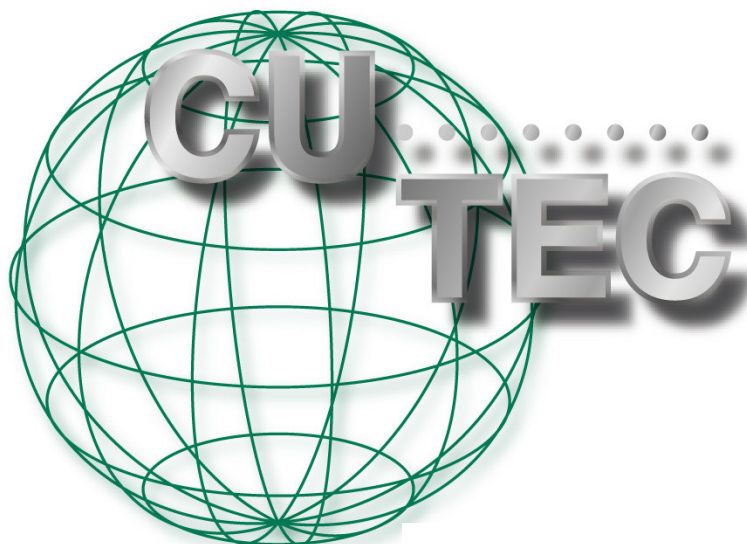


**Messungen zur Stickoxidbildung und –
minderung in Kaffeeröstern als Grundlage zur
Evaluierung regenerativer Abluftreinigungs-
verfahren**

Auftraggeber: Umweltbundesamt, Dessau

**UBA-Geschäftszeichen: Z 6 – 50622/11
UBA-Förderkennzeichen: 360 11 009
CUTEC-Projektnummer: 60 2838**

24. Februar 2011



Clausthaler Umwelttechnik-Institut GmbH
– CUTEC-Institut GmbH –
Leibnizstr. 21 + 23
D-38678 Clausthal-Zellerfeld
Tel.: 05323 933-0
Fax: 05323 933-100
Internet: www.cutec.de

Ansprechpartner:
Univ.-Prof. Dr.-Ing. O. Carlowitz
E-Mail: otto.carlowitz@cutec.de
Tel.: 05323 933-120
Dipl.-Ing. T. Reindorf
E-Mail: torsten.reindorf@cutec.de
Tel.: 05323 933-234

Inhaltsverzeichnis

1. AUSGANGSSITUATION3

2. ZIELSETZUNG6

3. ARBEITSPROGRAMM.....7

3.1. Teil A: Messtechnische Aufnahme der verfahrenstechnischen Randbedingungen an einer repräsentativen Röstanlage.....7

 3.1.1. Verfahrenstechnische Randbedingungen.....8

 3.1.2. Konzentrationen von Sauerstoff und Kohlenstoffverbindungen9

 3.1.3. Konzentrationen von anorganischen Verbindungen 11

 3.1.4. Identifizierte stickstoffhaltige Kohlenwasserstoffe.....13

 3.1.5. Identifizierte nicht-stickstoffhaltige Kohlenwasserstoffe 15

 3.1.6. Bewertung der Messergebnisse 16

3.2. Teil B: Versuche zur Stickoxidbildung und -minderung an der RNV-Anlage im Technikum..... 18

 3.2.1. Voruntersuchungen im Labor 18

 3.2.2. Umbauarbeiten und Voruntersuchungen im Technikum.....26

 3.2.3. Versuchsprogramm und Versuchsablauf.....31

 3.2.4. Versuchsergebnisse32

4. BEWERTUNG.....42

4.1. Ökologische Bewertung.....42

4.2. Ökonomische Bewertung46

5. WEITERER FORSCHUNGSBEDARF.....47

6. ZUSAMMENFASSUNG48

Zusammenfassung

Die Röstung von Kaffee ist bei den derzeit eingesetzten, vorwiegend katalytischen Abgasreinigungsverfahren mit relativ hohen Stickoxidemissionen verbunden, so dass in Zukunft zusätzliche Entstickungsstufen notwendig werden könnten, wenn der derzeitige Stickoxid-Zielwert in einen Grenzwert umgewandelt werden sollte. Da regenerative Nachverbrennungsanlagen (RNV-Anlagen) sich durch niedrigen Energiebedarf und niedriges Stickoxidbildungspotential auszeichnen sowie gute Möglichkeiten zur prozess-internen Entstickung aufweisen, könnte der Einsatz dieser Abgasreinigungstechnik zu einer Verbesserung des gegenwärtigen Standes der Technik beitragen. Im Rahmen dieses Projektes soll daher auf Basis von Messungen die grundsätzliche Anwendbarkeit von RNV-Anlagen geprüft und im Vergleich mit der vorhandenen Technik bewertet werden. Die zulässigen Gehalte an organischen Verbindungen werden in der Kaffeeindustrie weitestgehend eingehalten. Um die grundsätzliche Anwendbarkeit von RNV-Anlagen in diesem Umfeld zu bewerten, muss dennoch die Gesamtkohlenstoff-Konzentration mit betrachtet werden.

1. Ausgangssituation

Unter Rösten von Kaffee versteht man das trockene Erhitzen des Kaffees bei Produkttemperaturen von bis zu 260 °C. Im Röster werden die Bohnen in der Regel vom heißen Röstgas umströmt und die Wärme konvektiv vom Röstgas auf die Kaffeebohnen übertragen. Die Beheizung des Röstgases erfolgt in der Regel direkt über Gas- oder Heizölbrenner.

Zu Beginn des Röstvorganges werden die in den Kaffeebohnen enthaltene Feuchtigkeit und der Staub freigesetzt. Diese Phase wird als Trocknungsphase bezeichnet. Mit steigender Guttemperatur im weiteren Verlauf der Röstung kommt es zu endothermen chemischen Reaktionen im Röstgut. Diese erreichen bei Guttemperaturen von 150°C ihr Maximum. Ab ca. 180°C treten exotherme chemische Reaktionen auf. In dieser Phase nehmen die Kaffeebohnen ihre braune Farbe an, das typische Kaffeearoma bildet sich und es werden geruchsintensive organische Verbindungen, wie Aldehyde, Alkohole, Phenole, Carbonsäuren, Carbonsäureester, Ketone, stickstoffhaltige Verbindungen, wie z. B. Koffein sowie Kohlenmonoxid und Kohlendioxid freigesetzt. Außerdem werden auch in dieser Phase Partikel in Form von Kaffeehäutchen emittiert. Diese Phase wird als die eigentliche Röstphase bezeichnet. Ab ca. 230 °C beginnt die Verkohlung des Röstgutes.

Während des gesamten Röstvorganges werden neben den genannten Verbindungen zusätzlich NO_x, CO₂ und weiteres CO aus der Verbrennung von Heizöl oder Erdgas zur Wärmeerzeugung gebildet. Beim Rösten werden pro Kilogramm Rohkaffee insgesamt 110g bis 200g organische und anorganische Bestandteile (einschließlich Wasser) frei und vom Röstgas aufgenommen [1]. Die Abgasreinigung erfolgt im Allgemeinen durch

Abschlussbericht:

Messungen zur Stickoxidbildung und -minderung in Kaffeeröstern als Grundlage zur Evaluierung regenerativer Abluftreinigungsverfahren

Entstaubung mittels Zyklonabscheidern und bei Großanlagen (Tagesproduktion > 500 kg [1]) zusätzlich durch katalytische Nachverbrennung (KNV) mit Edelmetallkatalysatoren auf keramischen Trägern, sowie in einigen Fällen durch thermische Nachverbrennungsanlagen mit rekuperativer Abluftvorwärmung (TNV) [2].

Obwohl verschiedene Bauformen von Röstern existieren, z. B.

- Chargenröster,
 - Chargenröster mit Schalenbetrieb und Wärmeübergang durch Konvektion,
 - Chargenröster mit feststehendem Röstbehälter,
 - Chargenröster als Rotations-Fließbett-Röster (mit/ohne Fließbettkühler),
- kontinuierliche Röster,

erfolgt die Reinigung der Rösterabluft bei allen Anlagen am Ende des Prozesses durch thermische bzw. thermisch-katalytische Abgasreinigung [1].

TNV-Anlagen arbeiten üblicherweise bei Temperaturen von 700 °C bis 750 °C, sind mit einer rekuperativen Abluftvorwärmung ausgestattet (Vorwärmgrad ca. 40 % ÷ 50%) und weisen einen spezifischen Brennstoffeinsatz von etwa 10 ÷ 15 g/m_N³ (bezogen auf Methan) auf, der selbstverständlich auch durch brennbare Verbindungen in der Abluft gedeckt werden kann.

In katalytischen Nachverbrennungsanlagen (KNV) werden die organischen Abluftinhaltsstoffe mit Hilfe eines Katalysators (z.B. Perowskit- oder Edelmetallkatalysatoren) oxidiert, wodurch das Temperaturniveau auf 300 ÷ 400 °C und der spezifische Brennstoffbedarf auf ca. 5 ÷ 7 g/m_N³ gesenkt werden kann. Zu beachten ist bei KNV-Anlagen, dass die Gefahr der Katalysatordeaktivierung besteht, wenn in der Abluft Stoffe enthalten sind, die den Katalysator irreversibel schädigen (sog. Katalysatorgifte).

Im Gegensatz zu TNV- und KNV-Anlagen weisen thermische Nachverbrennungsanlagen mit regenerativer Abluftvorwärmung (RNV-Anlagen), bedingt durch ihre sehr hohe Abluftvorwärmung (ca. 95% Abluftvorwärmgrad), nur einen spezifischen Brennstoffbedarf von ca. 1,5 ÷ 2 g/m_N³ auf und sind somit energetisch deutlich günstiger.

Aus der Technischen Anleitung zur Reinhaltung der Luft als maßgebliche Verwaltungsvorschrift [3] und anderen Verordnungen und Richtlinien [1, 23] ergeben sich die in Tabelle 1 genannten Grenzwerte.

Werden katalytische Abgasreinigungsanlagen zur Reinigung der Rösterabluft eingesetzt, stellen sich insbesondere die Stickoxidemissionen als problematisch heraus. Die TA-Luft schreibt hierfür einen Wert 0,35 g/m_N³ als Zielwert vor, wobei „die Möglichkeiten, die Emissionen an Stickstoffoxiden durch primärseitige und andere dem Stand der Technik entsprechende Maßnahmen zu vermindern“ auszuschöpfen sind. Erfahrungen aus der Praxis haben gezeigt, dass dieser Zielwert häufig nicht erreicht wird.

Abschlussbericht:

Messungen zur Stickoxidbildung und -minderung in Kaffeeröstern als Grundlage zur Evaluierung regenerativer Abluftreinigungsverfahren

Tab. 1: Übersicht über die wesentlichen Grenzwerte.

	Stoffklasse	Einheit	Wert	Quelle	Abschnitt
Gesamtkohlenstoff (C_{ges})	Organische Stoffe	$[mg/m^3]$	50	TA-Luft 2002	5.2.5
	Organische Stoffe Klasse I	$[mg/m^3]$	20	TA-Luft 2002	5.2.5
	Organische Stoffe Klasse II (z.B. Dichlorethan, Essigsäure, Nitromethan)	$[g/m^3]$	0,10	TA-Luft 2002	5.2.5
	Krebserzeugende Stoffe Klasse I (z.B. Arsen- und Cadmium-Verbindungen)	$[mg/m^3]$	0,05	TA-Luft 2002	5.2.7.1.1
	Krebserzeugende Stoffe Klasse II (z.B. Acrylamid, Acrylnitril, Dinitrotoluole)	$[mg/m^3]$	0,5	TA-Luft 2002	5.2.7.1.1
	Krebserzeugende Stoffe Klasse III (z.B. Benzol, Butadien, Dichlorethan)	$[mg/m^3]$	1	TA-Luft 2002	5.2.7.1.1
	Organische Stoffe	$[mg/m^3]$	20	31. BImSchV	§3 (3) 2.
Kohlenmonoxid (CO)	Gasförmige anorganische Stoffe Klasse IV (bei thermischen und katalytischen Nachverbrennungseinrichtungen)	$[g/m^3]$	0,10	TA-Luft 2002	5.2.4
Stickoxide ($NO_{x(2)}$)	Gasförmige anorganische Stoffe Klasse IV	$[g/m^3]$	0,35	TA-Luft 2002	5.2.4
	bei thermischen und katalytischen Nachverbrennungseinrichtungen	$[g/m^3]$	0,1	TA-Luft 2002	5.2.4
	bei erheblichen Gehalten von Stickstoffverbindungen in der Abluft	$[g/m^3]$	0,35	TA-Luft 2002	5.2.4
	Anlagen zum Rösten oder Mahlen von Kaffee oder Abpacken von gemahltem Kaffee (außer Altanlagen < 250 kg/h)	$[g/m^3]$	0,35	TA-Luft 2002	5.4.7.29.1
	Anlagen zum Rösten von Kaffee-Ersatzprodukten, Getreide, Kakaobohnen oder Nüssen (außer Altanlagen < 250 kg/h)	$[g/m^3]$	0,35	TA-Luft 2002	5.4.7.30.1
Schwefeloxide (SO_x)	Gasförmige anorganische Stoffe Klasse IV	$[g/m^3]$	0,35	TA-Luft 2002	5.2.4
Formaldehyd (CH_2O)	wenn $C_{ges} > 25 mg/m^3$	$[mg/m^3]$	20	VDI 3892, 2003	3
Staub	Gesamtstaub, einschließlich Feinstaub	$[mg/m^3]$	20	TA-Luft 2002	5.2.1
	Staubförmige anorganische Stoffe Klasse I (Quecksilber-, Thallium-Verbindungen)	$[mg/m^3]$	0,05	TA-Luft 2002	5.2.2
	Staubförmige anorganische Stoffe Klasse II (Blei-, Kobalt-, Nickel-, Selen-, Tellur-Verbindungen)	$[mg/m^3]$	0,5	TA-Luft 2002	5.2.2
	Staubförmige anorganische Stoffe Klasse III (Antimon-, Chrom-, Kupfer-, Mangan-, Vanadium-, Zinn-Verbindungen, Cyanide, Fluoride)	$[mg/m^3]$	1	TA-Luft 2002	5.2.2

Stand der Technik zur Minderung von Stickoxidemissionen durch Sekundärmaßnahmen sind die selektive nicht katalytische Reduktion (SNCR) und die selektive katalytische Reduktion (SCR). Bei beiden Verfahren werden die Stickoxide mit Hilfe eines Reduktionsmittels, das von außen zugeführt wird (z.B. Ammoniak oder Harnstoff) oder aus dem Verbrennungsprozess stammt (z.B. Kohlenmonoxid), reduziert, wobei das Reduktionsmittel selbst zumindest teilweise oxidiert wird. Während das SCR-Verfahren auf der katalytischen Umsetzung beruht und bei Temperaturen ab ca. 250 °C erfolgt, sind für das SNCR-Verfahren Temperaturen ab ca. 850 °C erforderlich.

Da in den an Kaffeeröstern bisher eingesetzten Abgasreinigungsanlagen das für die nicht katalytische Reduktion erforderliche Temperaturniveau nicht erreicht wird und ein zusätzliches Aufheizen (auch bei Einsatz einer Wärmerückgewinnung) die Energieeffizienz verschlechtern würde, wird im Allgemeinen die katalytische Stickoxidreduktion favorisiert. Auch hier ist die Gefahr der Deaktivierung zu berücksichtigen.

Weiterhin weisen die oben genannten sekundären Stickoxideminderungsmaßnahmen allgemein bestimmte Nachteile auf. Im Idealfall – bei vollständiger Reduktion und optimalem Reaktionsablauf – würden die Stickoxide vollständig zu elementarem Stickstoff reduziert und die übrigen Bestandteile des Reduktionsmittels vollständig oxidiert. Da die Reaktionen aber technisch immer durch die Verweilzeit und Durchmischung begrenzt sind, können die Stickoxide nicht vollständig entfernt werden und ein Teil des Reduktionsmittels tritt unreaktiv zusammen mit dem Reingas aus (Reduktionsmittelschlupf).

Zu erwähnen ist in diesem Zusammenhang auch, dass bei diesen Entstickungsverfahren neben elementarem Stickstoff auch Distickstoffoxid (N_2O , Lachgas) in nennenswertem Maße gebildet wird (Verschiebung des thermodynamischen Gleichgewichts), was

Abschlussbericht:

Messungen zur Stickoxidbildung und -minderung in Kaffeeröstern als Grundlage zur Evaluierung regenerativer Abluftreinigungsverfahren

zukünftig zu neuen Herausforderungen führen kann (N_2O wird ein Treibhauspotential bzw. CO_2 -Äquivalent von ca. 300 zugemessen).

Weiterhin werden die genannten Entstickungsverfahren in Bereichen der Lebensmittelindustrie äußerst ungern eingesetzt, da häufig eine Verunreinigung der Produkte durch die benötigten Reduktionsmittel (Ammoniak, Harnstoff) befürchtet wird.

In RNV-Anlagen ist die spezifische Stickoxidbildung, insbesondere bei flammenloser Verbrennung, wesentlich geringer als bei TNV-Anlagen [4]. Es stellt sich daher die Frage, ob bei Einsatz von regenerativen Nachverbrennungsanlagen zur Reinigung der Rösterabluft bei gleichzeitiger Einhaltung eines Emissionswertes an Stickoxiden von $0,35 \text{ g/m}_N^3$ unter Umständen auf eine zusätzliche Entstickungsstufe verzichtet werden kann.

Ein weiterer Vorteil von RNV-Anlagen ist darin zu sehen, dass die im Brennraum herrschende Temperatur von ca. $850 \div 900^\circ\text{C}$ das optimale Temperaturniveau zur Anwendung des SNCR-Verfahrens darstellt [4]. Sollte durch die regenerative Nachverbrennung allein der geforderte Stickoxidgrenzwert nicht eingehalten werden können, kann hier ein entsprechendes Entstickungssystem mit verhältnismäßig geringem Mehraufwand implementiert werden. Auch die Bildung von N_2O bei der Entstickung kann durch geeignete Temperaturführung vermindert werden.

Neben dem Stickoxid-Grenzwert müssen alle thermischen Nachverbrennungsanlagen auch den Grenzwert für Kohlenmonoxid von $0,10 \text{ g/m}_N^3$ einhalten. Da die Reaktionsgeschwindigkeit der Oxidation von Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid mit zunehmender Temperatur steigt, kann der Grenzwert bei TNV-Anlagen im Normalfall (bei korrekter Auslegung der Anlage) sicher eingehalten werden, wenn die Brennkammer-Temperatur entsprechend weit erhöht wird. Dies vergrößert jedoch den Brennstoffbedarf. Bei RNV-Anlagen ist die Brennraumtemperatur meist von vorneherein ausreichend hoch, um den Kohlenmonoxid-Grenzwert sicher einzuhalten. Aber selbst wenn die Reaktionstemperatur erhöht werden müsste, wäre der zusätzliche Brennstoffbedarf deutlich geringer als bei TNV-Anlagen.

Für die Emissionen von gasförmigen organischen Verbindungen (Gesamtkohlenstoff, C_{ges}) gilt allgemein ein Grenzwert von 50 mg/m_N^3 . Bei TNV- und RNV-Anlagen wird aber auch vielfach der niedrigere Grenzwert 20 mg/m_N^3 aus der 31. BImSchV angewandt, da dieser als Stand der Technik betrachtet wird.

2. Zielsetzung

Ziel dieses Projektes ist, die grundsätzliche Anwendbarkeit von regenerativen Nachverbrennungsanlagen zur Abgasreinigung an Kaffeeröstern exemplarisch zu untersuchen, und das dort vorherrschende Stickoxidbildungs- und Minderungspotential einzuschätzen.

Abschlussbericht:

Messungen zur Stickoxidbildung und -minderung in Kaffeeröstern als Grundlage zur Evaluierung regenerativer Abluftreinigungsverfahren

Hierzu wurden die verfahrenstechnischen Randbedingungen der Abgasreinigungseinrichtung einer industriellen Röstanlage gemessen und Versuche an der RNV-Anlage im Technikum der CUTEC-Institut GmbH durchgeführt.

Auf Basis der Messergebnisse wird die Einsetzbarkeit von RNV-Anlagen im Vergleich mit den bestehenden Systemen geprüft und bewertet.

Gleichzeitig sollen die Ergebnisse dazu dienen, den gegebenenfalls notwendigen weiteren Forschungs- und Entwicklungsbedarf aufzuzeigen.

3. Arbeitsprogramm

Der Projektablauf gliedert sich im Wesentlichen in zwei Teile. Im ersten Teil (A) wurden die realen verfahrenstechnischen Randbedingungen der Abgasreinigung an einem Kaffeeröster ermittelt, im zweiten (B) wird die Stickoxidbildung und –minderung im Technikum exemplarisch untersucht.

3.1. Teil A: Messtechnische Aufnahme der verfahrenstechnischen Randbedingungen an einer repräsentativen Röstanlage

Die Aufnahme der Randbedingungen eines Industrierösters erfolgte an einem kontinuierlich betriebenen Röster eines bekannten Kaffee-Herstellers. Da der Betreiber den notwendigen Messeinsätzen nur unter der Bedingung zugestimmt hat, dass alle Messergebnisse anonymisiert wiedergegeben werden, und jede Möglichkeit der Rückverfolgbarkeit ausgeschlossen wird, dürfen hier keine weiteren Informationen über das Unternehmen, den Standort, das Rösterfabrikat, den Röstertyp oder die Kaffeerezeptur angegeben werden.

Der Röster ist mit einer Abluftreinigung ausgestattet, die aus einem thermischem Vorreiniger (Lufterhitzer) und einer nachgeschalteten katalytischen Stufe besteht.

In zwei Messeinsätzen, die jeweils zwei bis drei Tage dauerten, wurden an dem Röster an verschiedenen Positionen die im Rahmen dieser Untersuchung wesentlichen Gas-komponenten und verfahrenstechnischen Parameter bestimmt.

Eine schematische Darstellung des Prozesses und der untersuchten Messstellen ist in Abbildung 1 gezeigt.

Abschlussbericht:

Messungen zur Stickoxidbildung und -minderung in Kaffeeröstern als Grundlage zur Evaluierung regenerativer Abluftreinigungsverfahren

8

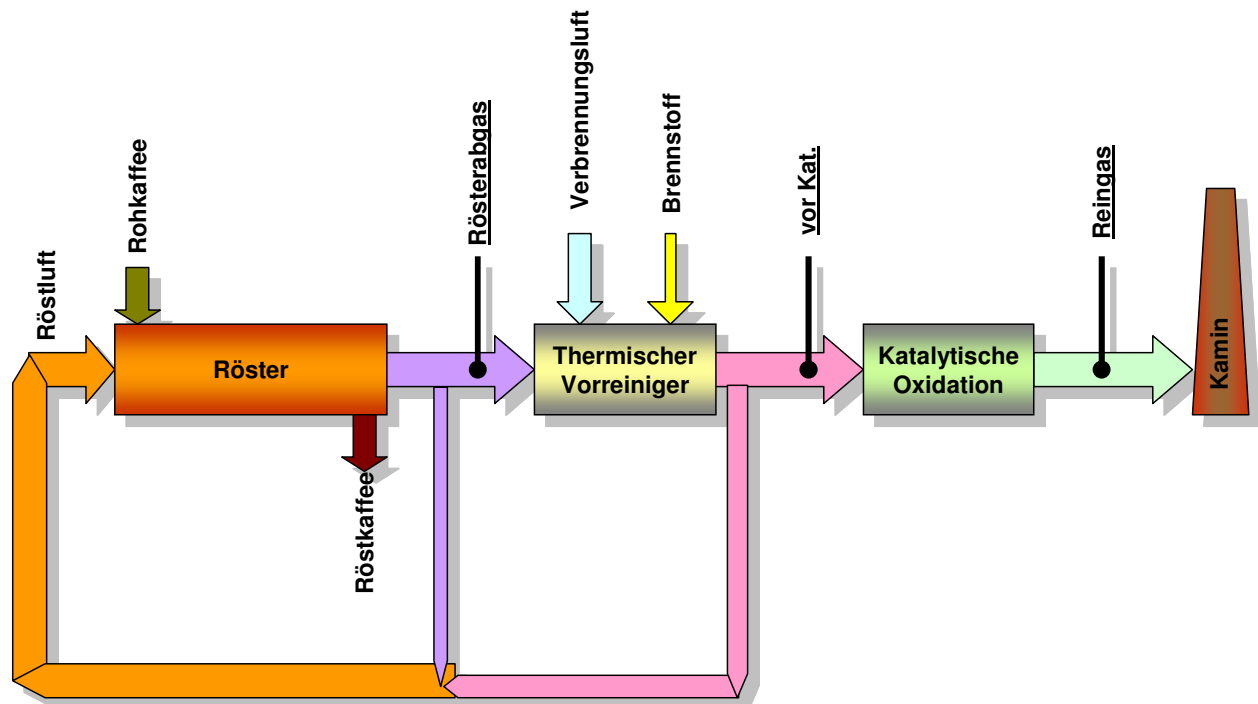


Abb. 1: Schematische Darstellung des Röstprozesses, der Abgasreinigung und der Lage der Messstellen.

Die Gaskomponenten O_2 , C_{ges} , CO , CO_2 , NO , NO_2 , N_2O und SO_2 wurden mit verschiedenen Analysatoren kontinuierlich gemessen und die Messwerte elektronisch erfasst. Aus den aufgenommenen Messwerten wurden anschließend Mittelwerte berechnet.

Diskontinuierlich bestimmt wurden Gasfeuchte, Temperatur, statischer Druck und Volumenstrom.

Zusätzlich wurde der Gasstrom nach dem Röster und nach dem thermischen Vorreiniger diskontinuierlich beprobt und die Proben gaschromatographisch analysiert.

3.1.1. Verfahrenstechnische Randbedingungen

Eine Zusammenstellung der verfahrenstechnischen Parameter zeigt Tabelle 2. Die einzelnen Größen wurden an den drei Messstellen diskontinuierlich gemessen. Am Katalysatorein- und -austritt wurden mehrere Messungen, zum Teil bei verschiedenen Kaffeesorten durchgeführt.

Die Temperatur des Röstabgases betrug im Mittel ca. $237^\circ C$. Durch den thermischen Vorreiniger (Luffterhitzer) wurde der Gasstrom auf $380^\circ C$ bis $400^\circ C$ aufgeheizt. Durch die exothermen Oxidationsreaktionen im Katalysator erwärmt sich der Gasstrom im Katalysator um ca. $50K$, also auf $(430..450)^\circ C$.

Der Reingasvolumenstrom wurde diskontinuierlich durch eine Messung des Geschwindigkeitsprofils über den Querschnitt des Reingaskanals bestimmt. Er beträgt umgerechnet auf Normzustand $2.777 \text{ m}_N^3/\text{h}$ (feucht).

Abschlussbericht:

Messungen zur Stickoxidbildung und -minderung in Kaffeeröstern als Grundlage zur Evaluierung regenerativer Abluftreinigungsverfahren

Geht man angenähert davon aus, dass der Lufterhitzer den Gasstrom um 150K erwärmt, so wäre hierfür eine Brennerleistung von ca.

$$\begin{aligned}\dot{Q} &= \dot{V}_N \cdot \rho_N \cdot c_p \cdot \Delta T \\ &\approx \frac{2.777 \text{ m}_N^3}{3.600 \text{ s}} \cdot 1,1 \frac{\text{kg}}{\text{m}_N^3} \cdot 1 \frac{\text{kJ}}{\text{kgK}} \cdot 150\text{K} \\ &\approx 127\text{kW}\end{aligned}$$

erforderlich, was einem Erdgasbedarf von etwa 12 m³/h entspricht (Erdgas Gruppe H).

Die Abgasfeuchte wurde durch Adsorption an Kieselgel bestimmt und betrug zwischen 350 g/m_N³_{tr.} und 380 g/m_N³_{tr.}, was etwa 31 Vol.-% entspricht.

Tab. 2: Übersicht über die verfahrenstechnischen Parameter.

Messstelle	Rohkaffeeseite	Temperatur	Gesamtdruck	Volumenstrom	H ₂ O
		[°C]	[mbar]	[m _N ³ _{f./h}]	[g/m _N ³ _{tr.}]
		diskont.	diskont.	diskont.	diskont.
Rösterabgas	Santos	237			
vor Kat.	Santos	382	1.005,9		354,8
	Peru		1.002,6		
	Santos	401	1.013,0		367,7
Reingas	Santos		1.013,0		
	Santos	451	1.009,9	2.777	382,7
	Santos		1.002,3		

3.1.2. Konzentrationen von Sauerstoff und Kohlenstoffverbindungen

Die gemessenen Konzentrationen von Sauerstoff, unverbrannten Kohlenwasserstoffen (C_{ges}), Kohlenmonoxid und Kohlendioxid sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Der Sauerstoffgehalt lag zwischen 12,3 Vol.-% im Rohgas und 10,5 Vol.-% im Reingas, wobei offenbar im thermischen Vorreiniger ein geringer Teil des Sauerstoffs aus dem Rohgas in der Brennerflamme und der Teiloxidation der Kohlenwasserstoffe verbraucht wird.

Die Konzentration der unverbrannten Kohlenwasserstoffe wurde mit einem Flammenionisations-Detektor (FID) gemessen, der mit Hilfe eines propanhaltigen Prüfgases kalibriert wurde. Da es sich beim Rösterabgas um ein komplexes Gemisch aus zahlreichen unterschiedlichen Kohlenwasserstoffen handelt, ist es nicht möglich, von dem angezeigten Wert auf die Konzentrationen der Originalsubstanzen zurückzurechnen. Daher sind die angegebenen Werte als Propan-Äquivalente zu betrachten.

Abschlussbericht:

Messungen zur Stickoxidbildung und -minderung in Kaffeeröstern als Grundlage zur Evaluierung regenerativer Abluftreinigungsverfahren

Weiterhin sind alle nachfolgend genannten Konzentrationen ohne Sauerstoff-Bezug dargestellt.

Tab. 3: Übersicht über die gemessenen Konzentrationen von Sauerstoff und Kohlenstoffverbindungen.

Messstelle	Rohkaffeesorte	O ₂	C _{ges}	C _{ges}	CO	CO ₂
		[Vol.-% _{tr.}]	[ppm _{C3.f.}]	[mg/m ³ _{tr.}]	[mg/m ³ _{tr.}]	[Vol.-% _{tr.}]
		Uras	FID	berechnet		Uras
Rösterabgas	Santos	12,3	610,0	1.420,8	1.223,0	5,7
vor Kat.	Santos	11,5			1.456,6	5,5
	Peru	10,9	315,0	733,7	1.163,5	5,7
	Santos	11,6	482,0	1.122,7	1.504,0	5,9
Reingas	Santos	11,0	37,9	88,3	53,0	6,6
	Santos	10,9	21,0	48,8	50,5	6,1
	Santos	10,5			61,8	6,3

Die Kohlenwasserstoffkonzentration im Rösterabgas betrug ca. 1.400 mg/m³_{tr.}, was verglichen mit der in der VDI-Richtlinie 3892 genannten Maximalkonzentration von 10.000 mg/m³ verhältnismäßig gering erscheint. Allerdings fehlen in der Richtlinie auch Angaben darüber, unter welchen Bedingungen dieser Maximalwert erreicht wird.

Nach dem thermischen Vorreiniger sinkt die Konzentration auf etwa 1.100 mg/m³_{tr.} bei der Kaffee-Sorte „Santos“, was zeigt, dass ein Teil der unverbrannten Kohlenwasserstoffe dort oxidiert oder zumindest teiloxidiert wurde. Bei der Sorte „Peru“ ist der Wert mit 730 mg/m³_{tr.} etwas geringer, allerdings ist anzunehmen, dass in diesem Fall auch die Rohgaskonzentration niedriger gewesen wäre.

Im Reingas nach dem Katalysator sind die Kohlenwasserstoffe weitgehend oxidiert, so dass die C_{ges}-Konzentration nur noch 48,8 mg/m³_{tr.} bzw. 88,3 mg/m³_{tr.} beträgt.

Der Oxidationsverlauf in der Abgasreinigung lässt sich auch anhand der Kohlenmonoxid-Konzentrationen nachvollziehen. Ausgehend von ca. 1.200 mg/m³_{tr.} im Rösterabgas steigt diese nach dem thermischen Vorreiniger auf ca. 1.500 mg/m³_{tr.} (Santos) an und sinkt am Ende des Katalysators auf etwa (50..60) mg/m³_{tr.}

Die weitgehende Oxidation der unverbrannten Bestandteile im Katalysator schlägt sich auch in einer höheren Kohlendioxidkonzentration im Reingas von (6,1..6,6) Vol.-% verglichen mit der Eintrittskonzentration von (5,5..5,9) Vol.-% nieder, wobei die Teiloxidation im thermischen Vorreiniger anhand der begrenzten Anzahl von Messwerten nicht zweifelsfrei nachvollzogen werden kann.

Die gemessene Rohgaskonzentration von CO liegt recht gut innerhalb der von der VDI 3892 genannten Bandbreite von (500..3.000) mg/m³_{tr.}, wohingegen die bestimmte CO₂-Konzentration deutlich höher liegt, als der dort genannte Bereich von (1..3) Vol.-%. Dies ist auf die Rezirkulation eines gewissen Anteils des Rösterabgases zurückzuführen.

Neben den oben genannten Messungen wurden nach den einzelnen Prozessstufen auch einzelne Gasproben entnommen (Gasbeutel) und einem Speziallabor (K-UTEC, Sondershausen) zur Analyse gegeben. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tab. 4: Übersicht über die Analyseergebnisse der gezogenen Gasproben.

Messstelle	O ₂	N ₂	CO ₂	CO		CH ₄		C ₂ H ₆		C ₂ H ₄	
	[Vol.-%]	[Vol.-%]	[Vol.-%]	[Vol.-%]	[mg/m ³ _{tr.}]	[Vol.-%]	[mg/m ³ _{tr.}]	[Vol.-%]	[mg/m ³ _{tr.}]	[Vol.-%]	[mg/m ³ _{tr.}]
					berechnet		berechnet		berechnet		berechnet
Rösterabgas	12,74	81,35	5,34	0,087	1576,1	0,00152	15,7	0,00019	3,7	0,0037	67,0
vor Kat.	13,37					0,00128	13,3	0,00009	1,7	0,0031	56,2
Reingas	11,8					0,00149	15,4				

Die Konzentrationen von Sauerstoff, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid zeigen gute Übereinstimmung mit den kontinuierlichen Messungen. Für die CO-Konzentration wurde zwar bei der kontinuierlichen Messung eine etwas geringere Konzentration bestimmt, allerdings wurde die diskontinuierliche Beprobung auch zu einem anderen Zeitpunkt durchgeführt.

Ein interessantes Ergebnis der Probennahme ist, dass neben Ethan und Ethen auch ein gewisser Anteil Methan im Rösterabgas enthalten ist. Da dieses von Oxidationskatalysatoren meist in nur sehr geringem Maße umgesetzt wird, besteht auch im Reingas ein wesentlicher Anteil des Gesamtkohlenstoffs aus Methan. Es ist zwar nicht bekannt, ob der Methananteil aus dem Röstprozess selbst entstammt oder aus einer unvollständigen Verbrennung im Luftherhitzer, dennoch ist zu empfehlen, den Luftherhitzer in dieser Hinsicht zu überprüfen.

3.1.3. Konzentrationen von anorganischen Verbindungen

Das stärkste Augenmerk bei den vorgenommenen Messungen lag auf den Stickoxid-Konzentrationen. Um diese umfassender als im Rahmen von Emissionsmessungen üblich beurteilen zu können, wurden ein Analysator für NO und NO₂ (Limas) sowie ein Analysator für die Spezies NO und N₂O (Uras) eingesetzt. Die NO_x-Konzentration wurde dann aus den zur Verfügung stehenden Einzelkonzentrationen rechnerisch ermittelt, indem die NO-Konzentration in NO₂ umgerechnet und zum Wert der gemessenen NO₂-Konzentration hinzuaddiert wurde.

Die Zusammenfassung der Ergebnisse zeigt Tabelle 5.

Im Rösterabgas sind 202 mg/m³_{tr.} NO enthalten. Die berechnete NO_x-Konzentration beträgt 263 mg/m³_{tr.}, sie wird jedoch in Wirklichkeit etwas höher sein, da die NO₂-Konzentration in diesem Fall nicht gemessen wurde. Da das Temperaturniveau im Röster deutlich unter dem für die Stickoxidbildung erforderlichen liegt, ist davon auszugehen, dass der wesentliche Teil dieser Stickoxide bereits im Luftherhitzer erzeugt und durch das rezirkulierte Reingas eingetragen wird.

Abschlussbericht:

Messungen zur Stickoxidbildung und -minderung in Kaffeeröstern als Grundlage zur Evaluierung regenerativer Abluftreinigungsverfahren

Die Stickstoffmonoxid-Konzentration nach dem thermischen Vorreiniger liegt im Bereich von (140..170) $\text{mg}/\text{m}^3_{\text{tr.}}$, wobei ein Unterschied für die verschiedenen Kaffeesorten festzustellen ist. Ob das Konzentrationsniveau tatsächlich niedriger ist als im Rohgas, kann anhand der Messdaten nicht beurteilt werden, da die Messungen nicht zeitgleich durchgeführt wurden.

Die Stickstoffdioxid-Konzentration von 10 $\text{mg}/\text{m}^3_{\text{tr.}}$ bzw. 38 $\text{mg}/\text{m}^3_{\text{tr.}}$ ist gegenüber der NO-Konzentration deutlich geringer. Auch hier ist offenbar eine Abhängigkeit von der Kaffee-Sorte gegeben.

Weiterhin ist festzustellen, dass auch Lachgas (N_2O) in nennenswertem Maße vorhanden ist. Nach Korrektur der Querempfindlichkeit des N_2O -Analysators gegenüber Kohlenmonoxid ergeben sich Werte von ca. 45 $\text{mg}/\text{m}^3_{\text{tr.}}$.

Nach dem Katalysator sind die Stickoxid-Konzentrationen deutlich erhöht. Die NO-Konzentration liegt zwischen ca. 630 $\text{mg}/\text{m}^3_{\text{tr.}}$ und 780 $\text{mg}/\text{m}^3_{\text{tr.}}$, die NO_2 -Konzentration beträgt ca. (80..160) $\text{mg}/\text{m}^3_{\text{tr.}}$ und die N_2O -Konzentration etwa 90 $\text{mg}/\text{m}^3_{\text{tr.}}$.

Dieses Verhalten ist bekannt und beruht zum einen darauf, dass die Oxidation, bedingt durch die verminderte Aktivierungsenergie der chemischen Reaktionen, nahezu schlagartig erfolgt. Zum anderen ist der Oxidationskatalysator bewusst so gestaltet, dass möglichst viele Oxidations- und möglichst wenig Reduktionsreaktionen ablaufen. Des Weiteren ist die Verweilzeit im Katalysator nur sehr gering (im Bereich von 0,5s). Dies alles trägt dazu bei, dass einmal gebildete Stickoxide weitestgehend erhalten bleiben.

Tab. 5: Übersicht über die gemessenen Konzentrationen anorganischer Oxide.

Messstelle	Rohkaffeesorte	NO		NO ₂	NO _x	N ₂ O	N ₂ O	N ₂ O	SO ₂
		[mg/m ³ _{tr.}]		[mg/m ³ _{tr.}]	[mg/m ³ _{tr.}]	[ppm _{tr.}]	[mg/m ³ _{tr.}]	[mg/m ³ _{tr.}]	[mg/m ³ _{tr.}]
		Limas	Uras	Limas	berechnet	Uras	berechnet	korrigiert	Uras
Rösterabgas	Santos	202,0			263,1				
vor Kat.	Santos	174,6	171,6	10,0	277,7	35,0	68,7	45,8	55,3
	Peru	151,0	138,6	37,8	269,4	31,3	61,5	43,1	65,1
	Santos		171,0						
Reingas	Santos		643,0		985,9				
	Santos	626,6	635,5	157,0	1.117,8	44,4	87,3	86,0	20,8
	Santos	758,4	777,2	77,6	1.240,5	48,3	94,8	93,3	38,7

Der Anstieg der Stickoxid-Konzentrationen nach dem Katalysator wird auch aus Abbildung 2 (a) deutlich. Betrachtet man die Verteilung der unterschiedlichen Stickoxid-Spezies, in Abbildung 2 (b) dargestellt als Anteil der jeweiligen Komponente an der Summenkonzentration, so scheinen innerhalb des Katalysators NO und NO₂ bevorzugt gebildet zu werden, wohingegen der Lachgasanteil eher abnimmt. Allerdings kann dieser Zusammenhang auf Grund der geringen Anzahl Messungen an nur einem Katalysatortyp nicht als allgemein gültig betrachtet werden.

Abschlussbericht:

Messungen zur Stickoxidbildung und -minderung in Kaffeeröstern als Grundlage zur Evaluierung regenerativer Abluftreinigungsverfahren

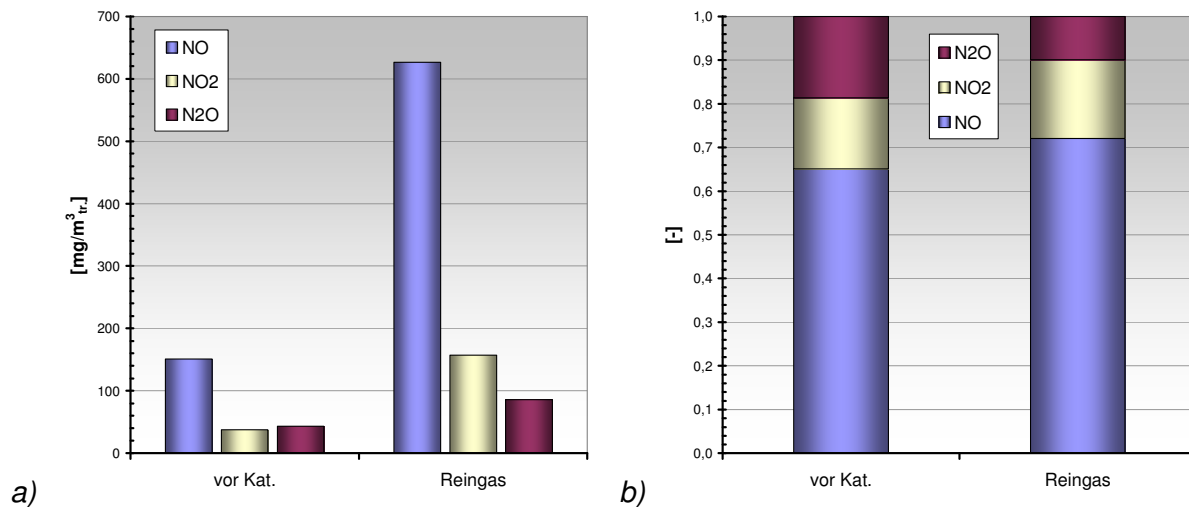


Abb. 2: Verteilung der Stickoxid-Komponenten vor und nach Katalysator: (a) Konzentration; (b) Massenanteil.

3.1.4. Identifizierte stickstoffhaltige Kohlenwasserstoffe

Da die Bildung von Stickoxiden bei der Oxidation der stickstoffhaltigen Kohlenwasserstoffe in diesem Zusammenhang eine ganz wesentliche Rolle spielt, wurden Rösterabgas und der Gasstrom am Katalysatoreintritt diskontinuierlich beprobt und einer gaschromatographischen Untersuchung zugeführt.

Die Probenahmeapparatur ist so aufgebaut, dass Gas über einen Messstutzen aus dem Prozess abgesaugt wird und das Messgas nacheinander eine Kondensatfalle, Aktivkohle und Silicagel durchströmt. Gut wasserlösliche Verbindungen sind eher im Kondensat enthalten, unpolare Moleküle werden bevorzugt an Aktivkohle, polare Moleküle an Silicagel adsorbiert. Da die einzelnen Abscheider in Reihe angeordnet sind, können auf den hinteren Abscheidern nur die Komponenten aufgefangen werden, die noch nicht in den vorderen abgeschieden wurden.

Aus den Kondensat- und Aktivkohleproben wurden die Verbindungen mit Schwefelkohlenstoff extrahiert, aus den Silicagelproben mit Dichlormethan / Methanol (1:1). Die Extrakte wurden dann mit einem Gaschromatographen (QP 5050 von Shimadzu) analysiert. Zusätzlich wurden von unbeladenen Proben jeweils Blindwerte bestimmt.

Die einzelnen Chromatogramme sind im Anhang abgebildet (Abbildungen A1 bis A9).

Die durch das GC identifizierten stickstoffhaltigen Kohlenwasserstoffverbindungen sind in Tabelle 6 aufgelistet, ihre Strukturformeln sind zusätzlich in Abbildung 3 gezeigt.

Abschlussbericht:

Messungen zur Stickoxidbildung und -minderung in Kaffeeröstern als Grundlage zur Evaluierung regenerativer Abluftreinigungsverfahren

Tab. 6: Identifizierte stickstoffhaltige Kohlenwasserstoffverbindungen.

Name	Peaknummern					
	Rösterabgas			vor Kat.		
	Kondensat	Aktivkohle	Silicagel	Kondensat	Aktivkohle	Silicagel
Caffein (C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂)	13			12		
Pyrazin (C ₄ H ₄ N ₂)		18			18	
Pyrazin, 2,5-dimethyl- (C ₆ H ₈ N ₂)	7	37			43	
Pyrazin, ethyl- (C ₆ H ₈ N ₂)		38				
Pyrazin, methyl- (C ₅ H ₆ N ₂)	3	27			30	
Pyrrol, 1-methyl- (C ₅ H ₇ N)					19	
Thiocyanic acid, methyl ester (C ₂ H ₃ N S)		17			17	

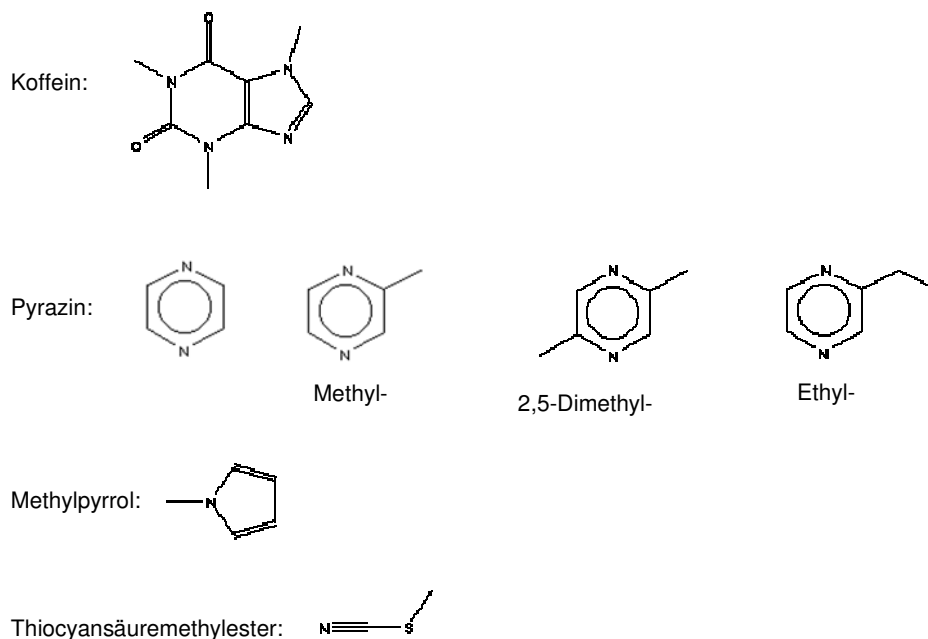


Abb. 3: Strukturformeln der identifizierten stickstoffhaltigen Kohlenwasserstoffe.

Wie zu erwarten war, wurde unter anderem Koffein identifiziert, daneben verschiedene Pyrazine und Methylpyrrol, die bekannte Aromabestandteile des Kaffees sind [7-14], sowie Thiocyansäuremethylester.

Obwohl die Pyrazin- und Pyrrolringe Ähnlichkeit mit den beiden Ringgruppen des Koffeins haben, kann nicht unbedingt davon ausgegangen werden, dass es sich um Abbauprodukte desselben handelt.

Nicht unerwähnt bleiben soll die Möglichkeit, dass nicht alle Verbindungen exakt vom GC erkannt worden sind. Dies kann auftreten, wenn sich zwei Stoffe kaum in ihrer Strukturformel unterscheiden und ihre Retentionszeiten so nahe beieinander liegen, dass sich keine abgegrenzten Spitzen im Chromatogramm ergeben.

Abschlussbericht:

Messungen zur Stickoxidbildung und -minderung in Kaffeeröstern als Grundlage zur Evaluierung regenerativer Abluftreinigungsverfahren

3.1.5. Identifizierte nicht-stickstoffhaltige Kohlenwasserstoffe

Neben den stickstoffhaltigen Kohlenwasserstoffen konnten über 70 andere organische Verbindungen festgestellt werden (Tabellen 7+8). Häufige Substanzgruppen sind Alkane, Alkene, Furane, allgemein bekannte Verbindungen beispielsweise Aceton, Benzol, Toluol, Ethanol.

Da die genaue Analyse und Interpretation dieser Inhaltsstoffe nicht Gegenstand dieser Untersuchung ist, wird auf die Fachliteratur verwiesen [7-14].

Tab. 7: Identifizierte nicht-stickstoffhaltige Kohlenwasserstoffverbindungen.

Name	Peaknummern					
	Rösterabgas			vor Kat.		
	Kondensat	Aktivkohle	Silicagel	Kondensat	Aktivkohle	Silicagel
1,2-Butanol, 1-chloro- (C4 H9 Cl O)						8
1,2-Dichlorethen (C2 H2 Cl2)						4
1,7-Octadien (C8 H14)					23	
1-Decen (C10 H20)		43			48,51	
1-Dodecanol (C12 H26 O)		52				
1-Dodecen (C12 H24)		49			56	
1-Hepten (C7 H14)		15			15	
1-Hepten, 2,6-dimethyl- (C9 H18)					33	
1-Hexanol (C6 H14 O)					24	
1-Nonadecanol (C19 H40 O)				13		
1-Nonanol (C9 H20 O)		46				
1-Nonanol, 4,8-dimethyl- (C11 H24 O)					66	
1-Nonen (C9 H18)		33			39	
1-Octadecen (C18 H36)					63	
1-Octanol, dimethyl- (C10 H22 O)		60				
1-Octen (C8 H16)		24			26	
1-Pentadecen (C15 H30)					61	
1-Tetradecen (C14 H28)		57,59			59,64	
2,4-Decadienal (C10 H16 O)		54				
2-Butanon, 3-methyl- (C5 H10 O)		14			14	
2-Butenal (C4 H6 O)		8			8	
2-Furancarboxaldehyd, 5-methyl- (C6 H6 O2)	8	40		6	45	
2-Furanmethanol (C5 H6 O2)		29		4	34	
2-Heptanon (C7 H14 O)		32			38	
2-Heptenal (C7 H12 O)		39			44	
2-Hexanon (C6 H12 O)		23			25	
2-Hexen-4-ol, 5-methyl- (C7 H14 O)?		20				
2-Methoxy-4-vinylphenol (C9 H10 O2)	10			8		
2-Octenal (C8 H14 O)		45			50	
2-Pentadecanon, 6,10,14-trimethyl- (C18 H36 O)				11		
2-Propanon, 1-hydroxy- (C3 H6 O2)					6	
2-Undecanon, 6,10-dimethyl- (C13 H26 O)	12					
3(2H)-Furanon, dihydro-2-methyl- (C5 H8 O2)		26			28	
3,3-Dimethylpentan-2-on (C7 H14 O)		21				
3-Hydroxy-3-methyl-2-butanon (C5 H10 O2)			8			
3-Tetradecen (C14 H28)		55				
4-Cyclopenten-1,3-dion (C5 H4 O2)	6	31		5	36	

Abschlussbericht:

Messungen zur Stickoxidbildung und -minderung in Kaffeeröstern als Grundlage zur Evaluierung regenerativer Abluftreinigungsverfahren

Tab. 8: Identifizierte nicht-stickstoffhaltige Kohlenwasserstoffverbindungen (Fortsetzung).

Name	Peaknummern					
	Rösterabgas			vor Kat.		
	Kondensat	Aktivkohle	Silicagel	Kondensat	Aktivkohle	Silicagel
Aceton (C3 H6 O)		5			5	
Benzaldehyd (C7 H6 O)		41		7	46	
Benzol (C6 H6)		10			10	
Benzol acetaldehyd (C8 H8 O)	9					
Butanal, 2-methyl- (C5 H10 O)		11			11	
Butanal, 3-methyl- (C5 H10 O)		9			9	
Buttersäure, 2-methylcyclohexyl (C11 H20 O2)					21	
Buttersäure, anhydrid (C8 H14 O3)		42				
Cyclobutanol (C4 H8 O)					3	
Cyclohexan, chloro (C6 H11 Cl)		13			13	
Cyclopropan, octyl (C11 H22)					54	
Cyclopropyl carbinol (C4 H8 O)		3				
Decanal (C10 H20 O)		50,56,58			55,62	
Essigsäure ethenyl ester (C4 H6 O2)		30			35	
Essigsäure, anhydrid (C4 H6 O3)					29	
Essigsäure, methyl ester (C3 H6 O2)		6				
Ethanol (C2 H6 O)		4			4	
Ethanon, 1-(2-furanyl)- (C6 H6 O2)		36			42	
Ethanon, 1-cyclobutyl- (C6 H10 O)					22	
Furan, tetrahydro-2-methyl- (C5 H10 O)		12			12	
Furanmethanol (C5 H6 O2)	5					
Furfural (C5 H4 O2)	4	28		3	32	
Furfuryl Format (C6 H6 O3)		35				
Heptanal (C7 H14 O)		34			40	
Hexadecanal (C16 H32 O)	11			10	60,65	
Hexanal (C6 H12 O)		25			27	
langkettige Säure mit ethyl ester-Rest (C20 - C24)				16		
langkettiges Keton (C11 - C15)				18		
n-Hexadecanoic acid (C16 H32 O2)				15		
Nonanal (C9 H18 O)		47			52	
Octan, 1-chloro- (C8 H17 Cl)		48			53	
Octanal (C8 H16 O)		44			49	
Pentan, 2,3-dimethyl- (C7 H16)		22				
Pentanal (C5 H10 O)		16			16	
Toluol (C7 H8)		19	7		20	7
Undecanal (C11 H22 O)		53			57	

3.1.6. Bewertung der Messergebnisse

Insgesamt sind die erhaltenen Messergebnisse wie folgt zu bewerten:

- Die Gesamtkohlenstoff-Konzentration im Reingas (hinter Katalysator) liegt in einem Fall knapp unter dem TA-Luft Grenzwert von $50 \text{ mg/m}^3_{\text{tr}}$, daher wäre in diesem Fall nach der derzeitigen Genehmigungspraxis zusätzlich die Formaldehyd-Konzentration zu bestimmen. In den mittels GC/MS untersuchten Gasproben vom Rösteraustritt und Katalysatoreintritt wurde allerdings kein Formaldehyd festgestellt. Im zweiten Fall liegt der Messwert von $88 \text{ mg/m}^3_{\text{tr}}$ deutlich über dem Grenzwert.
- Der Kohlenmonoxid-Grenzwert von $0,10 \text{ g/m}^3_{\text{tr}}$ ist in allen Fällen eingehalten.

- Der Stickoxid-Zielwert von $0,35 \text{ g/m}^3_{\text{tr}}$ wurde bei keiner der Messungen erreicht, die Messwerte sind etwa um den Faktor 3 größer.
- Die mittels GC/MS identifizierten Gaskomponenten bzw. Substanzgruppen stimmen gut mit Angaben in der Literatur überein.

Grundsätzlich entsprechen die Messergebnisse den Erwartungen. Insbesondere bei der Änderung der Gaszusammensetzung hinsichtlich der Hauptkomponenten C_{ges} , CO und NO_x vom Rösteraustritt über den thermischen Vorreiniger bis zum Katalysatoraustritt haben sich bekannte Zusammenhänge erneut bestätigt (Abb. 4). Im thermischen Vorreiniger werden die Kohlenwasserstoffverbindungen teiloxidiert, was mit einer geringen Abnahme von C_{ges} und einem leichten Anstieg von CO einhergeht. Im Katalysator werden die verbliebenen brennbaren Bestandteile weitestgehend oxidiert, so dass die C_{ges} - und CO-Konzentrationen deutlich abnehmen. Hierbei werden in hohem Maße Stickoxide gebildet.

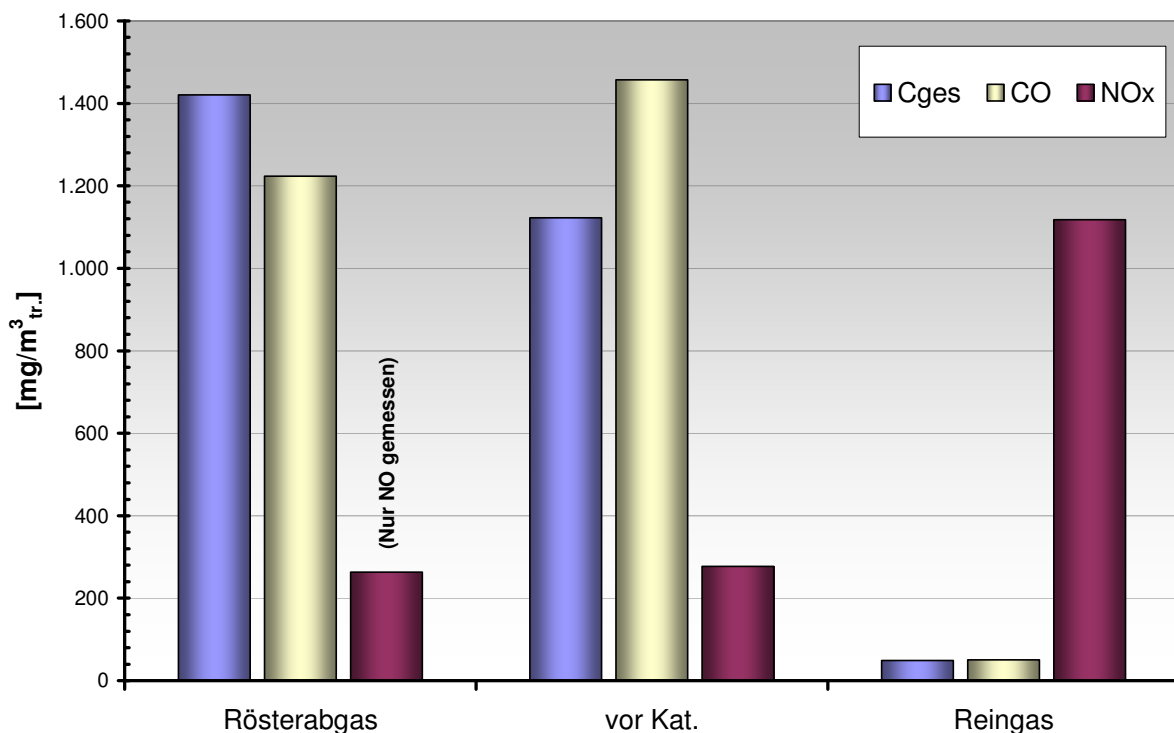


Abb. 4: Vergleich der Konzentrationen der emissionsrelevanten Gaskomponenten an den einzelnen Messpositionen.

3.2. Teil B: Versuche zur Stickoxidbildung und -minderung an der RNV-Anlage im Technikum

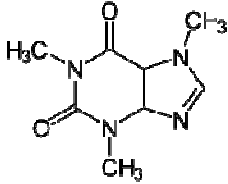
Bevor der Experimentaltail im Technikum des CUTEC-Institutes begonnen werden konnte, mussten verhältnismäßig umfangreiche Voruntersuchungen und Umbauarbeiten durchgeführt werden.

3.2.1. Voruntersuchungen im Labor

Da bei Kaffeeröstern das freigesetzte Koffein wesentlich an der Entstehung der Stickoxide beteiligt ist, soll bei den Technikumsversuchen der Abluft gezielt Koffein als Abluftschadstoff zugegeben werden.

Bei Raumtemperatur liegt Koffein als kristalliner Feststoff vor und kann somit nicht unmittelbar zur Abluft dosiert werden. Die speziellen Eigenschaften von Koffein (Tabelle 9) erfordern daher eine besondere Vorgehensweise für die Dosierung, die zunächst experimentell abgesichert werden musste.

Tab. 9: Eigenschaften von Koffein [5, 6].

Strukturformel	
Summenformel	$C_8H_{10}N_4O_2$
Molare Masse	0,194 kg/mol
Sublimationstemperatur	178 °C
Dampfdruck	20 hPa (bei 80 °C) ¹
Löslichkeit in Wasser	20 g/l (bei 20 °C), 182 g/l (bei 80 °C)

¹ Dieser Wert ist in allen gefundenen Sicherheitsdatenblättern genannt. Nach Auswertung der Fachliteratur muss er aber als fraglich bezeichnet werden.

3.2.1.1. Abschätzung der notwendigen Koffein-Konzentration

Da die Konzentration von Koffein im Rösterabgas messtechnisch nicht bestimmt werden konnte, wurde aus den Konzentrationen von C_{ges} und NO_x eine Vergleichskonzentration abgeschätzt.

Geht man davon aus, dass jedes Stickoxidmolekül, hier betrachtet als NO_2 , aus einem Stickstoffatom des Koffeins gebildet wird (Umwandlungsgrad Brennstoff-N zu $NO_x = 1$), so würde eine Koffein-Konzentration von $(0,8..0,9) \text{ g/m}^3_f$ im Rösterabgas benötigt, um im Reingas eine NO_x -Konzentration von $(1.118..1.241) \text{ mg/m}^3_{tr.}$ zu erreichen (Abb. 5). Dies entspräche, umgerechnet auf Propan-Äquivalent mit einem angenommenen Response-Faktor von 1, einer Gesamtkohlenstoffkonzentration von $(250..278) \text{ ppm}$.

Rösterabgas	Reingas	Umwandlungsgrad Brennstoff-N zu NO_x : 1,0			
C_{ges}	NO_x	Koffein			
[ppm $_{C3,f.}$]	[mg/m $^3_{tr.}$]	[g/m $^3_{tr.}$]	[g/m 3_f]	[ppm $_{C8,f.}$]	[ppm $_{C3,f.}$]
610	1117,8	1,2	0,8	94	250
	1240,5	1,3	0,9	104	278

Umwandlungsgrad Brennstoff-N zu NO_x : 0,5			
Koffein			
[g/m $^3_{tr.}$]	[g/m 3_f]	[ppm $_{C8,f.}$]	[ppm $_{C3,f.}$]
2,4	1,6	188	501
2,6	1,8	208	556

Umwandlungsgrad Brennstoff-N zu NO_x : 0,45			
Koffein			
[g/m $^3_{tr.}$]	[g/m 3_f]	[ppm $_{C8,f.}$]	[ppm $_{C3,f.}$]
2,6	1,8	209	556
2,9	2,0	232	618

Abb. 5: Abschätzung der äquivalenten Koffein-Beladung aus den gemessenen Rohgas-/ Reingaskonzentrationen.

Nimmt man einen Umwandlungsgrad von 0,5 an, so würde eine Koffein-Konzentration von $(1,6..1,8) \text{ g/m}^3_f$ benötigt, um die gemessene Stickoxidkonzentration zu erreichen, entsprechend $(501..556) \text{ ppm } C_{ges}$.

Geht man von einem Umwandlungsgrad von 0,45 aus, so wäre eine Koffein-Rohgaskonzentration von $(1,8..2,0) \text{ g/m}^3_f$ erforderlich, und die berechnete Gesamtkohlenstoffkonzentration würde sehr gut mit dem gemessenen Wert übereinstimmen.

Dies würde allerdings bedeuten, dass im realen Rösterabgas nur Koffein enthalten wäre und keine Kohlenwasserstoffverbindungen ohne Stickstoff in ihrem molekularen Aufbau,

was dem experimentellen Befund widerspricht. Dennoch sollen im Technikum Versuche mit einer Abluftbeladung von 2 g/m^3_f Koffein durchgeführt werden, da dies dem Extremwert entspricht, wenn nur Brennstoff-Stickstoff-Verbindungen enthalten wären, und hierfür die maximale Stickoxidkonzentration zu erwarten ist. Sollte in diesem Fall die NO_x -Konzentration im Reingas unterhalb des Zielwertes der TA-Luft liegen, wäre dies ein eindeutiges Indiz dafür, dass die regenerative thermische Oxidation grundsätzlich in der Lage sein könnte, den Zielwert einzuhalten.

3.2.1.2. Überprüfung der Löslichkeit von Koffein in Wasser

Da reines Koffein als Feststoff vorliegt und die CUTEC über keinen Feststoffverdampfer verfügt, muss der Abluft eine Koffein-Wasser-Lösung zugegeben werden. Um den Dosierbehälter auszulegen und die Zielkonzentration von Koffein in der Abluft einstellen zu können, muss daher die Löslichkeit von Koffein bekannt sein.

Weil die Löslichkeit von zahlreichen Einflussfaktoren abhängt (Reinheit und Art des Koffeins, Mineraliengehalt des Wassers, u.ä.) wurde die Löslichkeit des beschafften Koffeins (Lieferant: CR3-Kaffeeveredelung M. Hermsen GmbH, Bremen; Reinheit: 99,9%) in Abhängigkeit der Wassertemperatur im Labor bestimmt.

Hierzu wurde Wasser in ein Becherglas gegeben, erwärmt und die Masse gewogen. Dann wurde unter ständigem Rühren so viel Koffein zugegeben bis eine übersättigte Lösung hergestellt war und sich ein Bodensatz bildete. Hiernach wurde die gesättigte Lösung bis auf den Bodensatz abgegossen und sowohl der Abguss als auch die verbliebene Restmenge (Bodensatz und Lösung) gewogen. Aus dem Bodensatz wurde dann das Restwasser im Trockenschrank verdampft und anschließend seine Masse erneut bestimmt. Aus den entsprechenden Massendifferenzen konnte somit die Löslichkeit bestimmt werden. Die Bestimmung erfolgte für Temperaturen von 20°C , 40°C , 60°C und 80°C und die Messreihe wurde doppelt ausgeführt. Die eigenen Ergebnisse waren gut reproduzierbar und liegen sehr gut innerhalb der Bandbreite der Literaturwerte (Abb. 6).

Die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Temperatur lässt sich recht gut durch eine Exponentialfunktion annähern.

Abschlussbericht:

Messungen zur Stickoxidbildung und -minderung in Kaffeeröstern als Grundlage zur Evaluierung regenerativer Abluftreinigungsverfahren

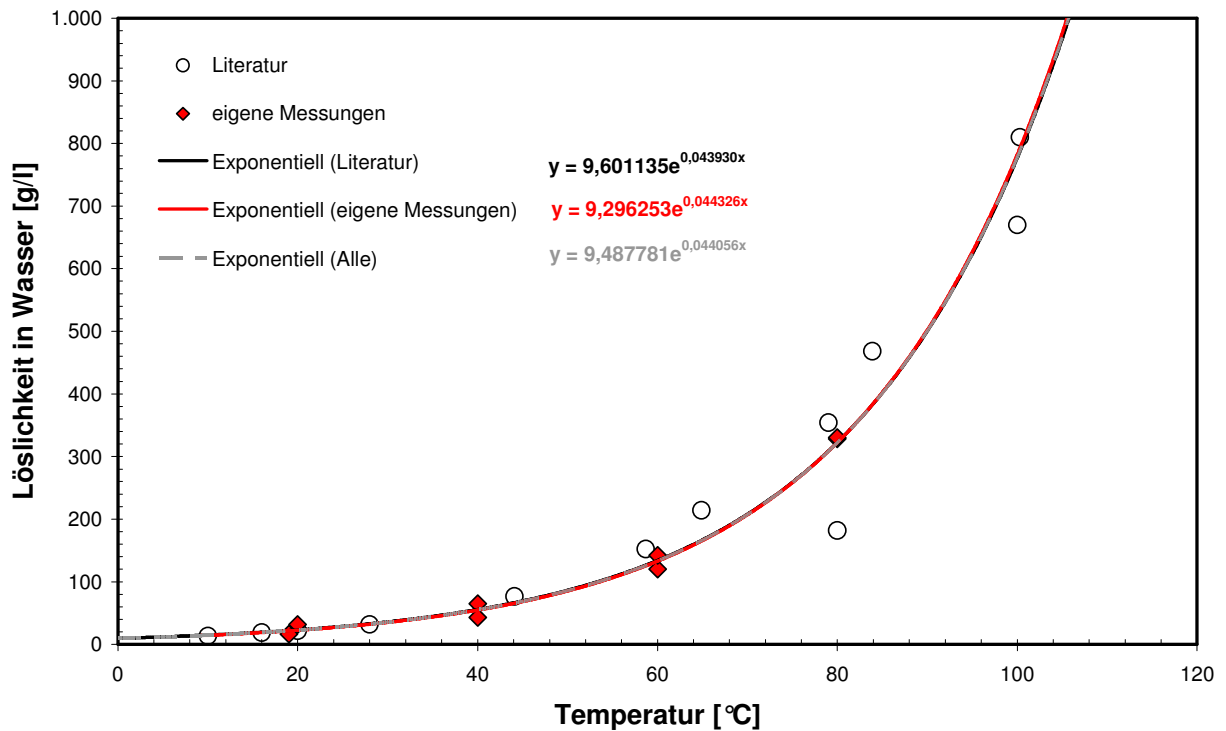


Abb. 6: Löslichkeit von Koffein in Leitungswasser (Literaturwerte aus [5,6,17]).

Das qualitative Lösungsverhalten ist in Abbildung 7 zu sehen. Hier wurde mit kochendem Wasser eine übersättigte Lösung hergestellt (a). Dabei wurde bemerkt, dass sich Koffein aus der verdampfenden Lösung am Rand des Becherglases als Feststoff niederschlug (Desublimation). Am oberen Ende des Randes war jedoch kein Niederschlag mehr zu sehen, vermutlich weil durch die Verdünnung des Dampfes mit Umgebungsluft der Partialdruck des Koffeins vermindert wurde (b). Mit fortschreitender Abkühlung der Lösung kristallisierte mehr und mehr Koffein aus der Lösung aus (c). Nach Umrühren der abgekühlten Lösung fiel das Koffein schlagartig aus der Lösung aus (d), wobei eine Koffein-Wasser-Aufschlammung entstand (e).

Für die Auslegung der Dosierstation hat dieses rein qualitative Verhalten die Folge, dass der Dosierbehälter ständig beheizt werden muss, denn der beim Erkalten entstehende Schlamm ließe sich mit einem Tauchsieder sicherlich nicht ohne Weiteres wieder aufheizen. Da der Wärmeübergang von den Heizflächen an den Schlamm um Größenordnungen geringer ist, als der Wärmeübergang vom Tauchsieder an die flüssige Lösung, bestünde sonst die Gefahr, dass Heizelemente durchbrennen.

Abschlussbericht:

Messungen zur Stickoxidbildung und -minderung in Kaffeeröstern als Grundlage zur Evaluierung regenerativer Abluftreinigungsverfahren

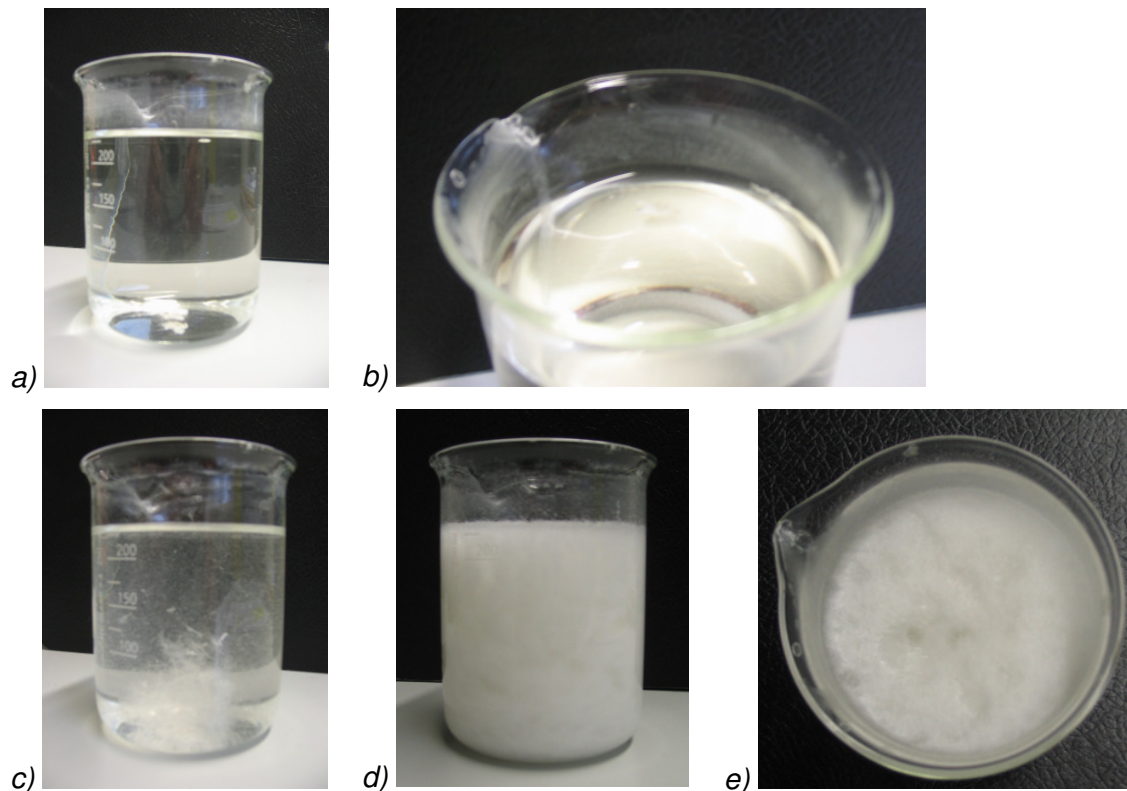


Abb. 7: Qualitatives Lösungsverhalten von Koffein in Wasser: (a) gesättigte Lösung; (b) desublimiertes Koffein am Rand des Becherglases; (c) beginnendes Ausflocken bei Abkühlung; (d) erkaltete Lösung; (e) Koffein-Wasser-Aufschlammung.

3.2.1.3. Überprüfung der Desublimationsgefahr von Koffein

Bei Dosierung einer gesättigten Koffein-Wasser-Lösung zur vorgewärmten Abluft wäre es möglich, dass die Lösung kondensiert und / oder das Koffein nach Verdampfen des Wassers desublimiert und in der Abluftleitung ausfällt. Wäre dies der Fall, würde zum einen die Technikumsanlage verunreinigt, zum anderen könnte nicht mehr beurteilt werden, wie viel Koffein in den Regenerator gelangt ist. Dies hätte letztlich zur Folge, dass auch die gemessenen Stickoxid-Konzentrationen nicht mehr aussagekräftig wären.

Um diese potentielle Gefahr einschätzen zu können, wurde die Desublimation von Koffein im Labor qualitativ untersucht, wobei die Erfahrungen aus den Löslichkeitsexperimenten zu Gute kamen.

Den Versuchsaufbau während des Experimentes zeigt Abbildung 8. Im Grunde genommen handelt es sich hierbei um eine einfache Destillationsapparatur. Der Kolben links im Bild befand sich in einem beheizten Ölbad, das durch einen Rührfisch ständig durchmischt wurde. In dem Kolben befand sich Leitungswasser, zu dem während des Aufheizens unter stetigem Rühren immer wieder Koffein zugegeben wurde, sodass ständig eine übersättigte Koffein-Wasser-Lösung vorlag. Die Destillationsbrücke war

Abschlussbericht:

Messungen zur Stickoxidbildung und -minderung in Kaffeeröstern als Grundlage zur Evaluierung regenerativer Abluftreinigungsverfahren

hierbei noch nicht aufgesetzt, sodass die Lösung frei verdampfen konnte. Nach Erreichen der Siedetemperatur (Blasenverdampfung) wurde die Destillationsbrücke mit dem angeschlossenen Destillatkolben aufgesetzt und der weitere Vorgang beobachtet. Da die Apparatur nun nur auf der Seite des Destillatkolbens offen gewesen ist, kann davon ausgegangen werden, dass die Destillationsbrücke ausschließlich von der dampfförmigen, gesättigten Koffein-Wasser-Lösung durchströmt wurde und keine Umgebungsluft eintrat, welche den Dampf verdünnt hätte.



Abb. 8: Versuchsaufbau zur Überprüfung der Desublimationsgefahr.

Das augenscheinliche Ergebnis ist in Abbildung 9 gezeigt. Die Dampftemperatur der siedenden Lösung betrug annähernd 100°C (a). Beim Eintritt des Koffein-Wasserdampfes in die Destillationsbrücke kondensierte zunächst der Wasserdampf aus, dann schlug sich das Koffein an der kalten Rohrwand nieder (b). Im Destillatkolben, der kältesten Stelle des Systems, bildete sich nur ein ganz geringer Koffein-Niederschlag (c).

Abschlussbericht:

Messungen zur Stickoxidbildung und -minderung in Kaffeeröstern als Grundlage zur Evaluierung regenerativer Abluftreinigungsverfahren



Abb. 9: Versuchsergebnisse: (a) Dampftemperatur; (b) Kondensation von Wasserdampf und Desublimation von Koffein in der Destillationsbrücke; (c) leichter Niederschlag von Koffein im Destillatkolben.

Insgesamt deutet dieses Ergebnis darauf hin, dass die Desublimation des Koffeins bei der Dosierung der Lösung zum Abluftstrom offenbar vermieden werden kann, wenn der Wasserdampftaupunkt überschritten wird.

3.2.1.4. Auslegung der Dosierstation für Koffein

Basierend auf den Vorversuchen im Labor wurde die Station zur Dosierung der Koffein-Wasser-Lösung ausgelegt. Um hierbei auch die Gefahr der Kondensation des Wasserdampfes und der Desublimation des Koffeins zu berücksichtigen, wurden Berechnungsgleichungen für die Dampfdrücke der Stoffe in Abhängigkeit der Temperatur aus der Literatur entnommen [15, 16] und für die Auslegungsrechnung implementiert. Die Verläufe der berechneten Dampfdrücke zeigt Abbildung 10. Auch die temperaturabhängige Löslichkeit des Koffeins wurde hierbei berücksichtigt, da von dieser abhängt, wie viel Wasser dem Abluftstrom mit der Lösung zugeführt wird.

Das entsprechende Auslegungsdiagramm für einen Abluftstrom von $1.000 \text{ m}_N^3/\text{h}$ und einen statischen Systemdruck von 101325 Pa zeigt Abbildung 11. Geht man von einer Koffein-Zielkonzentration von 2 g/m_N^3 aus, so ergibt sich bei einer Temperatur des Lösungsbehälters von beispielsweise 40°C in der Abluft ein Wasserdampfpartialdruck von $4,6 \text{ kPa}$. Damit dieser Partialdruck niedriger ist als der Sättigungsdampfdruck, muss die Ablufttemperatur eine Temperatur von mindestens etwa 33°C haben. Bei dieser Zielkonzentration ergibt sich ein Koffein-Partialdruck von etwa 23 Pa , der ab einer Ablufttemperatur von ca. 155°C den Sublimationsdruck unterschreitet.

Abschlussbericht:

Messungen zur Stickoxidbildung und -minderung in Kaffeeröstern als Grundlage zur Evaluierung regenerativer Abluftreinigungsverfahren

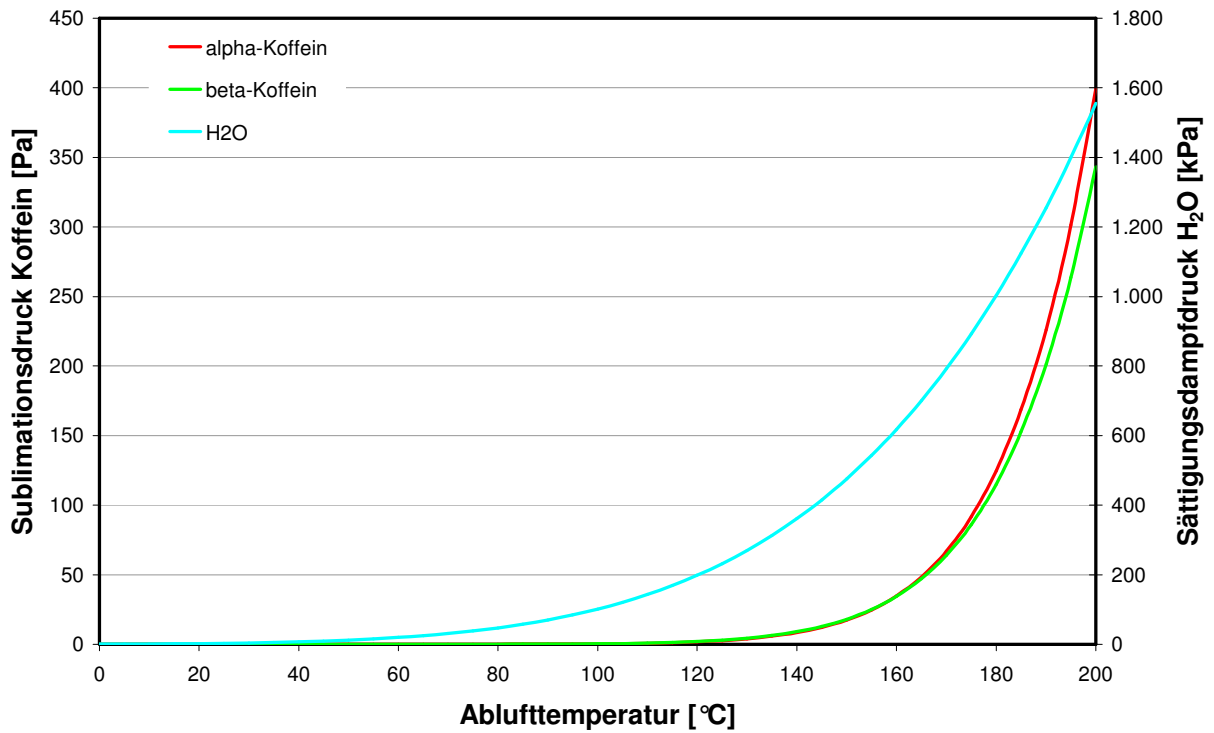


Abb. 10: Dampfdruckkurven von Wasserdampf und Koffein nach [15, 16].

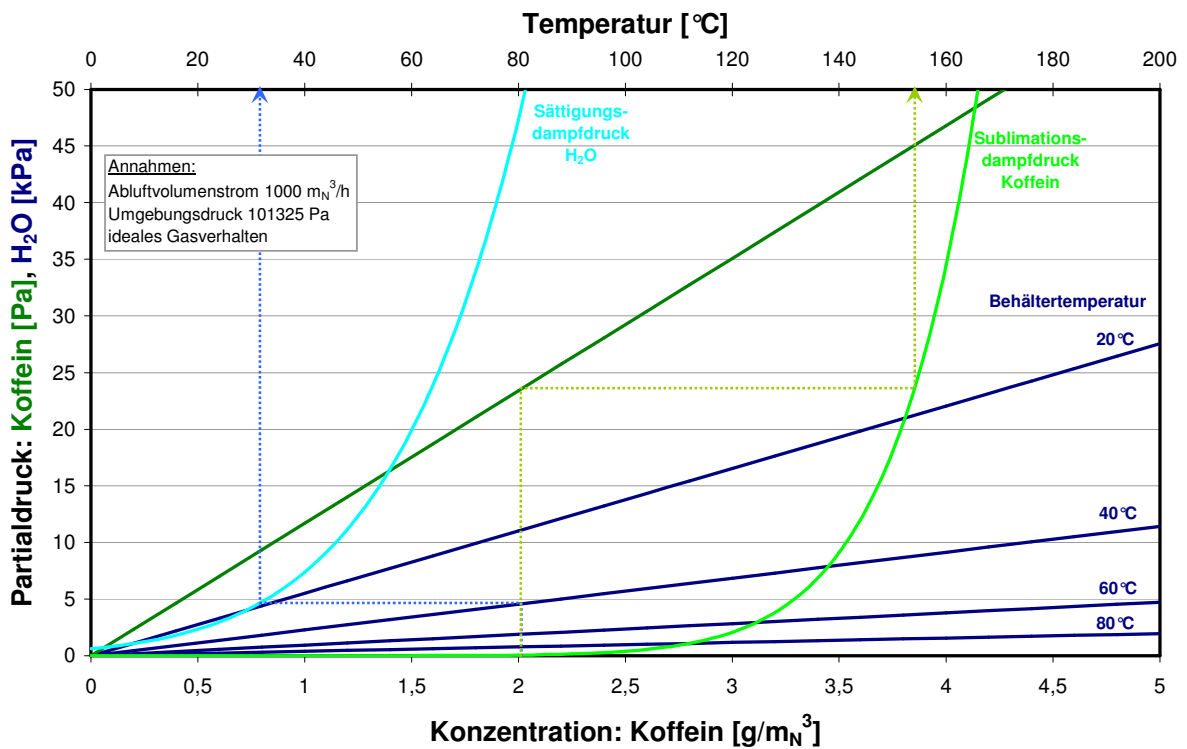


Abb. 11: Diagramm zur Auslegung der Dosierstation und der notwendigen Ablufttemperatur.

Abschlussbericht:

Messungen zur Stickoxidbildung und -minderung in Kaffeeröstern als Grundlage zur Evaluierung regenerativer Abluftreinigungsverfahren

3.2.2. Umbauarbeiten und Voruntersuchungen im Technikum

Die Austrittstemperatur des Abgases von Kaffeeröstern beträgt etwa (200..250) °C. Um bei den Technikumsversuchen hier etwa vergleichbare Verhältnisse zu erhalten und zudem die Koffeinlösung sicher dosieren zu können, muss die Abluft, die der RNV-Anlage zugeführt wird, im Technikum mit Hilfe der vorhandenen TNV vorgewärmt werden. Hierfür waren einige Umbauarbeiten erforderlich.

Um den Betrieb der TNV mit höheren Brennraumtemperaturen zu ermöglichen, mussten zunächst die in der Brennkammer im Rahmen eines anderen Vorhabens eingebauten Katalysatoren demontiert werden (Abb. 12). Hierzu wurde der komplette Brenneinsatz ausgebaut, die Katalysatoren entfernt und der Einsatz wieder montiert.



Abb. 12: Ausbau der Katalysatoren aus der Brennkammer der TNV.

Zum Herstellen der für den Vorwärmbetrieb erforderlichen Luftführung durch den Brennraum und die Rekuperatoren der TNV mussten einige Steckscheiben entfernt bzw. versetzt werden und teilweise Rohrleitungsanschlüsse umgebaut werden (Abbildung 13 (a+b)). Nachdem in den ersten Vorwärmversuchen festgestellt worden war, dass die TNV mit sehr hoher Leistung betrieben werden musste, um die notwendige Ablufttemperatur zu erreichen, wurde das Rohr, welches die vorgewärmte Abluft zur RNV führt,

Abschlussbericht:

Messungen zur Stickoxidbildung und -minderung in Kaffeeröstern als Grundlage zur Evaluierung regenerativer Abluftreinigungsverfahren

isoliert (c). Zusätzlich wurde in der Ansaugleitung der RNV ein Unterdruckschalter als Sicherheitselement eingebaut. Dieser dient dazu, die TNV abzuschalten, falls die RNV ungeplant ausfallen sollte, und verhindert somit, dass die vorgewärmte, heiße Luft aus der TNV die Dosierstation überflutet und dort zu Schäden führt.

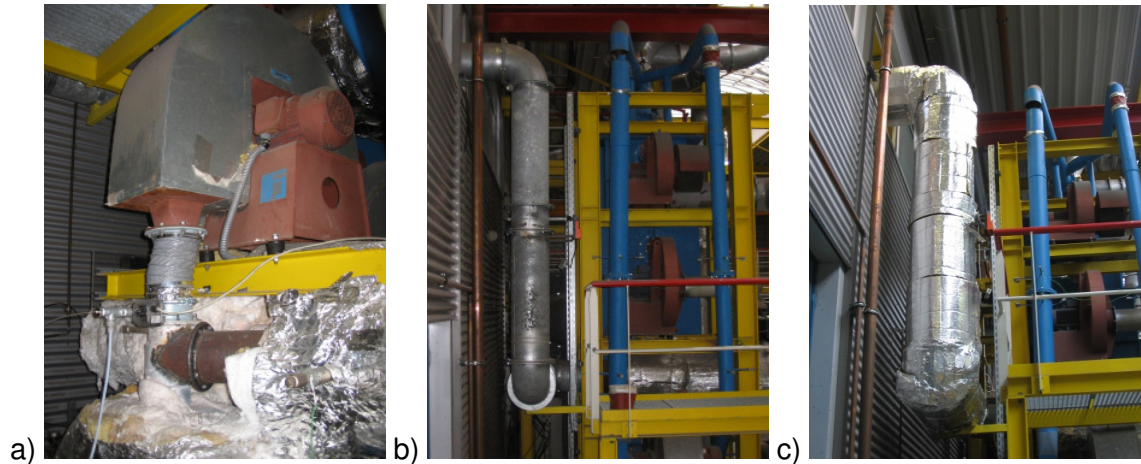


Abb. 13: Weitere Umbauarbeiten für den Vorwärmbetrieb: (a+b) Umbau der Luftführung; (c) Isolierung der Leitung für die vorgewärmte Abluft.

Abbildung 14 zeigt die zeitlichen Verläufe der Ablufttemperatur vor dem Abluftgebläse, nach dem Abluftgebläse sowie am unmittelbaren Eintritt in den Regenerator in einem Vorversuch zur Abluftvorwärmung.

Durch Verminderung des Abluftvolumenstromes auf $1.000 \text{ m}_N^3/\text{h}$, Einstellung der TNV-Brennkammertemperatur auf 750°C und Einstellen der Menge des heißen Luftstroms aus der TNV, welcher der RNV-Abluft beigemischt wird, konnte eine maximale Ablufttemperatur vor dem Gebläse von ca. 190°C erreicht werden. Da die Betriebsbedingungen des Gebläses auf 180°C beschränkt sind, kann also mit der TNV eine ausreichende Vorwärmung gewährleistet werden.

Ein ungünstiges Ergebnis dieser Versuche war, dass die Temperatur am Eintritt des Regenerators maximal ($80..100^\circ\text{C}$) betrug, was unter dem Aspekt möglichst vergleichbarer Bedingungen zwischen Versuchsbetrieb und Rösterbetrieb und den bereits mehrfach genannten Herausforderungen bei der Dosierung des Koffeins, als nicht ausreichend zu bewerten war.

Abschlussbericht:

Messungen zur Stickoxidbildung und -minderung in Kaffeeröstern als Grundlage zur Evaluierung regenerativer Abluftreinigungsverfahren

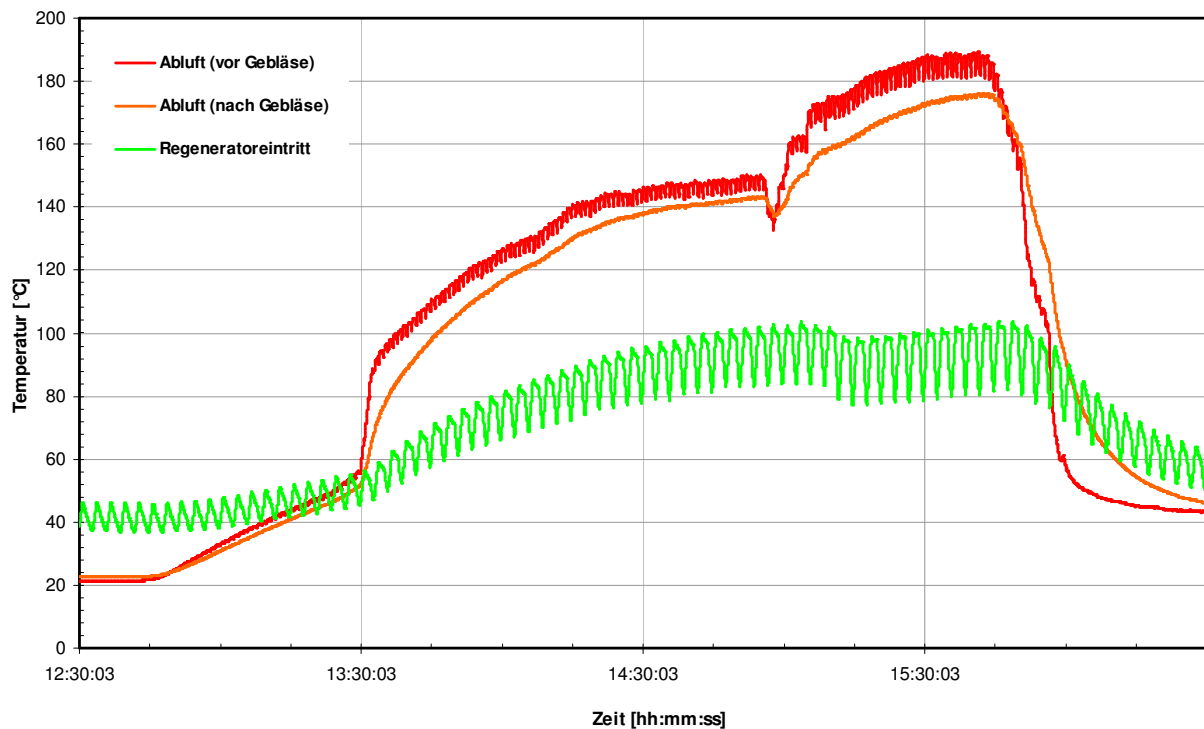


Abb. 14: Vorversuch zur Vorwärmung der RNV-Abluft durch die TNV.

Auch die Dosierstation musste für den Betrieb mit der Koffein-Wasser-Lösung speziell umgerüstet werden. Da der Vorlagebehälter für die Lösung, wie bereits beschrieben, mit einem Tauchsieder beheizt werden muss, wurden die Lösemittelbehälter aus der Einhausung entfernt, denn der Betrieb von nicht explosionsgeschützten elektrischen Geräten in einem Bereich, in dem Lösemitteldämpfe auftreten können, ist nicht ratsam.

Danach wurde an einer Dosierlinie der Vorlagebehälter für die Lösung installiert, der Tauchsieder eingebaut, der Behälter mit einer elektrischen Begleitheizung umwickelt und abschließend isoliert. Auch die Peripherie der Dosierstation (Leitungen, Überströmventile, Pulsationsdämpfer, Manometer, Membranpumpe, usw.) wurde mit einer elektrischen Begleitheizung versehen.

Bei den ersten Versuchen mit Dosierung von Koffein wurde jedoch bald deutlich, dass dieser Aufbau nicht ausreichend war, um die Lösung stabil zu dosieren. Sowohl innerhalb der Zweistoffdüse als auch aus dem erzeugten Sprühnebel ist Koffein als Feststoff ausgefallen, welches schon nach kurzer Betriebsdauer die Düse verstopfte (Abb. 15). Dies war darauf zurückzuführen, dass in der Zweistoffdüse kalte Druckluft als Zerstäubungshilfsmittel verwendet wurde, wodurch die Lösung stark auskühlte. Weiter wurde bei den ersten Dosiervorgängen festgestellt, dass die maximal erreichbare Sättigungskonzentration von Koffein in Wasser nur etwa halb so hoch war, wie zuvor im Labor bestimmt. Dies kann eventuell durch Kristallisationskeime im Behälter (Staub aus der Umgebung, Zinkabrieb des Fasses, Schmutz aus Wasserleitung, u.ä.) verursacht worden sein.

Abschlussbericht:

Messungen zur Stickoxidbildung und -minderung in Kaffeeröstern als Grundlage zur Evaluierung regenerativer Abluftreinigungsverfahren

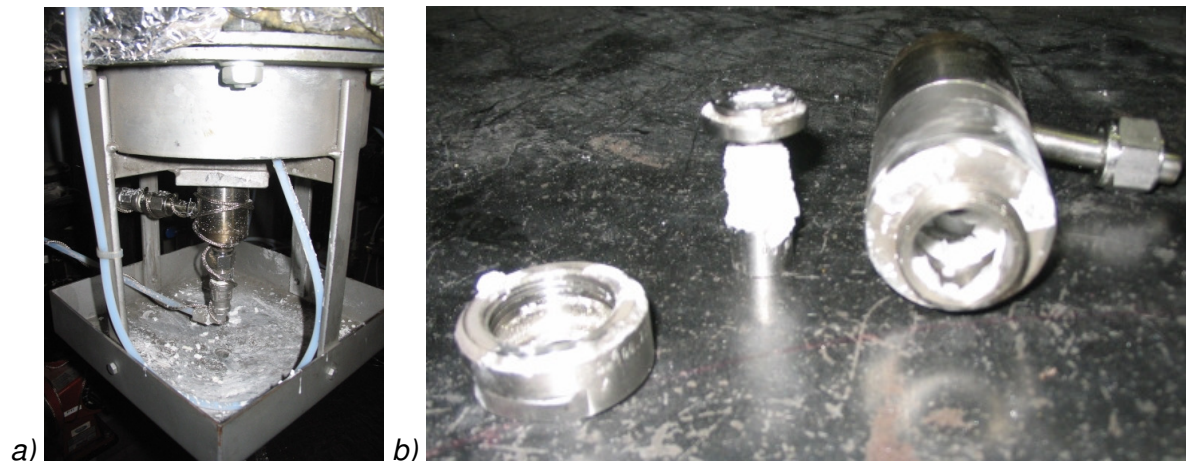


Abb. 15: Ausfall von Koffein in den ersten Dosierversuchen: (a) Dosierstutzen; (b) Bauteile der Zweistoffdüse.

Die zuvor genannten unerwarteten Betriebsprobleme führten dazu, dass deutlich mehr Umbauarbeiten erforderlich waren als ursprünglich vorgesehen, was zu einer entsprechenden Verzögerung des Projektablaufes führte.

Insbesondere war es notwendig, den gesamten Abluft- und Reingastrakt der RNV-Anlage, vom Gebläseaustritt bis zum Kamineintritt, und Teile der Dosierstrecke zu isolieren (Abb. 16).

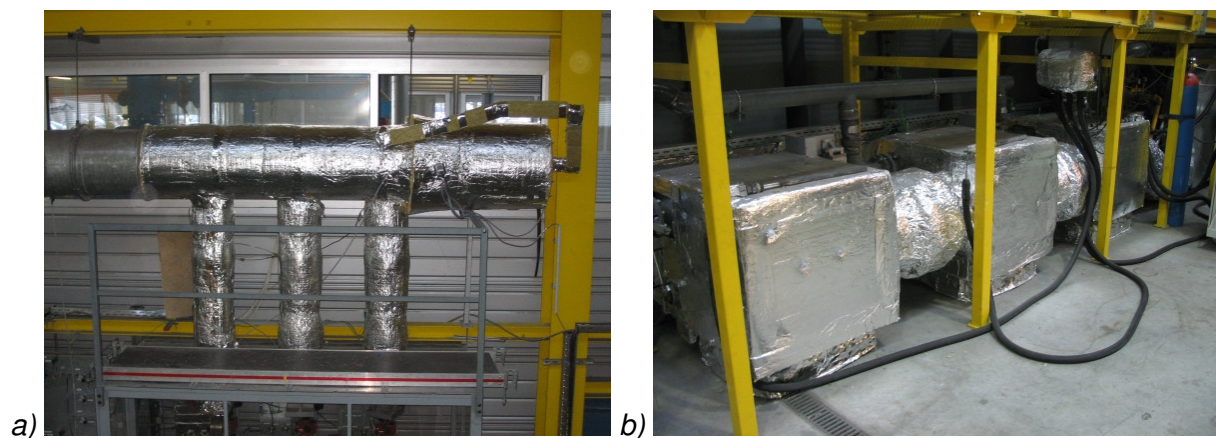


Abb. 16: Teilisolierung der RNV: (a) Dosierstrecke; (b) Abluft- und Reingaskästen.

Durch schrittweise Optimierung und mehrfachen Umbau des Dosiersystems konnte auch hier ein funktionsfähiger und stabil arbeitender Aufbau gefunden werden. Dieser zeichnet sich dadurch aus, dass auch die Peripherie des Dosiersystems isoliert wurde, die Zweistoffdüse in die Hauptleitung versetzt wurde (unmittelbar an den Eintritt der heißen vorgewärmten Luft aus der TNV, oben rechts in Abbildung 16(a)), und sowohl die Lösung als auch die Druckluft vorgewärmt werden. Hierzu wurden für beide Medien Kupferrohrleitungen um den Abluftstrang gewickelt und ebenfalls isoliert.

Da die Löslichkeit des Koffeins in der Praxis deutlich geringer war als im Labor bestimmt, war ein höherer Massenstrom an Lösung erforderlich, um die Zielkonzentration von Koffein in der Abluft zu erreichen. Um diesen zu ermöglichen, mussten zwei Do-

Abschlussbericht:

Messungen zur Stickoxidbildung und -minderung in Kaffeeröstern als Grundlage zur Evaluierung regenerativer Abluftreinigungsverfahren

sierpumpen parallel geschaltet werden. Einen Überblick über das Dosiersystem im Endzustand gibt Abbildung 17.

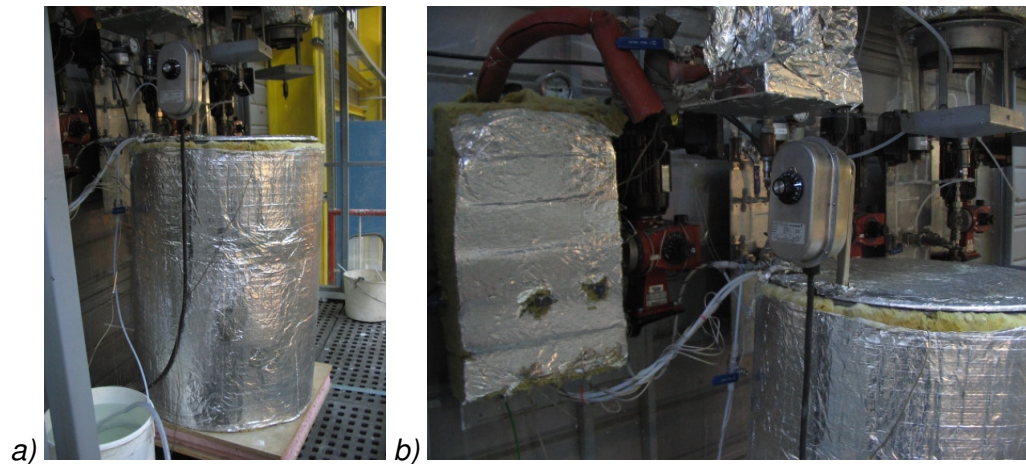


Abb. 17: Umbau der Dosierstation: (a) isolierter Vorlagebehälter mit elektr. Begleitheizung und Tauchsieder; (b) isolierte Peripherie mit elektr. Begleitheizung.

Nach Abschluss der genannten Umbauarbeiten wurde eine ausreichend hohe Ablufteintrittstemperatur am Regenerator erreicht (Abb. 18) und die Dosierung der Koffeinlösung funktionierte sehr stabil und zuverlässig.

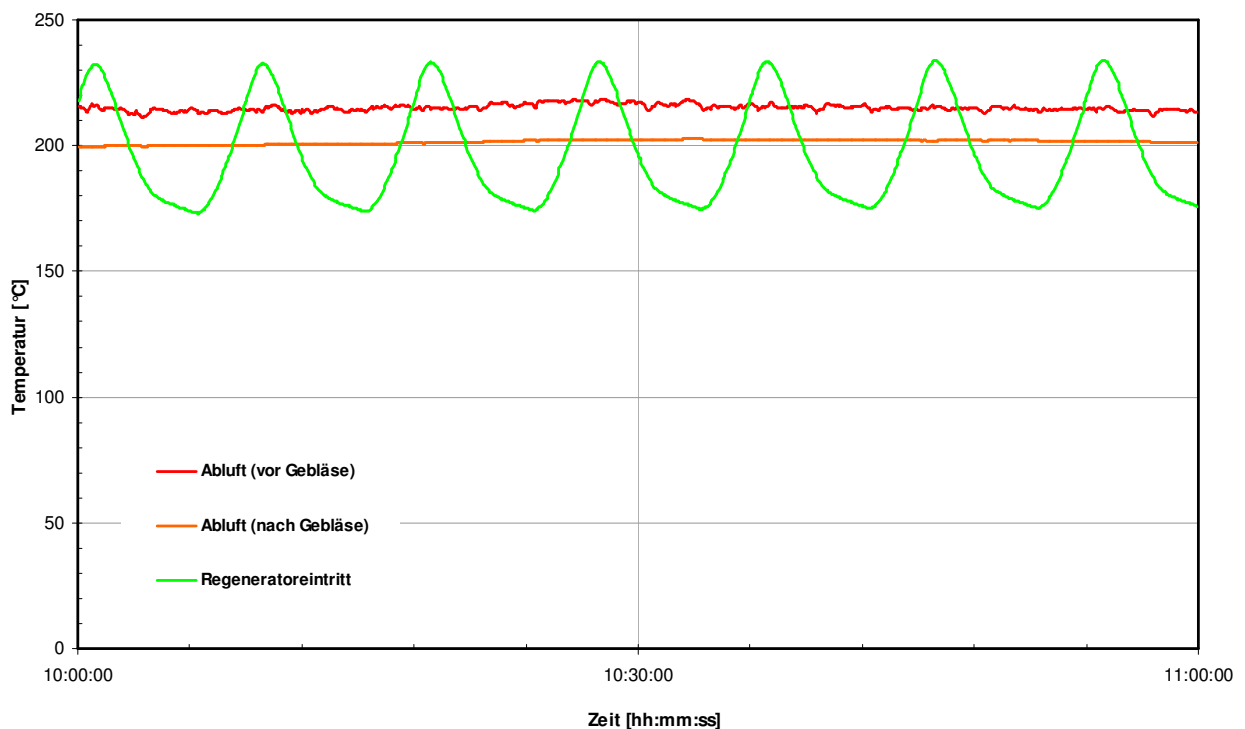


Abb. 18: Vorwärmung der RNV-Abluft durch die TNV im stationären Betrieb nach Isolierung.

3.2.3. Versuchsprogramm und Versuchsablauf

Im durchgeführten Versuchsprogramm wurde der Einfluss der

- Koffein-Konzentration,
- Brennraumtemperatur und
- Betriebsart

auf die emissionsrelevanten Konzentrationen im Reingas der RNV-Anlage untersucht.

Die Koffein-Konzentration wurde bei jeweils gleichbleibender Brennraumtemperatur und Betriebsart im Bereich von etwa (0...2) g/m_N³ variiert. Die Brennraumtemperatur wurde in drei Schritten abgestuft (850 °C, 900 °C, 950 °C) und als Betriebsarten wurden der reine Brennerbetrieb (Zufuhr von Zusatzbrennstoff nur über Brenner) und der reine Flammenlosbetrieb (Zufuhr von Zusatzbrennstoff nur über die Abluft) untersucht.

Der Abluftvolumenstrom betrug in allen Versuchen 1.000 m_N³/h und die Ablufttemperatur 200 °C.

Im Reingas wurden kontinuierlich die Konzentrationen von NO, NO_{x(2)}, N₂O, C_{ges}, CO, CO₂ und O₂ gemessen, wobei die folgenden Analysatoren eingesetzt wurden: Ersatec EnviFID 900 (C_{ges}), EcoPhysics CLD 70S (NO_{x(2)}), ABB Advance Optima Magnos 16 (O₂), ABB Advance Optima Uras 14 (CO, CO₂, NO, N₂O). Die NO₂-Konzentration wurde aus den gemessenen Werten berechnet.

Vor dem eigentlichen Versuchsbeginn wurde die Technikumsanlage auf den jeweiligen Betriebspunkt eingestellt, z. B. 850 °C Brennerbetrieb, und der stationäre Betrieb abgewartet. Die Dauer hierfür beträgt etwa einen Tag bei kleinen Sprüngen der Solltemperatur, und mehrere Tage, wenn die Anlage aus dem kalten Zustand in Betrieb genommen wird.

Zur Herstellung einer definierten Koffein-Wasser-Lösung wurde eine bestimmte Menge Wasser in den Dosierbehälter eingewogen, das Wasser auf 70 °C erwärmt und anschließend Koffein darin gelöst. Beim Herstellen einer hochkonzentrierten Lösung wurde unter ständigem Rühren so lange Koffein zugegeben, bis ein Bodensatz erkennbar war, bei schwächer konzentrierten Lösungen wurde eine vorgegebene Koffeinmasse beigemischt. Danach wurde der Behälter abgedeckt und weiter auf 90 °C aufgeheizt.

Vor der Zufuhr der Koffein-Wasser-Lösung zur Abluft wurde jeweils über einen Zeitraum von ein bis zwei Stunden reines Wasser zudosiert und die Vorwärmung durch die TNV erhöht, sodass wieder eine stationäre Ablufttemperatur erreicht war. Danach wurde die Dosierung von Koffein gestartet und die vorgegebene Zielkonzentration eingeregelt.

Jede einzelne Versuchseinstellung wurde über mindestens eine Stunde beibehalten und zur Auswertung jeweils der stationäre Bereich verwendet. Für diesen Zeitraum wurden für alle Messwerte aus den archivierten 4 Sekunden-Werten die Gesamtmittelwerte berechnet und die Ergebnisse grafisch aufbereitet.

3.2.4. Versuchsergebnisse

3.2.4.1. Reingaskonzentrationen im Brennerbetrieb

Abbildung 19 zeigt die im Brennerbetrieb gemessenen Stickoxidkonzentrationen. Die eingestellte Kaffeekonzentration in der Abluft ist auf der Abszisse, die NO_x-Konzentration auf der Ordinate aufgetragen. Parameter der Kurvenschar ist die Temperatur im Brennraum (Betriebstemperatur). Die eingezeichneten logarithmischen Trendlinien dienen nur der Veranschaulichung des grundsätzlichen Zusammenhangs und sind funktional nicht theoretisch begründet.

Es wird deutlich, dass die Stickoxidkonzentrationen nur eine geringe Abhängigkeit von der Kaffeekonzentration zeigen, aber einen recht großen Einfluss der Temperatur. In beiden Fällen gilt die Proportionalität „je größer desto größer“. Es ist jedoch bemerkenswert, dass die Stickoxidkonzentrationen in allen Fällen deutlich unter dem TA-Luft Zielwert von 0,35 g/m_N³ liegen.

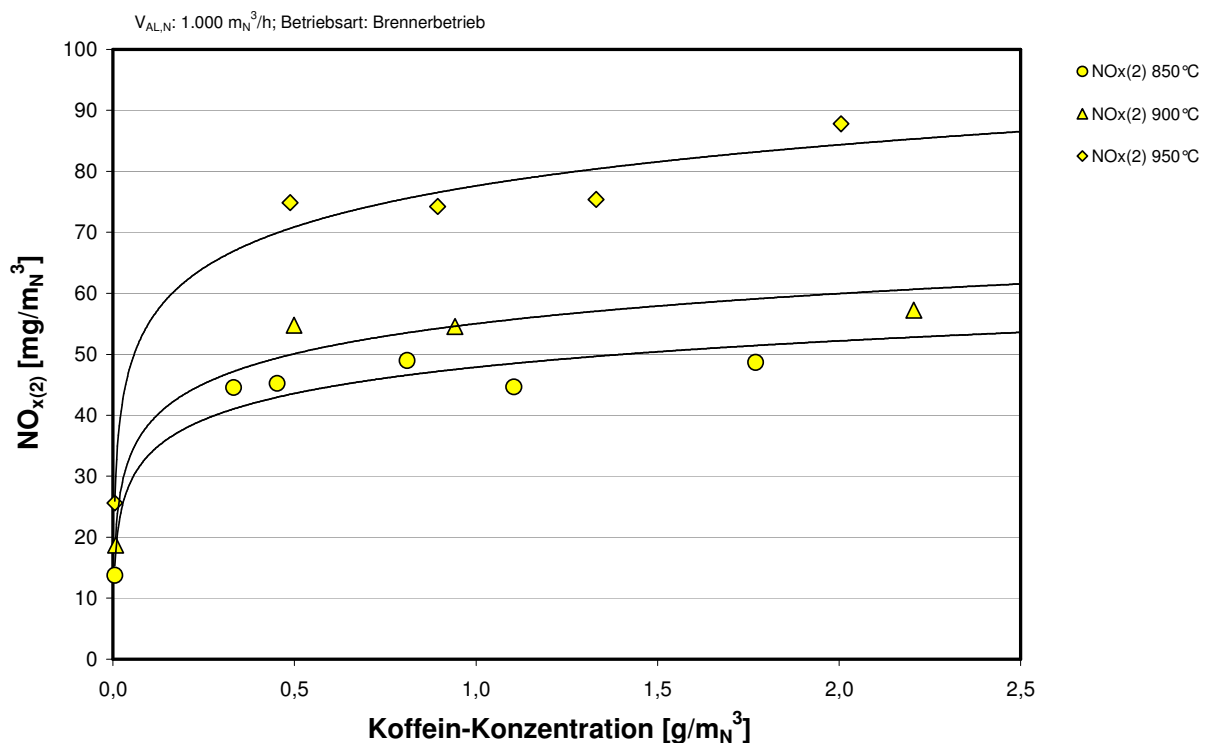


Abb. 19: Abhängigkeit der Stickoxid-Konzentration im Reingas (Summe von NO und NO₂ angegeben als NO₂) von der Koffein-Konzentration und der Brennraumtemperatur im Brennerbetrieb.

Die maximal gemessene Konzentration liegt bei etwa 87 mg/m_N³ (feucht), obwohl theoretisch aus dem Stickstoff, der mit dem Koffein eingetragen wird,

$$2 \frac{\text{g}_{\text{Koffein}}}{\text{m}^3_{\text{Abluft}}} \cdot \frac{\text{mol}_{\text{Koffein}}}{194 \text{g}_{\text{Koffein}}} \cdot \frac{4 \text{mol}_{\text{N}}}{\text{mol}_{\text{Koffein}}} \cdot \frac{46 \text{g}_{\text{NO}_2}}{\text{mol}_{\text{N}}} \approx 1.900 \frac{\text{mg}_{\text{NO}_2}}{\text{m}^3_{\text{Abluft}}}$$

Abschlussbericht:

Messungen zur Stickoxidbildung und -minderung in Kaffeeröstern als Grundlage zur Evaluierung regenerativer Abluftreinigungsverfahren

gebildet werden könnten.

Vergleicht man die oben dargestellten Abhängigkeiten des Summenparameters $\text{NO}_{x(2)}$ mit den entsprechenden Zusammenhängen von Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid (Abbildungen 20 und 21) wird deutlich, dass der Summenparameter $\text{NO}_{x(2)}$ überwiegend vom Stickstoffmonoxid bestimmt wird. Die grundsätzlichen Abhängigkeiten sind identisch, jedoch auf etwas geringerem Niveau. Stickstoffdioxid wird in nennenswertem Maße offenbar erst bei Temperaturen ab 950°C gebildet.

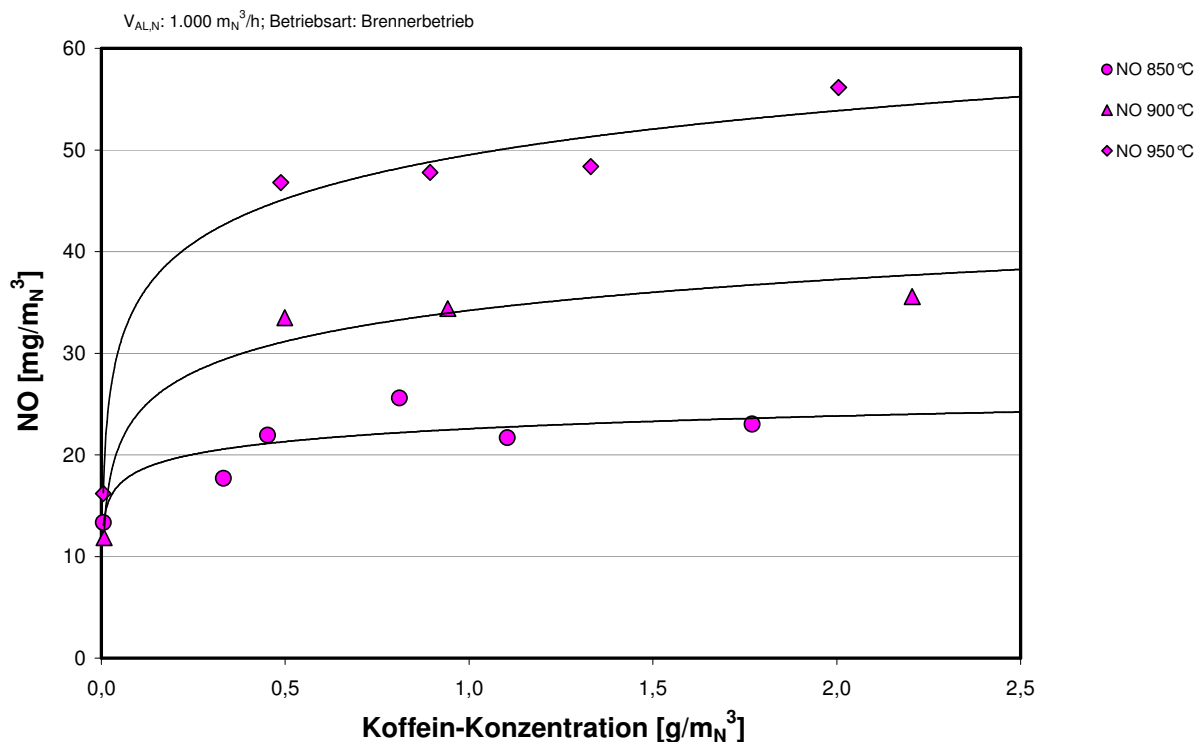


Abb. 20: Abhängigkeit der Stickstoffmonoxid-Konzentration im Reingas von der Koffein-Konzentration und der Brennraumtemperatur im Brennerbetrieb.

Die Konzentration von N_2O (Lachgas) im Reingas zeigt hinsichtlich der Koffein-Konzentration mit sehr guter Näherung eine lineare Abhängigkeit (Abb. 22). Bei höheren Temperaturen wird die Lachgaskonzentration geringer, weil sich dieses thermisch zersetzt. Sehr auffällig ist, dass deutlich höhere N_2O -Konzentrationen erreicht werden, als Konzentrationen an $\text{NO}_{x(2)}$. Das Verhältnis beträgt etwa 3:1. Da N_2O aber derzeit emissionsrechtlich nicht relevant ist, ist dies hier von geringerem Interesse.

Abschlussbericht:

Messungen zur Stickoxidbildung und -minderung in Kaffeeröstern als Grundlage zur Evaluierung regenerativer Abluftreinigungsverfahren

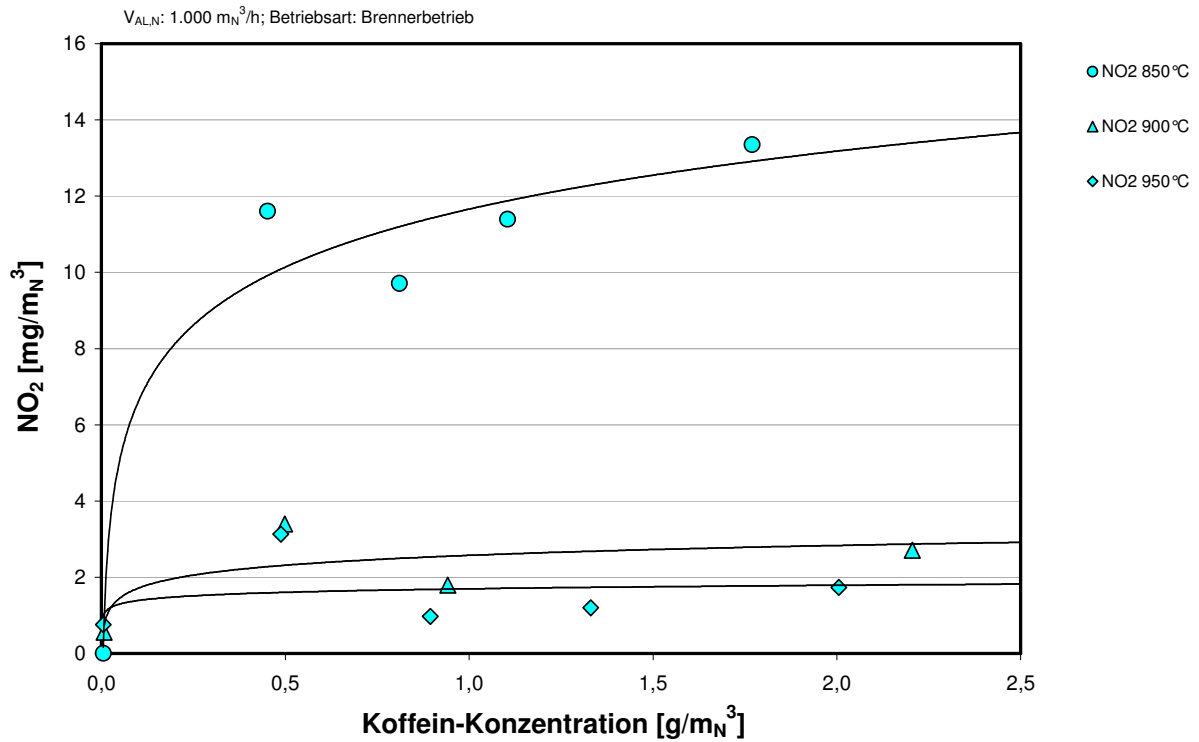


Abb. 21: Abhängigkeit der Stickstoffdioxid-Konzentration im Reingas von der Koffein-Konzentration und der Brennraumtemperatur im Brennerbetrieb.

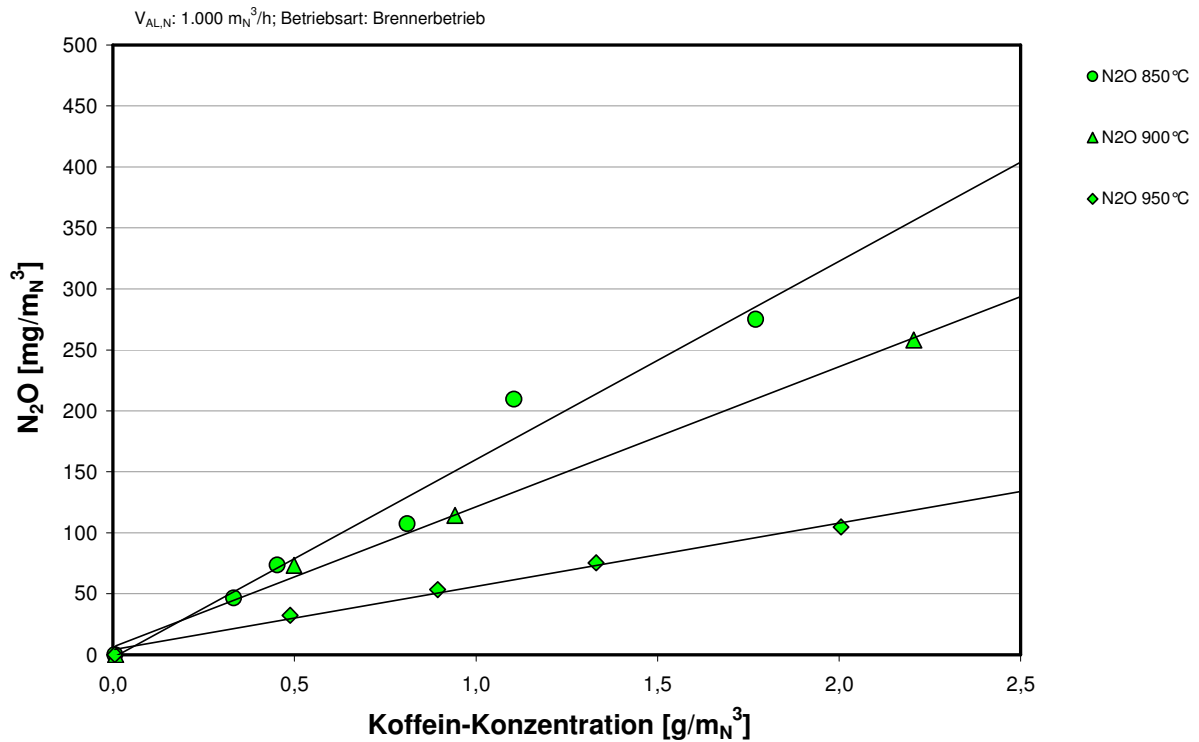


Abb. 22: Abhängigkeit der Distickstoffoxid-Konzentration im Reingas von der Koffein-Konzentration und der Brennraumtemperatur im Brennerbetrieb.

Auch die gemessenen Konzentrationen der unverbrannten Verbindungen (Kohlenmonoxid und Gesamtkohlenstoff, Abb. 23) liegen weit unter den einzuhaltenden Grenzwerten von $0,10 \text{ g/m}_N^3$ für CO und 20 mg/m_N^3 für C_{ges} bei RNV/TNV-Anlagen. Der Maximalwert von CO beträgt $3,7 \text{ mg/m}_N^3$, die maximale C_{ges} -Konzentration $1,9 \text{ mg/m}_N^3$.

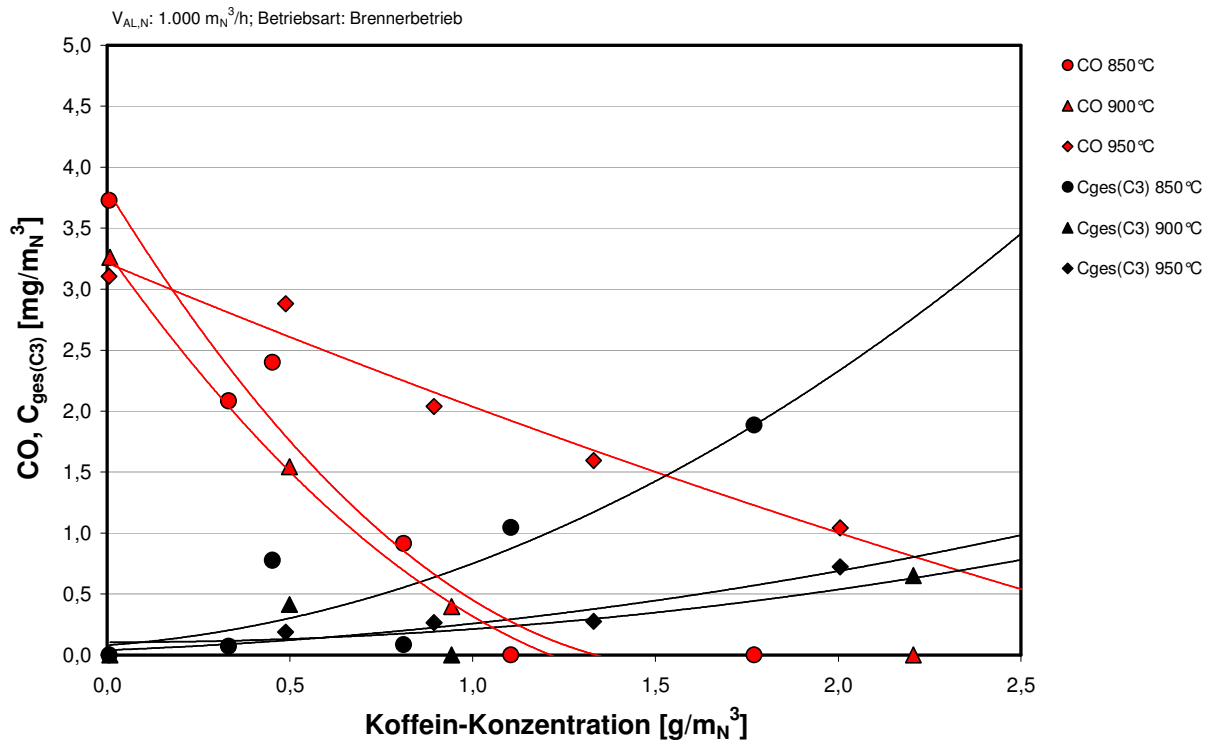


Abb. 23: Abhängigkeit der Reingaskonzentration von Kohlenmonoxid und Gesamtkohlenstoff (C_{ges} -FID angegeben als Propanäquivalent) von der Koffein-Konzentration und der Brennraumtemperatur im Brennerbetrieb.

Die CO-Konzentration nimmt mit steigender Koffeinkonzentration ab, was eher darauf zurückzuführen sein könnte, dass durch die Dosierung der Koffeinelösung neben dem Koffein auch Wasserdampf eingetragen wird. Dieser beschleunigt bekanntermaßen den CO-Abbau. Die Gesamtkohlenstoffkonzentration im Reingas nimmt geringfügig zu. Dies liegt daran, dass auch der C_{ges} -Gehalt in der Abluft zunimmt und immer ein geringer Anteil Abluft unbehandelt ins Reingas übertritt (Leckageströme über die Umschaltklappen, unvollständiger Spülzyklus). Allerdings ist das Konzentrationsniveau insgesamt als relativ klein anzusehen.

3.2.4.2. Reingaskonzentrationen im Flammenlosbetrieb

Ein ähnliches Versuchsprogramm wie im Brennerbetrieb wurde auch im sogenannten Flammenlosbetrieb durchgeführt. Diese Betriebsart zeichnet sich dadurch aus, dass die notwendige Energie zum Aufrechterhalten der Prozesstemperatur nicht über die Brenner zugeführt wird, sondern ausschließlich durch Beimischung von Brennstoff zur Abluft. Dies beeinflusst die Bildung von Stickoxiden maßgeblich. Zum einen wird bei normalen Betriebsbedingungen nahezu kein thermisches NO gebildet, da die Brennraum-

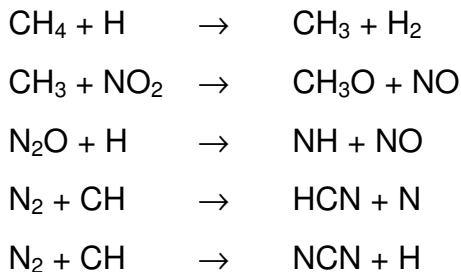
Abschlussbericht:

Messungen zur Stickoxidbildung und -minderung in Kaffeeröstern als Grundlage zur Evaluierung regenerativer Abluftreinigungsverfahren

temperatur (850 °C bis 950 °C) niedriger ist als die Maximaltemperatur in der Brennerflamme (1000 °C bis 1200 °C), zum anderen fehlen die in der Flamme vorhandenen teiloxidierten Brennstoffradikale, sodass andere Stickoxidbildungsmechanismen vorherrschen. Diese beiden Effekte würden grundsätzlich dazu führen, dass ohne Brenner niedrigere Stickoxidkonzentrationen erreicht würden.

Da aber in der Technikumsanlage Erdgas als Zusatzbrennstoff eingesetzt wird, das zum überwiegenden Anteil aus Methan besteht, und selbst geringe Anteile von Methan im Prozessgas die Stickoxidbildung begünstigen, werden im Flamelessbetrieb insgesamt sehr viel höhere NO_x-Gehalte erreicht.

Vollständig verstanden ist dieser Reaktionsmechanismus noch nicht. Man geht aber davon aus, dass die folgenden Reaktionsschritte dabei eine Rolle spielen.



Die in den letzten beiden Teilreaktionen gebildeten HCN und NCN Verbindungen reagieren dann über verschiedene Zwischenschritte überwiegend zu NO [18, 19, 20].

Obwohl die zitierten Veröffentlichungen die Oxidation von Brennstoffen bei verhältnismäßig niedrigem Luftüberschuss betrachten (nahstöchiometrische Verbrennung bei Luftüberschusszahlen bis etwa 1,5) und in RNV-Anlagen deutlich höhere Sauerstoffkonzentrationen vorliegen (Luftüberschusszahlen von 20 bis 50), deuten die Messergebnisse doch darauf hin, dass der oben genannte Mechanismus - zumindest von der Reaktionsrichtung her - den Einfluss des Methans passend beschreibt. Denn im Flammenlosbetrieb (FB) wurde bei gleicher Brennraumtemperatur und Koffeinkonzentration (z. B. 850 °C, 1,75 g/m_N³) nur etwa halb so viel NO₂ gebildet wie im Brennerbetrieb (BB) (FB: 5,7 mg/m_N³, BB: 13 mg/m_N³), dafür aber fast viermal soviel NO (FB: 80 mg/m_N³, BB: 23 mg/m_N³). Zwar wurde in beiden Fällen etwa gleich viel N₂O gebildet (ca. 275 mg/m_N³), im Verhältnis zur Gesamtmenge der Stickstoffoxide ist im Flammenlosbetrieb der Anteil aber deutlich (etwa 25%) geringer.

Das zum Brennerbetrieb analoge Versuchsprogramm konnte im Flammenlosbetrieb nicht vollständig realisiert werden. Dadurch, dass die Technikumsanlage bei dem geringen Abluftvolumenstrom am unteren Ende ihrer Betriebsgrenzen operiert, war es nicht möglich, eine Brennraumsolltemperatur von 950 °C einzustellen. Die hierfür notwendige Erdgasbeladung führte dazu, dass die Anlage in den überautothermen Betrieb umschlug. Dieser ist dadurch gekennzeichnet, dass die Maximaltemperatur nicht mehr im Brennraum vorliegt, sondern innerhalb der Regeneratoren [21]. Im Brennraum selbst konnte daher die Solltemperatur nicht erreicht werden.

Abschlussbericht:

Messungen zur Stickoxidbildung und -minderung in Kaffeeröstern als Grundlage zur Evaluierung regenerativer Abluftreinigungsverfahren

Aus dem gleichen Grund konnten auch für die Maximalkonzentration von $2 \text{ g}_{\text{Koffein}}/\text{m}_\text{N}^3$ keine verwertbaren Ergebnisse erzielt werden, denn bereits bei einer Beladung von ca. $1 \text{ g}_{\text{Koffein}}/\text{m}_\text{N}^3$ war die Grenze zum überautothermen Betrieb erreicht und die Maximaltemperatur begann in die Regeneratoren hineinzuwandern.

Die anderen bei dieser Betriebsart erhaltenen Ergebnisse reichen allerdings aus, um das Stickoxidbildungspotential zu bewerten. Auch sind die Ergebnisse insgesamt hierdurch nicht weniger repräsentativ.

Abbildung 24 zeigt wieder die Stickoxidkonzentration in Abhängigkeit der Koffein-Beladung und der Brennraumtemperatur. Die Maximalkonzentration bei 850°C liegt im Bereich von $(100\dots150) \text{ mg}/\text{m}_\text{N}^3$ und ist damit etwa zwei bis dreimal so hoch wie im Brennerbetrieb. Bei der erhöhten Brennraumtemperatur von 900°C steigt der NO_x -Gehalt im Vergleich zum Brennerbetrieb sehr viel stärker an, sodass bei $2 \text{ g}_{\text{Koffein}}/\text{m}_\text{N}^3$ etwa $275 \text{ mg}/\text{m}_\text{N}^3$ erreicht werden könnten (extrapoliert). Die Konzentration wäre somit mehr als viermal so hoch wie im Brennerbetrieb. Unter der Annahme, dass der Stickoxidgehalt zwischen 900°C und 950°C in ähnlichem Maße ansteigen würde, wie zwischen 850°C und 900°C , könnte ab einer Koffein-Beladung von etwa $1 \text{ g}/\text{m}_\text{N}^3$ der NO_x -Zielwert überschritten werden.

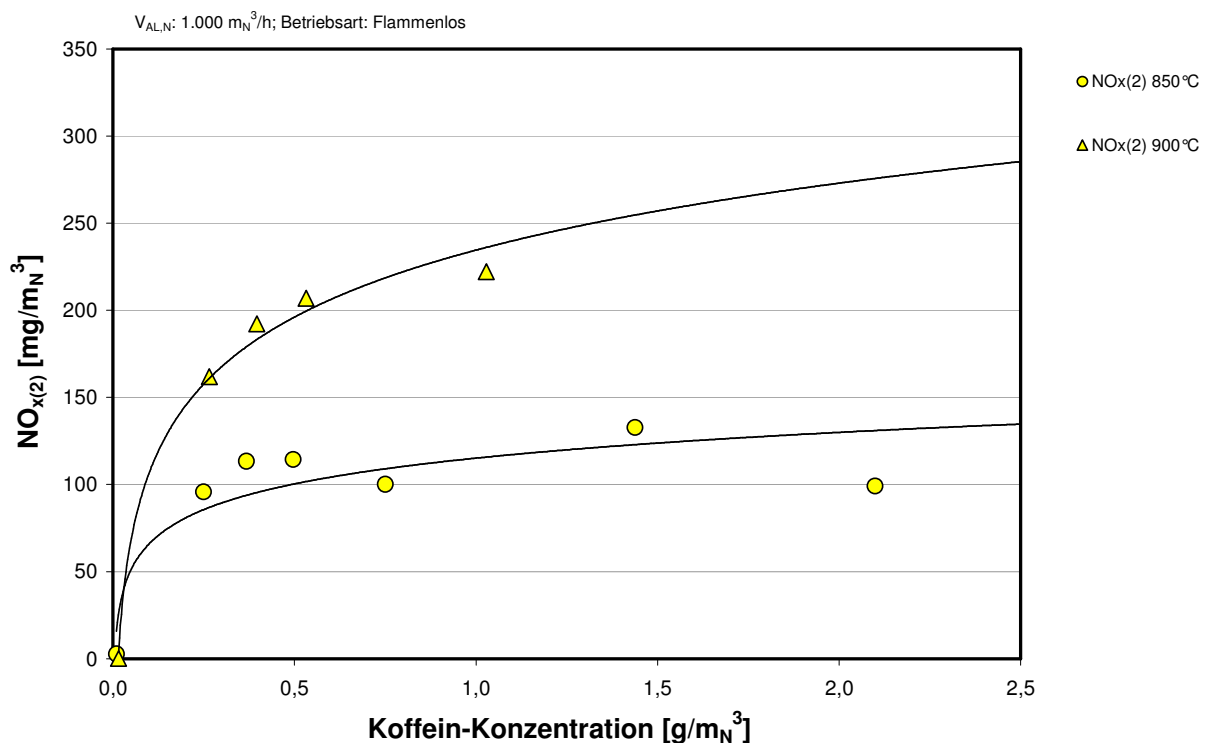


Abb. 24: Abhängigkeit der Stickoxid-Konzentration im Reingas (Summe von NO und NO_2 angegeben als NO_2) von der Koffein-Konzentration und der Brennraumtemperatur im Flammenlosbetrieb.

Abschlussbericht:

Messungen zur Stickoxidbildung und -minderung in Kaffeeröstern als Grundlage zur Evaluierung regenerativer Abluftreinigungsverfahren

Da im Flammenlosbetrieb die gebildeten Stickoxide zu einem noch größeren Teil als beim Brennerbetrieb aus NO bestehen, gelten die eben gemachten Aussagen ebenso für die Stickstoffmonoxid-Konzentration (Abb. 25).

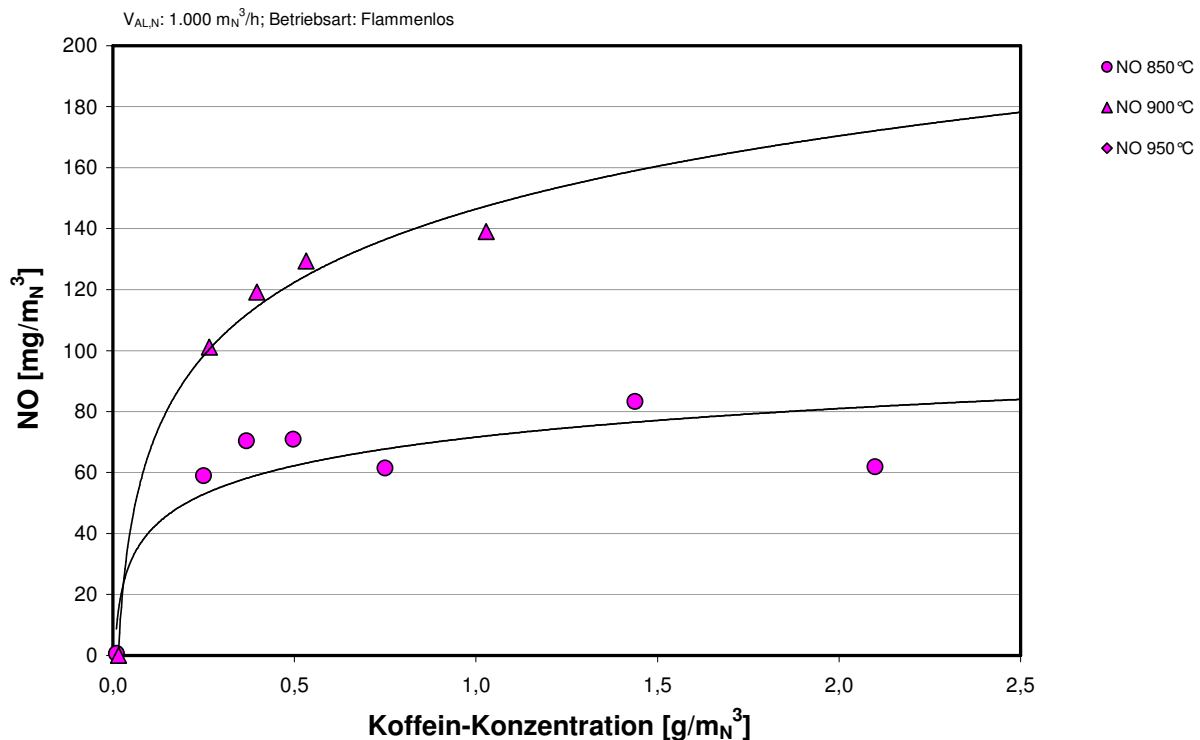


Abb. 25: Abhängigkeit der Stickstoffmonoxid-Konzentration im Reingas von der Koffein-Konzentration und der Brennraumtemperatur im Flammenlosbetrieb.

Die Gehalte von Stickstoffdioxid im Reingas liegen im Flammenlosbetrieb in einer ähnlichen Größenordnung wie im Brennerbetrieb, jedoch hat die Temperatur hier den genau entgegengesetzten Einfluss (Abb. 26). Während im Brennerbetrieb die NO₂-Konzentration mit höherer Temperatur abnahm, steigt sie im Flammenlosbetrieb an.

Die Lachgaskonzentration (Abb. 27) zeigt im Flammenlosbetrieb im untersuchten Bereich offenbar keine Abhängigkeit von der Temperatur, wohingegen beim Brennerbetrieb höhere Temperaturen zu niedrigeren N₂O-Konzentrationen führten. Die Maximalwerte liegen jedoch in einer vergleichbaren Größenordnung von etwa (300..400) mg/m_N³ bei 850 °C und 2 g/m_N³.

Abschlussbericht:

Messungen zur Stickoxidbildung und -minderung in Kaffeeröstern als Grundlage zur Evaluierung regenerativer Abluftreinigungsverfahren

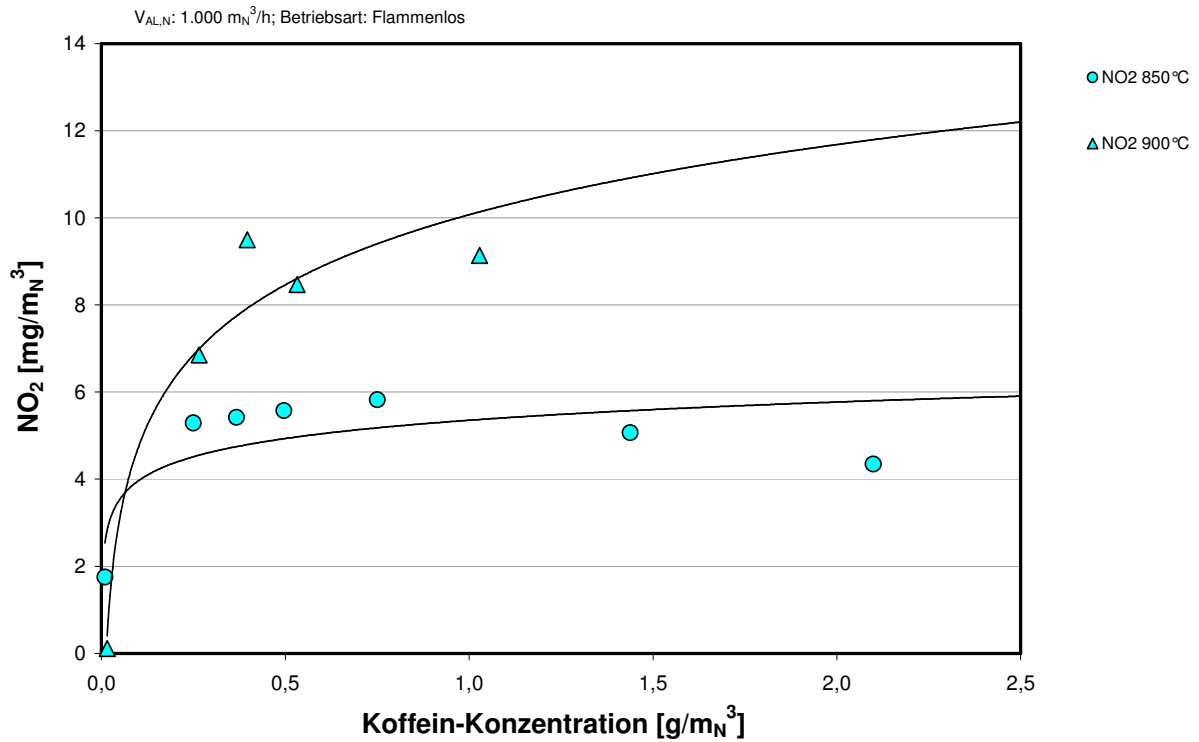


Abb. 26: Abhängigkeit der Stickstoffdioxid-Konzentration im Reingas von der Koffein-Konzentration und der Brennraumtemperatur im Flammenlosbetrieb.

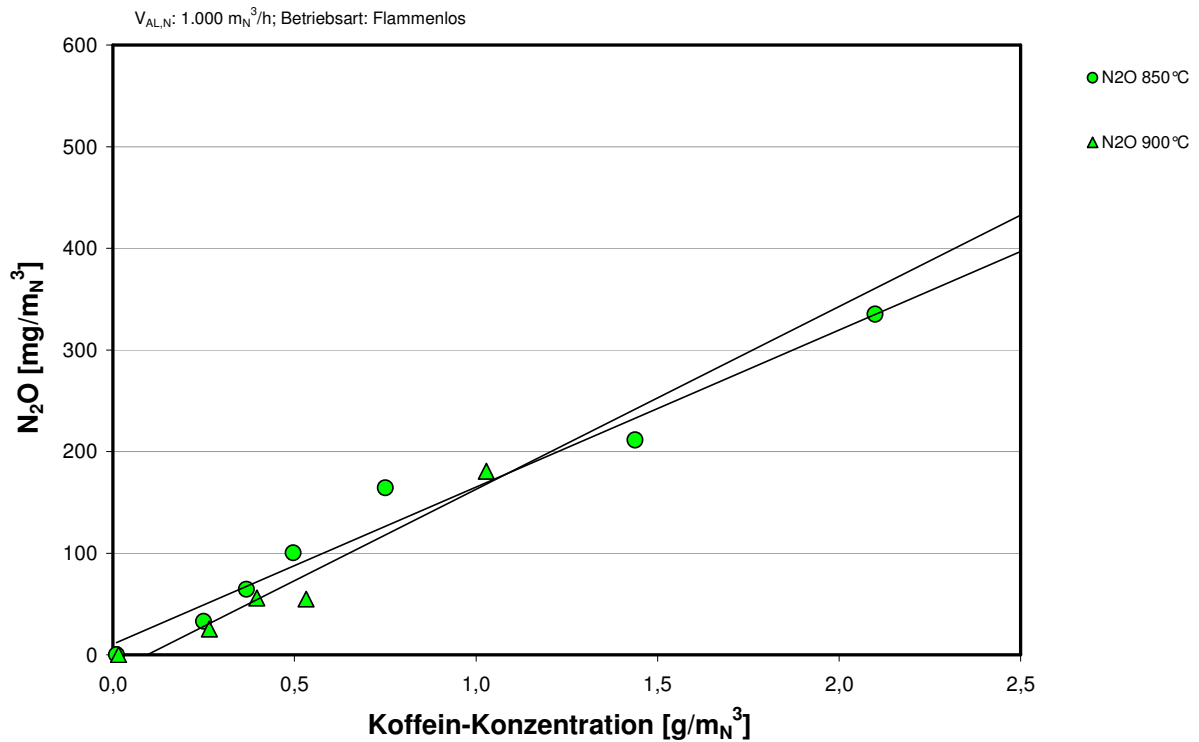


Abb. 27: Abhängigkeit der Distickstoffoxid-Konzentration im Reingas von der Koffein-Konzentration und der Brennraumtemperatur im Flammenlosbetrieb.

Abschlussbericht:

Messungen zur Stickoxidbildung und -minderung in Kaffeeröstern als Grundlage zur Evaluierung regenerativer Abluftreinigungsverfahren

Die Kohlenmonoxid-Konzentration ist im Flammenlosbetrieb bei 850 °C zwar geringfügig höher als im Brennerbetrieb, sie beträgt aber selbst im Maximum nur ein Zwanzigstel des Grenzwertes. Auch hier führen steigende Temperaturen und Koffein-Beladungen zu geringeren Konzentrationen.

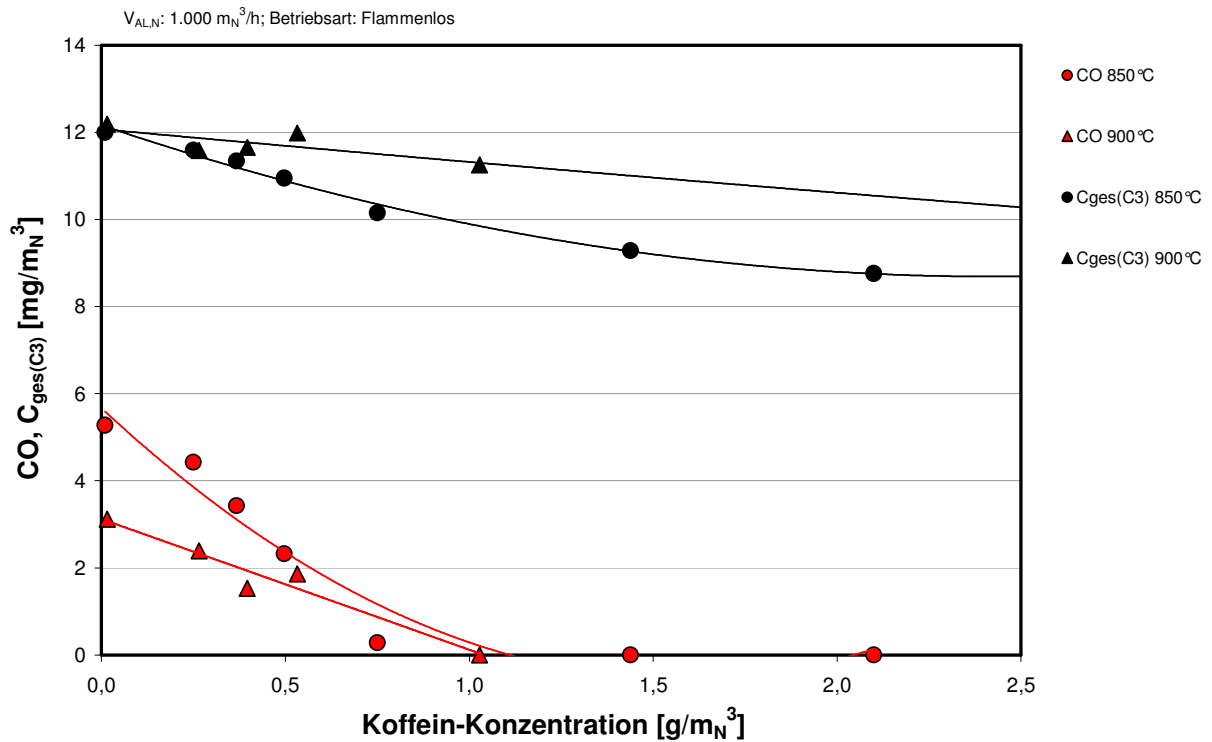


Abb. 28: Abhängigkeit der Reingaskonzentration von Kohlenmonoxid und Gesamtkohlenstoff (C_{ges} -FID angegeben als Propanäquivalent) von der Koffein-Konzentration und der Brennraumtemperatur im Flammenlosbetrieb.

Die Gesamtkohlenstoff-Konzentration liegt ebenfalls signifikant unter dem Grenzwert, wenngleich sie hier deutlich größer ist als im Betrieb mit Brenner. Die Gründe hierfür sind weniger in der Oxidationskinetik zu suchen, als in der Tatsache, dass der Gehalt an organischen Verbindungen in der Abluft durch die Beimischung des Zusatzbrennstoffes wesentlich höher ist und immer ein gewisser „Klappenschlupf“ vorhanden ist, der das Reingas verunreinigt. Beispielsweise werden bei 850 °C und einer Beladung von $2 \text{ g}_{\text{Koffein}}/\text{m}_N^3$ zusätzlich etwa $1,7 \text{ g}/\text{m}_N^3$ Erdgas eingetragen. Daher nimmt die C_{ges} -Konzentration auch mit steigender Temperatur zu, weil mehr Brennstoff zugeführt werden muss, um die Solltemperatur zu erreichen.

3.2.4.3. Erdgasbedarf

Da bei der Technikumsanlage alle ein- und austretenden Stoffströme gemessen werden, kann auch der Erdgasbedarf recht genau ermittelt werden. Aus dem gemessenen Erdgasvolumenstrom wurde der Massenstrom berechnet und dieser ins Verhältnis zum Abluft-Normvolumenstrom gesetzt. Es ergibt sich somit der spezifische Erdgasbedarf, was im Flammenlosbetrieb gerade der Erdgasbeladung entspricht. Die ermittelten Werte sind in Abbildung 29 dargestellt.

Es muss allerdings betont werden, dass die erhaltenen Werte nur bedingt repräsentativ für Anlagen im industriellen Einsatz sind. Zum einen wurde die Technikumsanlage nur mit 30% des Auslegungsvolumenstromes betrieben, sodass der Abluftvorwärmgrad höher ist, als er im Auslegungsbetrieb wäre, was den Brennstoffbedarf reduziert. Zum anderen ist die Anlage bei einem so geringen Volumenstrom auch baulich überdimensioniert, wodurch die spezifischen Wärmeverluste deutlich größer sind, als sie bei entsprechender Auslegung wären. Hierdurch wird der Brennstoffbedarf vergrößert.

Des Weiteren kann der korrekte Erdgasbedarf nur bestimmt werden, wenn sich die Anlage im thermischen Gleichgewicht befindet. Da aber die Zeit bis dieses erreicht ist, bedingt durch die große thermische Trägheit des Systems (in der Technikumsanlage befinden sich 3.000 kg Keramik), in der Größenordnung von Tagen liegt und die Dosierversuche immer nur über wenige Stunden durchgeführt wurden, sind die dargestellten Werte mit einer großen Unsicherheit behaftet. Tendenziell wären nach längerer Zeit eher niedrigere Werte zu erwarten.

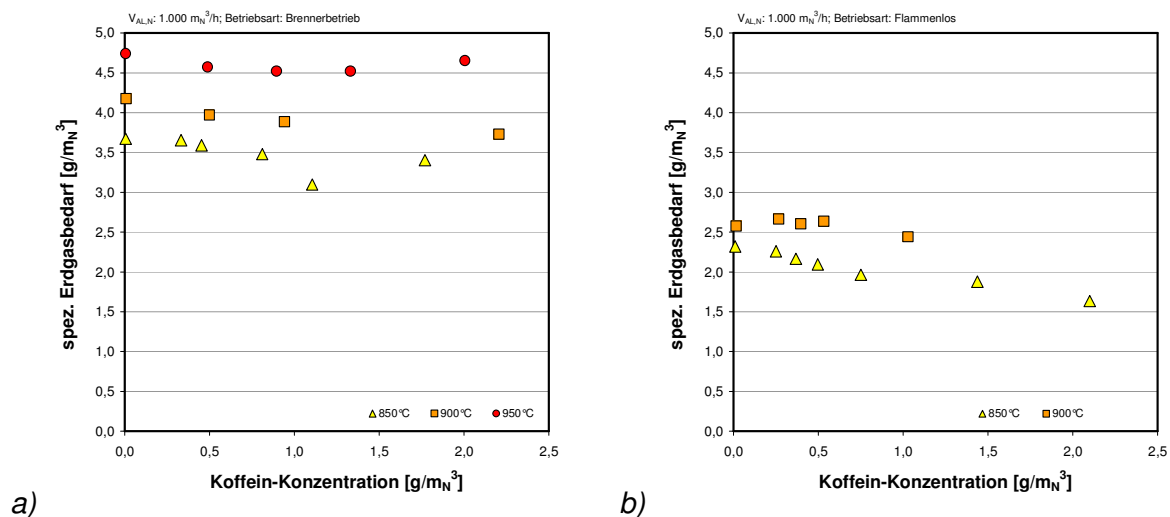


Abb. 29: Abhängigkeit des spezifischen Erdgas-Bedarfs von der Koffein-Konzentration und der Brennraumtemperatur: (a) Brennerbetrieb; (b) Flammenlosbetrieb.

Generell kann konstatiert werden, dass der ermittelte spezifische Erdgasbedarf mit zunehmender Koffein-Konzentration abnimmt und mit höherer Brennraumtemperatur zunimmt. Beides war so zu erwarten. Grundsätzlich ist zwar bei sehr stark überautothermem Betrieb auch möglich, dass bei hohen Schadstoffbeladungen auch der Brennstoff-

bedarf ab einem gewissen Punkt wieder ansteigt, aber die Diskussion dieses Verhaltens würde an dieser Stelle zu weit führen. Die außerhalb der Erwartung liegenden Werte können dadurch verursacht worden sein, dass die Wartezeit nach einer Umstellung der Solltemperatur nicht ausreichend lang gewesen ist, sodass der thermische Zustand noch stark vom vorhergehenden Gleichgewicht bestimmt wurde.

Weiter ist festzustellen, dass der Brennstoffbedarf im Flammenlosbetrieb um etwa ein Drittel geringer ist als im Brennerbetrieb. Dies liegt zu einem geringen Teil daran, dass im Brennerbetrieb dem Prozess ein zusätzlicher kalter Frischluftstrom (Verbrennungsluft) zugeführt wird, der in der Gesamtbetrachtung ebenfalls auf die Solltemperatur aufgeheizt werden muss. Ein größerer Einfluss besteht aber darin, dass sich im Brennerbetrieb ein breiteres Temperaturprofil im Regenerator ausbildet, wodurch die Wärmeverluste an die Umgebung größer sind als im Flammenlosbetrieb (etwa 10%). Des Weiteren erfolgt im Flammenlosbetrieb die Freisetzung der Reaktionsenthalpie zu einem größeren Teil schon im Abluft führenden Regenerator, sodass mehr Speichermasse zur Verfügung steht um Wärme einzuspeichern. Im Gegensatz dazu erfolgt im Brennerbetrieb ein Großteil der Wärmefreisetzung erst im Brennraum. Daher steht nur der Reingasregenerator als Zwischenspeicher zur Verfügung.

4. Bewertung

4.1. Ökologische Bewertung

Die Bewertung der im Rahmen dieser Untersuchung gemessenen Reingaskonzentrationen erfolgt im Vergleich zu Messdaten, die vom Umweltbundesamt gesammelt und der CUTEC zur Verfügung gestellt wurden. Diese Vergleichsdaten entstammen Abnahmemessungen. Daher ist davon auszugehen, dass die dabei vorliegenden Betriebsbedingungen (Kaffeesorste, Röstgrad) so gestaltet gewesen sind, dass charakteristische Reingaskonzentrationen erreicht wurden.

Die in den Versuchen gemessenen Lachgas-Konzentrationen werden hier nicht näher betrachtet, weil diese nicht durch Grenzwerte limitiert sind und dementsprechend auch keine Vergleichsdaten zur Verfügung standen.

In Abbildung 30 sind die Werte der Stickoxidkonzentration in Abhängigkeit der Betriebstemperatur der Nachverbrennungsanlage aufgetragen, daher handelt es sich im Bereich von (300..600) °C um katalytische, ab 750 °C um thermische Abgasreinigungsanlagen.

Es wird deutlich, dass sich thermische und regenerative Nachverbrennungsanlagen durch recht geringe Stickoxidkonzentrationen auszeichnen. Die in den Versuchen gemessenen Konzentrationen sind mit den Werten von Industrieanlagen vergleichbar und liegen weit unterhalb des derzeitigen Zielwertes.

Weiter ist auffällig, dass die Stickoxid-Gehalte, die an der katalytischen Abgasreinigungsanlage des Kaffeerösters gemessen wurden, um einiges höher sind, als alle Werte, die den Abnahmemessungen entstammen.

Abschlussbericht:

Messungen zur Stickoxidbildung und -minderung in Kaffeeröstern als Grundlage zur Evaluierung regenerativer Abluftreinigungsverfahren

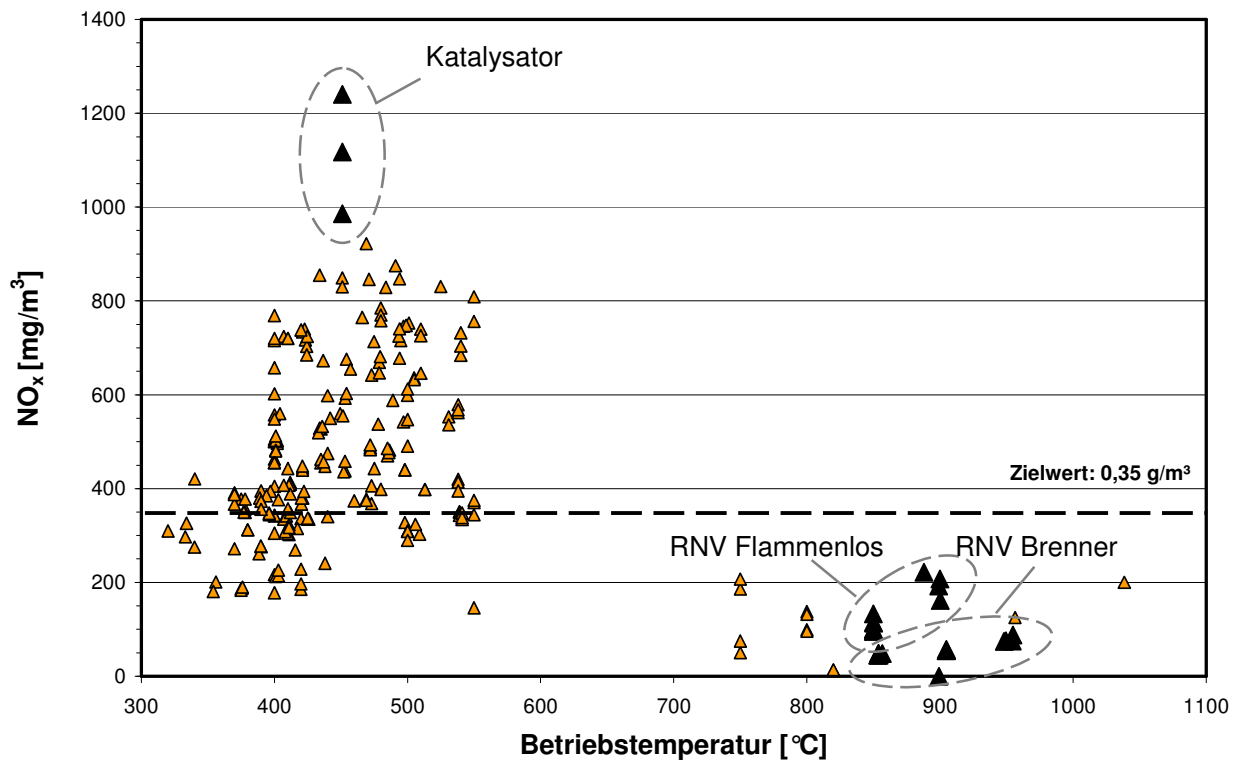


Abb. 30: Gegenüberstellung der eigenen Messergebnisse mit gesammelten Messdaten des Umweltbundesamtes: Stickoxid-Konzentrationen.

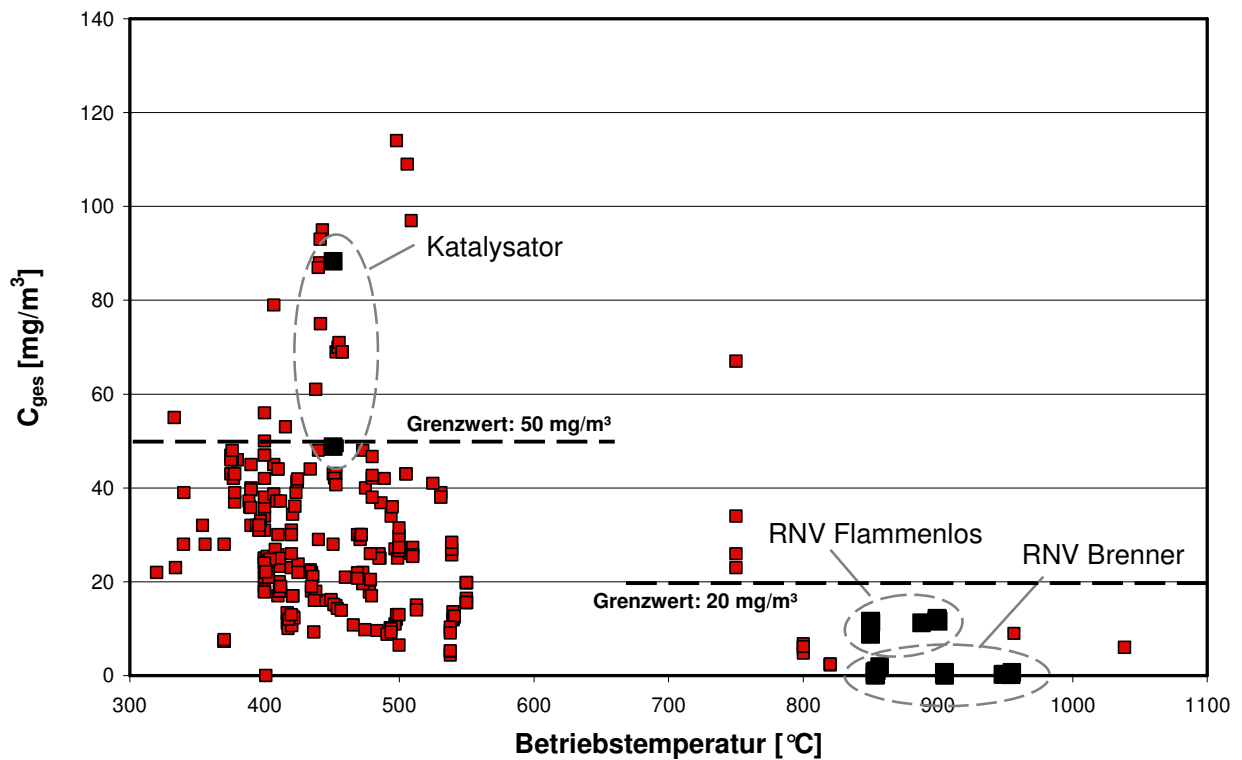


Abb. 31: Gegenüberstellung der eigenen Messergebnisse mit gesammelten Messdaten des Umweltbundesamtes: Gesamtkohlenstoff.

Abschlussbericht:

Messungen zur Stickoxidbildung und -minderung in Kaffeeröstern als Grundlage zur Evaluierung regenerativer Abluftreinigungsverfahren

Der entsprechende Vergleich für die Gesamtkohlenstoffkonzentration ist in Abbildung 31 gezeigt. Auch hier erreichen TNV und RNV-Anlagen sehr viel geringere Reingaswerte als die meisten katalytischen Abgasreinigungsanlagen. Die im Versuchsbetrieb gemessenen Konzentrationen liegen deutlich unterhalb des Grenzwertes. Weiter ist festzustellen, dass dieser Grenzwert auch von der überwiegenden Zahl der KNV-Anlagen eingehalten wird.

Der Kohlenmonoxidgrenzwert von $0,10 \text{ g/m}^3$ war sowohl bei den Technikumsversuchen als auch bei den Messungen am Industrieröster eingehalten (Abb. 32). Im Vergleich mit den anderen Messwerten wird deutlich, dass auch thermische und regenerative Verfahren den Grenzwert nicht einhalten können, wenn die Reaktionstemperatur zu niedrig ist. Auch einige KNV-Anlagen überschreiten den Grenzwert sehr deutlich, insbesondere im Bereich höherer Betriebstemperaturen. Dies lässt vermuten, dass es sich um teilweise deaktivierte Katalysatoren gehandelt hat, und die Betriebstemperatur heraufgesetzt wurde, um zumindest den Gesamt-C-Grenzwert einzuhalten.

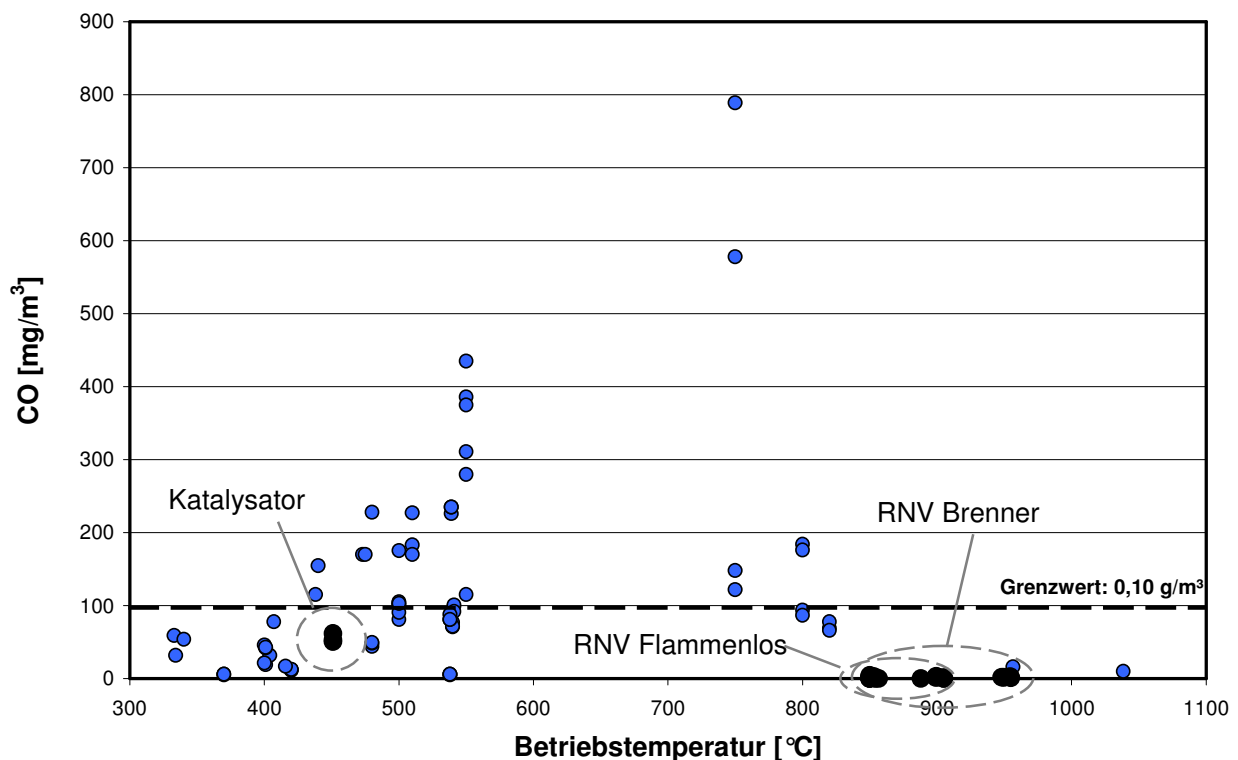


Abb. 32: Gegenüberstellung der eigenen Messergebnisse mit gesammelten Messdaten des Umweltbundesamtes: Kohlenmonoxid-Konzentrationen.

Hinsichtlich der Ablufttemperatur und der Rohgaskonzentration von C_{ges} bzw. Koffein wurde in den Technikumsversuchen eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Verhältnissen am Kaffeeröster erreicht. Weniger vergleichbar ist die künstlich erzeugte Abluft hinsichtlich der Konzentrationen von Sauerstoff und Wasserdampf. Diese liegen bei Kaffeeröstern in der Größenordnung von (10..15) Vol.-% O_2 und etwa 30 Vol.-% H_2O , im Technikumsbetrieb bei etwa (2..3) Vol.-% H_2O und ca. 20 Vol.-% O_2 . Der ge-

ringere Sauerstoffpartialdruck in der Praxis würde aber eher zu geringeren Stickoxidkonzentrationen führen.

Da die gemessenen Konzentrationen auch gut mit Herstellerangaben übereinstimmen [22], lassen die Ergebnisse insgesamt erwarten, dass bei Einsatz von regenerativen Nachverbrennungsanlagen an Kaffeeröstern deutlich niedrigere Stickoxidkonzentrationen im Reingas – unterhalb des TA-Luft Zielwertes – erreicht werden können.

Ebenso ist davon auszugehen, dass RNV-Anlagen bei korrekter technischer Ausführung und ordentlichem Betrieb in der Lage sind, auch die anderen Grenzwerte einzuhalten bzw. weit zu unterschreiten.

Dies ist insbesondere vor dem Hintergrund relevant, dass Grenzwertüberschreitungen derzeit offenbar häufiger auftreten. In Abbildung 33 sind die gesammelten Messdaten des Umweltbundesamtes als geordnete Summenhäufigkeitskurven dargestellt, d.h. die einzelnen Messwerte für jeden der angegebenen Inhaltsstoffe (dargestellt auf der Ordinate) wurden nach abnehmender Größe sortiert und die Anzahl der entsprechenden Werte aufsummiert und ins Verhältnis zur Gesamtzahl der jeweils vorhandenen Messwerte gesetzt (Häufigkeit auf der Abszisse).

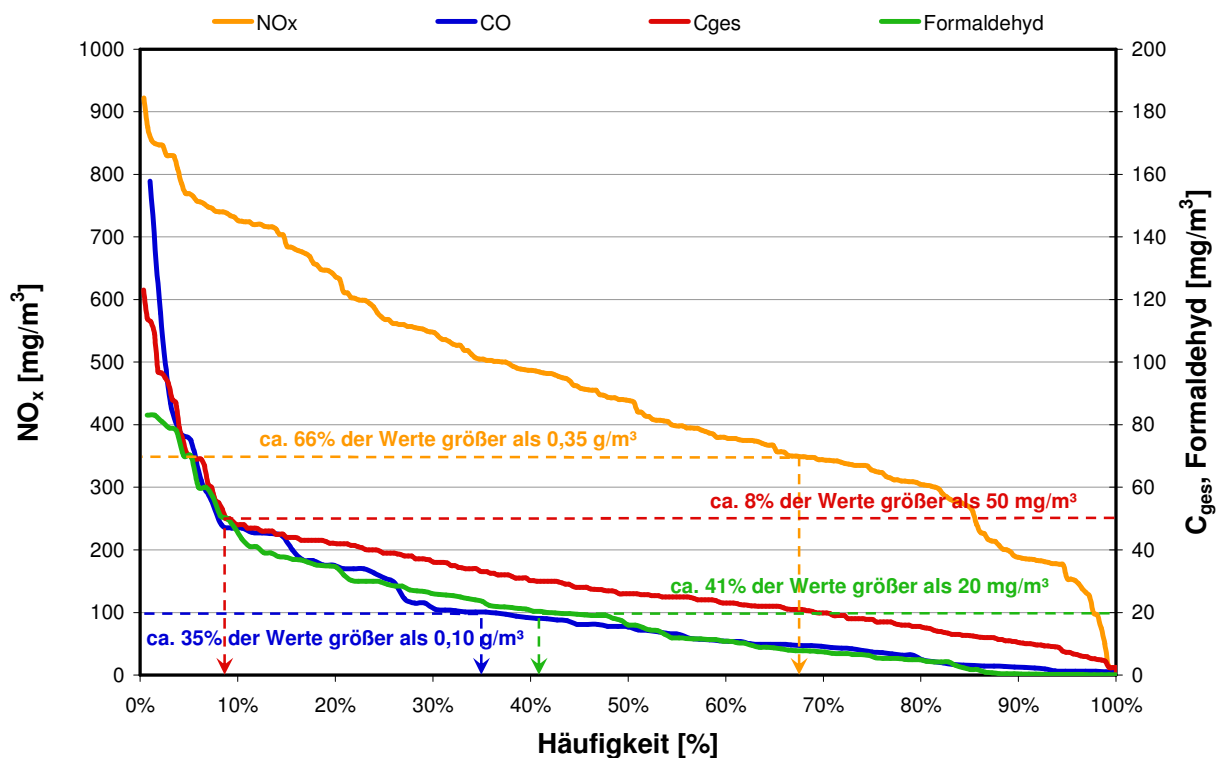


Abb. 33: Darstellung der gesammelten Messdaten des Umweltbundesamtes als geordnete Summenhäufigkeitskurven.

In dieser Darstellungsart lässt sich sehr leicht ablesen welcher Anteil der Werte einen bestimmten Konzentrationswert über- oder unterschreitet. Die Auswertung basiert auf

insgesamt 295 Datensätzen. Hierbei lagen für C_{ges} 273 und für CO 96 Messwerte vor, für Formaldehyd waren 135 und für NO_x 259 Werte verfügbar.

Bezogen auf die jeweilige Anzahl der verfügbaren Werte wurde der Stickoxid-Zielwert von $0,35 \text{ g/m}_N^3$ in 66% der Fälle überschritten (entsprechend 172 Werte), der Kohlenmonoxid-Grenzwert von $0,10 \text{ g/m}_N^3$ in 35% der Fälle (34 Werte). Die C_{ges} -Konzentration lag nur bei 8% aller Werte oberhalb von 50 mg/m_N^3 (entsprechend 23 Messwerte), dafür wurden bei immerhin 41% (55) der Messwerte Formaldehyd-Konzentrationen von mehr als 20 mg/m_N^3 erreicht.

4.2. Ökonomische Bewertung

Der Einsatz von RNV-Anlagen kann auch wirtschaftlich sinnvoll sein. Um dies zu beurteilen, wurde die mögliche Brennstoff- bzw. Kostenersparnis anhand einer einfachen Berechnung für zwei Fälle abgeschätzt. Im ersten Fall wurde der an der Technikumsanlage bei einer Solltemperatur von 850°C ohne Koffein-Beladung bei einer Ablufttemperatur von 200°C gemessene Erdgasbedarf betrachtet, und dieser mit dem für die Aufheizung des Rösterabgases von 200°C auf die Katalysatoreintrittstemperatur erforderlichen Erdgasstrom verglichen (Abbildung 34). Da die Versuchsanlage - wie bereits zuvor beschrieben - bei dem verwendeten Abluftvolumenstrom von $1.000 \text{ m}_N^3/\text{h}$ in Teillast betrieben wurde, ist für den zweiten Fall eine RNV-Anlage für Volllast dimensioniert und berechnet worden, um insbesondere die verhältnismäßig geringeren Wärmeverluste zu berücksichtigen. Der gemessene Erdgasstrom wurde dann entsprechend korrigiert.

Weiter wurden für die Berechnungen ein Vorwärmgrad von 95%, ein Heizwert von $9,8 \text{ kWh/m}_N^3$, ein Gaspreis von $0,50 \text{ €/m}_N^3$ und eine Vergleichsdauer von 1.000 Stunden zugrunde gelegt.

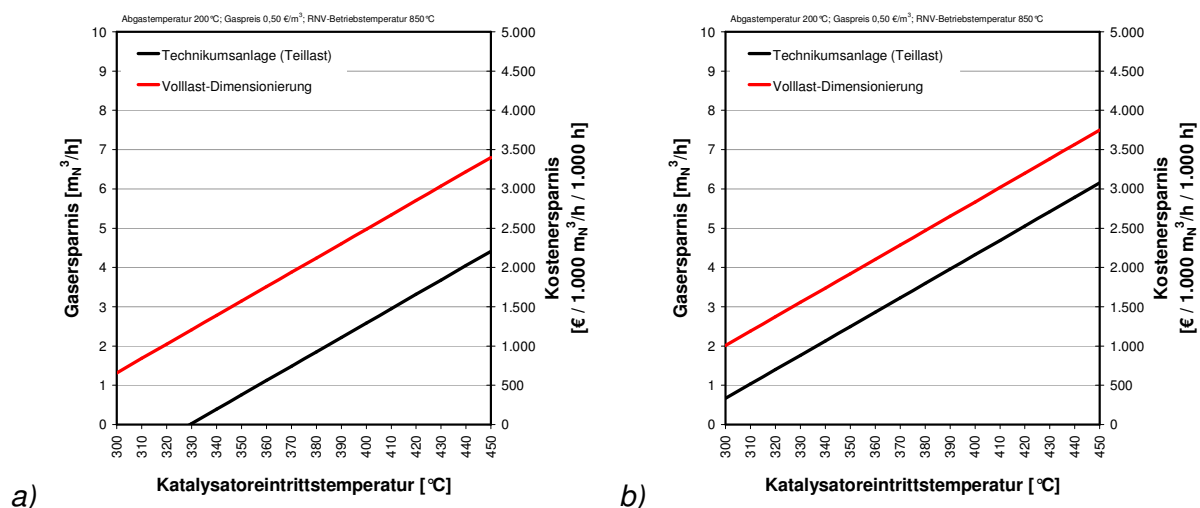


Abb. 34: Abschätzung des Einsparpotentials bei Verwendung einer RNV: (a) Brennerbetrieb; (b) Flammenlosbetrieb.

Geht man von einer Katalysatoreintrittstemperatur von 350°C aus, so beträgt die mögliche Gasersparnis im Fall einer Dimensionierung für Volllast im Brennerbetrieb etwa 2,5

m_N^3/h und ca. $3,7 m_N^3/h$ im Flammenlosbetrieb. Wie bereits erwähnt ohne Berücksichtigung von brennbaren Abluftbestandteilen, d.h. das reale Einsparpotential ist noch höher anzusetzen, da durch die Reaktionsenthalpie der Abluftinhaltsstoffe der Zusatzbrennstoffbedarf reduziert wird (u. U. bis auf Null). Unter den genannten Voraussetzungen ergibt sich hieraus eine Kostenersparnis von etwa 1.250 € bzw. 1.750 €. Dies erscheint zunächst wenig. Bei einer größeren Anlage mit z.B. $2.500 m_N^3/h$ Abluftvolumenstrom und einer Betriebsdauer von 5.000 Stunden pro Jahr ergibt sich jedoch schon ein Wert von 15.625 € bzw. 21.875 € pro Jahr. Dem können die bei KNV-Anlagen regelmäßig anfallenden Kosten für den Ersatz von Katalysatoren noch hinzugerechnet werden, da die in RNV-Anlagen eingesetzten Speichermassen nicht deaktivieren und nur in seltenen Fällen ersetzt werden müssen.

Dagegenhalten muss man aber auch, dass die Wirtschaftlichkeit drastisch reduziert werden kann, wenn die Abgasreinigungsanlage nur diskontinuierlich betrieben wird und dazwischen längere Stillstandsphasen auftreten. RNV-Anlagen benötigen gegenüber katalytischen Abgasreinigungsanlagen deutlich längere Zeit für das Aufheizen vom kalten Zustand bis zur Betriebsbereitschaft, was auch mit einem entsprechend höheren Brennstoffbedarf einhergeht (Stillstandsverluste). Bei intermittierendem Betrieb kann es je nach Länge der Produktionspausen günstiger sein, die RNV ggf. mit abgesenktem Volumenstrom durchgehend zu betreiben, wodurch entsprechende Betriebsbereitschaftsverluste auftreten. Auch weisen RNV-Anlagen einen höheren elektrischen Energiebedarf auf, da auf Grund des höheren Druckverlustes und der verschiedenen notwendigen Luftströme (Abluft, Sperrluft, Spülluft, Brennerluft) mehr Gebläseleistung benötigt wird.

Weiter ist bei RNV-Anlagen auch mit etwas höheren Gesamtinvestitionskosten zu rechnen, da diese Anlagen wesentlich größer sind und dadurch sowohl einen entsprechend höheren Materialbedarf haben, als auch mehr Platz für die Aufstellung benötigen.

Bauvolumen und Anlagengewicht (RNV-Anlagen sind im Vergleich zu KNV-Anlagen etwa 10 mal so groß und so schwer) sind außerdem Faktoren, die den Ersatz von bestehenden katalytischen Nachverbrennungsanlagen durch regenerative Nachverbrennungsanlagen nur schwer ermöglichen, da die Platzverhältnisse bei bestehenden Produktionsstätten oft sehr beschränkt sind und es möglich ist, dass die gegebene Gebäudestatik die Aufstellung der sehr schweren Anlagen nicht zulässt.

5. Weiterer Forschungsbedarf

Die Versuchsergebnisse deuten darauf hin, dass bei Einsatz von RNV-Anlagen an Kaffeeröstern die geltenden Grenz- und Zielwerte eingehalten werden können. Allerdings muss diese Feststellung insofern eingeschränkt werden, als dass die Experimente mit einer künstlich erzeugten Modellabluft durchgeführt wurden. Das sehr komplex zusammengesetzte heterogene Abgas eines Kaffeerösters kann demgegenüber ein abweichendes Oxidationsverhalten aufweisen. Wenngleich auch Messergebnisse eines Her-

stellers, welche mit Rösterabgas ermittelt wurden, in die gleiche Richtung deuten, wäre dennoch eine umfassendere Untersuchung – eventuell im Rahmen eines umfangreicheren Projektes - wünschenswert.

Weiterer Forschungsbedarf entsteht auch dadurch, dass sich die RNV-Technologie wegen der oben genannten Randbedingungen vorwiegend im Neuanlagenmarkt etablieren kann. Daher muss für bestehende Anlagen nach alternativen Konzepten gesucht werden, welche ebenfalls die Emissionsgrenzen einhalten, aber auch unter den bestehenden Gegebenheiten einsetzbar und für die Betreiber wirtschaftlich tragbar sind.

Eine mögliche Alternative wären beispielsweise mehrstufige katalytische Nachverbrennungsanlagen, bei denen durch geeignete Kombination von Oxidations- und Reduktionskatalysatoren unverbrannte Bestandteile oxidiert und Stickoxide reduziert werden. Erste Ansätze hierzu wurden bereits von der CUTEC entwickelt und in orientierenden Vorversuchen an einem Röster getestet. Hierbei wurde bereits im ersten Ansatz eine Reduktion der Stickoxide um (20..40)% erreicht. Ein optimiertes Verfahren lässt eine Minderung von (50..70) % erwarten.

6. Zusammenfassung

Ziel dieser Untersuchung war es, anhand von Technikumsversuchen zu beurteilen, in wie weit thermische Abgasreinigungsanlagen mit regenerativer Abluftvorwärmung in der Lage sind, bei Einsatz zur Reinigung von Abgasen aus Kaffeeröstern die geltenden Emissionsgrenz- und Zielwerte einzuhalten.

Hierzu wurde zunächst beispielhaft der Status quo an einem kontinuierlichen Industrieröster gemessen und auf Basis dieser Ergebnisse die Versuchsplanung vorgenommen.

Nach entsprechender Umrüstung der Technikumsanlage wurden mehr als 30 Versuche durchgeführt, wobei besonderes Augenmerk auf die Stickoxidkonzentrationen im Reingas gelegt wurde.

Unter den im Technikum vorliegenden Versuchsbedingungen waren die geltenden Grenz- und Zielwerte von NO_x , CO und C_{ges} in allen Fällen eingehalten, in der Industrie übliche Reingaskonzentrationen wurden deutlich unterschritten.

Insgesamt kann man davon ausgehen, dass der Kaffeeindustrie mit der regenerativen Nachverbrennung eine ökologisch und oft sicherlich auch ökonomisch sinnvolle Alternative - zumindest für Neuanlagen - zur Verfügung steht. Der Ersatz von Altanlagen wird in vielen Fällen auf Grund baulicher Gegebenheiten nicht oder nur mit unzumutbar hohem Investitionsaufwand möglich sein. Daher sollten weitere alternative Verfahren entwickelt und erprobt werden.

Schrifttum

- [1] VDI 3892: Emissionsminderung Kaffeeverarbeitende und –bearbeitende Industrie Anlagen mit einer Tagesproduktion von mindestens 0,5 Tonnen Röstkaffee, Entwurf, Februar 2003
- [2] von Postel, E.; Grüning, F.; Erich, E.: Emissionsminderung für kleine Kaffeeröstanlagen mittels eines neuartigen Katalysators und angepasster Verfahrensführung; Abschlussbericht zu dem von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt geförderten Forschungsvorhaben (Az. 15983; Laufzeit 01.05.2003 bis 28.02.2007)
- [3] Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft – TA Luft) vom 24.07.2002, GMBI 2002, Nr. 25-29, S. 511 ff
- [4] Carlowitz et. al.: Bildung und Minderung von Stickoxiden aus Brennstoff-Stickstoff-Verbindungen in thermischen Abgasreinigungsanlagen mit regenerativer Abluftvorwärmung; Abschlussbericht zu dem von der AiF geförderten Forschungsvorhaben (Az. 14084-N; Laufzeit 01.07.2004 bis 31.12.2007)
- [5] www.wikipedia.de
- [6] Merck: Sicherheitsdatenblatt Coffein, Artikelnummer 102584, Stand vom 08.08.2008
- [7] Piofczyk, Th.: Untersuchung zur Röstung von Kaffeebohnen und dabei entstehender Emissionen in der Wirbelschicht, Dissertation, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, 2009
- [8] Ginz, M.: Bittere Diketopiperazine und Chlorogensäurederivate in Röstkaffee, Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 2001
- [9] Teutsch, I.A.: Einfluss der Rohkaffeeverarbeitung auf Aromastoffveränderungen in gerösteten Kaffeebohnen sowie dem Kaffeegetränk, Dissertation, Technische Universität München, 2004
- [10] Grosch, W.: Warum riecht Kaffee so gut? Chemie in unserer Zeit, 30. Jahrg. 1996 Nr. 3, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1996
- [11] Mayer, F.; Czerny, M.; Grosch, W.: Influence of provenance and roast degree on the composition of potent odorants in Arabica coffees, Eur Food Res Technol (1999) 209 :242–250, Springer-Verlag, 1999
- [12] Czerny, M.; Wagner, R.; Grosch, W.: Detection of Odor-Active Ethenylalkylpyrazines in Roasted Coffee, J. Agric. Food Chem. 1996, 44, 3268-3272
- [13] Czerny, M.; Mayer, F.; Grosch, W.: Sensory Study on the Character Impact Odorants of Roasted Arabica Coffee, J. Agric. Food Chem. 1999, 47, 695-699
- [14] Vitzthum, O. G.; Werkhoff, P.: Neu entdeckte Stickstoffheterocyclen im Kaffee-Aroma, Z. Lebensm. Unters.-Forsch. 156, 300-307 (1974)
- [15] Emel'yanenko, V., N.; Verevkin, S. P.: Thermodynamic properties of caffeine: Reconciliation of available experimental data, J. Chem. Thermodynamics 40 (2008) 1661–1665
- [16] Glück, B.: Zustands- und Stoffwerte (Wasser, Dampf, Luft), Verbrennungsrechnung, Verlag für Bauwesen, Berlin, 2. Auflage, 1991
- [17] OECD SIDS: Caffeine CAS 58-08-2, UNEP Publications

Abschlussbericht:

Messungen zur Stickoxidbildung und -minderung in Kaffeeröstern als Grundlage zur Evaluierung regenerativer Abluftreinigungsverfahren

- [18] Adouane, B.: Low NO_x Emissions from Fuel-Bound Nitrogen in Gas Turbine Combustors, Dissertation, Technische Universität Delft, 2006
- [19] Frassoldati, A.; Faravelli, T.; Ranzi, E.: Kinetic modeling of the interactions between NO and hydrocarbons at higher temperatures, Combustion and Flame, 135 (2003) 97-112
- [20] Koger, St.: Reaktionskinetische Untersuchungen zur Umwandlung stickstoffhaltiger Gaskomponenten unter Bedingungen der Abfallverbrennung, Dissertation, Universität Karlsruhe, 2010
- [21] Reindorf, T.; Carlowitz, O.: Erhöhter Brennstoffbedarf von regenerativen Nachverbrennungsanlagen im überautothermen Betrieb. Emissionsminderung 2010, Nürnberg 08./09.06.2010; VDI-Berichte 2110, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf, ISBN 978-3-18-092110-5; 2010
- [22] Probat-Werke, Messergebnisse der Abt. Forschung und Entwicklung, Mitteilung September 2010
- [23] 31. Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung zur Begrenzung der Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen bei der Verwendung organischer Lösemittel in bestimmten Anlagen) (31. BImSchV)

Abschlussbericht:

Messungen zur Stickoxidbildung und -minderung in Kaffeeröstern als Grundlage zur Evaluierung regenerativer Abluftreinigungsverfahren

ANHANG

Abbildungen

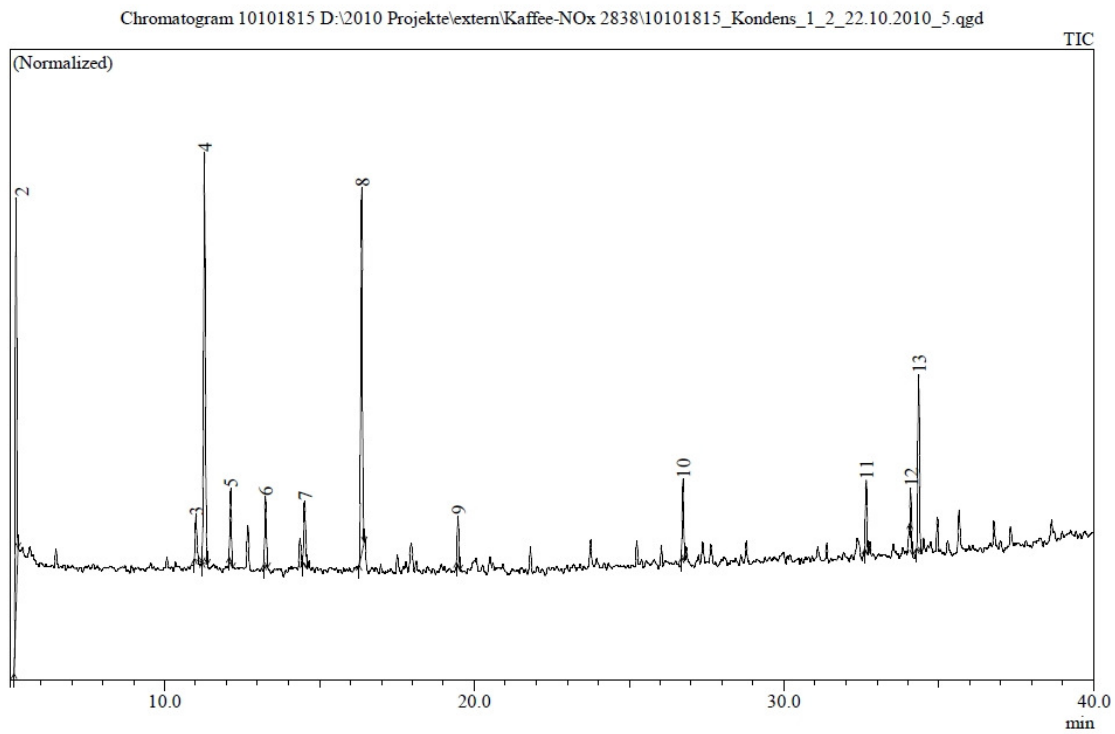


Abb.A1: Chromatogramm der Kondensat-Probe des Gases am Rösteraustritt.

Abschlussbericht:

Messungen zur Stickoxidbildung und -minderung in Kaffeeröstern als Grundlage zur Evaluierung regenerativer Abluftreinigungsverfahren

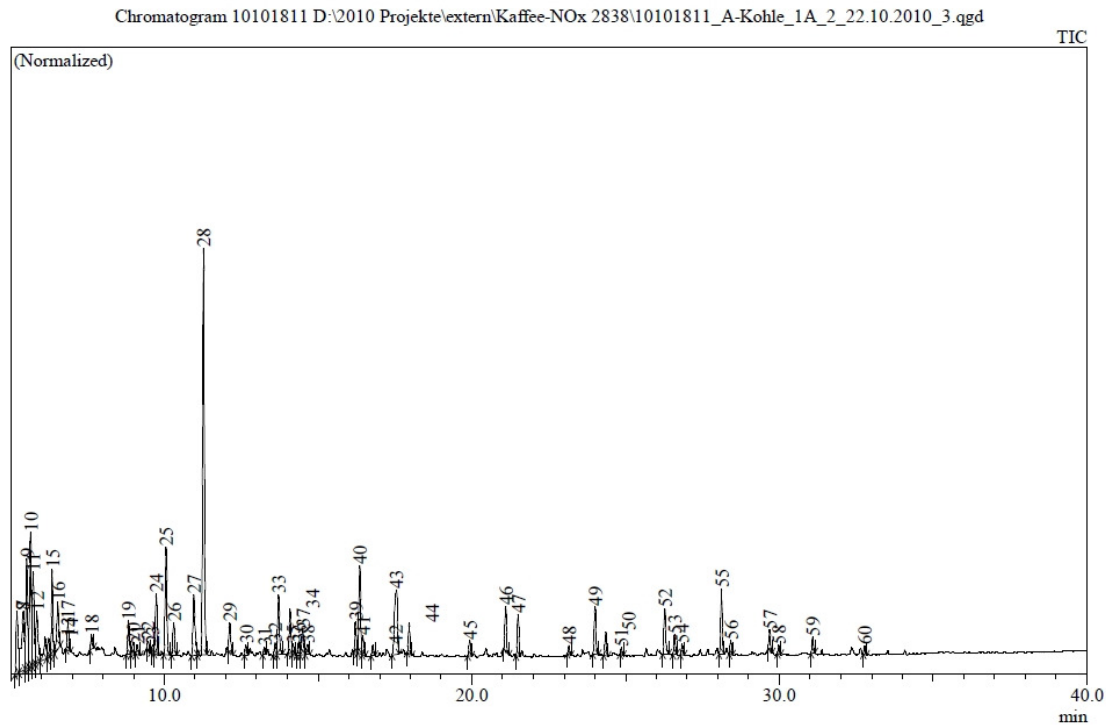


Abb.A2: Chromatogramm der Aktivkohle-Probe des Gases am Rösteraustritt.

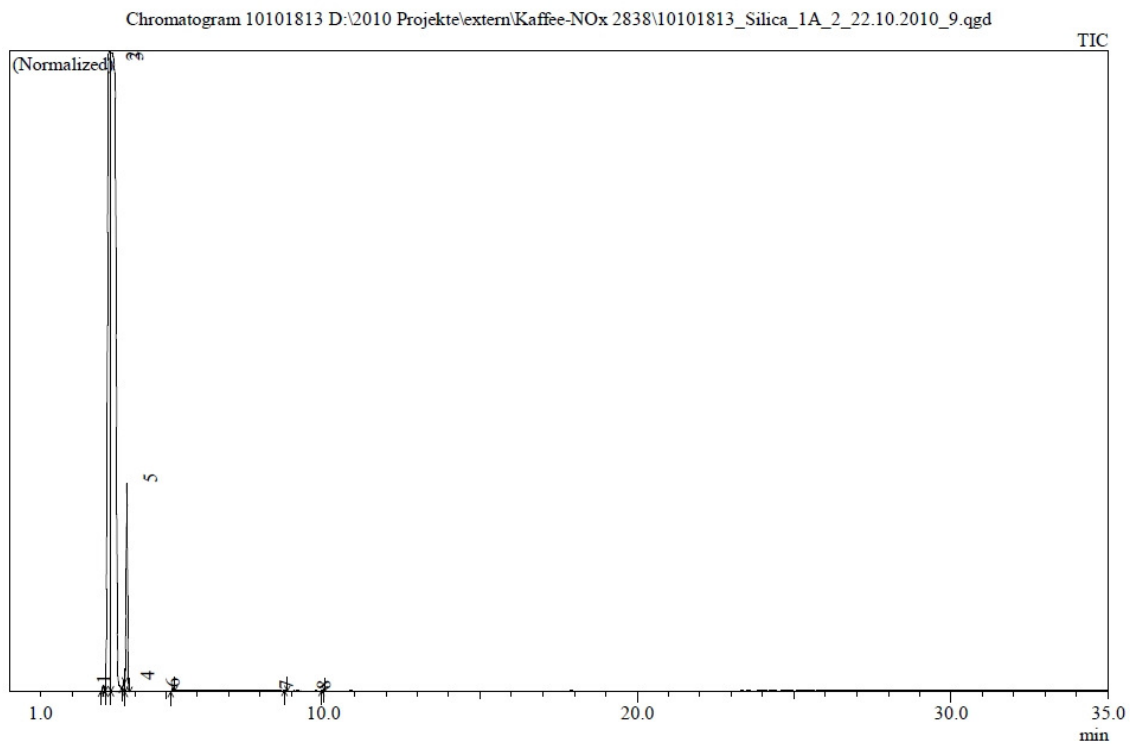


Abb.A3: Chromatogramm der Silicagel-Probe des Gases am Rösteraustritt.

Abschlussbericht:

Messungen zur Stickoxidbildung und -minderung in Kaffeeröstern als Grundlage zur Evaluierung regenerativer Abluftreinigungsverfahren

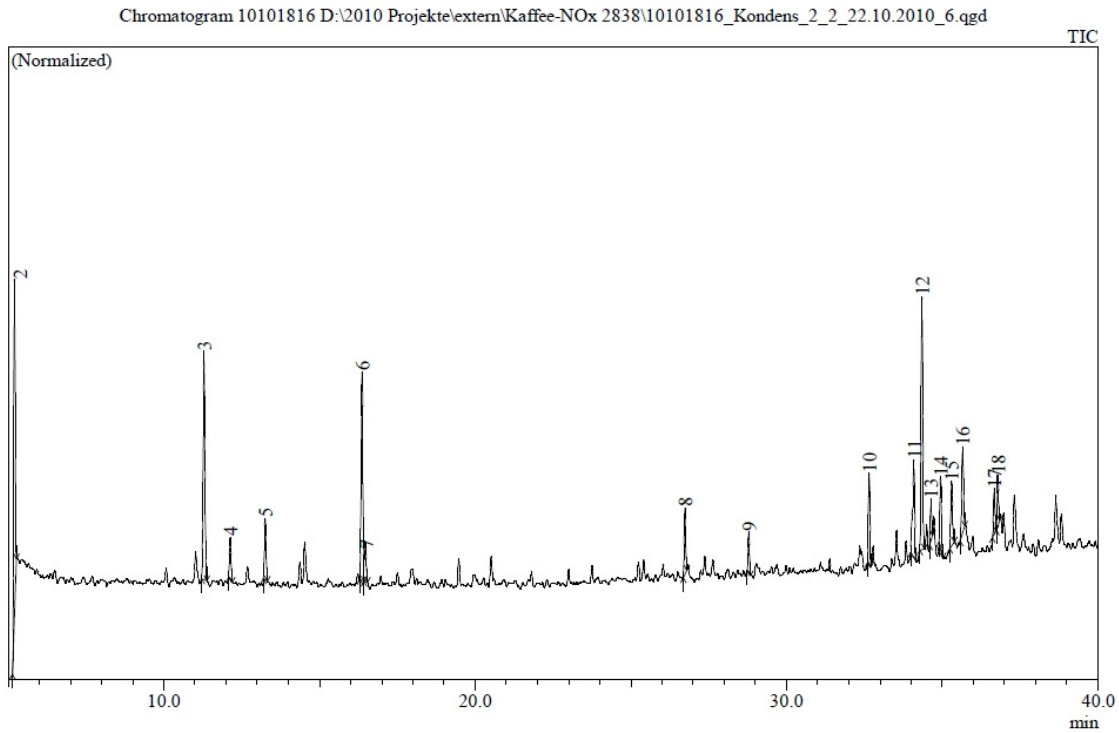


Abb.A4: Chromatogramm der Kondensat-Probe des Gases am Katalysatoreintritt.

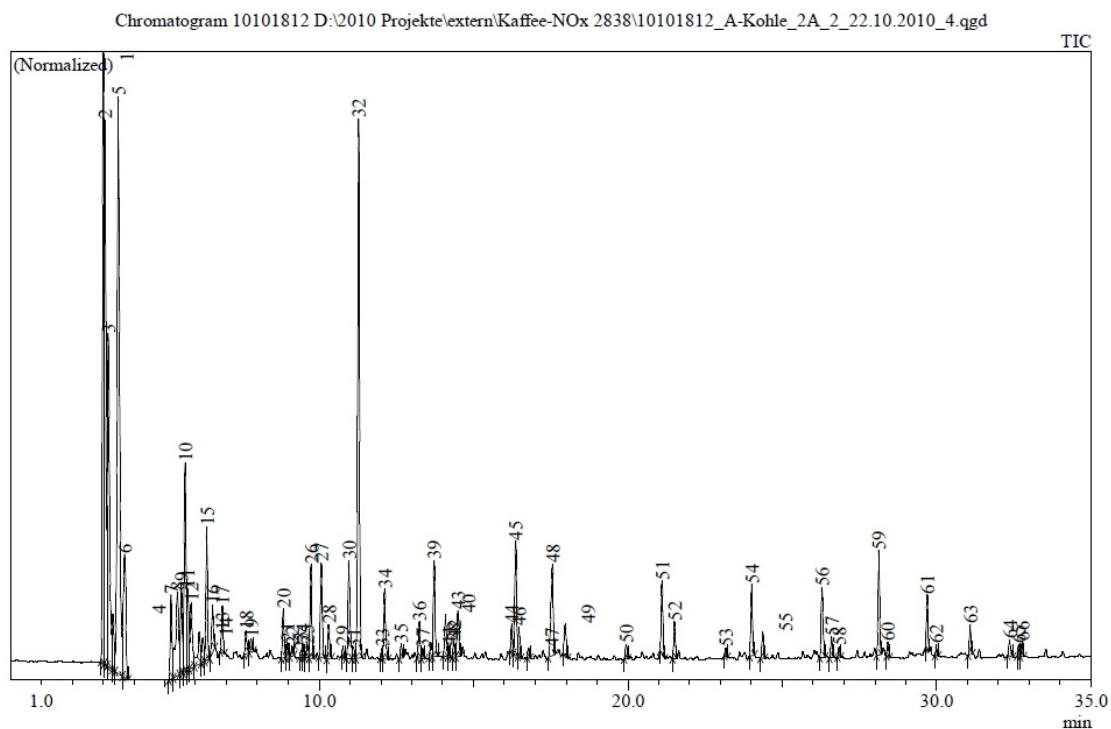


Abb.A5: Chromatogramm der Aktivkohle-Probe des Gases am Katalysatoreintritt.

Abschlussbericht:

Messungen zur Stickoxidbildung und -minderung in Kaffeeröstern als Grundlage zur Evaluierung regenerativer Abluftreinigungsverfahren

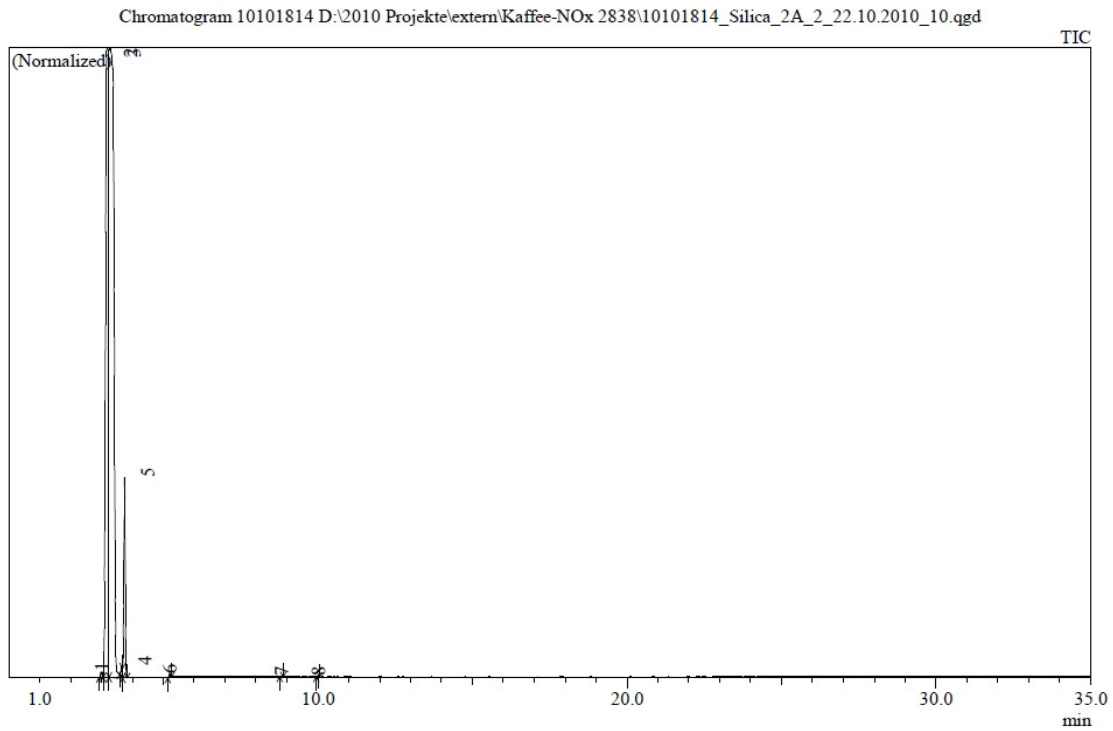


Abb.A6: Chromatogramm der Silicagel-Probe des Gases am Katalysatoreintritt.

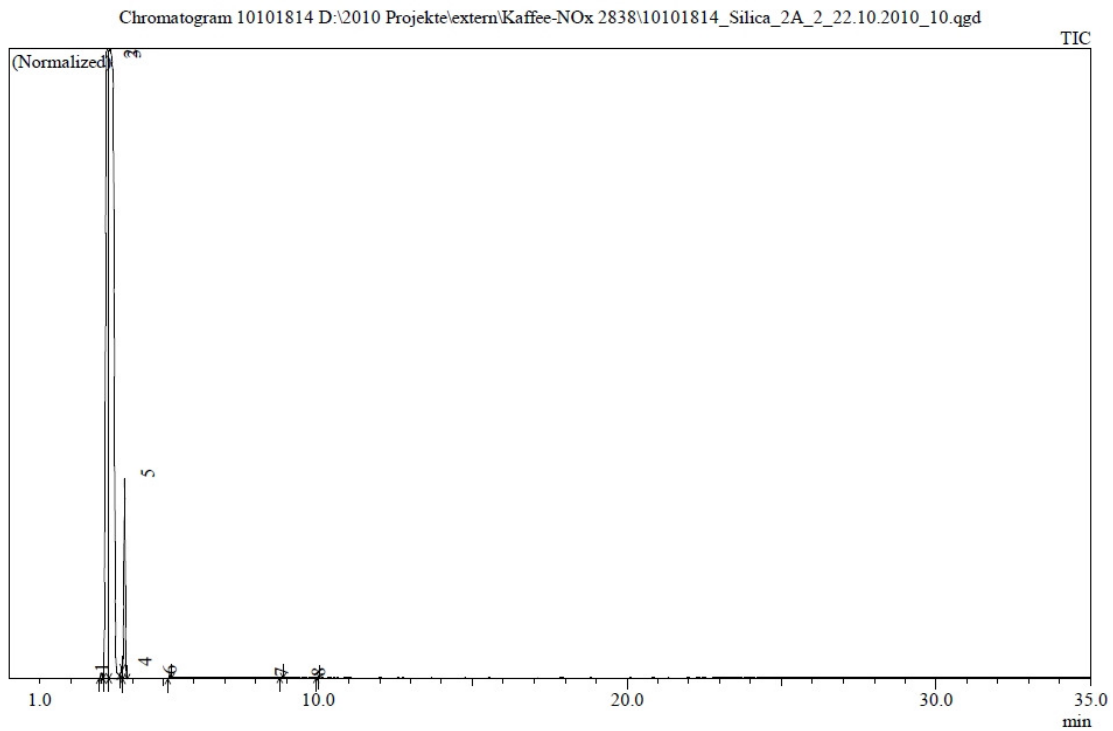


Abb.A7: Blindwert-Chromatogramm der Kondensat-Probe.

Abschlussbericht:

Messungen zur Stickoxidbildung und -minderung in Kaffeeröstern als Grundlage zur Evaluierung regenerativer Abluftreinigungsverfahren

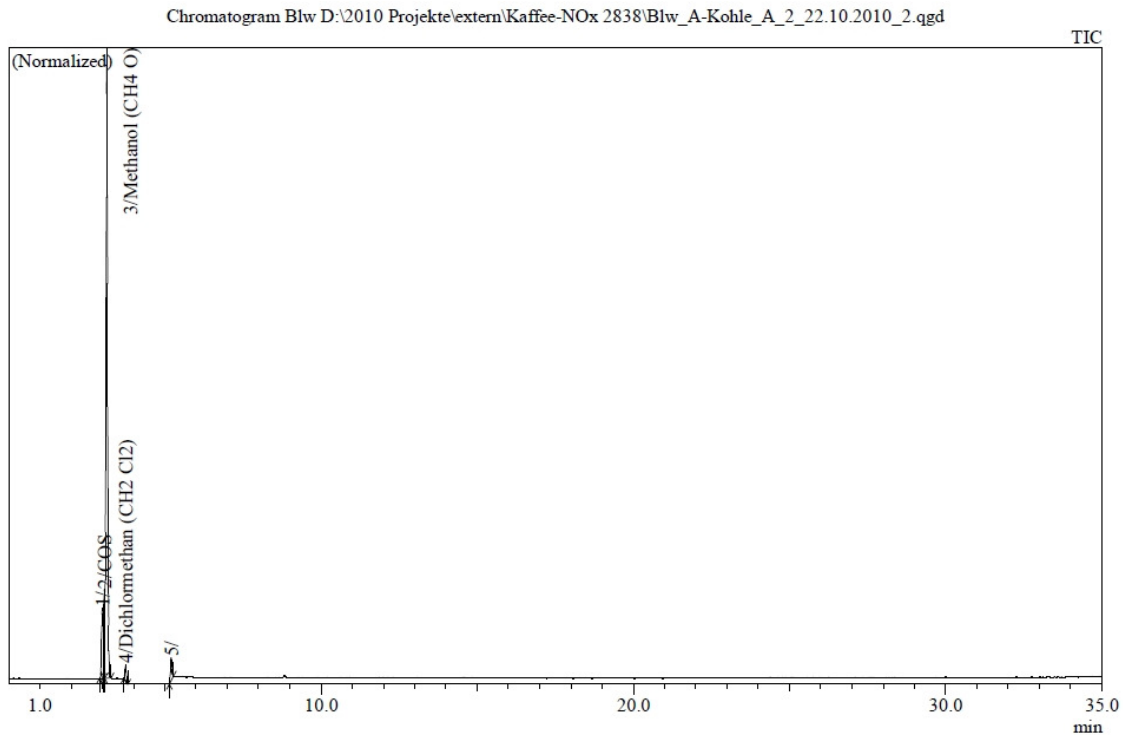


Abb.A8: Blindwert-Chromatogramm der Aktivkohle-Probe.

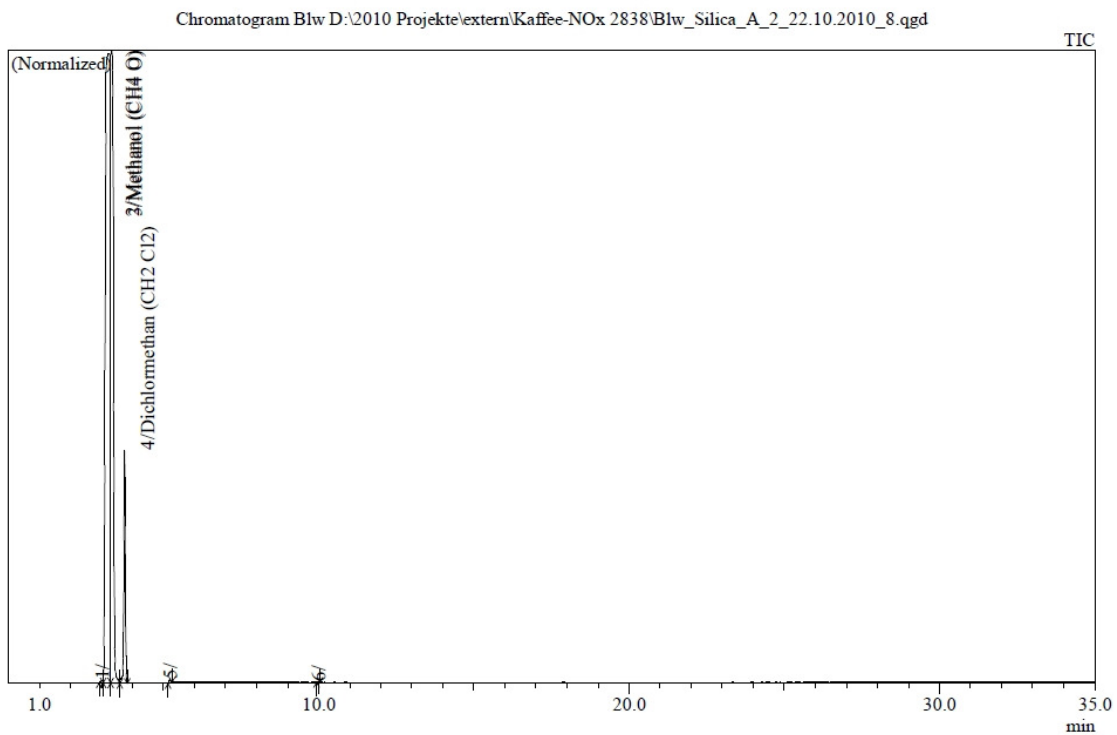


Abb.A9: Blindwert-Chromatogramm der Silicagel-Probe.