

Katalytische oxidatie van houtrook voor kachels

Houtrook bevat een complex aan organische verbindingen die potentieel schadelijk of hinderlijk zijn. In aanvulling op het optimaliseren van de verbranding kunnen organische verbindingen katalytisch worden na verbrand. Omdat conventionele katalysatoren niet zonder meer kunnen worden ingezet is de ABCAT (After Burning Catalyst) voor dit toepassingsgebied ontwikkeld. Te plaatsen in de kachel of in de kachelpijp. Dit artikel beschrijft achtergronden van het ontwerp van een robuuste volledig metalen heterogene katalysator die breed kan worden ingezet bij met stof belaste afgassen. De uitdaging was om een gebruiksvriendelijk systeem te ontwikkelen met een optimale katalytische oxidatie bij een laag drukverlies en relatieve lage kosten. Bij het ontwerp van deze houtrookfilter met katalysator als retrofitsysteem of geïntegreerd in kachels wordt gestreefd naar een optimale oxidatie van de houtrook en daarmee een minimale belasting voor gezondheid en milieu.

M. (Michiel) Franssens, N. (Nic) Franssens; vennoten
Ecolink Solutions CV

Houtrook ontstaat bij de verbranding van houtige biomassa. Het is een product van een verbrandingsproces. Dit proces verloopt in verschillende fasen. Kenmerkend voor alle fasen is dat er een uitwisseling is van warmte. In de eerste fasen van de verbranding wordt het hout verwarmd en verdampt er water uit het hout. Daarna wordt het hout ontgast waarbij vluchtige stoffen ontwijken. Bij stijgende temperatuur wordt het hout vervolgens vergast. Daarbij gaat houtweefsel onder invloed van temperatuur over in houtgas. Het houtgas vermengd zich dan met lucht in de verbrandingsruimte. Wanneer de temperatuur

voldoende hoog is vindt er een vermenging, een uitwisseling en een reactie plaats tussen de gasvormige verbindingen in de lucht en het houtgas. De belangrijkste reactie in een houtvuur is de reactie van brandbare verbindingen in de houtrook met de zuurstof uit de lucht. Deze reactie vormt de basis van een vuur. Bij de vorming van 'hout' en 'houtige biomassa' worden talloze chemische verbindingen uit de grond en uit de atmosfeer onttrokken. Welke chemische verbindingen? Het is maar net om welke boomsoort het gaat, in welke grond de boom heeft gestaan, hoe diep deze heeft geworteld, of en hoe deze is bemest of

waarmee deze is bespoten, hoe oud de boom is, in welke tijdsperiode de groei heeft plaatsgevonden, of er sprake is van ziekten of microbiologische afbraak tijdens of na haar leven, enzovoorts [1]. Deze variabelen maken dat er geen chemische vingerafdruk van bomen gelijk is. Een passend antwoord op de vraag welke elementen hout kan bevatten lijkt te zijn: het periodieke systeem.

■ CHEMISCHE VERBINDINGEN

Naar schatting bevat houtrook vele honderden organische en (polaire) anorganische verbindingen [2]. Deze komen in verschillende aggre-

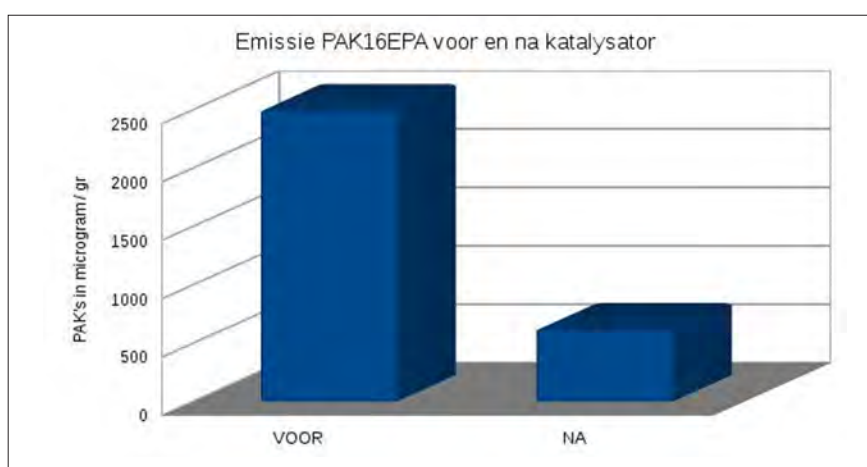
gatietoestanden voor. Voor de zuivere stoffen als vaste stof, als vluchtige verbinding en als vloeistof, in houtrook doorgaans als aerosol. Bij de chemische verbindingen in houtrook is echter nauwelijks sprake van zuivere stoffen. Tijdens het vrijkomen van de verbindingen uit het hout, de vorming uit het contact met de verbrandingslucht in een verbrandingskamer, de weg door een schoorsteen en de uitstoot in de atmosfeer verandert de aggregatietoestand van vele verbindingen onder invloed van turbulentie, variaties in druk, temperatuurwisselingen, chemische reacties, cohesie, adhesie en zo meer. Bovendien vinden er chemische bindingen plaats die nieuwvormingen van chemische verbindingen tot gevolg hebben. Houtrook is dus bijzonder lastig te definiëren als stof. En dus ook bijzonder lastig te meten wanneer het doel is om de uitstoot van houtrook in de atmosfeer te beschrijven en, in het kader van emissierichtlijnen te waarderen. Immers, de aggregatietoestand en de chemische samenstelling varieert per meetplaats tussen verbrandingszone en atmosfeer en bovendien is de brandstof, het hout, heterogeen van samenstelling en zijn de verbrandingscondities niet reproduceerbaar bij meerdere metingen.

Houtrook bestaat voor 70 - 80 volume-% uit stikstof, 10 tot 20 % is ongebruikte zuurstof. Voorts bevat het enkele procenten kooldioxide, waterdamp (uit het niet 100% droge hout en als verbrandingsproduct), minerale as, onverbrande gassen, houtstof, koolstof, teerdruppeltjes en circa 1% diverse chemische verbindingen [3]. De uitstoot van met name de laatstgenoemde fracties uit schoorstenen kan aanleiding geven tot gezondheidsklachten, milieuschade, overlast en hinder. De emissie kan blootstelling aan mens, dier en flora en fauna, immissie en verspreiding via de bodem tot gevolg hebben. De emissie wordt het meest direct opgemerkt als geurbelasting. De verspreiding van fijnstof in de atmosfeer en de blootstelling daaraan wordt direct ervaren door mensen met een hoge gevoeligheid voor die stof.

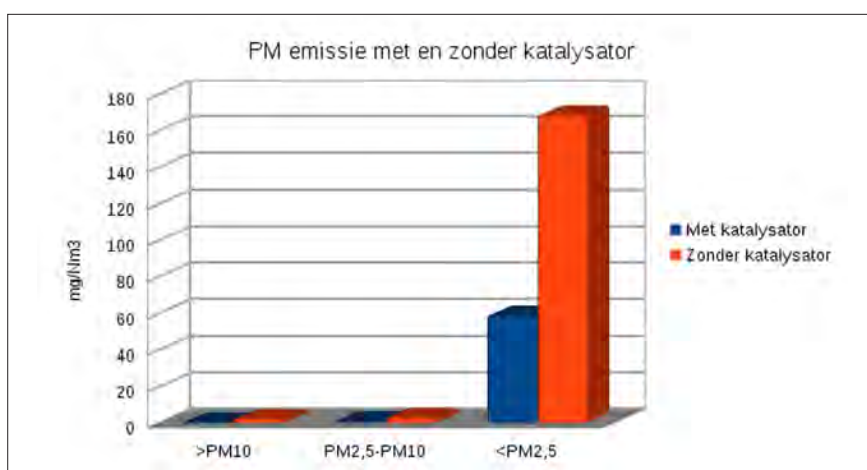
De hoeveelheid fijnstof die door een puntbron 'biomassa-gestookte installatie' wordt uitgestoten is van vele factoren afhankelijk en is lastig te becijferen. Wanneer we uitgaan van een verbranding van stookhout in een moderne houtkachel en de uitstoot van fijnstof (PM10) met een massaconcentratie van 0,02 gram/m³ levert een extrapolatie voor 500.000 houtkachels [4] met een afgesloten verbrandingskamer in Nederland de volgende speelberekening op. Aangenomen wordt een gemiddeld vermogen van de gebruikte houtkachel van 8 kW, een gemiddeld afgasvolume van 50 m³/h en 800 stookuren per jaar. Dat levert rekenkundig een uitstoot op van 0,8 kg fijnstof



-Figuur 1- Houtrookfilter met katalysator in kachelpijp boven kachel



-Figuur 2- Emissie PAK's voor en na katalysator



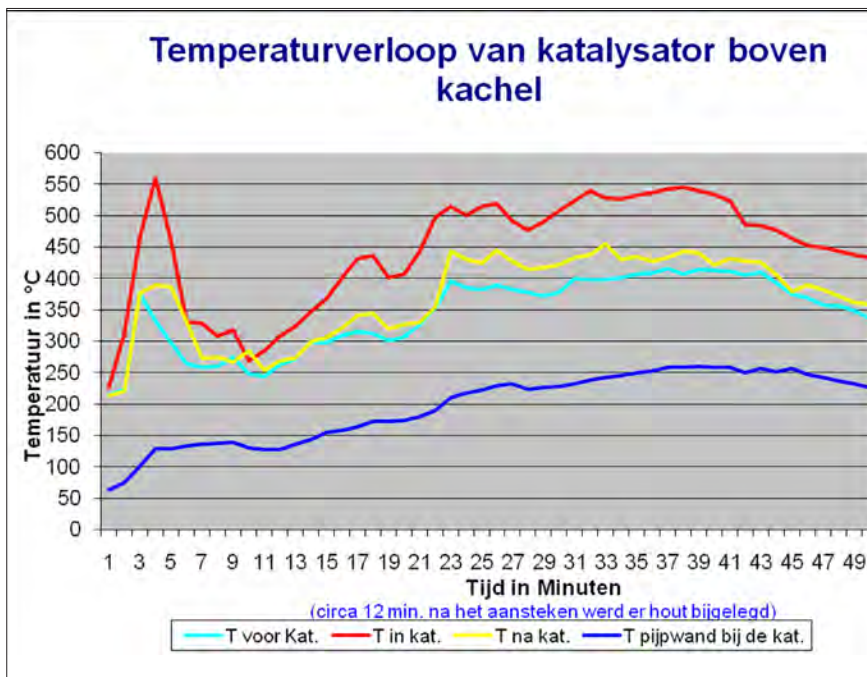
-Figuur 3- Fijnstof emissie houtstook met en zonder katalysator

per puntbron en 400 ton fijnstof per jaar in Nederland. De totale uitstoot in Nederland in 2014 van fijnstof door Verkeer en vervoer bedroeg 1.040 ton.

■ MAATREGELEN

Om de uitstoot van stookhout-gestookte kachels te beperken kunnen door de stoker

primaire en secundaire maatregelen worden getroffen. Primaire maatregelen betreffen de kwaliteit van de brandstof, van de stookinstallatie (kachel en schoorsteen), de bediening, het onderhoud daarvan en het stookgedrag. Secundaire maatregelen vallen in de categorie 'end-of-pipe' maatregelen. Op de markt zijn onder meer elektrostatische filters [5] en



-Figuur 4- Temperatuurverloop houtstook met katalysator

fijnstoffilters met en zonder katalysator [6]. Primaire en secundaire maatregelen kunnen ook gecombineerd worden in een kachel zoals bij kachels met een geïntegreerd filter met en zonder katalysator [7].

De elektrostatische filters zijn met name bedoeld om een deel van het fijnstof af te vangen. Gasvormige verbindingen blijven ongemoeid en verlaten voor een deel de schoorsteenmond in gecondenseerde toestand als aerosol. Fijnstoffilters zoals vlamgeleidingsplaten van schuimkeramiek kunnen een deel van het fijnstof afvangen [2]. Houtrookfilters met katalysator vangen fijnstof af, oxideren gasvormige organische verbindingen en zijn in staat om de geur van houtrook te neutraliseren.

DE UITDAGING

Het was een uitdaging om een eenvoudig doch effectief systeem te ontwikkelen op basis van katalytische oxidatie om de uitstoot van stukhout gestookte kachels te verminderen. Technisch zou het voor de hand liggen een systeem te ontwerpen met als uitgangspunt 'de katalytische oxidatie' en het belang van een optimale emissiereductie. Dit zou echter welhaast leiden tot een ontwerp dat optisch op een technische installatie niet zou storen maar wel in een woonkamer. Bovendien zouden de kosten van een systeem een grootschalige praktijktoepassing in de weg staan. Zoekende naar een balans tussen de ontwerpcriteria zijn vele prototypen gebouwd. De belangrijkste criteria bij het ontwerp waren:

- hoog omzettingsrendement voor koolwaterstofverbindingen en met name voor PAK's

(Polycyclische Aromatische Koolwaterstoffen);

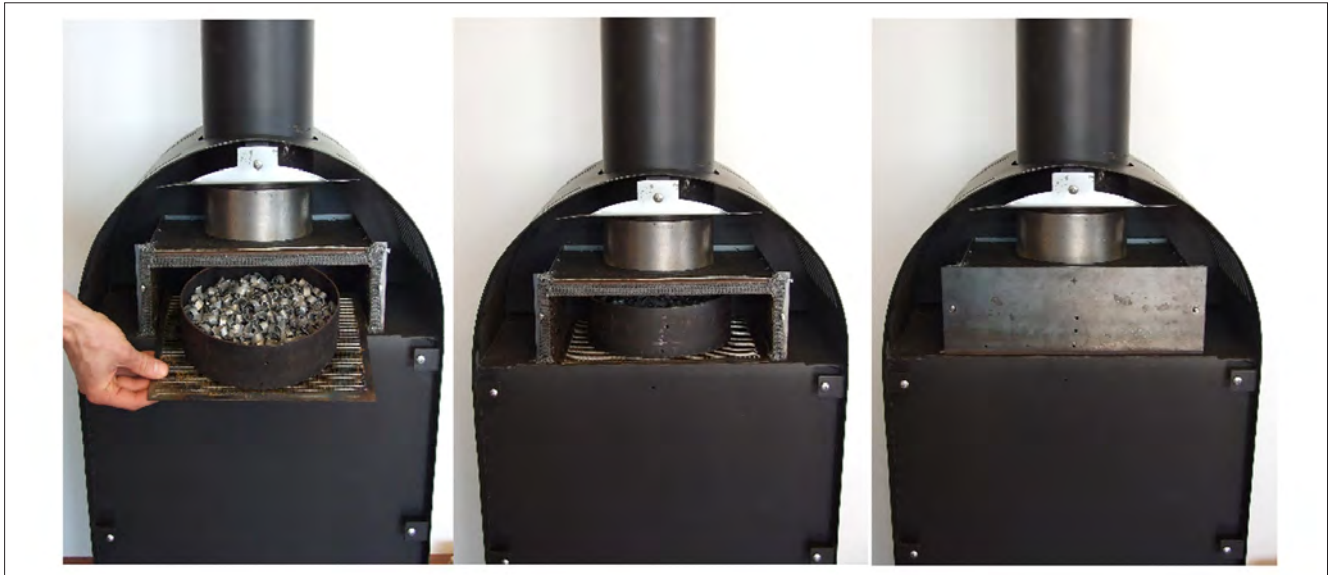
- sterke reductie van fijnstof en met name van PM_{2,5} (<2,5 micron);
- bestand tegen temperatuurschoks en katalysator gifstoffen zoals zwavel;
- compacte bouw, groot actief katalysatoroppervlak en laag drukverlies;
- robuust ontwerp en eenvoudige bediening en onderhoud;
- gemakkelijke installatie in bestaande rookgasafvoeren;
- onopvallend uiterlijk;
- laagdrempelige aanschaf en installatiekosten.

Vanaf 2022 geldt in Europa ook een strenge norm voor de uitstoot van koolwaterstoffen door vrijstaande of inzet houtkachels waaronder PAK's. Per 1 januari 2022 moeten alle nieuw verkochte houtgestookte toestellen in Europa aan de milieucriteria uit de EcoDesign richtlijn voldoen. Voor vrijstaande houtkachels geldt voor CxHy (koolwaterstoffen) een norm bij 13% O₂ van 120 mg/Nm³, voor CO (koolmonoxide) van 1.500 mg/Nm³, voor stof van 40 mg/Nm³ en voor NOx (stikstofoxiden) van 200 mg/Nm³.

ABCAT HOUTROOKFILTER MET KATALYSATOR

Het ontwerp dat sinds drie jaar op de markt is, is de ABCAT houtrookfilter. Het filter bestaat uit een CrNiMo-dragermateriaal met katalytisch actieve contactpunten van palladium. Het katalysatormateriaal bevindt zich in een ronde module die als een soort doorlatende klep in de kachelpijp is gemonteerd. Het grootste gedeelte van de houtrook gaat door

deze katalysator. Het filter wordt geleverd in standaard 2 mm stalen rookgaspijpen die eenvoudig in nieuwe of bestaande rookgasafvoeren geplaatst kunnen worden (figuur 1). Als dragermateriaal van de katalysator is gekozen voor spanen uit hoog gelegeerd staal met een molybdeengehalte van 2%. Molybdeen vermindert de gevoeligheid voor de katalysator-gifstof zwavel. De spanen worden middels een speciaal procedé vervaardigd waardoor het dragermateriaal bijzonder ruw is en een extreem groot oppervlak en een optimale geometrie krijgt. De speciale geometrie draagt zorg voor een acceptabel drukverlies bij een gunstige verblijftijd en een laag risico op verstopping van de katalysator. Er spelen vele factoren een rol bij de berekening van het drukverlies in een rookgasafvoersysteem. Het drukverlies is ook niet constant maar afhankelijk van vele wisselende factoren zoals temperatuur en rookgassnelheid die tijdens het stoken sterk variëren. Het drukverlies wordt dan ook als coëfficiënt, als Zetawaarde aangeduid. De formule voor de Zetawaarde is: $2 \cdot \text{drukverlies} (\Delta p) \cdot \text{dichtheid gas} (p) \cdot \text{stroomsnelheid in het kwadraat} (v^2)$. In deze formule heeft de stroomsnelheid dus een kwadratische invloed op de drukverliescoëfficiënt. De Zetawaarde van de ABCAT in bedrijf bij een rookgastemperatuur van 300°C en een gasstroomsnelheid van 1 m/s (=normaal) bedraagt 16 bij een drukverlies van 5 Pa. In bypass is de Zetawaarde circa 0,1 en het drukverlies minder dan 0,05 Pa. Op basis van de toelatingseisen voor de ABCAT in Duitsland mag de Zetawaarde van het filter in bedrijfsstand die volledig verstopt is bijvoorbeeld niet meer bedragen dan de waarde voor een gesloten smoorklep en wel 45. Daarbij mag het drukverlies niet meer bedragen dan 20 Pa bij een stroomsnelheid van 1,2 m/s. De veiligheidsbypass van dit filter is zodanig ontworpen dat deze aan deze eis voldoet. Aan de actieve katalysator metalen in het dragermateriaal wordt palladium toegevoegd. De keuze van het soort dragermateriaal, de geometrie en de aard van het toegevoegde katalysator edelmetaal zijn het resultaat van vele experimenten. Al vanaf een houtrooktemperatuur van circa 100°C worden verbindingen gekraakt. Voor het omzetten van hardnekkige verbindingen, zoals langketige koolwaterstoffen zoals PAK's, is een temperatuur van 300 – 350°C vereist. De ABCAT wordt daarom direct op of achter een kachel geplaatst. PAK's zijn onder meer verantwoordelijk voor de geurbelasting van houtrook en worden gerekend tot de teevormende verbindingen. In onderstaande figuur 2 wordt het omzettingsrendement voor PAK's weergegeven. De katalysator oxideert ook organische vaste



-Figuur 5- Katalysator ingebouwd in een kachel

en gasvormige verbindingen die anders als fijnstof of gecondenseerd als aerosol zouden worden uitgestoten. Anders dan bij elektrostatische filters reduceert de katalysator met name de kleinste, meest gezondheidsbelastende fractie PM1 (zie figuur 3). Ook wordt anorganische vaste stof uit de houtrook gefilterd. Vanwege de functie als katalysator en als filter noemen wij het systeem een houtrookfilter met katalysator.

De reacties in de katalysator verlopen exotherm. Deze reacties kunnen bij een hoge concentratie van gasvormige organische verbindingen of CO tot temperatuurverhogingen leiden van vele tientallen tot honderden graden Celsius. Figuur 4 laat een temperatuurverloop zien dat representatief is voor een katalysator op een houtkachel.

De grafiek laat tevens zien dat het van belang is dat snel na het ontsteken van een vuur of bijleggen van hout voldoende hoge bedrijfstemperaturen van de katalysator worden bereikt. Het inbouwen van een katalysator in kachels leidt tot beduidend gunstiger bedrijfscondities en betere effecten. Figuur 5 toont een prototype van een katalysator ingebouwd in een houtkachel.

Het fenomeen dat de temperatuur dat gemeten wordt direct na de katalysator lager is dan er in, schrijven we toe aan het Seebeck-effect. Daarbij wordt, althans volgens onze hypothese, warmte (thermische energie) in de katalysator omgezet in elektrische energie waarbij zich een elektromagnetisch veld vormt. Dit effect hebben we tijdens vroege testen van prototypen waargenomen. Roetdeeltjes zijn paramagnetisch en om de fysische afscheiding en katalytische oxidatie van met dergelijke deeltjes verder te verhogen proberen we sindsdien optimaal gebruik te

maken van het thermo-elektrische effect dat in 1821 is omschreven door Thomas Seebeck.

CONCLUSIES

Voor de ABCAT en voor andere retrofit filters op basis van katalytische oxidatie zijn in Europa nog geen geharmoniseerde normen beschikbaar waaraan deze kunnen worden getoetst. Wij zouden er voor willen pleiten om het houtrookfilter met katalysator te integreren in kachels [12]. Wij zijn inmiddels betrokken bij ontwikkelingsprojecten van dergelijke kachels in Nederland, Engeland en Scandinavië. Deze innovaties zullen bijdragen aan een substantiële vermindering van de uitstoot en geurbelasting door hout gestookte kachels [13]. Dergelijke kachels anticiperen op de producteisen uit de EcoDesign richtlijn die al op 1 januari 2022 in de EU van kracht zullen worden. Wij bevelen belanghebbende partijen aan om meer aandacht te besteden aan de ontwikkeling, aan het testen en keuren van kachels en haarden die zijn uitgerust met een houtrookfilter met katalysator.

LITERATUUR

1. Janssen, R., Installateurs Handbuch Biomasseheizanlagen, 2. Version, WIP Energie und Umwelt, 2006;
2. Franssens, N, M, Overzicht van maatregelen en van technische voorzieningen die de uitstoot van schadelijke stoffen door houtgestookte kachels en ketels kunnen verminderen, Rapport voor Platform Stookhinder MGM, Ecolink Solutions, 2010
3. Hartmann, H., Resinger K., Turowski P., Roßmann P., Handbuch Bioenergie-Kleinanlagen, Technologie- und Förderzentrum im Kompetenzzentrum für

Nachwachsende Rohstoffe (TFZ), 2013.

4. Kroon, P, de Wilde H.P.J., Emissies van houtstook door huishoudens, ECN, 2012;
5. Mirjam Mattes, Dr. Ingo Hartmann, Nachrüstlösungen zum katalytischen Abbau von gasförmigen organischen Emissionen aus Kaminöfen, DBFZ Report, Nr. 25, DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum, 2016;
6. René Bindig, Saad Butt, Dr. Ingo Hartmann (DBFZ), Daniel Dvoracek, Prof. Dr. W.-D. Einicke, Prof. Dr. Dirk Enke (Universität Leipzig), Bodo Specht, Frank Werner (Specht), Entwicklung, Untersuchung und Einsatz neuartiger katalytisch wirksamer Baugruppen zur Darstellung eines besonders emissionsarmen Kaminofens, DBFZ Report, Nr. 27, DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum, 2016;
7. Figuur 1 Houtrookfilter met katalysator in kachelpijp boven kachel.
8. Figuur 5 Katalysator ingebouwd in een kachel
9. Figuur 2 Grafiek Emissie PAK's voor en na katalysator
10. Figuur 3 Grafiek PM emissie met en zonder katalysator
11. Figuur 4 Grafiek Temperatuurverloop houtstook met katalysator
12. Koppejan, J., Statusoverzicht Houtkachels in Nederland, 2010;
13. Hartmann, I., Schwerpunkte 2017 Katalytische Emissionsminderung, www.dbfz.de/schwerpunkte/katalytische-emissionsminderung.html, retrieved 25.01.2017.