

Nachrüstlösung zum katalytischen Abbau von gasförmigen organischen Emissionen aus Kaminöfen

Abschlussbericht (DBU-Förderprojekt AZ 31032)

**Mirjam Matthes
Ingo Hartmann**

DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum
gemeinnützige GmbH

Torgauer Straße 116
04347 Leipzig

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

www.dbfz.de
info@dbfz.de

06/02		1 Projektkennblatt der Deutschen Bundesstiftung Umwelt			
Az	31032	Referat	21	Fördersumme	114.772 €
Antragstitel		Nachrüstung zum katalytischen Abbau von gasförmigen organischen Emissionen aus Kaminöfen			
Stichworte		Kaminöfen, Nachrüstlösung, Katalyse			
Laufzeit		Projektbeginn		Projektende	
22 Monate		01.08.2013		31.05.2015	
Projektphase(n)		1			
Zwischenberichte	3 Stück (zum 31.12.2013; 31.05.2014; 31.12.2014)				
Bewilligungsempfänger	DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH Torgauer Straße 116 04347 Leipzig			Tel	0341/2434541
				Fax	0341/2434133
				Projektleitung Ingo Hartmann	
				Bearbeiter Mirjam Matthes	
Kooperationspartner	keine				
Zielsetzung und Anlaß des Vorhabens					
<p>Ziel war die Entwicklung eines für Einzelraumfeuerstätten geeigneten Systems zur katalytischen Emissionsminderung. Um Biomassekleinfeuerungsanlagen nachhaltig und ökonomisch zu betreiben, sind die Emissionsminderung und eine bestmögliche Wärmenutzung signifikante Forschungs- und Entwicklungsaufgaben. Eine Nachrüstlösung bietet zum einen die Möglichkeit, die Emissionen aus bereits vorhandenen Anlagen als auch bei Neuanlagen zu reduzieren. Der Anteil der Kamin- und Kachelöfen am Schadstoffausstoß im Bereich der Biomasseverbrennung ist bedeutend. Neben Feinstaub wird auch eine große Bandbreite an gasförmigen Verbindungen wie Kohlenstoffmonoxid und zahlreiche organische Kohlenstoffverbindungen emittiert. Für die Einhaltung der Grenzwerte der 1. BImSchV bezüglich CO sowie zur Reduzierung von gasförmigen organischen Schadstoffen sind sowohl die Entwicklung von verbesserten Feuerungsanlagen als auch Nachrüstmöglichkeiten erforderlich.</p>					
Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden					
<p>Die Durchführung der Arbeiten dienten zur Bearbeitung der zwei Themenschwerpunkte des Projektes: Entwicklung der einzelnen Systemkomponenten der Nachrüstlösung (Wärmeübertrager, Beheizung) sowie deren Aufbau und Ermittlung eines geeigneten Katalysators für den Einsatz in der Nachrüstlösung. Zur Durchführung von Prüfstanduntersuchungen wurden drei konventionelle Kaminöfen aus dem Baumarkt im Preissegment 400-600 € beschafft. Parallel dazu wurde ein Konzept für den Aufbau der Nachrüstlösung entwickelt und die Komponenten beschafft sowie auf dem Prüfstand aufgebaut. Zur Sicherstellung eines störungsfreien Betriebs wurde ein Rauchsauger sowie ein Katalysatorbypass in die Nachrüstlösung integriert. Um die Wirkungsweise der Systemkomponenten zu testen wurden zahlreiche</p>					

Prüfstandsuntersuchungen durchgeführt, wobei der Aufbau bzw. die Ausführung der einzelnen Komponenten variiert wurde. Folgende Betriebszustände wurden untersucht:

- Referenzbetrieb der 3 Kaminöfen ohne Nachrüstelemente
- zwei verschiedene Wärmeübertrager (Rippenrohr und durchströmter Wärmeübertrager)
- verschiedene kommerziell erhältliche Katalysatoren und im Rahmen des Projektes eigens sowie in Kooperation hergestellte Proben auf Basis eines Metallschaumträgers
- Einsatz zweier Beheizungsverfahren (Glühkerze, Heizwendel)

Im Rahmen der Prüfstandsuntersuchungen wurden Temperatur, Druck und die Abgaszusammensetzung analysiert. Dabei wurden die gasförmigen Komponenten mit einem FTIR, einem FID und einem paramagnetischer Sauerstoffanalysator aufgenommen und der Staub bzw. die Partikel im Abgas mittels gravimetrischer Staubmessung nach VDI 2066. Die Partikelanzahlverteilung wurde in ausgewählten Versuchen mit einem SMPS und einem OPC analysiert. Um vergleichbare Versuche durchzuführen, erfolgte der Versuchsablauf jeweils gleich mit einem Abbrand zum Anheizen des Kaminofens und fünfmaligem Nachlegen einer definierten Brennstoffmenge. Die Abbrände beim Nachlegen des Brennstoffes wurden jeweils für die Datenauswertung herangezogen.

Bei dem Schwerpunkt Katalysatorauswahl und -herstellung wurden zwei Wege beschritten. Zunächst wurden kommerziell erhältliche Katalysatoren in der Nachrüstlösung eingesetzt, um die prinzipielle Wirksamkeit des Moduls zu prüfen, während parallel dazu die Entwicklungsarbeiten zu der Herstellung des Katalysators auf Metallschaumbasis erfolgten. Bei der Katalysatorentwicklung auf Metallschaumbasis wurden zunächst Proben im Modellabgas in einem Laborreaktor hinsichtlich deren Aktivität anhand der Temperatur-Umsatz-Kurve analysiert. Dabei wurden eigens am DBFZ von Alantum zur Verfügung gestellte Metallschaumproben mit einer katalytischen Beschichtung versehen und schon beschichtete Proben zur Verfügung gestellt durch die Fa. Alantum und die Fa. Wieland Edelmetalle untersucht. Zwei ausgewählte Proben wurden im Anschluss in den größeren Maßstab überführt und in der Nachrüstlösung am Kaminofen eingesetzt.

Ergebnisse und Diskussion

Konzept Katalysatormodul

Das Konzept für die in dem Projekt entwickelte und untersuchte Nachrüstung von Kaminöfen sieht vor, dass die Maßnahmen in das Abgasrohr stromabwärts von den Kaminöfen flexibel eingebaut werden können. Im Anschluss an den Kaminofen folgt im Abgasrohr der eingebaute Katalysator, welcher durch eine Öffnungsklappe bei Austausch oder Reinigung zu entnehmen ist. Weiterhin ist ein Bypass über den Katalysator vorhanden, welcher im Falle einer Verblockung geöffnet werden kann, um einen sicheren Betrieb zu gewährleisten. Weiter stromabwärts folgt die Wärmeübertragerzone, damit die katalytische Reaktionswärme sowie die durch eine Katalysatorbeheizung eingebrachte Wärme genutzt werden kann. Die Nutzung von Kaminöfen findet in der Regel in Wohnräumen statt, weshalb von einer maximalen Aufbauhöhe von 2 m ausgegangen wird. Da die Kaminöfen zum Teil bereits ca. 1 m hoch sind, bleibt für die Höhe der Nachrüstung ebenfalls maximal 1 m.

Katalysatorauswahl und -herstellung

Insgesamt wurden vier *kommerziell erhältliche Katalysatoren* in der Nachrüstlösung eingesetzt und hinsichtlich ihrer Wirksamkeit geprüft: ein Drahtgestrick und ein Cordierit-Wabenkörper von der Fa. Heraeus, eine Cordierit-Schaumkeramik bereitgestellt durch die Universität Talca (Chile) und eine Metallwabe von der Fa. Oberland Mangold mit einer katalytische Beschichtung von Heraeus. Alle Katalysatoren waren mit Edelmetallen als katalytisch aktive Komponente versehen. Edelmetalle werden aufgrund der hohen Aktivität speziell für die CO als auch Kohlenwasserstoffumsetzung derzeit fast ausschließlich als Oxidationskatalysatoren eingesetzt. Aufgrund einer großen Bandbreite an Einsatzmöglichkeiten in der Abgasnachbehandlung, bspw. in Automobilmotoren oder für Industrieprozesse sind diese in verschiedenen Ausführungen erhältlich. Die Herausforderung für den Einsatz bei der Biomasseverbrennung liegt zum einen bei den instationären Betriebsbedingungen (wie den Schwankungen bezüglich der Temperatur als auch der Abgaszusammensetzung speziell bei Kaminöfen) und zum anderen bei der komplexen Abgaszusammensetzung mit CO, verschiedenen Kohlenwasserstoffen als auch anorganischem Staub und Ruß.

Als Alternative zu den kommerziell erhältlichen Katalysatoren wurden im Projekt Arbeiten zur Entwicklung eines für Biomassefeuerungen geeigneten *Katalysators auf Basis eines Metallschaumträgers* durchgeführt. Von der Fa. Alantum und der Fa. Wieland Edelmetalle bereitgestellte Proben mit einem Washcoat sowie einer elektrolytisch aufgetragenen Palladiumdotierung zeigten zwar

eine gute Aktivität für die Oxidation von CO und sogar Methan, aber auch eine rasche partielle Desaktivierung. Bei den eigenen Synthesearbeiten wurde in Anlehnung an in der Literatur beschriebenen Vorgehensweisen und Vorarbeiten eine auf mehreren Prozessschritten basierende Route durchgeführt. Als Grundmaterial wurden NiFeCrAl- und FeCrAl-Schäume eingesetzt. Die wesentlichen Prozessschritte, welche zum Teil auch variiert wurden waren:

- Erzeugung einer Al_2O_3 -Oxidschicht auf der Metallschaumoberfläche
- Aufbringen eines Al_2O_3 -Washcoates
- Aufbringen einer aktiven Phase durch Imprägnierung (Aktive Phasen: MnO_x , PdMnO_x , $\text{LaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$)

In den Untersuchungen mit der Laborapparatur wurde eine Aktivität für die CO-Oxidation nachgewiesen, wobei die besten Ergebnisse zunächst für die Proben mit der Kombination aus Palladium und Manganoxid erzielt wurden. Die Entwicklung der Vorgehensweise bei der Synthese ist jedoch noch nicht abgeschlossen und ist in weiteren Untersuchungen zu optimieren.

Katalysatorerwärmung

Zu Projektbeginn wurde die Einbindung einer induktiven sowie einer ohmschen Erwärmung des Katalysators in der Nachrüstlösung in Betracht gezogen. Anhand der anfänglichen Recherchen zeigte sich jedoch, dass die Umsetzung der induktiven Erwärmung für den Anwendungsfall im Projektrahmen zu teuer und aufwendig ist. Die indirekte ohmsche Erwärmung wurde der direkten Erwärmung und damit direkten Kontaktierung des Katalysators vorgezogen, da verschiedene Katalysatorträgermaterialien (nicht nur metallische) eingesetzt wurden. Durch die indirekte Beheizung war diese Flexibilität möglich.

Prüfstanduntersuchungen – Wirksamkeit und Charakterisierung der Systemkomponenten

- *Charakterisierung Baumarktkaminöfen (Referenzbetrieb)*

Drei Kaminöfen (Kamin Justus der Fa. Falun, Kamin Ystad der Fa. Haas+Sohn und Kamin Pluto der Fa. Globefire) wurden zunächst wie vom Hersteller vorgesehen betrieben. Bei allen drei Kaminöfen wurde die im Rahmen des Projektes gesetzten Zielkonzentrationen an CO, Org.-C und Staub weit überschritten. Es zeigte sich weiterhin, dass durch die Brennstoffauflage und die Lufteinstellung ein wesentlicher Einfluss auf die Verbrennungsqualität und auch die Prozessbedingungen in der Nachrüstlösung gegeben ist. Weiterhin traten auch bei identischen Betriebsbedingungen zum Teil große Unterschiede bei der Abgaszusammensetzung sowie dem Abbrandverlauf in den einzelnen Abbränden auf, besonders war dies bei dem Kaminofen Ystad und Pluto zu beobachten.

- *Wärmeübertrager*

Sowohl mit den eingesetzten Rippenrohr-Wärmeübertrager als auch dem durchströmten Wärmeübertrager konnte die Wärmeausnutzung und somit der Wirkungsgrad der Anlage deutlich erhöht werden. Mit dem eingesetzten durchströmten Wärmeübertrager wurden dabei zunächst die besseren Ergebnisse erzielt und im Anwendungsfall ist ein Transport der Wärme in angrenzende Räume möglich. Es existiert jedoch auch noch Optimierungspotential in der Ausführung des Rippenrohr-Wärmeübertragers, beispielsweise durch Modifizierung der Rippenanzahl und -anordnung. An den Kaminöfen Ystad und Pluto wurde nur der durchströmte WÜ eingesetzt und 14-19 % der zugeführten Brennstoffleistung über den Luftstrom zusätzlich abgeführt. Am Kaminofen Justus wurden beide Wärmeübertrager getestet. Während mit dem Rippenrohr-WÜ ca. 5 % der zugeführten Brennstoffleistung zusätzlich in den Raum überführt wurde, konnten mit dem durchströmten Wärmeübertrager eine größere Wirkungsgraderhöhung um 9,4-13,5 % erreicht werden.

- *Katalysatoren*

Es wurden sowohl kommerziell verfügbare Katalysatoren als auch im Rahmen der Katalysatorentwicklung auf Basis eines Metallschaumträgers entstandene Proben in der Nachrüstlösung getestet.

Mit den metallschaumbasierten Proben konnte auf den Prüfstand noch keine deutliche Minderung der Schadstoffemissionen erreicht werden. Sowohl bei der Probe mit der elektrolytisch aufgebracht Palladiumdotierung als auch bei der eigens am DBFZ hergestellten Probe mit einer kombinierten Beschichtung aus Palladium und Manganoxid wurde keine eindeutige Reduzierung der relevanten Abgaskomponenten beobachtet. Bei der Probe mit der Palladiumdotierung wurde wie auch schon bei den Untersuchungen mit Modellgas eine Schwarzfärbung der im Ausgangszustand metallischen Oberfläche in Kombination mit einer Aktivitätsreduzierung beobachtet. Das Aufbringungsverfahren eignet sich in der bisherigen Form wahrscheinlich nicht für den Einsatz bei Prozesstemperaturen über 300 °C. Mit der PdMnO_x -Probe lag zwar eine niedrigere CO-Konzentration vor, Org.-C war jedoch höher als im

Referenzversuch. Da jedoch die Sauerstoffkonzentration und auch der Abbrandverlauf von den üblichen Beobachtungen in den anderen Versuchen deutlich abwich, konnte noch keine fundierte Aussage zu den auftretenden Effekten getroffen werden. Es zeigte sich, dass eine Weiterentwicklung in Bezug auf die Herstellung des Metallschaumgrundkörpers (vor der Beschichtung) erfolgen muss, wobei eine gewisses Maß an freier Querschnittsfläche gleichmäßig verteilt in die Struktur integriert wird.

Bei den getesteten kommerziell erhältlichen Katalysatoren, dem Drahtgestrick, dem Wabenkörper, der Schaumkeramik und der Metallwabe jeweils mit einer Edelmetallbeschichtung, wurde eine deutliche CO-Reduzierung im Abgas gemessen und zum Teil auch eine Org.-C- und Staubminderung. Anhand der Partikelverteilung bei ausgewählten Versuchen wurde eine Reduzierung der Partikelanzahl im Größenbereich 10-30 nm und > 600 nm festgestellt. Die besten Ergebnisse wurden mit der Metallwabe von der Fa. Oberland Mangold, beschichtet von der Fa. Heraeus, erzielt. Damit wurden für CO Konzentrationen unter 20 mg/m³ erreicht, für Org.-C < 100 mg/m³ und für Staub eine Absenkung bis hin zu ca. 30 mg/m³. Mit allen Katalysatoren wurden für den Anlagenbetrieb geeignete Druckverluste beobachtet. Es wurde jedoch ebenso deutlich, dass die Prozesstemperatur am Katalysator nicht nur in Bezug auf den katalytischen Umsatz, sondern auch in Bezug auf den Druckverlust einen signifikanten Einfluss hat. Am Kaminofen Justus wurde bei geringer Brennstoffauflage von 0,8 kg (5,5 kW) ein leichter stetiger Druckverlustanstieg beobachtet im Gegensatz zu einem wesentlich stabileren Verhalten bei höherer Brennstoffauflage von 1,5 kg (9 kW). Begründet ist dies mit der Prozesstemperatur am Katalysator und dem daran geknüpften Stattfinden eines Rußabbrandes. Die Untersuchungen machten auch die Schwierigkeit deutlich, eine niedrige Staubkonzentration allein durch einen Katalysator zu erreichen. Lediglich bei geeignetem Einsatz der Metallwabe wurde die Zielkonzentration von 30 mg/m³ gerade so unterschritten. Daher ist der zusätzliche Einsatz eines einfachen Staubabscheiders vor dem Katalysator sinnvoll.

Mit dem Drahtgestrick-Katalysator wurden umfangreichere sowie mehrfache Messungen an allen Anlagen durchgeführt, da die Probe bereits zu Projektbeginn zur Verfügung stand. Sowohl in Abhängigkeit der eingesetzten Feuerungsanlage als auch in Anhängigkeit von der Nutzungsdauer des Katalysators wurde eine Veränderung der Umsatzraten für CO als auch Org.-C beobachtet. Anlagenspezifische Einflüsse können die Abgaszusammensetzung als auch Abgastemperatur sein, welche am Katalysator auftritt. Beispielsweise wurde am Kaminofen Pluto eine höhere Reduzierungsrate für Org.-C beobachtet als am Kaminofen Justus, aber eine geringere Reduzierungsrate für CO. Zusätzlich wurde eine Verringerung der CO-Reduzierungsrate mit steigender Nutzungsdauer des Katalysators beobachtet. Die Versuche am Kaminofen Pluto fanden nach längerer Nutzungsdauer des Katalysators statt. Eine genauere Charakterisierung zur Veränderung der Katalysatoroberfläche wäre demnach interessant, um ggf. Rückschlüsse auf die Aktivität für die Oxidation verschiedener Abgaskomponenten treffen zu können. Im Rahmen des Projektes war dies allerdings finanziell und zeitlich nicht eingeplant.

- Katalysatorbeheizung

Der eingesetzte Heizwendel als auch die Glühkerze wurden jeweils mit voller Leistung (Heizwendel 2 kW, Glühkerze 300 W) in verschiedenen Versuchen in der Nachrüstlösung bei Nutzung des Kaminofens Justus betrieben. Die beiden Heizelemente wurden jeweils direkt unter dem Drahtgestrick-Katalysator (stromaufwärts) installiert. Es konnte für beide Elemente, bei Einsatz in den ersten 10 min eines Abbrandes, eine Reduzierung der Staub- und Org.-C-Konzentration beobachtet werden, wenn durch die Brennstoffauflage schon ein ausreichendes Niveau für die Prozesstemperatur erreicht war. Anhand der Temperaturmessung am Katalysator wurde eine Temperaturerhöhung ersichtlich. Die Glühkerze, welche mit einer wesentlich geringeren Leistung betrieben wurde, ergab einen vergleichbaren Einfluss auf die Abgaszusammensetzung wie die Heizwendel, obwohl der Einfluss auf die Temperatur an der Katalysatorposition wesentlich geringer ausfiel. Die Zurückführung des Effektes auf eine Steigerung des katalytischen Umsatzes durch Temperaturerhöhung ist daher nicht als einzige Begründung für den beobachteten Effekt zu sehen. Möglich wäre weiterhin auch eine gesteigerte Gasphasenoxidation bzw. ein Rußabbrand an der Oberfläche der Beheizungselemente. Weitere Untersuchungen sind für die eindeutige Aufklärung des auftretenden Prozess erforderlich, konnten aber im Zeit- und Arbeitsrahmen des Projektes nicht mehr erfolgen.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Ergebnisse zu dem Projekt wurden bereits im Rahmen eines Vortrages auf dem 6. Fachgespräch Partikelabscheider in häuslichen Feuerungen 2015 vorgestellt. Ein weiterer Beitrag soll im Herbst für die

6. Statuskonferenz des BMWi-Förderprogramms "Energetische Biomassenutzung" eingereicht werden, mit dem Ziel die Projektergebnisse im Rahmen eines Vortrags und dazugehörigen Papers zu präsentieren.

Fazit

In den Untersuchungen wurde gezeigt, dass eine deutliche Verbesserung bezüglich der Schadstoffemissionen als auch der Wärmeausnutzung möglich ist. Durch Integration einer Wärmeübertragerstrecke konnten eine Wirkungsgradsteigerung zwischen 5-19 % erzielt werden. Mit dem eingesetzten durchströmten Wärmeübertrager wurden zunächst die besseren Ergebnisse erzielt. Es existiert jedoch auch noch Optimierungspotential in der Ausführung des Rippenrohr-Wärmeübertragers. Mit dem Einsatz kommerzieller Katalysatoren konnten die CO-, Org.-C- und Staubkonzentration über 50 % reduziert werden. Für CO wurden Konzentrationen unter 20 mg/m³ erreicht, für Org.-C < 100 mg/m³ und für Staub eine Absenkung bis hin zu ca. 30 mg/m³. Durch die Katalysatorbeheizung mittels einer Glühkerze sowie einer Heizwendel konnte die Reduzierung von VOC zum Teil noch weiter gesteigert werden. Ggf. kann so auch ein Rußabbrand induziert werden. Die zu Projektbeginn gesetzten Zielkonzentrationen wurden dementsprechend für CO weit unterschritten, für Staub gerade so erreicht und für VOC nicht ganz erreicht. Das beste Resultat wurde mit einer von der Fa. Oberland Mangold hergestellten Metallwabe mit einer Beschichtung der Fa. Heraeus erzielt. Mit dem Metallschaumkatalysator, welcher im Rahmen des Projektes entwickelt wurde, konnten bisher nicht so hohe Umsatzraten erreicht werden, jedoch konnte eine Aktivität bezüglich CO nachgewiesen werden. Der bisherige Entwicklungsstand erfordert aber noch eine Weiterentwicklung bis hin zur wirksamen Einsetzbarkeit im Abgas von Feuerungsanlagen. Sowohl für VOC als auch für Staub ist auch bei Nutzung der kommerziell erhältlichen Katalysatoren noch eine weitere Steigerung der Reduzierungsrate wünschenswert. Da die Staubreduzierung aufgrund des anorganischen Staubanteils limitiert ist, wird die Kombination mit einer einfachen Staubabscheidungslösung als vorteilhaft erachtet. Denkbar sind beispielsweise einfache Konstruktionen, die eine fliehkraftbasierte oder filternde Staubabscheidung ermöglichen. Erste Überlegungen bzw. Ansätze dazu wurden bereits im Projekt vorgenommen. Zur praktischen Einsetzbarkeit von Nachrüstlösungen an häuslichen Anlagen ist eine Weiterentwicklung hin zum kommerziellen Produkt noch erforderlich sowie die Absolvierung notwendiger Zulassungsverfahren und -prüfungen für den Einsatz der Aggregate. Abgesehen davon, ist auch eine genauere Katalysatorcharakterisierung zur Aufklärung auftretender Mechanismen in Bezug auf die Katalysatoraktivität und -desaktivierung von Interesse.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	VIII
Tabellenverzeichnis.....	XI
Symbolverzeichnis	XIII
1 Zusammenfassung.....	14
2 Einleitung.....	15
3 Hauptteil	18
3.1 Konzept Katalysatormodul	18
3.2 Katalysatorauswahl und -charakterisierung.....	20
3.2.1 Eingesetzte Katalysatorproben.....	20
3.2.2 Durchführung von Aktivitätstests	25
3.2.3 Ergebnisse Aktivitätstest im Modellgas	26
3.3 Katalysatorerwärmung	34
3.4 Demonstrationsuntersuchungen mit Prototyp-Nachrüstlösung.....	36
3.4.1 Durchführung Prüfstandsuntersuchungen.....	36
3.4.2 Referenzbetrieb mit den 3 Kaminöfen.....	37
3.4.3 Wärmeübertrager.....	46
3.4.4 Einsatz von Katalysatoren und der Katalysatorbeheizung	48
4 Fazit.....	62
Literatur- und Referenzverzeichnis	63

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematische Skizze des Aufbaus von einem Kaminofen mit Nachrüstlösung	18
Abbildung 2: Schnittdarstellung einer CAD-Zeichnung für ein mögliches Nachrüstmodul für Kleinfeuerungsanlagen, speziell Kaminöfen (roter Pfeil – Bypassbetrieb; blauer Pfeil - Normalbetrieb)	19
Abbildung 3: In der Nachrüstlösung eingesetzte kommerziell verfügbare Katalysatoren: Drahtgestrick (oben links), Wabenkörper (oben rechts), Schaumkeramik (untern links) und Metallwabe (unten rechts).....	21
Abbildung 4: Einzelne Metallschaumplatte (links) und eingesetzter Monolith aus dem Metallschaum mit Edelmetall-Washcoat Probe 2.2 (2.v.links), Monolith aus Metallschaum mit Eisenzeolith-Washcoat (2.v.rechts) und spiralförmig aufgewickelter Metallschaum mit elektrolyt. Edelmetalldotierung (rechts)	22
Abbildung 5: Metallschaumproben aus FeCrAl (links) und NiFeCrAl (rechts) im Ausgangszustand (Zustand bei Anlieferung vom Hersteller Alantum).....	23
Abbildung 6: Bild der Katalysatortestapparatur im Technikum des DBFZ (links) und schematische Skizze zum Aufbau der Anlage (rechts)	25
Abbildung 7: Temperatur-Umsatz-Kurven von Kohlenstoffmonoxid und Methan für eine Probe mit Edelmetallwashcoat auf einem Metallschaum mit 1200 µm Porengröße sowie den dazugehörigen Referenzwerten, den Temperatur-Umsatz-Kurven mit einer unbeschichteten Metallschaumprobe.....	27
Abbildung 8: Temperatur-Umsatz-Kurven von Kohlenstoffmonoxid und Methan für eine Probe mit Edelmetallwashcoat auf einem Metallschaum mit 1200 µm Porengröße beim ersten und zweiten Durchgang bzw. Aufheizen der Probe in der Laborapparatur.....	27
Abbildung 9: Temperatur-Umsatz-Kurven von Kohlenstoffmonoxid und Methan für eine Probe mit Eisenzeolithwashcoat auf einem Metallschaum mit 800 µm Porengröße sowie den dazugehörigen Referenzwerten, den Temperatur-Umsatz-Kurven mit einer unbeschichteten Metallschaumprobe.....	28
Abbildung 10: Temperatur-Umsatz-Kurven von Kohlenstoffmonoxid für eine Probe mit Edelmetalldotierung (Palladium) auf einem Metallschaum mit 3000 µm Porengröße bei drei nacheinander durchgeführten Aufheizdurchläufen sowie der dazugehörigen Referenzkurve, der Temperatur-Umsatz-Kurve mit einer unbeschichteten Metallschaumprobe; vor dem 3. Durchlauf wurde die Probe mehrere Stunden bei 850 °C ausgeheizt.	29
Abbildung 11: Probe mit Edelmetalldotierung (Palladium) bei Anlieferung von der Fa. Wieland Edelmetalle (links) und nach der Durchführung der Aktivitätstests im Modellgas (rechts)	29
Abbildung 12: Temperatur-Umsatz-Kurven von Kohlenstoffmonoxid für die Herstellung von Katalysatorproben auf Basis von NiFeCrAl- und FeCrAl-Metallschäumen jeweils mit MnO _x als aktive Katalysatorphase bei der Oberflächenmodifikation mit ausschließlich aus dem Material erzeugter Oxidschicht sowie der Oxidschicht mit zusätzlicher Aufbringung von Disperal und Puralox von Sasol.	30

Abbildung 13: FeCrAl-Metallschaumprobe nach Erzeugung der Oxidschicht aus dem Material (links) und nach dem Tauchen der Probe in Böhmitlösung (Disperal) mit anschließender Trocknung (rechts).....	31
Abbildung 14: Temperatur-Umsatz-Kurve von Kohlenstoffmonoxid im Vergleich für verschiedene Vorgehensweisen bei der Oberflächenmodifizierung des Metallschaumes: FeCrAl-Metallschaum mit MnO _x (oben) und NiFeCrAl-Metallschaum mit LaMnAl ₁₁ O ₁₉ (Abkürzung: OS - Oxidschicht).....	32
Abbildung 15: Temperatur-Umsatz-Kurve von Kohlenstoffmonoxid im Vergleich für die verschiedenen untersuchten aktiven Katalysatorverbindungen (Oberflächenbehandlung und -modifizierung sowie Metallschaumbasis waren jeweils für die in einem Diagramm dargestellten Proben gleich und sind jeweils in der Bildüberschrift angegeben.).....	33
Abbildung 16: Rohrheizkörper im Abgasrohr (links) und mit darauf positionierten Drahtgestrickkatalysator (rechts)	35
Abbildung 17: HTH-Rohrheizkörper eingebaute in der Nachrüstlösung; Elektrischer Anschluss (links) und temperaturbeständige Keramikhülle des Heizelementes im Abgasrohr (rechts).....	36
Abbildung 18: Aufbau des Prüfstandes mit Kaminofen, Nachrüstlösung und anschließender Messtrecke zur Bestimmung der Abgaszusammensetzung.....	37
Abbildung 19: Im Projekt eingesetzte Kaminöfen: Kamin Justus der Fa. Falun (links), Kamin Ystad der Fa. Haas+Sohn (mitte) und Kamin Pluto der Fa. Globefire (rechts).....	38
Abbildung 20: Temperaturverlauf während eines Versuches mit 1,5 kg und 0,8 kg Brennstoffauflage im Vergleich am Kaminofen Justus	41
Abbildung 21: Konzentrationsverlauf von CO, Org.-C und O ₂ für einen Referenzversuch mit einer Brennstoffauflage von 1,5 kg am Kaminofen Justus	41
Abbildung 22: Temperaturverlauf während des Versuches mit 1,2 kg Brennstoffauflage beim Nachlegen und 1,5 kg beim 1. Abbrand durchgeführt am Kaminofen Ystad.....	43
Abbildung 23: Konzentrationsverlauf von CO, Org.-C und O ₂ für einen Referenzversuch mit einer durchgängigen Brennstoffauflage von 1,2 kg am Kaminofen Ystad	43
Abbildung 24: Temperaturverläufe während des Versuches mit 1,2 kg Brennstoffauflage beim Nachlegen und 1,5 kg beim 1. Abbrand durchgeführt am Kaminofen Pluto mit 50 und 100 % Sekundärluft im Vergleich.....	45
Abbildung 25: Konzentrationsverlauf von CO, Org.-C und O ₂ für den Referenzversuch mit 50 Sekundärluft und einer Brennstoffauflage von 1,2 kg beim Nachlegen am Kaminofen Pluto (Brennstoffauflage beim Anheizen 1,5 kg)	45
Abbildung 26: Partikelanzahlverteilung gemessen mit SMPS und OPC bei Betrieb des Kaminofens Pluto mit 1,2 kg Brennstoffauflage und 100 % Sekundärluft	46
Abbildung 27: Eingesetzte Wärmeübertrager: Rippenrohr-Wärmeübertrager (links) und durchströmter Wärmeübertrager (rechts).....	46
Abbildung 28: Monolithstrukturen aus Metallschaum zur Prüfung des damit erzeugten Druckverlustes in der Nachrüstlösung: Übereinandergeschichtete Scheiben (links) und konzentrische Kreise (rechts).....	48
Abbildung 29: Druckverlust über den beiden Monolithstrukturen aus Metallschaum aufgebaut aus übereinandergeschichteten Scheiben (links) und konzentrischen Kreisen	

(rechts) eingebaut in der Nachrüstlösung bei Betrieb des Kaminofens Justus mit 1,5 kg Brennstoffauflage pro Abbrand	49
Abbildung 30: Metallschaumprobe mit Palladiumdotierung nach dem Einsatz in der Nachrüstlösung.....	50
Abbildung 31: Druckverlustverlauf im Versuch bei Einsatz der Metallschaumprobe mit Palladiumdotierung in der Nachrüstlösung während des Betriebs des Kaminofens Ystad	51
Abbildung 32: Druckverlustverlauf im Versuch bei Einsatz der Metallschaumprobe mit MnPdO _x -Beschichtung in der Nachrüstlösung während des Betriebs des Kaminofens Justus52	
Abbildung 33: Konzentrationsverlauf von CO, Org.-C und O ₂ für den Versuch mit Einsatz des MnPdO _x -Metallschaums am Kaminofen Justus	52
Abbildung 34: Unterseite (angeströmte Seite, Abbildung links) und Oberseite (Seite stromabwärts, Abbildung rechts) des Katalysators nach dem Einsatz in der Nachrüstlösung mit Betrieb des Kaminofens Justus	53
Abbildung 35: Innerer Aufbau der Staubabscheiderbox bei den Untersuchungen mit der Metallwabe als Katalysator.....	54
Abbildung 36: Druckverlustverlauf über das Drahtgestrick, den Wabenkörper und die Schaumkeramik bei Einbau in der Nachrüstlösung während des Betriebs des Kaminofens Justus mit 1,5 kg Brennstoffauflage	55
Abbildung 37: Druckverlustverlauf über das Drahtgestrick bei Einbau in der Nachrüstlösung während des Betriebs des Kaminofens Justus mit 0,8 kg Brennstoffauflage sowohl beim ersten Versuch nach der Reinigung als auch nach mehreren Versuchen (DR – Drahtgestrick)	55
Abbildung 38: Druckverlustverlauf über die unbeschichtete Metallwabe bei Einbau in der Nachrüstlösung während des Betriebs des Kaminofens Justus mit 0,8 kg Brennstoffauflage (ub – unbeschichtet; b – beschichtet; 1 – erster Versuch mit beschichteter Metallwabe bei 250-330 °C Katalysatortemperatur; 2 – zweiter Versuch mit beschichteter Metallwabe bei 250-280 °C Katalysatortemperatur)	56
Abbildung 39: CO- und Org.-C-Umsatz für die Versuche mit einatz des Drahtgestrickkatalysators an den drei Kaminöfen.....	57
Abbildung 40: Partikelanzahlverteilung gemessen mit SMPS und OPC bei Referenzbetrieb sowie Betrieb mit dem Drahtgestrickkatalysator des Kaminofens Pluto mit 1,2 kg Brennstoffauflage und 100 % Sekundärluft.....	58
Abbildung 41: Temperaturverlauf bei Betrieb des Kaminofens Justus (1,5 kg Brennstoffauflage) mit Drahtgestrick jeweils mit und ohne Beheizung im Vergleich. (Oberes Diagramm – Einsatz Heizwendel; Unteres Diagramm – Einsatz Glühkerze).....	60
Abbildung 42: Temperaturverlauf bei Betrieb des Kaminofens Justus (0,8 kg Brennstoffauflage) mit Drahtgestrick jeweils mit und ohne Beheizung im Vergleich (Beheizung mit Glühkerze)	61

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Grenzwerte 1. BImSchV für Einzelraumfeuerungsanlagen, experimentell bestimmte Konzentrationen für handelsübliche Kaminöfen und angestrebte Zielwerte (Konzentrationsangaben normiert auf 13 Vol.-% O ₂ unter Normbedingungen)	16
Tabelle 2:	Überblick der Arbeitspakete des Projektes	17
Tabelle 3:	Übersicht zu im Projekt eingesetzten kommerziell verfügbaren Katalysatoren mit den zur Verfügung gestandenen Kenndaten	20
Tabelle 4:	Untersuchte Metallschaumproben mit katalytischer Beschichtung bereitgestellt durch die Fa. Alantum und die Fa. Wieland Edelmetalle	22
Tabelle 5:	Prozessschritte inklusive eingesetzter Chemikalien zur Oberflächenbehandlung und Modifizierung der Metallschaumproben (Me – Metall)	24
Tabelle 6:	Probenübersicht zu den am DBFZ hergestellten Metallschaumproben mit katalytisch aktiver Oberfläche; Erläuterung zu den nummerierten Behandlungs- und Modifizierungsschritten siehe Tabelle 5	24
Tabelle 7:	Zusammensetzung des Modellgases für die Aktivitätstests in der Katalysatortestapparatur	26
Tabelle 8:	Abgaskonzentrationen und Einflussgrößen zum Referenzbetrieb mit dem Kaminofen Justus (PL-Primärluft; SL-Sekundärluft; Konzentrationen in mg/m ³ sind jeweils normiert auf Normbedingungen und 13 Vol.-% O ₂)	39
Tabelle 9:	Emission pro nutzbarer Energie mit dazugehörigen Einflussgrößen zum Referenzbetrieb mit dem Kaminofen Justus (PL-Primärluft; SL-Sekundärluft)	40
Tabelle 10:	Abgaskonzentrationen und Einflussgrößen zum Referenzbetrieb mit dem Kaminofen Ystad bei einer Abbranddauer von jeweils 40 min (PL-Primärluft, SL-Sekundärluft, Konzentrationen in mg/m ³ jeweils i.N. und bezogen auf 13 Vol.-%)	42
Tabelle 11:	Abgaskonzentrationen und Einflussgrößen zum Referenzbetrieb mit dem Kaminofen Pluto bei einer Abbranddauer von jeweils 40 min (PL-Primärluft, SL-Sekundärluft, Konzentrationen in mg/m ³ jeweils i.N. und bezogen auf 13 Vol.-%)	44
Tabelle 12:	Abgaskonzentrationen bei Betrieb des Kaminofens Justus bei einer Abbranddauer von jeweils 40 min im Referenzbetrieb und mit den hinsichtlich des Druckverlustes untersuchten Metallschaummonolithen (Konzentrationen in mg/m ³ jeweils i.N. und bezogen auf 13 Vol.-%)	49
Tabelle 13:	Abgaskonzentrationen bei Betrieb des Kaminofens Justus und Ystad jeweils mit einer katalytisch beschichteten Metallschaumprobe und dem dazugehörigen Referenzversuch (Konzentrationen in mg/m ³ jeweils i.N. und bezogen auf 13 Vol.-%)	50
Tabelle 14:	Abgaskonzentrationen bei Betrieb des Kaminofens Justus mit verschiedenen kommerziell verfügbaren Katalysatoren und den dazugehörigen Referenzversuchen (Konzentrationen in mg/m ³ jeweils i.N. und bezogen auf 13 Vol.-%; Ub – unbeschichtet; B – beschichtet; 1 – Einbau vor dem Staubabscheider; 2 – Einbau nach dem Staubabscheider)	53
Tabelle 15:	Abgaskonzentrationen bei Betrieb der Nachrüstlösung an den Kaminofen Justus, Ystad und Pluto mit dem Drahtgestrickkatalysator und den dazugehörigen	

	Referenzversuchen (Konzentrationen in mg/m ³ jeweils i.N. und bezogen auf 13 Vol.-%; Zusatz 1-16 für zeitliche Reihenfolge der Versuchsdurchführung mit 1 als ersten Versuch und 16 als letzten Versuch).....	57
Tabelle 16:	Abgaskonzentrationen bei Betrieb der Nachröstlösung an dem Kaminofen Justus mit dem Drahtgestrickkatalysator, den eingesetzten Beheizungsmethoden Heizwendel und Glühkerze sowie den dazugehörigen Referenzversuchen (Konzentrationen in mg/m ³ jeweils i.N. und bezogen auf 13 Vol.-%; DR - Drahtgestrick; desaktiviert - Ausheizen im Muffelofen für 12 h bei 1100 °C)	59

Symbolverzeichnis

Formelzeichen	Erklärung	Einheit
X	Umsatz	%
i	Index für Gaskomponente	
T	Temperatur	°C
A	Index für Ausgangszustand (bei Raumtemperatur)	
c	Konzentration	ppm
\dot{Q}	Wärmestrom	J/s, kJ/s
P	Leistung	W, kW
\dot{m}	Massenstrom	kg/h
ΔT	Temperaturänderung	K
\dot{V}	Volumenstrom	m ³ /h
ρ	Dichte	kg/m ³
c_p	Spezifische Wärmekapazität bei konst. Druck	kJ/kg·K
H _u	Heizwert	kJ/kg Brennstoff
H _{u,tr}	Heizwert pro kg trockenes Holz	kJ/kg tr. Brennstoff
Δh_v	Verdampfungsenthalpie von Wasser	kJ/kg
u	Holzfeuchte	%
CO	Kohlenmonoxidkonzentration	Vol.-%
CO ₂	Kohlenstoffdioxidkonzentration	Vol.-%

1 Zusammenfassung

In dem von der DBU unter den Aktenzeichen AZ 31032 geförderten Projekt wurde die Umsetzung einer Nachrüstlösung für Kaminöfen untersucht. Die etwa 14 Millionen Einzelraumfeuerungen in Deutschland haben einen wesentlichen Anteil an der Freisetzung von unvollständig umgesetzten Verbrennungsgasen wie CO und VOC als auch Staub. Da ein Austausch aller betriebenen Feuerungen mit hohem Schadstoffausstoß kurzfristig schwer möglich ist, könnte die Integration von Nachrüstlösungen eine zeitnahe Verbesserung des Anlagenbetriebs in Bezug auf die Emissionen und den Wirkungsgrad ermöglichen. Die Nachrüstlösung im Projekt sollte aus drei Komponenten bestehen, deren Umsetzung und Wirksamkeit untersucht wurden: ein Wärmeübertrager, eine Sicherheitseinrichtung für die störungsfreie Abgasabführung sowie einem Katalysator inklusive Beheizung. Zielsetzung war die wesentliche Reduzierung der Emission von unvollständig umgesetzten Abgasbestandteilen CO, Org.-C und Staub sowie die Erhöhung des Wirkungsgrades durch eine bessere Wärmeausnutzung. Als Zielwerte wurden Konzentrationen von CO < 400 mg/m³, VOC (Org.C) < 50 mg/m³, Staub < 30 mg/m³ und ein Wirkungsgrad > 75 % zu Projektbeginn angesetzt. Da ein nicht zu unterschätzender Einfluss auf die Erreichbarkeit der Ziele durch den Ausgangszustand der Anlagen gegeben ist, wurde eine mind. 50 %-ige Minderung der Schadstoffkonzentrationen als alternative Zielsetzung angegeben. Die Nachrüstlösung wurde mit drei verschiedenen Baumarktkaminöfen getestet, um den Anlageneinfluss sowie eine anlagenunspezifische Einsetzbarkeit zu demonstrieren. Es wurden im Projekt zwei verschiedene Wärmeübertrager untersucht. Ein Rippenrohr und ein durchströmtes Rohr wurden in das Abgasrohr integriert, um die Effekte einer Oberflächenerhöhung und Anströmung der Oberfläche zu untersuchen. Die Abgasableitung wurde durch Einsatz eines Rauchsaugers und eines Bypasses sichergestellt. Als Katalysator wurden sowohl kommerziell erhältliche Produkte getestet als auch eine eigene Entwicklung auf Basis eines Metallschaumes als Trägermaterial vorgenommen. Ein Metallschaumkatalysator für Biomassefeuerungen ist bisher noch nicht am Markt verfügbar. Das Material ist jedoch aufgrund den damit erreichbaren Druckverlusten und auch der geförderten Gasvermischung vielversprechend. Die durchgeführten Arbeiten erfolgten in Kooperation mit der Fa. Alantum, welche als Fremdleistungsnehmer für die Herstellung der Metallschäume mit im Projekt eingebunden war. In den Untersuchungen wurde gezeigt, dass eine deutliche Verbesserung bezüglich der Schadstoffemissionen als auch der Wärmeausnutzung möglich ist. Durch Integration einer Wärmeübertragerstrecke im Anschluss an die Feuerungsanlage wurde der Wirkungsgrad je nach Versuchsaufbau um etwa 5 bis hin zu 19 % gesteigert und auch ein feuerungstechnischer Wirkungsgrad > 75 % erreicht. Mit den Einsatz kommerzieller Katalysatoren konnten die CO-, Org.-C- und Staubkonzentration über 50 % reduziert werden. Für CO wurden Konzentrationen unter 20 mg/m³ erreicht, für Org.-C < 100 mg/m³ und für Staub eine Absenkung bis hin zu ca. 30 mg/m³. Durch die Katalysatorbeheizung mittels einer Glühkerze sowie eines Heizwendels konnte die Reduzierung von Org.-C zum Teil noch weiter gesteigert werden. Bei Integration in einer entsprechenden Temperaturzone kann so auch ein Rußabbrand induziert werden. Mit dem Metallschaumkatalysator, welcher im Rahmen des Projektes entwickelt wurde, konnten bisher nicht so hohe Umsatzraten erreicht werden, jedoch konnte schon eine Aktivität für die CO-Oxidation nachgewiesen werden. Der bisherige Entwicklungsstand erfordert aber noch eine Weiterentwicklung bis hin zur wirksamen Einsetzbarkeit im Abgas von Feuerungsanlagen. Sowohl für Org.-C als auch für Staub ist auch bei Nutzung der kommerziell erhältlichen Katalysatoren noch eine weitere Steigerung der Reduzierungsrate wünschenswert. Einfache Konstruktionen, die eine fliehkraftbasierte oder filternde Staubabscheidung ermöglichen, werden als vielversprechend angesehen. Zur praktischen

Einsetzbarkeit von Nachrüstlösungen an häuslichen Anlagen ist eine Weiterentwicklung hin zum kommerziellen Produkt notwendig. Dazu sind Feldmessungen an realen Anlagen durchzuführen und die Bauartzulassung vorzunehmen.

2 Einleitung

Von den ca. 15 Mio. in Deutschland vorhandenen kleinen Holzfeuerungen machen Einzelraumfeuerstätten (ERF) mit mehr als 14 Mio. den größten Anteil aus. Insbesondere die einfachen und häufig kostengünstigen ERF-Anlagen erzeugen im Allgemeinen auch wesentlich höhere Emissionen als kleine Kesselanlagen und sorgen somit für eine erhebliche Umweltbelastung. Nach Aussage des BMU/UBA sind demnach zwischen Ende 2014 und Ende 2024 4,3 bis 4,6 Mio. ERF auszutauschen oder nachzurüsten [1]. Neben Staub wird auch eine große Bandbreite an gasförmigen Verbindungen wie Kohlenstoffmonoxid und zahlreiche organische Kohlenstoffverbindungen emittiert. Die Bewertung der Nutzbarkeit von Anlagen erfolgt anhand der festgesetzten Emissionsgrenzwerte in der 1. BImSchV für CO und Staub. Weiterhin sind jedoch auch die emittierten gasförmigen organischen Emissionen von Bedeutung für die Umwelt, welche grenzwertseitig in Deutschland nicht geregelt werden. Während die Verbesserung der Verbrennungstechnik in Feuerungsanlagen meist anlagenspezifisch ist und ausschließlich bei Neuanlagen umgesetzt werden kann, bieten Nachrüstlösungen die Möglichkeit, auch bereits vorhandene Anlagen weiter zu betreiben. Während bei höherwertigen Anlagen hauptsächlich in der Anfeuerungs- bzw. Brennstoffnachlegephase und dem Glutausbrand höhere Emissionen auftreten und damit ein signifikantes Minderungspotential besteht, zeigen preiswertere Modelle während des gesamten Abbrandes hohe Kohlenstoffmonoxidemissionen sowie deutlich höhere Konzentrationen organischer Verbindungen. Nicht zu vernachlässigen ist, dass durch den Nutzereinfluss bspw. aufgrund ungeeigneter Brennstoffzufuhr im Praxisbetrieb deutlich höhere Schadstoffkonzentrationen als bei durchgeführten Prüfstandsuntersuchungen auftreten können [2], [3]. Demnach ist das Emissionsminderungspotential im Realbetrieb wesentlich höher einzuschätzen als bei Prüfstandsmessungen deutlich wird. Bereits durchgeführte Untersuchungen mit Katalysatoren an Kaminöfen zeigen [4], [5], [6], dass eine deutliche Unterschreitung des bisher durch die 1. BImSchV gesetzten Grenzwertes für CO möglich ist. Neben Kohlenstoffmonoxid kann auch die Konzentration von relevanten Kohlenstoffverbindungen gemindert werden.

Der Einsatz von Katalysatoren an Kaminöfen wird an diversen Anlagen auf dem internationalen Markt, speziell in USA und Frankreich, durchgeführt. Auch in Deutschland werden Nachrüstsysteme auf Basis von Katalysatoren angeboten. Eine Übersicht zu am Markt verfügbaren und im Labormaßstab untersuchten Katalysatorsystemen für Kleinfeuerungsanlagen ist in [4] dargestellt. Im Allgemeinen kommen keramische und metallische Träger zum Einsatz, welche mit katalytisch aktiven Edelmetallen beschichtet sind. Auch im Rahmen eines von der DBU geförderten Kooperationsprojektes am DBFZ erfolgte bereits eine Katalysatorentwicklung zum Einsatz in Biomassefeuerungen [7], welche bereits patentiert und über ein ausgegründetes Ingenieurbüro vermarktet wird [8]. Der Einsatz von Metallschäumen in Kleinfeuerungsanlagen wird bisher jedoch nicht kommerziell umgesetzt. Der prinzipielle Einsatz an Feuerungsanlagen als Katalysatoren wurde jedoch bereits in einem Forschungsprojekt von Böck et. al [9] untersucht. Abgesehen davon sind weitere Arbeiten zur katalytischen Nachbehandlung von Abgasen aus der Biomasseverbrennung vorhanden [10], [11], [12], wobei es sich jedoch lediglich um Versuchsanlagen und nicht um praxisnahe Systeme handelt. Es wird deutlich, dass eine spezielle Auslegung des katalytischen Prozesses zur Ausnutzung der

Temperaturverhältnisse als auch zur Vermeidung von Schadstoffbildungsprozessen erforderlich ist. Die Minderung von Emissionen in Anbrand- und Glutausbrandphasen ist mit den gegebenen Temperaturen kaum möglich, sogar eine Desaktivierung des Katalysators ist möglich. Daher ist die Integration einer Beheizung oder die Bypassschaltung des Katalysators in relevanten Verbrennungsphasen bei bisher bekannten Katalysatorsystemen nicht zu umgehen. Metallschäume werden bereits in vielfältigen Anwendungen genutzt. Als Katalysatorträger werden sie bereits für Filtersysteme zur Abgasbehandlung eingesetzt. Alantum bietet bisher Metallschäume für verschiedene Einsatzgebiete an, darunter Prozesse mit heterogener Katalyse in chemischer und petrochemischer Industrie. Im Bereich heterogener Katalyse existieren bereits Systeme zur Abgasreinigung, darunter Dieseloxydationskatalysatoren und Dieselpartikelfilter. Ein System zur selektiven katalytischen Reduzierung (SCR) von Stickoxiden wird ebenso entwickelt [13]. Für den Einsatz als Katalysator und auch als Filter sind die flexibel einstellbare Porositäten und die hohen spezifischen Oberflächen von Schaummaterialien vorteilhaft. Ein weiterer Vorteil von Metallschäumen ist, dass diese allgemein eine hohe mechanische Stabilität aufweisen. Zudem machen die gute Wärmeleitfähigkeit und die durch eine hohe Turbulenz gekennzeichnete Durchströmung Metallschäume zu einer geeigneten Alternative für Wabenkörper und Schüttungen [14], [15], [16]. Zur Erzielung der Prozesstemperatur bei der Abgasreinigung mit Katalysatoren kommen verschiedene Möglichkeiten in Frage. Die Nutzung der Verbrennungswärme und auch der Eintrag von Wärme durch eine externe Beheizung sind denkbar. Das Ziel des Projektes war die Entwicklung eines Katalysatormodul, welches als Nachrüstaggregat zur Emissionsminderung für verschiedene Kaminöfen einsetzbar ist. In der Projektlaufzeit sollte ein marktnaher Prototyp entwickelt und im Rahmen von Demonstrationsuntersuchungen hinsichtlich der Wirksamkeit geprüft werden. In erster Linie wird mit dem Katalysatormodul eine Minderung der gasförmigen Emissionen angestrebt. Als Zielkomponenten zur Bewertung sind CO sowie der Gehalt an flüchtigen organischen Verbindungen (VOC, gemessen als Org.-C) zu betrachten. Die gesetzlich vorgegebenen Grenzwerte für CO in der 1. BImSchV, siehe nachfolgende Tabelle, sollen für Alt- sowie Neuanlagen im Zuge dessen deutlich unterschritten werden.

Tabelle 1: Grenzwerte 1. BImSchV für Einzelraumfeuerungsanlagen, experimentell bestimmte Konzentrationen für handelsübliche Kaminöfen und angestrebte Zielwerte (Konzentrationsangaben normiert auf 13 Vol.-% O₂ unter Normbedingungen)

Grenzwerte bei Errichtung	CO [mg/m ³]	VOC [mg/m ³]	Staub [mg/m ³]	Wirkungsgrad [%]
vor 22.03.2010	4000	-	150	-
nach 22.03.2010	2000	-	75	73
ab 31.12.2014	1250	-	40	73
gemessene Werte	> 1000	> 100	> 40	< 70
Zielwerte	< 400	< 50	< 30	> 75

Da die Voraussetzungen für die katalytische Umsetzung abhängig von der Bauart des verwendeten Kaminofens sind, können die erreichbaren Abgaskonzentrationen ebenfalls nur in Abhängigkeit dessen definiert werden. Ziel war bei jedem der ausgewählten repräsentativen Kaminöfen eine Reduzierung der CO- und Org.-C-Konzentration um mehr als 50 % zu erreichen. Für die Demonstrationsuntersuchungen wurden alle Abbrandphasen betrachtet, um die Einhaltung der Emissionsvorgaben nicht nur bei Typprüfmessungen, sondern auch im Praxisbetrieb zu erreichen. Der Druckverlust über dem Katalysator soll möglichst gering sein, um den Verbrennungsprozess nicht wesentlich zu beeinflussen. Je nach Betrieb mit oder ohne Gebläse wurde ein Druckverlust von 5 bis

20 Pa angestrebt. Zusätzlich zu den Charakterisierungs- und Entwicklungsarbeiten in Bezug auf einen geeigneten Katalysator und den damit verbundenen Zielen zur Emissionsminderung wurde im Rahmen des Projektes ein geeignetes Nachrüstmodul entwickelt. Ein automatisch geregelter Bypass soll den sicheren Betrieb auch bei einem unzulässig hohen Druckverlust bzw. einer Verblockung des Katalysators gewährleisten. Die Integration eines Gebläses mit Unterdruckregelung und auch die elektrische Beheizung sind für die spätere kommerzielle Umsetzung optionale Komponenten für das Katalysatormodul und wurden im Rahmen der Demonstrationsuntersuchungen hinsichtlich der Notwendigkeit zum Erreichen der Emissionsziele untersucht. Die Ausstattung des Moduls mit einer Wärmeübertragungszone ermöglicht eine gesteigerte Nutzung der Verbrennungswärme sowie eine Wärmerückgewinnung aus der elektrischen Katalysatorbeheizung.

Die Entwicklung und Untersuchung einer Nachrüstlösung basierend auf einem Katalysator mit einer Wärmeübertragerzone und relevanten Sicherheits- sowie Beheizungskomponenten wurde im Rahmen des Projektes anhand von 5 Arbeitsschwerpunkte durchgeführt. Zunächst wurde ein Konzept für die Umsetzung des Nachrüstaggregates erstellt, wobei die Integration aller Systemkomponenten gewährleistet sein sollte und ein flexibler Einbau in den Abgasrohrstrang nach der Feuerung möglich sein musste. Für die Ausgestaltung der Komponenten Katalysator und Katalysatorerwärmung fanden jeweils Recherchen und Laboruntersuchungen statt. Im Rahmen von Katalysatoruntersuchung und -charakterisierung wurden sowohl kommerziell verfügbare Proben berücksichtigt als auch Proben, welche eigens am DBFZ im Rahmen des Projektes hergestellt wurden. Durch Prüfstandsuntersuchungen wurde die Wirksamkeit und der sichere Betrieb der Komponenten an drei verschiedenen Kaminöfen getestet. Die Schwerpunkte der Projektbearbeitung in Form der Arbeitspakete sind in der nachfolgenden Tabelle 2 im Überblick aufgelistet.

Tabelle 2: Überblick der Arbeitspakete des Projektes

Arbeitspaket	Zielstellung	Vorgehensweise
AP1	Konzept Katalysatormodul	Entwicklung eines Moduls für ERF zur katalytische Abgasreinigung inklusive Beheizung, Sicherheitskonzept und optimaler Wärmenutzung
AP2	Katalysatorcharakterisierung	Untersuchung der Aktivität und Stabilität von auf Metallschäumen basierenden Katalysatoren
AP3	Elektrische Erwärmung von Metallschäumen	Untersuchung von Metallschäumen hinsichtlich der ohmschen und induktiven Erwärmbarkeit
AP4	Aufbau, Inbetriebnahme und Demonstrationsuntersuchungen mit Prototyp-Katalysatormodul	Beschaffung, Aufbau und Inbetriebnahme der einzelnen Modulkomponenten; Prüfstandsmessungen an drei Kaminöfen zur Bestimmung der Wirksamkeit des Moduls und dessen Komponenten
AP5	Dokumentation und wissenschaftliche Verwertung	Zusammenfassung und Publikation der Ergebnisse

3 Hauptteil

3.1 Konzept Katalysatormodul

Das Konzept für die in dem Projekt entwickelte und untersuchte Nachrüstung von Kaminöfen sieht vor, dass die Maßnahmen in das Abgasrohr stromabwärts von den Kaminöfen flexibel eingebaut werden können. Die Anordnung der wesentlichen Komponenten ist schematisch in Abbildung 1 dargestellt. Im Anschluss an den Kaminofen folgt im Abgasrohr der eingebaute Katalysator, welcher durch eine Öffnungsklappe bei Austausch oder Reinigung zu entnehmen ist. Weiter stromabwärts folgt die Wärmeübertragerzone, damit auch die katalytische Reaktionswärme sowie die durch eine Katalysatorbeheizung eingebrachte Wärme genutzt werden kann.

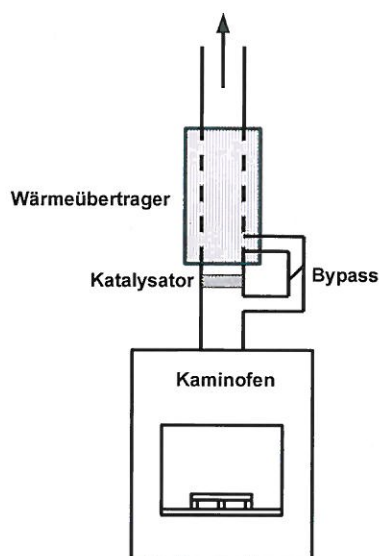


Abbildung 1: Schematische Skizze des Aufbaus von einem Kaminofen mit Nachrüstlösung

Die Nutzung von Kaminöfen findet in der Regel in Wohnräumen statt, weshalb von einer maximalen Aufbauhöhe von 2 m ausgegangen wird. Da die Kaminöfen zum Teil bereits ca. 1 m hoch sind, bleibt für die Höhe der Nachrüstung ebenfalls maximal 1 m. Für den Einbau des Katalysators wurde ein rundes als auch ein viereckiges Gehäuse in Betracht gezogen. Mit dem viereckigen Gehäuse ergeben sich zwar zusätzliche Einbaumöglichkeiten, jedoch stellte der runde Rohrquerschnitt zunächst die gängigere Form gleich wie die der Abgasrohre dar. Weiterhin werden diverse kommerziell erhältliche Katalysatoren in runder Form angeboten. Der Einbau des Katalysators im runden Rohrquerschnitt stellte daher die konventionelle Variante dar und wurde daher bevorzugt.

Im Laufe des Projektes wurden drei verschiedene Varianten der Nachrüstlösung in Bezug auf den Aufbau der Komponenten untersucht. Eine Modifikation bestand in der Untersuchung von zwei unterschiedlichen Wärmeübertragerzonen, zum einen ein Rippenrohr und zum anderen ein durchströmter Wärmeübertrager. Der dritte Aufbau ergab sich durch die zusätzliche Integrierung einer Staubabscheidezone, basierend auf einer zusätzlichen Rauchgasumlenkung im Abgasrohr. Alle Anordnungen wurden in Kombination mit eingebauten Katalysatoren untersucht. Da durch den

Katalysator nicht in erster Linie Staubpartikel, sondern gasförmige Verbindungen umgesetzt werden und somit nur eine geringere Staubreduzierung ggf. durch Umsetzung von Ruß- oder Rußvorläuferverbindungen möglich ist, sollte mit der Integration der Staubabscheidezone eine kostengünstige Variante zur Reduzierung der Staubkonzentration im Abgas getestet werden. Bei der Konstruktion des Wärmeübertragerrohres als Rippenrohr ist noch eine Weiterentwicklung bzw. Optimierung der Rippenanzahl und -anordnung denkbar. Verschiedene Rohrvarianten mit erhöhter Oberfläche durch Rippen oder auch aufgebraute Bolzen bzw. Stifte sind kommerziell erhältlich [17]. Im Rahmen des Projektes war dies zeitlich jedoch nicht möglich. Auch der Einbau von Kühlrippen bzw. Wirbulatoren im Rohr könnte die Wärmeübertragung weiter verbessern. Eine weitere Optimierung der Wärmenutzung könnte durch den Einsatz von Ofenspray oder -lacken erfolgen. Durch Modifizierung der Abgasrohrflächen bzw. Wärmeübertrageroberflächen wird die Wärmestrahlung verbessert. Limitierend für die Ausnutzung der Prozesswärme des Abgases sind jedoch Kondensationstemperaturen der Abgasbestandteile. Bei zu starker Abkühlung kann es durch Auskondensation von Abgasbestandteilen zur Schädigung aufgrund auftretender Korrosion an den Bauteilen kommen.

In den Versuchen wurde die limitierte Staubreduzierung durch alleinigen Einsatz eines Katalysators im Strömungsweg deutlich, weshalb auch erste Überlegungen zur Integration einer zusätzlichen Staubabscheidezone unternommen wurden. Weiterhin ist für den praktischen Einsatz auch eine Komprimierung des Gesamtmoduls wünschenswert. Im Rahmen der außerprojektmäßigen Zusammenarbeit mit den Firmen Oberland Mangold GmbH und ETE EmTechEngineering GmbH wurden die gewonnenen Erkenntnisse und Anforderungen für Nachrüstmodule diskutiert und ein alternatives Modul entwickelt. Das Nachrüstmodul stellt zunächst eine Kombination aus Staubabscheidung, möglicher katalytischer Abgasbehandlung und Sicherstellung des störungsfreien Betriebs durch eine Bypasskonstruktion dar. In Abbildung 2 ist die bisher entwickelte Konstruktion in einer Zeichnung dargestellt.

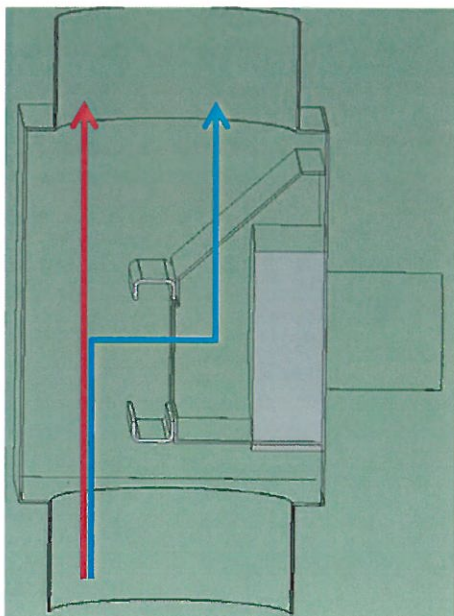


Abbildung 2: Schnittdarstellung einer CAD-Zeichnung für ein mögliches Nachrüstmodul für Kleinfeuerungsanlagen, speziell Kaminöfen (roter Pfeil - Bypassbetrieb; blauer Pfeil - Normalbetrieb)

Der Abgasstrom soll im Normalbetrieb mit einem Gebläse durch ein Filtermaterial bzw. einem katalytisch aktiven Festkörper gezogen werden, welcher in einer Schiene eingebaut wird. Für den Fall einer möglichen Verblockung kann das Abgas über den Bypassweg am Filtermaterial vorbei strömen. Die Regelung erfolgt über die notwendige Gebläseleistung, welche bei Verblockung des Filtermaterials bis zu einem vorgegebenen Grenzwert steigt und gebunden daran ein Signal für eine erforderliche Reinigung ausgibt. Der Bau des Moduls in einer ersten Version wurde am Ende des Projektes in Auftrag gegeben. Anhand von Prüfstanduntersuchungen werden die Funktionsweise und Wirksamkeit des Moduls bestimmt. Eine Überführung in den Praxiseinsatz an einer realen Anlage ist angedacht.

3.2 Katalysatorauswahl und -charakterisierung

3.2.1 Eingesetzte Katalysatorproben

3.2.1.1 Kommerziell verfügbare Katalysatoren

Parallel zur Katalysatorentwicklung auf Basis eines Metallschaummonoliths wurden kommerziell verfügbare Katalysatoren in der Nachrüstlösung eingesetzt. So konnte die Funktionsweise der Nachrüstlösung als auch die Erreichbarkeit der Emissionsminderungsziele parallel zur Durchführung der Katalysatorentwicklung geprüft werden. Insgesamt wurden vier verschiedene Proben in der Anlage eingesetzt. Die Proben wurden durch Kooperation mit den Herstellern, wissenschaftlichen Kooperationspartnern und durch Arbeiten in Vorläuferprojekten kostenfrei zur Verfügung gestellt. In der nachfolgenden Tabelle 3 sind die Proben mit den dazugehörigen Kenndaten im Überblick aufgelistet. Die Proben wurden jeweils direkt in der Nachrüstlösung eingesetzt und somit die Aktivität gegenüber den bei der Biomasseverbrennung entstehenden Schadstoffen im realen Abgas untersucht. Von einem Aktivitätstest im Modellgas mit der unter Kapitel 3.2.2 beschriebenen Laboranlage wurde Abstand genommen, da eine prinzipielle Wirksamkeit bereits durch Voruntersuchungen vom Hersteller garantiert war.

Tabelle 3: Übersicht zu im Projekt eingesetzten kommerziell verfügbaren Katalysatoren mit den zur Verfügung gestandenen Kenndaten

Nr.	Katalysatorträger	Katalyt. Beschichtung	Hersteller/Lieferant	Kenndaten
1.1	Drahtgestrick (Stahl)	Edelmetall	Heraeus	d=147 mm; h=25 mm; mit Pt
1.2	Wabenkörper (Cordierit)	Edelmetall	Heraeus	d=147 mm; h=30 mm; Zelldichte 200 cpsi; Washcoat mit Pt und Pd
1.3	Schaumkeramik (Cordierit)	Edelmetall	Universität Talca, Chile	d=145 mm; 23 mm
1.4	Metallwabe	Edelmetall	Oberland Mangold/ Heraeus	d=172 mm; 75 mm

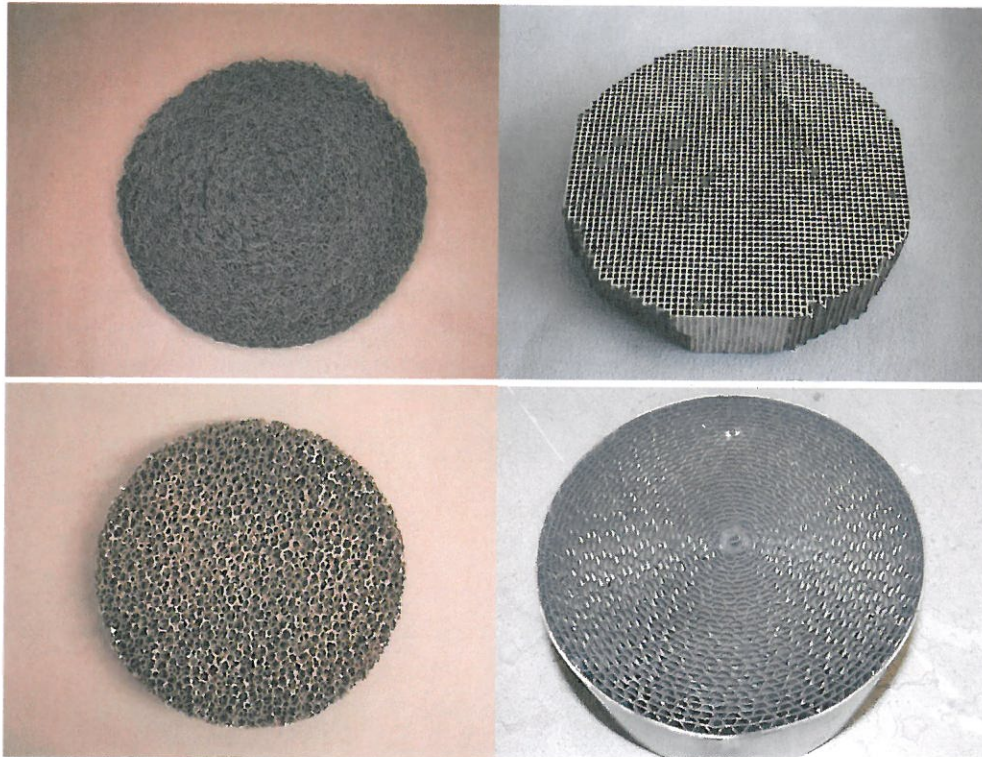


Abbildung 3: In der Nachrüstlösung eingesetzte kommerziell verfügbare Katalysatoren: Drahtgestrick (oben links), Wabenkörper (oben rechts), Schaumkeramik (unten links) und Metallwabe (unten rechts)

Die Abmessungen der Katalysatoren waren abhängig vom Rohrquerschnitt und den gängigen Modalitäten des Herstellers. Dementsprechend hatten die Proben unterschiedliche Abmessungen und damit ergaben sich auch verschiedene Abgasverweilzeiten bzw. Raumgeschwindigkeiten. Für die ersten drei Proben Drahtgestrick, Wabenkörper und Schaumkeramik ergaben sich ähnliche Bedingungen mit durchschnittlichen Verweilzeiten zwischen 39 und 52 ms bzw. Raumgeschwindigkeiten von 68 735 bis 92 154 h⁻¹ (Werte jeweils bezogen auf den Normvolumenstrom). Mit der Metallwabe traten noch deutlich geringere Raumgeschwindigkeiten bzw. höhere Verweilzeiten von 20 080 h⁻¹ bzw. 179 ms auf.

3.2.1.2 Katalysatorherstellung auf Basis von Metallschäumen

Ein Schwerpunkt des Projektes war die Entwicklung eines Katalysators auf Basis eines Metallschaumträgers, welcher sich für den Einsatz in Biomassefeuerungen eignet. Zunächst war die Herstellung der Katalysatoren allein über den Fremdleistungsnehmer Alantum vorgesehen. Die Firma stellt verschiedene Metallschäume her und lässt diese zum Teil auch über Unterauftragnehmer für verschiedene Anwendungsfälle katalytisch beschichten. Die flexible Herstellung diverser katalytisch beschichteter Proben nach Bedarf war im Rahmen des Projektes jedoch schwierig, da im Regelfall hohe Stückzahlen für eine effektive Produktion erforderlich sind. Daher wurde parallel zu den Tests mit ausgewählten Proben von Alantum eigens eine Modifizierung und Beschichtung der Metallschäume in Anlehnung an den in der Literatur beschriebenen Verfahren durchgeführt.

Drei Proben mit einer unterschiedlichen katalytisch aktiven Phase wurden von der Fa. Alantum sowie der Fa. Wieland Edelmetalle zur Verfügung gestellt. In Tabelle 4 sind die Kenndaten der Proben zusammengefasst.

Tabelle 4: Untersuchte Metallschaumproben mit katalytischer Beschichtung bereitgestellt durch die Fa. Alantum und die Fa. Wieland Edelmetalle

Nr.	Katalysatorträger	Katalyt. Beschichtung	Hersteller/Lieferant	Porengröße
2.1	Metallschaum	Eisenzeolith	Alantum	800 μm , d=23 mm, h=22 mm,
2.2	Metallschaum	Edelmetall (Washcoat)	Alantum	1200 μm , d=23 mm, h=29 mm
2.3	Nickelschaum	Edelmetall (Elektrolyt. Dotierung)	Alantum/Wieland Edelmetalle	3000 μm

Die Proben wurden hinsichtlich der Aktivität für die Umsetzung der im Abgas vorhandenen Schadstoffe untersucht. Für alle drei Proben wurde der temperaturabhängige Umsatz für Kohlenstoffmonoxid und Methan in einer Testapparatur bestimmt. Der Aufbau der Testapparatur und die Vorgehensweise für die Untersuchungen an der Anlage werden im Kapitel 3.2.2 näher erläutert. Die Probe mit der elektrolytischen Aufbringung von Edelmetall (Probe Nr. 2.3) wurde auch im großen Maßstab an der Nachrüstlösung getestet, siehe Kapitel 3.4.4.

Ausgenommen der Proben Nr. 2.1 und 2.2, welche von Alantum in Plattenform geliefert wurde, fanden die Untersuchungen der Metallschäume mit spiralförmig aufgewickelten Monolithen statt. Diese Form hatte sich in Voruntersuchungen (siehe Kapitel 3.4.4) und hinsichtlich der Herstellung als geeignet erwiesen. Bei den Proben Nr. 2.1 und 2.2 wurde für die Untersuchungen ein Monolith aus neun übereinander liegenden Plattenstückchen gefertigt. Ausgewählte Proben sind zur Veranschaulichung in Abbildung 4 abgebildet.

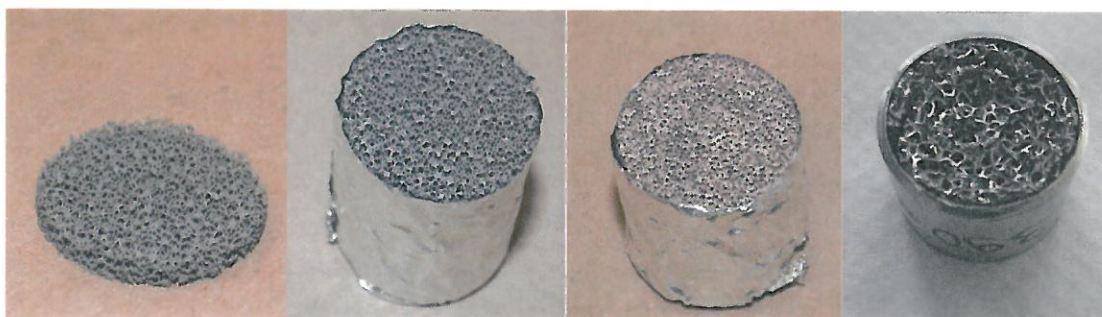


Abbildung 4: Einzelne Metallschaumplatte (links) und eingesetzter Monolith aus dem Metallschaum mit Edelmetall-Washcoat Probe 2.2 (2.v.links), Monolith aus Metallschaum mit Eisenzeolith-Washcoat (2.v.rechts) und spiralförmig aufgewickelter Metallschaum mit elektrolyt. Edelmetalldotierung (rechts)

In der Literatur sind Vorgehensweisen zur Herstellung von Katalysatoren auf Basis von Metallträgern beschrieben. Im Rahmen des Projektes wurde eine Vorgehensweise ausgewählt, wobei das in der Metalllegierung vorhandene Aluminium genutzt wird, um eine Aluminiumoxidschicht an der Oberfläche zu erzeugen. Durch die zusätzliche Aufbringung von Aluminiumoxid sowie Aluminiumoxidvorläufern kann die Oberfläche weiter modifiziert werden. Abschließend werden ein bzw. mehrere geeignete Vorläufer zur Erzeugung der katalytisch aktiven Komponente aufgebracht. Shaaban [18] beschreibt ein Verfahren zur Erzeugung eines Hexaaluminat-Washcoats auf einer FeCrAlloy-Oberfläche. Sowohl

Valentini et al. [19] als auch Garforth et al. [20] setzten Böhmitpulver und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ zur Modifizierung der Oberfläche nach einem vorhergehenden Oxidationsschritt zur Erzeugung einer Al_2O_3 -Haftschicht aus FeCrAlloy-Legierungen ein. Während Garforth et al. [20] Platin als katalytisch aktive Komponente aufbringt wird von Valentini et al. [19] der Einsatz von Palladium beschrieben. In beiden Fällen werden die Edelmetalle über einen Imprägnierungsschritt mit einer Vorläuferverbindung auf die Oberfläche aufgebracht. In Anlehnung an die beschriebenen Vorgehensweisen in der Literatur wurden für die Untersuchung verschiedener SyntheseprozEDUREN zur Aufbringung einer katalytisch aktiven Oberfläche auf den Metallschaum zunächst kleine Proben aus FeCrAl- und NiFeCrAl-Legierungen (siehe Abbildung 5) eingesetzt. Die Nutzung der ersteren Legierung wurde in den genannten Literaturquellen beschrieben, die zweite wurde getestet, da hierbei die Bereitstellung einer größeren Porenweite durch Alantum möglich war. Die FeCrAlloy-Proben wurden mit der maximal möglichen Porengröße von $1200\ \mu\text{m}$ und die NiFeCrAlloy Proben mit einer Porengröße von $3000\ \mu\text{m}$ eingesetzt. Die Porengröße ist wesentlich bezogen auf den späteren Anwendungsfall, wobei mit geringerer Größe eine raschere Verblockung der Poren durch im Abgas enthaltene Staubpartikel erfolgen kann.

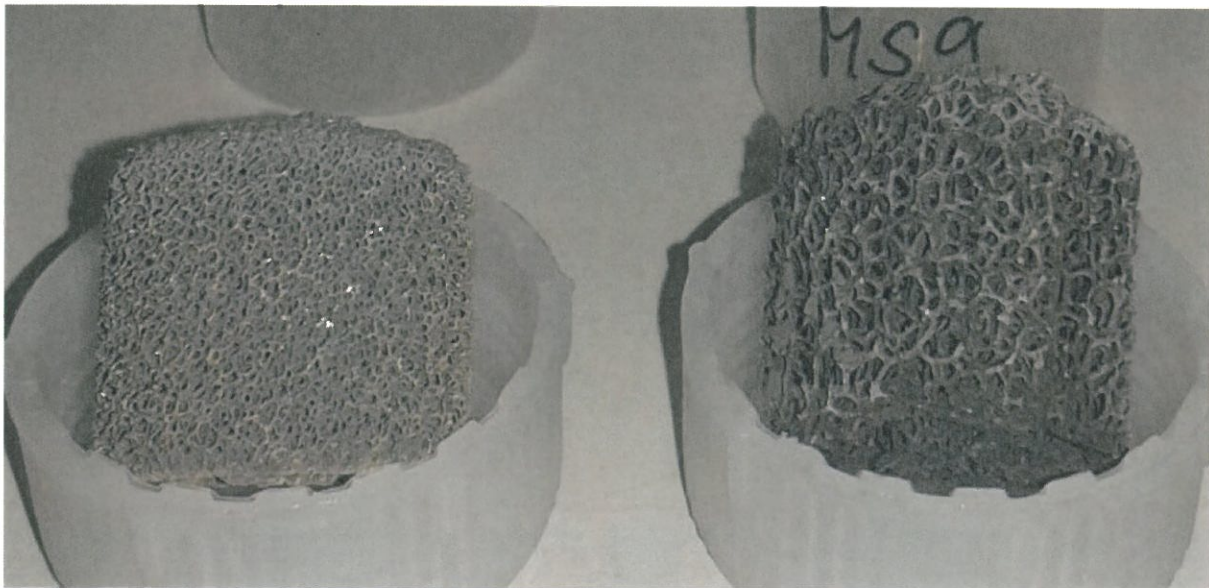


Abbildung 5: Metallschaumproben aus FeCrAl (links) und NiFeCrAl (rechts) im Ausgangszustand (Zustand bei Anlieferung vom Hersteller Alantum)

Es wurden zwei wesentliche Parameter bei der Herstellungsprozedur variiert: die Vorbehandlung und Modifizierung der Metalloberfläche mit Aluminiumoxid sowie Aluminiumoxidvorläufer und die katalytisch aktive Verbindung. Als katalytisch aktive Komponenten wurde Manganoxid, Manganoxid mit Palladium bzw. Palladiumoxid und die Hexaaluminatverbindung $\text{LaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$ eingesetzt. Als Vorläuferverbindungen zur Herstellung der Imprägnierlösungen bzw. der Lösungen zur Herstellung des Hexaaluminatpulvers wurden Nitrate und Acetate von Lanthan, Mangan, Aluminium und Palladium eingesetzt. Bei der Modifizierung der Oberfläche wurden die in Tabelle 5 aufgelisteten Prozessschritte und Materialien eingesetzt und variabel kombiniert. Die Produkte wurden von der Fa. Sasol Germany GmbH und Fa. Nissan Chemical Industries, LTD. kostenfrei zur Verfügung gestellt und in Anlehnung an die bereits diskutierten Literaturquellen ausgewählt.

Tabelle 5: Prozessschritte inklusive eingesetzter Chemikalien zur Oberflächenbehandlung und Modifizierung der Metallschaumproben (Me - Metall)

Nr.	Prozessschritt/Chemikalie
1	Erzeugung Aluminiumoxidschicht an Metalloberfläche mit Aluminium aus Metalllegierung bei 900-1000 °C
2	Tauchen in Böhmitlösung (Zusammensetzung: destilliertes Wasser, Salpetersäure, Disperal von Sasol)
3	Tauchen in δ/θ -Al ₂ O ₃ -Dispersion (Zusammensetzung: destilliertes Wasser, Salpetersäure, Puralox SBA-90 von Sasol)
4	Tauchen in Lösung/Dispersion mit Böhmit und δ/θ -Al ₂ O ₃ (Zusammensetzung: destilliertes Wasser, Salpetersäure, Puralox SBA-90 und Disperal von Sasol)
5	Tauchen in Lösung mit Aluminasol (Zusammensetzung: Aluminasol, Imprägnierlösung aus destilliertem Wasser, Me-Nitrat, Salpetersäure und Cetyltrimethylammoniumchlorid)

Die Vorgehensweisen für die Herstellung der Katalysatorproben wurden zum Teil anhand der beschriebenen Literaturquellen festgelegt, speziell in Bezug auf die Oberflächenbehandlung und Modifizierung. Hinsichtlich des Einsatzes der Imprägnierlösungen zur Aufbringung der katalytisch aktiven Komponenten bestanden bereits Vorerfahrungen aus anderen Projekten, im besonderen dem von der DBU geförderten Projekt „Minderung der Schadstoffemissionen durch katalytisch wirksame Baugruppen in einem neuartigen Kaminofen - NEKO Neuartiger emissionsarmer Kaminofen“ (DBU-AZ 28412), und aus am DBFZ derzeit laufenden Qualifizierungsarbeiten anhand dessen die Prozedur festgelegt wurde. Wesentliche Parameter bei der Durchführung der Herstellungsprozedur waren die Trocknungs- und Kalzinierungstemperaturen sowie die Konzentrationen der Katalysatorvorläuferverbindungen in den Imprägnierlösungen. Eine Übersicht zu der wesentlichen Zusammensetzung der Katalysatoren aus Metallschaumträger, aktiver Phase und Oberflächenmodifizierung befindet sich in Tabelle 6.

Tabelle 6: Probenübersicht zu den am DBFZ hergestellten Metallschaumproben mit katalytisch aktiver Oberfläche; Erläuterung zu den nummerierten Behandlungs- und Modifizierungsschritten siehe Tabelle 5

Nr.	Aktive Phase	Metallschaum	Ao-Behandlung & Modifizierung
3.1	MnO _x	NiFeCrAl	1,2,3
3.2	MnO _x	NiFeCrAl	1,4
3.3	MnO _x	NiFeCrAl	1
3.4	MnO _x	FeCrAl	1
3.5	MnO _x	FeCrAl	1,2
3.6	MnO _x	FeCrAl	1,2,3
3.7	MnO _x	FeCrAl	1,5
3.8	MnO _x /Pd	NiFeCrAl	1,2,3
3.9	LaMnAl ₁₁ O ₁₉	NiFeCrAl	1,4
3.10	LaMnAl ₁₁ O ₁₉	NiFeCrAl	1,4
3.11	LaMnAl ₁₁ O ₁₉	NiFeCrAl	1,5
3.12	LaMnAl ₁₁ O ₁₉	FeCrAl	1,5

Abschließend wurde ein Metallschaummonolith mit katalytisch aktiver Oberfläche im großen Maßstab für den Einsatz in der Nachrüstlösung hergestellt. Dafür wurde die Vorgehensweise für die Herstellungsprozedur gewählt, welche im Rahmen des Projektes bei den Aktivitätstests mit dem Modellgas die besten Resultate erzielt hatte.

3.2.2 Durchführung von Aktivitätstests

Die Katalysatoren wurden mit zwei verschiedenen Methoden hinsichtlich der Wirksamkeit für die Reduzierung von Schadstoffen aus Biomassefeuerungen getestet. Zum einen wurden Aktivitätstests in einer Laboranlage (Katalysortestapparatur) mit einem Modellgas durchgeführt und zum anderen wurden Untersuchungen mit realem Abgas direkt an der Prüfstandsanlage mit der Nachrüstlösung durchgeführt. Der Versuchsaufbau und die Vorgehensweise bei den Prüfstandsuntersuchungen werden im Kapitel 3.4.1 näher beschrieben.

Die Katalysortestapparatur ermöglicht die Untersuchungen von Katalysatorproben im kleinen Maßstab mit einem Modellgas, dessen Zusammensetzung sich an dem bei der Biomasseverbrennung auftretenden Abgas orientiert. In Abbildung 6 ist der schematische Aufbau der Anlage abgebildet. Die Katalysatorprobe wird in einen Glasreaktor eingebaut und mit dem zuvor zusammengestellten Modellgas durchströmt. Der Analysator nach dem Glasreaktor misst die Konzentration an CO₂, O₂, CO, CH₄ und NO. Es wurde ein Messegerät der Fa. ABB Automation GmbH des Typs EL3020 eingesetzt, welches mit einem IR-Photometer und einem magnetomechanischen Sauerstoffanalysator ausgerüstet ist. Die Temperatur wird mit einem Thermoelement Typ K aufgenommen, welches direkt am Katalysator positioniert ist. Damit ist die Aufnahme einer Temperatur-Umsatz-Kurve möglich, wobei sich der Umsatz aus der Reduzierung einer definierten Gaskomponente nach folgender Gleichung ergibt:

$$X_{i,T} = \frac{c_{i,A} - c_{i,T}}{c_{i,A}}$$

Durch den Vergleich der Umsatzraten mit Katalysator zu den Umsätzen bei leihrem Reaktor oder mit unbeschichteten Monolithen in Abhängigkeit von der Temperatur ist die Bestimmung des katalytischen Einflusses möglich.

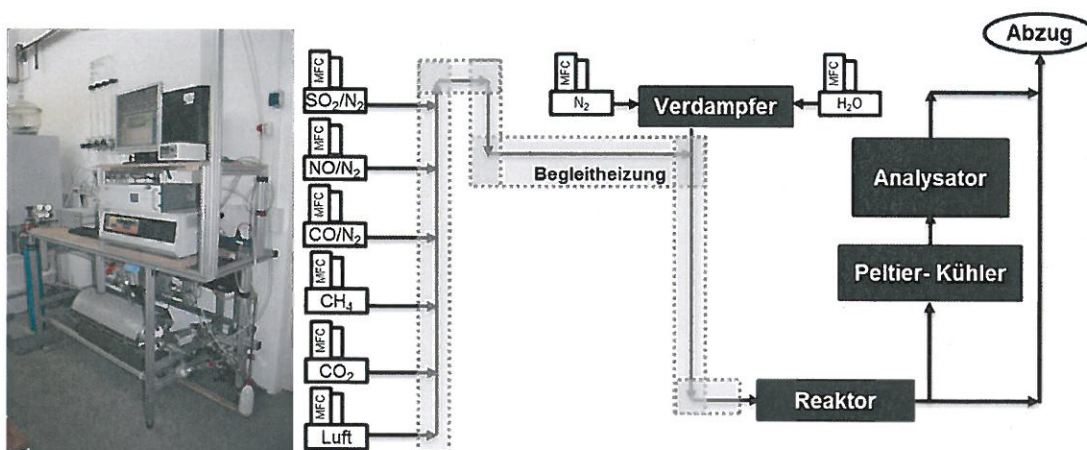


Abbildung 6: Bild der Katalysortestapparatur im Technikum des DBFZ (links) und schematische Skizze zum Aufbau der Anlage (rechts)

Für die Untersuchungen wurde Kohlenstoffmonoxid und Methan als Modellschadstoffe ausgewählt. Weitere wesentliche Komponenten sind die CO₂, H₂O und O₂-Konzentration. Als Vertreter für die Stickoxide wurde Stickstoffmonoxid in entsprechender Konzentration hinzugefügt. Das restliche Gasvolumen wird durch die Zugabe von Stickstoff erreicht. Die Abgaszusammensetzung ist in Tabelle 7 aufgelistet.

Tabelle 7: Zusammensetzung des Modellgases für die Aktivitätstests in der Katalysator-testapparatur

Feuchtes Abgas	
H ₂ O / Vol.-%	8,0
CO / ppm	1700
CO ₂ / Vol.-%	15,0
NO / ppm	100
O ₂ / Vol.-%	5,5
CH ₄ / ppm	175
N ₂	Rest

Der Volumenstrom in der Anlage wurde so eingestellt, dass eine Verweilzeit von 72 ms bzw. eine Raumgeschwindigkeit von 50 000 h⁻¹ gegeben war. Dies entspricht etwa den Bedingungen in einer Einzelraumfeuerungsanlage. Mit einer Aufheizrate von 10 K·min⁻¹ wurde der Temperaturbereich von 100 bis 700 °C abgefahren. Bei der eingesetzten Aufheizrate wird der Gleichgewichtszustand jeweils erreicht. Dies wurde bereits in Voruntersuchungen überprüft.

3.2.3 Ergebnisse Aktivitätstest im Modellgas

3.2.3.1 Proben von Alantum und Wieland Edelmetalle

Von der Fa. Alantum wurden zwei Proben zu Testzwecken bereitgestellt, welche aus einem Metallschaum mit einem katalytisch aktiven Washcoat bestanden. Bei der ersten Probe handelte es sich um einen γ -Aluminiumoxid Washcoat mit Edelmetallen. Wie bereits in der Literatur im Rahmen vielfältiger Untersuchungen beschrieben, zeigten die Edelmetalle eine hohe Aktivität für die Oxidation von Kohlenstoffdioxid und auch Methan. In Abbildung 7 sind die Temperatur-Umsatz-Kurven dazu dargestellt. Jedoch zeigte sich schon beim zweiten Aufheizen der Probe ein sichtbarer Rückgang der Aktivität sowohl für CO als auch CH₄. Der temperaturabhängige Umsatz während des ersten und zweiten Durchgangs ist für die Probe in Abbildung 8 dargestellt. Dies kann durch temperaturbedingte Sinterprozesse bei den Edelmetallen als auch Phasenumwandlungsprozessen bei der Washcoatkomponente Aluminiumoxid erfolgen. Ein Einsatz des Materials bei höheren Temperaturen ist demnach nicht unter Beibehaltung der hohen Aktivität möglich.

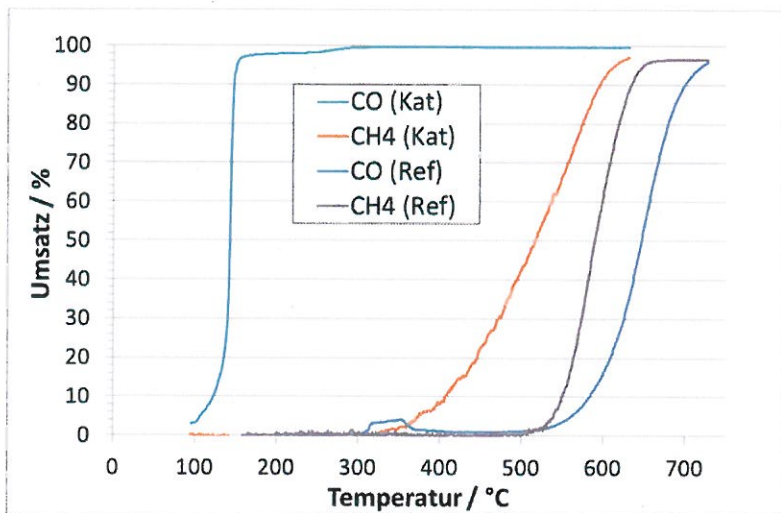


Abbildung 7: Temperatur-Umsatz-Kurven von Kohlenstoffmonoxid und Methan für eine Probe mit Edelmetallwashcoat auf einem Metallschaum mit 1200 µm Porengröße sowie den dazugehörigen Referenzwerten, den Temperatur-Umsatz-Kurven mit einer unbeschichteten Metallschaumprobe

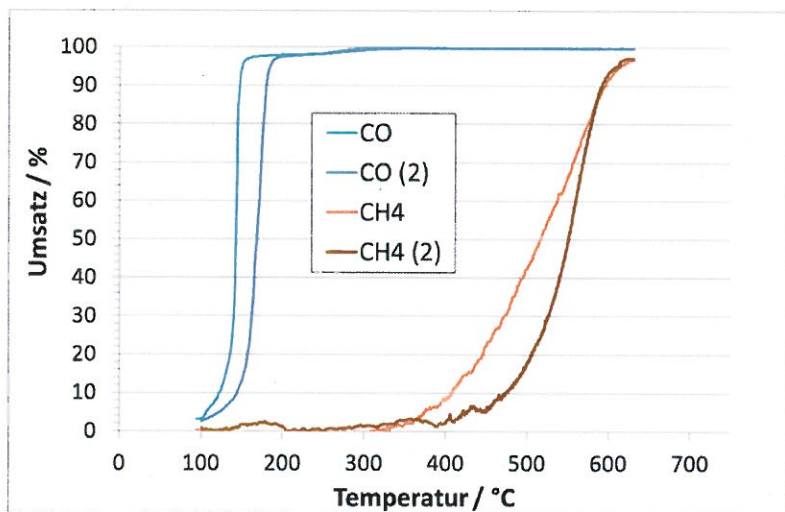


Abbildung 8: Temperatur-Umsatz-Kurven von Kohlenstoffmonoxid und Methan für eine Probe mit Edelmetallwashcoat auf einem Metallschaum mit 1200 µm Porengröße beim ersten und zweiten Durchgang bzw. Aufheizen der Probe in der Laborapparatur

Bei der zweiten Probe mit dem Eisenzeolithwashcoat wurde für die Umsetzung von Methan keine katalytische Aktivität festgestellt. Der Umsatz für CO war nur sehr gering, siehe Abbildung 9. Folglich wird der Einsatz von Zeolithen, im speziellen von Eisenzeolith, zunächst nicht als Alternative für den Einsatz in Kleinf Feuerungen gesehen.

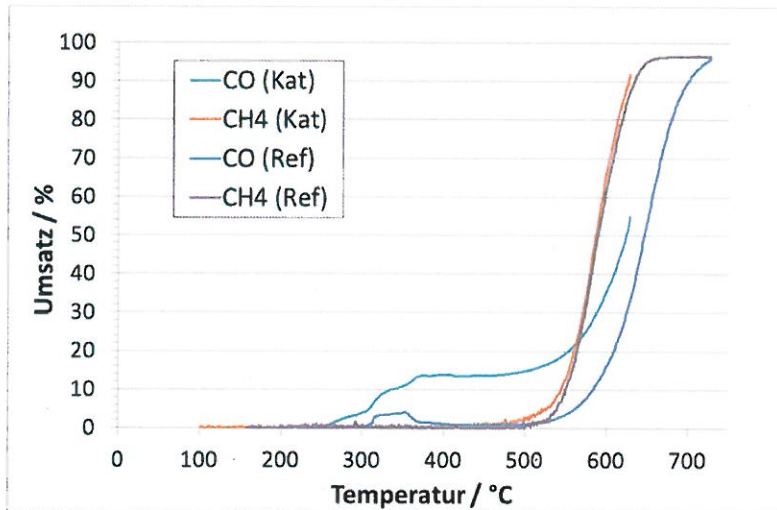


Abbildung 9: Temperatur-Umsatz Kurven von Kohlenstoffmonoxid und Methan für eine Probe mit Eisenzeolithwashcoat auf einem Metallschaum mit 800 µm Porengröße sowie den dazugehörigen Referenzwerten, den Temperatur-Umsatz-Kurven mit einer unbeschichteten Metallschaumprobe

In Zusammenarbeit mit der Fa. Alantum wurde eine weitere mögliche Alternative zur Aufbringung einer katalytisch aktiven Komponente auf die Metallschaumträger aufgezeigt. Die Fa. Wieland Edelmetalle kann die katalytisch aktive Komponente mittels eines elektrolytischen Verfahrens auf der Metallschaumboberfläche aufbringen. Es wurden Proben mit Palladium auf einem Nickelschaum mit einer Porengröße von 3000 µm zur Verfügung gestellt. Der Umsatz von Methan wurde im Modellgas nicht katalytisch beeinflusst. Der Umsatz von Kohlenstoffmonoxid sank in den drei durchgeführten Aufheizdurchläufen und durch die thermische Behandlung bei 850 °C im Muffelofen sehr stark ab. In Abbildung 10 sind die Temperatur-Umsatz-Kurven sowie die dazugehörige Referenzkurve dargestellt. Bereits während des ersten Aufheizens der Probe kam es ab ca. 250 °C zu einem starken Einbruch des Umsatzes, was auch beim zweiten Durchlauf weiter voranschritt. Nach der Behandlung im Muffelofen bei 850 °C blieb nur noch ein unwesentlich höherer Umsatz als beim Referenzversuch übrig. Parallel dazu wurde eine optische Veränderung der Probe ausgehend von einer metallischen hin zu einer schwarzen Oberfläche beobachtet (siehe Abbildung 11). In der Literatur ist die Umwandlung von metallischem Palladium zu Palladiumoxid (schwarze Färbung) bei Temperaturen um 300-600 °C beschrieben als auch die wesentlich geringere Aktivität für die CO-Oxidation von PdO im Vergleich zu metallischem Palladium [21]. Jedoch sollte bei Temperaturen von etwa 800 °C [22] eine Zersetzung von PdO und damit Regenerierung stattfinden, was mit der vorliegenden Probe nicht beobachtet wurde. Dementsprechend sind weitere Effekte als Ursache für die Desaktivierung, bspw. Sinterprozesse, anzunehmen.

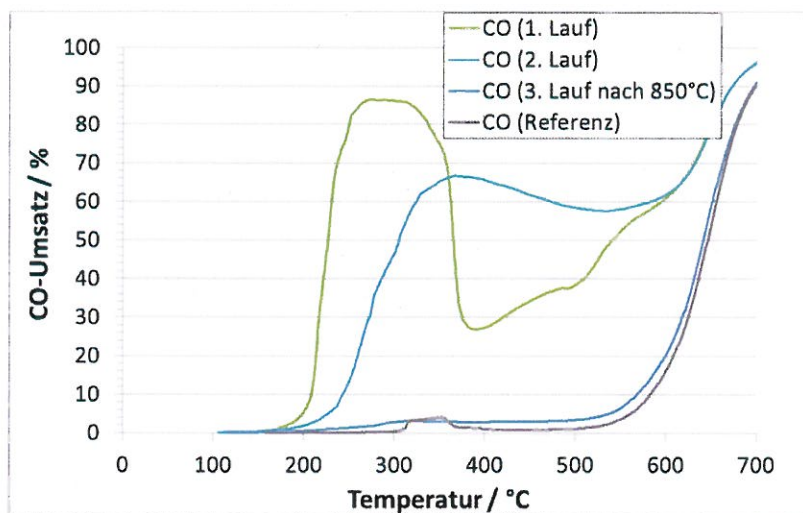


Abbildung 10: Temperatur-Umsatz-Kurven von Kohlenstoffmonoxid für eine Probe mit Edelmetalldotierung (Palladium) auf einem Metallschaum mit 3000 μm Porengröße bei drei nacheinander durchgeführten Aufheizdurchläufen sowie der dazugehörigen Referenzkurve, der Temperatur-Umsatz-Kurve mit einer unbeschichteten Metallschaumprobe; vor dem 3. Durchlauf wurde die Probe mehrere Stunden bei 850 °C ausgeheizt.

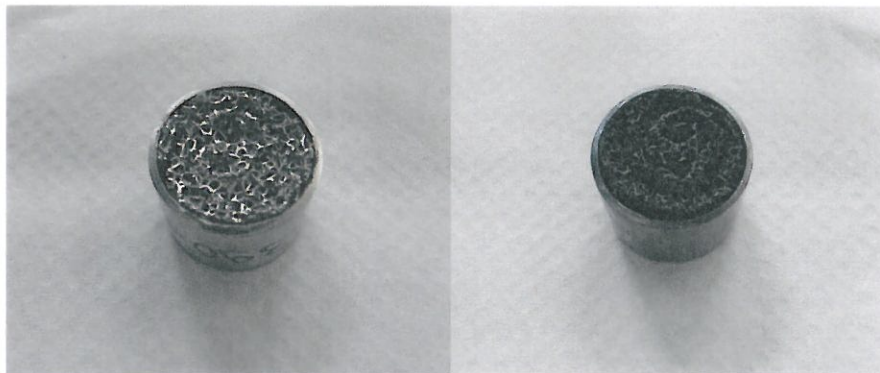


Abbildung 11: Probe mit Edelmetalldotierung (Palladium) bei Anlieferung von der Fa. Wieland Edelmetalle (links) und nach der Durchführung der Aktivitätstests im Modellgas (rechts)

3.2.3.2 Proben aus Katalysatorsynthese am DBFZ

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Untersuchungen an der Katalysator-testapparatur beschrieben und diskutiert. Die Ergebnisse aus den Untersuchungen an der Prüfstandsanlage werden in Kapitel 3.4.4 erläutert.

Für die verschiedenen hergestellten Proben wurde keine Aktivität für Methan festgestellt. Hinsichtlich des Umsatzes von Kohlenstoffmonoxid waren jedoch eine katalytische Aktivität als auch Unterschiede für die verschiedenen Proben erkennbar. Als Referenz- bzw. Vergleichswert für die Auswertung wurde der temperaturabhängige Umsatz für eine unbeschichtete und unmodifizierte Metallschaumprobe den Ergebnissen gegenübergestellt. Bei dieser Temperatur-Umsatz-Kurve ist ein unregelmäßiger Verlauf bzw. eine kleiner Peak im Temperaturbereich zwischen 300-400 °C vorhanden. Dies wird auf eine Funktionsstörung des Messgerätes zurückgeführt, da in diesem Temperaturbereich keine rein themisch induzierte CO-Oxidation auftritt und dies auch im Rahmen anderer Referenzversuche nicht der Fall war.

Zunächst bestand die Frage, ob die zur Verfügung gestellten Metallschaumproben aus NiFeCrAl und FeCrAl grundsätzlich eine vergleichbare Modifizierbarkeit und damit auch Beschichtung ermöglichen. In Abbildung 12 sind die Temperatur-Umsatz-Kurven für zwei Vorgehensweisen mit beiden Metallschaumproben im Vergleich dargestellt. Bei gleicher Vorgehensweise wurde ein etwas höherer Umsatz von max. 10-15 % für die FeCrAl-Schäume festgestellt. Dies lässt sich durch die höhere verfügbare Oberfläche bei den FeCrAl-Metallschäumen erklären. Begründet ist dies durch die geringere Porengröße und auch der deutlich höheren Masse der Proben. Für die Proben wurden jeweils die Abmessungen des Monoliths konstant gehalten.

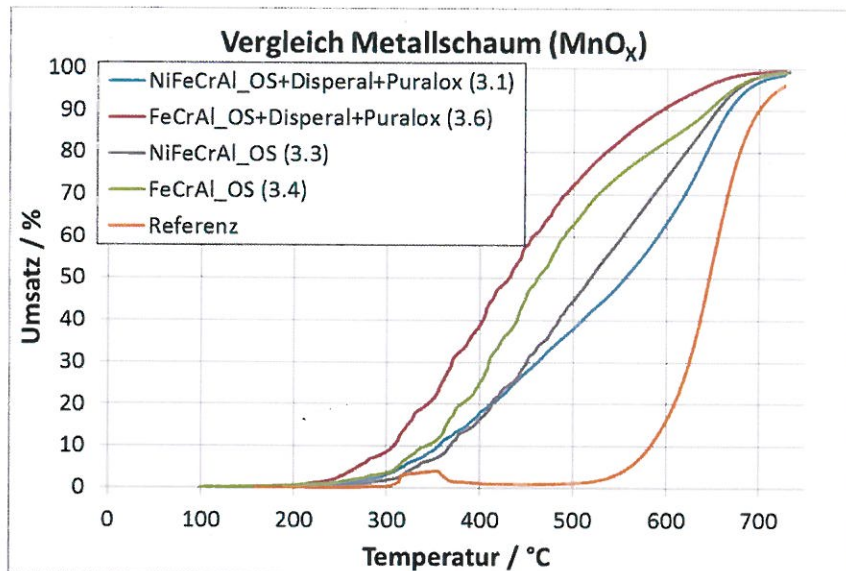


Abbildung 12: Temperatur-Umsatz-Kurven von Kohlenstoffmonoxid für die Herstellung von Katalysatorproben auf Basis von NiFeCrAl- und FeCrAl-Metallschäumen jeweils mit MnO_x als aktive Katalysatorphase bei der Oberflächenmodifikation mit ausschließlich aus dem Material erzeugter Oxidschicht sowie der Oxidschicht mit zusätzlicher Aufbringung von Disperal und Puralox von Sasol.

Bei ausschließlicher Betrachtung des höchstmöglichen Umsatzes wären folglich die FeCrAl-Proben mit der kleineren Porengröße vorteilhafter. Es bestehen jedoch gleich in Bezug auf zwei Gesichtspunkte Nachteile. Durch eine kleinere Porengröße ist eine raschere Verblockung möglich. Zunächst ist die Porenverblockung besonders in Bezug auf den Anwendungsfall dem Einsatz im Abgas der Biomasseverbrennung zu beachten. Die bei der Verbrennung entstehenden Staubpartikel können, speziell bei starker Rußbildung, eine rasche Verblockung und somit eine Betriebsstörung erzeugen. Des Weiteren spielt die Porengröße aber auch bei der Herstellung des Katalysators eine Rolle. In den Untersuchungen wurde zur Erhöhung der Oberfläche auch dickflüssige Lösungen sowie Dispersionen mit Aluminiumoxid eingesetzt und die Proben darin getaucht. Es zeigte sich, dass hier ebenso eine Verblockung der Poren auftreten kann, da die dickflüssigen Lösungen bei kleiner Porengröße allein aufgrund der stärker ins Gewicht fallenden Adhäsionskräfte nur schwer abfließen. Exemplarisch ist dies in Abbildung 13 verdeutlicht. Dementsprechend war die Verwendung der Proben mit den größeren Poren von 3000 µm besser für den Anwendungsfall geeignet.

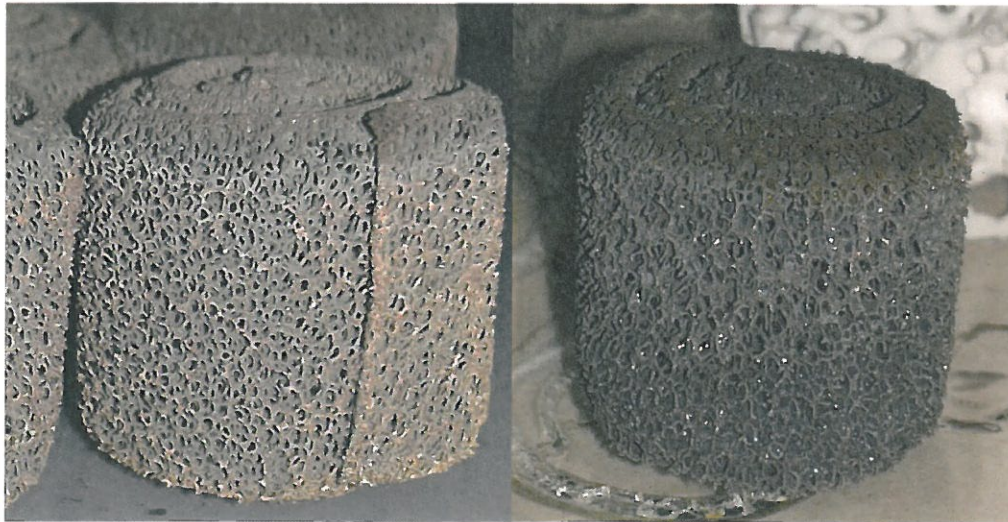


Abbildung 13: FeCrAl-Metallschaumprobe nach Erzeugung der Oxidschicht aus dem Material (links) und nach dem Tauchen der Probe in Böhmitlösung (Disperal) mit anschließender Trocknung (rechts)

Durch Einsatz der Aluminiumoxiddispersionen und der Böhmitlösung konnte noch eine Aktivitätssteigerung erreicht werden, vermutlich durch die Erzeugung einer größeren Aluminiumoxidoberfläche. Detaillierte Untersuchungen zur erzeugten Oberflächenstruktur waren im Rahmen des Projektes leider nicht möglich. Der Umsatz von Kohlenstoffmonoxid wurde durch das zusätzliche Aufbringen von Aluminiumoxid noch um bis zu 20 % gesteigert. In Abbildung 14 sind die Temperatur-Umsatz-Kurven für die verschiedenen Vorgehensweisen in Bezug auf die Oberflächenbehandlung dargestellt. Sowohl bei ausschließlichen Einsatz der Böhmitlösung (mit Disperal von Sasol) als auch bei Nutzung von Aluminasol wurden die höchsten Umsatzraten bei den FeCrAl-Metallschäumen mit MnO_x -Phase beobachtet. Für die Probenreihe mit NiFeCrAl-Metallschäumen mit Hexaaluminat als aktive Phase wurde mit der Kombination aus Disperal und Puralox ein besseres Ergebnis erzielt als mit Aluminasol. Da bei der Disperallösung eine homogenere Lösung erzeugt werden konnte und die Behandlung der Proben besser möglich war, wurde dessen Einsatz favorisiert. Sowohl bei Aluminasol als auch mit Puralox bestand eine höhere Neigung zur Verblockung der Poren beim Aufbringen des Washcoates. Dies erwies sich als problematisch bei der Katalysatorherstellung. Die verschiedenen Tendenzen beim Einsatz von Puralox und Aluminasol können ggf. schon durch die inhomogene Aufbringung begründet sein.

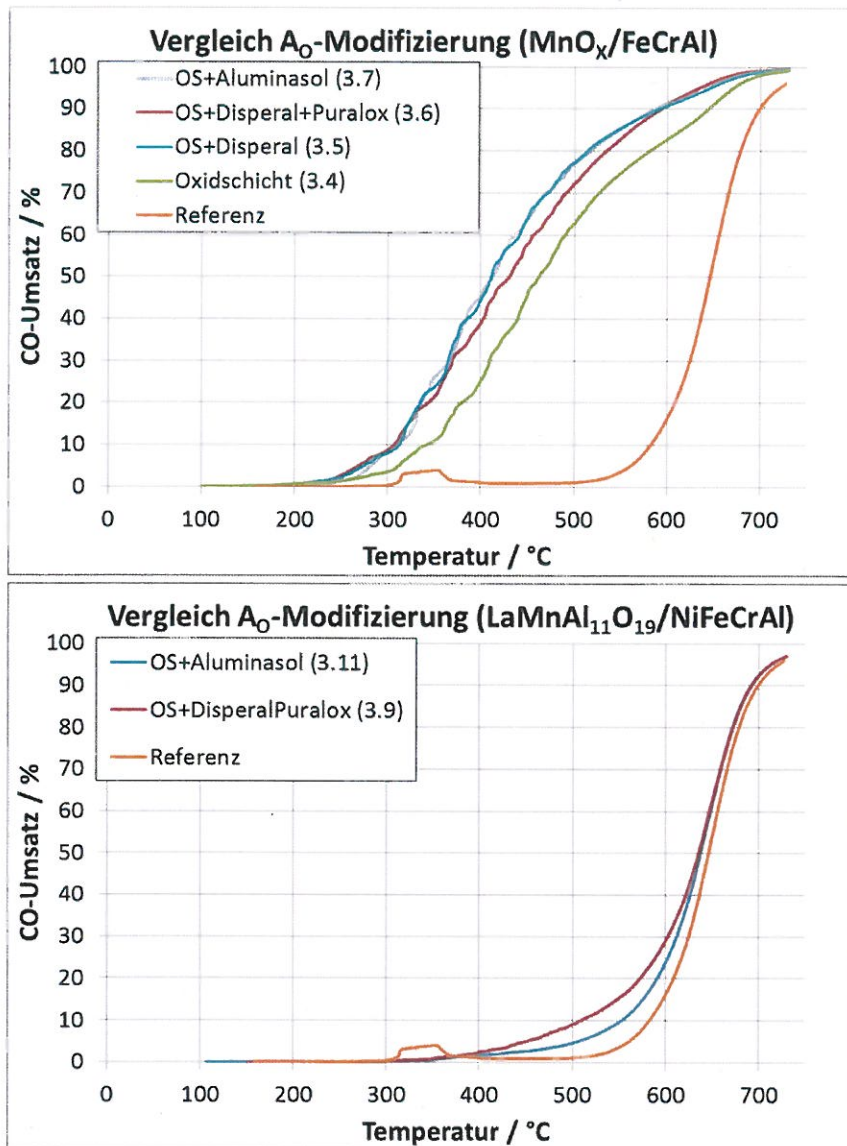


Abbildung 14: Temperatur-Umsatz-Kurve von Kohlenstoffmonoxid im Vergleich für verschiedene Vorgehensweisen bei der Oberflächenmodifizierung des Metallschaumes: FeCrAl-Metallschaum mit MnO_x (oben) und NiFeCrAl-Metallschaum mit LaMnAl₁₁O₁₉ (Abkürzung: OS - Oxidschicht)

Insgesamt wurden drei verschiedene aktive Phasen untersucht: Manganoxid, Manganoxid mit Palladium bzw. Palladiumoxid und die Hexaaluminatverbindung LaMnAl₁₁O₁₉. In Abbildung 15 sind die Temperatur-Umsatz-Kurven für die verschiedenen aktiven Phasen im Vergleich dargestellt, jeweils für die gleiche Vorgehensweise bei der Oberflächenmodifizierung in einem Diagramm. Wie zu erwarten stieg die Aktivität bei der Zugabe eines Edelmetalls, in dem Falle von Palladium, deutlich an. Der temperaturabhängige Umsatz war bei Einsatz des Metalloxyds Manganoxid auch deutlich höher als bei den Proben mit dem Hexaaluminat LaMnAl₁₁O₁₉. Es ist dabei jedoch zu beachten, dass in Abhängigkeit von den durchgeführten Vorarbeiten und der recherchierten Fachliteratur unterschiedliche Kalzinierungstemperaturen für die einzelnen aktiven Phasen ausgewählt wurden. Die Proben mit ausschließlich Manganoxid wurden bei 800 °C kalziniert, die mit Manganoxid und Palladium bei 950 °C und die mit Hexaaluminat bei 1100 °C.

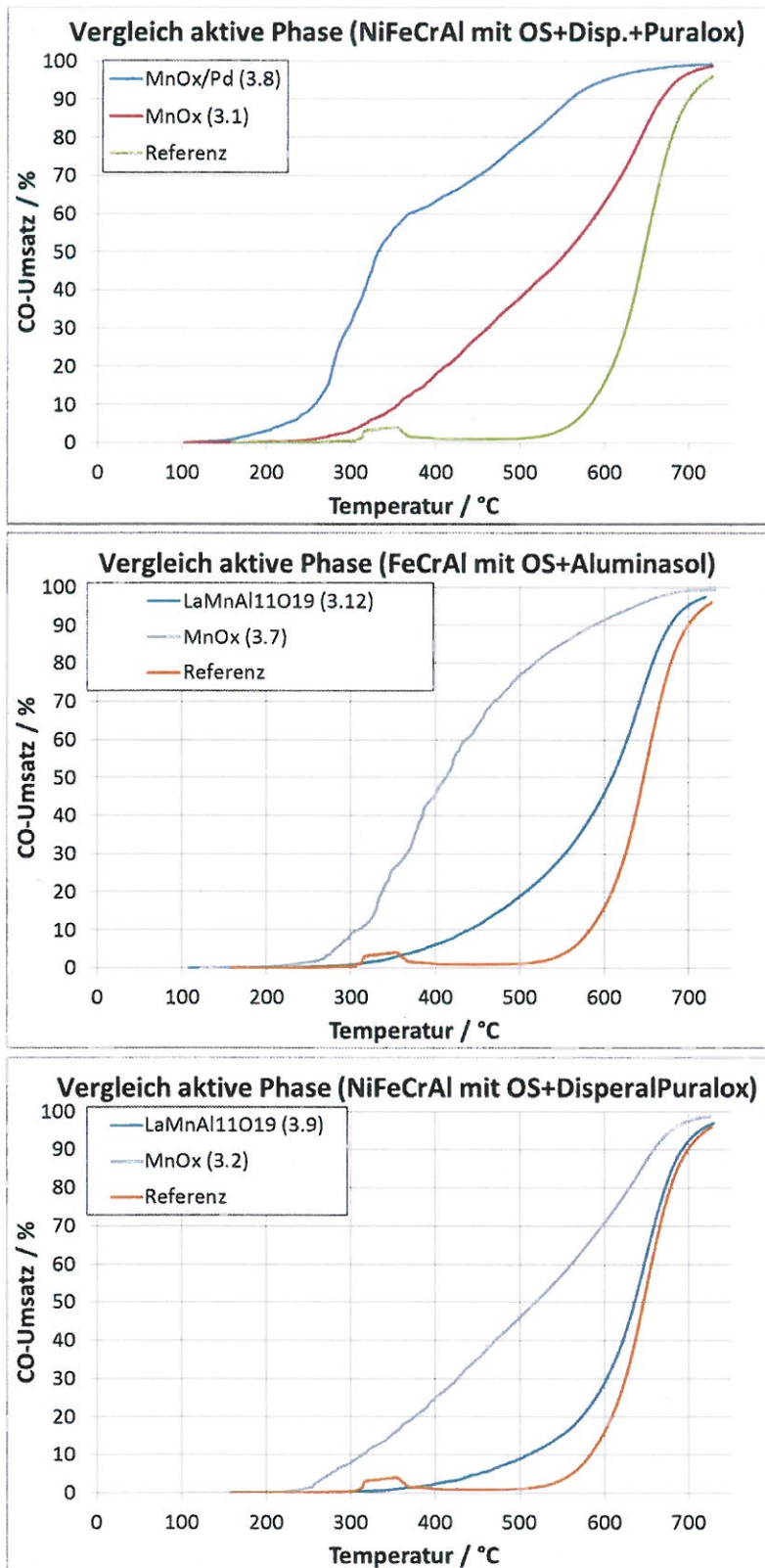


Abbildung 15: Temperatur-Umsatz-Kurve von Kohlenstoffmonoxid im Vergleich für die verschiedenen untersuchten aktiven Katalysatorverbindungen (Oberflächenbehandlung und -modifizierung sowie Metallschaumbasis waren jeweils für die in einem Diagramm dargestellten Proben gleich und sind jeweils in der Bildüberschrift angegeben.)

Resultierend aus den Laboruntersuchungen wurde zur Herstellung der großen Metallschaumwabe die Vorgehensweise gewählt, bei der zunächst die Oxidschicht erzeugt wird, dann die Probe in die Böhmitlösung (mit Disperal) getaucht wird und als aktive Phase Manganoxid mit Palladium aufgebracht wird.

3.3 Katalysatorerwärmung

Die Erwärmung des Katalysators kann potentiell mit verschiedenen Prozessen erfolgen. Im Rahmen der Projektplanung wurde für das Projekt sowohl eine induktive als auch eine ohmsche Erwärmung in Betracht gezogen. Vorteil der induktiven Erwärmung ist die direkte Erzeugung der Wärme im Material.

Induktive Erwärmung. Für die Durchführung der im Projekt vorgesehenen Untersuchungen zur induktiven Erwärmung wurde zunächst eine Recherche durchgeführt, wie das Erwärmungssystem für den Anwendungsfall konzipiert sein muss sowie Anfragen an Hersteller getätigt, welche Systemkomponenten dafür in Frage kommen und wie hoch die Beschaffungskosten sind. Die induktive Erwärmung eignet sich für elektrisch leitfähige Materialien. Dementsprechend ist sie für die im Projekt entwickelten und untersuchten Katalysatoren auf Metallschaumbasis aus NiFeCrAl und FeCrAl geeignet, besonders für den FeCrAl-Schaum, welcher auf Eisenbasis hergestellt wird. Ungünstig wäre jedoch vorraussichtlich der Einsatz bei keramischen Katalysatorträgern, welche auch im Rahmen des Projektes mit getestet wurden. Im Allgemeinen wird ein geringer Abstand der Spule zum zu beheizenden Körper als günstig erachtet, wobei ein Kopplungsabstand unter 1 cm empfohlen wird [23]. Eine mögliche Spule für den Anwendungsfall wäre dementsprechend eine runde flache Spule für die Anströmseite des Katalysators mit dem entsprechenden Durchmesser passend zum Abgasrohr von ca. 150 mm. Damit kann potentiell eine homogene Erwärmung des Katalysators über den Querschnitt realisiert werden. Wesentlich für eine effektive und wirksame Auslegung der Beheizung ist die gerichtete Erwärmung des Katalysators zur Beschleunigung der katalytischen Umsetzung. Verschiedene Gesichtspunkte sind dabei zu berücksichtigen. Zum einen befindet sich um den Katalysator ein metallisches Abgasrohr, in dem ebenfalls eine Einkopplung des magnetischen Wechselfeldes je nach Reichweite der Spule erfolgen kann. Weiterhin besteht der Metallschaumkatalysator aus verschiedenen Metallen und es besteht ein Unterschied in der Materialzusammensetzung zwischen der Katalysatoroberfläche und dem des Trägers. Demnach besteht die Frage, ob und wie stark Unterschiede bei der Einkopplung und damit in der Materialerwärmung in Abhängigkeit von der Zusammensetzung auftreten. Einen weiteren Einfluss auf die Homogenität der Erwärmung hat die eingesetzte Frequenz, welche die Eindringtiefe des magnetischen Wechselfeldes bestimmt und damit auch die Erwärmung. Die Eindringtiefe steigt mit sinkender Frequenz, wonach für eine homogene Erwärmung des gesamten Katalysators eine niedrige Frequenz im Hz-Bereich geeignet wäre [24]. All diese Überlegungen zeigen die Komplexität einer geeigneten Einrichtung für den Anwendungsfall und die dafür notwendigen Untersuchungen. Unabhängig von den umfangreichen Untersuchungen die ggf. den Projektrahmen überschritten hätten, zeigte sich, dass die Kosten für die Einrichtung der induktiven Erwärmung des Katalysators an der Nachrüstlösung den im Projekt dafür eingeplanten Betrag von 5000 € weit überschritten. Es hätte ein Generator und eine geeignete Spule beschafft werden müssen. Ein potentieller Generator war mit den Leistungsbereich 5-10 kW und einer variablen Frequenz im Bereich 30 Hz zur optimalen Anpassung an das zu erwärmende Medium vorgesehen. Eine expliziten Festlegung auf eine Frequenz als auch Leistungsstufe wurde als kritische angesehen, da noch keine Untersuchungen zur Erwärmung des Schaummaterials vorlagen. Nach Anfragen bei diversen Herstellern sind für die Beschaffung der beschriebenen Komponenten 25.000-30.000 € einzuplanen.

Alternativ dazu wurde die Umsetzung einer einfachen und kostengünstigeren Induktionserwärmung bspw. die Nutzung einer Induktionskochplatte in Betracht gezogen. Da keine Durchströmung der Platte möglich ist, wäre jedoch die adequate Integration in die Feuerungsanlage nicht möglich gewesen. Bei einer späteren definierten Ausgestaltung einer induktiven Erwärmung ist zwar mit einer wesentlichen Kostenreduktion zu rechnen, analog zu den angebotenen Kochplatten, jedoch überschreiten die Kosten und der Arbeitsaufwand bis zur Entwicklung einer einfachen Lösung den Projektrahmen, daher wurde von der weiteren Bearbeitung der induktiven Erwärmung abgesehen.

Ohmsche Erwärmung. Bei der ohmschen Erwärmung der Katalysatoren wurden zwei verschiedene Varianten umgesetzt, welche auf indirekter Erwärmung basieren. Eine direkte Kontaktierung wäre auch möglich gewesen, erfordert aber in jedem Fall elektrisch leitfähige Materialien als Katalysator. Da auch keramische Katalysatoren untersucht wurden, war somit die indirekte Erwärmung besser geeignet, da für alle Proben einsetzbar. Zum einen wurde ein Rohrheizkörper in kreisförmig gebogener Form eingesetzt und zum anderen ein keramische Zündkerze. Der Rohrheizkörper von der Fa. HEWID war spiralförmig gebogen, um eine möglichst gleichmäßige Erwärmung über den Querschnitt zu erzielen, siehe Abbildung 16. Die max. Leistung bei einer Spannung von 230 V betrug 2 kW.

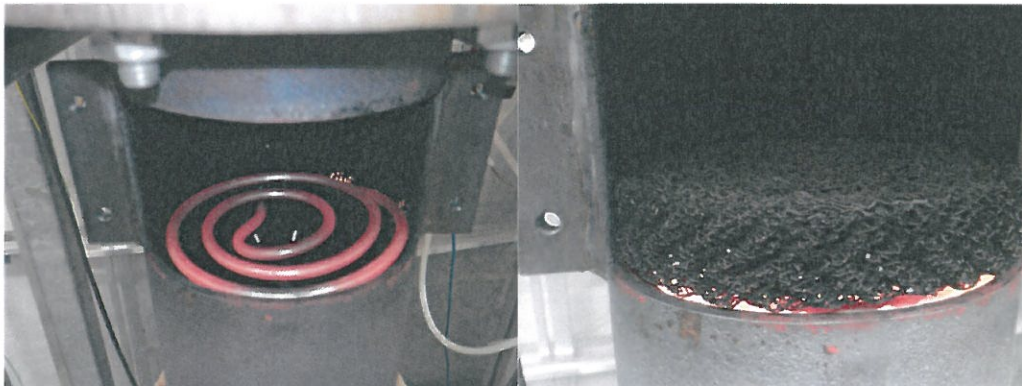


Abbildung 16: Rohrheizkörper im Abgasrohr (links) und mit darauf positionierten Drahtgestrickkatalysator (rechts)

Die zweite Variante war ein HTH-Rohrheizer der Fa. Rauschert, welcher ebenfalls bei 230 V betrieben wird und eine Leistung von 300 W hat. In der Regel wird dieses Hezelement als Glühzünder z.B. in Pelletkesseln eingesetzt. Dementsprechend war die Eignung für den Betrieb bei hohen Temperaturen als auch die Beständigkeit für den Einsatz im Abgas der Biomasseverbrennung gegeben. Der Rohrheizer eingebaut in die Nachrüstlösung am Prüfstand ist in Abbildung 17 zu sehen.



Abbildung 17: HTH-Rohrheizer eingebaute in der Nachrüstlösung; Elektrischer Anschluss (links) und temperaturbeständige Keramikhülle des Heizelementes im Abgasrohr (rechts)

3.4 Demonstrationsuntersuchungen mit Prototyp-Nachrüstlösung

3.4.1 Durchführung Prüfstandsuntersuchungen

Die Wirksamkeit und Funktionsweise der Nachrüstlösung sowie die einzelnen Bestandteile dieser wurden auf dem Prüfstand an drei verschiedenen Kaminöfen untersucht. Ebenso wurden die Kaminöfen im Referenzbetrieb betrieben, um die Emissionsminderung durch die nachgerüsteten Maßnahmen zu bestimmen. Der Aufbau des Prüfstandes mit den wesentlichsten Bestandteile ist in Abbildung 18 zu sehen.

Die Temperatur- und Druckbedingungen wurden an verschiedenen Positionen der Anlage aufgenommen. Es wurden die Temperatur und der Druckverlust an den eingebauten Katalysatoren gemessen. In der Messstrecke wurden neben der Temperatur der statische und dynamische Druck gemessen. Damit war zusätzlich zur Durchführung der gravimetrischen Staubmessung die Ermittlung des Abgasvolumenstroms möglich. Die Temperaturmessung erfolgte mit Thermoelementen des Typs K und die Druckmessung mit Differenzdrucksensoren des Typs SDP 1000-L05 von der Fa. SENSIRION in Kombination mit einem Prandtl'schem Staurohr. Die Konzentration der im Abgas vorhandenen gasförmigen Bestandteile (CO, CH₄, NO_x, SO₂, mehrere VOC) wurden kontinuierlich mit einem Fourier-Transform-Infrarotspektrometer von der Fa. Calcmat gemessen. Weiterhin wurde ein paramagnetischer Sauerstoffanalysator (Fa. M&C, Typ: PMA 100) und ein Flammenionisationsdetektor (Fa. Mess- & Analysentechnik GmbH, Typ: Thermo-FID ES) eingesetzt. Die Staubkonzentration wurde in der Regel gravimetrisch gemessen in Anlehnung an die VDI 2066/1. Bei einigen ausgewählten Versuchen wurde zusätzlich die Partikelanzahlverteilung aufgenommen. Es wurden ein SMPS mit einem CPC von der Fa. TSI, ein OPC der Fa. Grimm und ein Analysator zur Bestimmung der partikelgebundenen PAK PAS 2000 von der Fa. EcoChem Messtechnik eingesetzt.

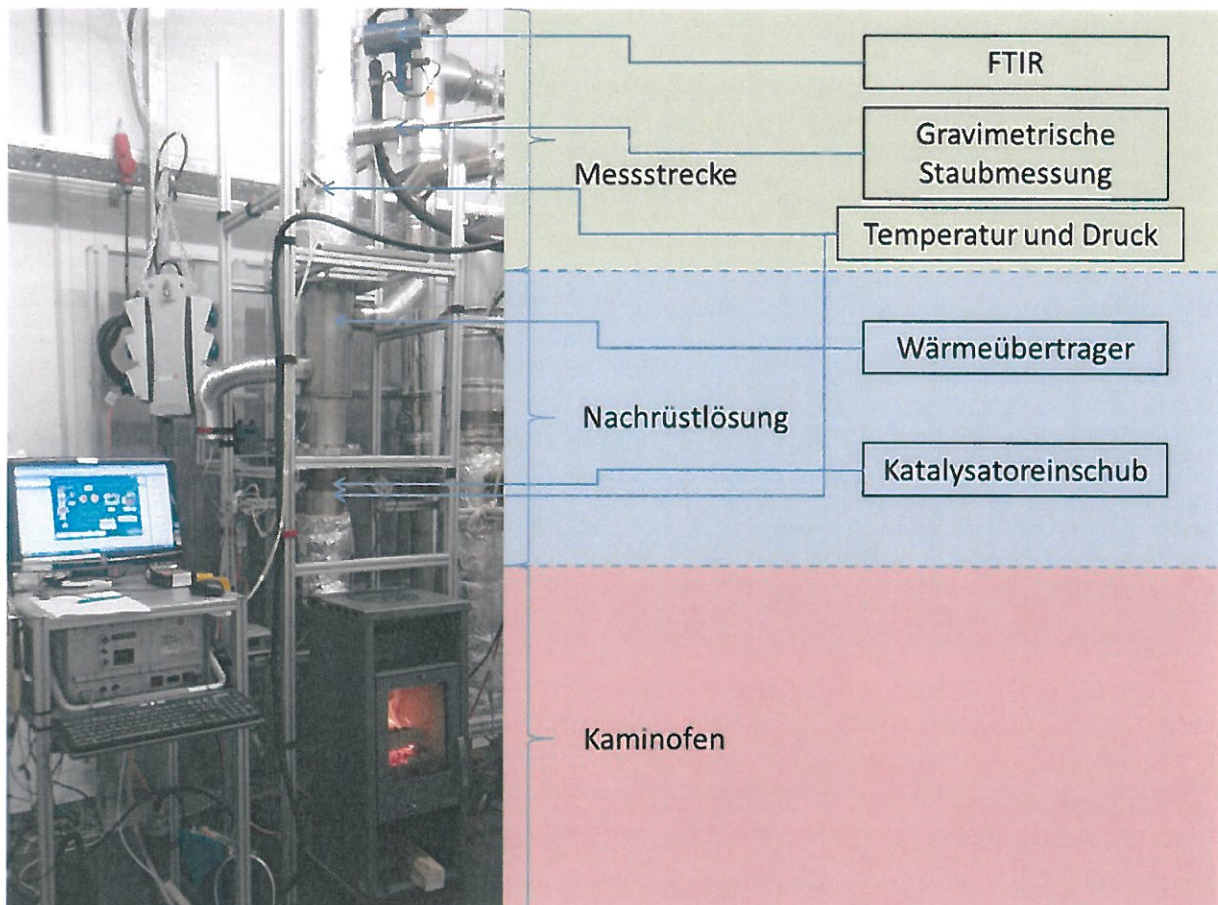


Abbildung 18: Aufbau des Prüfstandes mit Kaminofen, Nachrüstlösung und anschließender Messstrecke zur Bestimmung der Abgaszusammensetzung

Für einen einheitlichen und vergleichbaren Ablauf der Untersuchungen wurden jeweils 6 aufeinanderfolgende Abbrände pro Versuch durchgeführt. Der erste Abbrand diente zum Aufheizen der Anlage. Dann war ein stabiles Temperatur- und Emissionsniveau erreicht und es folgten 5 Abbrände mit gleicher Abbrandlänge und Auflage für zu vergleichende Anordnungen. Für jeden Ofen wurde bei der Inbetriebnahme getestet, welche Brennstoffauflage und welche Abbrandlänge geeignet waren. Zum Teil wurden auch zwei Varianten gegenüber gestellt, um die Einflüsse dieser Parameter darzulegen. Der Zug und damit die Druckbedingungen wurden jeweils mit einem Rauchsauger konstant auf 15 Pa im Abgasrohr vor dem Katalysator eingestellt.

3.4.2 Referenzbetrieb mit den 3 Kaminöfen

Es wurden drei verschiedene Kaminöfen im Rahmen des Projektes beschafft und charakterisiert: der Kamin Pluto von der Fa. Globefire mit 5 kW Nennleistung, der Kamin Justus von der Fa. Falun mit 5 kW Nennleistung und der Kamin Ystad von der Fa. Haas+Sohn mit 7 kW Nennleistung. Die Kaminöfen sind in Abbildung 19 zu sehen. Als Kriterien für die Auswahl der Kaminöfen wurden zum einen der Preis von ca. 500 €, eine Abgastemperatur über 250 °C und eine einheitliche zu verwendende Holzscheitlänge von 30-33 cm festgelegt. Die Temperatur über 250 °C war speziell in Bezug auf den Katalysatoreinsatz erforderlich und die einheitliche Holzscheitlänge sollte den Aufwand zur Beschaffung und Lagerung des Brennstoffes minimieren.

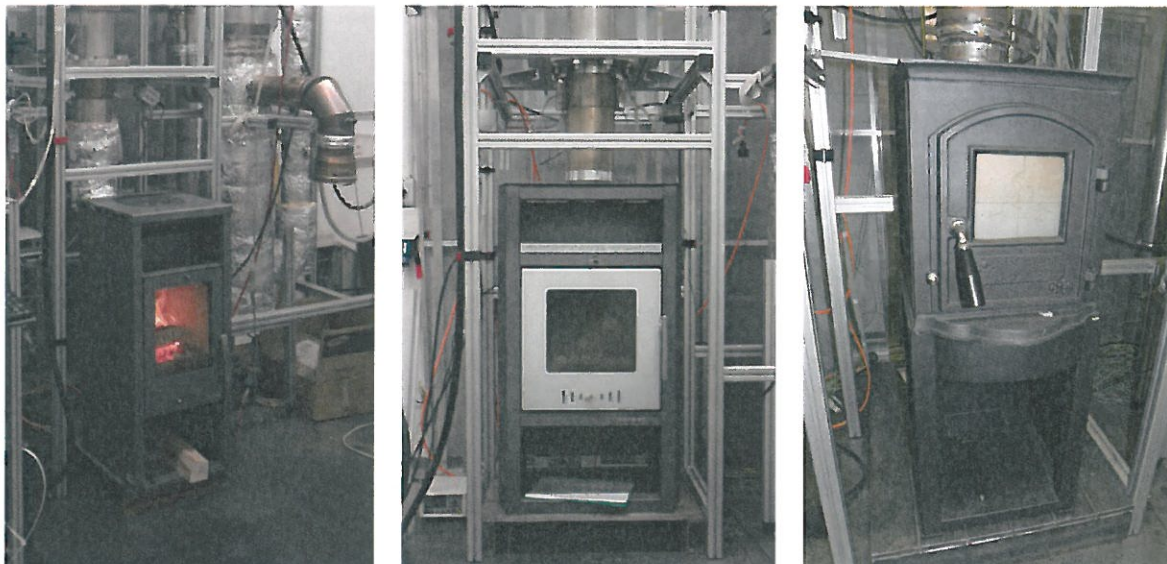


Abbildung 19: Im Projekt eingesetzte Kaminöfen: Kamin Justus der Fa. Falun (links), Kamin Ystad der Fa. Haas+Sohn (mitte) und Kamin Pluto der Fa. Globefire (rechts)

Kaminofen Justus

Der Kaminofen wurde zunächst nach beigelegter Bedienungsanleitung in Betrieb genommen. Neben der Brennstoffauflage ist die Zuführung der Luft über eine Primär- und eine Sekundärluftöffnung durch den Nutzer beeinflussbar. Es zeigte sich rasch, dass mit der in der Anleitung angegebenen Brennstoffauflage von 2 Scheiten (Gesamtmasse 1,5 kg) eine deutliche Überlastung des Brennraumes und das Überschreiten der Nennleistung erfolgt. Die Brennstoffmenge bei 2 Scheiten entsprach etwa einer Leistung von ca. 9 kW. Darausfolgend wurde die Brennstoffauflage reduziert und nur noch 1 Scheit mit einer Masse von 0,8 kg pro Abbrand aufgelegt. Mit der aus dieser Brennstoffmenge bereitgestellten Leistung von 5,5 kW wurde in etwa die Nennleistung erreicht. Die Konzentration von Staub und Org.-C im Abgas war niedriger bei der geringeren Brennstoffauflage. Auch die Einstellung der Luftzufuhr hatte einen deutlichen Einfluss. Der Einsatz der Primärluft ist lediglich beim Aufheizen des Kamins, dem ersten Abbrand, erforderlich. Beim Nachlegen wird ein besserer Abbrand erreicht, wenn die Primärluft geschlossen bleibt. Bei einem Versuch wurde der Kaminofen auch mit Naturzug betrieben, was im realen Betrieb bei Kaminofenbetreibern in der Regel stattfindet. Der Unterdruck an der Position vor dem Katalysatoreinschub lag dabei zwischen 12 und 15 Pa, also etwas geringer als in den sonstigen Versuchen mit geregelten Unterdruck. Die Konzentration an CO und Org.-C war höher als im Versuch mit geregelten Zug. Es bestand jedoch ein weiterer Unterschied zwischen den beiden Versuchen, die Primärluft wurde im Versuch mit Naturzug zu Beginn des Abbrandes geöffnet. Dies hat in Anbetracht der Versuche mit 1,5 kg ebenso zur Erhöhung der Konzentration an Staub, CO und Org.-C beigetragen. Die Abgaskonzentrationen und Betriebsparameter im Überblick für die durchgeführten Referenzversuche sind in Tabelle 8 aufgelistet. Für die NO_x-Konzentration wurden im Mittel keine deutlichen Unterschiede für die einzelnen Betriebsbedingungen beobachtet.

Tabelle 8: Abgaskonzentrationen und Einflussgrößen zum Referenzbetrieb mit dem Kaminofen Justus (PL-Primärluft; SL-Sekundärluft; Konzentrationen in mg/m³ sind jeweils normiert auf Normbedingungen und 13 Vol.-% O₂)

Brennstoff	PL	SL	Zug	Staub	O ₂	CO	Org.-C (FTIR)	Org.-C (FID)	NO _x	Dauer
kg	%	%	Pa	mg/m ³	Vol.-%	mg/m ³				min
1,5	50/5min	100	15	155	12,8	3983	357	274	91	40
1,5	0	100	15	117	11,5	2922	315	219	91	35-43
0,8	0	100	15	97	13,7	2935	173	147	98	35
0,8	50/5min	100	Naturzug	101	14,7	3400	383	-	96	35

Abgesehen von den Abgaskonzentrationen bezogen auf den Volumenstrom, welche in Bezug auf einzuhaltenen Schadstoffkonzentrationen in der Luft und der damit verbundenen 1. BImSchV relevant sind, kann die emittierte Schadstoffkonzentration auch auf die nutzbare Energie bezogen werden und somit noch die Effektivität bei Betrieb der Anlage mit berücksichtigt werden. Für die Gegenüberstellung der emittierten Abgasbestandteile während der verschiedenen Betriebsweisen bezogen auf die nutzbare Energie wurden die Abgaskonzentrationen mit dem Volumenstrom und der Leistung abzüglich thermischer und chemischer Verluste umgerechnet. Die nutzbare Leistung und dementsprechend die thermischen und chemischen Verluste wurden näherungsweise mit den von Good und Nussbaumer [23] beschriebenen vereinfachten Berechnungsformeln wie folgt berechnet:

$$\text{Heizwert } H_u \text{ [kJ/kg]:} \quad H_u = \frac{H_{u,tr} - \Delta h_v \frac{u}{100}}{1 + \frac{u}{100}}$$

$$\text{Thermische Verluste } V_{therm} \text{ [%]:} \quad V_{therm} = \frac{(T_{Abgas} - T_{Umgebung}) \times (1,39 + \frac{122}{CO+CO_2} + 0,02 \times u)}{\frac{H_{u,tr}}{100} - 0,25 \times u}$$

$$\text{Chemische Verluste } V_{chem} \text{ [%]:} \quad V_{chem} = \frac{CO}{CO+CO_2} \times \frac{11800}{\frac{H_{u,tr}}{100} - 0,25 \times u}$$

In Tabelle 9 sind die sich ergebenden Emissionswerte pro Energie für die verschiedenen Betriebsmöglichkeiten des Kaminofens Justus gegenübergestellt. Wie schon bei Betrachtung der Abgaskonzentrationen zeigte sich, dass eine Reduzierung der Primärluft die Emissionen verringert, was mit einer längeren Verweilzeit der Gasbestandteile im Brennraum bei hohen Temperaturen zu begründen ist. Bei Betrieb des Kaminofens mit Naturzug bei niedriger Brennstoffauflage und höherer Primärluft ergibt sich im Vergleich zum Unterdruck geregelten Betrieb ohne Primärluft zwar auch eine Erhöhung der CO- und Org.-C-Menge, jedoch sinkt die emittierte Staubmenge. Da auch ein geringerer Normvolumenstrom sowie ein geringerer Zug bei diesem Betrieb gemessen wurde, kann dies auf eine längere Verweilzeit sowie weniger ausgeprägte Mitreißeffekte der Partikel beruhen. Während durch die Reduzierung der Brennstoffmenge die Abgaskonzentrationen von Staub, CO und Org.-C verringert werden, zeigt der Bezug auf die Energie verschiedene Tendenzen für die einzelnen Schadstoffkomponenten. Die Staub- und CO-Menge pro kWh ist bei der niedrigen Brennstoffauflage von 0,8 kg pro Abbrand höher. Die Org.-C-Menge pro kWh jedoch bei 1,5 kg Brennstoffauflage. Dies macht

deutlich, dass verschiedene Faktoren wie beispielsweise Brennraumtemperatur und Verweilzeit eine Rolle bei der Umsetzung spielen und auch gegensätzliche Effekte haben können.

Tabelle 9: Emission pro nutzbarer Energie mit dazugehörigen Einflussgrößen zum Referenzbetrieb mit dem Kaminofen Justus (PL-Primärluft; SL-Sekundärluft)

Brenn - stoff	PL	SL	Zug	Staub	O ₂	CO	Org.-C (FTIR)	NO _x	Leistung
kg	%	%	Pa	mg/kWh	Vol.-%	mg/kWh			kW
1,5	50/5min	100	15	766	12,1	20864	1974	392	6,7
1,5	0	100	15	537	11,5	13420	1438	415	6,7
0,8	0	100	15	750	13,7	22322	1320	746	3,9
0,8	50/5min	100	Naturzug	697	14,7	23448	2644	659	3,9

Die Abgastemperaturen und damit auch die Temperaturen am Katalysator sinken deutlich bei Reduzierung des Brennstoffs auf die Nennlastmenge. Während bei 1,5 kg Brennstoffauflage die Temperaturen zwischen ca. 250 und 450 °C schwanken, liegt die Temperatur bei 0,8 kg Brennstoffauflage nur noch bei ca. 200 bis 250 °C. Die Temperaturverläufe im Vergleich sind in Abbildung 20 dargestellt. Der charakteristische Anstieg und Abfall im Rahmen der einzelnen Abbrände ist deutlich erkennbar. Ein ebenso charakteristischer Verlauf ist bei der Abgaszusammensetzung zu beobachten. In Abbildung 21 sind die Verläufe der Abgaskonzentrationen für CO, Org.-C und O₂ exemplarisch für einen Referenzversuch mit einer Brennstoffauflage von 1,5 kg dargestellt. Ein deutlicher Peak der Konzentration unverbrannter Bestandteile (CO und Org.-C) ist direkt nach dem Nachlegen zu sehen. Danach folgt eine kurze Phase mit niedrigen Konzentrationen an CO und Org.-C, die Hochtemperaturphase, und abschließend der Ausbrand, wobei ein Anstieg der CO-Konzentration auftritt. Trotz identischer Vorgehensweisen und Bedingungen für jeden Abbrand tritt eine wesentliche Schwankungsbreite bei den Verläufen als auch den sich ergebenden Mittelwertkonzentrationen über einen Abbrand auf. Für die Kohlenstoffmonoxidkonzentration wurden beispielsweise Schwankungsbreiten von ca. ± 1000 mg/m³ (i.N., bezogen auf 13 Vol.-% O₂) für die Mittelwerte aus einem einzelnen Abbrand bezogen auf den Mittelwert aus einem Versuch beobachtet.

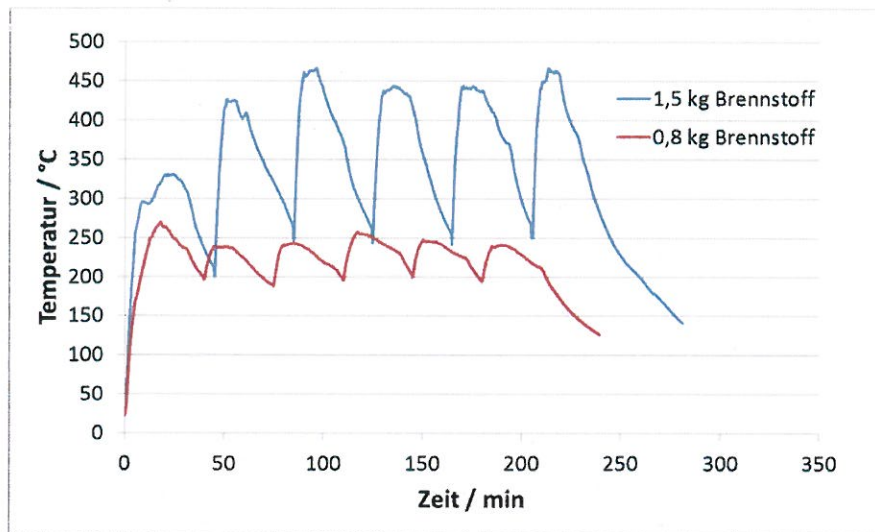


Abbildung 20: Temperaturverlauf während eines Versuches mit 1,5 kg und 0.8 kg Brennstoffauflage im Vergleich am Kaminofen Justus

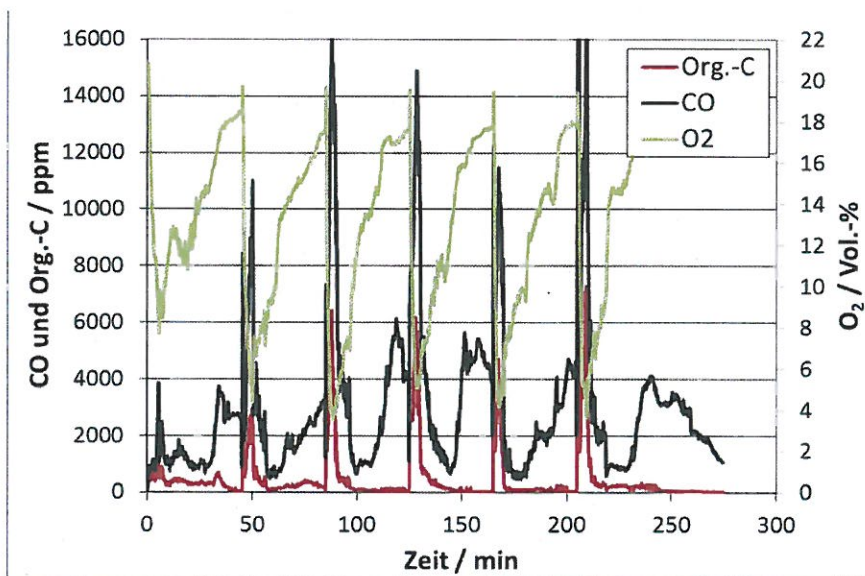


Abbildung 21: Konzentrationsverlauf von CO, Org.-C und O₂ für einen Referenzversuch mit einer Brennstoffauflage von 1,5 kg am Kaminofen Justus

Kaminofen Ystad

Der Kaminofen Ystad wurde von Anfang an mit einer Brennstoffauflage von 1,2 kg pro Abbrand beschickt, was ca. der angegebenen Nennleistung von 7 kW entspricht. In der Anleitung wird jedoch eine Brennstoffauflage von 1,5 bis 2 kg vorgegeben. In den drei der vier durchgeführten Referenzversuche wurden die Einstellungen für die Primär- und Sekundärluft variiert. Zunächst wurde die Primärluft beim Nachlegen geschlossen gehalten und die Sekundärluft durchgängig bei 100 %. Als zweites wurde die Sekundärluft nach etwa 5 min des insgesamt 40-minütigen Abbrandes auf 50 % reduziert, um ein zu rasches Auskühlen und den schnellen Anstieg der Sauerstoffkonzentration zu verhindern. Abschließend wurde die Sekundärluft wieder bei 100 % belassen und dafür in den ersten

5 min des Abbrandes die Primärluft zu 50 % geöffnet. Durch die Öffnung der Primärluft zu Beginn des Abbrandes stieg die CO-Konzentration stark an. Mögliche Ursache wäre eine zu starke Beschleunigung der Brennstoffumsetzung und eine geringere Verweilzeit in der heißen Zone, so dass eine vollständige Konversion der Brenngase nicht möglich ist. Durch die Reduzierung der Sekundärluft nach 5 min Dauer des Abbrandes wurde die Org.-C-Konzentration geringer, die CO-Konzentration jedoch höher. Die Restsauerstoffkonzentration im Abgas ist etwas geringer als bei durchgängig 100 % Sekundärluft. Es wurde jedoch demnach auch keine deutliche Verbesserung des Ausbrandes erreicht. Im vierten Versuch zur Charakterisierung des Referenzbetriebes wurde die Brennstoffauflage beim ersten Abbrand zum Aufheizen der Anlage auf 1,5 kg erhöht, um eine raschere Erwärmung der Anlage zu erreichen. Hiermit wurden die relevanten Abgasbestandteile Staub und Org.-C im Vergleich zum Betrieb mit durchgängig 1,2 kg Brennstoffauflage reduziert. Die CO-Konzentration blieb im Rahmen der auftretenden Schwankungsbreiten bei den einzelnen Versuchen und Abbränden ungefähr gleich. Alle Parameter und die ermittelte Abgaszusammensetzung der Versuche im Überblick sind in Tabelle 10 zu sehen. Im Vergleich zu dem Betrieb mit dem Kaminofen Justus wurden mit dem Kaminofen Ystad höhere Unterschiede bei der NO_x-Konzentration im Abgas beobachtet. Eine Abhängigkeit der Unterschiede zu den Abgastemperaturen, Lufterstellungen oder der Abgaszusammensetzung ist jedoch nicht erkennbar.

Tabelle 10: Abgaskonzentrationen und Einflussgrößen zum Referenzbetrieb mit dem Kaminofen Ystad bei einer Abbranddauer von jeweils 40 min (PL-Primärluft, SL-Sekundärluft, Konzentrationen in mg/m³ jeweils i.N. und bezogen auf 13 Vol.-%)

Brennstoff	Brennstoff (Start)	PL	SL	Zug	Staub	O ₂	CO	Org.-C (FTIR)	Org.-C (FID)	NO _x
kg	kg	%	%	Pa	mg/m ³	Vol.-%	mg/m ³			
1,2	1,2	0	100	15	142	12,7	2808	300	219	200
1,2	1,2	0	50	15	-	12,4	3827	286	188	128
1,2	1,2	50	100	15	-	13,0	5352	321	201	123
1,2	1,5	0	100	15	127	12,9	2883	183	-	90

Die Abgastemperaturen waren vergleichbar zu denen bei dem Betrieb des Kaminofens Justus mit 1,5 kg Brennstoffauflage. Der Temperaturverlauf eines Versuches ist exemplarisch in Abbildung 22 dargestellt. Vergleichbar zu den Versuchen am Kaminofen Justus ist ebenso der charakteristische Verlauf für die Abgaszusammensetzung zu beobachten, siehe Abbildung 23. Die Schwankungsbreiten für die Mittelwerte aus einem einzelnen Abbrand bezogen auf den Mittelwert aus einem Versuch waren auch ähnlich zu denen am Kaminofen Justus, bspw. für CO wiederum ca. ± 1000 mg/m³ (i.N., bezogen auf 13 Vol.-% O₂). Es traten jedoch größere Unterschiede beim Verlauf der einzelnen Abbrände auf, insbesondere zu Beginn der Versuche, wenn lediglich eine Brennstoffauflage von 1,2 kg gewählt wurde.

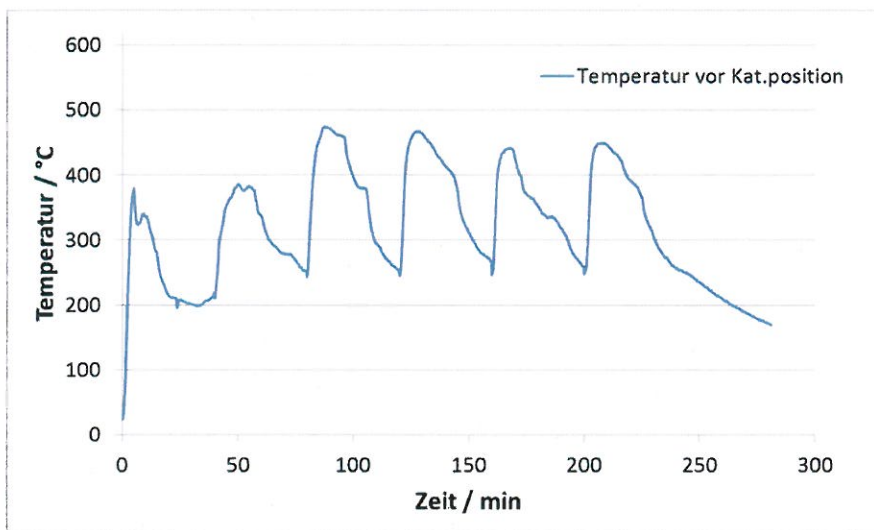


Abbildung 22: Temperaturverlauf während des Versuches mit 1,2 kg Brennstoffauflage beim Nachlegen und 1,5 kg beim 1. Abbrand durchgeführt am Kaminofen Ystad

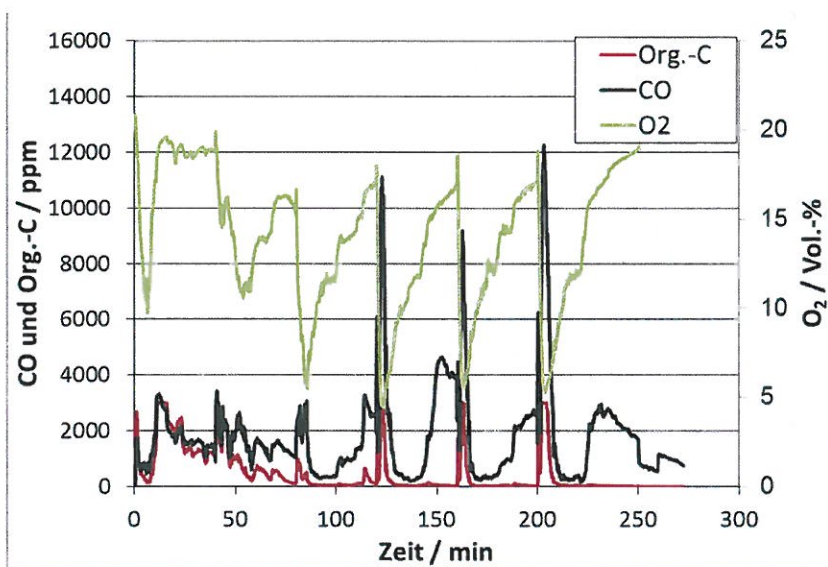


Abbildung 23: Konzentrationsverlauf von CO, Org.-C und O₂ für einen Referenzversuch mit einer durchgängigen Brennstoffauflage von 1,2 kg am Kaminofen Ystad

Kaminofen Pluto

Der Kaminofen Pluto kann nach Bedienungsanleitung im Leistungsbereich 3 bis 7 kW betrieben werden und hat eine Nennwärmeleistung von 5 kW. In den Versuchen wurde der Kamin mit einer Brennstoffauflage von 1,2 kg beim Nachlegen betrieben, was einer Leistung von 7,2 kW entspricht. Dies war erforderlich, um zunächst die erforderlichen Temperaturen für den Katalysatoreinsatz im Abgasrohr zu erzielen. Die Brennstoffauflage beim Aufheizen bzw. beim ersten Abbrand betrug 1,5 kg. Während des Referenzbetriebes wurden die Einstellungen bzw. Öffnungen für Primär- und Sekundärluft variiert. Die Variante mit den geringsten Konzentrationen an CO, Org.-C und Staub wurde bei geschlossener Primärluft und zu 100 % geöffneter Sekundärluft gemessen. Bei zusätzlicher Öffnung der Primärluft mit 100 % geöffneter Sekundärluft stiegen die genannten Abgaskonzentrationen an.

Anders verhielt es sich bei 50 % geöffneter Sekundärluft. Hier waren die Konzentrationen an Staub, CO und Org.-C geringer, wenn die Primärluft zu Beginn des Abbrandes zu 50 % geöffnet wurde. Bei den Messwerten zum Betrieb mit geschlossener Primärluft und zu 50 % offener Sekundärluft traten jedoch vergleichsweise sehr hohe Staub- und auch Org.-C-Konzentrationen auf. Daher wären zur Validierung der Ergebnisse weitere Messungen erforderlich. Von diesen wurde jedoch aufgrund des begrenzten Projektrahmens abgesehen. Mit dem Kaminofen Pluto lagen die Werte für die Abgaskonzentration der unverbrannten Bestandteile CO und Org.-C sowie für Staub noch deutlich höher als bei den anderen beiden eingesetzten Kaminöfen. Die NO_x-Konzentrationen lagen im Mittel auch höher als bei den anderen beiden Kaminöfen. Die gemessenen Werte für den Referenzbetrieb sowie die dazugehörigen Parameter sind in der folgenden Tabelle 11 zusehen.

Tabelle 11: Abgaskonzentrationen und Einflussgrößen zum Referenzbetrieb mit dem Kaminofen Pluto bei einer Abbranddauer von jeweils 40 min (PL-Primärluft, SL-Sekundärluft, Konzentrationen in mg/m³ jeweils i.N. und bezogen auf 13 Vol.-%)

Brennstoff	PL	SL	Zug	Staub	O ₂	CO	Org.-C (FTIR)	Org.-C (FID)	NO _x
kg	%	%	Pa	mg/m ³	Vol.-%	mg/m ³			
1,2	50/5min	50	15	184	11,2	4103	846	673	184
1,2	0	50	15	422	11,8	5830	2344	1150	206
1,2	100/5min	100	15	194	14,5	4765	872	631	180
1,2	0	100	15	114	13,8	3135	460	420	143

Ebenfalls abweichend von den andern beiden Kaminöfen wurde nicht immer der charakteristische Kurvenverlauf bei den Abgaskonzentrationen und -temperaturen für die Abbrände beobachtet. Bei Betrieb mit geringer Luftzufuhr nur mit 50 % Sekundärluft traten deutliche niedrigere Temperaturen, siehe Abbildung 24, und auch eine unregelmäßiger Verlauf der Abgaskonzentrationen mit starken kurzzeitigen Schwankungen auf, siehe Abbildung 25.

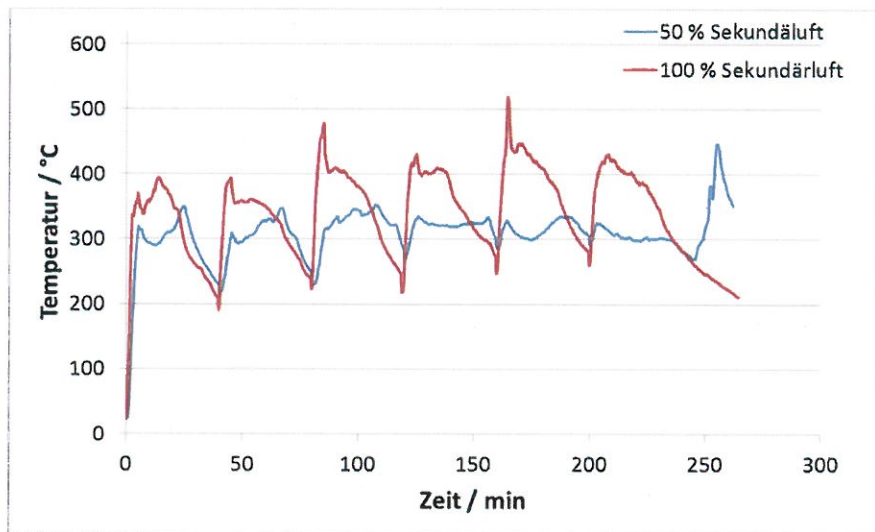


Abbildung 24: Temperaturverläufe während des Versuches mit 1,2 kg Brennstoffauflage beim Nachlegen und 1,5 kg beim 1. Abbrand durchgeführt am Kaminofen Pluto mit 50 und 100 % Sekundärluft im Vergleich

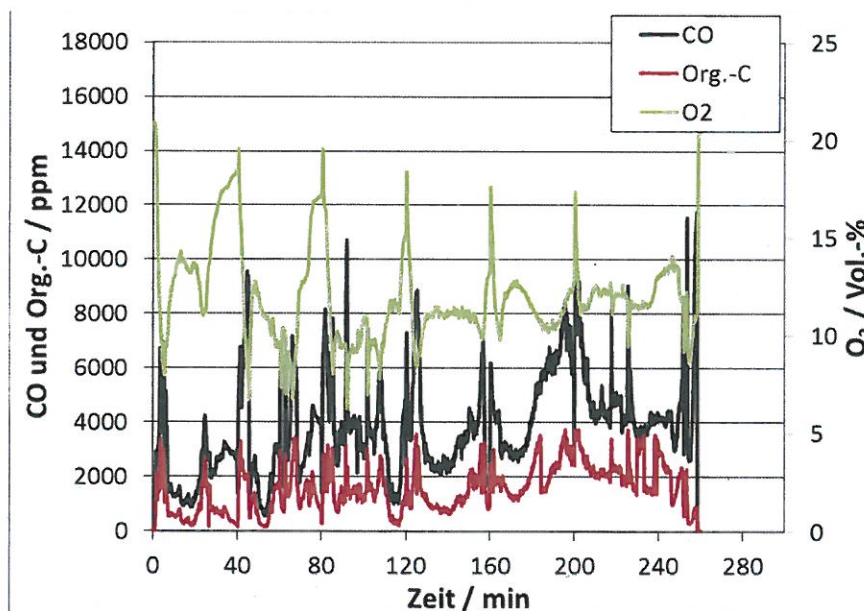


Abbildung 25: Konzentrationsverlauf von CO, Org.-C und O₂ für den Referenzversuch mit 50 Sekundärluft und einer Brennstoffauflage von 1,2 kg beim Nachlegen am Kaminofen Pluto (Brennstoffauflage beim Anheizen 1,5 kg)

Zusätzlich zur gravimetrischen Staubmessung wurde beim Kaminofen Pluto auch die Partikelanzahlverteilung zur genaueren Charakterisierung mit aufgenommen. Dies erfolgte für den Betrieb mit 100 % Sekundärluft, speziell auch zur Dokumentation möglicher Einflüsse der Katalysatoren auf die im Abgas vorhandenen Partikel. Die Partikelverteilung (siehe Abbildung 26) ist sehr breit. Dies steht im Einklang mit der hohen gravimetrisch gemessenen Staubkonzentration. Weiterhin deutet dies auf die Anwesenheit sowohl von kleinen als auch größeren Partikeln hin, was zum einen auf die Anwesenheit von Aschepartikeln als auch Rußpartikeln hindeutet. Dies zeigte sich ebenso

bei der gravimetrischen Staubmessungen anhand einer starken Schwarzfärbung des Staubes auf den Probenahmefiltern.

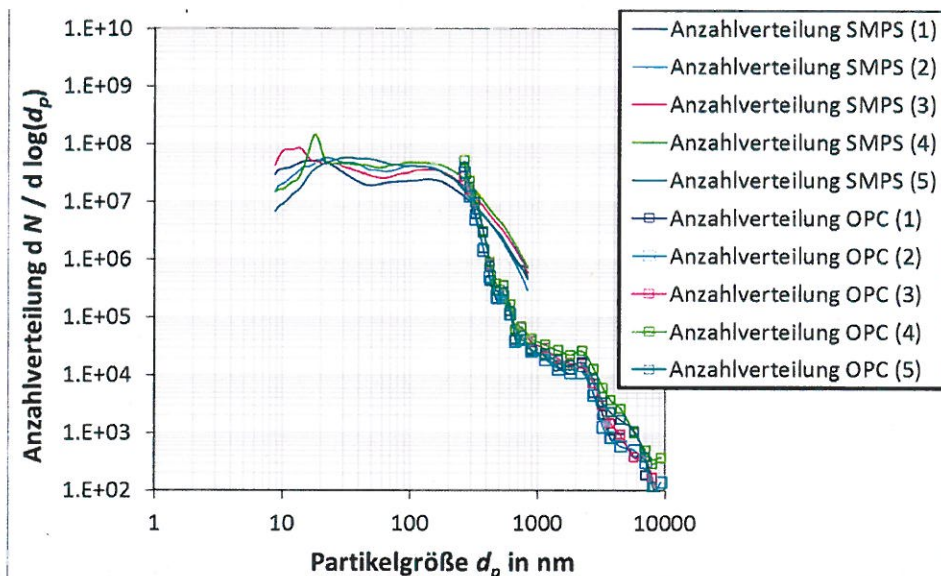


Abbildung 26: Partikelanzahlverteilung gemessen mit SMPS und OPC bei Betrieb des Kaminofens Pluto mit 1,2 kg Brennstoffauflage und 100 % Sekundärluft

3.4.3 Wärmeübertrager

Zwei verschiedene Wärmeübertrager kamen während des Projektes zum Einsatz. Beide waren direkt nach dem Katalysator in den Abgasrohrstrang integriert. Die erste Variante war ein Rippenrohr-Wärmeübertrager, siehe Abbildung 27 (links), dessen Wirksamkeit auf der Steigerung des Wärmeübergangs durch Oberflächenerhöhung beruht. Die zweite Variante war ein durchströmter Wärmeübertrager, siehe Abbildung 27 (rechts). Hier wurde durch ein doppelwandiges Rohr die Anströmung der äußeren Abgasrohroberfläche mittels eines Ventilators ermöglicht und somit der Wärmeübergang erhöht. Vorteil dieser Variante ist die mögliche Weiterleitung der abgeführten Wärme in andere Räume.

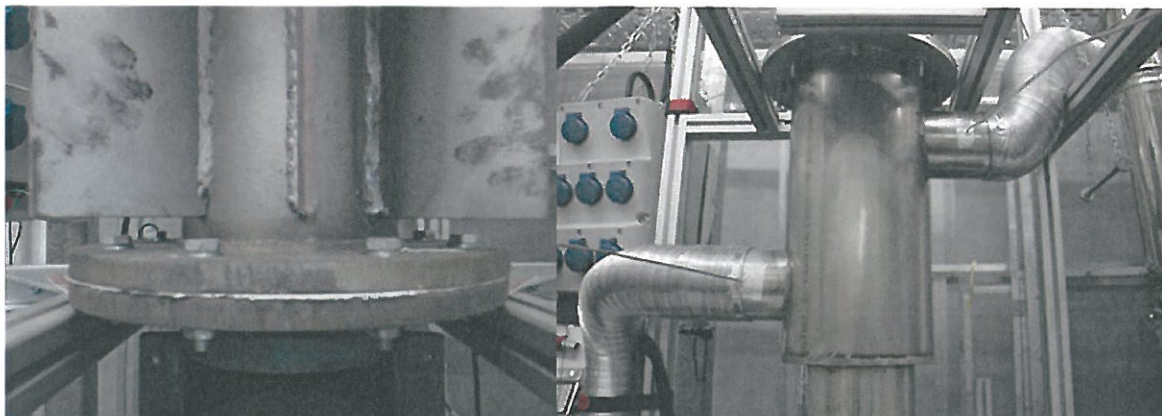


Abbildung 27: Eingesetzte Wärmeübertrager: Rippenrohr-Wärmeübertrager (links) und durchströmter Wärmeübertrager (rechts)

Der zusätzliche Wärmeübergang und damit die zusätzlich nutzbare Wärmeleistung wurde in Abhängigkeit vom eingesetzten Wärmeübertrager auf zwei verschiedenen Wegen überschlagsmäßig ermittelt. Beim durchströmten Wärmeübertrager wurde die zusätzlich nutzbare Wärme über die Aufheizung der durchströmenden Luft ermittelt und ebenfalls über die Reduzierung der thermischen Abgasverluste, indem an Stelle des Wärmeübertragers ein Vergleichsabgasrohr eingesetzt wurde. Für den Rippenrohr-Wärmeübertrager erfolgte die Ermittlung der zusätzlich nutzbaren Wärme nur über die zuletzt genannte Methode. Die Berechnung des Wärmestromes für die Erwärmung der durchströmenden Luft erfolgte nach folgender Gleichung:

$$\dot{Q} = \dot{m} \cdot c \cdot \Delta T = \dot{V} \cdot \rho \cdot c_p \cdot \Delta T = P$$

Dabei wurde für den Volumenstrom der vom Ventilator geförderte Strom von 110 m³/h eingesetzt. Für die Dichte und die spezifische Wärmekapazität wurden die in der Literatur angegebenen Werte für 25 °C genutzt, wobei die spezifische Wärmekapazität 1,01 kJ/(kg·K) und die Dichte 1,18 kg/m³ beträgt. Die Temperaturdifferenz wurde aus den Temperaturmesswerten am Eingang und Ausgang des durchströmten Wärmeübertragers bestimmt. Es wurde der Mittelwert von den fünf Abbränden nach dem Aufheizen der Anlage genutzt, welche auch jeweils zur Datenauswertung bezüglich der Abgascharakterisierung herangezogen wurden. Die Ermittlung der reduzierten thermischen Abgasverluste (V_{therm}) erfolgte über die in Kapitel 3.4.2 eingeführte Berechnungsgleichung nach [23]. Es wurde die Differenz der thermischen Abgasverluste (in %) von dem Betrieb mit dem Vergleichsrohr und dem Betrieb mit den Wärmeübertragern gebildet, um die Erhöhung des Wirkungsgrades bzw. den Anteil der zusätzlich nutzbaren Wärme zu bestimmen.

Aufgrund des begrenzten Zeit- und Arbeitsrahmens wurde sowohl bei Betrieb des Kaminofens Ystad als auch des Kaminofens Pluto lediglich der durchströmte Wärmeübertrager eingesetzt und kein Versuch mit dem Vergleichsabgasrohr ohne Wärmeübertrager durchgeführt. Dementsprechend ist die Ermittlung der zusätzlichen Wärmenutzung nur auf die Erwärmung der durchströmenden Luft begrenzt. Im Durchschnitt wurde die Luft beim Kaminofen Pluto um 34,2 °C erwärmt und dementsprechend ergab sich ein zusätzlich nutzbarer Wärmestrom von 1,25 kW. Der Minimal- und der Maximalwert aus den Versuchen liegt bei 1,02 kW und 1,38 kW. Bei dem Kaminofen Ystad ergab sich eine durchschnittliche Lufterwärmung von 36,1 °C, woraus sich ein Wärmestrom von 1,31 kW ergibt. Der Minimal- und Maximalwert lag hier bei 1,20 und 1,41 kW. Die Brennstoffauflage war bei beiden Kaminöfen 1,2 kg und die Dauer eines Abbrandes 40 min. Folglich wurden durch den Wärmeübertrager noch zwischen 14 und 19 % der Brennstoffleistung zusätzlich abgeführt, was bei Betrieb ohne WÜ als Abgasverlust in die Umgebung abgeleitet werden würde. Der Kaminofen Justus wurde sowohl mit einer Leistung von ca. 5,5 kW und 9 kW betrieben. Mit dem durchströmten Wärmeübertrager wurden nach Ermittlung des abgeführten Wärmestromes anhand der Daten der durchströmenden Luft 12 bis 13 % der zugeführten Brennstoffleistung zusätzlich nutzbar, jeweils 0,7 und 1,04 kW bei 5,5 und 9 kW. Für die Brennstoffauflage von 1,5 kg (9 kW) erfolgte die Berechnung auch für zwei Versuche anhand der reduzierten thermischen Abgasverluste. Dabei ergab sich eine Erhöhung des Wirkungsgrades um 9,4 und 13,5 % und somit ein vergleichbarer Wert. Die Wirkungsgradänderung durch den Rippenrohr-WÜ konnte nur anhand der Änderung der thermischen Abgasverluste erfolgen. Bei einer Brennstoffauflage von 1,5 kg (9 kW) wurde für zwei Versuche eine Steigerung um 4,6 und 6,2 % ermittelt. Damit liegt die Wirksamkeit des Rippenrohr-WÜ in der eingesetzten Ausführung etwas unter der des durchströmten Wärmeübertragers.

Mit dem durchströmten Wärmeübertrager wurden am Kaminofen Justus Wirkungsgrade zwischen 75 und 80 % erreicht und somit der gesetzte Zielwert sowohl bei der Brennstoffleistung von 5,5 als auch 9 kW. Ebenso wurde anhand der Versuchsdaten deutlich, dass durch einen wirksamen Katalysator auch eine Wirkungsgradsteigerung durch die Reduzierung der chemischen Verluste von ca. 2-3 % erfolgt.

3.4.4 Einsatz von Katalysatoren und der Katalysatorbeheizung

3.4.4.1 Untersuchungen zum Einsatz von Metallschaumkatalysatoren

Im Rahmen des Projektes wurden sowohl kommerziell verfügbare Katalysatoren als auch Neuentwicklungen getestet. Ein Schwerpunkt der Katalysatorentwicklungsarbeiten war die Umsetzung eines Katalysators auf Basis eines Metallschaumträgers. Um den Betrieb der Feuerung hinsichtlich der Druckbedingungen bei Einsatz des Metallschaumkatalysators sicher zu stellen, wurden zunächst Untersuchungen bezüglich des Druckverlustes von möglichen Monolithstrukturen durchgeführt. Zwei verschiedene Varianten wurden aus dem von der Fa. Alantum bereitgestellten Rohmaterial Nickelschaum gebaut und in der Nachrüstlösung untersucht. Zum einen war dies eine Konstruktion basierend auf übereinandergeschichteten Scheiben mit wechselnden Öffnungen und zum anderen konzentrisch angeordnete Kreise. Beide Versionen sind in Abbildung 28 zu sehen.



Abbildung 28: Monolithstrukturen aus Metallschaum zur Prüfung des damit erzeugten Druckverlustes in der Nachrüstlösung: Übereinandergeschichtete Scheiben (links) und konzentrische Kreise (rechts)

Bei Einsatz des Nickelschaumes in oxidativer Atmosphäre kommt es zur Oxidation des Nickels zum grünen Nickeloxid. Hinsichtlich des Druckverlustes erwiesen sich die konzentrischen Kreise als deutlich geeignetere Lösung und folglich wurde diese Variante bei den Untersuchungen mit den katalytisch beschichteten Proben weiter verfolgt. Bei den übereinandergeschichteten Scheiben kam es im Verlauf des Versuches zu einem kontinuierlichen Anstieg des Druckverlustes von durchschnittlich 6-7 Pa bis hin zu 12-13 Pa, was auf eine Verblockung hindeutet. Mit den konzentrischen Kreisen blieb der Druckverlust stabil bei durchschnittlich 8-9 Pa. Es wurde kein ansteigender Trend beobachtet, lediglich durch den Verlauf des Abbrandes bedingte Schwankungen. Der Druckverlustverlauf während der beiden Versuche ist in Abbildung 29 dargestellt.

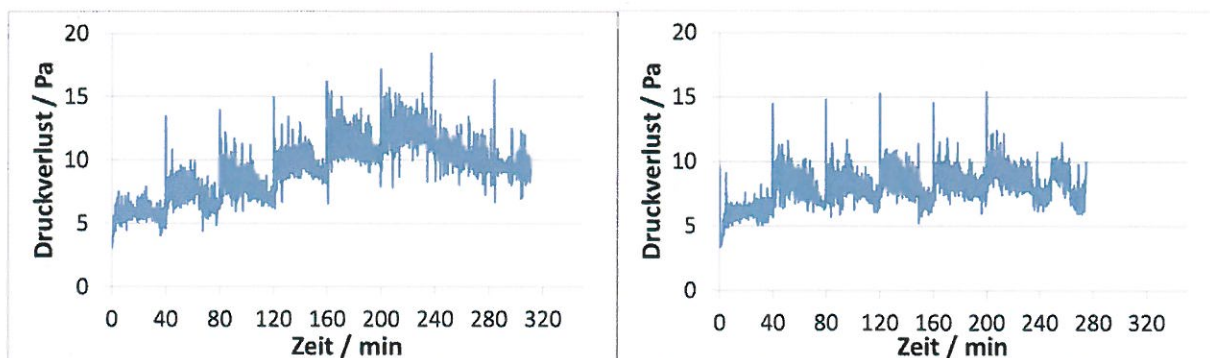


Abbildung 29: Druckverlust über den beiden Monolithstrukturen aus Metallschaum aufgebaut aus übereinandergeschichteten Scheiben (links) und konzentrischen Kreisen (rechts) eingebaut in der Nachrüstlösung bei Betrieb des Kaminofens Justus mit 1.5 kg Brennstoffauflage pro Abbrand

Der Temperaturverlauf an der Katalysatorposition war mit den eingebauten Monolithen vergleichbar zu dem des Referenzversuchs. Für jede Monolithstruktur wurden zwei Versuche mit unterschiedlichem freien Querschnitt durchgeführt. Der Einsatz einer dichteren Struktur ging wie zu erwarten mit einem Anstieg des Druckverlustes einher. Hinsichtlich der Abgaszusammensetzung konnte kein eindeutiger Trend beobachtet werden. Zum Teil stieg die Konzentration der unvollständig oxidierten Bestandteile CO und Org.-C sowie die Staubkonzentration, zum Teil wurden auch geringere Werte als im Referenzversuch gemessen. Die Mittelwerte sind vergleichbar zu den Referenzversuchen (siehe Tabelle 12), wenn die zum Teil auftretende große Schwankungsbreite auch bei gleichen Betriebsparametern berücksichtigt wird. Eine gerichtete Abhängigkeit in Bezug auf die eingesetzte Monolithstruktur bzw. den Druckverlust ergab sich nicht.

Tabelle 12: Abgaskonzentrationen bei Betrieb des Kaminofens Justus bei einer Abbranddauer von jeweils 40 min im Referenzbetrieb und mit den hinsichtlich des Druckverlustes untersuchten Metallschaummonolithen (Konzentrationen in mg/m³ jeweils i.N. und bezogen auf 13 Vol.-%)

Versuch	Staub	O ₂	CO	Org.-C (FTIR)	Org.-C (FID)	NO _x
	mg/m ³	Vol.-%	mg/m ³			
Referenz	155	12,8	3983	357	274	91
Scheiben	197	12,7	3964	523	346	84
Konzentr. Kreise	121	10,5	3880	473	178	93

Im Rahmen des Projektes wurden zwei verschiedene Varianten eines Katalysators auf Basis eines Metallschaummonoliths getestet. In beiden Fällen bestand dieser aus einem konzentrisch aufgewickelten Metallschaum. Zum einen wurde eine Probe mit einer Palladiumdotierung von der Fa. Wieland Edelmetalle und zum anderen eine Probe mit einer eigens am DBFZ hergestellten Beschichtung mit Mangan und Palladium getestet. Die Probe mit der Palladiumdotierung wurde am Kaminofen Ystad getestet. Die Konzentration an CO und Org.-C war etwas höher als bei dem Referenzbetrieb bei gleicher Brennstoffauflage und Lufteinstellung, siehe Tabelle 13. In den Vorversuchen in der Laboranlage mit Modellgas wurde eine katalytische Umsetzung von CO beobachtet. Diese Ergebnisse konnte jedoch mit der realen Anlage nicht bestätigt werden. Da es jedoch bei gleichen Betriebsparametern zu einer gewissen Schwankungsbreite beim Abbrand kommt, kann ein geringer Umsatz auch nicht ausgeschlossen werden. In den Voruntersuchungen wurde eine beginnende

Desaktivierung der Probe bei Temperaturen über 250 °C und eine völlige Desaktivierung bei Temperaturen um 850 °C beobachtet. Parallel dazu änderte sich die Probenoberfläche von der grau metallischen Färbung hin zu schwarz. Bei den Versuchen an der Nachrüstlösung war die Probe lediglich kurzzeitig Temperaturspitzen von ca. 500 °C ausgesetzt. Demnach wäre eine sofortige Desaktivierung nicht zu erwarten gewesen. Jedoch erfolgte bei der im Abgas eingesetzten Probe wie auch bei den Laboruntersuchungen ein Schwarz-/Braunfärbung speziell in der Mitte der Probe, siehe Abbildung 30.



Abbildung 30: Metallschaumprobe mit Palladiumdotierung nach dem Einsatz in der Nachrüstlösung

Tabelle 13: Abgaskonzentrationen bei Betrieb des Kaminofens Justus und Ystad jeweils mit einer katalytisch beschichteten Metallschaumprobe und dem dazugehörigen Referenzversuch (Konzentrationen in mg/m³ jeweils i.N. und bezogen auf 13 Vol.-%)

Versuch (Kaminofen)	Staub	O ₂	CO	Org.-C (FTIR)	Org.-C (FID)	NO _x
	mg/m ³	Vol.-%	mg/m ³			
Referenz (Justus)	97	13,7	2935	173	147	98
MnPdO _x -Metallschaum (Justus)	109	16,3	2580	451	215	170
Referenz (Ystad)	-	12,4	3827	286	188	128
Metallschaum mit EM-Dotierung (Ystad)	-	12,6	4025	415	257	193

Der Druckverlust über die Metallschaumwabe unterlag starken Schwankungen im Verlauf eines Abbrandes, siehe Abbildung 31. Die Werte lagen von 6 Pa an bis hin zu über 30 Pa. Eine Verringerung des Druckverlustes für den Dauerbetrieb ist demnach noch erforderlich. In den Voruntersuchungen hinsichtlich des Druckverlustes hatte sich gezeigt, dass eine lockere Wicklung geeigneter ist für einen dauerhaften Betrieb ohne Verblockung. Demnach müsste für die weitere Umsetzung eine Vorgehensweise bzw. ein Verfahren festgelegt werden mit dem eine definierte Aufwicklung mit definierten Abständen zwischen den Metallschaumschichten erfolgen kann. Die gleiche Problematik bestand auch bei der Herstellung des Grundmonoliths für die am DBFZ durchgeführte Beschichtung.

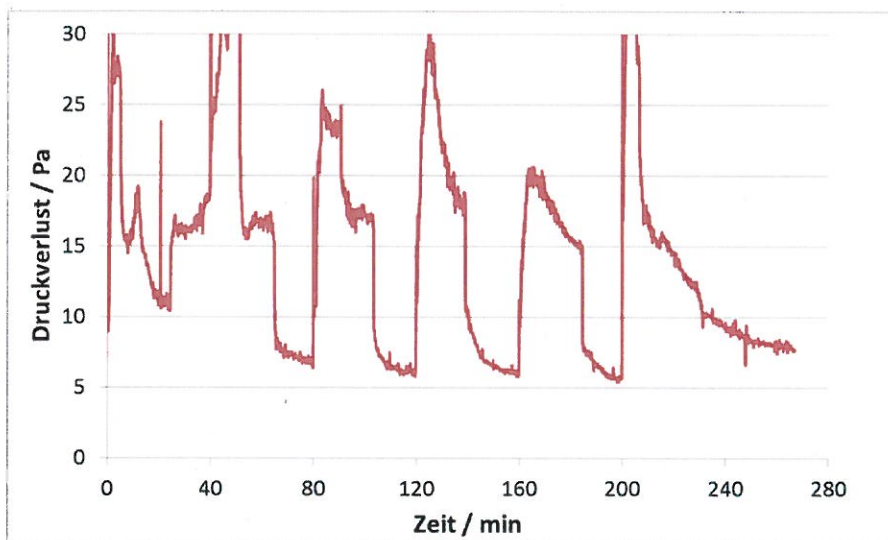


Abbildung 31: Druckverlustverlauf im Versuch bei Einsatz der Metallschaumprobe mit Palladiumdotierung in der Nachrüstlösung während des Betriebs des Kaminofens Ystad

Bei Betrieb der Anlage mit dem MnPdO_x -Metallschaum und dem Kaminofen Justus traten nicht so große Schwankungen bei dem Druckverlust auf. Abgesehen vom Anbrand lagen die Werte zwischen 13 und 25 Pa, wie in Abbildung 32 dargestellt. Um einen sicheren Betrieb über den gesamten Versuchszeitraum zu gewährleisten, wurde beim Einbau der Wabe ein kleiner Bypasspalt an der Rohraußenwand gelassen. Daher war leider keine völlige Durchströmung durch den Katalysator gegeben. Die Temperaturen am Katalysator lagen zwischen 200 und 350 °C, in den Laboruntersuchungen mit Modellgas zeigte der Katalysator bereits einen deutlichen Umsatz für Kohlenstoffmonoxid von bis zu 60 %. Bei Betrachtung der Mittelwerte der Abgaskonzentrationen über den gesamten Versuch im Vergleich zum Referenzversuch ergab sich zwar eine geringfügige CO-Minderung, die Org.-C-Konzentration war jedoch höher. Die Staubkonzentration ist im Rahmen der auftretenden Schwankungsbreiten etwa gleich hoch. Auffällig war der deutlich abweichende Verlauf des Abbrandes von dem üblichen Verlauf. Während sonst ein Emissionspeak beim Nachlegen des Brennstoffes erfolgte, dann eine Hochtemperaturphase mit niedrigen CO und Org.-C-Konzentrationen und abschließend beim Ausbrand lediglich ein CO-Anstieg, wurde in diesem Versuch bei mehreren Abbränden geringe Konzentrationen an CO und Org.-C direkt nach dem Nachlegen beobachtet und dann ein Anstieg beider Komponenten. Der Verlauf der Abgaskonzentrationen ist in Abbildung 33 dargestellt. Visuell wurde ein langsames Anbrennen der aufgelegten Holzscheite als üblich beobachtet. In Folge dessen kann anhand dieses ersten Versuches keine eindeutige Aussage bezüglich der Wirksamkeit des Katalysators getroffen werden. Weitere Untersuchungen sind für eine Bewertung

der Wirksamkeit des Katalysators erforderlich, konnten jedoch während der Projektlaufzeit leider nicht mehr durchgeführt werden.

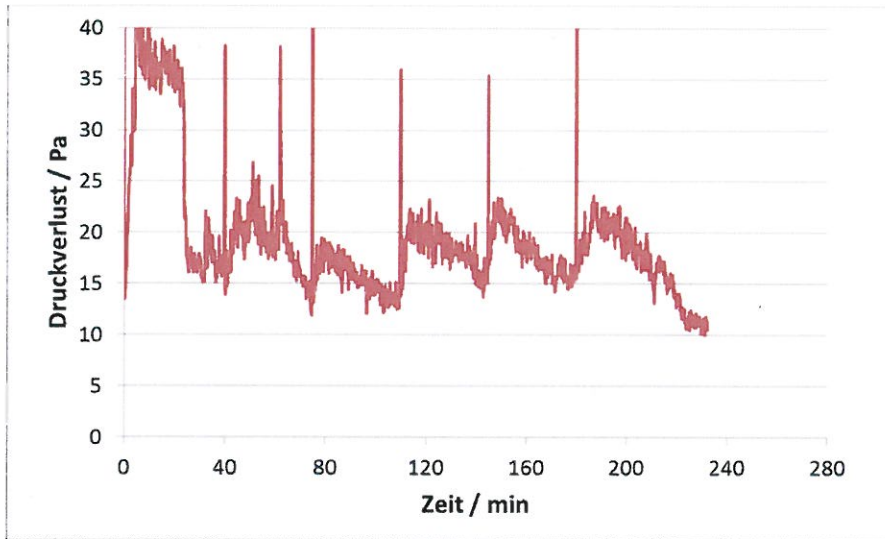


Abbildung 32: Druckverlustverlauf im Versuch bei Einsatz der Metallschaumprobe mit $MnPdO_x$ -Beschichtung in der Nachrüstlösung während des Betriebs des Kaminofens Justus

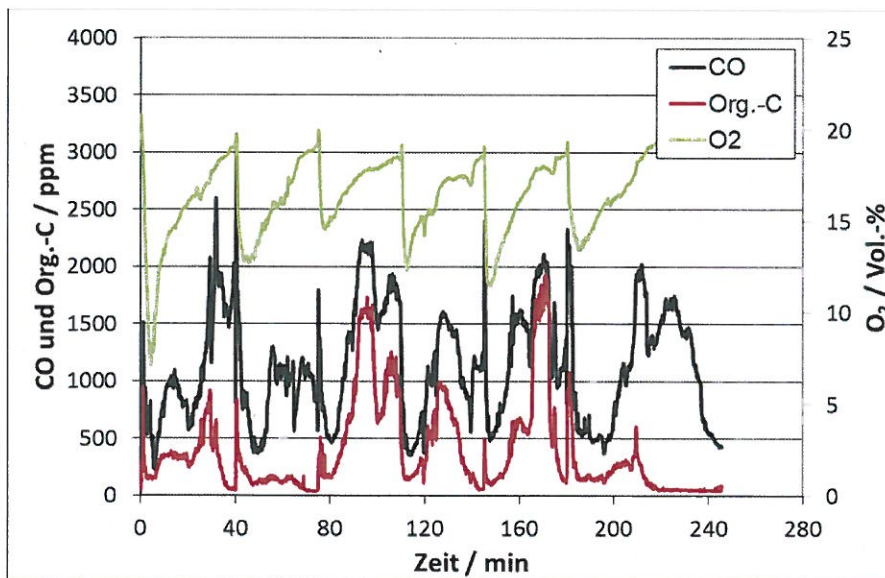


Abbildung 33: Konzentrationsverlauf von CO, Org.-C und O_2 für den Versuch mit Einsatz des $MnPdO_x$ -Metallschaums am Kaminofen Justus

Hinweise auf einen gegebenenfalls veränderten Abbrand gab auch die Begutachtung der Metallschaumprobe nach dem Versuch. Auf der Unterseite (angeströmten Seite) des Katalysators hatten sich unverbrannte Brennstoffpartikel abgelagert, dies wurde bei keinem vorherigen Versuch mit einem Katalysator beobachtet. Eine Veränderung hinsichtlich der Katalysatoroberfläche und -färbung wurde nicht beobachtet. Das Aussehen des Katalysators nach dem Versuch ist in Abbildung 34 zu sehen.

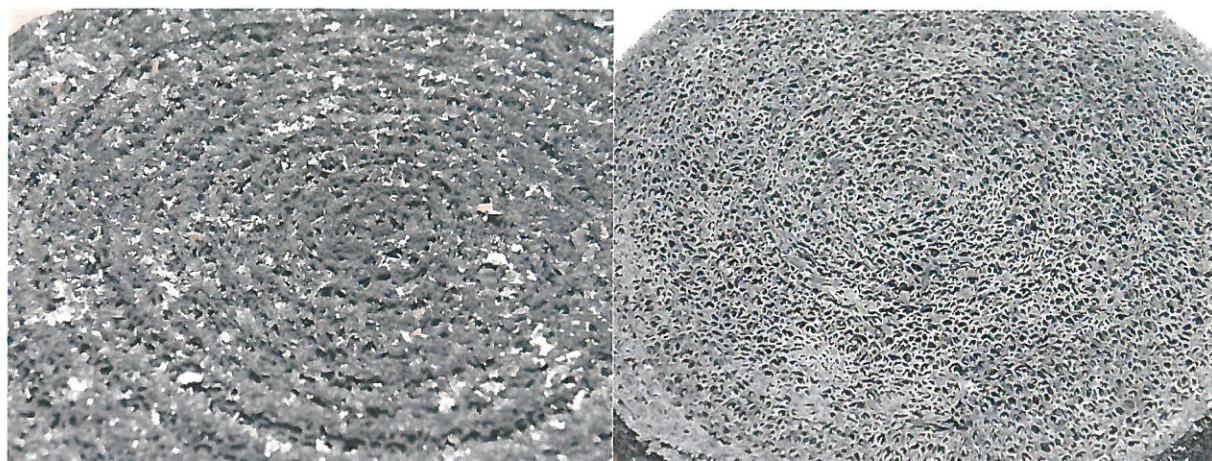


Abbildung 34: Unterseite (angeströmte Seite, Abbildung links) und Oberseite (Seite stromabwärts, Abbildung rechts) des Katalysators nach dem Einsatz in der Nachrüstlösung mit Betrieb des Kaminofens Justus

3.4.4.2 Einsatz von kommerziell verfügbaren Katalysatoren

Es wurden vier verschiedene kommerziell verfügbare Katalysatoren in der Nachrüstlösung in Bezug auf die Eignung zur Reduzierung der Schadstoffe aus der Biomasseverbrennung getestet. Alle Katalysatoren wurden bei Betrieb des Kaminofens Justus eingesetzt, um deren Wirksamkeit im Vergleich bewerten zu können. Die Ergebnisse aus den Abgasmessungen sind in Tabelle 14 zusammengefasst.

Tabelle 14: Abgaskonzentrationen bei Betrieb des Kaminofens Justus mit verschiedenen kommerziell verfügbaren Katalysatoren und den dazugehörigen Referenzversuchen (Konzentrationen in mg/m³ jeweils i.N. und bezogen auf 13 Vol.-%; Ub - unbeschichtet; B - beschichtet; 1 - Einbau vor dem Staubabscheider; 2 - Einbau nach dem Staubabscheider)

Versuch (Brennstoffauflage)	Staub	O ₂	CO	Org.-C (FTIR)	Org.-C (FID)	NO _x
	mg/m ³	Vol.-%	mg/m ³			
Referenz (1,5 kg)	155	12,8	3983	357	274	91
Drahtgestrick	160	10,6	368	313	204	138
Wabenkörper	113	10,6	839	228	148	107
Schaumkeramik	116	11,0	817	290	175	122
Referenz (0,8 kg)	97	13,7	2935	173	147	98
Drahtgestrick	66	13,4	270	170	118	118
Drahtgestrick desakt. + Ub Metallwabe	51	14,8	2010	258	270	133
Drahtgestrick desakt. + B Metallwabe (1)	28	14,9	11	118	81	141
Drahtgestrick desakt. + B Metallwabe (2)	45	14,9	8	148	118	132

Mit allen Katalysatoren wurde eine deutliche CO-Reduzierung erreicht. Der höchste Umsatz wurde mit der zuletzt eingesetzten Metallwabe erzielt. Bei den Untersuchungen mit der Metallwabe war sowohl die Metallwabe und ein schon desaktiviertes Drahtgestrick in der Anlage eingebaut, daher ist die Wirkung

der Metallwabe nicht im Vergleich zum Referenzversuch sondern zu dem Versuch mit unbeschichteter Metallwabe zu sehen. In den vorher durchgeführten Untersuchungen mit den anderen Katalysatoren (Drahtgestrick, Wabenkörper und Schaumkeramik) war zu beobachten, dass die Staubreduzierung noch nicht bis hin zu den gewünschten Zielwerten von $< 30 \text{ mg/m}^3$ erreicht wurde. Nur eine geringe Reduzierung um ca. 30-40 % wurde erzielt, was zum Teil auf Filtereffekte oder aber auch eine Rußoxidation zurückgeführt werden kann. Daher wurde bei den Versuchen mit der unbeschichteten und der beschichteten Metallwabe zusätzlich zum bisherigen Aufbau eine Staubabscheiderbox in den Abgasstrang integriert. Die Box ist in Abbildung 35 zu sehen. Diese basiert auf dem Prinzip der Fliehkraftabscheidung durch Rauchgasumlenkung. Damit sollte eine einfache und kostengünstige Methode der Staubabscheidung getestet werden. Jedoch wurde mit der Staubabscheiderbox keine signifikante Staubreduzierung erzielt. Eine Weiterentwicklung und Verbesserung ist notwendig. Die zweithöchste Aktivität für die CO-Oxidation zeigte das Drahtgestrick. Sowohl der Wabenkörper als auch die Schaumkeramik erzielten jedoch eine höhere Org.-C-Reduzierung. Zusammengefasst wurde gezeigt, dass die Zielabgaskonzentration für CO von $< 400 \text{ mg/m}^3$ sowohl durch das Drahtgestrick als auch die Metallwabe erreicht wurde. Eine Org.-C-Reduzierung unter 50 mg/m^3 wurde nicht erreicht, jedoch konnte zumindest mit der Metallwabe eine Reduzierung von über 50 % erzielt werden. Bei den Versuchen mit der Metallwabe zeigte sich auch ein Temperatureinfluss, speziell auf die Reduzierungsgrade von Staub und Org.-C. Im zweiten Versuch, als die maximalen Temperaturen am Katalysator ca. $50 \text{ }^\circ\text{C}$ geringer waren, wurden höhere Staub- und Org.-C-Konzentrationen gemessen. Tendenziell wurde bei Einsatz der Katalysatoren auch eine leichte Erhöhung der NO_x -Konzentration im Abgas beobachtet. Neben der oxidativen Wirkung des Katalysators kann auch eine katalysatorbedingte Veränderung des Temperaturprofils als auch der Abgaszusammensetzung Ursache dessen sein, da dies wiederum einen Einfluss auf ablaufende Reaktionsprozesse hat.



Abbildung 35: Innerer Aufbau der Staubabscheiderbox bei den Untersuchungen mit der Metallwabe als Katalysator

Durch den Chargenabbrand treten schwankende Temperaturen an der Katalysatorposition auf. Bei den Versuchen mit der Brennstoffauflage von 1,5 kg befanden sich die Katalysatoren Drahtgestrick, Wabenkörper und Schaumkeramik in einem Temperaturbereich von $280\text{-}500 \text{ }^\circ\text{C}$. Zum Teil war auch kurz nach dem Nachlegen, zu Beginn des Abbrandes, ein Temperaturpeak an der Messposition nach dem Katalysator erkennbar, wobei die Temperatur vor dem Katalysator noch überschritten wurde. Dies ist ein Zeichen für die Exothermie der katalytischen Oxidation. Sowohl bei dem Drahtgestrick, dem

Wabenkörper als auch der Schaumkeramik entstand bei Betrieb mit 1,5 kg Brennstoffauflage nur ein geringer Druckverlust über den Katalysator je nach Abbrandphase zwischen 3 und 20 Pa, durchschnittlich nur 5-10 Pa (siehe Abbildung 36). Mit der geringeren Auflage von 0,8 kg Brennstoff wurden nur noch Temperaturen von 250-400 °C erreicht. Bei Einsatz des Drahtgestricks trat zwar ebenso ein sehr geringer Druckverlust von durchschnittlich 5-6 Pa auf, jedoch wurde ein stetiger Anstieg des Druckverlustes beobachtet. In Abbildung 37 ist der Verlauf des Druckverlustes sowohl für eine frisch gereinigtes Drahtgestrick sowie ein schon für mehrere Versuche ohne Reinigung eingesetztes Drahtgestrick im Vergleich dargestellt. Anhand dieser Ergebnisse und der visuellen Begutachtung des Katalysators wird angenommen, dass der Rußabbrand am Katalysator geringfügiger oder kaum stattfindet und somit eine schrittweise Verblockung erfolgt. Es ist demnach eine periodische Reinigung erforderlich.

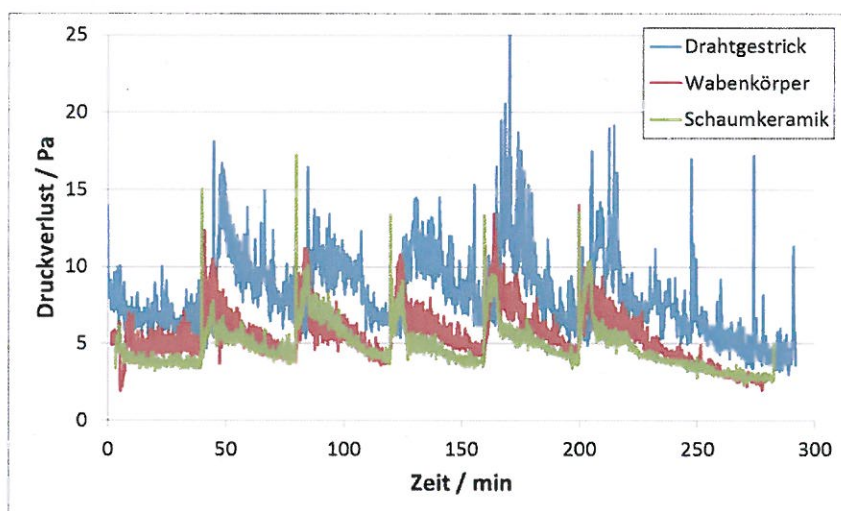


Abbildung 36: Druckverlustverlauf über das Drahtgestrick, den Wabenkörper und die Schaumkeramik bei Einbau in der Nachrüstlösung während des Betriebs des Kaminofens Justus mit 1,5 kg Brennstoffauflage

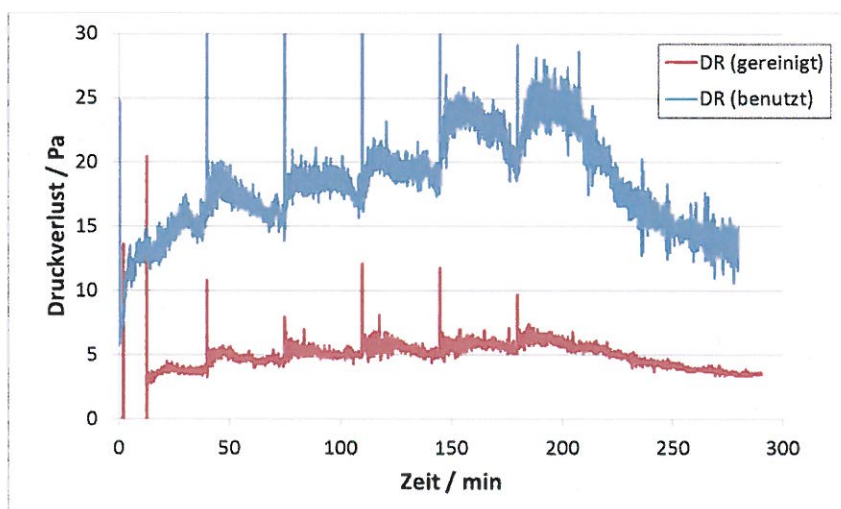


Abbildung 37: Druckverlustverlauf über das Drahtgestrick bei Einbau in der Nachrüstlösung während des Betriebs des Kaminofens Justus mit 0,8 kg Brennstoffauflage sowohl beim ersten Versuch nach der Reinigung als auch nach mehreren Versuchen (DR - Drahtgestrick)

An der Metallwabe lag eine Temperatur von 250-330 °C im ersten Versuch und 250-280 °C im zweiten Versuch vor. Die Metallwabe erzeugte einen etwas höheren Druckverlust. Im unbeschichteten Zustand lag er bei etwa bei 15-25 Pa und mit Beschichtung etwa zwischen 20-30 Pa. Durch die Beschichtung tritt eine zusätzliche Verringerung des freien Querschnitts auf, was den erhöhten Druckverlust erklärt. Weiterhin ist auch hier ein stetiger Anstieg des Druckverlustes zu beobachten, siehe Abbildung 38. Eine periodische Reinigung ist demnach auch hier unvermeidbar.

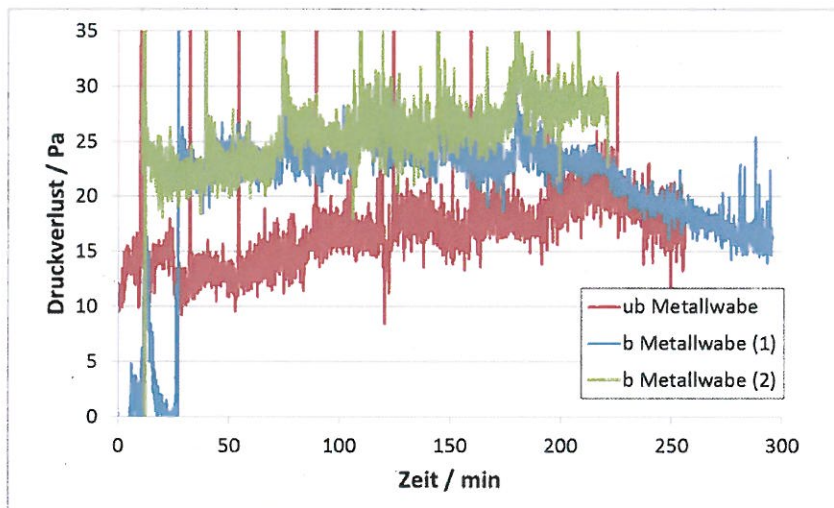


Abbildung 38: Druckverlustverlauf über die unbeschichtete Metallwabe bei Einbau in der Nachrüstlösung während des Betriebs des Kaminofens Justus mit 0,8 kg Brennstoffauflage (ub – unbeschichtet; b – beschichtet; 1 – erster Versuch mit beschichteter Metallwabe bei 250-330 °C Katalysatortemperatur; 2 – zweiter Versuch mit beschichteter Metallwabe bei 250-280 °C Katalysatortemperatur)

Der Drahtgestrickkatalysator war schon zu Beginn des Projektes verfügbar und zeigte im Vergleich mit dem eingesetzten Wabenkörper und der Schaumkeramik die höchste Aktivität. Daher wurde damit eine umfassendere Charakterisierung mit allen drei Kaminöfen durchgeführt. Das Drahtgestrick wurde jeweils mehrfach an allen drei Kaminöfen getestet und zusätzlich noch dazwischen in Kombination mit den untersuchten Beheizungsverfahren. Die Ergebnisse von letzteren Versuchen werden im nachfolgenden Kapitel 3.4.4.3 im Detail beschrieben. Bei der Wirksamkeit wurden Unterschiede in Abhängigkeit von der vorhergehenden Betriebsdauer des Drahtgestricks als auch in Abhängigkeit vom eingesetzten Kaminofen beobachtet. Ab dem 11. Versuch mit dem Drahtgestrick am Kaminofen Justus wurde ein Abfall des CO-Umsatzes beobachtet, obwohl nicht parallel dazu die Temperatur an der Katalysatorposition sank. Der Umsatz an CO und Org.-C in den ausschließlich mit Drahtgestrick (ohne Beheizung) durchgeführten Versuchen ist in Abbildung 39 zu sehen. Es ist von einer Desaktivierung des Katalysators über einen längeren Zeitraum auszugehen. Bei den Messdaten ist allerdings anzumerken, dass auf den auftretenden CO-Umsatz auch die Ausgangskonzentration im Abgas sowie die Einsatztemperatur des Katalysators einen Einfluss hat. Der prozentuale Abfall des Umsatzes ist daher nicht im gleichen Maße für die Katalysatoraktivität zu übernehmen. Auffällig ist weiterhin die höhere Reduzierungsrate bei Org.-C während der Versuche mit den Kaminöfen Ystad und Pluto. Mit dem Kaminofen Pluto wurden sogar noch deutlich höhere Staubreduzierungsraten gemessen, obwohl die Versuche bereits nach mehreren Einsätzen des Drahtgestrickes stattfanden. Zum Teil können sich aufgrund des komplexen Abgases die Umsätze der einzelnen Abgasbestandteile auch gegenseitig beeinflussen. Beispielsweise kann bei einer teilweisen Oxidation von Rußpartikeln oder flüchtigen organischen Verbindungen CO gebildet werden. Dies kann auch ein entscheidender Einfluss bei den

unterschiedlichen beobachteten Umsätzen gewesen sein. Weiterhin wird auch ersichtlich, dass die mit den frischen Katalysatoren beobachtete Erhöhung der NO_x-Konzentration nicht in allen weiteren Versuchen auftrat. Im Gegenteil dazu wurden sogar deutlich geringere Konzentrationen bei einigen Versuchen gemessen, bspw. mit dem Kaminofen Pluto.

Tabelle 15: Abgaskonzentrationen bei Betrieb der Nachrüstlösung an den Kaminöfen Justus, Ystad und Pluto mit dem Drahtgestrickkatalysator und den dazugehörigen Referenzversuchen (Konzentrationen in mg/m³ jeweils i.N. und bezogen auf 13 Vol.-%; Zusatz 1-16 für zeitliche Reihenfolge der Versuchsdurchführung mit 1 als ersten Versuch und 16 als letzten Versuch)

Versuch (Brennstoffauflage bzw. Versuchsreihe)	Staub	O ₂	CO	Org.-C (FTIR)	Org.-C (FID)	NO _x
	mg/m ³	Vol.-%	mg/m ³			
Referenz Justus A (1,5 kg)	155	12,8	3983	357	274	91
Drahtgestrick (1)	160	10,6	368	313	204	138
Referenz Justus B (0,8 kg)	97	13,7	2935	173	147	98
Drahtgestrick (6;9)	66	13,4	270	170	118	118
Drahtgestrick (16)	79	14,1	2180	183	-	109
Referenz Ystad (1,2 kg)	142	12,7	2808	300	219	200
Drahtgestrick (11)	116	11,0	824	249	127	243
Drahtgestrick (13)	-	13,6	1072	254	147	183
Referenz Pluto A (1,2 kg)	184	11,2	4103	846	673	184
Drahtgestrick (14)	92	10,6	2168	615	436	133
Referenz Pluto B (1,2 kg)	194	14,5	4765	872	631	180
Drahtgestrick (15)	114	13,3	2846	623	498	125

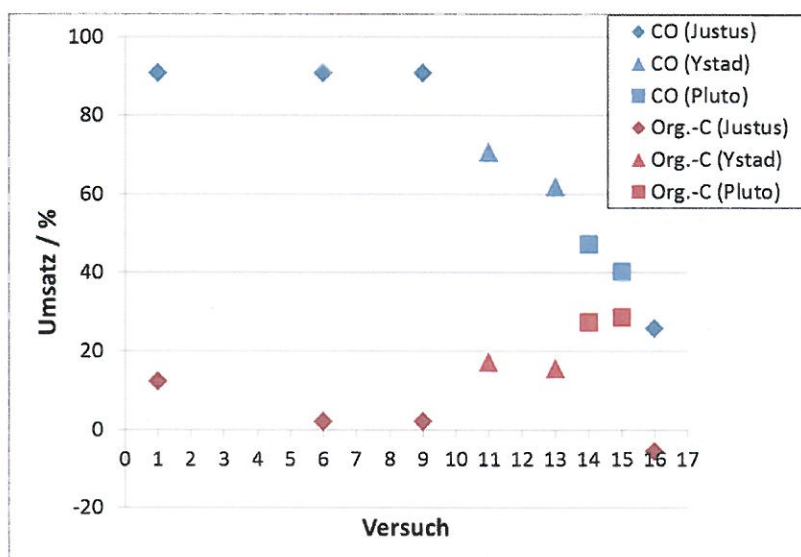


Abbildung 39: CO- und Org.-C-Umsatz für die Versuche mit Einsatz des Drahtgestrickkatalysators an den drei Kaminöfen

Der Druckverlust über das Drahtgestrick lag im Allgemeinen unter 30 Pa bei Betrieb der Kaminöfen. Im frisch gereinigten Zustand lag der Druckverlust im Versuch sogar unter 10 Pa. Je geringer die Temperatur an der Katalysatorposition war, desto schneller stieg der Druckverlust über die Betriebsdauer an, was auf den in Abhängigkeit von der Temperatur stattfindenden Rußabbrand zurückgeführt werden kann. Bei geringeren Temperaturen kommt es demnach zu einer schnelleren Verblockung. In den Versuchen mit dem Kaminofen Ystad und Pluto lag die Temperatur in allen Versuchen annähernd vergleichbar bei 250-520 °C. Der Druckverlust war dementsprechend sehr stabil und lag jeweils unter 15 Pa. Bei den Versuchen am Kaminofen Justus waren unterschiedliche Temperaturfenster gegeben: im ersten Versuch 270-520 °C, im zweiten 280-400 °C und im letzten 200-280 °C.

Beim Kaminofen Pluto wurde in zwei Versuchen, ein Referenzversuch und einer mit Einsatz des Drahtgestricks, zusätzlich zur gravimetrischen Staubmessung die Partikelanzahlverteilung zur genaueren Charakterisierung aufgenommen. Die Partikelverteilung ist sehr breit sowohl bei Betrieb mit als auch ohne Katalysator, was im Einklang mit der hohen gravimetrisch gemessenen Staubkonzentration steht. Mit dem Katalysator wurde eine etwas geringere Anzahlkonzentrationen im Größenbereich 10-30 nm und > 600 nm gemessen. Die gemessene Partikelanzahlverteilung für beide Versuche ist in Abbildung 40 im Vergleich dargestellt. Für die partikelgebundenen PAK-Konzentration wurde kein signifikanter Unterschiede für den Betrieb mit und ohne Katalysator mit dem PAS 2000 von der Fa. EcoChem Messtechnik gemessen.

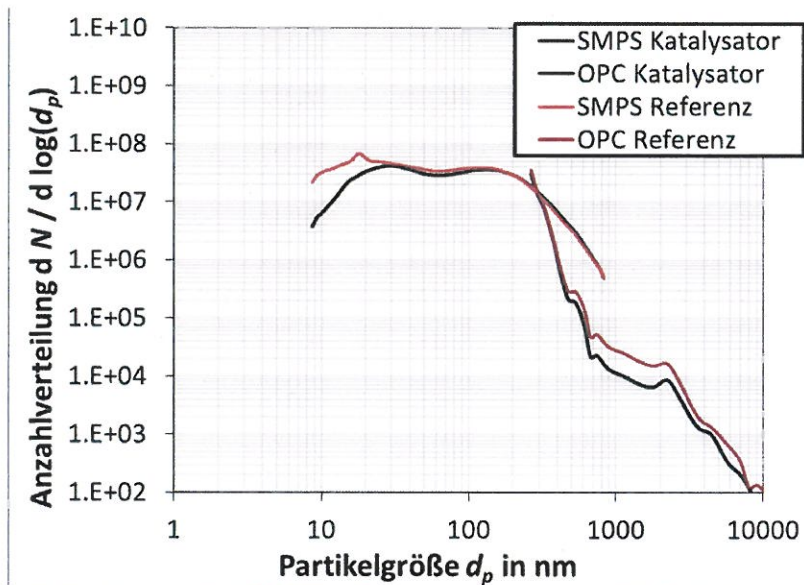


Abbildung 40: Partikelanzahlverteilung gemessen mit SMPS und OPC bei Referenzbetrieb sowie Betrieb mit dem Drahtgestrickkatalysator des Kaminofens Pluto mit 1,2 kg Brennstoffauflage und 100 % Sekundärluft

3.4.4.3 Katalysatorbeheizung

Der eingesetzte Heizwendel als auch die Glühkerze wurden jeweils mit voller Leistung in verschiedenen Versuchen in der Nachrüstlösung bei Nutzung des Kaminofens Justus betrieben. Bei dem Heizwendel lag die Leistung bei 2 kW und bei der Glühkerze bei 300 W. Mit dem Heizwendel wurde zunächst bei einer Brennstoffauflage von 1,5 kg getestet, in welcher Phase des Abbrandes durch die Beheizung ein

Einfluss auf die Abgasemissionen erreicht werden kann. Wurde die Beheizung in den ersten 10 min des Abbrandes eingesetzt, wurde eine Reduzierung der Staub- und Org.-C-Konzentration beobachtet. Bei Einsatz der Beheizung in den letzten 10 min des Abbrandes wurden lediglich eine geringe Reduzierung der CO-Emissionen beobachtet, wobei jedoch keine wesentliche Steigerung des Effektes mit rein katalytischer Oxidation (ohne Beheizung) mehr erreicht wird. Daher wurde im Folgenden die Beheizung auf den Beginn des Abbrandes beschränkt. Obwohl die Glühkerze mit einer wesentlich geringeren Leistung betrieben wurde, ergab die Messung der Abgaszusammensetzung einen vergleichbaren Effekt, trotz eines wesentlich geringeren Einflusses auf die Temperatur an der Katalysatorposition (siehe Abbildung 41). Die Rückführung des beobachteten Effektes auf eine Steigerung des katalytischen Umsatzes durch Temperaturerhöhung ist daher nicht als einzige Begründung ausreichend. Möglich wäre weiterhin auch eine gesteigerte Gasphasenoxidation bzw. ein Rußabbrand an der Oberfläche der Beheizungselemente. Die Relevanz der Abgastemperatur an der Katalysatorposition wurde bei dem Einsatz der Glühkerze während einer Brennstoffauflage von 0,8 kg deutlich. Es konnte kein deutlicher Effekt auf die Abgasemissionen durch die Beheizung mehr festgestellt werden, obwohl eine Temperaturerhöhung durch den Betrieb der Glühkerze erkennbar war, siehe Abbildung 42. Dabei sind jeweils immer die bei den Versuchen auftretenden Schwankungen im Abbrand ohne Veränderung der Betriebsparameter mit zu bedenken. Ein Überblick zu den Ergebnissen der Abgasmessungen mit Beheizung im Vergleich zum Referenzbetrieb und dem Betrieb ausschließlich mit Katalysator ist in Tabelle 16 gegeben.

Tabelle 16: Abgaskonzentrationen bei Betrieb der Nachrüstlösung an dem Kaminofen Justus mit dem Drahtgestrickkatalysator, den eingesetzten Beheizungsmethoden Heizwendel und Glühkerze sowie den dazugehörigen Referenzversuchen (Konzentrationen in mg/m³ jeweils i.N. und bezogen auf 13 Vol.-%; DR – Drahtgestrick; desaktiviert – Ausheizen im Muffelofen für 12 h bei 1100 °C)

Versuch (Brennstoffauflage oder Beheizungsintervall)	Staub	O ₂	CO	Org.-C (FTIR)	Org.-C (FID)	NO _x
	mg/m ³	Vol.-%	mg/m ³			
Referenz Justus A (1,5 kg)	155	12,8	3983	357	274	91
Drahtgestrick	160	10,6	368	313	204	138
DR+Heizwendel (10 min zu Beginn)	105	10,6	347	211	131	133
DR+Heizwendel (10 min am Ende)	152	9,9	267	310	204	125
DR+Glühkerze (10 min zu Beginn)	93	11,2	297	193	130	115
Referenz Justus B (0,8 kg)	97	13,7	2935	173	147	98
Drahtgestrick	66	13,4	270	170	118	118
DR+Glühkerze (10 min zu Beginn)	73	13,7	413	163	115	117
Referenz Justus C (1,5 kg)	130	11,7	2165	284	203	112
DR+Glühkerze (10 min zu Beginn)	51	11,2	318	162	111	113
DR desaktiviert +Glühkerze (10 min zu Beginn)	88	11,7	1167	228	181	101

Es ist davon auszugehen, dass sowohl der Katalysator als auch die durch das Beheizungselement erzielte Temperatur die Oxidation der unvollständig umgesetzten Kohlenstoffverbindungen fördern,

wenn ein bestimmter Temperaturbereich erreicht ist. Zur weiteren Charakterisierung des Effektes wurde ein Drahtgestrick bei 1100 °C im Muffelofen für 12 h ausgeheizt, um eine Desaktivierung zu erreichen. Sowohl nach eigenen Erfahrungswerten als auch dem in der Literatur beschriebenen Verhalten, sollte bei diesen Temperaturen eine deutliche Desaktivierung von geträgerten Platin- und Palladiumkatalysatoren erfolgen. Bei dem Einsatz in der Nachrüstlösung in Kombination mit der Glühkerze wurden zwar höhere Abgaskonzentrationen an Staub, CO und Org.-C gemessen als bei dem vergleichbaren Versuch mit aktivem Drahtgestrick, jedoch waren die Werte auch nicht so hoch wie im Referenzversuch ohne Drahtgestrick und Beheizung. Es bestand demnach bezogen auf den Referenzversuch trotzdem noch eine Veränderung in Bezug auf die Schadstoffkonzentration statt. Der Umsatz kann noch durch den Katalysator oder aber durch das Beheizungselement induziert sein. Weitere Untersuchungen sind für die eindeutige Aufklärung des auftretenden Prozess erforderlich, konnten aber im Zeit- und Arbeitsrahmen des Projektes nicht mehr erfolgen.

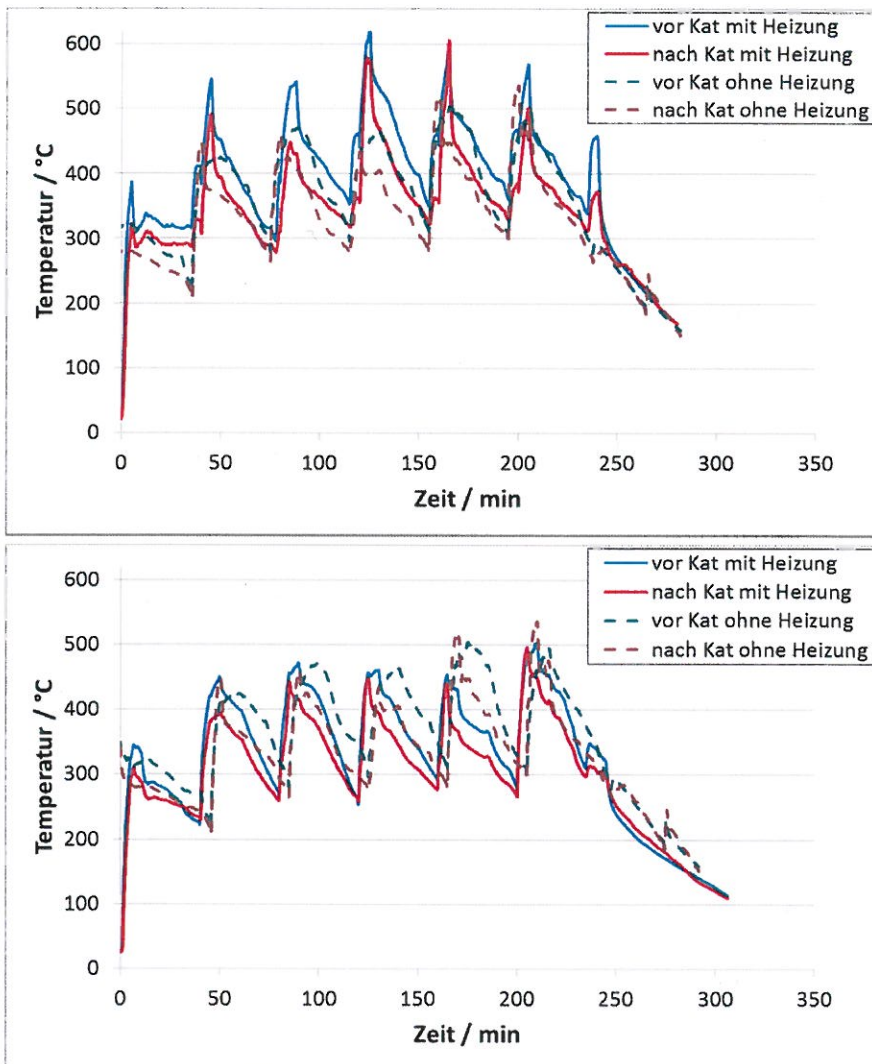


Abbildung 41: Temperaturverlauf bei Betrieb des Kaminofens Justus (1,5 kg Brennstoffauflage) mit Drahtgestrick jeweils mit und ohne Beheizung im Vergleich. (Oberes Diagramm – Einsatz Heizwendel; Unteres Diagramm – Einsatz Glühkerze)

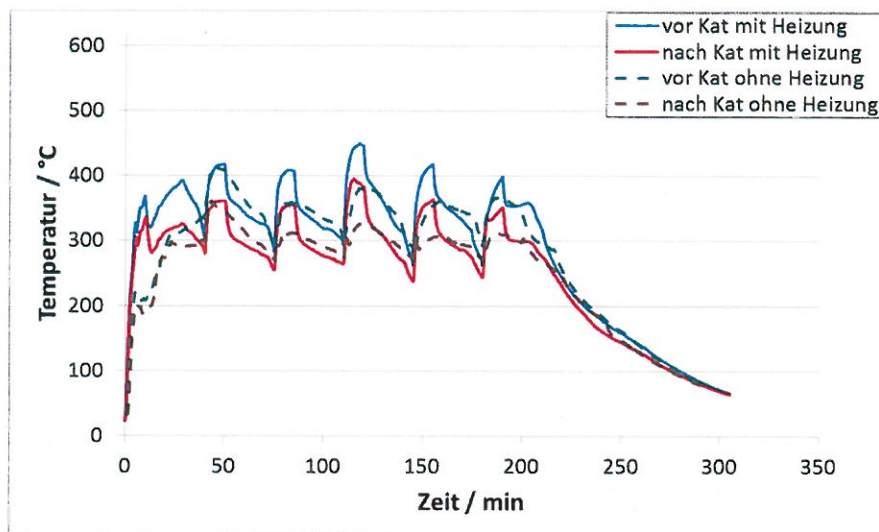


Abbildung 42: Temperaturverlauf bei Betrieb des Kaminofens Justus (0,8 kg Brennstoffauflage) mit Drahtgestrick jeweils mit und ohne Beheizung im Vergleich (Beheizung mit Glühkerze)

Abgesehen von den Versuchen mit dem Kaminofen Justus, wurden die Heizelemente, im Speziellen die Glühkerze, lediglich noch in einem Versuch am Kaminofen Ystad eingesetzt mit einer Brennstoffauflage von 1,2 kg. Obwohl auch hier eine Temperaturerhöhung von ca. 50 °C gemessen wurde, konnte keine Reduzierung der Staub-, CO- oder Org.-C-Konzentration festgestellt werden. Eine mögliche Ursache sind ein veränderter Abbrand und damit höhere Schadstoffkonzentrationen wie zum Teil in den Versuchen beobachtet. Auch der beobachtete Rückgang des katalytischen Umsatzes kann eine Rolle spielen. Als weiterer positiver Effekt wurde in diesem Versuch aber noch beobachtet, dass im Gegensatz zum Vergleichsversuch ohne Beheizung kein stetiger Anstieg des Druckverlustes zu beobachten war. Dies könnte auf eine dennoch geförderte Rußoxidation hindeuten. Die Katalysatorbeheizung kann somit auch eine Reduzierung der Verblockungsneigung und somit einen längeren Betrieb bzw. größere Reinigungsintervalle ermöglichen.

4 Fazit

In den Untersuchungen wurde gezeigt, dass eine deutliche Reduzierung der Schadstoffemissionen als auch eine Steigerung der Wärmeausnutzung durch Nachrüstelemente an Kaminöfen möglich ist. Durch Integration einer Wärmeübertragerstrecke im Anschluss an die Feuerungsanlage konnte der Wirkungsgrad um bis zu 19 % gesteigert werden. Mit dem eingesetzten durchströmten Wärmeübertrager wurden dabei die besseren Ergebnisse erzielt und im Anwendungsfall ist ein Transport der Wärme in angrenzende Räume möglich. Es wurde je nach Versuch eine um 12-19 % gesteigerte Ausnutzung der Brennstoffleistung ermittelt. Es existiert jedoch auch noch Optimierungspotential in der Ausführung des untersuchten Rippenrohr-Wärmeübertragers. In der bisherigen Ausführung wurde eine Wirkungsgradsteigerung von ca. 5 % erreicht. Mit dem Einsatz kommerzieller Katalysatoren konnten die CO-, Org.-C- und Staubkonzentration über 50 % reduziert werden. Für CO wurden Konzentrationen unter 20 mg/m³ erreicht, für Org.-C < 100 mg/m³ und für Staub eine Absenkung bis hin zu ca. 30 mg/m³. Durch die Katalysatorbeheizung mittels einer Glühkerze sowie eines Heizwendels konnte die Reduzierung von Org.-C zum Teil noch weiter gesteigert werden. Bei Integration in einer entsprechenden Temperaturzone kann so auch ein Rußabbrand induziert werden. Die zu Projektbeginn gesetzten Zielkonzentrationen wurden dementsprechend für CO weit unterschritten, für Staub gerade so erreicht und für Org.-C nicht ganz erreicht. Das beste Resultat wurde mit einer von der Fa. Oberland Mangold hergestellten Metallwabe mit einer Edelmetallbeschichtung erzielt. Mit dem Metallschaumkatalysator, welcher im Rahmen des Projektes entwickelt wurde, konnten bisher nicht so hohe Umsatzraten erreicht werden, jedoch konnte schon eine CO-Aktivität nachgewiesen werden. Der bisherige Entwicklungsstand erfordert aber noch eine Weiterentwicklung bis hin zur wirksamen Einsetzbarkeit im Abgas von Feuerungsanlagen. Sowohl für Org.-C als auch für Staub ist auch bei Nutzung der kommerziell erhältlichen Katalysatoren noch eine weitere Steigerung der Reduzierungsrate wünschenswert. Da die katalytische Staubreduzierung aufgrund des anorganischen Staubanteils limitiert ist, wird die Kombination mit einer einfachen Staubabscheidungslösung als vorteilhaft erachtet. Denkbar sind beispielsweise einfache Konstruktionen, die eine fliehkraftbasierte oder filternde Staubabscheidung ermöglichen. Erste Überlegungen bzw. Ansätze dazu wurden bereits im Projekt vorgenommen und in Rahmen von weiteren Konstruktionen umgesetzt. Zur praktischen Einsetzbarkeit von Nachrüstlösungen an häuslichen Anlagen ist eine Weiterentwicklung hin zum kommerziellen Produkt noch erforderlich sowie die Absolvierung notwendiger Zulassungsverfahren und -prüfungen für den Einsatz der Aggregate. Ein weiteres Modul für den Einsatz an einer realen Anlage ist bereits im Rahmen einer Kooperation mit der Fa. Oberland Mangold entstanden und soll auf dem Prüfstand getestet werden. Das DBFZ wird die Untersuchungen in Kooperation mit Praxispartnern weiter vorantreiben und insbesondere die Erforschung und Entwicklung von Katalysatoren für häusliche Holzfeuerungsanlagen im Rahmen des Forschungsschwerpunktes „Katalytische Emissionsminderung“ durchführen.

Die Ergebnisse zeigen, dass an den einfachen Ofen allein eine Abgasnachbehandlung nicht ausreicht, um niedrige Emissionswerte zu erzielen. Vielmehr ist es notwendig, die Marktchancen durch Schaffung von Anreizen (gesetzliche Vorgaben, bessere Überwachung, gezielte Förderung) für emissionsarme Kleinfeuerungsanlagen zu verbessern.

Literatur- und Referenzverzeichnis

- [1] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) - Referat Öffentlichkeitsarbeit, [Online]. Available: <http://www.bmu.de/luftreinhaltung/doc/44090.php..> [Zugriff am 17 Oktober 2012].
- [2] I. Hartmann, V. Lenz, C. Thiel und N. Weller, „Wärme aus Holz - Feinstaubemissionen: Brennstoffeinfluss, Nutzer, Feuerungs-Wettbewerb, Sekundärmaßnahmen, Charakterisierung und Toxizität,“ Leipzig, 2009.
- [3] W. Ahlf, O. Böge, D. Dietrich, F. Döhling, S. Gauggel, J. Gerth, I. Gutiérrez, H. Hartmann, I. Hartmann, B. Hegemann, V. Lenz, S. Mülhopt, H.-R. Paur, C. Schön, T. Schröder, P. Turowski, T. Ulbricht und A. Wiedensohler, „Wärme aus Holz - Feinstaubemissionen: Brennstoffeinfluss, Nutzer, Feuerungs-Wettbewerb, Sekundärmaßnahmen, Charakterisierung und Toxizität,“ Leipzig, 2011.
- [4] I. Hartmann, V. Lenz, M. Schenker, C. Thiel, U. Roland, M. Kraus, M. Matthes, W.-D. Einicke und R. Bindig, „Katalytisch unterstützte Minderung von Emissionen aus Biomasse-Kleinfeuerungsanlagen,“ Leipzig, 2011.
- [5] R. Bindig, S. Brunner, U. Dobler, A. Fellner, A. Groll, I. Hartmann, H. Kohler, M. Matthes, U. Riebel, V. Schmatloch und C. Thiel, „Emissionsminderung durch integrierte und kombinierte Maßnahmen in Biomasse-Kleinfeuerungen,“ Leipzig, 2012.
- [6] R. Bindig, S. Butt, I. Hartmann, M. Matthes und C. Thiel, „Application of Heterogeneous Catalysis in Small-Scale Biomass Combustion Systems,“ *Catalysts*, pp. 223-243, 2012.
- [7] R. Bindig, S. Butt, D. Dvoracek, W.-D. Einicke, D. Enke, I. Hartmann, B. Specht und F. Werner, „Minderung der Schadstoffemissionen durch katalytisch wirksame Baugruppen in einem neuartigen Kaminofen,“ 2013.
- [8] ETE EmTechEngineering GmbH, „ETE EmTechEngineering GmbH,“ [Online]. Available: <http://www.ete-ing.de/de/node/84>. [Zugriff am 23 Juni 2015].
- [9] R. Böck, E. Erich und A. Berry, „Entwicklung eines Oxidationskatalysators auf der Basis von oberflächenfunktionalisierten offenporigen Metallschäumen,“ 2008.
- [10] S. Bensaid, F. Deorsola, D. Fino und N. Russo, „After-treatment of household wood-fired stove emissions: From catalysts formulation to full-scale system,“ *Catalysis Today*, Nr. 197, pp. 76-89, 2012.
- [11] A. Hukkanen, T. Kaivosoja, O. Sippula, K. Nuutinen, J. Jokiniemi und J. Tissari, „Reduction of gaseous and particulate emissions from small-scale wood combustion with a catalytic combustor,“ *Atmospheric Environment*, pp. 16-23, 2012.
- [12] T. Kaivosoja, A. Virén, J. Tissari, J. Ruuskanen, J. Tarhanen, O. Sippula und J. Jokiniemi, „Effects of a catalytic converter on PCDD/F, chlorophenol and PAH emissions in residential wood combustion,“ *Chemosphere*, Nr. 88, pp. 278-285, 2012.
- [13] Alantum Corporation, „www.alantum.com,“ [Online]. Available: <http://www.alantum.com/en/business-segments/exhaust-treatment/products-and-technologies.html>. [Zugriff am 08 Oktober 2012].

- [14] F. C. Patcas, G. I. Garrido und B. Kraushaar-Czarnetzki, „CO oxidation over structured carriers: A comparison of ceramic foams, honeycombs and beads,“ *Chemical Engineering Science*, pp. 3984-3990, 2007.
- [15] P. Quadbeck, K. Kümmler, R. Hauser, G. Standke, J. Adler und G. Stephani, „Open Cell Metal Foams – Application-oriented Structure and Material Selection,“ in *International Conference on Cellular Materials (CellMat)*, Dresden, 2010.
- [16] Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V., [Online]. Available: http://www.ifam.fraunhofer.de/de/Dresden/Zellulare_metallische_Werkstoffe/offenzellige_metalleschaume.html. [Zugriff am 08 Oktober 2012].
- [17] TPS-Technitube Röhrenwerke GmbH, [Online]. Available: <http://www.tpsd.de/>. [Zugriff am 24 Januar 2014].
- [18] A. H. Shaaban, „Advanced Catalysis Technologies: Lanthanum cerium manganese hexaaluminate combustion catalysts and flat plate reactor for compact steam reformers,“ Tyndall, 2008.
- [19] M. Valentini, G. Groppi, C. Christiani, M. Levi, E. Tronconi und P. Forzatti, „The deposition of gamma-Al₂O₃ layers on ceramic and metallic supports for the preparation of structured catalysts,“ *Catalysis Today*, Nr. 69, pp. 307-314, 2001.
- [20] C. Rallan und A. Garforth, „Growth of Hierarchically Structured High-Surface Area Alumina on FeCrAlloy Rods,“ *Chinese Journal of Chemical Engineering*, Nr. 22, pp. 861-868, 2014.
- [21] M. Li, D. Weng, X. Wu, J. Wan und B. Wang, „Importance of re-oxidation of palladium by interaction with lanthana for propane combustion over Pd/Al₂O₃ catalyst,“ *Catalysis Today*, Nr. 201, pp. 19-24, 2013.
- [22] M. Lyubovsky, R. Weber und L. Pfefferle, „Pd on low-surface-area alpha-alumina system: Is metallic Pd active for methane combustion?,“ *Symposium (International) on Combustion*, Bd. 26, Nr. 1, pp. 1779-1787, 1996.
- [23] S. Zinn und S. Semiatin, „Coil design and fabrication,“ *Heat Treating Magazine*, June 1988.
- [24] R. E. Haimbaugh, *Practical Induction heat treating*, ASM International, 2001.
- [25] J. Good und T. Nussbaumer, „Wirkungsgradbestimmungen bei Holzfeuerungen,“ Bundesamt für Energie BFE (Pdf als Download www.bfe.admin.ch), Bern, 1993.