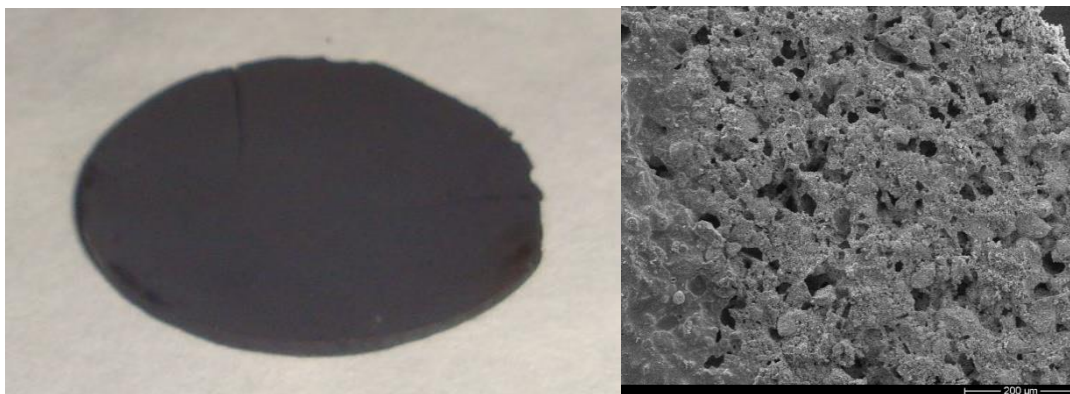


Ausgehend von Nickelferrit wurden verschiedene Methoden zur Generierung poröser katalytisch aktiver Monolithe erprobt. Dabei kamen das Füllstoffprinzip in Tabletten, Füllstoffprinzip in Schlickern, das Schäumen von Feststoffen in einer Polyurethanmatrix und Replikate von offenzelligen PU-Schäumen zum Einsatz. Die auf verschiedene Weise hergestellten Monolithe wurden mittels Rasterelektronenmikroskop untersucht. Zu erkennen ist eine ausgeprägte Makroporosität der Proben (siehe Abbildungen 3.9, 3.12, 3.14 und 3.16) die, zusammen mit einer variablen Formgebung, den Einsatz als Katalysator prinzipiell ermöglicht.

#### Füllstoffprinzip:

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

Ausgehend von diesem Füllstoffprinzip wurden mittels geeigneten Presswerkzeugen Tabletten hergestellt und gesintert. Dabei wurden sowohl die Kornfraktion wie auch der theoretische Volumenanteil des Füllstoffes variiert. Im Folgenden ist eine Probe mit 40 % Porosität gezeigt (siehe Abbildung 3.9). Im hochaufgelösten Bild vom Elektronenmikroskop ist die poröse Struktur klar zu erkennen. Eine Überprüfung durch Quecksilberintrusion bestätigte den stark porösen Aufbau der Probe. Die Probekörper sind mechanisch belastbar.



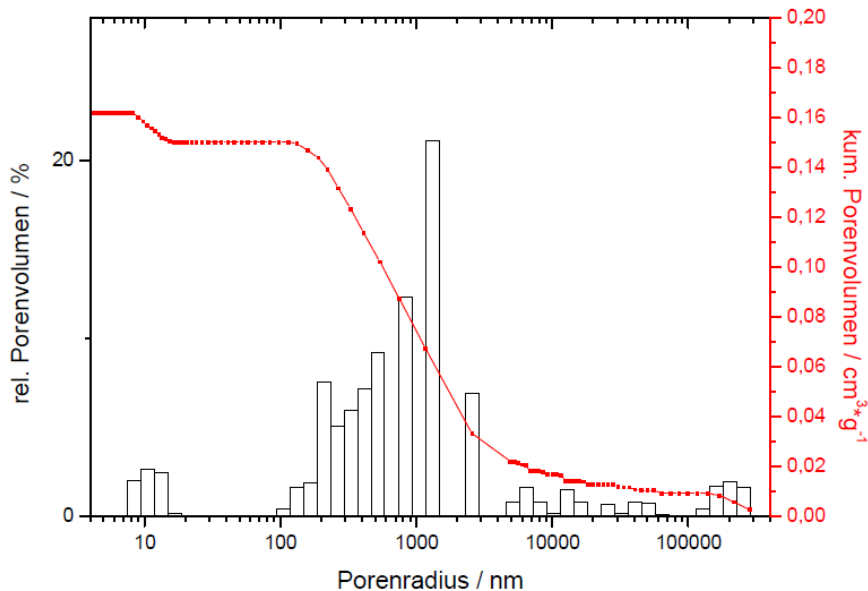
**Abbildung 3.9:** Tablette eines Nickelferrit-Formkörpers mit 40 % Porosität (links) und SEM-Bild dieser Probe (rechts)

Zu erkennen ist ein Vorhandensein von Poren im Bereich von 100 nm bis 1500 nm Porenradius (siehe Abbildung 3.10). Ein geringer Anteil von Mesoporen zwischen 7 nm und 15 nm ist ebenfalls nachweisbar. Die Herstellung von Tabletten mit diesen Eigenschaften ist reproduzierbar, die Form abhängig vom verwendeten Presswerkzeug frei wählbar. Die Übertragung dieses Systems auf z.B. einen Rost ist demnach möglich.

Durch dieses Verfahren hergestellte Formkörper besitzen eine geringe spezifische Oberfläche, die mittels  $N_2$ -Adsorption aus apparatetechnischen Gründen nicht bestimmt werden konnte. Jedoch wird dieser Nachteil durch die sehr hohen erwarteten Temperaturen ausgeglichen, die eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bewirkt. Da sich das System im Bereich des äußeren Stofftransports

befindet, ist vor allem die Temperatur der entscheidende Faktor für die Umsetzung am Katalysator. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Verwendung der *Extrusion* als Formgebungsmethode. Durch die Einbringung oder Substitution von Ferriten in die Standardzusammensetzung der Extrusionsmasse ist eine sehr flexible Formgebung in Abhängigkeit von der Geometrie des Mundstücks (Düse) des Extruders möglich.

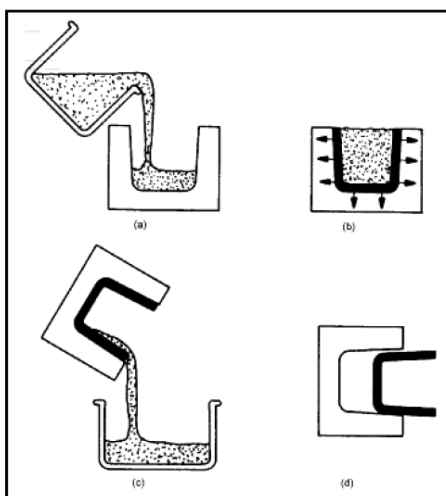
→ Im Rahmen der Finanzierung der Vorphase wurde eine derartige Extrusionsapparatur inklusive eines geeigneten Mixers angeschafft bzw. aufgebaut und steht damit für die Versuche im Rahmen der Hauptphase des Projektvorhabens zur Verfügung.



**Abbildung 3.10:** Auswertung der Quecksilber-Intrusion der Füllstofftablette mit 40 % Porosität

Schlickerguss:

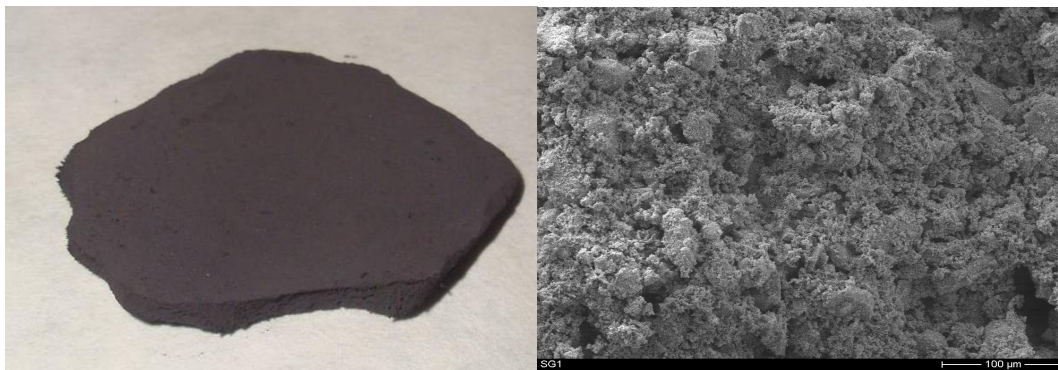
Diese Herstellungsmethode besitzt eine lange Anwendungsgeschichte, z.B. zur Herstellung von Porzellan. Der Prozess erfolgt in zwei Schritten: (1) Herstellung des Schlickers und (2) Bildung eines Festkörpers durch Anreicherung der Feststoffe an der Grenzschicht zwischen Schlicker und Formkörper (Abbildung 3.11) [33].



**Abbildung 3.11:** Schema Darstellung zum Schlickergussverfahren

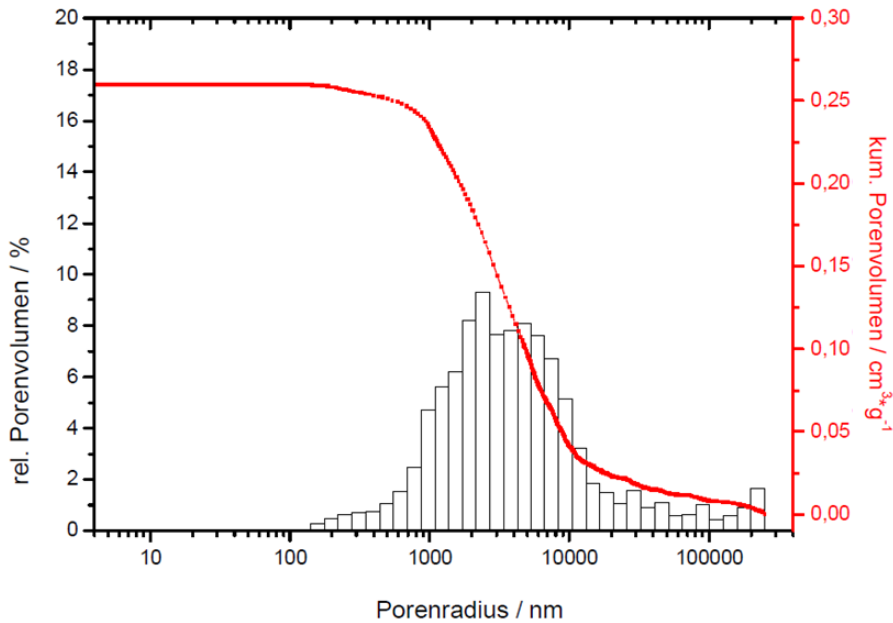
Zur Herstellung eines Formkörpers auf Basis von Schlickern ist es nötig, einen stabilen fließfähigen und nicht sedimentierenden Schlicker herzustellen. Diese kolloid- bis grobdispersen Systeme werden als nichtnewtonsche Flüssigkeit charakterisiert. Es sind strukturviskose Flüssigkeiten mit kleiner Fließgrenze, geringer Viskosität und hohem Feststoffgehalt. Das Ziel ist die Herstellung einer stabilen und homogenen Suspension. Ein typischer Schlicker besteht aus dem pulverförmigen Feststoff, dem Dispergiermedium, dem Dispergiermittel und einem geeigneten Binder [32]. Im Rahmen der Arbeiten wurde ein geeignetes System gefunden, mit dem sich stabile Grünkörper herstellen lassen. Die Formgebung ist sehr variabel, abhängig von dem verwendeten Negativ aus beispielsweise Gips (Abbildung 3.11).

Dem Schlicker wurde, ähnlich dem System beim Tablettieren ein Füllstoff, Kaliumsulfat, in entsprechenden Volumenanteilen zugefügt. Nach einer Trocknung und anschließenden Sinterung wurde der Füllstoff durch Extraktion entfernt. Die so generierte Porosität konnte durch elektronenmikroskopische Aufnahmen (Abbildung 3.12) dargestellt und mittels Quecksilberintrusionsmessungen quantifiziert werden.



**Abbildung 3.12:** Schlickergusskörper mit 56 % Porosität

Die Bestimmung der Porenradienverteilung durch Quecksilberintrusion zeigt das Vorhandensein von Poren mit einem Radius von 200 nm bis >100 000 nm (siehe Abbildung 3.13). Die durch Schlickerguss hergestellten Körper lassen sich nach der Synthese noch nachbearbeiten und besitzen eine ausreichend hohe mechanische Stabilität, um einen Einsatz als Katalysator zu finden. Die BET-Oberfläche konnte apparatetechnisch nicht bestimmt werden, ist aber als sehr niedrig anzusehen.



**Abbildung 3.13:** Auswertung der Quecksilberintrusion der Schlickergussprobe mit 56 % theoretischer Porosität (bestimmt durch den Volumenanteil des Füllstoffes)

PU-Feststoffaufschäumung:

Durch die Verwendung von Zwei-Komponenten-Polyurethanschaum als Templat können beliebige Formen realisiert werden. Der als Pulver vorliegende Katalysator wird hierbei in die beiden reinen Komponenten suspendiert und anschließend wird durch Mischen beider Lösungen die Polymerisation ausgelöst. Das dabei freiwerdende Gas schäumt die Flüssigkeit auf und die fortschreitende Polymerisation verfestigt den Schaum. In einem kontrollierten Temperaturprogramm wird daraufhin die organische Matrix zerstört und die poröse Struktur durch Sintern der Partikel stabilisiert. Der Einsatz von Sinterhilfsmitteln wie beispielsweise Kaliumsulfat bewirkt hierbei eine Flüssigphasensinterung. Derzeit hergestellte Körper schrumpfen noch sehr stark, was jedoch durch eine weitere Erhöhung des Festphasenanteils reduziert werden kann. Elektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen die bereits makroskopisch beobachtbaren Hohlräume (Abbildung 3.14). Eine Testung in der Anlage für die Totaloxidation steht noch aus.



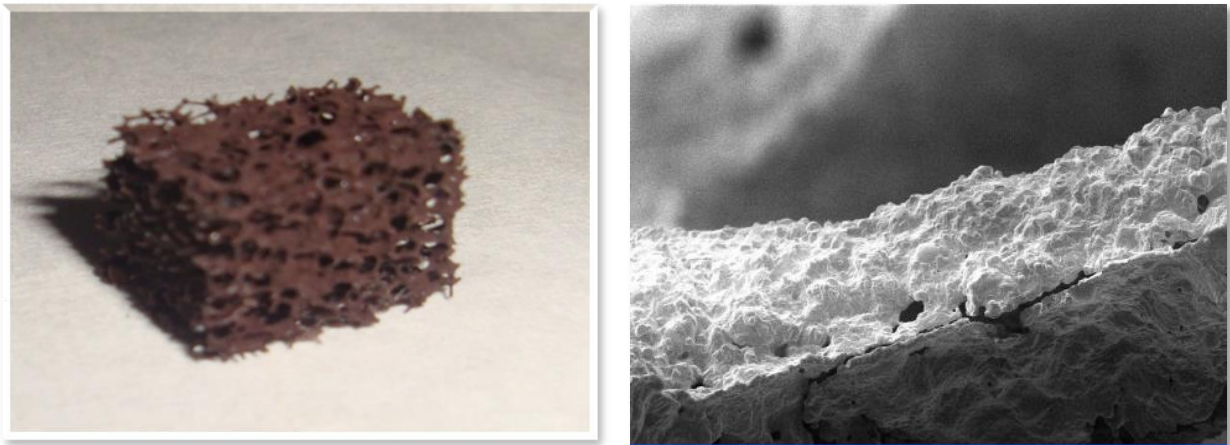
**Abbildung 3.14:** Probe aus Nickelferrit durch Aufschäumung von PU erhalten

### Replikate ausgehend von einem PU-Schwamm:

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

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

Die Herstellung von Schwämmen kann auch für die Wandkatalysatoren erfolgen. So wurden bereits Schwammreplikate bestehend aus Hausmannit und auch Nickelferrit hergestellt. Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop zeigen deutlich, dass die Herstellung eines festen Verbundes möglich ist. In den Abbildung 3.15 und 3.16 sind derartige Replika aus Nickelferrit bzw. Hausmannit (Stegoberfläche) gezeigt.



**Abbildung 3.15:** Schwammreplika bestehend aus Nickelferrit (links) und REM Aufnahme der Probe (rechts)



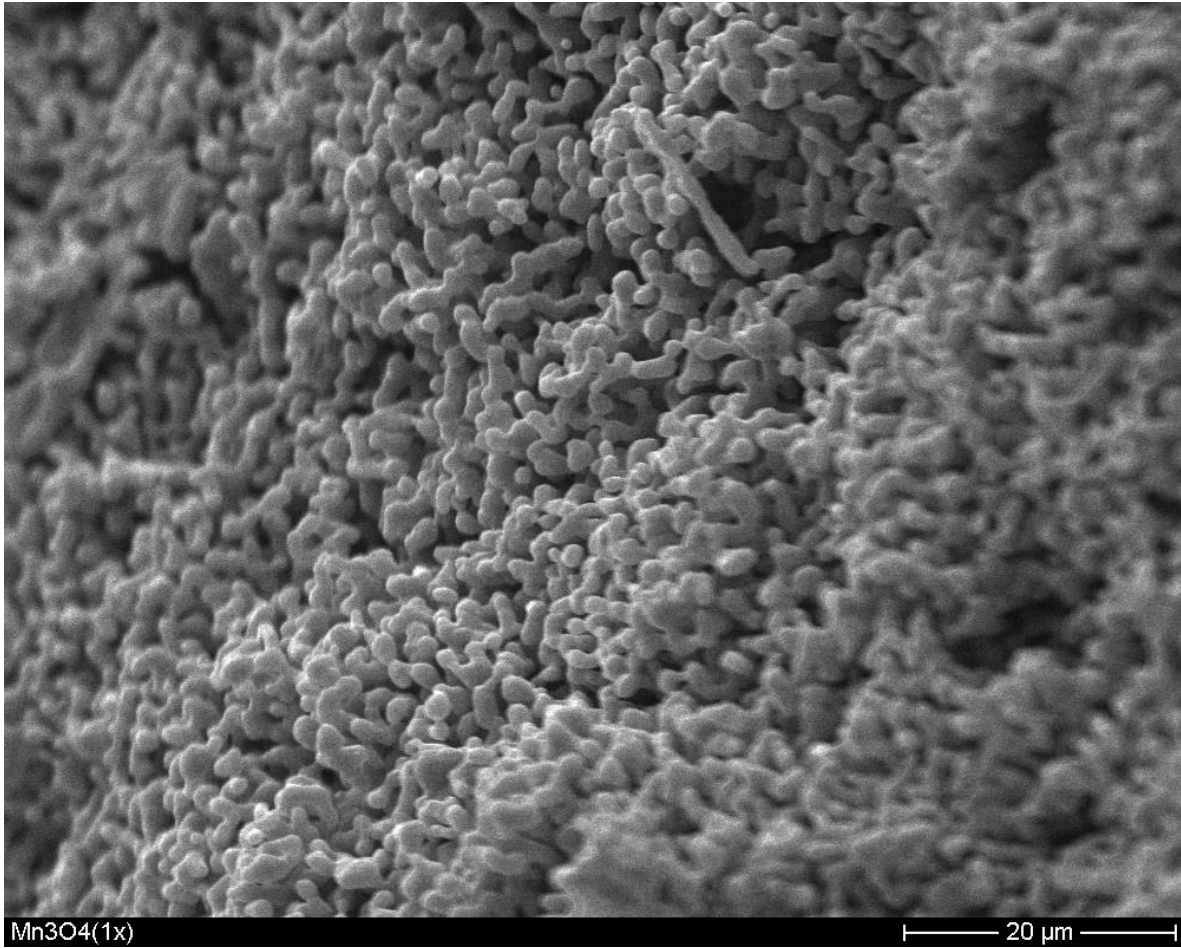
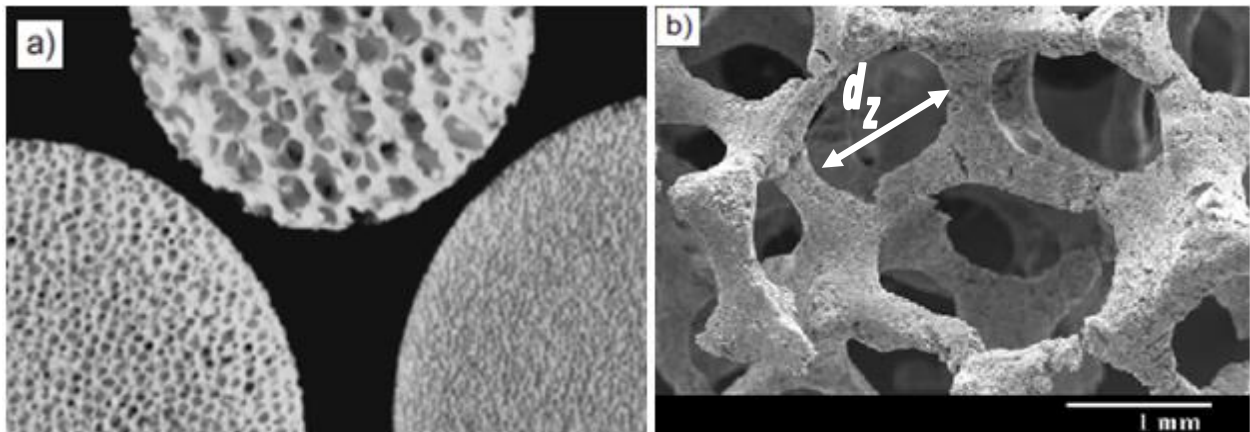


Abbildung 3.16: Schwammreplika aus Hausmannit (Stegoberfläche)

### 3.3 Katalysatoren in der Brennkammerwandung der Feuerstätte

Abweichend vom Projektantrag wurde von einem „Washcoat“ mit  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  abgesehen und stattdessen eine in-situ-Umwandlung der verwendeten  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  Schwammkeramik (Abbildung 3.17) durchgeführt, da hierdurch eine höhere mechanische Stabilität und Temperaturwechselbeständigkeit erreicht werden konnte. Des Weiteren können aus wirtschaftlicher Sicht durch die Vermeidung von Edelmetallen auf dem Washcoat Kosten gespart werden, wenn nichtedelmetall basierte Systeme die gleiche Aktivität aufweisen. Alle eingesetzten Chemikalien für die Konversion der Schwammkeramik sind in einem kommerziell vertretbaren Rahmen. Die entsprechenden Metallnitrats liegen unterhalb von 100 Euro je Kilogramm, wohingegen Palladiumsalze Kosten von über 100 Euro je Gramm verursachen. Neben Platin ist Palladium eines der am häufigsten in der Katalyse eingesetzten Edelmetalle [34, 35]. Im Gegensatz dazu ist die Auswahl an Metalloxidmaterialien ungleich größer und preiswerter.



**Abbildung 3.17:** Schwammkeramiken (Bild a) mit Zelldichten von 45, 10 und 65 PPI (von links nach rechts) [36] und Detailaufnahme der Schwamm-Struktur (Bild b) [5]

Schwammkeramiken wurden während der Experimente der Vorphase zugleich als Träger und Reaktionspartner für die Synthese von Katalysatoren eingesetzt. Die Begründung für die Verwendung dieses Materials liegt im ausgezeichneten radialen Massenstrom, im geringen Druckverlust, sowie dem damit möglichen schnellen Wärmetransport. Konventionelle Katalysatoren widerstehen Temperaturen bis durchschnittlich 800 °C. Oberhalb dieser Temperatur kann eine Desaktivierung des Katalysators durch beispielsweise Verkokung oder Sinterprozesse von Aktivkomponente und Porenstruktur eintreten. Schwammkeramiken können aufgrund des sehr guten Wärmetransportes die Reaktionswärme schnell abführen und somit Desaktivierungen verlangsamen. Werden typische Katalysator-Pellets mit Schwammkeramiken verglichen, so ist bei gleicher Oberfläche der Wärmetransport in Schwammkeramiken bis zu fünf Mal höher [15].

#### 3.3.1 Modifizierte $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Schwammkeramik als Wandkatalysator

Die zu modifizierende  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  Schwammkeramik mit einer Zelldichte von 10 ppi wurde bei 80 °C für zwei Stunden vorgetrocknet und anschließend mit einer Metallnitratlösung für 5 min imprägniert (siehe Tabelle 3.4). Danach wurden die Nitrats durch Kalzinieren für eine Viertelstunde bei den in Tabelle 3.5 angegebenen Temperaturen zersetzt und abschließend der Hochtemperaturbehandlung ausgesetzt. Die Behandlung wurde mit einem Ofen der Firma Nabertherm, Modell HAT 40/17, durchgeführt.

**Tabelle 3.4:** Verwendete Chemikalien und Synthesebedingungen für modifizierte Schwammkeramiken

Metallnitrat	Massenkonzentration $\rho$ in Wasser bei 20°C  / g · l <sup>-1</sup>	R-Sätze	S-Sätze	Hersteller
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	420	8,36, 37, 38	17, 26, 36	AppliChem
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	940	8, 22, 40, 42, 43	22, 36, 37	Alfa Aesar
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	1330	21, 22, 40, 42, 43	22, 36, 37	Merck
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	1843	8, 22, 36, 37, 38	17, 26	AppliChem
Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 4 H <sub>2</sub> O	3800	8, 36, 37, 38	26, 36, 37, 39	Merck

Im Folgenden wird die nicht imprägnierte Schwammkeramik als Referenz mit R<sub>r</sub> bezeichnet, wobei die jeweilige Temperaturbehandlung in °C tiefstehend gekennzeichnet ist. Die Schwammkeramikproben werden mit dem Metallion der Imprägnierung voranstehend sowie den Synthesebedingungen tiefstehend gekennzeichnet M<sub>T<sub>r</sub>/t</sub>. In Tabelle 3.5 ist eine Übersicht der Proben mit den jeweiligen Synthesebedingungen aufgeführt. Um eine Modifizierung der α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schwammkeramik nachweisen zu können, wurde von den Proben nach der Festkörpersynthese ein Diffraktogramm aufgenommen. Des Weiteren wurde die nicht imprägnierte Schwammkeramik als Referenz dem gleichen Temperaturprogramm wie dem der Festkörpersynthese unterzogen und jeweils ein Diffraktogramm aufgenommen.

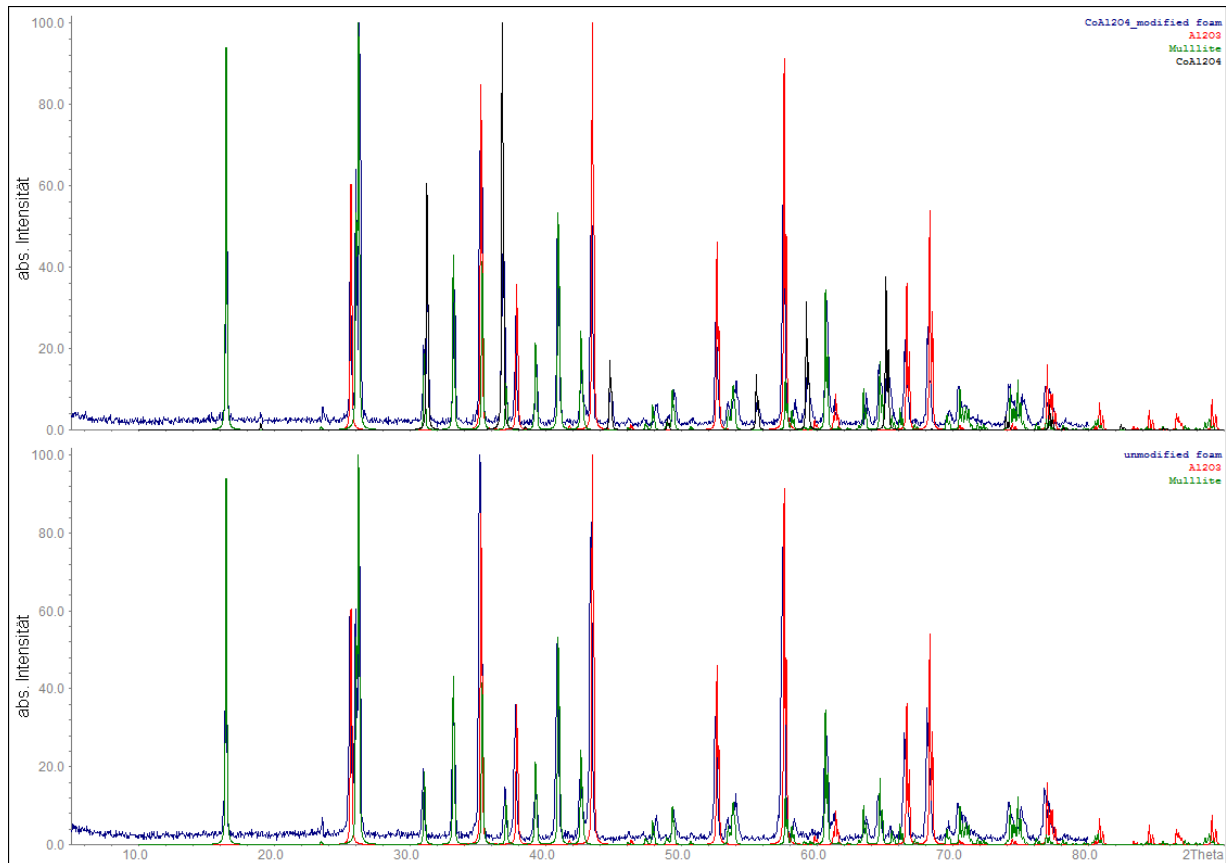
**Tabelle 3.5:** Übersicht der Proben und den jeweiligen Synthesebedingungen

Probenbezeichnung	Temperatur zur Nitrat- Zersetzung / °C	Temperatur der Festkörper- Synthese / °C	Dauer der Kalzinierung / h
Co <sub>1500°C/8 h</sub>	500	1500	8
Ni <sub>1500°C/8 h</sub>	500	1500	8
Mg <sub>1500°C/8 h</sub>	500	1500	8
Zn <sub>1500°C/8 h</sub>	500	1500	8
Mn <sub>1500°C/8 h</sub>	400	1500	8
R <sub>1500°C/8 h</sub>	-	1500	8

Alle Proben wurden zu einem Pulver verrieben und je 1 g der Probe mit einem Huber G670 Diffraktometer auf die Phasenbestandteile untersucht. Das Gerät arbeitet mit einer CuK<sub>α</sub> Strahlung von 15,406 nm, unter Verwendung eines Ge (111) Monochromators. Die Rohdaten wurden mittels der Auswertungssoftware Match verarbeitet und die Reflexe zugeordnet.



Zusätzlich zu den in Abbildung 3.18 gezeigten Reflexen im Diffraktogramm der Referenz  $R_{1500^{\circ}\text{C}}$  lassen sich die Begleitphasen Cordierit und Mullit in einer Referenzprobe  $R_{25^{\circ}\text{C}}$  detektieren. Auf eine Darstellung wurde verzichtet, da alle modifizierten Schwammkeramiken  $1500^{\circ}\text{C}$  ausgesetzt waren. Nach Kalzinierung der nicht imprägnierten Keramik bei  $1500^{\circ}\text{C}$  für acht Stunden als Synthese-Referenz  $R_{1500^{\circ}\text{C}/8\text{h}}$  ist die Cordieritphase nicht mehr vorhanden (Abbildung 3.18 unten). Wird das Diffraktogramm der Probe  $\text{Co}_{1500^{\circ}\text{C}/8\text{h}}$  betrachtet, so fällt auf, dass im Vergleich zur Referenz  $R_{1500^{\circ}\text{C}/8\text{h}}$  weitere Reflexe hinzugekommen sind, die den charakteristischen Reflexen einer Cobaltaluminatphase entsprechen (siehe Abbildung 3.18 oben).



**Abbildung 3.18:** Diffraktogramme der Referenz  $R_{1500^{\circ}\text{C}/8\text{h}}$  und der  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ -modifizierten Keramik

In den Diffraktogrammen der mit Magnesiumnitrat (vgl. Abbildung A.2 im Anhang) und Nickelnitrat (vgl. Abbildung A.3 im Anhang) modifizierten Schwammkeramiken sind nach Kalzinierung bei  $1500^{\circ}\text{C}$  für acht Stunden ebenfalls neue, zu den Aluminaten gehörende, charakteristische Reflexe hinzugekommen. Nach den Imprägnierungen der Schwammkeramik mit Mangannitrat bzw. Zinknitrat und anschließender Kalzinierung bei  $1500^{\circ}\text{C}$  für acht Stunden konnten in den Diffraktogrammen jedoch keine charakteristischen Reflexe der entsprechenden Aluminate detektiert werden. Die mit Zinknitrat imprägnierte Schwammkeramik wurde demzufolge bei abgeänderten Bedingungen von  $1100^{\circ}\text{C}$  für 24 h kalziniert. Im Diffraktogramm der Probe  $\text{Zn}_{1100^{\circ}\text{C}/24\text{h}}$  konnte dann die Zinkaluminatphase (siehe Abbildung A.4 im Anhang) detektiert werden. Nach Imprägnierung der Schwammkeramik mit Mangannitrat und anschließender Kalzinierung bei  $1100^{\circ}\text{C}$  für 24 h konnte im Diffraktogramm kein Manganaluminat nachgewiesen werden. Jedoch erschienen die charakteristischen Reflexe der Verbindung Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) und Hausmannit ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ) (siehe Abbildung A.5 im Anhang). Die Bildung des Magnetits konnte auf eine Verunreinigung des zur Imprägnierung verwendeten Mangannitrates zurückgeführt werden. Eine unimprägnierte Schwammkeramik als Referenz  $R_{1100^{\circ}\text{C}/24\text{h}}$  wurde ebenfalls dieser abgeänderten Temperatur-Behandlung unterzogen und ein Diffraktogramm

angefertigt (vgl. Abbildung A.6 im Anhang). In Tabelle 3.6 ist eine Übersicht der charakteristischen Reflexe der mit den Aluminaten modifizierten Keramiken aufgeführt.

**Tabelle 3.6:** Übersicht der charakteristischen Reflexe der erzeugten Festkörperphasen

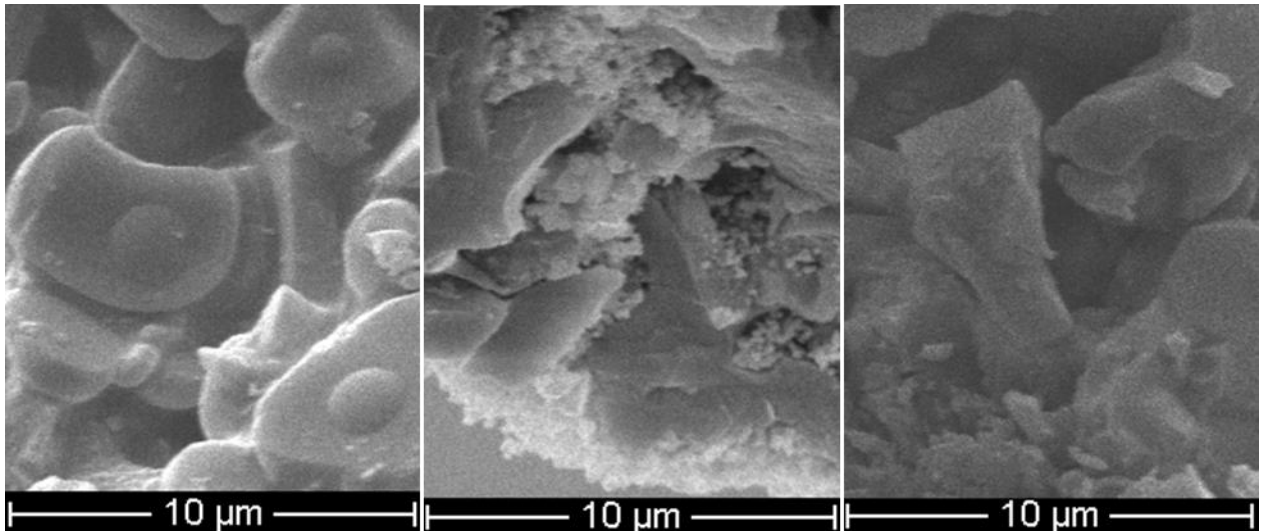
modifizierte Keramik	erzeugte Phase	Charakteristische Reflexe / $2\theta$	Match-Eintrag
Co <sub>1500°C/8 h</sub>	CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	36,77; 44,78; 55,54	96-900-5209
Mg <sub>1500°C/8 h</sub>	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	19,01; 31,28; 36,87; 44,84; 59,39; 65,30	96-900-2736
Ni <sub>1500°C/8 h</sub>	NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	19,10; 31,41; 45,02	96-900-6003
Mn <sub>1100°C/24 h</sub>	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	32,35; 36,11	96-900-1964
Zn <sub>1100°C/24 h</sub>	ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	31,26; 55,60; 59,29 65,17; 74,14	96-900-2322

Um eine Änderung des Habitus der Proben verfolgen zu können, wurden die Monolithe mit den Präkursor-Metalloxiden, sowie die Monolithe nach der Festkörpersynthese mittels der Rasterelektronenmikroskopie untersucht (siehe Tabelle 3.7).

**Tabelle 3.7:** Übersicht der mit REM untersuchten Proben der modifizierten Schwammkeramiken

<i>Monolith mit Präkursor</i>	<i>modifizierter Monolith</i>
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 500°C/0,25 h/ M	Co <sub>1500°C/8 h/ M</sub>
MgO 500°C/0,25 h/ M	Mg <sub>1500°C/8 h/ M</sub>
NiO 500°C/0,25 h/ M	Ni <sub>1500°C/8 h/ M</sub>

Beim Vergleich des Habitus der Oberfläche der unbehandelten Keramik mit der imprägnierten Keramik ist deutlich erkennbar, dass sich auf der Schwammkeramik ein weiterer Festkörper in Form kleiner Kristallite, vermutlich bestehend aus Nickeloxid, abgesetzt hat (siehe Abbildung 3.19). Nach Kalzinierung der Probe bei 1 500 °C für acht Stunden sind die Kristallite nicht mehr erkennbar, was im Einklang mit der Pulver-Diffraktometrie (siehe Abbildung A.3 im Anhang) auf die Bildung von Nickelaluminat durch Festkörperdiffusion zurückführbar ist.



**Abbildung 3.19:** REM-Aufnahme der unbehandelten Keramik,  $\text{NiO}_{500^\circ\text{C}/0,25\text{ h/M}}$  und  $\text{Ni}_{1500^\circ\text{C}/8\text{ h/M}}$  (von links nach rechts)

Auch in den REM-Bildern der mit Magnesiumnitrat imprägnierten Keramik sind die Precursorkristallite nach der Kalzinierung bei  $1500^\circ\text{C}$  für acht Stunden nicht mehr erkennbar (siehe Abbildung A. im Anhang).

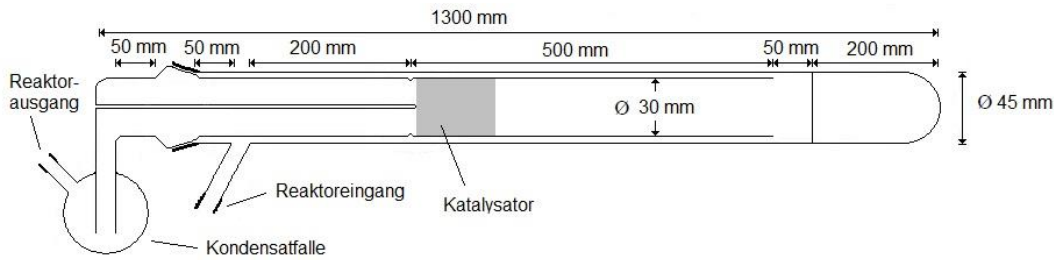
In den REM-Bildern der mit Cobaltnitrat imprägnierten Proben ist eine solche Kristallitbildung des Precursors nicht zu sehen (siehe Abbildung A. im Anhang). Möglicherweise liegt der Cobaltoxidprecursor fein verteilt vor. Die mit Mangan- und Zinknitrat imprägnierten Keramiken konnten mit der Rasterelektronenmikroskopie nicht untersucht werden, da zum Zeitpunkt der Analyse die in situ-Festkörpersynthese bei diesen Spezies noch nicht erfolgreich war.

Anschließend wurden die modifizierten und nichtmodifizierten Schwammkeramiken der Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption unterzogen. Als Referenzen wurden die unbehandelten Schwammkeramiken mit den Bezeichnungen  $\text{R}_{25^\circ\text{C}}$ ,  $\text{R}_{1100^\circ\text{C}/24\text{ h}}$  und  $\text{R}_{1500^\circ\text{C}/8\text{ h}}$  verwendet.

Die für die Referenzen und Proben ermittelten spezifischen Oberflächen lagen alle unterhalb  $5\text{ m}^2/\text{g}$  und bewegen sich im Fehlerbereich des Analysegerätes, der  $\pm 5\text{ m}^2/\text{g}$  beträgt. Aus diesem Grund können die ermittelten Oberflächen sowohl für die Referenzen als auch für die Proben nicht sinnvoll angegeben werden.

Abschließend wurden die Monolithe der mit Co, Mn, Mg, Zn und Ni modifizierten Schwammkeramiken sowie ein Monolith der unbehandelten Schwammkeramik als Referenz in einem Strömungsrohrreaktor, im Folgenden als Vergleichsapparatur (VGA) bezeichnet, untersucht. Die Vergleichsapparatur (siehe Abbildung 3.20) wurde vom DBFZ zur Verfügung gestellt, um die Aktivitäten und Stabilitäten potentieller Katalysatoren zu ermitteln. Die Anlage simuliert die Temperaturen und Abgasströme von Verbrennungsanlagen. Unter Nutzung der VGA wurden die Monolithe im Sinne eines qualitativen Katalysator-Screenings bzgl. des Temperatur-Umsatz-Verhaltens zur Propan-Oxidation getestet. Zur Vergleichbarkeit der Proben wurde die Temperatur ermittelt, bei der 50 % Umsatz erzielt wurde, im Folgenden mit  $T_{50}$  gekennzeichnet. Der Reaktor der Vergleichsapparatur befindet sich in einem Rohrofen und ist in einer doppelwandigen Ausführung gebaut worden, um eine Vorwärmung des Abgasstromes zu gewährleisten. In der VGA wurden von den verschiedenen Monolithen Temperatur-Umsatz-Diagramme aufgenommen, um diese dann bezüglich der  $T_{50}$ -Temperatur zu vergleichen. Die Ofentemperaturen, bei denen der Umsatz von Propan gemessen wurde, begannen bei Raumtemperatur

und wurden für jeweils eine Viertelstunde bei 200 °C, 400 °C, 600 °C, 700 °C und 750 °C gehalten. Zur Berechnung des temperaturabhängigen Umsatzes wurde die Propankonzentration der letzten zwei Minuten des jeweils viertelstündigen Temperaturfensters verwendet.



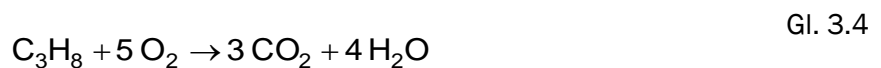
**Abbildung 3.20:** Schematische Darstellung zum Aufbau des Reaktors der VGA [37]

Im Katalysator-Screening der Monolithe mit der VGA wurde Propan als Modellschadstoffgas gewählt, da die Temperatur der homogenen Gasphasenreaktion in der Anlage bei 613 °C einsetzt und so potentielle Katalysatoren innerhalb des Screening einfacher erkannt werden können. Die Propankonzentration im Modellgasstrom des Reaktors der VGA betrug 1 500 ppm, die Eingangsvolumenströme betragen für die Druckluft 470,8 l<sub>N</sub>h<sup>-1</sup> und für das Propan 2,1 l<sub>N</sub>h<sup>-1</sup>. Die Monolithe wurden unter Verwendung von THERMOfrax Hochtemperatur-Keramikfasern (Refractory-Ceramic-Fiber/RCF) im Reaktor fixiert. Die Monolith-Proben sind im Folgenden mit einem M für Monolith und mit den Synthesebedingungen tiefstehend gekennzeichnet M<sub>T<sub>1</sub>°C<sub>1</sub>/t<sub>1</sub>h</sub>/M. Die T<sub>50</sub>-Temperatur wurde berechnet, indem die Temperatur-Umsatzkurven mit Hilfe einer Exponentialfunktion beschrieben wurden. Weiterhin wird die Differenz der T<sub>50</sub>-Temperatur der modifizierten Monolithe zur T<sub>50</sub>-Temperatur der unmodifizierten Keramik als Referenz R<sub>25°C/M</sub> angegeben. Bezüglich der T<sub>50</sub>-Temperatur werden im Folgenden nur Monolithe ähnlicher Volumina verglichen, da dann gegeben ist, dass gleiche Raumgeschwindigkeiten (Gl. 3.3) vorliegen. Die Raumgeschwindigkeit GHSV wird in h<sup>-1</sup> angegeben, Q ist der Volumenstrom in l<sub>N</sub>h<sup>-1</sup> im Katalysatorvolumen V.

$$GHSV = \frac{Q}{V} \quad \text{Gl. 3.3}$$

Die Verweilzeit  $\tau$  stellt den Quotienten aus dem Katalysatorvolumen und dem Abgasvolumenstrom dar und wird in der Regel in Sekunden oder Stunden angegeben.

Die Berechnung des Umsatzes erfolgte durch Auswertung der Temperatur- und Konzentrationsverläufe. Die Berechnung des Umsatzes bezieht sich auf folgende Reaktionsgleichung (Gl. 3.4).

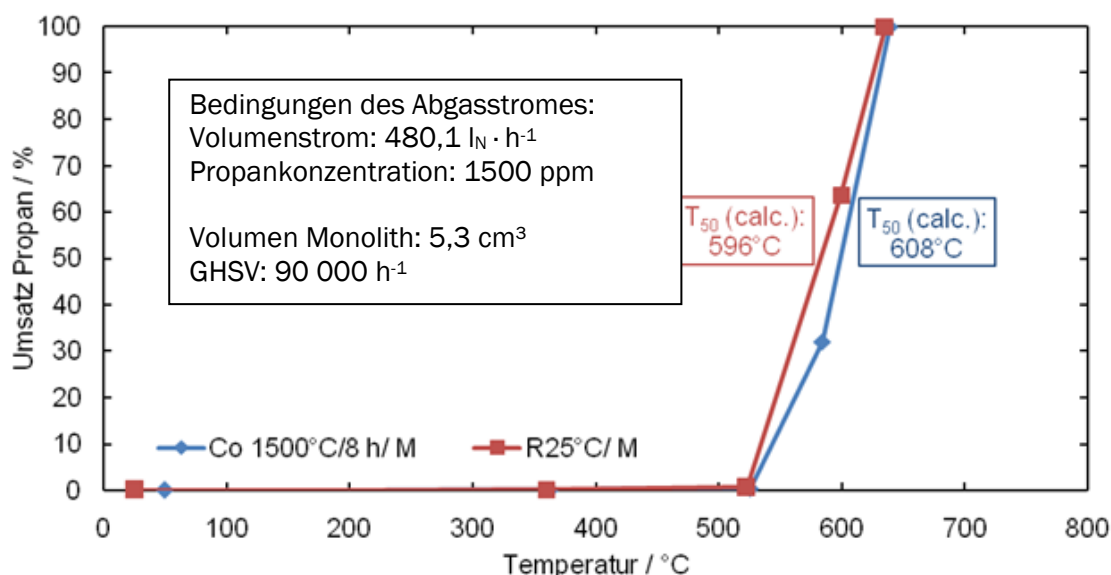


Die Abhängigkeit des Umsatzes X für eine Reaktion quasi-1.-Ordnung im isothermen idealen Strömungsrohr von der Verweilzeit kann mit Gleichung 3.5 beschrieben werden. Es wird von einer Reaktion quasi-erster-Ordnung ausgegangen, da der molekulare Sauerstoff mit 21 Vol.-% im Vergleich zum Propan mit 1 500 ppm im Überschuss vorliegt. Die Geschwindigkeitskonstante k hat in dieser Gleichung die Einheit h<sup>-1</sup> und nimmt für unterschiedliche Katalysatoren auch unterschiedliche Werte an.

$$X = 1 - e^{-k \cdot \tau} \quad \text{Gl. 3.5}$$

Da alle Monolithe aus einer Platte gesägt wurden, wird davon ausgegangen, dass die Monolithe vergleichbare Oberflächen haben. Ähnliche Volumina, wie die der Referenz, besitzen die Proben  $\text{Co}_{1500^\circ\text{C}/8\text{ h/M}}$ ,  $\text{Ni}_{1500^\circ\text{C}/8\text{ h/M}}$  und  $\text{Mn}_{1100^\circ\text{C}/24\text{ h/M}}$ . Die Referenz besitzt ein Volumen von  $5,35\text{ cm}^3$ . Der Mittelwert des Volumens der modifizierten Schwammkeramiken beträgt  $5,27\text{ cm}^3$  und weicht vom Volumen der Referenz zu  $1,49\%$  ab. In Abbildung 3.21 ist ein Temperatur-Umsatz-Diagramm bezüglich der Totaloxidation von Propan für die Probe  $\text{Co}_{1500^\circ\text{C}/8\text{ h/M}}$  im Vergleich zur Referenz  $\text{R}_{25^\circ\text{C}}$  dargestellt. Beim Vergleich der  $T_{50}$  Temperaturen fällt auf, dass die Anspringtemperatur der modifizierten Spezies um  $12\text{ K}$  höher ist als die der Referenz. Die  $T_{50}$ -Temperaturen der Proben  $\text{Co}_{1500^\circ\text{C}/8\text{ h/M}}$ ,  $\text{Mn}_{1100^\circ\text{C}/24\text{ h/M}}$  (siehe Abbildung A.9, Tabelle 3.8) und  $\text{Ni}_{1500^\circ\text{C}/8\text{ h/M}}$  (vgl. Abbildung A.10, Tabelle 3.8) weichen im Mittel um  $13\text{ K}$  von der Referenz ab. Da diese Abweichung gering ist, kann davon ausgegangen werden, dass keine zusätzliche katalytische Aktivität an der Oberfläche des Monolithen durch die Aluminatbildung zur Verfügung steht.

In Tabelle 3.8 ist eine Übersicht der Ergebnisse des Katalysatorscreenings für alle Monolithe im Temperaturbereich von RT bis  $750^\circ\text{C}$  angegeben. Die Volumina der Proben  $\text{Mg}_{1500^\circ\text{C}/8\text{ h/M}}$  (Abbildung A., Tabelle 3.8) und  $\text{Zn}_{1100^\circ\text{C}/24\text{ h/M}}$  (Abbildung A., Tabelle 3.8) unterscheiden sich mit Volumendifferenzen von bis zu  $1,4\text{ cm}^3$  zu stark vom Volumen der Referenz, was zur Folge hat, dass die  $T_{50}$ -Temperaturen dieser Proben nicht mit der  $T_{50}$ -Temperatur der Referenz verglichen werden können.



**Abbildung 3.21:** Temperatur-Umsatz-Diagramm der Propanoxidation mit dem Monolithen der modifizierten Schwammkeramik der Probe  $\text{Co}_{1500^\circ\text{C}/8\text{ h/M}}$  und Referenz  $\text{R}_{25^\circ\text{C/M}}$

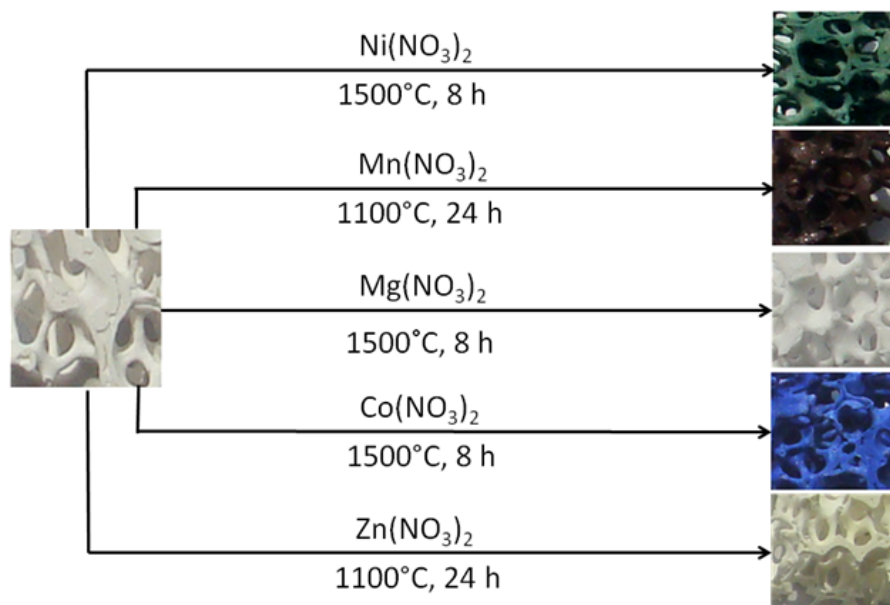
Die gemessenen Werte sind prinzipiell auf die niedrige spezifische Oberfläche der Keramik zurückzuführen. Diese kann auf zwei Wegen erhöht werden. Zum Einen können beispielsweise durch Sintern von sphärischen  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  Partikeln auf die Oberfläche der Stege diese „aufgerauht“ werden und zum Anderen kann durch Verwendung einer anderen Ausgangskeramik mit höherer Zelldichte die erreichbare geometrische Oberfläche gesteigert werden. Dies wird im Rahmen der Hauptphase angestrebt.

Die  $T_{50}$ -Temperaturen der getesteten Monolithen liegen für die Totaloxidation von Propan bei rund  $600^\circ\text{C}$  für Raumgeschwindigkeiten von  $100\,000\text{ h}^{-1}$ . Da diese Ergebnisse für das Modellgas Propan gelten, ist zu erwarten, dass die  $T_{50}$ -Temperaturen bei Verwendung von Methan und gleicher Raumgeschwindigkeit höher liegen.

**Tabelle 3.8:** Auflistung der Ergebnisse des Monolithscreenings

Probenbezeichnung	Volumen des Katalysators / l · 10 <sup>-3</sup>	Masse des Katalysators / g	T <sub>50</sub> (calc.) / °C (R <sup>2</sup> der Fitfunktion)	Differenz der T <sub>50</sub> Temperatur zur Referenz / K
Co <sub>1500°C/8 h/M</sub>	5,3	2,55	608 (0.964)	+12
Mn <sub>1100°C/24 h/M</sub>	5,4	2,33	614 (0.954)	+18
Ni <sub>1500°C/8 h/M</sub>	5,1	2,22	634 (0.984)	+9
Mg <sub>1500°C/8 h/M</sub>	4,0	2,08	603 (0.996)	-
Zn <sub>1100°C/24 h/M</sub>	6,3	2,96	584 (0.997)	-
R <sub>25°C/M</sub>	5,4	2,36	596 (0,986)	±0

Die mittels Festkörperdiffusion modifizierten α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schwammkeramik-Proben sind in Abbildung 3.22 dargestellt. Die unbehandelte Schwammkeramik befindet sich auf der linken Seite der Abbildung. Auf der rechten Seite sind die mit NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> modifizierten Schwammkeramiken zu erkennen.



**Abbildung 3.22:** Übersicht zu den modifizierten Schwammkeramiken

→ Auf Grund der beobachteten geringen katalytischen Aktivitäten der modifizierten Schäume wurde eine Schwammkeramik-Platte in einer veränderten Prozedur mit den im Arbeitspaket 1 erwähnten MnO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren (siehe Abbildung 3.5) modifiziert und im Maßstab des Ofens getestet. Diese wird im folgenden Abschnitt 3.3.2 detailliert beschrieben.

### 3.3.2 Übertragung auf den Maßstab des Kaminofens

Aufgrund der vielversprechenden Ergebnisse der in der Literatur gefundenen  $\text{MnO}_x/\text{ZrO}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Katalysatoren wurde sich für die Präparation von mit Manganoxid beladenen Platten für den xeos-Kaminofen entschieden. Das „modifizierte“ Vorgehen für die Herstellung der Platten mit den Abmessungen  $200 \times 100 \times 18 \text{ mm}^3$  ist im Folgenden beschrieben:

1. Tauchen der gereinigten Platten in 1 M  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  Lösung
2. Trocknen bei  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  und anschließende Behandlung bei  $180 \text{ }^\circ\text{C}$
3. Wiederholung der Schritte 1 und 2 für weitere 4 Durchläufe
4. Abschließende Behandlung für 12 h bei 1 000 °C.

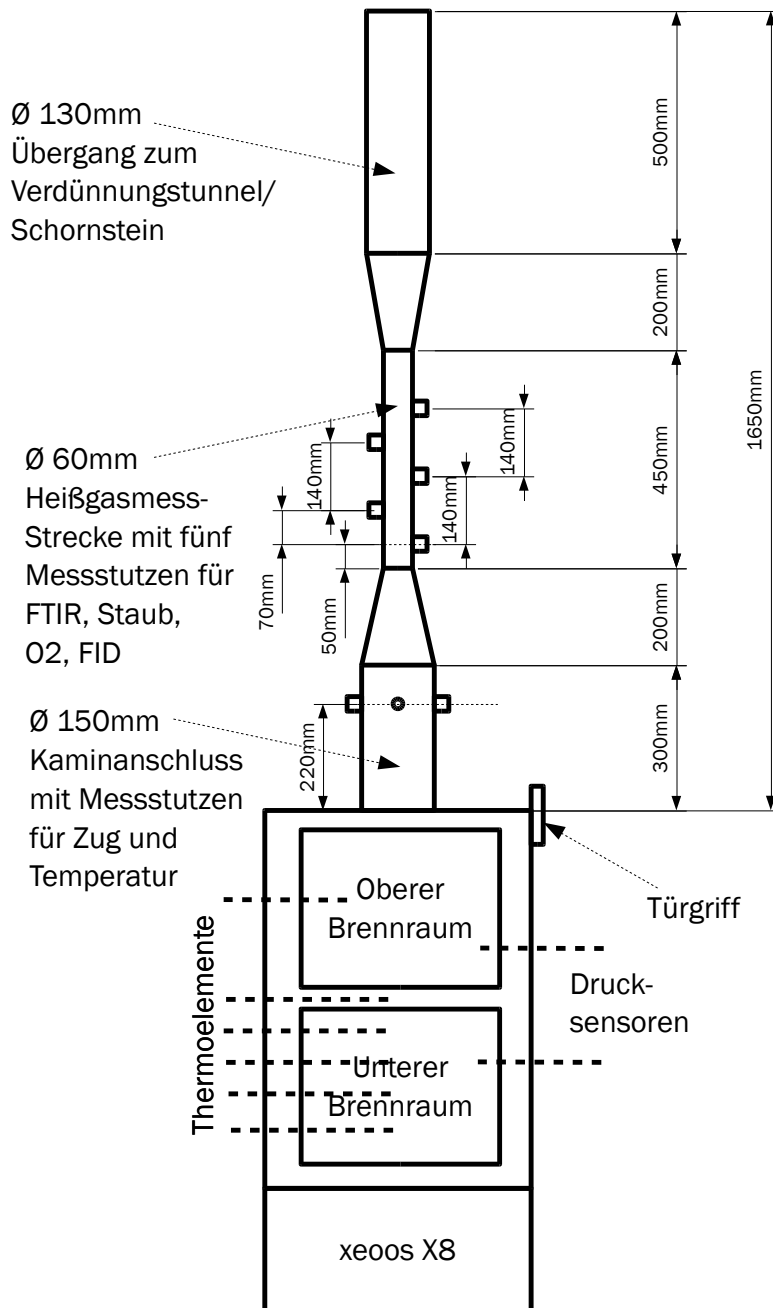
Der resultierende Monolith wurde dann in den xeos-Kaminofen integriert und hinsichtlich seiner Wirksamkeit bewertet.

### 3.4 Untersuchungen am Kaminofen xeos X8

#### 3.4.1 Messaufbau und Messgeräte

Zur Emissionsmessung wurde ein Kaminofenprüfstand aufgebaut, der eine Heißgasmessung und zusätzlich für spätere in der Hauptphase geplante Untersuchung der Staubzusammensetzung eine Vollstromverdünnungstunnelmessung ermöglicht. Für die Vorphase wurde der vereinfachte Verdünnungstunnel zunächst nicht verwendet und ist deshalb auch hier nicht näher beschrieben.

Eine Prinzipskizze der „heißen“ Abgasmessstrecke sowie Fotos des xeos X8 auf dem DBFZ-Prüfstand sind in Abbildung 3.23 bzw. Abbildung 3.24 zu sehen.



**Abbildung 3.23:** Prinzipskizze des Kaminofen-Prüfstandes mit Abgasmessstrecke (heiß) für die Emissionsmessung und Prozesscharakterisierung am xeos X8





xeos X8

Drucksensoren im  
oberen und unteren  
Brannraum

Thermoelemente im  
unteren Brannraum

Heißgas-  
messstrecke

**Abbildung 3.24:** Fotos des Kaminofen-Prüfstandes mit xeos X8 für die Emissionsmessung und Prozesscharakterisierung

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 Messumformung und -datenaufzeichnung des Staurohres und der Druckmessstutzen im Brennraum erfolgte durch Messsensoren bzw. einem Messwerterfassungsmodul Almemo der Firma Ahlborn. Die Aufzeichnung der Thermoelementesignale erfolgte mit einem Datenlogger der Firma National Instruments und mit der Software LabView.

Die bei der Verbrennung entstehenden gasförmigen Emissionen wurden mittels eines Analysenschanks der Firma Ansyco gemessen. Dieser besteht aus einem Gasanalysator auf Basis eines Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometers (FTIR, Hersteller: Calcmet), einem Flammenionisationsdetektor (FID, Hersteller: Mess- & Analysetechnik GmbH, Typ: Thermo-FID ES) und einem paramagnetischem 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  $50 \text{ mg/m}^3$  i.N, bei 13 %  $\text{O}_2$  sind die FID-Messwerte zu

verwenden. Im Konzentrationsbereich über 50 mg/m<sup>3</sup> i.N, bei 13 % O<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> (Paramagnetischer O<sub>2</sub>-Analysator)
- Kohlenstoffdioxid CO<sub>2</sub> (FTIR)
- Feuchte des Abgases H<sub>2</sub>O (FTIR)
- Kohlenstoffmonoxid CO (FTIR)
- Flüchtige organische Verbindungen VOC als organischer Kohlenstoff (Org.-C) (FID und FTIR)
- Stickstoffoxide als Stickstoffdioxidäquivalente NO<sub>2</sub>Ä<sub>qui</sub> (FTIR)
- Schwefeldioxid SO<sub>2</sub> (FTIR)
- Methan CH<sub>4</sub> (FTIR)
- Weitere flüchtige organische Verbindungen (Alkane, Alkene, Aromaten, Alkohole und Aldehyde sowie Ketone) (FTIR, nicht explizit ausgewertet)
- Gesamtstaubmenge (VDI 2066, Blatt 1)
- Abgastemperatur, Gasgeschwindigkeit und Zugbedingungen.

Die Aufzeichnung der genannten Messgrößen erfolgte mit Ausnahme der Gesamtstaubmessung kontinuierlich. Für die Emissionsauswertung der Versuche wurden Mittelwerte über das Zeitintervall der Staubprobenahme gebildet. Der Start der Staubprobenahme erfolgt direkt beim Nachlegen von Scheitholz bis exakt 5 Minuten vor erneutem Nachlegen, so dass bei einer Auflagemenge von etwa 1,3 kg Buchen-Scheitholz eine Chargenabbranddauer von 35 Minuten und damit eine Dauer des Staubmessintervalls von 30 Minuten erhalten wurde. Bei einem Schornsteinzug von 12 Pa (konstante Einstellung mittels Rauchsauger) in dem Abgasstutzen mit 150 mm Durchmesser wurde eine Brennstoffwärmeleistung von 8 bis 9 kW erzielt, wobei der Brennstoffwassergehalt der verwendeten Scheithölzer zwischen 10 bis 15 Ma.-% lag.

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

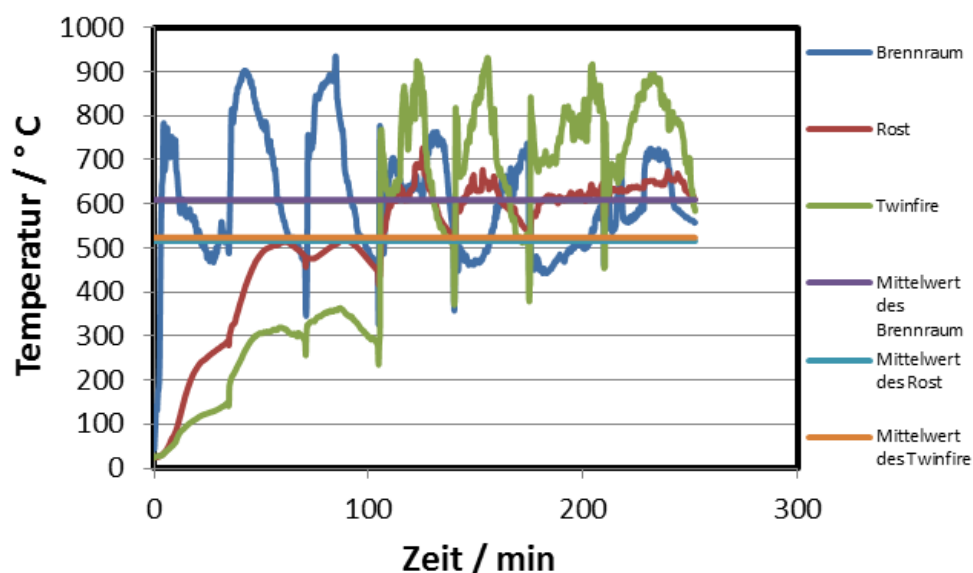
In den Tabellen zu den Emissionswerten werden jeweils die Staubemissionen mit und ohne Berücksichtigung von Ablagerungen in den Staubentnahmesonden angegeben („mit Spülung“ bzw. „ohne Spülung“). Wenn keine Angabe erfolgte, wurde die Sondenspülung berücksichtigt.

### 3.4.2 Referenzversuch

Zuerst wurde ein Referenztest am DBFZ an dem xeoos-Kaminofen durchgeführt, um die Emissionen sowie die Temperatur- und Druckverhältnisse im unmodifizierten Betrieb 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 3.25 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 Katalysatoren in den Wänden des Kaminofens betragen ca. 650 °C. In Abbildung 3.26 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 3.9).

**Tabelle 3.9:** Emissionswerte des Kaminofens xeoos X8 ohne Modifizierungen (Referenztest, TwinFire)

Versuch	Emissionswerte
Einheit	mg/m <sup>3</sup> i.N., 13 % O <sub>2</sub>
CO	1514
Org.-C	132
Summe Aromaten	26,3
Staub	49



**Abbildung 3.25:** Zeitlicher Verlauf der Temperaturen während des Referenzversuchs

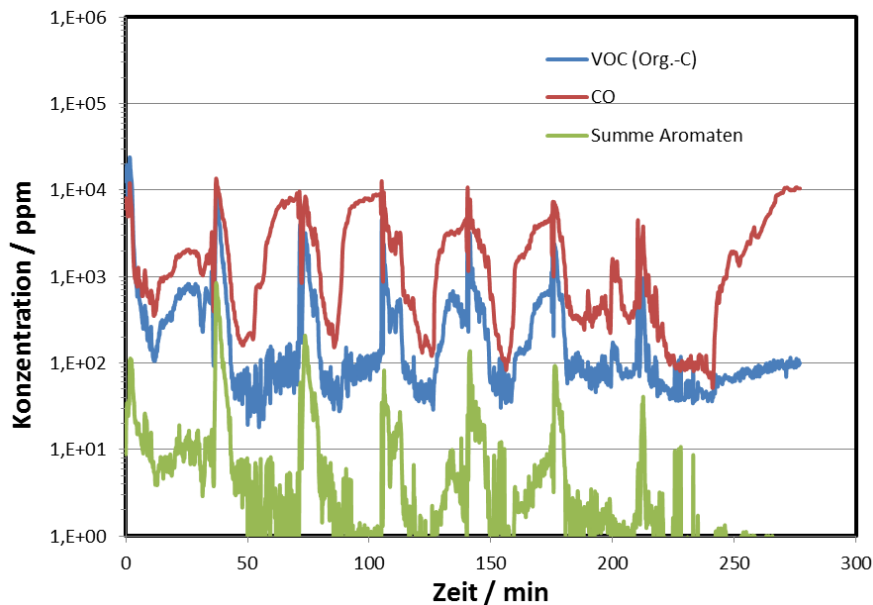


Abbildung 3.26: Zeitlicher Verlauf der Konzentrationen von CO, VOC und der Summe der Aromaten bei dem durchgeführten Referenzversuch

### 3.4.3 Schwammträgerintegration in den Seitenwänden des unteren Brennraums ohne katalytische Beschichtung

Die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schwämme wurden zu Beginn der Vorphase als mögliches Trägermaterial für die Katalysatoren, welche in den Wänden des unteren Brennraums eingesetzt werden sollen, ausgewählt (siehe Abbildung 3.27). Dabei war es zwingend notwendig, den Druckverlust über den Monolithen bereits im Vorfeld zu bestimmen, um den sicheren Betrieb des Kaminofens auch mit eingebauten Monolithen nachzuweisen. Dazu wurde ein Versuch mit unbehandelten Schwämmen durchgeführt. Der Druckverlust über die Monolithe betrug im Mittel des Chargenabbrandes 0,33 Pa und war damit ausreichend gering.



Abbildung 3.27: Fotografie des Versuchsaufbaus mit unbeschichteten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schwämmen im unteren Brennraum

### 3.4.4 Katalysatorintegration in den Seitenwänden des unteren Brennraums mit katalytischer Beschichtung

#### 3.4.4.1 Wandkatalysatoren auf Basis Alumina-Schwamm der Größe 1: 90 × 200 × 20 mm

Nachdem festgestellt werden konnte, dass bei der Installation der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schwämme (ohne katalytisch aktive Phase) in den Seitenwänden des unteren Brennraums (siehe Abbildung 3.28) keine negativen Auswirkungen auf das Abbrandverhalten im Kaminofen auftraten, sollte untersucht werden, wie sich der Einbau von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schwämmen mit katalytisch aktiver MnO<sub>x</sub>-Oberfläche auf die Abgasemissionen auswirkt. Die Aufbringung der aktiven Phase auf die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schwämme (Abmessungen von 90 × 200 × 20 mm: Größe 1) erfolgte durch die Universität Leipzig (siehe Kapitel 3.3.2).

Im Vergleich zum Referenzversuch wurden die Emissionen von CO und VOC (Org.-C) um 21 % bzw. 42 % reduziert (siehe Tabelle 3.10). Die Staubemissionen wurden um 55 % gemindert.



**Abbildung 3.28:** Fotografie des Versuchsaufbaus mit katalytisch aktivierten Schwämmen (MnO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Größe 1: 90 × 200 × 20 mm) im unteren Brennraum

**Tabelle 3.10:** Minderung von Emissionen bei Integration von MnO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schwämmen der Größe 1: 90 × 200 × 20 mm

Versuch Einheit	Referenz mg/m <sup>3</sup> i.N., 13 % O <sub>2</sub>	MnO <sub>x</sub> -Schwamm mg/m <sup>3</sup> i.N., 13 % O <sub>2</sub>	Reduzierungen %
CO	1514	1201	21
VOC (Org.-C, FID)	109	63	42
VOC (Org.-C, FTIR)	132	83	37
Staub mit Spülung	37	17	55
Staub ohne Spülung	33	14	57

#### 3.4.4.2 Wandkatalysatoren auf Basis Alumina-Schwamm der Größe 2: 140 × 200 × 20 mm

Durch den Einsatz der mit aktiver Phase versehenen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schwämme der Größe 2 (140 × 200 × 20 mm) in den Seitenwänden des unteren Brennraums (siehe Abbildung 3.29) sollte mehr katalytisch aktive Oberfläche zur Verfügung gestellt und damit die Schadstoffkonzentrationen weiter gemindert



werden. Die CO- und VOC-Konzentration konnten um 67 % beziehungsweise 72 % im Vergleich zum Referenzversuch reduziert werden (siehe Tabelle 3.11). Die Staubemissionen waren 68 % geringer.



**Abbildung 3.29:** Fotografie des Versuchsaufbaus mit katalytisch aktivierten Schwämmen ( $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ , Größe 2:  $140 \times 200 \times 20$  mm) im unteren Brennraum

**Tabelle 3.11:** Minderung von Emissionen bei Integration von  $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schwämmen der Größe 2:  $140 \times 200 \times 20$  mm

Versuch Einheit	Referenz $\text{mg}/\text{m}^3$ i.N., 13 % $\text{O}_2$	$\text{MnO}_x$ -Schwamm $\text{mg}/\text{m}^3$ i.N., 13 % $\text{O}_2$	Reduzierungen %
CO	1514	499	67
VOC (Org.-C, FID)	109	30	72
VOC (Org.-C, FTIR)	132	59	55
Staub mit Spülung	37	12	68
Staub ohne Spülung	33	11	67

### 3.4.5 Versuche zur Steigerung des Schadstoffabbaus an den Wandkatalysatoren durch Einsatz einer Hitzerrückhalteplatte

Um die Temperaturen an den Katalysatoren und im unteren Brennraum und somit auch die mit den  $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schwämmen erreichbaren Schadstoffminderungsgrade zu erhöhen, wurde eine Hitzerrückhalteplatte vor dem Türfenster des unteren Brennraums integriert (siehe Abbildung 3.30).

Die Temperatur an den Katalysatoren konnte dabei im Mittel über die kompletten Versuchsphasen um ca.  $70^\circ\text{C}$  erhöht werden. Die Minderung der CO- und VOC-Konzentrationen im Vergleich zum Referenzversuch betrug 62 % bzw. 85 % (siehe Tabelle 3.12). Staub wurde um 71 % reduziert.



**Abbildung 3.30:** Fotografie des Versuchsaufbaus mit der Hitzerrückhalteplatte im unteren Brennraum

**Tabelle 3.12:** Minderung von Emissionen bei Integration von  $MnO_x/Al_2O_3$ -Schwämmen der Größe 1:  $90 \times 200 \times 20$  mm und Hitzerrückhalteplatte

Versuch Einheit	Referenz $mg/m^3$ i.N., 13 % $O_2$	$MnO_x$ -Schwamm $mg/m^3$ i.N., 13 % $O_2$	Reduzierungen %
CO	1514	578	62
VOC (Org.-C, FID)	109	16	85
VOC (Org.-C, FTIR)	132	35	74
Staub mit Spülung	37	11	71
Staub ohne Spülung	33	10	70

Der Einfluss der Hitzerrückhalteplatte wurde auch bei Verwendung der größeren  $MnO_x/Al_2O_3$ -Schwämme ( $140 \times 200 \times 20$  mm) untersucht. Der Einbau der Hitzerrückhalteplatte erfolgte dabei auf die gleiche Weise wie im Versuch mit den kleineren  $MnO_x/Al_2O_3$ -Schwämmen ( $90 \times 200 \times 20$  mm). Auch bei diesem Versuchsaufbau konnten aufgrund der erhöhten Temperatur die Konzentrationen von CO und VOC um 87 % bzw. 92 % reduziert werden, wie in der Tabelle 3.13 dargestellt. Staub wurde um 76 % gemindert.

**Tabelle 3.13:** Minderung von Emissionen bei Integration von  $MnO_x/Al_2O_3$ -Schwämmen der Größe 2:  $140 \times 200 \times 20$  mm und Hitzerrückhalteplatte

Versuch Einheit	Referenz $mg/m^3$ i.N., 13 % $O_2$	$MnO_x$ -Schwamm $mg/m^3$ i.N., 13 % $O_2$	Reduzierungen %
CO	1514	193	87
VOC (Org.-C, FID)	109	9	92
VOC (Org.-C, FTIR)	132	34	74
Staub mit Spülung	37	9	76
Staub ohne Spülung	33	8	76

### 3.4.6 Alterungsverhalten der MnOx-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Wandkatalysatoren

Zur Ermittlung des thermischen und chemischen Alterungsverhaltens der MnOx/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren wurden die auf dem Prüfstand getesteten Wandkatalysatoren der Größe 1: 90 × 200 × 20 mm in einen Vorführkaminofen im Empfangsraum der Firma Specht eingebaut und unter Praxisbedingungen bei einer realen Betriebszeit von ca. 185 h getestet. Anschließend wurden die Katalysatoren für die Vergleichsmessungen wieder auf dem DBFZ-Prüfstand untersucht. Die Alterungsprozedur bei der Firma Specht wurde protokolliert (siehe auch Tabelle 3.14) und die Katalysatoren in regelmäßigen Abständen fotografiert (vgl. Abbildung 3.31 für ausgewählte Fotos).



**Abbildung 3.31:** Ausgewählte Fotos der Wandkatalysatoren (Größe 1) bei der durchgeführten Alterung unter Praxisbedingungen (Vorführkaminofen) für ca. 185 h realer Betriebszeit

Die Praxisalterung zeigte, dass in einem Betriebszeitraum von etwa einem Monat ohne einen Ausbau und damit ohne Reinigung der Schwammkatalysatoren hinsichtlich eines unzulässigen Druckverlustes oder thermischer Zerstörung der Trägerstruktur keinerlei Probleme auftraten.

Die Fotos in Abbildung 3.31 zeigen, dass auf der äußeren Oberfläche eine langsam wachsende Staubschicht gebildet wurde. Diese Staubschicht haftete jedoch nur sehr locker an, so dass durch leichtes Ablösen oder Absaugen der Grobstaub entfernt werden konnte. Die sich nach einmonatigem Betrieb gebildete Staubschicht führte nicht zu einem Anstieg des Druckverlustes, was anhand des unveränderten Anzünd- und Verbrennungsverhaltens am Vorführkaminofen nachgewiesen werden konnte. Trotzdem sollten die groben Staubpartikel in regelmäßigen Abständen von der Oberfläche z.B. durch Absaugen mit einem handelsüblichen Haushalts-Staubsauger mit Bürstenaufsatz und ggf. Aschevorabscheider entfernt werden. Ein Ausbau der Katalysatorelemente ist dabei nicht notwendig. Da die Rostasche ca. alle 2 bis 3 Tage aus dem Kaminofen entfernt werden sollte, kann hierbei parallel die Absaugung der Katalysatoren erfolgen.



Da die Absaugung von Asche aus dem Kaminofen vom normalen Nutzer und üblicherweise mit Haushaltsstaubsaugern erfolgt, wird darüber nachgedacht, einen speziellen Staubsauger-Bürstenaufsatz mit nachgeschaltetem Aschebehälter bei Einsatz von Katalysatoren mitzuliefern. Für die Vorschaltung an handelsüblichen Haushaltssauger werden einfache Ascheauffangbehälter für unter 50 Euro am Markt angeboten. Eine möglichst einfache Beschreibung der Reinigung in der Nutzeranleitung des Kaminofens ist dazu zu verfassen.

**Tabelle 3.14:** Protokoll der Alterungsprozedur mit  $MnO_x/Al_2O_3$ -Schwämmen der Größe 1:  $90 \times 200 \times 20$  mm bei der Firma Specht unter Praxisbedingungen

Datum	Ofen angezündet	Ofen ausgegangen	Holzstücke aufgelegt	Dauer [h:min]
27.09.2012	7:15	16:30	13	9:15
28.09.2012	9:15	14:30	7	5:15
01.10.2012	7:10	16:00	11	8:50
02.10.2012	7:30	15:00	6	7:30
04.10.2012	7:30	15:00	9	7:30
05.10.2012	10:30	15:15	5	4:45
08.10.2012	7:35	16:30	12	8:55
09.10.2012	7:10	16:00	10	8:50
10.10.2012	9:00	17:30	8	8:30
11.10.2012	7:30	19:30	9	12:00
12.10.2012	8:40	16:00	9	7:20
15.10.2012	7:15	18:00	11	10:45
16.10.2012	7:15	19:00	13	11:45
17.10.2012	7:20	18:00	12	10:40
18.10.2012	7:25	17:00	9	9:35
19.10.2012	9:00	14:00	6	5:00
22.10.2012	8:30	17:30	7	9:00
23.10.2012	7:00	16:30	9	9:30
24.10.2012	7:00	16:00	8	9:00
25.10.2012	7:10	18:00	10	10:50
26.10.2012	7:10	18:00	8	10:50
<b>Summen</b>			<b>192</b>	<b>185:35:00</b>
	Gewicht pro Holzstück in kg ca.	2		
	Masse in Summe in kg ca.		<b>384</b>	
	Heizwert in kWh/kg ca.	4,03		
	Leistung in kWh		<b>1547,52</b>	
	Durchschnittliche Leistung in kW		<b>8,32</b>	

Die während der Praxisalterung gebildete Staubschicht auf den Katalysatoren zeigte auch, dass Grobstaubpartikel in der Schwammstruktur abgeschieden werden und diese Partikelabscheidung damit auch zur Reduzierung der Staubemissionen beiträgt. Damit sind die bei den Prüfstandmessungen am DBFZ gemessenen Staubminderungsgrade von über 50 % zumindest teilweise erklärbar. Da der Grobstaub kaum Kohlenstoff enthielt, werden offensichtlich zusätzlich grobe Rußpartikel abgeschieden und bei den Temperaturen über 550 °C in den Schwammstrukturen abgebaut. Ein katalytisch unterstützter Rußabbau an den MnO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Spezies wird zudem vermutet, konnte aber in der zeitlich begrenzten Vorphase noch nicht nachgewiesen werden. Der Nachweis und die Analyse der Staubablagerungen und der partikulären Abgasbestandteile sollen in der Hauptphase erfolgen.

Zur Ermittlung der Aktivität nach Alterung und damit zur Beurteilung der möglichen thermischen und chemischen Desaktivierung der MnO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-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 frischen Schwammkatalysatoren (siehe Abschnitt 3.4.4.1) verglichen. In Tabelle 3.15 sind die Emissionswerte bei Einsatz der gealterten MnO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schwämme der Größe 1: 90 × 200 × 20 mm zusammengefasst.

**Tabelle 3.15:** Minderung von Emissionen bei Integration der für 185 h unter Praxisbedingungen gealterten MnO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schwämmen der Größe 1: 90 × 200 × 20 mm

Versuch Einheit	Referenz mg/m <sup>3</sup> i.N., 13 % O <sub>2</sub>	MnO <sub>x</sub> -Schwamm mg/m <sup>3</sup> i.N., 13 % O <sub>2</sub>	Reduzierungen %
CO	1514	833	45
VOC (Org.-C, FID)	109	33	70
VOC (Org.-C, FTIR)	132	n.g.	n.g.
Staub mit Spülung	37	15	59
Staub ohne Spülung	33	14	58

n.g.: nicht gemessen → Werte konnte aufgrund eines Fehlers am FTIR-Abgasmessgerät nicht gemessen werden

Die Emissionswerte mit den gealterten Schwammkatalysatoren zeigen, dass keine Desaktivierung auftrat. Die Werte deuten entgegen der Erwartung auf eine weitere Aktivitätssteigerung hin. Allerdings müssten zur statistischen Absicherung dieser Aussage die Prüfstandsmessungen mindestens zweimal wiederholt werden. Dies war im Rahmen der Vorphase zunächst nicht möglich. Die Ergebnisse zeigen dennoch, dass die synthetisierten MnO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren auch unter Praxisbedingungen ohne schnelle Desaktivierung im Wandbereich des Kaminofens xeos X8 einsetzbar sind.

Auch die hergestellten größeren und bereits am DBFZ getesteten Schwammkatalysatoren wurden während eines vergleichbaren Praxiseinsatzes (ca. 144 h) im Vorfürkaminofen der Firma Specht gealtert. Das Alterungsprotokoll (siehe Tabelle 3.16) und ausgewählte Fotos der Wandkatalysatoren (siehe Abbildung 3.32) sind nachfolgend beigefügt.

Im Unterschied zur vorherigen Alterungsprozedur wurden bei diesen Schwammkatalysatoren der Größe 1 die oberflächigen Staubablagerungen mit einem groben Pinsel ein- bis zweimal pro Woche ohne Ausbau aus dem Kaminofen entfernt. Damit konnte eine langsam anwachsende Staubschicht („Filterkuchen“) wirksam verhindert werden.

Auch diese Alterungsprozedur verlief hinsichtlich Anzünd- und Verbrennungsverhalten über die gesamte Dauer unproblematisch, was anhand des Flammenbildes kontrolliert wurde. Durch den größeren Strömungsquerschnitt der Schwämme der Größe 2 wurde ein höherer Unterdruck im Brennraum aufgebaut als bei Betrieb des Kaminofens ohne Schwammkatalysatoren in den Wandungen des unteren Brennraums, da der Schornsteinzug am Vorfürkaminofen der Firma Specht über Naturzug eingestellt wurde und damit eine konstante Zugbegrenzung nicht erfolgen konnte. Dies führte zu einer

großen hellen Flamme im unteren Brennraum und zu einem vergleichsweise schnellen Abbrand der Scheithölzer. Für die Auslegung der Größe der Schwämme muss dies für den Bau von weiteren Versuchsfeuerungen in der angestrebten Hauptphase berücksichtigt werden. Eine Adaptierung der Brennraumgeometrie und der Katalysatorgrößen in der Hauptphase ist zwingend anzustreben.

Es war geplant, die gealterten  $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schwammkatalysatoren der Größe 2 wie auch die Schwammkatalysatoren der Größe 1 einem Aktivitätstest unter Prüfstandsbedingungen am DBFZ zu unterziehen. Leider wurde jedoch während der Messung festgestellt, dass das FTIR-Abgasmessgerät defekt war. Die Emissionswerte waren damit für die Beurteilung der Desaktivierungsneigung nicht verwertbar. Die Prüfstandsmessungen sollen jedoch in der angestrebten Hauptphase nachgeholt werden.



**Abbildung 3.32:** Ausgewählte Fotos der Wandkatalysatoren (Größe 2) bei der durchgeführten Alterung unter Praxisbedingungen (Vorfürkaminofen) für ca. 144 h realer Betriebszeit

Die Alterungsexperimente sind unter Einbezug von Katalysatormodifizierungen im erweiterten Umfang zu wiederholen. Längere Betriebsphasen an Praxisfeuerungen bei regelmäßigen gezielten Emissionsmessungen im Feld sind dafür für die Hauptphase geplant.

**Tabelle 3.16:** Protokoll der Alterungsprozedur mit MnOx/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schwämmen der Größe 2: 140 × 200 × 20 mm bei der Firma Specht unter Praxisbedingungen

Datum	Ofen angezündet	Ofen ausgegangen	Holzstücke aufgelegt	Dauer [h:min]
19.11.2012	7:15	17:00	13	9:45
20.11.2012	7:25	18:00	12	10:35
21.11.2012	8:35	18:00	11	9:25
22.11.2012	7:25	17:00	12	9:35
23.11.2012	9:15	16:00	7	6:45
26.11.2012	7:25	17:30	11	10:05
27.11.2012	7:10	16:30	10	9:20
28.11.2012	9:00	17:30	9	8:30
29.11.2012	7:25	16:00	9	8:35
30.11.2012	9:45	16:30	9	6:45
03.12.2012	7:35	17:30	12	9:55
04.12.2012	7:25	17:30	11	10:05
05.12.2012	8:15	17:30	8	9:15
06.12.2012	7:35	17:00	11	9:25
07.12.2012	7:45	15:00	6	7:15
10.12.2012	7:30	16:30	10	9:00
Summen			161	144:15:00
	Gewicht pro Holzstück in kg ca.	2		
	Masse in Summe in kg ca.		322	
	Heizwert in kWh/kg ca.	4,03		
	Leistung in kWh		1297,66	
	Durchschnittliche Leistung in kW		6,98	

### 3.4.7 Katalysatorintegration in unmittelbarer Nähe zum Glutbett - Rostkatalysator

Zusätzlich zu den Wandkatalysatoren wurde untersucht, wie ein Rostkatalysator zur Emissionsminderung im Brennraum integriert werden kann. Im Rahmen dieses Ansatzes wurden dazu verschiedene Varianten untersucht.

#### 3.4.7.1 Wabenkörper als Träger für den Rostkatalysator

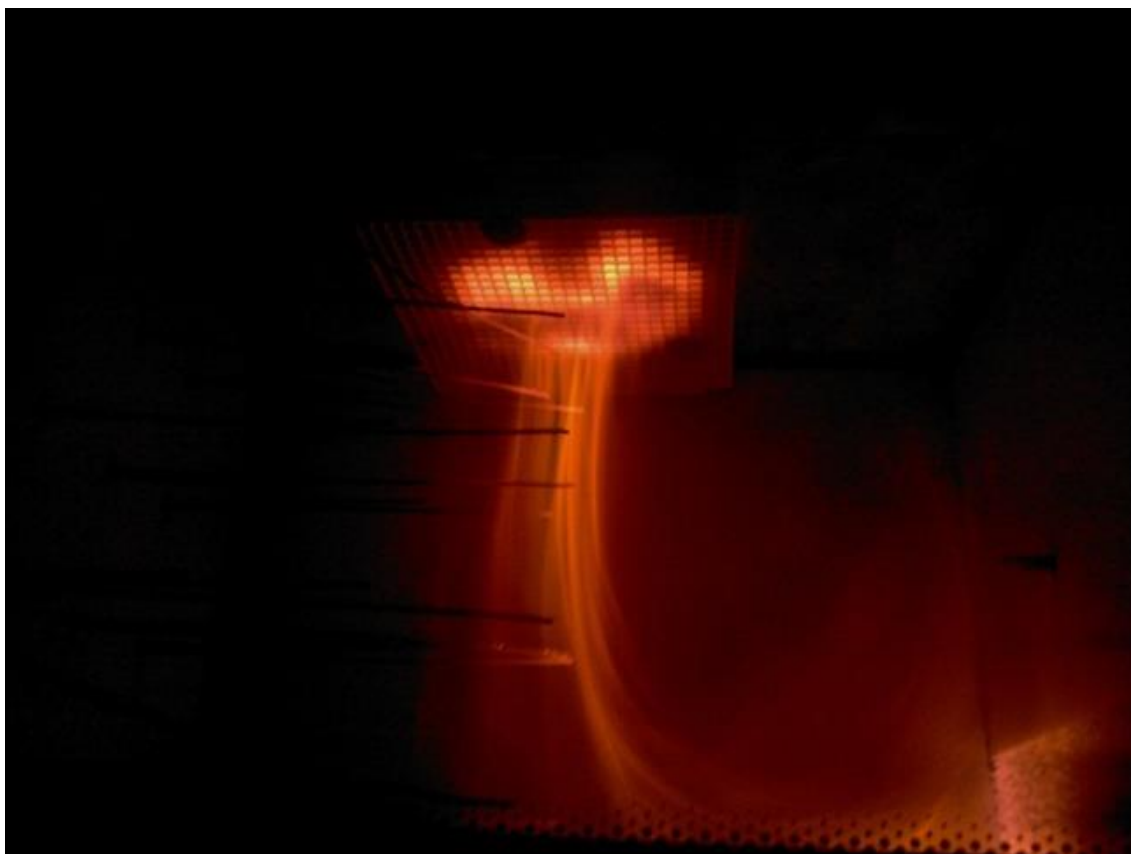
Zunächst wurde ein Wabenkörper (als möglicher Katalysatorträger) aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> unter dem Rost eingebaut (siehe Abbildung 3.33).

Die Ergebnisse haben gezeigt, dass die Schadstoffkonzentrationen von CO, VOC erhöht waren (siehe Tabelle 3.17). Hierfür kann folgende Erklärung gegeben werden: Die Temperatur im unteren Brennraum

wurde durch die wärmereflektierende Wirkung des Wabenkörpers (unterhalb des Rostes) verringert (siehe

Tabelle 3.18). Daher gab es einen direkten Einfluss auf den Verbrennungsprozess durch eine niedrigere mittlere Temperatur von 679 °C im unteren Brennraum.

Am Wabenkörper konnten nach Versuchsende keine Beschädigungen (z.B. durch thermische Überlastungen) beobachtet werden. Daher konnte dessen Verwendung als Trägermaterial in Betracht gezogen werden. Darüber hinaus war der Druckverlust über den Wabenkörper mit 0,5 Pa sehr niedrig und es kam aufgrund der geringen Zelldichte des Wabenkörpers (17 cpsi) zu keiner nennenswerten Ansammlung von Asche auf dessen Oberfläche und damit nicht zu einer Verblockung des freien Querschnitts. Sicherheitskritische Betriebszustände sind damit zunächst nicht zu erwarten.



**Abbildung 3.33:** Fotografie des im Betrieb befindlichen Wabenkörpers (unbeschichtet) unterhalb des Rostes

**Tabelle 3.17:** Emissionswerte während dem Betrieb des Kaminofens mit dem unbeschichteten Wabenkörper unter dem Rost

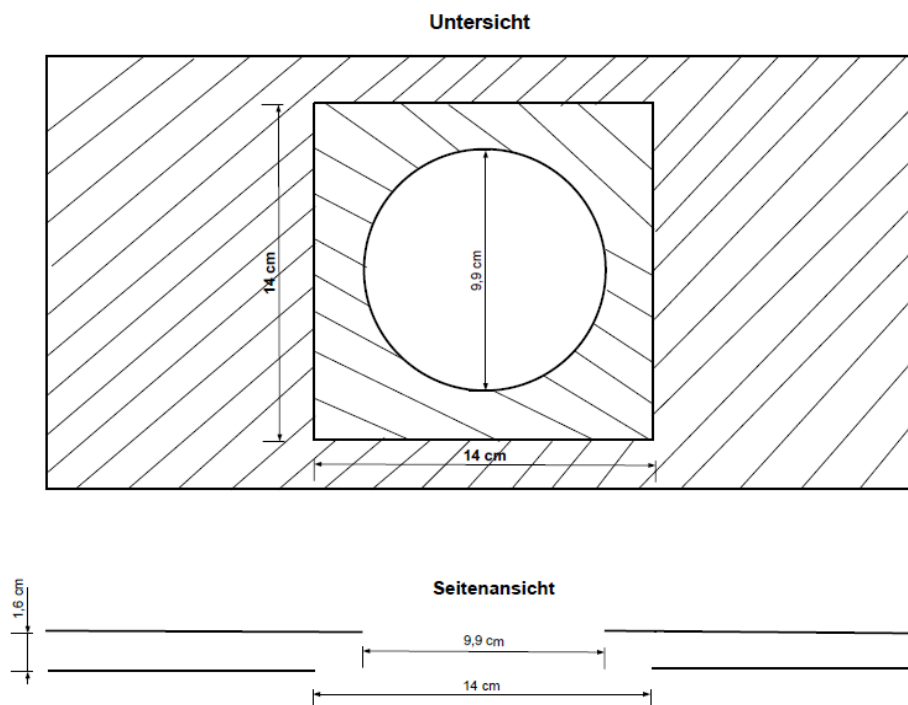
Werte	Emissionswerte
Einheit	mg/m <sup>3</sup> i.N., 13 % O <sub>2</sub>
CO	4725
VOC (Org.-C)	797
Staub mit Spülung	39



**Tabelle 3.18:** Vergleich der Temperatur des unteren Brennraums mit und ohne Wabenkörper

Versuch	Mittlere Temperatur [°C]
Referenz	830
Wabenkörper	679

Weiterhin wurde ein modifizierter Doppelboden zwischen oberem und unterem Brennraum des Kaminofens eingebaut, um einerseits den Wabenkörper unterhalb des Rostes vollständig durchströmen zu können. Andererseits sollte durch die Modifizierung die thermisch isolierende Wirkung des unterhalb des Rostes installierten Wabenkörpers gemindert werden. Die Modifizierung bestand darin, dass im unteren Boden die kreisförmige in eine quadratische Öffnung mit den gleichen Abmessungen wie die des Wabenkörpers eingebracht wurde. Die Abmessung der Öffnung sind der Abbildung 3.34 zu entnehmen.



**Abbildung 3.34:** Schematische Darstellung der modifizierten Doppelplatte für die Integration eines Wabenkörpers

Im Falle der nicht modifizierten Variante konnte nur ein Teil des Wabenkörpervolumens durchströmt werden. Durch die Modifizierung des Doppelbodens war eine nahezu vollständige Durchströmung des Wabenkörpers möglich. Die Untersuchungen haben jedoch gezeigt, dass auch hier die Emissionen erhöht waren (siehe Tabelle 3.19). Dies wurde darauf zurückgeführt, dass die Temperatur im unteren Brennraum auch mit modifiziertem Doppelboden geringer waren als im Vergleich zum Referenzversuch (siehe Tabelle 3.20). Die Installation eines Wabenkörpermonolithen direkt unterhalb des Doppelbodens stellte damit (auch mit entsprechender Modifizierung des Doppelbodens) keine akzeptable Möglichkeit zur Integration eines Katalysators dar.

**Tabelle 3.19:** Emissionswerte während Betrieb des Kaminofens mit dem unbeschichteten Wabenkörper unter dem Rost und bei Einsatz eines modifizierten Doppelbodens zur Halterung des Wabenkörpers

Versuch	Emissionswerte
Einheit	mg/m <sup>3</sup> i.N., 13 % O <sub>2</sub>
CO	7784
VOC (Org.-C)	1644

**Tabelle 3.20:** Vergleich der Temperatur des unteren Brennraums bei Einsatz eines modifizierten Doppelbodens zur Halterung des Wabenkörpers zur Referenz

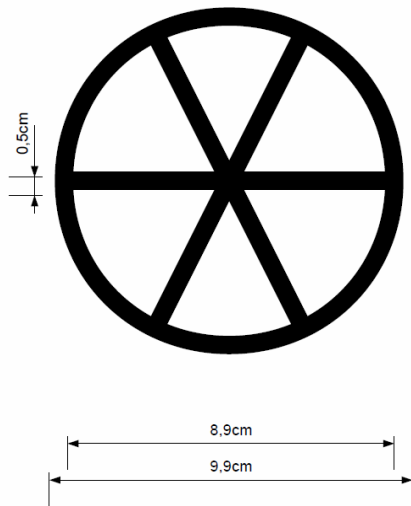
Versuch	Temperatur [°C]
Referenz	830
mit modifiziertem Doppelboden	650

### 3.4.7.2 Zylindrischer Keramikmonolith (Firma Haldenwanger) als Träger für den Rostkatalysator

Um Katalysatoren in unmittelbarer Nähe zum Glutbett in den Kaminofen einbringen und den Abstand zum Rost variieren zu können und damit den Einfluss auf die Abgaszusammensetzung zu untersuchen, wurde ein Edelstahlrohr an die Doppelbodenplatte des Kaminofens unterhalb des Rostes angebracht. In dieses konnten verschiedene zylinderförmige Monolithe eingesetzt werden. Das Ziel dieses Ansatzes war einerseits die Bestimmung des Druckverlusts und möglicher Veränderungen im Temperaturprofil im Brennraum sowie der Änderung der Emissionen durch diesen Aufbau (Abbildung 3.35) und andererseits die Prüfung der prinzipiellen Eignung des Keramikmonolithen (Abbildung 3.36) auf Basis von Korund.



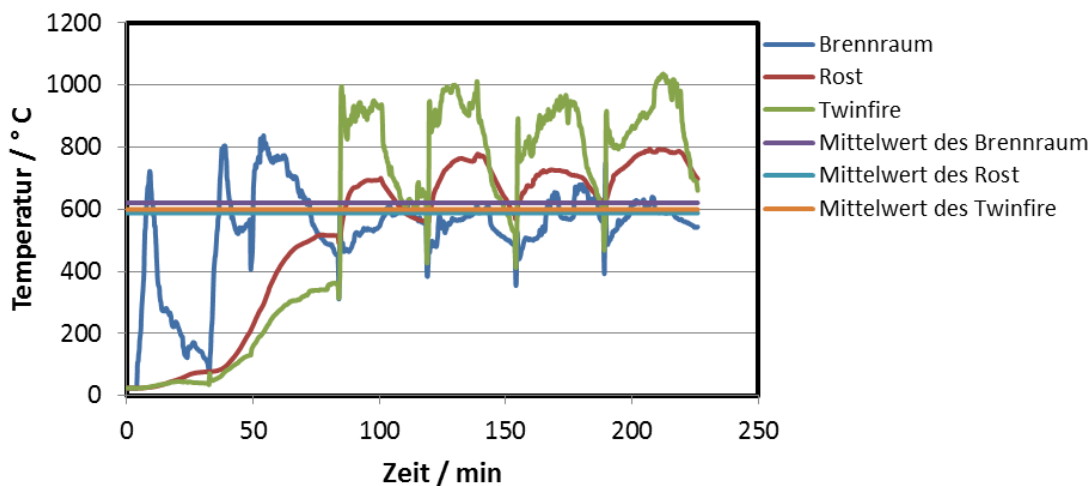
**Abbildung 3.35:** Fotografie des am Doppelboden befindlichen Edelstahlrohres mit installiertem und nach DBFZ-Vorgaben angefertigtem Monolithen der Firma Haldenwanger



**Abbildung 3.36:** Schematische Zeichnung des installierten Monolithen im Edelstahlrohr (Draufsicht)

**Tabelle 3.21:** Emissionswerte während dem Betrieb des Kaminofens mit einem unbeschichtetem zylindrischem Monolithen (Firma Haldenwanger) unterhalb des Rostes und bei Einsatz eines modifizierten Doppelbodens zur Halterung des Monolithen

Versuch	Emissionswerte
Einheit	mg/m <sup>3</sup> i.N., 13 % O <sub>2</sub>
CO	1723
VOC (Org.-C)	143
Staub mit Spülung	28



**Abbildung 3.37:** Zeitlicher Verlauf der Temperaturen mit installiertem Edelstahlrohr im Zentrum des unteren Brennraums

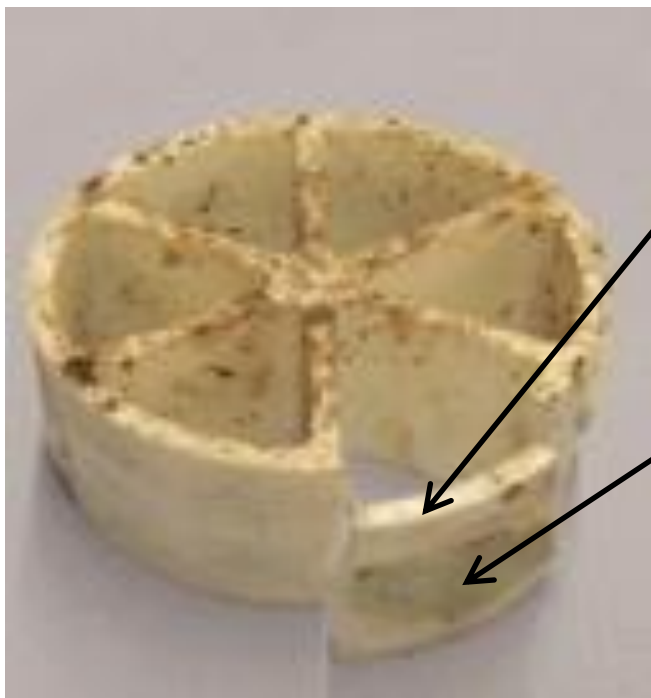
Der Ringspalt zwischen Monolith und Edelstahlrohr wurde in diesem Versuch mit einem Isolationsmaterial (Flies aus Silicatfasern) abgedichtet, um Bypassströmungen zu unterbinden. Bei Temperaturen von über 700 °C kam es jedoch zunächst zu einem partiellen Aufschmelzen der



Dichtfasern. Bei Abkühlung erstarrten an dieser Stelle durch den typischen flammenlosen Holzkohleausbrand bei Scheitholzkaminöfen mit einhergehenden sinkenden Temperaturen die zuvor aufgeschmolzenen Dichtbandfasern wieder, wodurch es offensichtlich zu höheren mechanischen Spannungen kam, so dass der Monolith an dieser Stelle brach (siehe Abbildung 3.38).

Da der in zwei Teile zerbrochene Monolith im Edelstahlrohr weiterhin für Versuchszwecke einsetzbar war, wurde in einem weiteren Versuch getestet, ob die Beschädigung des im vorhergehenden Versuch verwendeten zylindrischen Korundmonolithen auf die mechanische Beanspruchung bei Aufschmelzen des Dichtbandes mit nachfolgenden Erstarren beim Holzkohleausbrand zurückgeführt werden kann. Dabei wurde auf die Abdichtung des Ringspaltes zwischen Monolith und Edelstahlrohr verzichtet.

Gleichzeitig wurden im Rahmen dieses Versuches unbeschichtete Schwämme der Größe 2: 140 x 200 x 20 mm in die Wände des Kaminofens integriert und ein modifiziertes TwinFire®-Gate mit gleich großen Lamellen im unteren Brennraum des Kaminofens eingebracht (siehe Abbildung 3.39).



Gebrochenes Teilstück des Monolithen mit anhaftenden aufgeschmolzenen und wieder erstarrten Dichtbandfasern

Anhaftende aufgeschmolzene und wieder erstarrte Dichtbandfasern

**Abbildung 3.38:** Foto des beschädigten Monolithen

Die Untersuchung ergab, dass keine weiteren Schäden am Monolithen im Edelstahlrohr auftraten. Damit konnte die Vermutung untermauert werden, dass die Dichtfasern durch Aufschmelzen und anschließendem Erstarren hohe mechanische Spannungen erzeugten und dies der Grund für den Bruch im ersten Experiment war.

Die Schadstoffemissionen waren mit dem installierten modifizierten TwinFire-Gate (gleich große Lamellen) etwas höher als im Vergleich zum Versuch mit dem TwinFire-Gate mit unterschiedlich großen Lamellen. Erklärt werden kann dieses Verhalten damit, dass die abwärts gerichtete Flamme aufgrund der größeren Oberfläche des modifizierten TwinFire-Gates (mit gleich großen Blättern) stärker abgekühlt wurde, was sich wiederum nachteilig auf die Nachverbrennung ausgewirkt hat. Die Verwendung des modifizierten TwinFire-Gates mit gleich großen Blättern erwies sich damit zunächst als nicht vorteilhaft. Das TwinFire-Gate aus Edelstahl (1.4841) soll jedoch durch chemische Verfahren mit dem Ziel der Bildung eines ferritischen katalytisch aktiven Oberflächenspinells in der angestrebten Hauptphase als Katalysatorträger genauer untersucht werden (siehe Abschnitt 3.2.2). Die Geometrie und

Größe/Oberfläche des TwinFire-Gates muss dafür zukünftig durch experimentelle Schritte an einen optimalen Betrieb angepasst werden.



**Abbildung 3.39:** Fotografie des Versuchsaufbaus mit Edelstahlrohr und zylindrischem Keramikmonolith, dem modifizierten TwinFire-Gate (gleich großen Lamellen) im unteren Brennraum des Kaminofens und unbeschichteten Schwämmen der Größe 2: 140 x 200 x 20 mm

### 3.4.8 Minderung der Emissionen während des oberen Abbrandes - Referenzversuch

Weiterhin ist für die Hauptphase beabsichtigt, auch die Emissionen während des oberen Abbrandes und beim Anzünden (zum Anfeuern dieses Kaminofens erforderlich), durch integrierte katalytische Maßnahmen zu reduzieren. Zur Unterbringung eines entsprechenden Katalysators wurde der Bereich der Umlenkplatte im oberen Brennraum als aussichtsreich in Betracht gezogen. Dazu soll in weiteren Untersuchungen beispielsweise die Umlenkplatte im oberen Brennraum des Kaminofens durch einen  $MnO_x/Al_2O_3$ -Schwamm mit zu optimierenden Abmessungen ausgetauscht werden, um den generellen Einfluss auf die Verbrennung zu bestimmen. Bei den Prüfstandsmessungen im Abbrandmodus „Oberbrand“ (Referenz für den Anzündbetrieb für in der angestrebten Hauptphase zu untersuchende Ansätze) wurden im Vergleich zur TwinFire-Referenz hohe Emissionen gemessen (siehe Tabelle 3.22).

Diese Werte im Anzündbetrieb insbesondere für VOC und Staub zeigen deutlich, dass diese aufgrund der Höhe ein wesentliches Emissionsminderungspotenzial bergen. Es ist an dieser Stelle jedoch

ausdrücklich darauf hinzuweisen, dass die Emissionen im Vergleich zu anderen herkömmlichen Kaminöfen nach eigenen Messungen des DBFZ dennoch im unteren Bereich liegen. Handbeschickte Stückholzkaminöfen weisen gerade im Anzündbetrieb sehr hohe Emissionen auf.

**Tabelle 3.22:** Emissionen während des Anzündbetriebes am xeoos X8 („Oberbrand“-Modus)

Versuch Einheit	Referenz „Oberbrand“ mg/m <sup>3</sup> i.N., 13 % O <sub>2</sub>
CO	<b>2114</b>
VOC (Org.-C, FID)	<b>196</b>
VOC (Org.-C, FTIR)	<b>244</b>
Staub mit Spülung	<b>187</b>
Staub ohne Spülung	<b>166</b>

Sollte am Feuerungsprinzip des xeoos eine in der Hauptphase angestrebte drastische Emissionsminderung im Oberbrand-Modus (Anzündphase) gelingen, sind diese Entwicklungen durch gezielte Anpassungen an den jeweiligen Brennraum von herkömmlichen anderen Durchbrandfeuerungen sehr gut übertragbar.

## 4 Fazit

Im Rahmen eines von der DBU geförderten Projektes wurden Forschungsarbeiten zur Entwicklung von in einem Kaminofenbrennraum integrierbaren Festkörperkatalysatoren durchgeführt. In einer ersten Phase sollten dazu zunächst geeignete Katalysatorsysteme entwickelt werden, die einerseits bei den hohen Brennraumtemperaturen mechanisch und chemisch stabil sind und andererseits nicht durch die im Brenn- und Abgas enthaltenen Komponenten (z.B. Alkali- und Schwermetalle) vergiftet werden.

Mit den in dieser Arbeit aufgezeigten Katalysatorsystemen soll in einer anschließenden Hauptphase ein neuer Kaminofenprototyp mit angepasster Brennraumgeometrie, optimierter Verbrennungsluftzuführung und adaptierter Sichtscheibe entwickelt werden, mit dem praxisnahe Feldmesskampagnen durchgeführt werden, um den Nachweis der Funktionsfähigkeit aller aufeinander abgestimmter Komponenten gewährleisten zu können. Der Hauptphasenantrag wurde im Dezember 2012 eingereicht und beinhaltet die in Tabelle 4.1 definierten Zielparameter.

**Tabelle 4.1:** Zielsetzung des geplanten Hauptphasenantrages

Schadstoff	Zielemissionen bei 13 % O <sub>2</sub>	Aktuelle Emissionen <sup>1)</sup> „xeos“ 8 kW	Grenzwerte <sup>2)</sup> nach 1. BImSchV (novelliert)
Wirkungsgrad	> 90 %	83 %	> 73 %
Kohlenmonoxid	< 200 mg/Nm <sup>3</sup>	625 mg/Nm <sup>3</sup>	1250 mg/Nm <sup>3</sup>
Staub	< 15 mg/Nm <sup>3</sup>	22 mg/Nm <sup>3</sup>	40 mg/Nm <sup>3</sup>
Organischer Kohlenstoff	< 30 mg/Nm <sup>3</sup>	nicht erfasst, DBFZ-Daten <sup>3)</sup> : 150 mg/Nm <sup>3</sup>	bisher kein Grenzwert, üblich > 200 mg/Nm <sup>3</sup> <sup>4)</sup>

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/Nm<sup>3</sup>

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

Unter Beachtung dieser definierten Emissionswerte, die eine sehr deutliche Unterschreitung der gesetzlichen Grenzwerte bedeuten, werden Ziele verfolgt, die sehr stark über den Stand der Technik bei heutigen handbeschickten Stückholzkaminöfen hinausgehen. Es ist darauf hinzuweisen, dass die Werte im Unterschied zur Typenprüfnorm bei Berücksichtigung des vollständigen Chargenabbrandes gemessen wurden und werden sollen. Die Ergebnisse werden nachfolgend unter Berücksichtigung dieser Zielparameter diskutiert.

Zu Beginn des Projektes wurde eine Literaturrecherche durchgeführt. Insbesondere Mischmetalloxidkatalysatoren mit Spinellstruktur wurden auf Basis des grundlegenden Wissenstandes der Universität Leipzig als aussichtsreiches System betrachtet. Im Ergebnis konnten drei Systeme identifiziert werden, die bei entsprechender Weiterentwicklung und praxisgerechter Umsetzung der verschiedenen Syntheserouten einen vielversprechenden Einsatz in dem xeos Kaminofen erwarten lässt.

Katalysatorsystem 1 wird durch Erzeugung von ferritischen Vollkatalysatoren verfügbar, die durch Anwendung des Füllstoffprinzips mit verschiedenen Formgebungsverfahren mit notwendigen makroporösen Oberflächen in entsprechende Monolithe überführt werden. System 2 kann durch Erzeugung eines Oberflächenspinells an geeigneten Stahllegierungen erhalten werden, indem die Zwischenstufe Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> mittels modifizierter Brünierungsverfahren auf der Stahloberfläche erzeugt und anschließend durch Einbringung einer zweiten Übergangsmetallkomponente wie Nickel durch

Imprägnierung und anschließender thermischer Behandlung ein ferritischer Oberflächenspinell erhalten wird. Katalysatorsystem 3 wird durch Reaktivbeschichtung erzeugt, wobei  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Träger bevorzugt mit offenzelliger Struktur (Schwämme) mit Übergangsmetalloxiden im Hinblick auf die direkte Erzeugung von Spinellen auf der äußeren Oberfläche modifiziert werden.

Auf Basis der erfolgten Katalysatorscreenings konnten drei Systeme identifiziert werden, die in die Brennkammer integriert werden sollen.

#### Down-Stream-Rostkatalysator:

Der unterhalb des Rostes anzubringende Katalysator (kurz: Rostkatalysator oder Down-Stream-Rostkatalysator) kann über verschiedene Methoden erzeugt werden. Die Syntheserouten wurden im Labormaßstab für ausgewählte Mischmetalloxide durchgeführt und hinsichtlich der Umsetzbarkeit zu einem praxisnahen Herstellungsverfahren beurteilt. Insbesondere die Erzeugung von Spinellen mittels Reaktionssintern erwies sich dabei als vielversprechend. Auch die anderen Verfahren (Sol-Gel- und Co-Fällung) sind anwendbar. Die synthetisierten Mischmetalloxidpulver wurden anschließend durch Einsatz in einer Durchflussapparatur hinsichtlich der Aktivität charakterisiert. Dabei zeigte sich, dass Nickel-Eisen-Spinelle und auch Mangan-Mangan-Spinelle sehr gute Eigenschaften für den Einsatz in der Hochtemperaturzone des Kaminofens besitzen. Die Überführung der synthetisierten Spinelle in technisch einsetzbare Monolithe kann anschließend durch verschiedene Reaktions- und Formgebungsverfahren wie, Brünierung, Schlickerguss und Replikat aus Schwämmen oder durch Reaktivbeschichtung (Reactive Surface Solid Activation: RSSA) erfolgen. Für den in der Hauptphase zu entwickelnden Down-Stream-Rostkatalysator sollen folgende System aufgrund der vielversprechenden Ergebnisse untersucht werden:

- (I) Nutzung spezieller  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Monolithe mit aufgerauter Oberfläche und Optimierung von deren makroskopischer Geometrie. Ein spezielles Herstellungsverfahren resultiert in einer deutlich erhöhten spezifischen Oberfläche von bis zu  $20\text{ m}^2/\text{g}$  im Vergleich zu konventioneller Aluminiumoxid-basierenden Monolithe und Schwämmen. Die Herstellung des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Trägermonolithen erfolgt durch die Firma Haldenwanger auf Basis von Fremdleistungen nach Vorgabe der Spezifikationen von Uni Leipzig und DBFZ. Alternativ sollen konventionelle Cordierit-basierte Wabenkörper mit flexibler Zelldichte als Trägermaterial getestet werden. Die Beschichtung der verschiedenen Monolithe mit den katalytisch aktiven Mangan-Spinellen erfolgt dann durch das in der Vorphase entwickelte Verfahren (RSSA: Reactive Surface Solid Activation).
- (II) In der Vorphase wurden weiterhin Nickelferrite ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) als vielversprechendes katalytisch aktives Material für die definierte Problemstellung identifiziert. Diese sollen als monolithische Vollmaterialien synthetisiert und ebenfalls als „Down-Stream-Rostkatalysator“ getestet werden. Dabei kommen die ebenfalls im Rahmen der Vorphase entwickelten Verfahren des (a) Schlickergusses, (b) Sintern und (c) des Aufschäumens zum Einsatz.
- (III) Als weitere Möglichkeit zur Integration eines Katalysators in den Kaminofen wurde das von der Firma Specht angebotene TwinFire-Gate angesehen. Hierbei handelte es sich um eine Metallkonstruktion, die in den unteren Brennraum gestellt wird und u.a. aufgrund der so eingebrachten zusätzlichen heißen Oberflächen Einfluss auf die Oxidation der Schadstoffkomponenten nimmt. Das TwinFire-Gate wurde ebenfalls hinsichtlich des Einflusses auf die Temperatur- und Druckverhältnisse im Kaminofen untersucht. Es konnten keine negativen Auswirkungen festgestellt werden. Dementsprechend soll in der Hauptphase untersucht werden, ob das TwinFire-Gate mit einer katalytisch aktiven Phase auf Basis Eisenspinell (aktiver als das Grundmaterial des TwinFire-Gate selbst) beschichtet werden kann. Hierbei soll das Verfahren des Brünierens als erste Stufe zum Einsatz kommen.

### Wandkatalysator:

Der in den Brennkammerwandungen zu integrierende durchströmbare Wandkatalysator (kurz: Wandkatalysator oder katalytisch aktive Brennkammerwandungen) wird auf Basis von offenzelligen Schwämmen aus  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  erzeugt.

Durch die Universität Leipzig wurde durch ein neuartiges Beschichtungsverfahren eine hochtemperaturstabile  $\text{MnO}_x$ -Beschichtung als aktive Phase auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Monolithe (Schwammkörper) aufgebracht. Diese  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schwammkörper mit 10 ppi bestehen zu 92 % aus  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  und zudem aus den Begleitphasen Mullit und Cordierit und wurden in die Seitenwände des unteren Brennraums integriert und die angeströmte Fläche der Schwämme durch zwei Größen (Größe 1:  $200 \times 90 \times 20 \text{ mm}^3$ , Größe 2:  $200 \times 140 \times 20 \text{ mm}^3$ ) variiert. Die Wirksamkeit dieser im unteren Brennraum integrierten  $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schwammkörper bezüglich der Minderung der Schadstoffkomponenten CO und VOC konnte während des Betriebs des Kaminofens nachgewiesen werden.

Ungeachtet der vielversprechenden Ergebnisse der Vorphase wird eine weitere Verbesserung der Katalysatorperformance durch eine **Erhöhung der spezifischen Oberfläche des Katalysators** erwartet.

In Rahmen der Hauptphase sollen daher drei modifizierte Strategien parallel bearbeitet und vergleichend evaluiert werden:

- (I) Das Trägermaterial wird mit, zur Oberflächenstabilisierung mit  $\text{La}_2\text{O}_3$  modifizierten,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  beschichtet und nachfolgend zur Dehydratisierung kalzinert. Danach erfolgt die Beladung der modifizierten  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Keramik mit Manganoxiden. Im letzten Schritt erfolgt jetzt die in der Vorphase neuentwickelte Technologie (RSSA: Reactive Surface Solid Activation). Dabei erfolgt (a) ein Aufsintern der mit  $\text{La}_2\text{O}_3$  modifizierten  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Phase, (b) die Aufbringung der Manganoxide auf das resultierende  $\gamma(\alpha)\text{-Al}_2\text{O}_3$  und (c) die Bildung der katalytisch aktiven Spezies, d.h. des Manganspinells. Die Reaktionstemperaturen liegen dabei im Bereich zwischen  $1\,000$  und  $1\,200 \text{ }^\circ\text{C}$ . La-modifizierte Aluminiumoxide weisen nach derartigen Behandlungstemperaturen noch spezifische Oberflächen von bis zu  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  auf. Das Ziel dieses Ansatzes ist es, bei prinzipiell gleicher Herstellungstechnologie bzw. gleichen aktiven Spezies eine Aufrauung der Stegoberfläche (leichte Erhöhung der spezifischen Oberfläche) zu erreichen. Diese wird durch die vorhandene „Restoberfläche“ aus aufgesintertem Spinell bzw. Aluminiumoxid erreicht. Diese wird durch große Makroporen gebildet, so dass Probleme hinsichtlich des „klassischen“ mesoporösen Washcoats (Pore-Blocking, Sintern) wirksam vermieden werden.

Es soll weiterhin in der Hauptphase untersucht werden, inwiefern sich eine Modifizierung des Ansatzes in der Katalysatorperformance widerspiegelt. Hierzu soll zuerst ein  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -geträgerter Manganspinell synthetisiert werden. Die Aluminiumoxid-Schwämme werden nachfolgend mit einem daraus generierten Slurry beschichtet und getrocknet. Abschließend erfolgt die Aufsinterung auf die Stege des Schwamms.

Beide Routen werden dann vergleichend bewertet.

- (II) Die zweite Strategie stellt die Aufsinterung makroporöser sphärischer  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikel auf die Trägeroberfläche dar. Dadurch wird eine Aufrauung der „wenig reaktiven“ Oberfläche des  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schwamms erreicht. Die Partikel sind durch verschiedene neue Syntheserouten zugänglich bzw. als „Säulenmaterialien“ in der Chromatographie kommerziell verfügbar. Die Beschichtung der Träger erfolgt durch Beladung mit Slurry und nachfolgender Trocknung bzw. durch eine spezielle Pulverbeschichtungstechnologie.

Dieser hinsichtlich der spezifischen Oberfläche „voraktivierte“ Schwamm wird dann direkt der in der Vorphase entwickelten innovativen Beschichtungstechnologie (RSSA: Reactive Surface Solid Activation) unterzogen.

- (III) **Selektive Auslaugung:** In diesem Ansatz soll aufbauend auf den Erkenntnissen der Vorphase ein vollkommen neuer Weg zur Erhöhung der spezifischen Oberfläche der katalytisch aktiven Phase - Manganspinell - beschritten werden. Dieser beruht auf der selektiven Auslaugung der Beschichtung nach der RSSA-Technologie. Hierbei sollen zum Einen die unterschiedliche Löslichkeit der Katalysatorkomponenten in verschiedenen Lösungsmitteln und zum Anderen die Auswaschung einer inerten Drittkomponente im Ergebnis einer Beschichtung via Füllstoffprinzip bzw. einer modifizierten Reaktivbeschichtung (verschiedene Salze) untersucht werden. Als Resultat der Auslaugung der katalytisch aktiven Beschichtung bilden sich sehr große Makroporen, die zum gewünschten Aufrauhnen der Oberfläche führen. Bei erfolgreicher Umsetzung besitzt diese Route Potenzial für eine weitere Patentanmeldung.

Die durch das Beschichtungs-Verfahren RSSA modifizierte  $MnO_x/Al_2O_3$ -Schwammkeramik erzielte bereits ohne weitere und in der Vorphase nicht realisierbare Brennraumoptimierung am xeos der Firma Specht Minderungsgrade von mehr als 50 % für CO, VOC und Rußpartikeln bei zu vernachlässigbaren Druckverlusten von 0,5 Pa. Es konnte zudem durch einen vierwöchigen Praxisbetrieb an dem handelsüblichen xeos der Firma Specht gezeigt werden, dass eine thermische und auch chemische Desaktivierung nicht nachweisbar war und das System aus Träger und Katalysatorspezies bei den Reaktionstemperaturen stabil ist. Die Brennkammerneugestaltung in der Hauptphase ist jedoch zwingend notwendig, da aufgrund des Einsatzes der Katalysatorelemente deren optimale Funktion nur durch geometrische Anpassungen des Brennraumes gewährleistet werden kann.

Die für die Hauptphase geplanten Entwicklungsschritte können auf Basis der Vorphasenergebnisse erfolgen, so dass ein Prototyp mit integrierten Katalysatorsystemen unter praxisnahen Feldtestbedingungen auf Funktion und Wirksamkeit untersucht werden kann. Folgende Arbeitsschritte wurden dafür geplant:

**AP1 (Vorphase): Theorie und Recherche**

**AP2 (Vorphase): Katalytischer Rost (Down-Stream-Rostkatalysator)**

**AP3 (Vorphase): Katalytisch aktive Brennkammer**

**AP4 (Vorphase): Dokumentation und wissenschaftliche Verwertung**

**AP5 (Hauptphase): Weiterentwicklung/Optimierung des Katalysators unterhalb des Rostes**

**AP6 (Hauptphase): Katalytisch aktive Brennkammer**

**AP7 (Hauptphase): Katalysatorcharakterisierung und Alterungsexperimente**

**AP8 (Hauptphase): Brennkammergeometrie, Luftführung, Sichtscheibe**

**AP9 (Hauptphase): Prototypgenerierung/Demonstrationsmessung**

**AP10 (Hauptphase): Dokumentation/ Wissenschaftliche Verwertung**

In der Vorphase sind die Arbeitspakete 1 bis 4 bereits abgeschlossen worden.

Der Hauptphasenantrag wurde im Dezember 2012 bei der Deutschen Bundesstiftung Umwelt eingereicht. Die in diesem Bericht vorgestellten Ergebnisse der Vorphase wurden dafür berücksichtigt. Die Projektpartner Specht, Uni Leipzig und DBFZ planen einen Beginn der 24-monatigen Hauptphase für April 2014. Die positiven Ergebnisse lassen aus Sicht der Projektpartner eine anwendungsorientierte Umsetzung in einen emissionsarmen Kaminofenprototyp erwarten.

## Literaturverzeichnis

- [1] NUSSBAUMER, T., DOBERER, A., KLIPPEL, N., BÜHLER, R., VOVK, W.: *Influence of ignition and operation type on particle emissions from residential wood combustion*. Spain, Feria Valencia, 2008
- [2] KLIPPEL, N., NUSSBAUMER, T.: *Feinstaubbildung in Holzfeuerungen und Gesundheitsrelevanz von Holzstaub im Vergleich zu Dieselruß*. Schweiz, ETH Zürich, 2006
- [3] PFEIFFER, F., STRUSCHKA, M., BAUMBACH, G., HAGENMAIER, H., HEIN, K.: *PCDD/PCDF emissions from small firing systems in households*, Chemosphere, Bd. 40, (2000), S. 225-232
- [4] LAUNHARDT, T., HURM, R.: *Dioxin- und PAK-Konzentrationen in Abgas und Aschen von Stückholzfeuerungen*. Schriftenreihe StMLU, Bd. 142 (1998)
- [5] HARTMANN, I., LENZ, V.: *Innovative Technologien zur Biomasseverbrennung–Optimierung von Kleinf Feuerungsanlagen*. Leipzig, DBFZ, 2009
- [6] LENZ, V., HARTMANN, I., GERTH J.: *Measures and Strategies to Reduce Fine Dust Emissions from Residential Biomass Stoves and Boilers*. Spain, Feria Valencia, 2008
- [7] LENZ, V., BECHER N.: *Emissionen von Kleinf Feuerungen für biogene Brennstoffe – Erfahrungen aus Deutschland*. Wieselburg, 2007
- [8] LENZ, V.: *Zusammensetzung und Eigenschaften von Feinstaub aus Holzfeuerungen*. Augsburg, 2007
- [9] LENZ, V.: *Die Feinstaubemissionen aus häuslichen Feuerungsanlagen: Einflüsse und Minderungspotentiale*. Augsburg, 2007
- [10] [Vorphasen-Antrag zum NEKO-Projekt]
- [11] GOTTA, L., SOLARO, S., FINO, D., RUSSO, N., SARACO, G., SPECCHIA, V.: *Catalytic activity of substituted cromite spinels for the oxidation of methane emitted by CNG-engines*. Italy, Torino, 2006
- [12] HIRABAYASHI, D., YOSHIKAWA, T., KAWAMOTO, Y., MOCHIZUKI, K., und KENZI, S.: *Characterization and Applications of Calcium Ferrites Based Materials*. Advances in Science and Technology, Bd. 45, (2006), S. 2169-2175
- [13] VOGEL, H., DROCHNER, A.: *Isopropyl Alcohol Combustion on Ferrite Catalyst NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>*. EEESD 2007, S. 307
- [14] SCHÜTH, F.: *Poröse Materialien im Überblick*. Chemie Ingenieur Technik, Bd. 82, (2010), S. 769-777
- [15] SCHEFFLER, M., COLOMBO, P.: *Cellular Ceramics*, 1 Hrsg., Weinheim: WILEY VCH, 2005
- [16] WILKE, K., BOHM, J.: *Kristallzüchtung*, 1 Hrsg., Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1988
- [17] TAMMANN, G.: *Über chemische Reaktionen in Gemengen*. Zeitschrift für angewandte Chemie, Bd. 39, Nr. 29, (1926), S. 869-875
- [18] BUDNIKOV, P. P., GINSTLING, A. M.: *Principles of solid state chemistry*. 1 Hrsg., London: Maclaren and sons LTD, 1968
- [19] LINDNER, R.: *Bildung von Spinellen und Silikaten durch Reaktion im festen Zustand, untersucht mit der Methode radioaktiver Indikatoren*. Zeitschrift für Elektrochemie, Bd. 59, (1955), S. 967-970



- [20] PETIT, F. S., RANDKLEV, E. H., FELTEN, E. J.: *Formation of NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> by Solid State Reaction*. Journal of the American Ceramic Society, Bd. 49, (1966), S. 199
- [21] HAUPTMANN, H., NOVAK, J.: *Zeitschrift für physikalische Chemie*, Bd. 15, (1931), S. 365
- [22] KRAUSE, O., TIEL, W.: *Berichte der deutschen keramischen Gesellschaft*. Bd. 104, (1934), S. 169
- [23] CEPAK, A., Fakultät für Geowissenschaften Hrsg., Bochum, 2010
- [24] GMELIN, L.: *Magnesium, Teil B, Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, 8. Auflage Hrsg., Verlag Chemie, 1939
- [25] HOLLEMAN, A. F., WIBERG, E., WIBERG, N.: *Lehrbuch Der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage Hrsg., Berlin: Walter de Gruyter & Co., 2007
- [26] GMELIN, L.: *Nickel, Teil B, Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, 8. Auflage Hrsg., Verlag Chemie, 1966
- [27] MAZZA, D., DELMASTRO, A., RONCHETTI, S.: *Co, Ni, Cu aluminates supported on mullite precursors via solid state reaction*. Journal of the European Ceramic Society, Bd. 20, (2000), S. 699-706
- [28] XU, X., PAN, Y., LIU, Y., SUO, Z., QI, S., AN, L.: *Catalytic Combustion of Methane over MnO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts*. Journal of Natural Gas Chemistry, Bd. 12, (2003), S. 228-232
- [29] URDA, A., HERRAIZ, A., REDEY, Á., MARCU, I.-C.: *Co and Ni ferros spinels as catalysts for propane total oxidation*. Catalysis Communications, Bd. 10, (2009), S. 1651- 1655
- [30] CANDEIA, R., SOUZA, M., BERNARDI, M., MAESTRELLI, S., SANTOS, I., SOUZA, A., LONGO, E.: *MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pigment obtained at low temperature*. Materials Research Bulletin, Bd. 41, (2006), S. 183-190
- [31] ENGEL, D.: *Neue Wege zu makroporösen Cer(IV)oxid-Keramiken*. Leipzig, 2011
- [32] GAUCKLER, L. J.: *Ingenieurkeramik 2*, Bd. 2, Schweiz, ETH Zürich, 2000
- [33] HART, H., CRAINE, L. E., HART, D. J., C. M. HADAD, C. M.: *Organische Chemie*, 3. Auflage Hrsg., Weinheim: Wiley-VCH, 2007, S. 537
- [34] GELIN, P., und PRIMET, M.: *Complete oxidation of methane at low temperature over noble metal based catalysts: a review*. Applied Catalysis B: Environmental, Bd. 39, (2002), S. 1-37
- [35] MEZAKI, R., WATSON, C. C.: *Catalytic Oxidation of Methane*. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, Bd. 5, (1966), S. 62-65
- [36] REITZMANN, A., PACTAS, F., KRAUSHAAR-CZARNETZKI, B.: *Keramische Schwämme – Anwendungspotenzial monolithischer Netzstrukturen als katalytische Packungen*. Chemie Ingenieur Technik, Bd. 78, (2006), S. 885
- [37] BINDIG, R., EINICKE, W.-D., HARTMANN, I., KRAUS, M., LENZ, V., MATTHES, M., ROLAND, U., SCHENKER, M., THIEL, C.: „DBFZ Report Nr. 6“, Deutsches Biomasse Forschungszentrum Leipzig (2011)

# Anhang 1 Röntgen-Pulverdiffraktometrie

Tabelle A.1: Übersicht der charakteristischen Reflexe der erzeugten Festkörperphasen

modifizierte Keramik	erzeugte Phase	Charakteristische Reflexe / 2 θ	Match-Eintrag
Co <sub>1500°C/8 h</sub>	CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	36,77; 44,78; 55,54	96-900-5209
Mg <sub>1500°C/8 h</sub>	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	19,01; 31,28; 36,87; 44,84; 59,39; 65.30	96-900-2736
Ni <sub>1500°C/8 h</sub>	NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	19,10; 31,41; 45.02	96-900-6003
Mn <sub>1100°C/24 h</sub>	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	32,35; 36,11	96-900-1964
Zn <sub>1100°C/24 h</sub>	ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	31,26; 55,60; 59,29 65,17; 74,14	96-900-2322

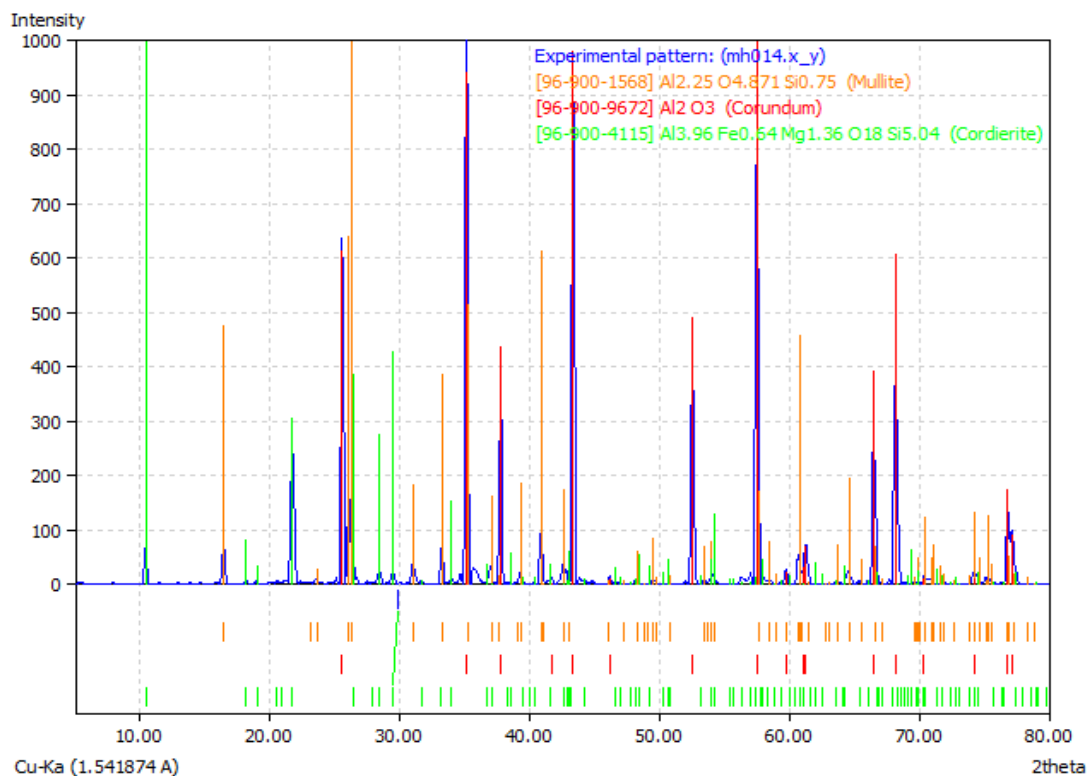


Abbildung A.1: Diffraktogramm der thermisch unbehandelten und unimprägnierten Schwammkeramik R<sub>25°C</sub>

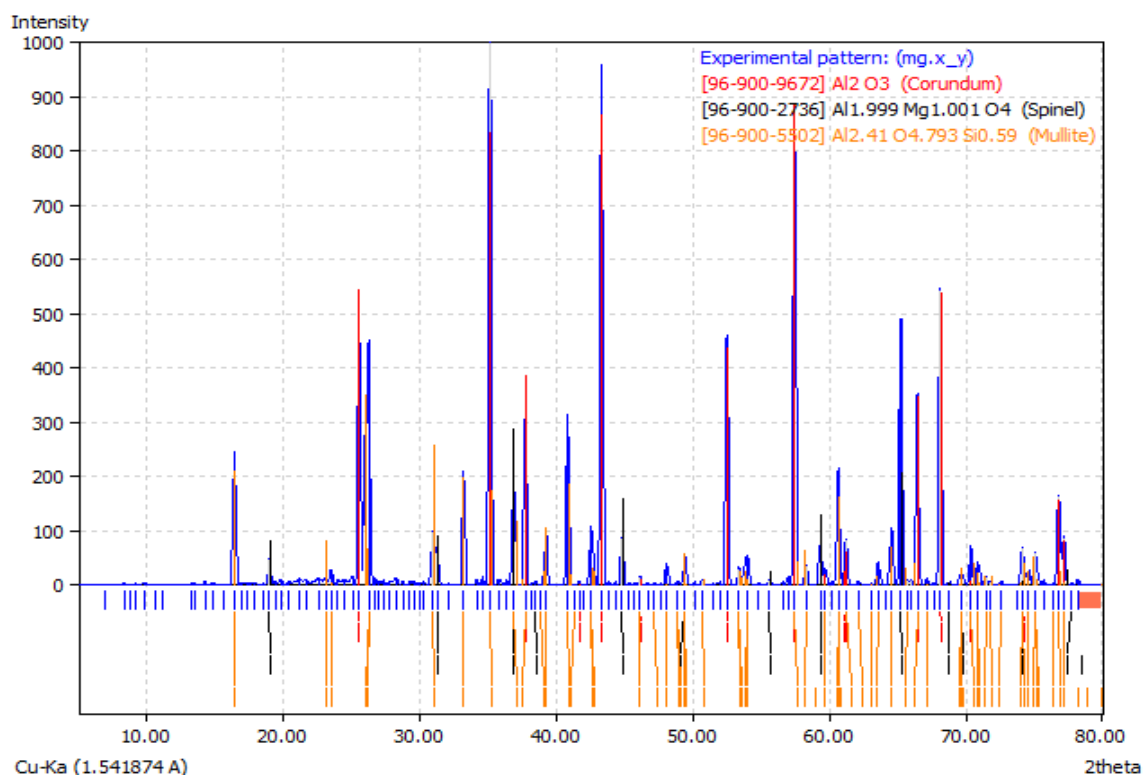


Abbildung A.2: Diffraktogramm der Probe Mg<sub>1500°C/8h</sub>

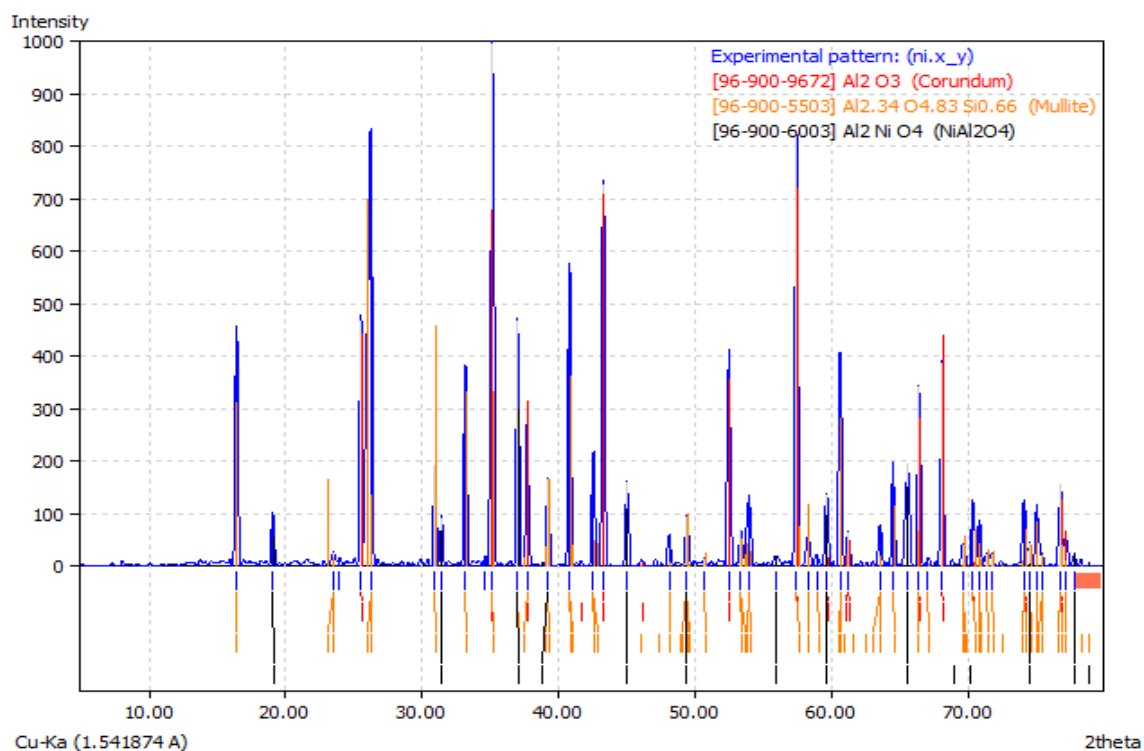


Abbildung A.3: Diffraktogramm der Probe Ni<sub>1500°C/8h</sub>

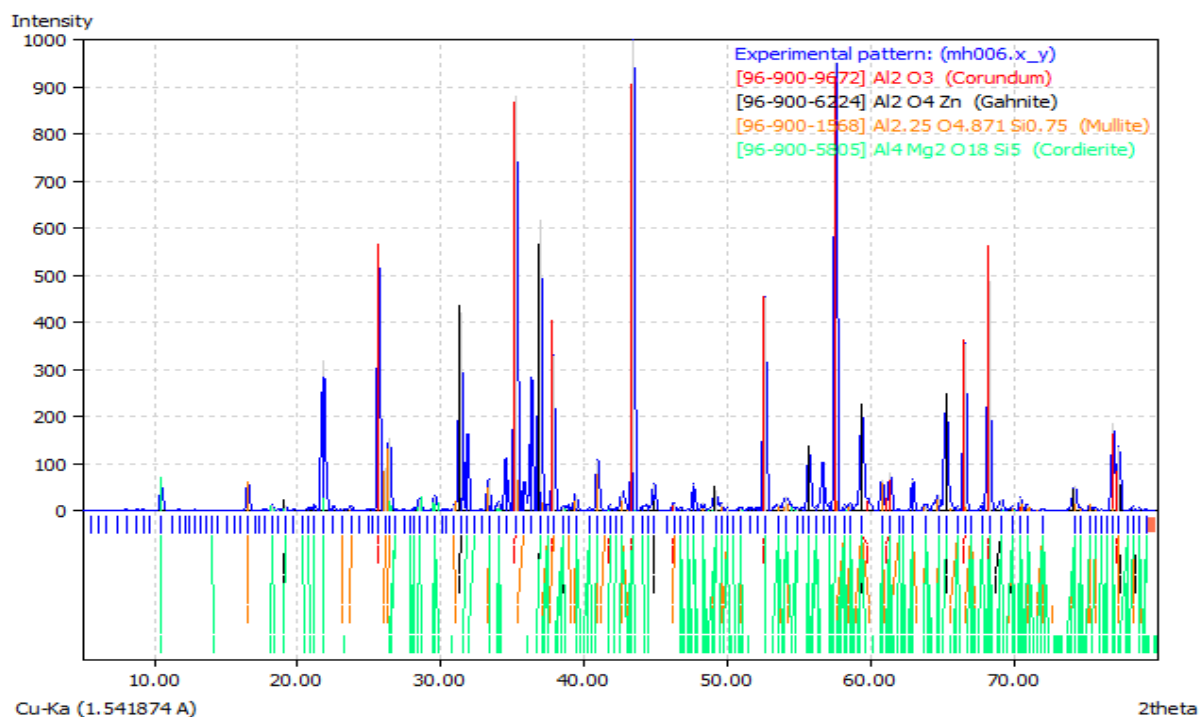


Abbildung A.4: Diffraktogramm der Probe Zn<sub>1100°C/24 h</sub>

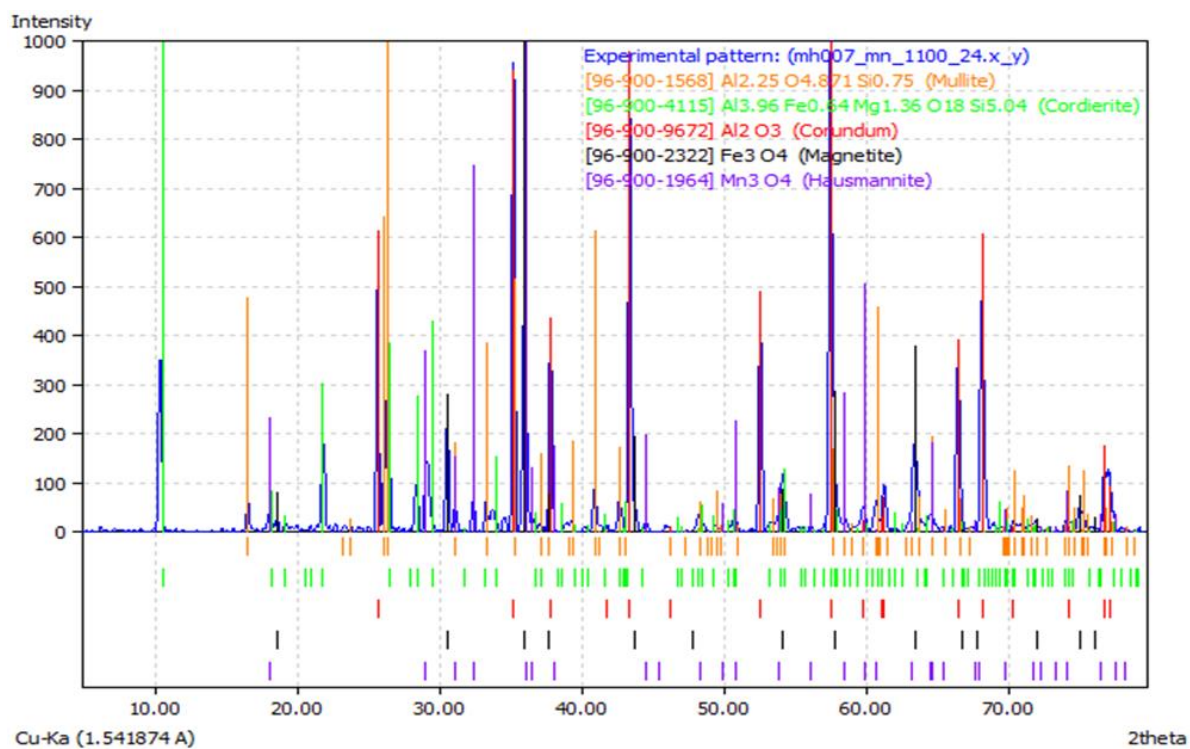


Abbildung A.5: Diffraktogramm der Probe Mn<sub>1100°C/24 h</sub>

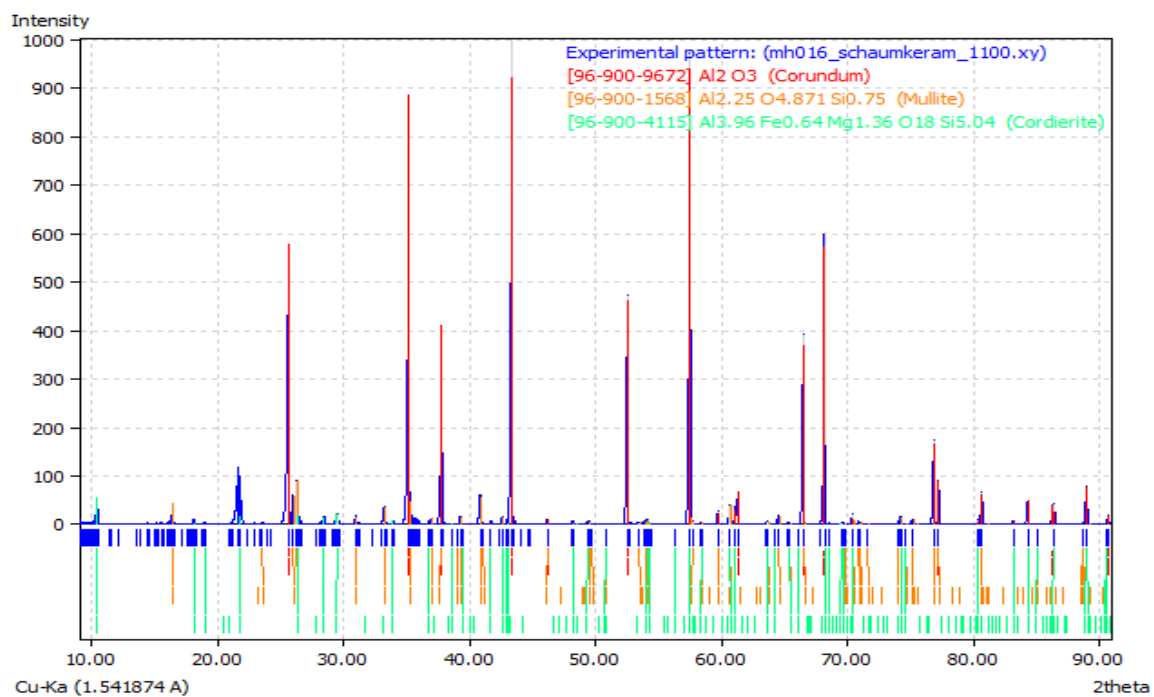
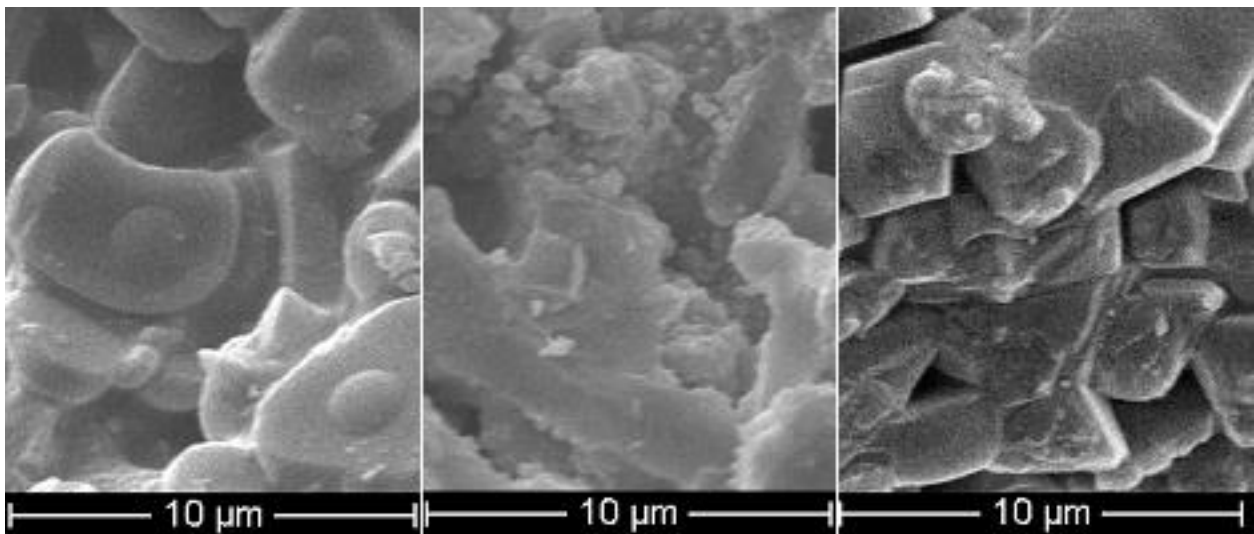
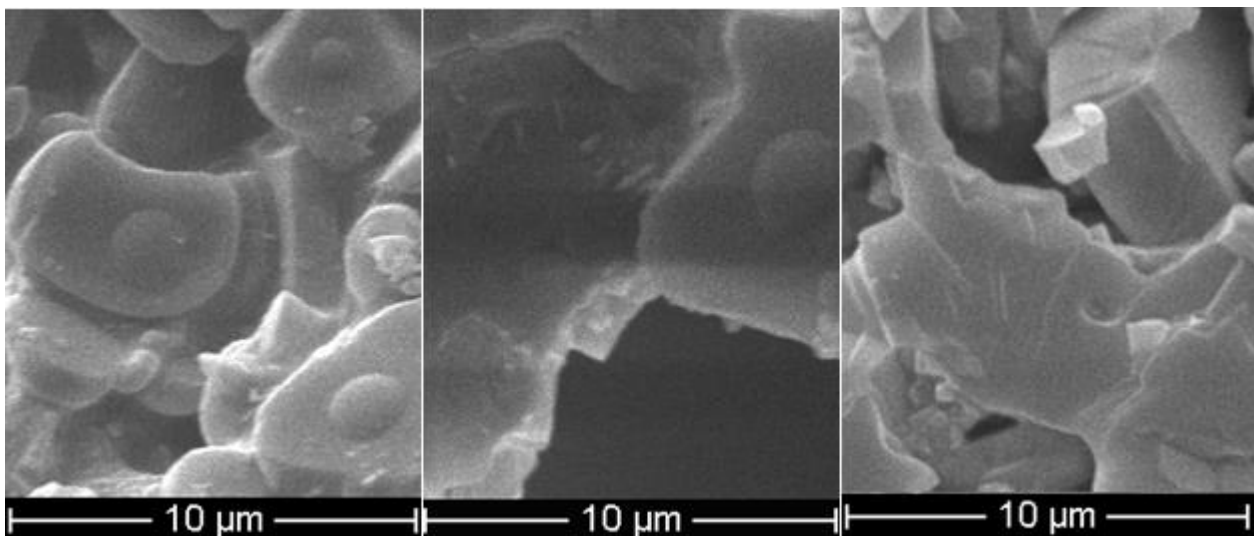


Abbildung A.6: Diffraktogramm der thermisch behandelten Schwammkeramik R<sub>1100°C/24 h</sub>

## Anhang 2 zur Rasterelektronenmikroskopie



**Abbildung A.7:** REM-Aufnahme der unbehandelten Keramik,  $\text{MgO}_{500^\circ\text{C}/0,25 \text{ h/ M}}$  und  $\text{Mg}_{1500^\circ\text{C}/8 \text{ h/ M}}$  (von links nach rechts)



**Abbildung A.8:** REM-Aufnahme der unbehandelten Keramik,  $\text{Co}_3\text{O}_4_{500^\circ\text{C}/0,25 \text{ h/ M}}$  und  $\text{Co}_{1500^\circ\text{C}/8 \text{ h/ M}}$  (von links nach rechts)

### Anhang 3 zum Katalysator-Screening

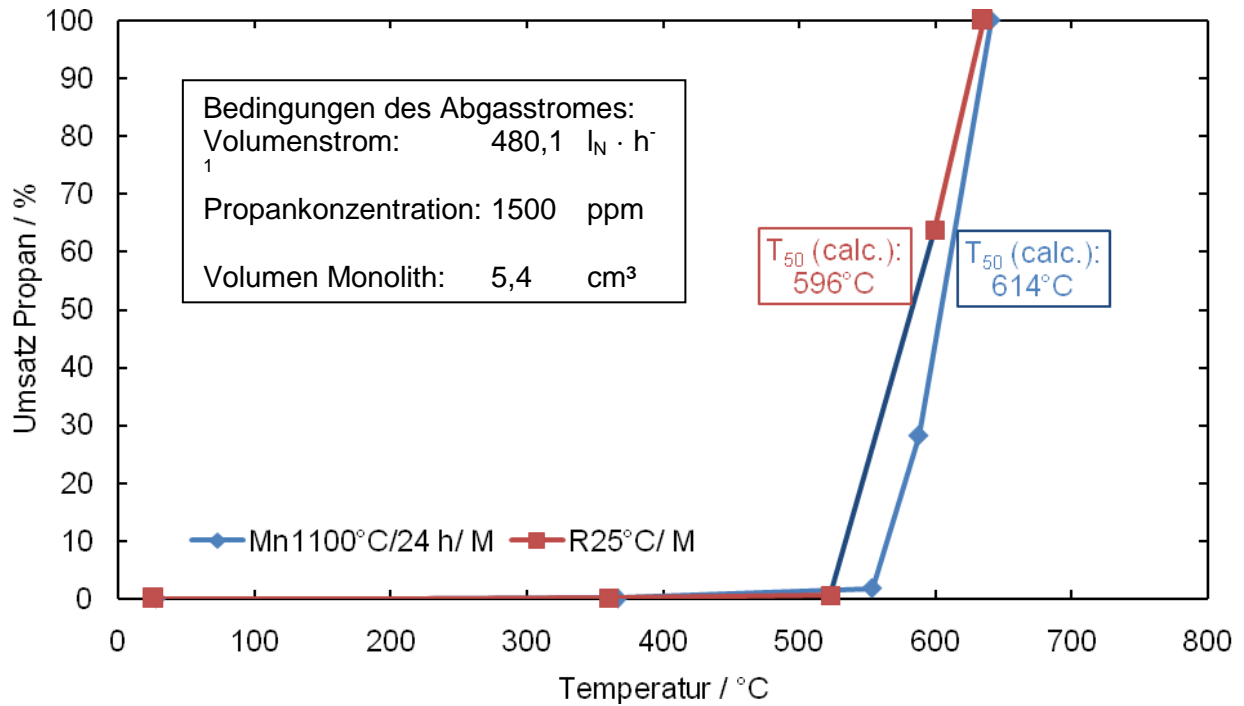


Abbildung A.9: Temperatur-Umsatz-Diagramm der Propanoxidation mit dem Monolithen der modifizierten Schwammkeramik Mn<sub>1100°C/24 h/ M</sub> und der Referenz R<sub>25°C/ M</sub>

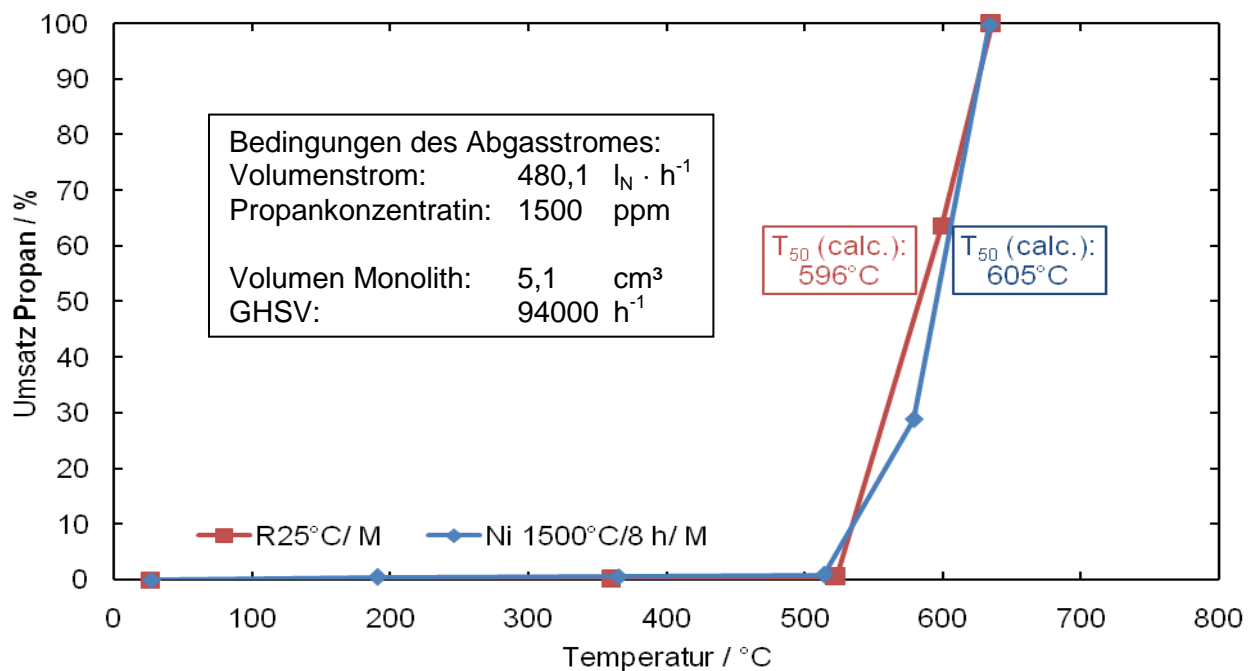


Abbildung A.10: Temperatur-Umsatz-Diagramm der Propanoxidation mit dem Monolithen der modifizierten Schwammkeramik Ni<sub>1500°C/8 h/ M</sub> und der Referenz R<sub>25°C/ M</sub>

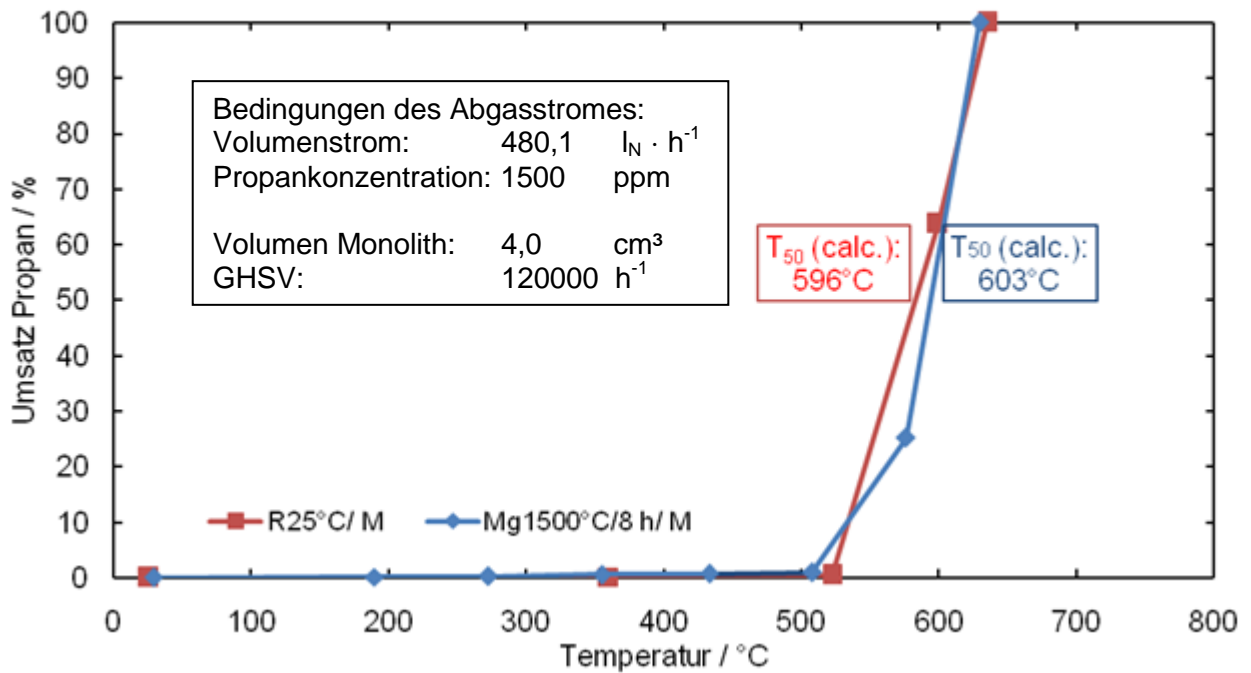


Abbildung A.11: Temperatur-Umsatz-Diagramm der Propanoxidation mit dem Monolithen der modifizierten Schwammkeramik Mg<sub>1500°C/8 h/ M</sub> und der Referenz R<sub>25°C/ M</sub>

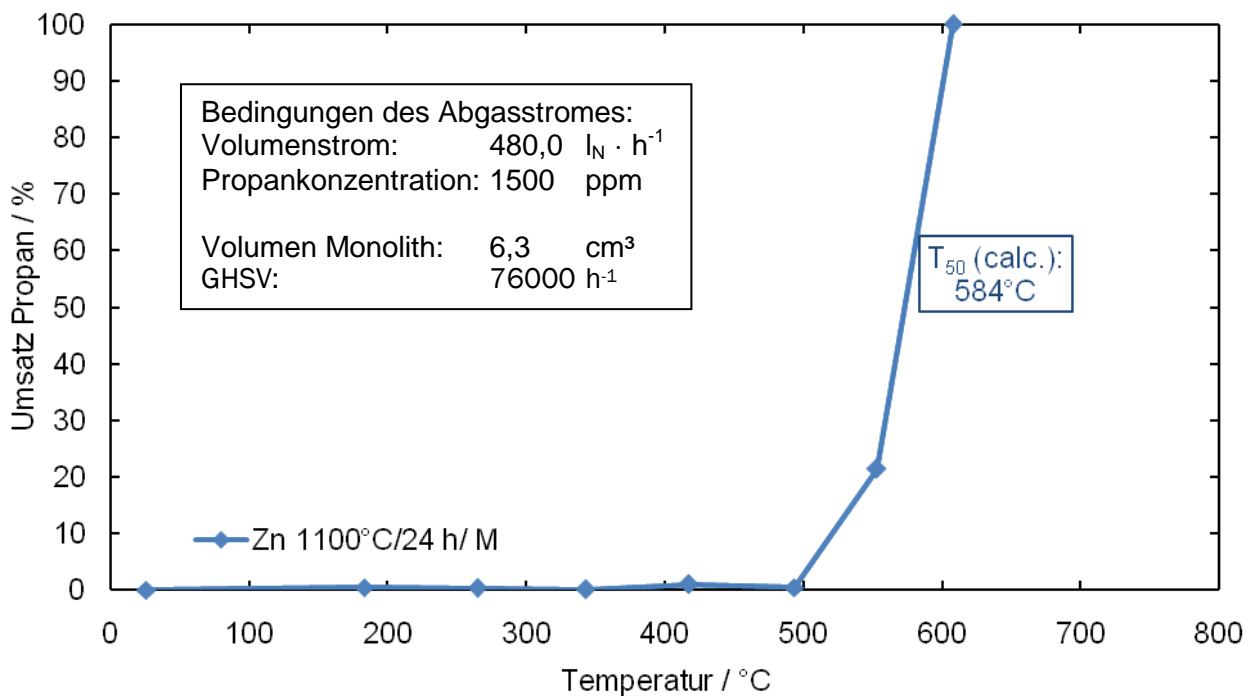


Abbildung A.12: Temperatur-Umsatz-Diagramm der Propanoxidation mit dem Monolithen der modifizierten Schwammkeramik Zn<sub>1100°C/24 h/ M</sub>