

Luft- und Thermotechnik Bayreuth GmbH  
Markgrafenstraße 4  
95497 Goldkronach

**Entwicklung eines neuen katalytischen Verfahrens zur  
Minderung der Stickoxidemissionen ohne zusätzliche  
Hilfsstoffe am Beispiel von Kaffeeröstanlagen**  
*- „Kaffee-DeNOx“ -*

Abschlussbericht über ein technisch orientiertes Forschungsvorhaben, gefördert unter dem Aktenzeichen 29661 von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt

Laufzeit des Vorhabens:  
14.12.2011 bis 31.10.2014

Verfasser:

Dr.-Ing. Bernd Schrickler<sup>a)</sup>, Dipl.-Ing. Milan Davidovic<sup>b)</sup>, Dr.-Ing. Torsten Reindorf<sup>b)</sup>

Goldkronach, Januar 2015

a) Luft- und Thermotechnik Bayreuth GmbH

b) Clausthaler Umwelttechnik-Institut GmbH

Herausgeber und Bezugsmöglichkeit:

Luft- und Thermotechnik Bayreuth GmbH (LTB)  
Markgrafenstraße 4  
95497 Goldkronach  
Tel.: (09273) 500-0  
Fax: (09273) 500-111  
Internet: [www.ltb.de](http://www.ltb.de)  
E-mail: [info@ltb.de](mailto:info@ltb.de)

Weitere Bezugsmöglichkeit:

Clausthaler Umwelttechnik-Institut GmbH (CUTEC)  
Leibnizstraße 23  
38678 Clausthal-Zellerfeld  
Tel.: (05323) 933-0  
Fax: (05323) 933-100  
Internet: [www.cutec.de](http://www.cutec.de)  
E-mail: [cutec@cutec.de](mailto:cutec@cutec.de)

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



Az	<b>29661</b>	Referat	<b>21/2</b>	Fördersumme	<b>125.000 €</b>
<b>Antragstitel</b>		<b>Entwicklung eines neuen katalytischen Verfahrens zur Minderung der Stickoxidemissionen ohne zusätzliche Hilfsstoffe am Beispiel von Kaffeeröstanlagen</b>			
<b>Stichworte</b>					
	Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)	
	<b>35 Monate</b>	<b>14.12.2011</b>	<b>31.10.2014</b>		
	Zwischenberichte	13.06.2012, 13.12.2012, 31.12.2013			
<b>Bewilligungsempfänger</b>	Luft- und Thermotechnik Bayreuth GmbH Markgrafenstraße 4 95497 Goldkronach			Tel	09273 / 500-170
				Fax	09273 / 500-160
				Projektleitung	
				Dr.-Ing. B. Schrickler	
<b>Bearbeiter</b>				Dr.-Ing. B. Schrickler	
				Dr.-Ing. B. Schrickler	
<b>Kooperationspartner</b>	CUTEC-Institut GmbH Leibnizstraße 23 38678 Clausthal-Zellerfeld				

### **Zielsetzung und Anlaß des Vorhabens**

Die Kaffeeröstung ist in Deutschland oft als Punktquelle für Emissionen in der Nähe zu Wohngebieten vorzufinden. Dies ist in der historischen Entwicklung und den gewachsenen Strukturen begründet. Wenngleich die Stickoxidmassenströme aus Kaffeeröstanlagen im Vergleich zu Emissionsquellen aus anderen Industriezweigen nicht sehr groß sind, so können die teilweise auftretenden hohen Konzentrationen in den Abgasen doch von Bedeutung sein. Die TA Luft enthält daher einen (noch unverbindlichen) Zielwert für solche Produktionsanlagen, der aber bei Anwendung heute üblicher Abgasreinigungstechniken nur mit einem unverhältnismäßig hohen Aufwand unterschritten werden kann. Deshalb ist das Ziel des Vorhabens, ein einfaches katalytisches Verfahren zur Stickoxidreduktion zu entwickeln und zu testen, das ohne den Einsatz zusätzlicher Hilfsstoffe (Reduktionsmittel) auskommt.

### **Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden**

Das Vorhaben erfolgte in drei Arbeitsschritten. Im ersten Schritt wurde nach dem Prinzip einer früheren, manuell zu bedienenden Testanlage eine weitgehend automatisierte und fernsteuerbare Versuchsanlage, die den Sicherheitsanforderungen eines Produktionsbetriebs genügte, neu konstruiert und gefertigt. Die Versuchsphase erfolgte an einer kontinuierlichen Kaffeeröstanlage, eine zweite geplante Phase an einem Chargenröster musste aus Termingründen entfallen. Es war das im Folgenden dargestellte Verfahren auf seine Wirkungsweise und das Optimierungspotential zu untersuchen. An die Versuche schloss sich die Auswertung und Projektierung einer Hauptausführung an. Das Rösterabgas enthält neben O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO und C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> auch organische Stickstoffkomponenten (z.B. Koffein), welche bei einstufiger Oxidation die Ursache der hohen Stickoxidemissionen sind. Es wird zunächst in zwei Teilströme aufgeteilt, wobei der eine katalytisch voroxidiert und anschließend mit dem zweiten Rohgas-Teilstrom vermischt wird. Der voroxidierte Strom enthält Stickoxide, der Rohgasstrom die bei geeigneten Randbedingungen als Reduktionsmittel wirkenden organischen Stickstoffkomponenten. Das Gemisch wird einem zweiten Katalysator, der selektiv reduzierend wirkt, zugeführt. Je nach Mischungsverhältnis und Temperatur findet dabei ein weitgehender Abbau der Stickoxide und der organischen Stickstoffkomponenten zu molekularem Stickstoff statt. Ein sich anschließender dritter Katalysator dient der Nachoxidation bzw. Feinreinigung von verbliebenen organischen Komponenten und CO.

## **Ergebnisse und Diskussion**

Die Versuche wurden bewusst unter schwierigen Randbedingungen (koffeinreiche Rohkaffees) durchgeführt, um nicht nur Scheinerfolge zu produzieren. Insbesondere die relativ hohen  $\text{NO}_x$ -Werte bei einstufiger Oxidation sind deshalb nicht als üblich anzusehen, sondern waren als Herausforderung für den angestrebten Reduktionsprozess gedacht. Dennoch gelangen beachtliche Erfolge, wobei die Unterschreitung des  $\text{NO}_x$ -Zielwertes nach TA Luft von  $350 \text{ mg/m}^3$  nur knapp verfehlt wurde.

Grundvoraussetzung für das Gelingen der  $\text{NO}_x$ -Reduktion ist die Einhaltung eines günstigen Temperaturfensters, das von der Art des Reduktionskatalysators abhängt. Die Katalysatorauswahl sollte also möglichst auf die Betriebstemperatur der verwendeten Oxidationskatalysatoren abgestimmt sein, um ein zusätzlich erforderliches Aufheizen oder Abkühlen des Abgases zu vermeiden. Ferner ist ein geeignetes stöchiometrisches Verhältnis zwischen  $\text{NO}_x$  und Reduktionsmittel (Bypassanteil) einzuhalten. In den Versuchen stellte sich heraus, dass bereits bei geringen Bypassanteilen von  $<10\%$  deutliche Reduktionserfolge von ca. 30% eintraten. Optimal waren Bypassanteile von ca. 35-55% des gesamten Rohgases, mit denen Reduktionsgrade bis zu 60% erzielt wurden. Eine Variation des Rohgasdurchsatzes (also auch der Verweilzeit im Katalysator) bestätigte die Erwartungen, dass der Umsatz der Katalysatoren mit höherer Verweilzeit steigt, also auch der Reduktionsgrad bezüglich  $\text{NO}_x$ . Die genannten Zusammenhänge gelten ebenfalls beim Einsatz anderer, z.B. koffeinärmerer Rohkaffeesorten oder anderer Röstungen. Dies wird darauf zurückgeführt, dass durch die Verwendung prozessinterner Reduktionsmittel bei sonst gleichen Randbedingungen sich immer ungefähr das gleiche Stöchiometrieverhältnis zwischen  $\text{NO}_x$  und Reduktionsmittel einstellt, da beide aus der gleichen Quelle stammen.

## **Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation**

Für das angewendete Verfahren zur katalytischen Nachverbrennung mit integrierter Reduktion von Stickoxiden ohne Einsatz von Hilfsstoffen ist ein Patent beantragt und erteilt worden. Über das Vorhaben wurden im Vorfeld keine Veröffentlichungen herausgegeben, um den Patentschutz nicht zu gefährden. Es sollen Publikationen der Versuchsergebnisse nach Abstimmung aller Kooperationspartner in näherer Zukunft erfolgen.

## **Fazit**

Durch die Versuche an einem kontinuierlichen Röster in einer Kaffeegrößrösterei konnte die grundsätzliche Machbarkeit eines dreistufigen katalytischen Verfahrens zur Minderung der Stickoxidemissionen ohne Zugabe prozessfremder Reduktionsmittel erfolgreich demonstriert werden. Beim Einsatz sehr koffein- und damit stickstoffreicher Rohkaffeesorten, welche bei der üblichen einstufigen Oxidation besonders hohe  $\text{NO}_x$ -Konzentrationen von teils über  $1.000 \text{ mg/m}^3$  erzeugen, konnten bis 60% dieses Wertes in unschädlichen molekularen Stickstoff  $\text{N}_2$  überführt werden. Auch die bei katalytischen Verfahren unvermeidbaren  $\text{N}_2\text{O}$ -Emissionen wurden um bis zu 30% vermindert. Allerdings ist es bisher nicht ganz gelungen, den angestrebten  $\text{NO}_x$ -Zielwert der TA Luft von  $350 \text{ mg/m}^3$  zu unterbieten.

Die durchgeführten Parametervariationen ergaben wichtige Hinweise für eine optimale Prozessführung und den möglichen Aufbau einer Hauptausführung. Positiv zu vermerken ist, dass die Reduktionsergebnisse in einem weiten Bereich der „inneren Reduktionsmittelzugabe“, also des Bypassanteils, nahezu gleichbleibend sind. Dies vereinfacht den Aufbau einer realen Anlage ungemein, da auf mess- und regelungstechnische Erweiterungen praktisch ganz verzichtet werden kann. Auch für die anzustrebende Prozesstemperatur ist nachgewiesen worden, dass durch die Wahl geeigneter, aufeinander abgestimmter Katalysatoren keine gesonderte Zwischenerwärmung für die Reduktion erforderlich ist.

Bei dem hier angewandten Verfahren mit Nutzung von prozesseigenen Reduktionsmitteln ist keine Anpassung der Reduktionsmittelmenge an die wechselnden Prozessbedingungen erforderlich, da bei höheren Brennstoff-Stickstoffbelastungen des Rohgases (und damit potentiell höherem  $\text{NO}_x$ -Niveau im Reingas) automatisch die Konzentration an Reduktionsmittel im Bypassstrom steigt. Zu reduzierendes  $\text{NO}_x$  und Reduktionsmittelangebot stehen für ein breites Einsatzspektrum trotz konstantem Bypassstrom immer im richtigen Verhältnis zueinander. Dieser Effekt könnte auch beim Einsatz an Chargenröstern große Vorteile gegenüber herkömmlichen Reduktionsverfahren bieten, da neben den eingesetzten Kaffeesorten hier auch die anfallenden Volumenströme und Rohgaskonzentrationen stark variieren. Die Validierung dieser Aussage steht allerdings noch als weiterer Forschungsbedarf aus.

# Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung .....	1
2	Einleitung .....	2
3	Stand der Technik.....	4
3.1	Röstvorgang und Röstverfahren .....	4
3.2	Abluftreinigung bei Kaffeeröstern .....	7
3.3	Emissionen .....	8
3.4	Stickoxidminderung.....	10
4	Beschreibung des Vorhabens .....	11
4.1	Lösungsansatz und Vorarbeiten.....	11
4.2	Zielsetzung des Projekts .....	16
4.3	Geplante Vorgehensweise .....	16
5	Projektergebnisse .....	17
5.1	Planung und Konstruktion der Versuchsanlage.....	17
5.2	Funktionsbeschreibung .....	19
5.3	Ausrüstung und Aufstellung der Versuchsanlage .....	20
5.4	Versuchsdurchführung und –auswertung .....	23
5.5	Versuchsergebnisse .....	25
5.5.1	Insgesamt erzieltetes Ergebnis .....	25
5.5.2	Abhängigkeit der Reingaskonzentrationen von den Betriebsparametern .....	26
5.5.3	Einfluss der Kaffeesorte (Koffeingehalt) .....	28
5.5.4	Abhängigkeit der Reingaskonzentrationen vom Katalysatortyp .....	29
5.5.5	Umsatzverhalten der Katalysatoren .....	30
5.5.6	Laboranalysen .....	34
5.6	Gewonnene Betriebserfahrungen .....	37
5.7	Projektierte Hauptausführung.....	39
6	Bewertung des Projektes .....	39
6.1	Technologische Bewertung.....	39
6.1.1	Erreichte Funktionalität .....	39
6.1.2	Optimierungspotentiale und weiterer Forschungsbedarf .....	40
6.2	Ökologische Bewertung .....	41
6.3	Ökonomische Bewertung .....	41
6.4	Abweichungen vom Zeit- und Arbeitsplan .....	42
7	Maßnahmen zur Verbreitung der Vorhabensergebnisse .....	43
8	Fazit.....	43
9	Anhang .....	45
9.1	Literaturreferenz.....	45

9.2	Zusätzliche Abbildungen und Tabellen.....	46
-----	---	----

## Abbildungsverzeichnis

Abb. 1:	Produktion von grünem entkoffeiniertem, geröstetem und löslichem Kaffee in Europa [1] .....	2
Abb. 2:	NO <sub>x</sub> (Summe von NO und NO <sub>2</sub> , angegeben als NO <sub>2</sub> ) aus Abgasreinigungsanlagen der Kaffeeröstung.....	3
Abb. 3:	Einfluss des Röstvorgangs auf die Kaffeebohnen [3] .....	4
Abb. 4:	Aufbau eines Chargenrösters [4].....	6
Abb. 5:	Verfahrensprinzip.....	11
Abb. 6:	Vergleich von Koffein mit üblichen Reduktionsmitteln .....	13
Abb. 7:	Beispielhafter Konzentrationsverlauf .....	14
Abb. 8:	Anlagenprototyp im Einsatz bei Vorversuchen .....	15
Abb. 9:	Exemplarisches Ergebnis eines Vorversuchs.....	16
Abb. 10:	Zeichnung der Versuchsanlage mit Hauptelementen, Messstutzen und Wärmeisolierung.....	18
Abb. 11:	MSR-Schema der Versuchsanlage .....	18
Abb. 12:	Fertiggestellte Versuchsanlage vor dem Transport .....	21
Abb. 13:	Reduktionskatalysator im Neuzustand: (a) Einbau im Gehäuse; (b) Detailaufnahme .....	21
Abb. 14:	Rohrleitungsbau: (a) Rohgasentnahme vor dem Katalysator; (b) Abluftaustritt über Dach.....	22
Abb. 15:	Einsatz in der Rösterei: (a) Versuchsanlage; (b) Gasanalysetechnik .....	23
Abb. 16:	Beispielhafter Tagesverlauf mit Messstellenumschaltung: (a) Volumenströme; (b) Temperaturen; (c) Gaskonzentrationen.....	24
Abb. 17:	Konzentrationsverläufe in der Versuchsanlage bei erfolgreicher NO <sub>x</sub> -Reduktion.....	25
Abb. 18:	Einfluss des Bypassanteils auf die Reduktionsgrade von NO <sub>x</sub> und N <sub>2</sub> O.....	26
Abb. 19:	Einfluss der Reaktionstemperatur auf den Reduktionsgrad von NO <sub>x</sub> .....	27
Abb. 20:	Einfluss des Volumenstroms (Raumgeschwindigkeit) auf den Reduktionsgrad von NO <sub>x</sub> .....	27
Abb. 21:	Konzentrationsverläufe der Stickstoffoxide für 2 Kaffeesorten.....	28
Abb. 22:	Vergleich der Reduktionsergebnisse von 2 verschiedenen Reduktionskatalysatoren bei Variation der Reaktionstemperatur .....	29
Abb. 23:	Temperaturabhängigkeit der Schadstoffkonzentrationen nach einstufiger Oxidation.....	30

Abb. 24:	Abhängigkeit der CO-Konzentration von Temperatur, Raumgeschwindigkeit (Volumenstrom) und Kaffeesorte nach einstufiger Oxidation.....	31
Abb. 25:	Abhängigkeit der Stickoxidkonzentrationen von Temperatur und Raumgeschwindigkeit (Volumenstrom) nach einstufiger Oxidation .....	32
Abb. 26:	Abhängigkeit der Stickoxidkonzentrationen von Temperatur und Kaffeesorte nach einstufiger Oxidation.....	32
Abb. 27:	Vergleich der Reduktionsergebnisse von 2 verschiedenen Reduktionskatalysatoren.....	33
Abb. 28:	Molare Massen der bestimmten Einzelstoffe.....	36
Abb. 29:	Oxidationskatalysatoren nach Einsatz: (a) OxiKat 1; (b) OxiKat 2 (Anströmseite).....	38
Abb. 30:	Reduktionskatalysator (NO <sub>x</sub> -red) nach Einsatz: (a) Anströmseite; (b) Abströmseite.....	38
Abb. 31:	Reingasrohrleitung nach Einsatz: (a) Austritt Gebläse; (b) Leitung zum Kamin .....	38
Abb. 32:	Mögliche Bauform einer industriellen Ausführung .....	39



## Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Die 835 flüchtigen Verbindungen des Röstkaffees eingeteilt nach Verbindungsklassen [5].....	5
Tab. 2: Charakteristische Produktions- und Abluftmengen verschiedener Röstertypen [4] .....	7
Tab. 3: Übersicht über wesentliche Grenzwerte.....	9
Tab. 4: Roh- und Reingaskonzentrationen der katalytischen Nachverbrennung an Kaffeeröstern [8] .....	9
Tab. 5: Identifizierte stickstoffhaltige Kohlenwasserstoffverbindungen .....	35

# 1 Zusammenfassung

Durch die Versuche an einem kontinuierlichen Röster in einer Kaffeegroßrösterei konnte die grundsätzliche Machbarkeit eines dreistufigen katalytischen Verfahrens zur Minderung der Stickoxidemissionen ohne Zugabe prozessfremder Reduktionsmittel erfolgreich demonstriert werden. Das verwendete Reduktionsmittel ist in Form organischer Stickstoffspezies (z.B. Koffein) Bestandteil des Rösterabgases. Bei einstufiger Oxidation sind sie die Ursache hoher Stickoxidemissionen. Bei dem neuartigen Abgasreinigungsverfahren wird das Rösterabgas zunächst in zwei Teilströme aufgeteilt, wobei der eine katalytisch voroxidiert und anschließend mit dem zweiten Rohgasteilstrom (Bypass) vermischt wird. Der voroxidierte Strom enthält Stickoxide, der Rohgasstrom die bei geeigneten Randbedingungen als Reduktionsmittel wirkenden organischen Stickstoffkomponenten. Das Gemisch wird einem zweiten Katalysator, der selektiv reduzierend wirkt, zugeführt. Je nach Mischungsverhältnis und Temperatur findet dabei ein weitgehender Abbau der Stickoxide und der organischen Stickstoffkomponenten zu molekularem Stickstoff  $N_2$  statt. Ein sich anschließender dritter Katalysator dient der Nachoxidation bzw. Feinreinigung von verbliebenen organischen Komponenten und CO.

Beim Einsatz sehr koffein- und damit stickstoffreicher Rohkaffeessorten, welche bei der üblichen einstufigen Oxidation besonders hohe  $NO_x$ -Konzentrationen von teilweise über  $1.000 \text{ mg/m}^3$  erzeugen, konnten bis 60% dieses Wertes in unschädlichen molekularen Stickstoff  $N_2$  überführt werden. Auch die bei katalytischen Verfahren unvermeidbaren  $N_2O$ -Emissionen wurden um bis zu 30% vermindert. Allerdings ist es bisher nicht gelungen, den angestrebten  $NO_x$ -Zielwert der TA Luft von  $350 \text{ mg/m}^3$  zu unterschreiten.

Die durchgeführten Parametervariationen ergaben wichtige Hinweise für eine optimale Prozessführung und den möglichen Aufbau einer Hauptausführung. Positiv zu vermerken ist, dass die Reduktionsergebnisse in einem weiten Bereich der „inneren Reduktionsmittelzugabe“, also des Bypassanteils, nahezu gleichbleibend sind. Dies vereinfacht den Aufbau einer realen Anlage ungemein, da auf mess- und regelungstechnische Erweiterungen praktisch ganz verzichtet werden kann. Auch für die anzustrebende Prozesstemperatur ist nachgewiesen worden, dass durch die Wahl geeigneter, aufeinander abgestimmter Katalysatoren keine gesonderte Zwischenerwärmung für die Reduktion erforderlich ist.

Aufbau und Größe der Versuchsanlage waren für Forschungszwecke ausgelegt und mit entsprechender Messtechnik reichhaltig ausgestattet worden. Dies bedingte auch wegen der erforderlichen Messstrecken für die Volumenstrombestimmungen größere Dimensionen, als in einer praxisgerechten realen Anlage zur Verfügung stehen, die möglicherweise auch für bestehende Anlagen nachrüstbar sein muss. Durch Anwendung der oben genannten Ergebnisse wäre es beispielsweise möglich, ganz auf Klappen und Volumenstrommessungen zu verzichten, indem OxiKat1 und Bypass zusammengefasst werden zu einer Katalysatorlage, in der abwechselnd in Form eines Schachbrettmusters jeder zweite Oxidationskatalysator durch einen Dummy – einen gleichförmigen Keramikkörper ohne katalytische Beschichtung – ersetzt wird. Die anschließende Mischstrecke kann wegen der schon guten Flächenverteilung des Bypassanteils auf einen einfachen statischen Mischer in Form eines Rautenmusters aus Blechstreifen reduziert werden. Unmittelbar darauf würden Reduktions- und zweiter Oxidationskatalysator in vollflächiger Ausführung folgen.

## 2 Einleitung

Im Jahr 2011 wurden in die EU27-Länder 3,07 Mio. Tonnen Rohkaffee importiert, davon 1,11 Mio. Tonnen nach Deutschland. Gemessen an der Produktion verschiedener Kaffeearten in den EU27 Staaten von knapp 2,3 Mio. Tonnen pro Jahr ist Deutschland mit einem Anteil von etwa 37% der größte Produzent (**Abb. 1**).

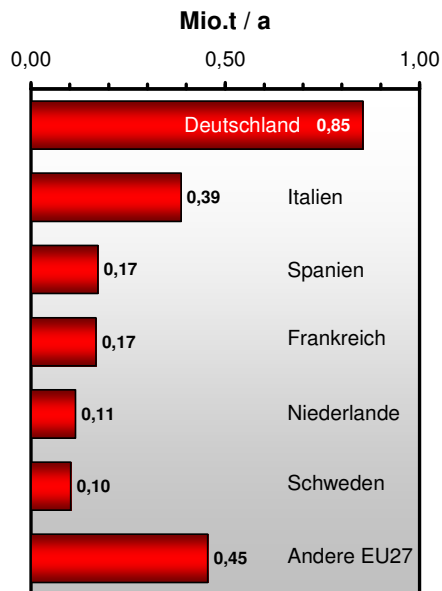


Abb. 1: Produktion von grünem entkoffeiniertem, geröstetem und löslichem Kaffee in Europa [1]

Beim Deutschen Kaffeeverband sind 68 Kaffeeröster (darunter viele Kleinröster), 2 Entkoffeinierer und 8 Hersteller von löslichem Kaffee Mitglied (Stand 10/2014). Zu den Großproduzenten gehören Dallmayr, J. J. Darboven, Franz Willick, Tchibo, Kraft Foods, Nestlé, Lavazza, Segafredo und Aldi.

Die Kaffeeröstung ist in Deutschland oft als Punktquelle für Emissionen in der Nähe zu Wohngebieten vorzufinden. Dies ist in der historischen Entwicklung und den gewachsenen Strukturen begründet. Wenngleich die Stickoxidmassenströme aus Kaffeeröstanlagen im Vergleich zu Emissionsquellen aus anderen Industriezweigen nicht sehr groß sind, so können die teilweise auftretenden hohen Konzentrationen in den Abgasen doch von Bedeutung sein. Die TA Luft enthält daher einen (noch unverbindlichen) Zielwert für solche Produktionsanlagen, der aber bei Anwendung heute üblicher Abgasreinigungstechniken nur mit einem unverhältnismäßig hohen Aufwand unterschritten werden kann. Der Grund für die erhöhten Stickoxidemissionen aus der Kaffeeröstung liegt darin, dass das Abgas der Röster neben Kohlenmonoxid (CO) und Kohlenwasserstoffen (org. C) zahlreiche Brennstoff-Stickstoffverbindungen enthält, vor allem in Form von Koffein und dessen Abbauprodukten, die bei der Oxidation in der Abgasreinigungsstufe zu NO<sub>x</sub> umgesetzt werden.

Als Abgasreinigungsverfahren werden vorwiegend oxidationskatalytische Stufen, weniger rekuperative<sup>1</sup> thermische und neuerdings vereinzelt regenerative<sup>2</sup> thermische Abgasreini-

<sup>1</sup> Als Abluftvorwärmer dient ein Rohrbündelwärmeübertrager (Rekuperator).

<sup>2</sup> Als Abluftvorwärmesystem werden zyklisch umgeschaltete Wärmespeicherbetten (Regeneratoren) verwendet.

gungsanlagen eingesetzt. Während die Emissionsgrenzwerte für CO ( $0,10 \text{ g/m}^3$ ) und org. C ( $50 \text{ mg/m}^3$  gemäß TA Luft) in der Regel eingehalten werden, erweist sich die Unterschreitung einer Konzentration von  $0,35 \text{ g/m}^3$  an Stickoxiden insbesondere bei Einsatz einer oxidationskatalytischen Stufe häufig als schwierig. Aus diesem Grunde wurde in der gültigen TA Luft [2] die genannte Konzentration von  $0,35 \text{ g/m}^3$  auch nicht als Emissionsbegrenzung, sondern als sogenannter Zielwert formuliert.

**Abb. 2** zeigt hierzu Messwerte von Stickoxidkonzentrationen<sup>3</sup> in Abhängigkeit der Betriebstemperatur. Die Temperatureinteilung dient hierbei lediglich zum Unterscheiden verschiedener Abgasreinigungssysteme und nicht dazu,  $\text{NO}_x$ -Bildungstendenzen aufzuzeigen.

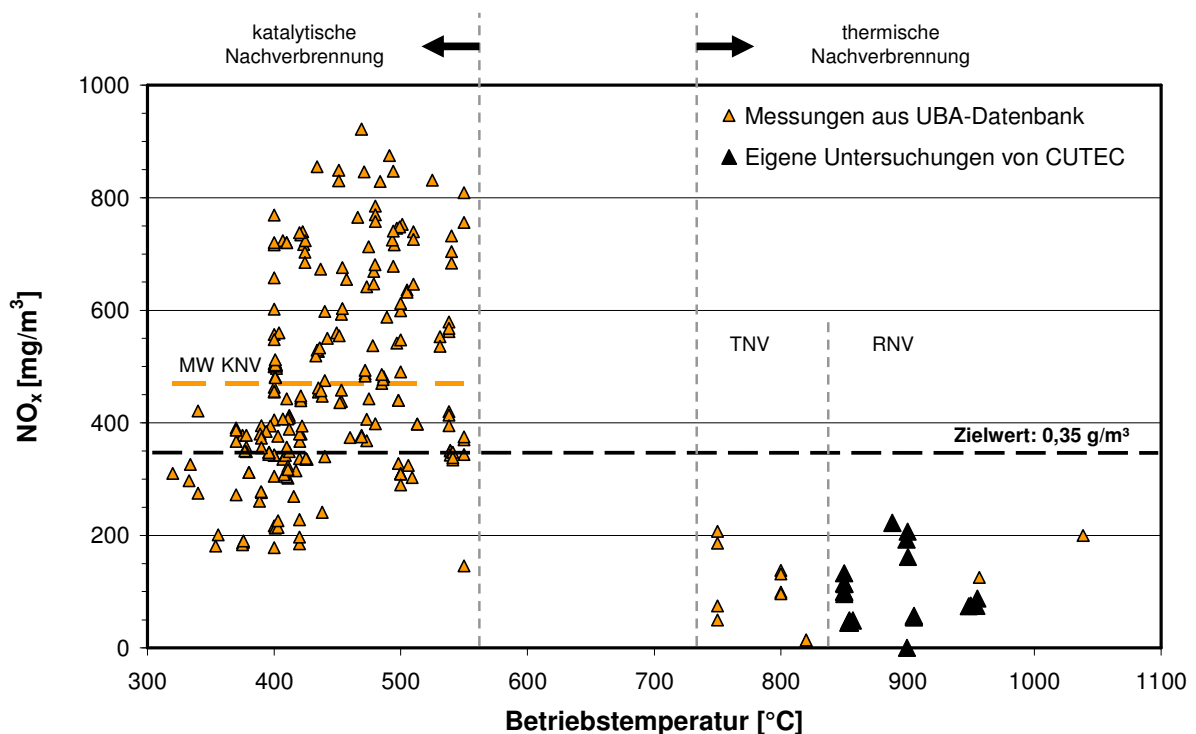


Abb. 2:  $\text{NO}_x$  (Summe von  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$ , angegeben als  $\text{NO}_2$ ) aus Abgasreinigungsanlagen der Kaffeeröstung

Betrachtet man nur die Abnahmemessungen an katalytischen Nachverbrennungsanlagen, so liegt der Mittelwert aller Werte ( $470 \text{ mg/m}^3$ ) um etwa ein Drittel über dem Zielwert. Im Maximum werden sogar einzelne Werte in der Größenordnung von  $1.000 \text{ mg/m}^3$  erreicht, abhängig nicht nur von der Reinigungstechnik und -temperatur, sondern auch vom Stickstoff- bzw. Koffeingehalt der eingesetzten Rohkaffeesorten. Dies zeigt anschaulich das vorhandene Optimierungspotential.

TNV- und RNV-Anlagen zeichnen sich gegenüber der katalytischen Nachverbrennung durch deutlich geringere  $\text{NO}_x$ -Konzentrationen im gereinigten Abgas aus. Unter anderem wegen ihrer Baugröße und den beengten Platzverhältnissen in den Röstereien sind sie jedoch bei bestehenden Röstern kaum einsetzbar.

<sup>3</sup> Die Werte der Abnahmemessungen wurden der CUTEC im Rahmen einer Studie vom Umweltbundesamt zur Verfügung gestellt.

Ein weiterer Handlungsdruck ergibt sich, weil zu erwarten ist, dass der Zielwert in Zukunft abgesenkt oder als Grenzwert festgeschrieben wird.

Vor diesem Hintergrund wurde im Rahmen des hier vorgestellten Projektes ein katalytisches Nachverbrennungsverfahren entwickelt und erprobt, das den stickoxidarmen Ausbrand des Abgases ermöglicht ohne dass ein zusätzliches Reduktionsmittel zugeführt werden muss. Da es mit relativ geringer Baugröße realisiert werden kann, bietet es sich zudem als Nachrüstlösung für bestehende Anlagen an.

Die Kaffeeröstung steht hier nur exemplarisch für zahlreiche andere Prozesse in der Lebensmittelindustrie (z.B. Kakaoverarbeitung, Mälzereien). Sobald stickstoffhaltige natürliche Rohstoffe thermisch behandelt werden, ist davon auszugehen, dass Gaskomponenten als Brennstoff-Stickstoffverbindungen in der Abgasreinigung zu Stickoxiden umgesetzt und hohe Konzentrationen erreicht werden. Der Einsatzbereich des Verfahrens ist somit nicht nur auf die Kaffeeröstung beschränkt.

### 3 Stand der Technik

#### 3.1 Röstvorgang und Röstverfahren

Unter Rösten von Kaffee versteht man das trockene Erhitzen des Rohkaffees 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.

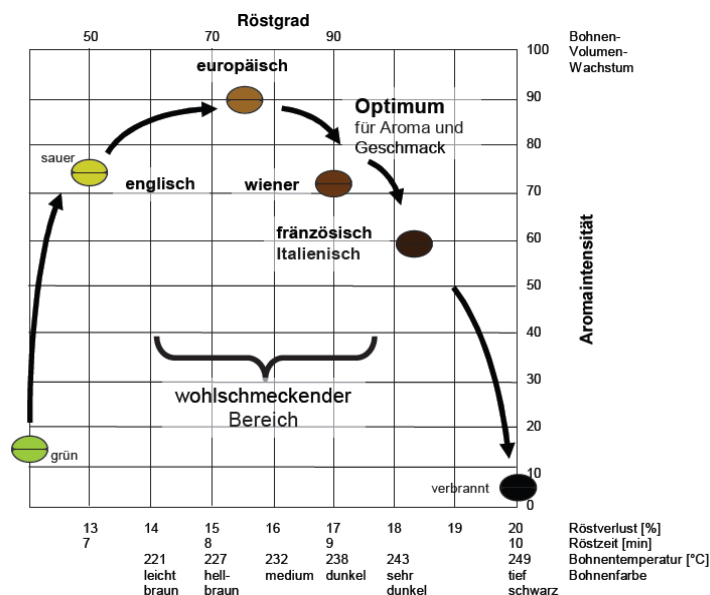


Abb. 3: Einfluss des Röstvorgangs auf die Kaffeebohnen [3]

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 Kaffee-

bohnen 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. Grosch [5] gibt an, dass bis 1994 insgesamt 835 flüchtige Verbindungen im Röstkaffee nachgewiesen werden konnten (**Tab. 1**). Außerdem werden in dieser Phase, die auch als die eigentliche Röstphase bezeichnet wird, Partikel in Form von Kaffeehäutchen emittiert. Ab ca. 230°C beginnt die Verkohlung des Röstgutes.

Beim Rösten werden pro Kilogramm Rohkaffee zwischen 45 und 73 g Wasser, 50 bis 110 g organische Verbindungen und 15 bis 35 g sonstige Stoffe (anorganische Gase, organische Stäube insb. Kaffeehäutchen) freigesetzt und vom Röstgas aufgenommen [4]. Vom im Rohkaffee enthaltenen Koffein (Arabica: ca. 1,2%; Robusta: ca. 2,2%) werden dabei ca. 10% bis 15% sublimiert. Der Koffeingehalt des Röstkaffees ändert sich dadurch kaum.

Tab. 1: Die 835 flüchtigen Verbindungen des Röstkaffees eingeteilt nach Verbindungsklassen [5]

Stoffklasse	Anzahl Verbindungen
aliphatische Kohlenwasserstoffe	45
aromatische Kohlenwasserstoffe	35
Alkohole	25
Aldehyde	37
Ketone	85
Säuren	28
Ester	33
Amine	13
Pyrrole	72
Pyridine	20
Pyrazine	89
Chinoxaline	11
Furanone	128
Oxazole	35
Thiole	7
Sulfide	13
Disulfide	10
Thiophene	28
Thiazole	27
Phenole	49
Sonstige	45

In der Kaffeeröstindustrie sind zwei verschiedene Röstverfahren zu unterscheiden: kontinuierliche und diskontinuierliche Verfahren. Während bei kontinuierlichen Anlagen eine Vergleichmäßigung der Volumen- und Massenströme stattfindet, sind die Verläufe bei Chargenröstern durch entsprechende Spitzen in den Kurven gekennzeichnet.

Der grundsätzliche Aufbau, der bei allen Anlagenformen weitgehend identisch ist, kann beispielhaft anhand des in **Abb. 4** gezeigten Chargenröstlers erläutert werden. Über den Maschinentrichter (1) und eine Einfüllklappe wird der Rohkaffee dem Röstbehälter – hier ausgeführt als Rösttrommel (3) – zugeführt. Der Röstbehälter wird durch einen gas- oder ölbefeuerten Lufterhitzer (4) beheizt, in dem rezirkulierte Abluft mit Frischluft gemischt wird. Sobald der gewünschte Röstgrad erreicht ist, wird mit Hilfe der Wasseraufgabe (5) der

Röstprozess zum Erliegen gebracht und der Röstkaffee über den Kühler (10) und den Entsteiner (11) abgeführt. Die aus der Trommel austretende Röstabluft wird in einem Zyklon (6) von Staub und Kaffeehäutchen befreit. Hinter dem Gebläse (7) wird der nicht zurückgeführte Anteil der Abluft einem thermischen Vorreiniger (8) und schließlich der katalytischen Reinigungsstufe (9) zugeführt.

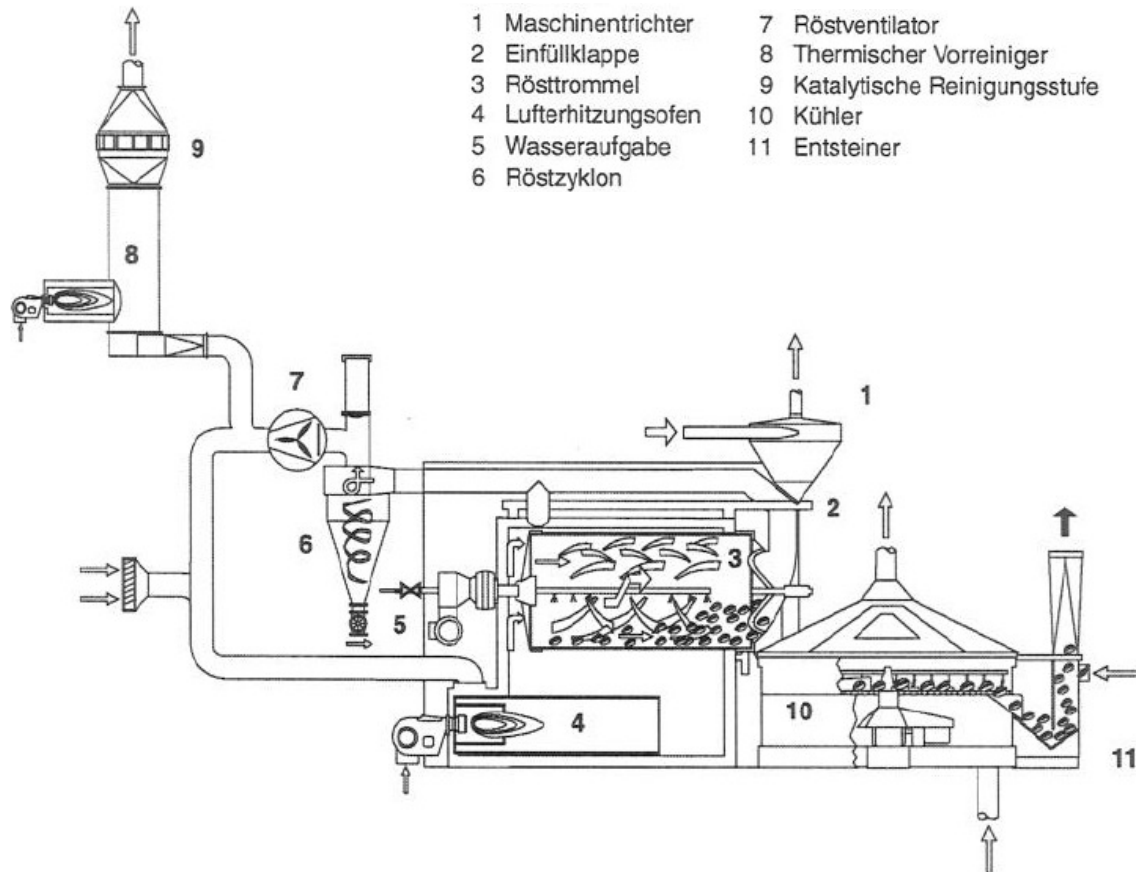


Abb. 4: Aufbau eines Chargenrösters [4]

Beim sogenannten „thermischen Vorreiniger“ handelt es im Grunde genommen um einen gas- oder ölbefeuerten Luftheritzer ähnlich Pos. (4). Er dient im Wesentlichen dazu die von der katalytischen Reinigungsstufe benötigte Eintrittstemperatur zu gewährleisten. Zwar kommt die Abluft innerhalb des Erhitzers mit der Brennerflamme in Kontakt, aufgrund der kleinen Kontaktfläche, der schlechten Durchmischung und der geringen mittleren Gas-temperatur ist jedoch davon auszugehen, dass der Umsatz organischer Verbindungen, wenn überhaupt, nur in sehr geringem Maße stattfindet.

Im Gegenteil: In beiden Luftheritzern werden durch die Oxidation des Brennstoffs in nennenswertem Maße Stickoxide, Kohlendioxid, sowie bei schlechter Brennereinstellung Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffe in die Rösterabluft eingetragen.

In **Tab. 2** sind für verschiedene Röstertypen die jeweiligen Durchsätze an Rohkaffee, die beim Röstvorgang anfallenden spezifischen Abluftmengen sowie daraus berechnete Bereiche der Abluftvolumenströme angegeben. Es handelt sich um Anhaltswerte, die aber dennoch charakteristisch und somit für Abschätzungsrechnungen geeignet sind.

Charakteristische Emissionswerte werden in Abschnitt 3.3 aufgeführt.

Tab. 2: Charakteristische Produktions- und Abluftmengen verschiedener Röstertypen [4]

Röstertyp	Durchsatz		spez. Abgasvolumenstrom beim Rösten		Abluftstrom	
	kg <sub>Rohkaffee</sub> /h		m <sup>3</sup> /kg <sub>Rohkaffee</sub>		m <sup>3</sup> /h	
	von	bis	von	bis	min	max
Chargenröster (Trommelröster mit Kontakt- und Konvektionsröstung sowie Rezirkulation und katalytischer Nachverbrennung)	450	3.000	0,6	1,4	270	4.200
Chargenröster mit Schalenbetrieb und Wärmeübergang durch Konvektion	1.500	5.000	0,4	1,5	600	7.500
Chargenröster mit feststehendem Röstbehälter	250	5.000	0,8	1,7	200	8.500
Chargenröster als Rotations-Fließbett-Röster	500	4.500	0,8	2,0	400	9.000
Chargenröster als Rotations-Fließbett-Röster mit Fließbettkühler	250	1.000	0,8	2,0	200	2.000
kontinuierlicher Röster	750	4.000	0,6	2,0	450	8.000
kontinuierlicher Röster mit Fließbettkühlung	2.500	5.000	0,5	2,0	1.250	10.000

### 3.2 Abluftreinigung bei Kaffeeröstern

Die Reinigung des Rösterabgases erfolgt im Allgemeinen durch Entstaubung mittels Zyklonabscheidern und bei Großanlagen (Tagesproduktion > 500 kg [4]) zusätzlich durch katalytische Nachverbrennung (KNV), sowie in einigen Fällen durch thermische Nachverbrennungsanlagen mit rekuperativer Abluftvorwärmung (TNV) [6]. In jüngerer Zeit werden auch thermische Nachverbrennungsanlagen mit regenerativer Abluftvorwärmung (RNV) eingesetzt.

In KNV-Anlagen werden die organischen Abluftinhaltsstoffe mit Hilfe eines Katalysators (z.B. Perowskit-Katalysatoren oder Edelmetallkatalysatoren auf keramischen Trägern) oxidiert. Die Katalysatoren senken die Aktivierungsenergie der chemischen Reaktionen, wodurch bereits bei Temperaturen von 300 ÷ 400°C ein hoher Umsatz erfolgt. Durch die niedrigen Betriebstemperaturen ist der spezifische Brennstoffbedarf (hierzu zählen in diesem Zusammenhang auch die brennbaren Bestandteile des Abgases) in der Größenordnung von 5 ÷ 7 g/m<sub>N</sub><sup>3</sup> (bezogen auf einen Heizwert von Methan) relativ gering. 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) oder die maximale Anwendungstemperatur überschritten wird (thermische Deaktivierung). Auch durch Ablagerung von Staub kann die Aktivität gemindert werden. Allerdings kann in diesem Fall – je nach Stärke der Anhaftungen – die Aktivität durch vorsichtiges Absaugen oder Ausblasen der Stäube zumindest teilweise wiederhergestellt werden.

TNV-Anlagen arbeiten üblicherweise bei Temperaturen von etwa 700°C bis 750°C, sind mit einer rekuperativen Abluftvorwärmung ausgestattet (Vorwärmgrad ca. 40% ÷ 50%) und weisen einen spezifischen Brennstoffeinsatz in der Größenordnung von 10 ÷ 15 g/m<sub>N</sub><sup>3</sup> auf.



Da die in RNV-Anlagen zur Abluftvorwärmung eingesetzten Regeneratoren einen hohen Wirkungsgrad ermöglichen (bis etwa 95%), ist der spezifische Brennstoffbedarf mit ca.  $1,5 \div 2 \text{ g/m}_N^3$  deutlich geringer als bei KNV- und TNV-Anlagen.

Aus **Abb. 2** könnte die Schlussfolgerung abgeleitet werden, dass Verfahren der thermischen Abgasreinigung generell und insbesondere regenerative thermische Abgasreinigungsverfahren wegen der niedrigen Stickoxidemissionen und des extrem niedrigen Brennstoffbedarfes im Vergleich zu den anderen Verfahren das zukünftige Mittel der Wahl sind. Dem ist Folgendes entgegenzuhalten:

- Im Vergleich zu oxidationskatalytischen Stufen zeichnen sich TNV-Anlagen und im Besonderen RNV-Anlagen durch ein deutlich vergrößertes Bauvolumen und extrem erhöhtes Gewicht aus, so dass sie sich als Nachrüstlösungen in vorhandenen Produktionsanlagengefügen praktisch ausschließen und nur in Fällen kompletter Neubauten infrage kommen.
- Die Investitionskosten von TNV- und besonders RNV-Anlagen liegen i. d. R. deutlich oberhalb derer katalytischer Stufen.
- RNV- und TNV-Anlagen sind nur bedingt für die stark schwankenden Volumenströme bei Chargenröstern geeignet, da der intermittierende Röst- und Kühlbetrieb eine aufwändige Volumenstromregelung erfordert.

Demnach lässt sich ein Bedarf an katalytischen Abgasbehandlungsstufen auch als Nachrüstlösung an vorhandenen Kaffeeröstanlagen ableiten, die sich durch niedrige Stickoxidemissionen auszeichnen.

### 3.3 Emissionen

Aus der Technischen Anleitung zur Reinhaltung der Luft als maßgebliche Verwaltungsvorschrift [2] und anderen Verordnungen und Richtlinien [4][7] ergeben sich die in **Tab. 3** genannten Grenzwerte.

Im Vergleich mit typischen Konzentrationen an Kaffeeröstern (**Tab. 4**) stellen sich insbesondere die Stickoxidemissionen als problematisch heraus. Die TA-Luft schreibt hierfür einen Wert  $0,35 \text{ g/m}_N^3$  als Zielwert vor, wobei „die Möglichkeiten, die Emissionen an Stickstoffoxiden durch primärseitige und andere dem Stand der Technik entsprechende Maßnahmen zu vermindern“ auszuschöpfen sind. Die gemessenen Werte zeigen allerdings, dass dieser Zielwert häufig nicht erreicht wird.

Tab. 3: Übersicht über wesentliche Grenzwerte

Stoffklasse		Einheit	Wert	Quelle	Abschnitt
Gesamtkohlenstoff (C <sub>ges</sub> )	Organische Stoffe	[mg/m <sub>N</sub> <sup>3</sup> ]	50	TA-Luft 2002	5.2.5
	Organische Stoffe Klasse I	[mg/m <sub>N</sub> <sup>3</sup> ]	20	TA-Luft 2002	5.2.5
	Organische Stoffe Klasse II (z.B. Dichlorethan, Essigsäure, Nitromethan)	[g/m <sub>N</sub> <sup>3</sup> ]	0,10	TA-Luft 2002	5.2.5
	Krebserzeugende Stoffe Klasse I (z.B. Arsen- und Cadmium-Verbindungen)	[mg/m <sub>N</sub> <sup>3</sup> ]	0,05	TA-Luft 2002	5.2.7.1.1
	Krebserzeugende Stoffe Klasse II (z.B. Acrylamid, Acrylnitril, Dinitrotoluole)	[mg/m <sub>N</sub> <sup>3</sup> ]	0,5	TA-Luft 2002	5.2.7.1.1
	Krebserzeugende Stoffe Klasse III (z.B. Benzol, Butadien, Dichlorethan)	[mg/m <sub>N</sub> <sup>3</sup> ]	1	TA-Luft 2002	5.2.7.1.1
	Organische Stoffe	[mg/m <sub>N</sub> <sup>3</sup> ]	20	31. BImSchV	§3 (3) 2.
Kohlenmonoxid (CO)	Gasförmige anorganische Stoffe Klasse IV (bei thermischen und katalytischen Nachverbrennungseinrichtungen)	[g/m <sub>N</sub> <sup>3</sup> ]	0,10	TA-Luft 2002	5.2.4
Stickoxide (NO <sub>x(2)</sub> )	Gasförmige anorganische Stoffe Klasse IV	[g/m <sub>N</sub> <sup>3</sup> ]	0,35	TA-Luft 2002	5.2.4
	bei thermischen und katalytischen Nachverbrennungseinrichtungen	[g/m <sub>N</sub> <sup>3</sup> ]	0,1	TA-Luft 2002	5.2.4
	bei erheblichen Gehalten von Stickstoffverbindungen in der Abluft	[g/m <sub>N</sub> <sup>3</sup> ]	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 <sub>N</sub> <sup>3</sup> ]	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 <sub>N</sub> <sup>3</sup> ]	0,35	TA-Luft 2002	5.4.7.30.1
Schwefeloxide (SO <sub>x</sub> )	Gasförmige anorganische Stoffe Klasse IV	[g/m <sub>N</sub> <sup>3</sup> ]	0,35	TA-Luft 2002	5.2.4
Formaldehyd (CH <sub>2</sub> O)	wenn C <sub>ges</sub> > 25 mg/m <sub>N</sub> <sup>3</sup>	[mg/m <sub>N</sub> <sup>3</sup> ]	20	VDI 3892, 2003	3
Staub	Gesamtstaub, einschließlich Feinstaub	[mg/m <sub>N</sub> <sup>3</sup> ]	20	TA-Luft 2002	5.2.1
	Staubförmige anorganische Stoffe Klasse I (Quecksilber-, Thallium-Verbindungen)	[mg/m <sub>N</sub> <sup>3</sup> ]	0,05	TA-Luft 2002	5.2.2
	Staubförmige anorganische Stoffe Klasse II (Blei-, Kobalt-, Nickel-, Selen-, Tellur-Verbindungen)	[mg/m <sub>N</sub> <sup>3</sup> ]	0,5	TA-Luft 2002	5.2.2
	Staubförmige anorganische Stoffe Klasse III (z.B. Chrom-, Kupfer-, Zinn-Verbindungen, Cyanide, Fluoride)	[mg/m <sub>N</sub> <sup>3</sup> ]	1	TA-Luft 2002	5.2.2

Tab. 4: Roh- und Reingaskonzentrationen der katalytischen Nachverbrennung an Kaffeeröstern [8]

Konzentration		Rohgas		Reingas		Anzahl Werte	
		Mittel	Max	Mittel	Max	Roh	Rein
C <sub>ges</sub>	mg/m <sub>N</sub> <sup>3</sup>	k. A.	k. A.	31	123	0	260
CO	mg/m <sub>N</sub> <sup>3</sup>	1.014	3.568	97	435	15	83
Formaldehyd	mg/m <sub>N</sub> <sup>3</sup>	47	147	22	83	14	126
NO <sub>x</sub>	mg/m <sub>N</sub> <sup>3</sup>	149	300	468	922	14	246
Geruch	GE	39.590	48.840	3.352	5.559	21	34
Staub	mg/m <sub>N</sub> <sup>3</sup>	k. A.	k. A.	5	45	0	25

Aus der jährlichen Kaffee-Gesamtproduktion in Deutschland von 0,86 Mio. Tonnen, dem spezifischen Abluftstrom von 0,5 bis 2,0 m<sup>3</sup>/kg und dem Mittelwert der NO<sub>x</sub>-Konzentration bei üblichen KNV-Anlagen ergibt sich rechnerisch eine Gesamtemission der Kaffeeindustrie an Stickoxiden in der Größenordnung von 200 bis 800 Tonnen pro Jahr.

Würde der Stickoxid-Zielwert bei allen Anlagen erreicht, wären die Gesamtemissionen um 50 bis 200 t/a geringer. Die Umweltrelevanz des Projektes kann somit als gegeben betrachtet werden.

### 3.4 Stickoxidminderung

Bei gewöhnlichen Verbrennungsprozessen ist es durchaus möglich, eine nennenswerte Minderung der Stickoxidbildung durch Primärmaßnahmen zu erreichen, also z. B. durch Veränderung der Prozessführung oder apparative Umgestaltung der Anlagen. Kennzeichen von Primärmaßnahmen ist, dass keine zusätzlichen Einrichtungen benötigt werden, um das verbesserte Ergebnis zu realisieren.

Im vorliegenden Fall sind solche Primärmaßnahmen aber ungleich schwerer umzusetzen, da die Produktqualität in keinem Fall beeinträchtigt werden darf. Daher werden in der Regel Sekundärmaßnahmen favorisiert.

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.

Die chemischen Reaktionsmechanismen, welche bei Reduktionsmittelzugabe zur Verringerung der NO<sub>x</sub>-Gehalte führen, sind äußerst komplex. Um das Prinzip zu veranschaulichen genügt es jedoch, den grundsätzlichen Prozess in Form von einfachen Brutto-Reaktionsgleichungen zu schreiben:



Demgemäß wird durch Ammoniak oder Harnstoff das Stickstoffmonoxid reduziert und in molekularen Stickstoff umgewandelt.

Während das SCR-Verfahren auf der katalytischen Umsetzung beruht und bei Temperaturen ab ca. 250°C erfolgt, sind für das SNCR-Verfahren Temperaturen ab etwa 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 Stickoxidminderungsmaßnahmen allgemein bestimmte Nachteile auf. Im Idealfall – bei vollständiger Reduktion und optimalem Reaktionsablauf – würden die Stickoxide vollständig zu molekularem 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 unregiiert zusammen mit dem Reingas aus (Reduktionsmittelschlupf).

Zu erwähnen ist in diesem Zusammenhang auch, dass bei den genannten Entstickungsverfahren neben elementarem Stickstoff auch Distickstoffoxid ( $N_2O$ , Lachgas, Treibhauspotential bzw.  $CO_2$ -Äquivalent ca. 300) in nennenswertem Maße gebildet werden kann.

Weiterhin werden die erwähnten Entstickungsverfahren in Bereichen der Lebensmittelindustrie äußerst ungern eingesetzt, da eine Verunreinigung der Produkte durch die benötigten Reduktionsmittel (Ammoniak, Harnstoff) befürchtet wird. An ein Lager für Ammoniak (auch in Form der wässrigen Lösung „Salmiakgeist“) werden zudem relativ hohe Sicherheitsanforderungen gestellt.

## 4 Beschreibung des Vorhabens

### 4.1 Lösungsansatz und Vorarbeiten

Die Idee des neuen innovativen Verfahrens wird anhand von **Abb. 5** erläutert. Das Rösterabgas (1), bestehend aus

- den Hauptkomponenten
  - Stickstoff,
  - Sauerstoff,
  - Wasserdampf,
- sowie den Nebenbestandteilen
  - Kohlenstoffdioxid
  - Brennstoff-Stickstoffverbindungen,
  - sonstiger organischer Kohlenstoff,
  - Kohlenstoffmonoxid und
  - (geringeren Anteilen von) Stickoxiden

wird zunächst in zwei Teilströme aufgeteilt.

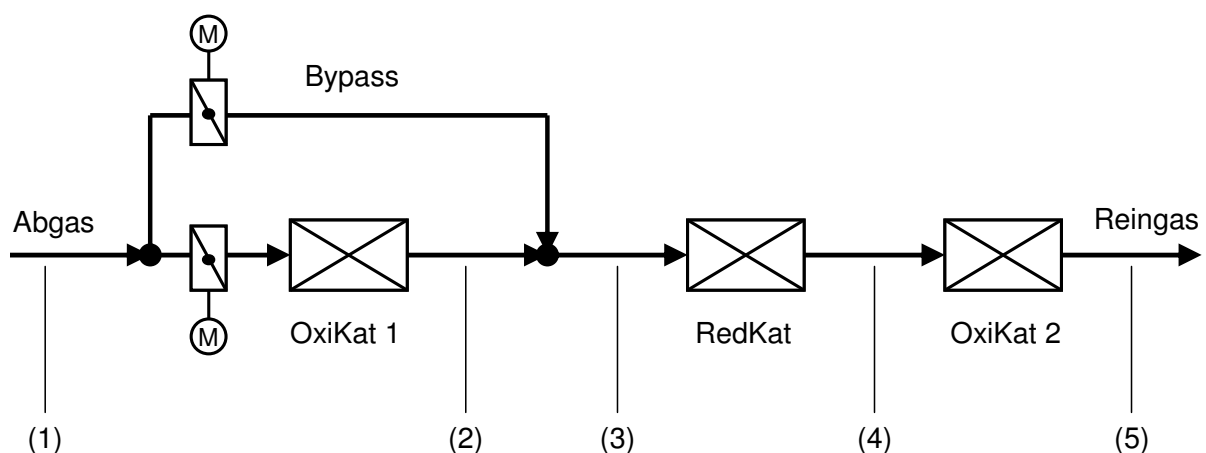
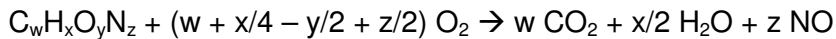
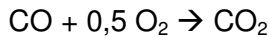


Abb. 5: Verfahrensprinzip

## Voroxidation

Der eine Teilstrom durchströmt die katalytische Voroxidation (OxiKat 1). In dieser Stufe werden die im Abgas enthaltenen oxidierbaren Bestandteile gemäß der folgenden Brutto-Reaktionsgleichungen umgesetzt



Hierbei wird stark vereinfacht davon ausgegangen, dass der gesamte organisch gebundene Stickstoff zu Stickstoffmonoxid und der enthaltene Kohlenstoff zu Kohlendioxid reagieren. Dies ist in der Realität so nicht der Fall, denn ein großer Teil des Stickstoffs wird bei der Oxidation als elementarer Stickstoff frei und der Kohlenstoff wird normalerweise zunächst zu CO oxidiert.

Der Umsatz im Katalysator hängt ab von der Größe des Abgasstroms, der Katalysatortemperatur, der Art des Katalysators usw. Er kann mit den Ein- und Austrittskonzentrationen der brennbaren Verbindungen aus der Gleichung

$$U_{\text{Ox1}} = 1 - \frac{c_{(2)}}{c_{(1)}}$$

bestimmt werden.

## Mischung

Nach dem ersten Katalysator wird das dort austretende Gas mit dem zweiten Teilstrom des Rösterabgases gemischt. Für alle Komponenten gilt an der Stelle (3) die Mischungsregel

$$c_{(3)} = (1 - f_{\text{By}}) \cdot c_{(2)} + f_{\text{By}} \cdot c_{(1)}$$

wobei sich der Bypassanteil aus dem Verhältnis des Bypassstroms zum Gesamtabgasstrom ergibt

$$f_{\text{By}} = \frac{\dot{V}_{\text{N,By}}}{\dot{V}_{\text{N}}}$$

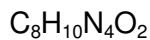
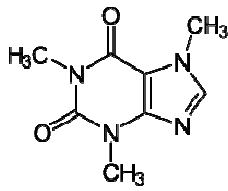
Die Reaktionsprodukte der Voroxidation werden dadurch verdünnt und der Gehalt der Edukte wieder erhöht.

## Reduktion

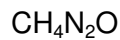
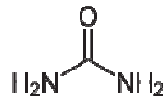
Im zweiten Katalysator (RedKat) erfolgt die Reduktion der in der Mischung enthaltenen Stickoxide, die zum einen der Voroxidation entstammen und zum anderen bereits mit dem Rösterabgas mitgeführt wurden. Dabei wird davon ausgegangen, dass die enthaltenen Brennstoff-Stickstoffverbindungen selbst als Reduktionsmittel wirken.

Eine typische Verbindung im Rösterabgas ist Koffein, dessen Struktur- und Summenformel in **Abb. 6** im Vergleich mit den üblichen Reduktionsmitteln (Harnstoff und Ammoniak) gezeigt ist. Wie in Abschnitt 3.1 dargelegt wurde, sind jedoch neben Koffein zahlreiche weitere stickstoffhaltige Kohlenwasserstoffe vorhanden. Bei unvollständigem Umsatz in OxiKat 1 ist

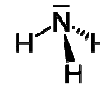
zudem anzunehmen, dass zusätzlich eine Vielzahl an Reaktionszwischenprodukten enthalten ist.



Koffein



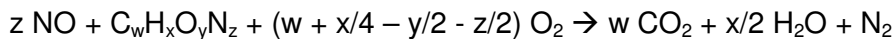
Harnstoff



Ammoniak

Abb. 6: Vergleich von Koffein mit üblichen Reduktionsmitteln

Die durch diese Substanzen bewirkte Reduktion am zweiten Katalysator kann durch die Brutto-Reaktion



beschrieben werden und der erreichte Umsatz durch

$$U_{\text{Red}} = 1 - \frac{c(\text{NO})_{(4)}}{c(\text{NO})_{(3)}}$$

### Nachoxidation

Wie die vorgenannten Reaktionsgleichungen gezeigt haben, werden sowohl in der Voroxidation als auch bei der Reduktion Brennstoff-Stickstoffverbindungen abgebaut. Die nach dem Reduktionskatalysator verbleibenden oxidierbaren Bestandteile werden in der dritten katalytischen Stufe (OxiKat 2) entfernt.

Die Reaktionsvorgänge entsprechen denen in OxiKat 1, für den Umsatz an dieser Stelle gilt die Beziehung

$$U_{\text{Ox2}} = 1 - \frac{c_{(5)}}{c_{(4)}}$$

### Gesamtreduktionsgrad

Betrachtet man nur die erste Stufe des Verfahrens (ohne Bypass) so entspricht diese dem momentanen Stand der Technik. Die am Austritt dieses Katalysators vorliegende NO<sub>x</sub>-Konzentration kann demnach als Vergleichswert zur Beurteilung des Gesamtreduktionsgrades und damit der Wirksamkeit des neuen Verfahrens herangezogen werden.

Den Gesamtreduktionsgrad erhält man folglich, indem man den Stickoxid-Gehalt im Reingas zum Gehalt nach OxiKat 1 in Beziehung setzt

$$U_{\text{Red,ges}} = 1 - \frac{c(\text{NO})_{(5)}}{c(\text{NO})_{(2)}}$$

Für gegebene Abgaskonzentrationen und Umsätze der einzelnen Katalysatoren kann man mit den genannten Gleichungen die Reingaskonzentrationen und den Gesamtreduktionsgrad z. B. in Abhängigkeit des Bypassanteils berechnen.

**Abb. 7** zeigt einen beispielhaften Verlauf, bei dem von folgenden Werten ausgegangen wurde:

$$\text{CO}_{(1)} = 1000 \text{ ppm}; C_{\text{ges}(1)} = 500 \text{ ppm}; \text{NO}_{(1)} = 10 \text{ ppm}$$

$$C_{\text{ges}} \text{ als } C_w\text{H}_x\text{O}_y\text{N}_z \text{ mit } z = 2$$

$$U_{\text{Ox1}} = U_{\text{Ox2}} = 95\%; U_{\text{Red}} = 75\%$$

$$f_{\text{By}} = 55\%$$

Durch die Oxidation in der ersten Stufe steigt der NO-Gehalt auf 960 ppm an und wird dann durch die Mischung mit weiterem Rösterabgas auf 438 ppm verringert. Nach dem Reduktionskatalysator wird mit 8 ppm der geringste Wert erreicht, der durch die anschließende Nachoxidation der verbliebenen Kohlenwasserstoffe am Austritt aber wieder auf 144 ppm ansteigt.

Der Gesamtreduktionsgrad beträgt somit in diesem Fall ca. 85% und die NO<sub>x</sub>-Reingaskonzentration unterschreitet mit 296 mg/m<sup>3</sup> den Zielwert. Die berechneten Konzentrationen CO = 36 mg/m<sup>3</sup> und C<sub>ges</sub> = 6 mg/m<sup>3</sup> liegen deutlich unter den geforderten Grenzwerten.

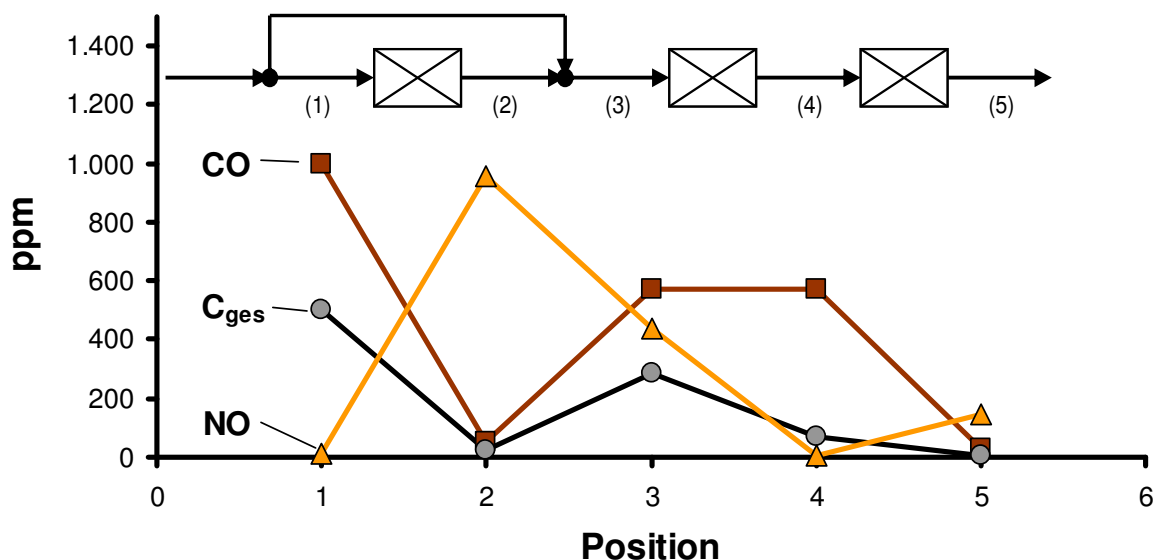


Abb. 7: Beispielhafter Konzentrationsverlauf

Trotz der Vereinfachungen, die der Berechnung zugrunde liegen, wird deutlich, dass das Verfahren grundsätzlich funktionieren kann, sofern die erforderlichen Umsätze in den einzelnen Katalysatoren erreicht werden.

### Innovationsgehalt

Der innovative Aspekt des neuen Verfahrens liegt darin, dass das Reduktionsmittel für die Stickoxide aus dem Abgas selbst kommt und nicht von außen als Fremdmedium, wie es bei SCR - oder SNCR -Verfahren realisiert wird, zugeführt werden muss.

Zusätzliche Lagertanks für Harnstoff oder Ammoniak einschließlich Pumpen, Armaturen, Zerstäuberdüsen, Sicherheitseinrichtungen etc. entfallen. Weiterhin sind keine Schutzmaßnahmen zur Vermeidung der Kontamination von Produkten durch Ammoniak und Harnstoff

notwendig. Damit ist das neue Verfahren ähnlich einfach in der Kaffeeröstindustrie anzuwenden wie die bisherigen oxidationskatalytischen Stufen. Wenngleich das zugehörige Bauvolumen etwas größer wird, ist doch der Platzbedarf weitaus geringer als bei TNV- und RNV-Anlagen. Das neue Verfahren würde sich demnach auch als Nachrüstlösung für Altanlagen anbieten, führt jedoch nunmehr zu deutlich vermindertem Stickoxidauswurf.

Darüber hinaus stellt die Tatsache, dass kein zusätzliches Reduktionsmittel benötigt wird, einen nicht unerheblichen Beitrag zur Stoffeffizienz dar.

### Vorarbeiten

Im Vorfeld dieses Projektes wurde ein (nicht automatisierter) Anlagenprototyp aus Eigenmitteln der CUTEC aufgebaut und versuchsweise im Bypass einer kontinuierlich arbeitenden Kaffeeröstanlage betrieben. **Abb. 8** zeigt die Anlage im Einsatz, **Abb. 9** ein Ergebnis der Messungen.



Abb. 8: Anlagenprototyp im Einsatz bei Vorversuchen

Die Tendenzen der Konzentrationsverläufe stimmen einigermaßen mit den berechneten Zusammenhängen überein. Im OxiKat 1 wird ein Großteil der unverbrannten Bestandteile umgesetzt, wobei Stickoxide entstehen. In den nachfolgenden Katalysatoren nimmt die Stickoxid-Konzentration ab, wobei insgesamt eine Minderung von 52% erzielt wird. Die gemessenen Reingas-Gehalte von  $\text{NO}_{x(2)} = 447 \text{ mg/m}^3$  und  $C_{\text{ges}} = 45 \text{ mg/m}^3$  lagen dabei recht gut im Bereich der Ziel- bzw. Grenzwerte, die Konzentration von CO jedoch überschreitet mit  $1.194 \text{ mg/m}^3$  den geltenden Grenzwert um das elffache. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Umsatz in der dritten Stufe aufgrund eines ungeeigneten Katalysators zu gering war. Auffällig an den Verläufen ist auch, dass innerhalb des Reduktionskatalysators der  $C_{\text{ges}}$ -



Gehalt abnimmt und CO gebildet wird. Dies bedeutet, dass der Katalysator nicht nur reduzierend, sondern teilweise auch oxidierend wirkt.

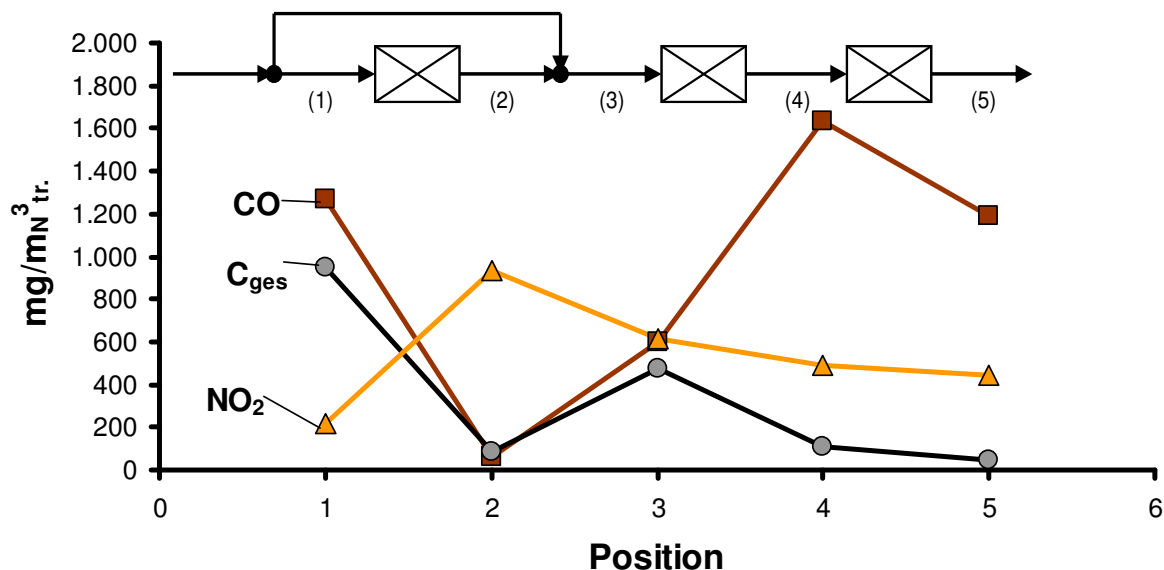


Abb. 9: Exemplarisches Ergebnis eines Vorversuchs

Grundsätzlich konnte jedoch davon ausgegangen werden, dass die genannten Schwächen durch andere Katalysatoren bzw. Optimierung der Betriebsbedingungen behoben werden können.

## 4.2 Zielsetzung des Projekts

Aufbauend auf den Vorarbeiten bestand das Hauptziel dieses Projektes darin, den Funktionsnachweis des Verfahrens in der Praxis zu erbringen. Es war also nachzuweisen, dass es möglich ist, die Grenzwerte für C<sub>ges</sub> und CO einzuhalten und gleichzeitig das NO<sub>x</sub>-Niveau deutlich (bis an den Zielwert) abzusenken. Hierzu musste das Verfahren zunächst optimiert werden.

Ein weiteres Ziel war es, das Verfahren über längere Zeit im realen Anwendungsumfeld zu testen, um Betriebserfahrungen zu sammeln, Risiken zu offenbaren bzw. abschätzen zu können sowie Optimierungspotentiale aufzuzeigen.

## 4.3 Geplante Vorgehensweise

Der vorgesehene Arbeitsplan umfasste sechs Hauptarbeitspunkte:

1. Ertüchtigung der Versuchsanlage: Dieser Arbeitsschritt sah vor, den für die Vorarbeiten aufgebauten Anlagenprototyp mit anderen Katalysatoren auszustatten, die Bypassklappen mit elektrischen Antrieben zu versehen sowie eine Anlagensteuerung und Datenfernübertragung nachzurüsten. Dieser Ausbau sollte ermöglichen, die Variation von Betriebsparametern (z. B. Bypassanteil, Betriebstemperatur) und die Auswertung der Messdaten durchführen zu können, ohne vor Ort zu sein.
2. Versuchsphase kontinuierliche Röstanlage: Nach Aufbau und Inbetriebnahme der Anlage an einem kontinuierlichen Röster sollte diese über einen Zeitraum

von vier Monaten betrieben werden. Im Endergebnis sollte die optimale Anlageneinstellung gefunden und die Funktionalität und Wirksamkeit im Dauerbetrieb nachgewiesen worden sein.

3. Versuchsphase diskontinuierliche Röstanlage: In der Praxis werden zahlreiche Chargenröster eingesetzt. Da bei diesen die Abluftparameter (Massenstrom, Temperatur, Zusammensetzung) stark schwanken, war geplant, das Verhalten der Versuchsanlage über einen Betriebszeitraum von drei Monaten aufzunehmen, mit den Ergebnissen am kontinuierlichen Röster zu vergleichen und ggf. die Anlageneinstellung nachzujustieren.
4. Projektierung einer Hauptausführung: Basierend auf den Versuchsergebnissen und Betriebserfahrungen sollte eine industrielle Ausführung des Verfahrens projektiert werden.
5. Bericht
6. Projektsteuerung

Wie in Abschnitt 6.4 noch erläutert wird, musste aufgrund einiger unvorhersehbarer Ereignisse von diesem Arbeitsplan abgewichen werden. Obwohl das grundsätzliche Projektziel dennoch erreicht werden konnte, führte dies leider dazu, dass die Versuche an einem Chargenröster (Arbeitsschritt 3) nicht durchgeführt werden konnten.

## 5 Projektergebnisse

### 5.1 Planung und Konstruktion der Versuchsanlage

Um aussagekräftige Ergebnisse aus einer längeren Versuchsphase an einer realen Röstanlage zu erhalten, wurde eine neue Versuchsanlage geplant und gebaut. Dies war zum einen erforderlich, um den besonderen Sicherheitsanforderungen eines lebensmittelverarbeitenden Betriebs, wie z.B. Brandschutzaufgaben, sicherer Betrieb ohne Personal, zu entsprechen. Zum anderen sollten die bereits in der ersten Versuchsphase gewonnenen Ergebnisse hinsichtlich des Anlagenbetriebs, wie z.B. die erforderlichen Mengenverhältnisse der Haupt- und Bypassströme, in der neuen Anlage einfach umzusetzen sein.

Ein Hauptaugenmerk bei der Konstruktion und Ausführung der Versuchsanlage durch LTB lag auch auf der leichten Zugänglichkeit aller Messstutzen sowie der Katalysatorträger und den ausreichend dimensionierten Ein- und Auslaufstrecken, um reproduzierbare und im Rahmen der Messgenauigkeit exakte Messwerte aufnehmen zu können.

Schließlich sollte die Versuchsanlage in möglichen Störfällen eigenständig in einen sicheren Zustand fahren, um jegliche Gefährdung auszuschließen.

**Abb. 10** zeigt eine zeichnerische Darstellung der Versuchsanlage mit den Katalysatorgehäusen, den Klappen, Messstutzen, Volumenstrommessstrecken und den Elementen Elektroheizung und Saugzugventilator. Ein- und Austritt der Gasströme und die Wärmeisolierung sind ebenfalls angedeutet. In **Abb. 11** ist das MSR-Schema dargestellt.

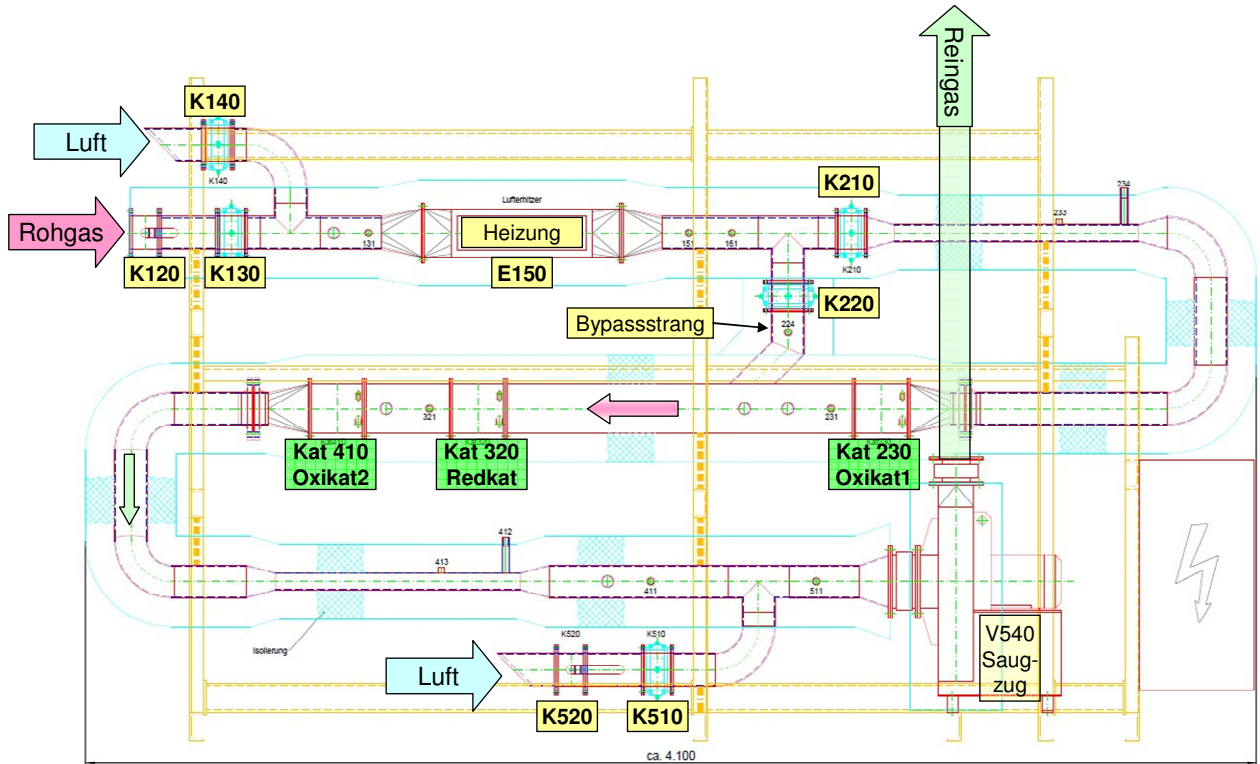


Abb. 10: Zeichnung der Versuchsanlage mit Hauptelementen, Messstutzen und Wärmeisolierung

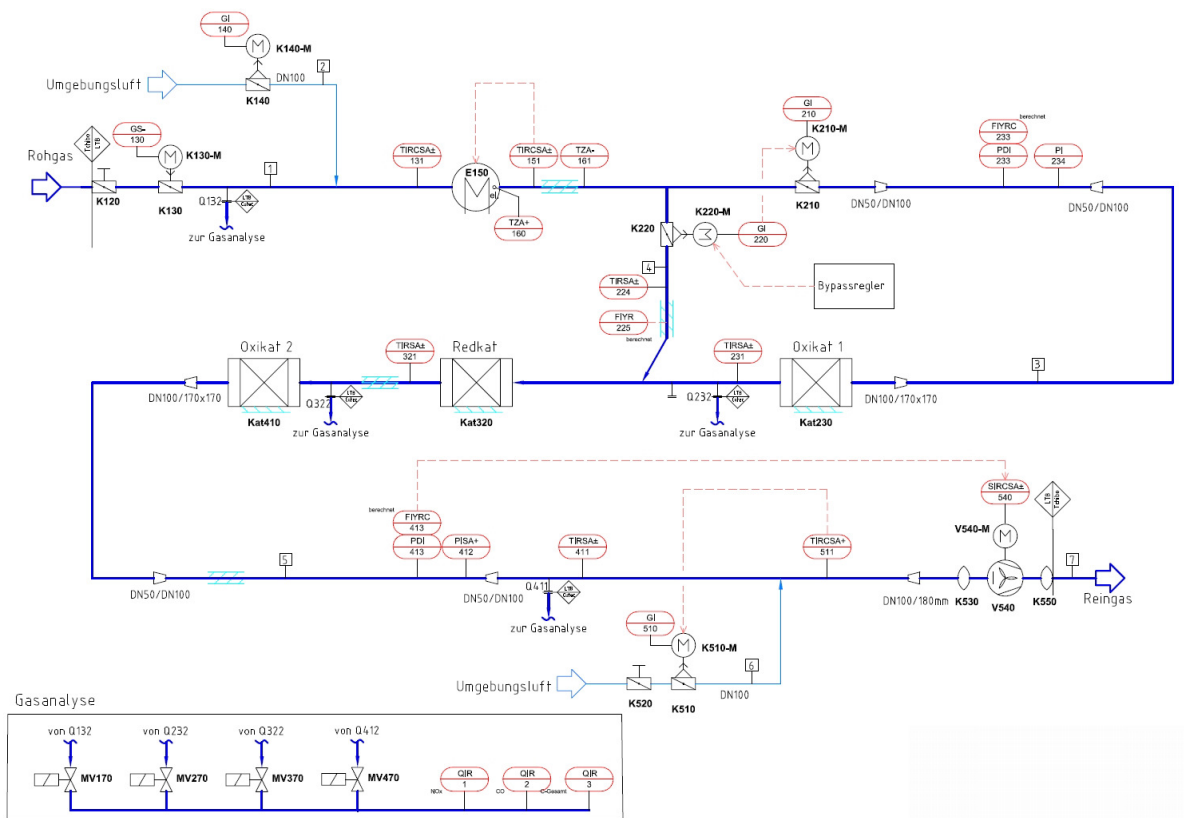


Abb. 11: MSR-Schema der Versuchsanlage

## 5.2 Funktionsbeschreibung

### 1. Anfahren der Versuchsanlage

Das Anfahren der Anlage erfolgt mit Umgebungsluft über die Klappe K140 (n. c.: stromlos geschlossen, Federrückstellung). Die Klappe K130 (n. c.: stromlos geschlossen, Federrückstellung) ist dabei geschlossen. Das Anfahren muss mit einem gewissen Bypass-Anteil durch die Klappenstellungen K210 und K220 erfolgen, so dass beide Rohrleitungen und der Kat230 (OxiKat 1) Betriebstemperatur erreichen. Der Anfahrsvolumenstrom wird über FIRC 413 gewählt.

Der Anfahrbetrieb erfolgt solange, bis an den Messpunkten TIRC± 231 (Austritt Kat230), TIRC± 224 (Bypassstrang) und TIRC± 411 (Austritt Kat410) Temperaturen von 350°C vorliegen. Diese Werte für die Freigabetemperaturen werden jeweils variabel über die SPS eingegeben, weiter wurde ein Min- bzw. Max-Wert programmiert, der bei Unter- bzw. Überschreitung eine Warnmeldung ausgibt. Eine Freigabe zur Rohgasübernahme (Schließen Klappe K140 und Öffnen Klappe K130) erfolgt erst, wenn die Mindesttemperatur von 350°C an den drei o.g. Messstellen überschritten ist und somit eine ausreichend hohe Betriebstemperatur für die gesamte Versuchsanlage gegeben ist. Die Klappenstellung K130 wurde mit TIRCA- 151 (Regelung E150, Elektroerhitzer), TIRC± 231 (Austritt Kat230) und TIRC± 411 (Austritt Kat410) verriegelt. TIRCA- 151 übernimmt zusätzlich eine Wächterfunktion und schaltet ggf. bei Untertemperatur im Normalbetrieb ab. TZA+ 160 dient als Sicherheitstemperaturbegrenzer.

Die Quenchluftklappe K510 (n. c.: stromlos geschlossen, Federrückstellung) ist während des Anfahrvorgangs geschlossen und wird erst bei Erreichen einer Aufwärmtemperatur von >150°C bei TIRC 511 allmählich geöffnet. Zusätzlich kann im Quenchluftabschnitt über die Handklappe K560 der Druckverlust eingestellt werden (die Quenchluftleitung wird nahezu immer einen geringeren Druckverlust haben als die Katalysatorstrecke. Eine Durchströmung des Katalysators muss aber gewährleistet sein).

### 2. Normalbetrieb

Im Normalbetrieb strömt Rohgas über den Kompensator K110 und die Handklappe zur Druckminderung K120 durch die geöffnete Klappe K130 in die Anlage, K140 ist vollständig geschlossen. Mit nachlassender Katalysatorleistung wird das Temperaturniveau angehoben. Für den Fall, dass zu heißes Abgas der Versuchsanlage zugeführt wird, kann über K140 Kühlluft zugeführt werden. Die Regelung dafür übernimmt TIRC 131.

Das Bypass-Verhältnis K210/K220 wird über die SPS vorgegeben. Dabei erfolgt die Vorgabe eines Prozentsatzes für den Bypass-Anteil, der über die Größen FIRC 233 und FIRC 413 geregelt wird. Sollte es zu Schwankungen im Gesamtvolumenstrom FIRC 413 kommen, wenn im Fall von Übertemperatur bei TIRC 511 die Quenchluftklappe K510 öffnet, bleibt das Bypassverhältnis konstant und die Versuchsergebnisse sind nicht zu verwerfen. Für FIRC 233 kann ein Prozentwert zwischen 10 und 100% eingegeben werden, so dass Kat230 immer minimal durchströmt wird.

Die Rohrleitungen, Rohgasklappen und drei Katalysatorgehäuse sind wärmeisoliert. Die Temperaturmessungen TIRC 212 (R) bzw. 223 (R) regeln die Leistungen der Rohrbegleit-

heizungen E211 vor Kat230 (Oxikat 1) bzw. E222 im Bypassstrang hinter Klappe K220. Mit „R“ ist gekennzeichnet, dass mit einem Anlegethermoelement die Temperatur auf der Rohroberfläche gemessen wird. Alle übrigen Temperaturmessstellen messen im Gasstrom.

In Abhängigkeit von TIRC 511 erfolgt eine Zumischung von Quenchlufte über Klappe K510, so dass TIRC 511 < 180°C gesichert ist. Damit wird eine Überhitzung des Ventilators V540 ausgeschlossen. Der erforderliche Druckverlust der Quenchlufteleitung ist über die Handklappe K560 auf den Katalysatorstrang abgestimmt; es ist somit sichergestellt, dass immer eine Durchströmung der Katalysatorstrecke erfolgt.

V540 ist auf bis zu 1000 Nm<sup>3</sup>/h ausgelegt, so dass bei einem Rohgasstrom von ~80 Nm<sup>3</sup>/h eine ausreichende Kühlung mit Quenchlufte sichergestellt ist. Vor der Handklappe K560 befindet sich die Temperaturmessung TIRSA+ 520. Diese stellt sicher, dass im Fall von Übertemperatur bei TIRC 511 und geöffneter Klappe K 510 kein heißes Reingas auf Grund von Überdruckverhältnissen über Klappe K 510 entweichen kann.

Während des Normalbetriebs erfolgt eine Aufzeichnung der Messdaten, dabei werden TIR(C) und FIRC kontinuierlich in der SPS aufgezeichnet. Bei QIR werden an den Messpunkten 132, 232, 322 und 412 die Gasinhaltsstoffe NO<sub>x</sub>, C<sub>ges</sub> und CO bestimmt und ebenfalls von der SPS registriert. Die Umschaltung zwischen den Messstellen 232, 322 und 412 auf dieselben Gasanalysatoren erfolgt über Magnetventile.

### 3. Abfahren der Versuchsanlage

Im Rahmen des Abfahrprogramms der Anlage werden zunächst die Rohgasklappe K130 geschlossen und Umgebungsluftklappe K140 geöffnet. Der Elektroerhitzer E150 sowie die Rohrbegleitheizungen E211 und E222 werden weiter über ihre Sollwerte betrieben. Eine Umschaltung der Konzentrationsmesspunkte erfolgt nun im 5-Minutentakt. Sobald an allen vier Messpunkten ein festgelegter C<sub>ges</sub>-Wert unterschritten wird, werden die Heizelemente von der SPS ausgeschaltet und die Anlage kühlt durch Zufuhr von Umgebungslufte über K140 ab. Weiterhin wird damit eine Spülung der Anlage erreicht, so dass Ablagerungen in den Rohren und Katalysatoren vermieden werden. Hiermit wird solange fortgefahren bis an allen TIR(C)-Messstellen ein noch festzulegender Schwellenwert unterschritten ist.

## 5.3 Ausrüstung und Aufstellung der Versuchsanlage

Die von LTB fertig gestellte und an CUTEC ausgelieferte Versuchsanlage (siehe **Abb. 12**) wurde zunächst in Clausthal bei Kalt- und Warmversuchen intensiv getestet, um sich mit der Bedienung, der Datenaufzeichnung und dem Betriebsverhalten vertraut zu machen. Bei diesen Funktionsprüfungen ergab sich die Notwendigkeit einiger Nachbesserungen, beispielsweise eine verbesserte Wärmeisolierung, die den Temperaturabfall zwischen Oxidationskatalysator 1 und Reduktionskatalysator verminderte. Dies war erforderlich, da eine separate Heizung für die Einstellung der Betriebstemperatur des Reduktionskatalysators aus Platz- und Kostengründen nicht vorgesehen wurde. Des Weiteren waren planmäßig die Gasanalysegeräte mit dem notwendigen Zubehör in einem platzsparenden Messgeräteturm unterzubringen, mit beheizten Messgasschläuchen an die Gasentnahmestutzen anzuschließen und in das Prozessleitsystem einzubinden. Da ein mehrmonatiger Versuchsbetrieb in der

Rösterei vorgesehen war, wurde für die erforderliche Fernsteuerung und Datenfernübertragung ein geeignetes Internet-Funkmodul eingebaut und mit dem Steuerungsrechner verbunden.



Abb. 12: Fertiggestellte Versuchsanlage vor dem Transport

Nach den Funktionstests wurde die Versuchsanlage mit neuen Katalysatoren von der Fa. Clariant bestückt. Dabei kamen für die beiden Oxidationsstufen mit Platin und Palladium beschichtete Keramikkörper vom Typ EnviCat®5022 zum Einsatz. Für die Reduktionsstufe wurde zunächst der Typ EnviCat®NOx-red (Aktivkomponente: Eisen-modifizierte Zeolithe) verwendet. Später wurde dieser gegen den Typ EnviCat®NOx-blue (Aktivkomponente: Kupfer-modifizierte Zeolithe) ausgetauscht, siehe **Abb. 13**.

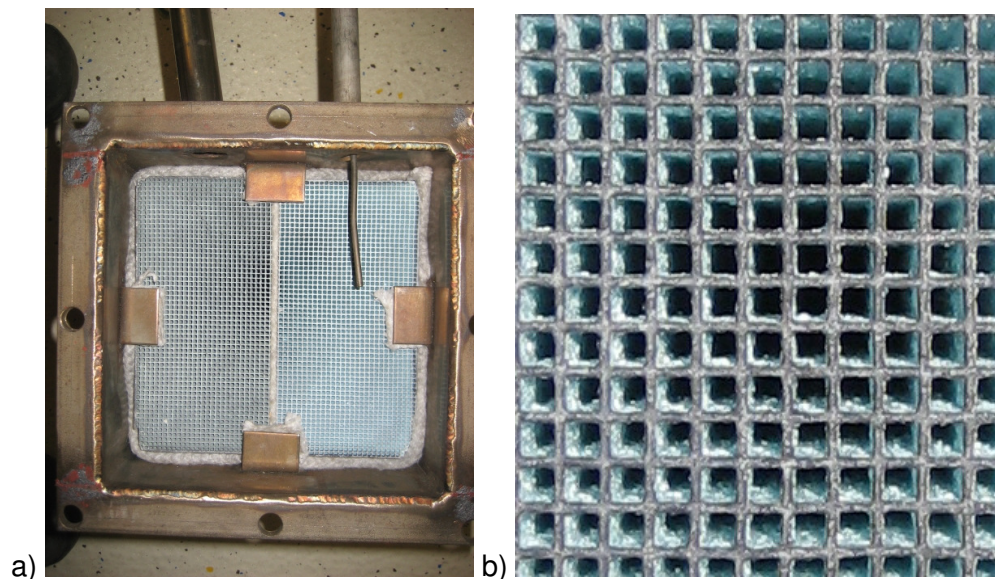


Abb. 13: Reduktionskatalysator im Neuzustand: (a) Einbau im Gehäuse; (b) Detailaufnahme

Alle verwendeten Katalysatoren bestanden aus Keramikkörpern mit den Außenabmessungen  $150 \times 150 \times 150 \text{ mm}^3$  und einer Zelldichte von 100cps (cells per square-inch).

Der Aufbau und Anschluss der Versuchsanlage in der Kaffeerösterei erfolgte ebenfalls durch CUTEC. Wegen der zur ursprünglichen Planung erheblich größer ausgefallenen Anlage konnte diese nicht mehr wie in den Vorversuchen direkt neben der Rohgasentnahmestelle vor dem Katalysatorgehäuse des Rösters im 1. Obergeschoss platziert werden, sondern war auf einer genügend großen Freifläche im Erdgeschoss aufzustellen. Die dadurch erheblich größere Entfernung zum Röster musste mit einer elektrisch beheizten, hochtemperaturbeständigen und gut wärmeisolierten, ca. 15m langen Edelstahl-Rohrleitung überbrückt werden. Den Beginn dieser Rohrleitung an der Rohgasentnahmestelle zeigt **Abb. 14 a)**. Für die Ableitung des aus der Versuchsanlage austretenden Reingases wurde eine ca. 25m lange, ebenfalls wärmeisolierte Abluftrohrleitung mit regendichtem Dachdurchtritt und unter Berücksichtigung des Personenschutzes gebaut, siehe **Abb. 14 b)**. All diese Anschluss- und Rohrleitungsarbeiten waren bei den beengten Platzverhältnissen der Rösterei, oft bei laufendem Rösterbetrieb, auszuführen und hatten bei Berücksichtigung des erforderlichen Planungs- und Beschaffungsaufwands einen gegenüber dem Forschungsantrag erheblichen Mehraufwand für CUTEC zur Folge.

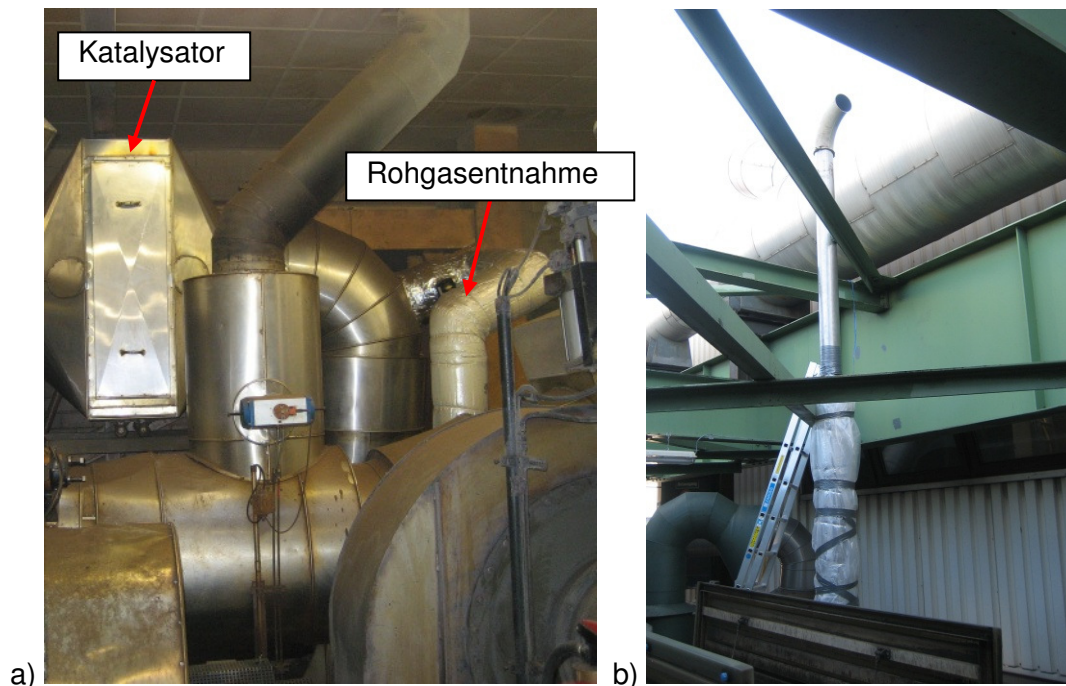


Abb. 14: Rohrleitungsbau: (a) Rohgasentnahme vor dem Katalysator; (b) Abluftaustritt über Dach

**Abb. 15** zeigt zwei Fotos des Aufstellungsorts der Versuchsanlage vor dem Leitstand der Kaffeerösterei mit dem Ende der Rohgas- und dem Beginn der Reingas-Rohrleitung. Ebenfalls dargestellt ist der kompakte Geräteturm der Gasanalysetechnik für zwei verschiedene Messstellen (Rohgas, Reingase), bestehend aus den Gasanalytoren (2x FID, 2x CO, 2x NO, später 1x O<sub>2</sub> und 1x N<sub>2</sub>O), den Messgasaufbereitungen (Kondensator, Filter), Durchflussregler, einem NO<sub>2</sub>-Konverter (für NO<sub>x</sub>-Messung), Heizungsreglern für die Messgasschläuche, einem Schaltschrank und einer Wasserstoffdruckflasche für die Brenngasversorgung der FIDs.

Die Versuchsanlage befand sich insgesamt 4 Monate in der Kaffeerösterei, bevor sie wieder durch CUTEC demontiert und abtransportiert wurde. Aus betrieblichen Gründen war ein längerer Aufenthalt am Aufstellungsort nicht möglich.

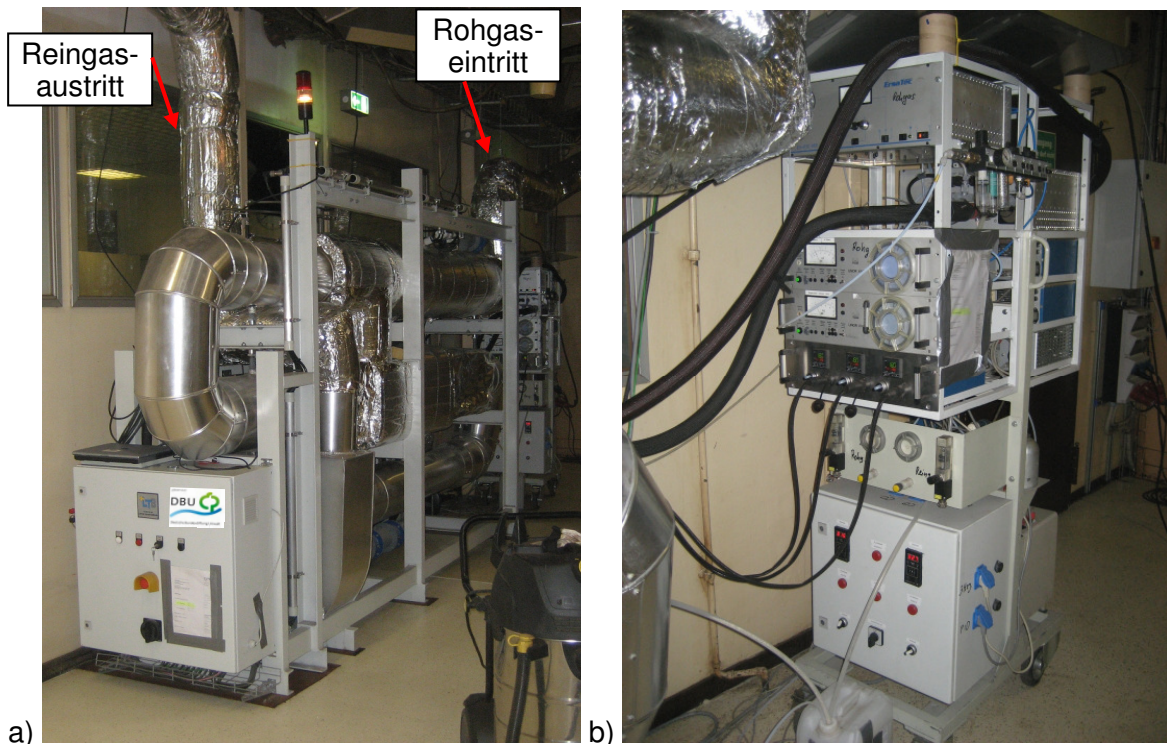


Abb. 15: Einsatz in der Rösterei: (a) Versuchsanlage; (b) Gasanalysetechnik

## 5.4 Versuchsdurchführung und –auswertung

Nach Aufbau und Inbetriebsetzung der Versuchsanlage wurden ca. 150 Versuche unter Variation der Parameter Kaffeeseite, Temperaturniveau, Volumenstrom, Bypassanteil und Katalysatormaterial durchgeführt. Dabei war stets auf die Belange des Röstereibetriebs Rücksicht zu nehmen, was für die planmäßige Umsetzung des Versuchsprogramms meistens eine flexible Anpassung erforderte. So war der Röster oft nur kurzzeitig in Betrieb und es fand ein häufiger, kurzfristiger Wechsel der Kaffeeseiten statt. Es stellte sich im Verlauf der Versuche heraus, dass die Filter der Messgasentnahmestellen und die Staudrucksonden der Volumenstrommessung durch Staubablagerungen beeinträchtigt wurden. Daher waren im ca. vierwöchigen Turnus Wartungsarbeiten vor Ort durchzuführen. Die zwischenzeitlich auftretenden Falschlufztritte in das Messgas aufgrund verstopfter Filter wurden durch eine zusätzliche  $O_2$ -Messung erfasst, mit der die ermittelten Gaskonzentrationen auf einen Bezugssauerstoffgehalt (hier 11%  $O_2$ , was ungefähr dem Rohgas- $O_2$ -Gehalt entspricht) umgerechnet werden konnten. Weitere Korrekturen der aufgezeichneten Messwerte wurden durch später festgestellte Driften der Kalibrationspunkte erforderlich. Die ursprünglich vorgesehene kontinuierliche Erfassung der Rohgaszusammensetzung musste bereits nach wenigen Tagen aufgegeben werden, da trotz des Einsatzes beheizter Filter starke Ablagerungen faserförmiger, bräunlicher Kristalle (Koffein) auftraten und den Filter verstopften. Rohgasmessungen wurden deshalb nur bei einem abschließenden Messeinsatz vor Ort durchgeführt, dann allerdings umfangreich durch Einsatz zusätzlicher Messgeräte (FTIR) und diskontinuierlicher Beprobungen zur späteren Analyse im Labor (nasschemisch, GC).



Für die Auswertung der aufgezeichneten einzelnen Betriebsdaten der Versuchsanlage war es erforderlich, sie zunächst mittels eines Konvertierungsprogramms in eine Gesamtdatei zu überführen. Diese war dann mit zusätzlichen Informationen des Röstbetriebs (Röstprotokolle) und den Ergebnissen der Vorortmessungen zu erweitern. Mit einer darauf angepassten Excel-Auswertungsvorlage war es dann möglich, stationäre Betriebszustände zu identifizieren und entsprechend den gewählten Versuchseinstellungen und Gasentnahmestellen geeignete zeitliche Mittelwerte zu ermitteln. **Abb. 16** zeigt beispielhaft den Verlauf der wichtigsten Messgrößen während eines Tages, wobei zeitweise die automatische Messstellenumschaltung für die Gasentnahme an verschiedenen Stellen der Anlage aktiviert war. Variiert wurden dabei der Bypassanteil und die Temperatur.

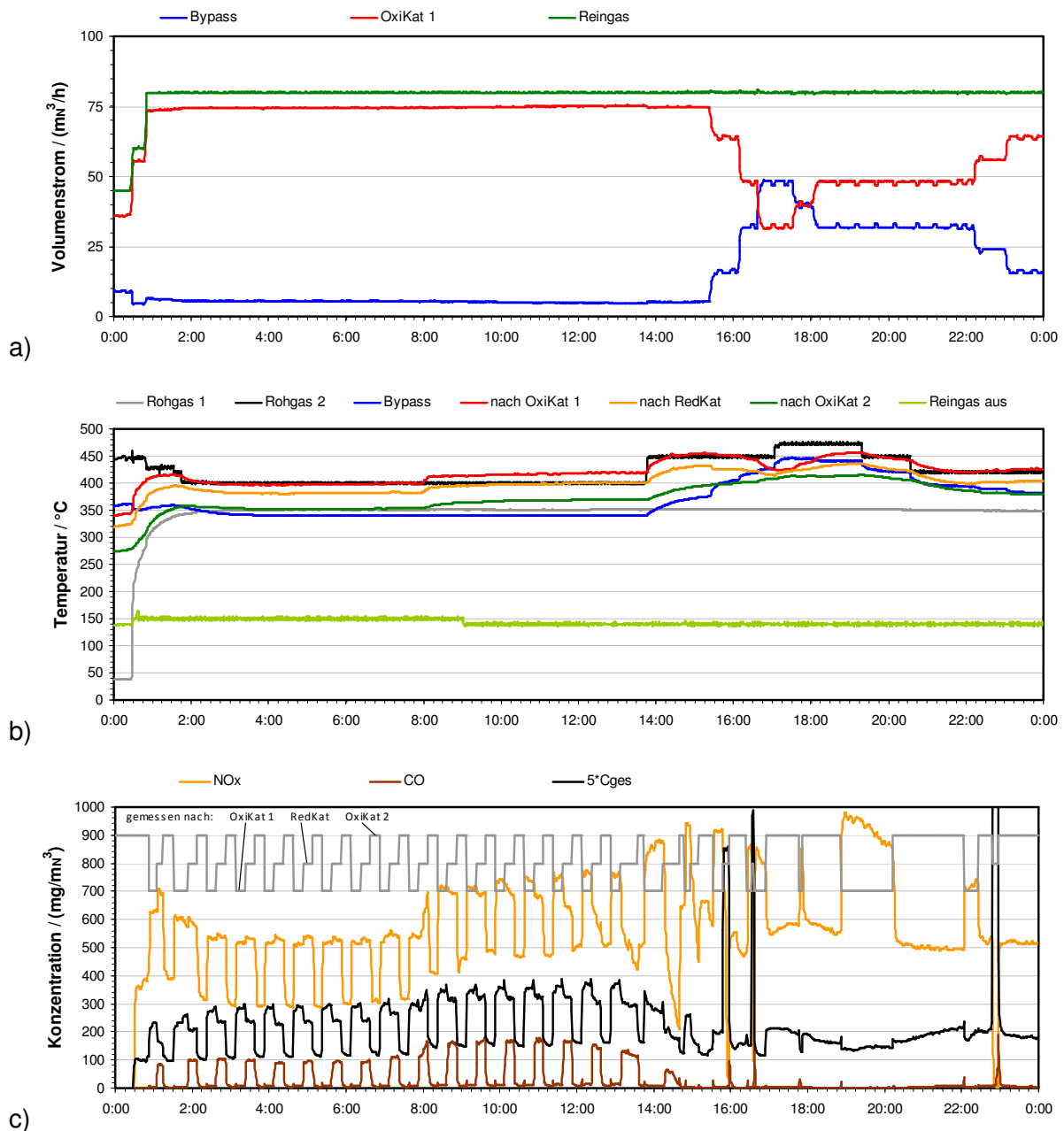


Abb. 16: Beispielhafter Tagesverlauf mit Messstellenumschaltung: (a) Volumenströme; (b) Temperaturen; (c) Gaskonzentrationen

In einem weiteren Auswertungsschritt wurden die gemittelten Gaskonzentrationen aller erfassten Messstellen auf einen Bezugssauerstoffgehalt von 11 Vol.-% (trocken) umgerechnet. Diese Vorgehensweise ist für Anlagen der thermischen Abgasreinigung nicht üblich, war aber erforderlich, um vergleichbare Resultate an den unterschiedlichen Messpositionen zu erhalten, da je nach Zustand der Partikelfilter unterschiedliche Anteile von Falschluff in den Messgasen enthalten waren. Die Rohgas-Sauerstoffkonzentration am Eintritt in die Versuchsanlage lag bei ca. 11,5 Vol.-%, so dass mit der gewählten Bezugsbasis von 11 Vol.-% keinesfalls zu niedrige Gaskonzentrationen dargestellt werden.

Die im Folgenden angegebenen Reduktionsgrade beziehen sich auf den dem Stand der Technik entsprechenden Vergleichsprozess der einstufigen Oxidation, also die nach OxiKat1 gemessenen Konzentrationen bei normaler Raumgeschwindigkeit.

## 5.5 Versuchsergebnisse

### 5.5.1 Insgesamt erzielt Ergebnis

Obwohl bei den Versuchen sehr weite Parameterfelder abgefahren wurden, konnten in einer Vielzahl von Einstellungen zufriedenstellende Ergebnisse gewonnen werden. So lagen die höchsten erzielten Reduktionsgrade bei ca. 60% bei absoluten NO<sub>x</sub>-Konzentrationen im Reingas zwischen 400 und 500 mg/m<sup>3</sup>, je nach produzierter Kaffeesorte und eingesetztem NO<sub>x</sub>-Reduktionskatalysator. Zwar wurde der angestrebte Zielwert von 350 mg/m<sup>3</sup> nicht unterschritten, aber doch der größte Teil der NO<sub>x</sub>-Emissionen beseitigt, ohne dass dies auf Kosten höherer N<sub>2</sub>O-Emissionen oder anderer Nachteile ging. **Abb. 17** zeigt die Konzentrationsverläufe der hier betrachteten Schadstoffe in verschiedenen Teilen der Versuchsanlage bei einem erfolgreichen NO<sub>x</sub>-Minderungsversuch.

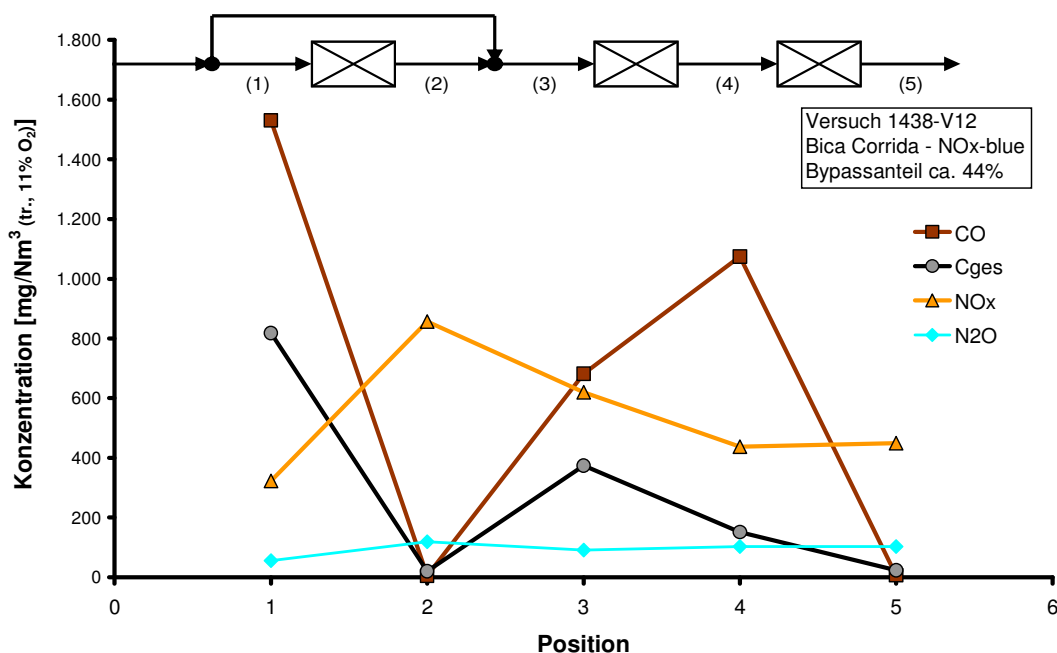


Abb. 17: Konzentrationsverläufe in der Versuchsanlage bei erfolgreicher NO<sub>x</sub>-Reduktion

Im Gegensatz zu den vor vier Jahren durchgeführten Vorversuchen mit nicht optimierten Oxidationskatalysatoren liegen die CO- und C<sub>ges</sub>-Emissionen weit unterhalb der zulässigen Grenzwerte, bei ähnlichen bzw. besseren NO<sub>x</sub>-Minderungen.

### 5.5.2 Abhängigkeit der Reingaskonzentrationen von den Betriebsparametern

Der Einfluss des Bypassanteils auf die Reduktion der Stickstoffoxide ist in **Abb. 18** beispielhaft für einen koffeinreichen Kaffee dargestellt. Der hier verwendete Reduktionskatalysator NO<sub>x</sub>-red benötigt relativ hohe Reaktionstemperaturen, weshalb in dieser Versuchsserie 410°C eingestellt wurden. Die auch in anderen Versuchsreihen bestätigten wesentlichen Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Bereits bei geringen Bypassanteilen (Reduktionsmittelzugaben) findet eine erhebliche Reduktion der Stickoxide statt.
- Zwischen ca. 35% und 55% Bypassanteil existiert ein breites Maximum der NO<sub>x</sub>-Reduktion. Es werden Reduktionsgrade von ca. 60% erreicht.
- Die N<sub>2</sub>O-Emissionen werden ebenfalls reduziert; der Verlauf der Reduktion über dem Bypassanteil ist ähnlich dem der NO<sub>x</sub>-Emissionen, liegt aber auf einem niedrigerem Niveau von bis zu 30%.

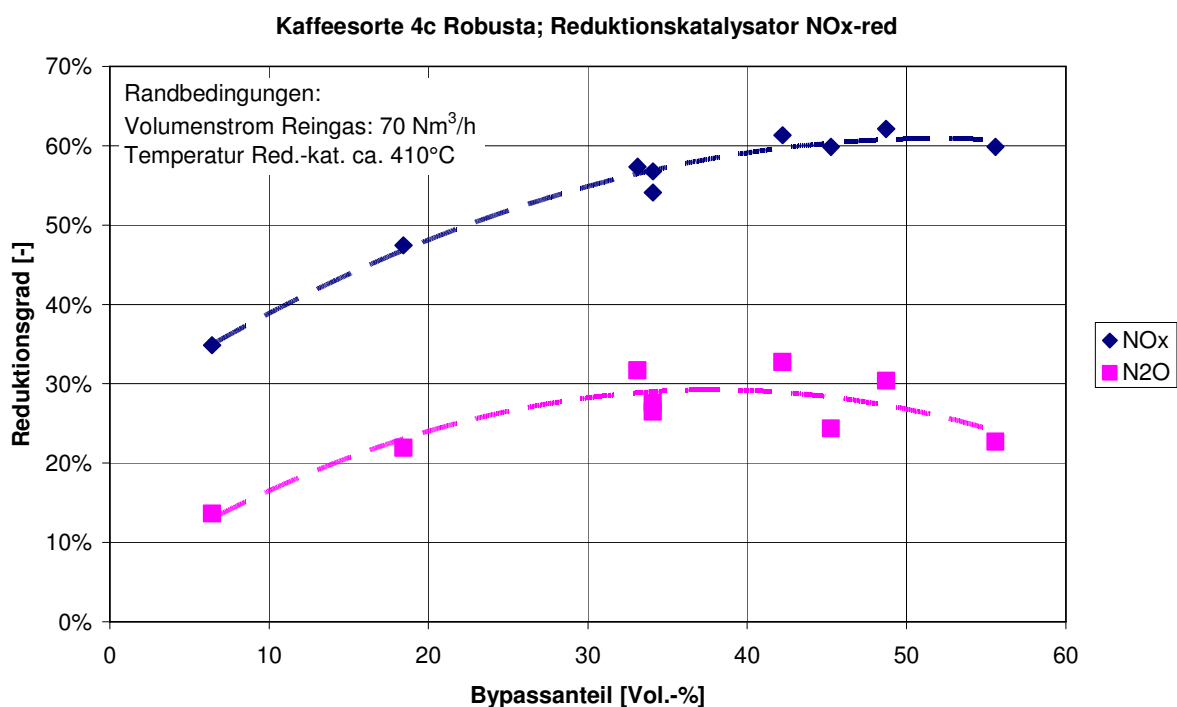


Abb. 18: Einfluss des Bypassanteils auf die Reduktionsgrade von NO<sub>x</sub> und N<sub>2</sub>O

Der Einfluss der Reaktionstemperatur im Reduktionskatalysator auf die NO<sub>x</sub>-Minderung ist in **Abb. 19** grafisch dargestellt. Als Parameter der zahlreichen Messpunkte ist der Bypassanteil eingetragen. Für die Versuche fanden wieder ein koffeinreicher Kaffee und der Reduktionskatalysator NO<sub>x</sub>-red Verwendung. Höhere Reduktionsgrade größer als 50% werden im

günstigen Bereich des Bypassanteils (35%-55%) erst oberhalb von 400°C erreicht. Je höher die Temperatur im betrachteten Ausschnitt liegt, desto besser ist die Reduktionswirkung. Dies muss für andere Reduktionskatalysatoren nicht zwangsläufig genauso gelten. Die Reduktionswirkung bei einem sehr niedrigen Bypassanteil (hier 5%) scheint unabhängig von der Temperatur zu sein.

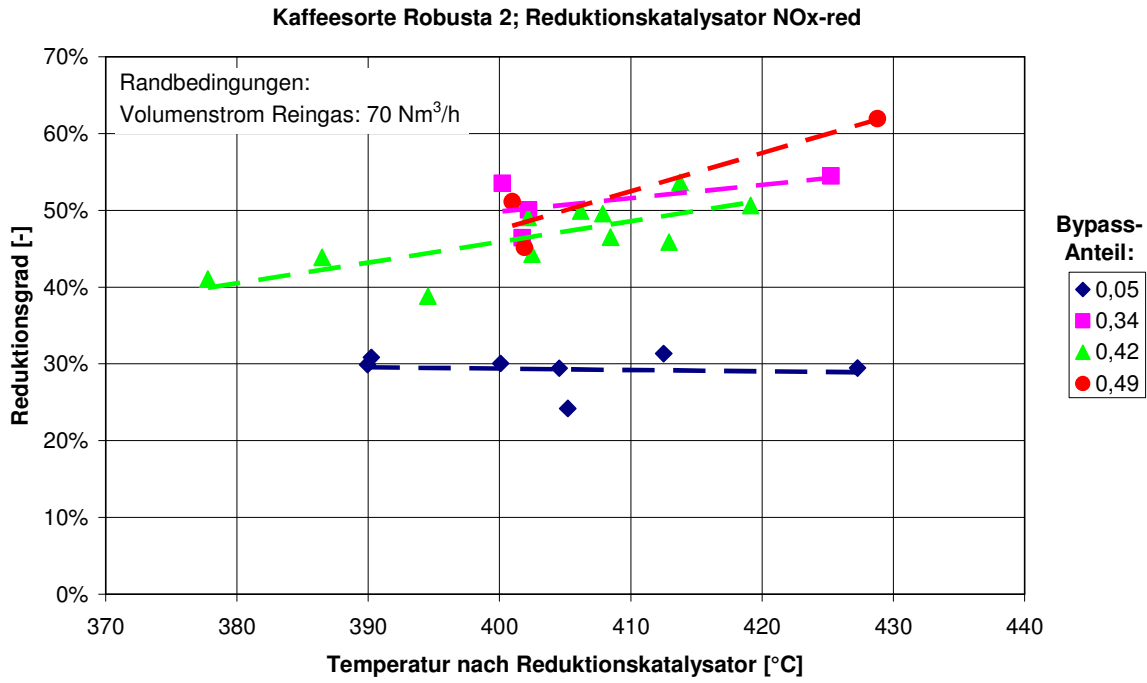


Abb. 19: Einfluss der Reaktionstemperatur auf den Reduktionsgrad von NO<sub>x</sub>

In **Abb. 20** ist der Einfluss der Raumgeschwindigkeit (bzw. des Gasvolumenstroms durch den Reduktionskatalysator oder auch der Verweilzeit) dargestellt.

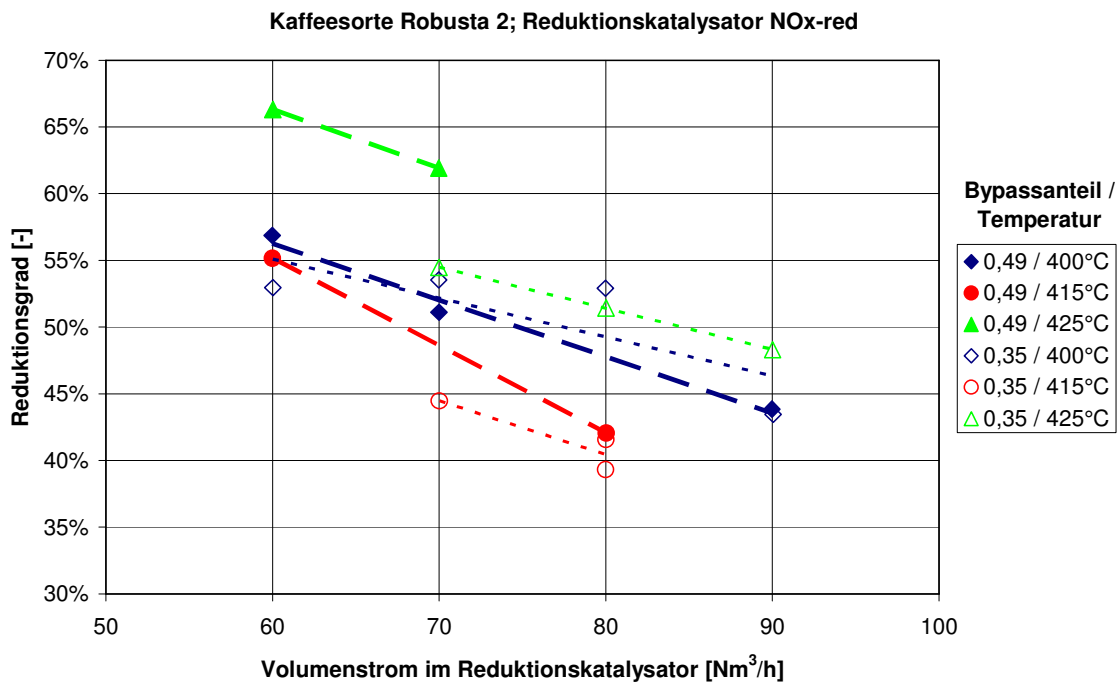


Abb. 20: Einfluss des Volumenstroms (Raumgeschwindigkeit) auf den Reduktionsgrad von NO<sub>x</sub>

Die eingezeichneten Ausgleichsgeraden zwischen zusammengehörenden Messpunkten beziehen sich auf jeweils gleiche Bypassanteile und Reaktionstemperaturen. Diese zeigen alle die gleiche Tendenz hinsichtlich des Reduktionsgrades, dass bei niedrigerer Raumgeschwindigkeit/Volumenstrom bzw. längerer Verweilzeit eine bessere Reduktionswirkung erzielt wird. Dies erscheint durchaus plausibel.

Die meisten Versuche wurden bei einem Volumenstrom von 70 Nm<sup>3</sup>/h, entsprechend einer Raumgeschwindigkeit von ca. 21.000 h<sup>-1</sup> durchgeführt. Die Variationsbreite dieses Parameters betrug 60 - 90 Nm<sup>3</sup>/h bzw. 18.000 - 27.000 h<sup>-1</sup>. Die entsprechenden Verweilzeiten des Gases im Reduktionskatalysator betragen bei einer Temperatur von 400°C zwischen 0,06 s und 0,04 s.

### 5.5.3 Einfluss der Kaffeesorte (Koffeingehalt)

In **Abb. 21** sind die Konzentrationsverläufe der hier betrachteten Stickstoffoxide NO<sub>x</sub> und N<sub>2</sub>O für zwei Kaffeesorten mit unterschiedlichem Koffeingehalt des Rohkaffees dargestellt: Robusta mit relativ hohem Koffeingehalt und Bica Corrida (Arabica) mit geringerem. Für beide Kaffeesorten sind die Rohgaskonzentrationen der Stickstoffoxide fast identisch, der Brennstoff-Stickstoff liegt aber hier noch überwiegend als Koffein vor. Der Unterschied macht sich nach dem ersten Oxidationskatalysator bemerkbar, wobei allerdings nicht der gesamte organisch gebundene Stickstoff zu NO<sub>x</sub> oder N<sub>2</sub>O umgewandelt wird – ein Teil wird bereits zu N<sub>2</sub> reduziert.

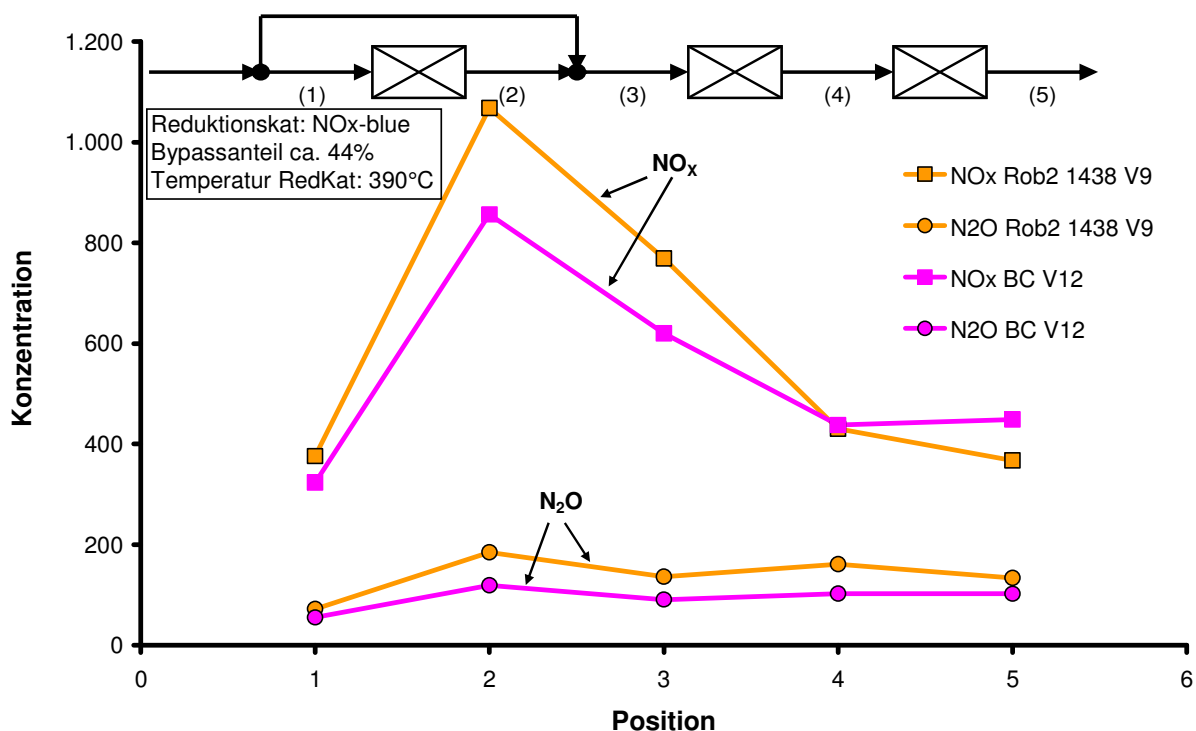


Abb. 21: Konzentrationsverläufe der Stickstoffoxide für 2 Kaffeesorten (Rob2=Robusta 2; BC=Bica Corrida)

Im Reingas produziert in diesem Fall der koffeinärmere Kaffee die höheren NO<sub>x</sub>-Emissionen, was aber wohl infolge der teils kurzen Versuchszeiten auf eine statistische Unsicherheit zurückzuführen ist. Jedenfalls sind die NO<sub>x</sub>-Konzentrationen nach dem Reduktionskatalysator noch gleich. Eine eindeutige Abhängigkeit der Stickoxid-Emissionen vom Koffeingehalt des eingesetzten Rohkaffees scheint also nur für die einstufige Oxidations-Prozessführung zu existieren. Bei der Reduktion mit dem hier angewendeten Verfahren spielen auch andere Einflüsse, wie z.B. die Stöchiometrie zwischen Stickoxiden und Reduktionsmittel, eine Rolle.

### 5.5.4 Abhängigkeit der Reingaskonzentrationen vom Katalysatortyp

Bei den Versuchen in der Kaffeerösterei wurden zwei verschiedene Reduktionskatalysatoren vom Hersteller Clariant eingesetzt:

- NOx-red: beschichtet mit Eisen-modifizierten Zeolithen; höhere Arbeitstemperatur
- NOx-blue: beschichtet mit Kupfer-modifizierten Zeolithen; niedrigere Arbeitstemp.

Die Unterschiede beider Katalysatoren bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen sind in **Abb. 22** dargestellt. Offensichtlich erreicht NOx-blue in der Tat bei viel niedrigeren Temperaturen bereits beachtliche Ergebnisse, während NOx-red insgesamt schlechter abschneidet und nur bei relativ hohen Temperaturen geringfügig bessere Erfolge erzielt. Dies kann aber auch damit zusammenhängen, dass NOx-blue nur an einem einzigen Tag eingesetzt wurde und somit neuwertig war, während NOx-red zum Versuchszeitpunkt bereits ca. 2 Monate mit sehr unterschiedlichen Einsatzbedingungen konfrontiert worden war und zum Schluss mit einer dünnen Feinstaubschicht belegt war.

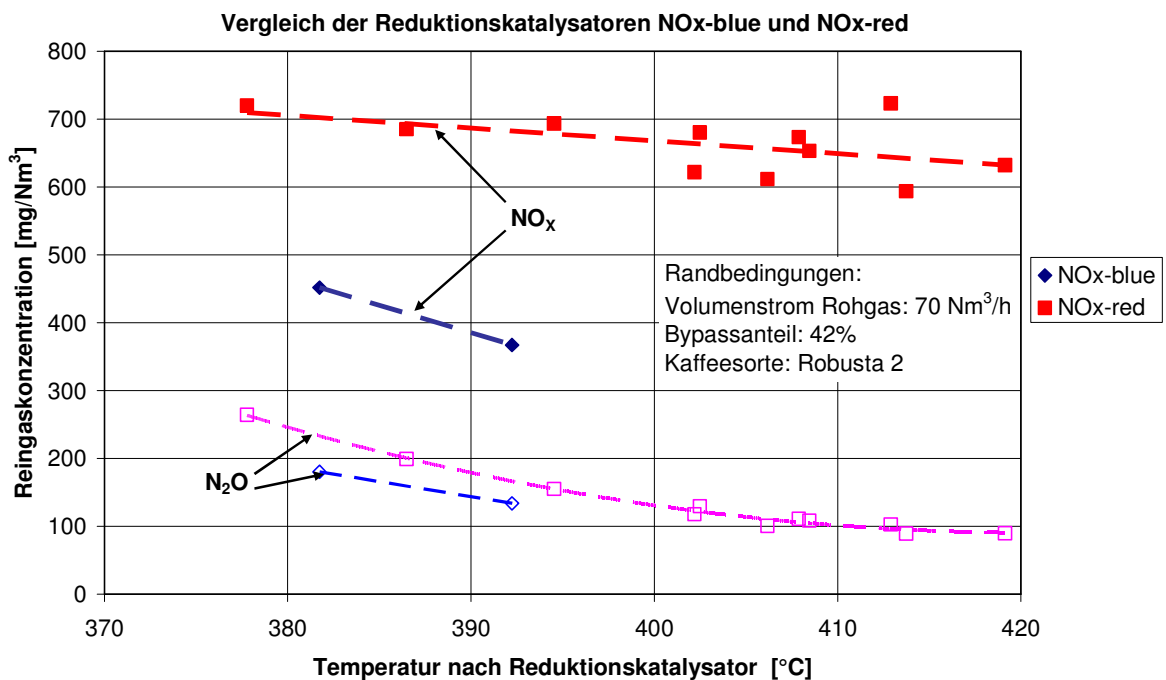


Abb. 22: Vergleich der Reduktionsergebnisse von 2 verschiedenen Reduktionskatalysatoren bei Variation der Reaktionstemperatur

## 5.5.5 Umsatzverhalten der Katalysatoren

### 5.5.5.1 Einstufige Oxidation

Die erste Oxidationsstufe (OxiKat1) hat die Aufgabe, in einem Teilstrom des Rohgases eine weitgehend vollständige Oxidation der organischen Bestandteile und davon insbesondere der stickstoffhaltigen durchzuführen. Dies ist Voraussetzung dafür, dass die gebildeten Stickoxide im Reduktionskatalysator in Verbindung mit stickstoffhaltigen Reduktionsmitteln zu molekularem Stickstoff  $N_2$  reduziert werden können. Von Vorteil für den Gesamtprozess ist dabei auch die Oxidation von CO und  $C_{ges}$  des Teilstroms, denn dadurch verbleibt für die Nachoxidation in OxiKat2 eine geringere Eingangskonzentration dieser Komponenten, was die Einhaltung der Emissionsgrenzwerte erleichtert.

Gleichzeitig dient der Umsatz in OxiKat1 als Vergleichsprozess einer herkömmlichen, einstufigen katalytischen Oxidation in Kaffeeröstanlagen. Hierfür muss allerdings die Raumgeschwindigkeit durch diesen Katalysator so hoch sein, wie sie sich bei einstufiger Prozessführung ergäbe, nämlich ohne Abzweigung eines Bypass-Volumenstroms von Rohgas. In **Abb. 23** ist für den genannten Fall bei sonst gleichen Versuchsrandbedingungen die Temperaturabhängigkeit der Konzentrationen der Schadstoffe  $NO_x$ ,  $N_2O$ , CO und  $C_{ges}$  beispielhaft aufgetragen. Verwendet wurde der Edelmetall-Katalysator EnviCat®5022 von Clariant. Durch den Einsatz besonders koffeinhaltiger Rohkaffees und die Umrechnung der Messwerte auf einen Bezugs-Sauerstoffgehalt von 11 Vol.-% sind die absoluten  $NO_x$ -Konzentrationen in den nachfolgenden Diagrammen höher als im normalen Röstbetrieb.

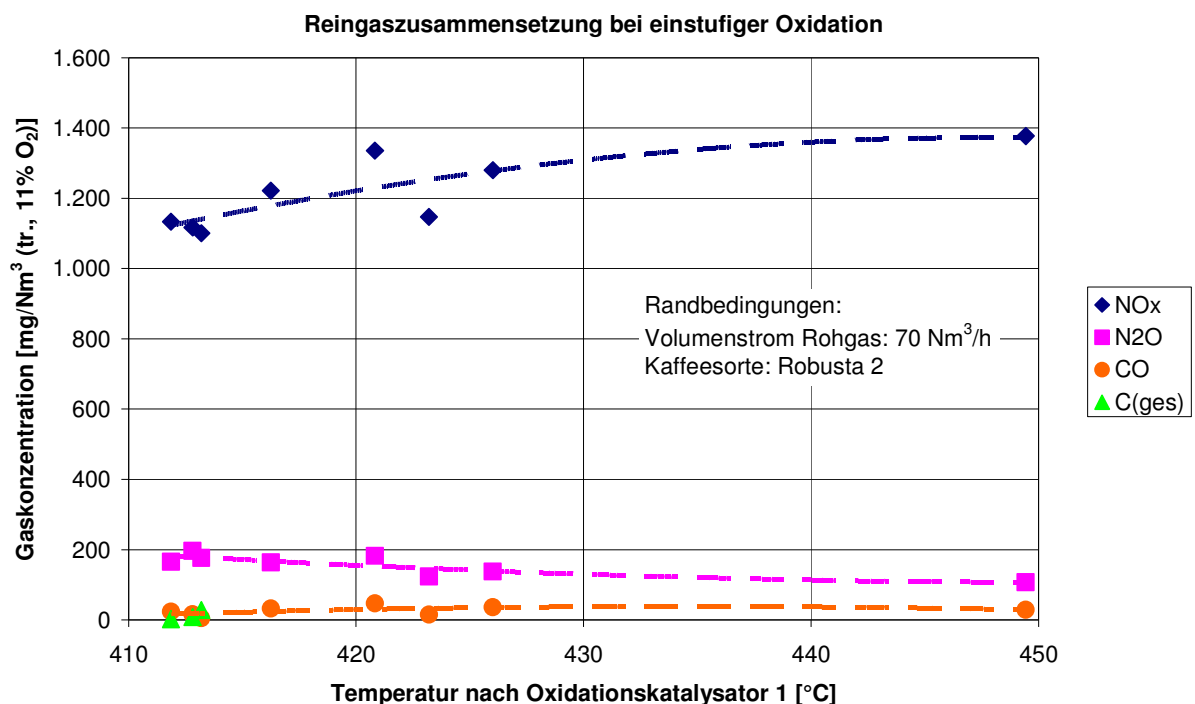


Abb. 23: Temperaturabhängigkeit der Schadstoffkonzentrationen nach einstufiger Oxidation

Im betrachteten Temperaturbereich von ca. 410°C bis 450°C werden sowohl CO als auch  $C_{ges}$  fast vollständig eliminiert. Für  $C_{ges}$  existieren allerdings nur wenige Messwerte im unteren Temperaturbereich, da das Messgerät später ausfiel. Bei höheren Temperaturen ist die

Wirkungsweise von Oxidationskatalysatoren jedoch grundsätzlich besser, was sich bei anderen Versuchsserien auch für  $C_{ges}$  bestätigt hat. Die mit der Reaktionstemperatur steigende Oxidationswirkung des Katalysators zeigt sich am deutlichsten bei den Stickoxiden höherer Oxidationsstufe  $NO_x$ , während bei  $N_2O$  ein geringfügiger Abbau einsetzt, wahrscheinlich durch Oxidation zu  $NO_x$ , also zu  $NO$  und  $NO_2$ .

**Abb. 24** zeigt für Kohlenmonoxid CO mit höherer Auflösung der Werteachse neben der Temperaturabhängigkeit auch den Einfluss anderer Parameter, wie Raumgeschwindigkeit und produzierte Kaffeesorte. Eindeutige Tendenzen sind im betrachteten Temperaturbereich nicht erkennbar. Der zulässige Emissionsgrenzwert von  $100 \text{ mg/Nm}^3$  wird immer deutlich unterschritten.

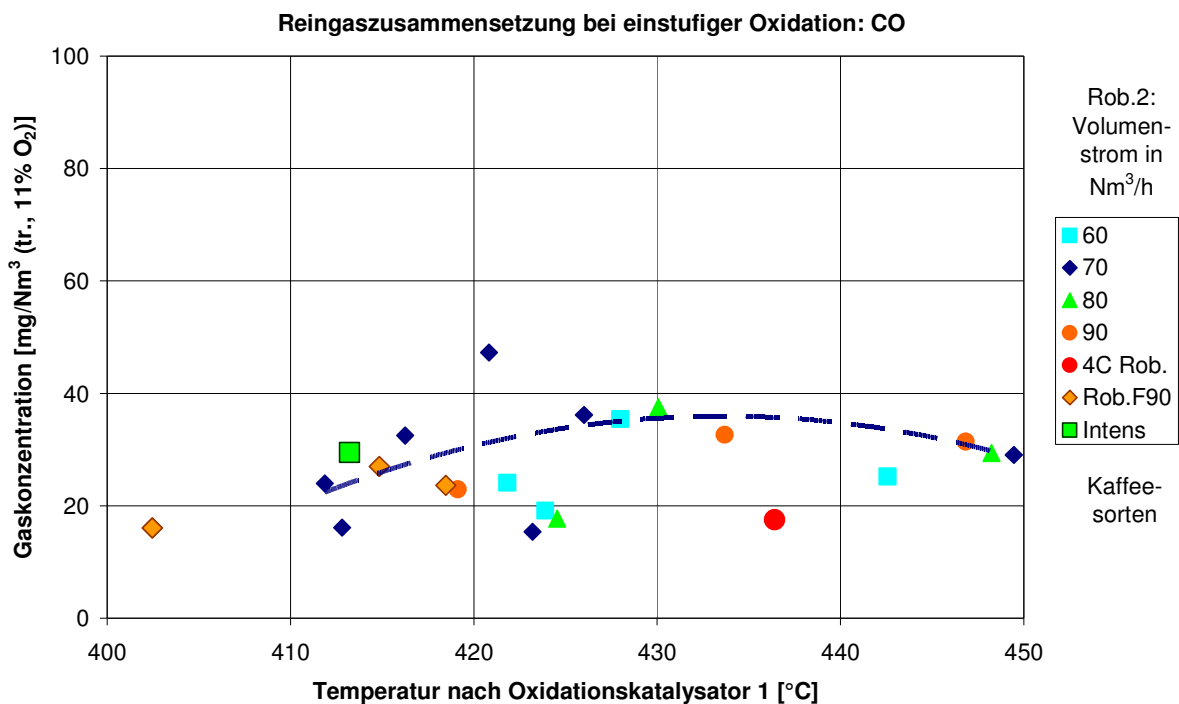


Abb. 24: Abhängigkeit der CO-Konzentration von Temperatur, Raumgeschwindigkeit (Volumenstrom) und Kaffeesorte nach einstufiger Oxidation

Der Einfluss der Raumgeschwindigkeit auf die Stickoxidkonzentrationen nach einstufiger Oxidation wird in **Abb. 25** näher untersucht. Die Auftragung der Werte von Datenreihen mit verschiedenen Volumenströmen durch den Oxidationskatalysator (unterschiedliche Symbole) über der Reaktionstemperatur als Abszisse zeigt deutlich, dass sowohl bei  $NO_x$  als auch bei  $N_2O$  der Einfluss der Raumgeschwindigkeit gegenüber dem der Temperatur vernachlässigbar ist. Dies gilt streng genommen nur im betrachteten Temperaturbereich, der aus Gründen der wärmetechnischen Besonderheiten der Versuchsanlage im OxiKat1 relativ hoch gewählt werden musste, so dass ein Vergleich mit üblichen KNV nicht zulässig ist.

Der Einfluss der produzierten Kaffeesorte auf die Stickoxidemissionen lässt sich in **Abb. 26** am besten anhand der Werte für „Intens“ (koffeinreicher Robusta) und „PCOC“ (relativ koffeinarmer Arabica) sehen, die deutlich abseits der eingezeichneten Trendkurve liegen. Die beiden anderen ebenfalls koffeinreichen Kaffeesorten (Rob.2, Rob.F90) unterscheiden sich nur im Röstgrad, was offenbar keinen wesentlichen Einfluss auf die Stickoxidbildung hat.



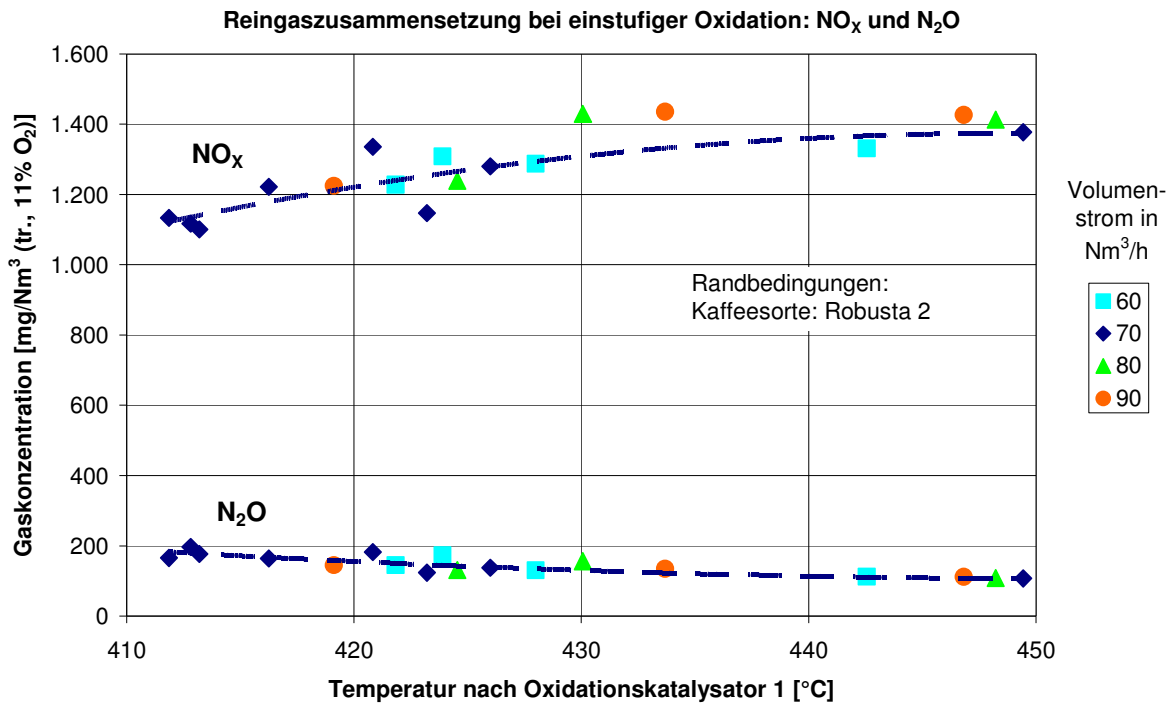


Abb. 25: Abhängigkeit der Stickoxidkonzentrationen von Temperatur und Raumgeschwindigkeit (Volumenstrom) nach einstufiger Oxidation

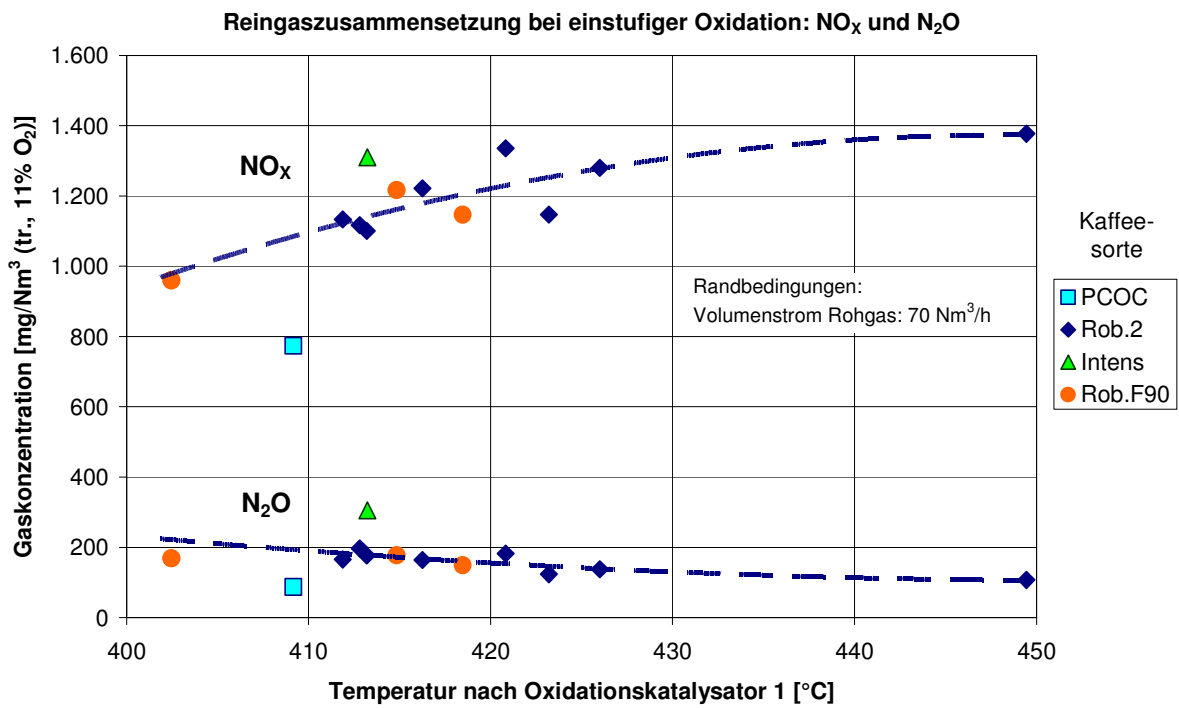


Abb. 26: Abhängigkeit der Stickoxidkonzentrationen von Temperatur und Kaffeesorte nach einstufiger Oxidation

### 5.5.5.2 Reduktion

Eine Beurteilung des Umsatzverhaltens der eingesetzten Reduktionskatalysatoren ist nur möglich, wenn die Zusammensetzungen des jeweiligen Inputs und Outputs bekannt sind. Der Input setzt sich aus dem voroxidierten Rohgas aus Oxikat1 und dem Bypassanteil (unverändertes Rohgas) zusammen. Da es nicht möglich war, kontinuierlich die Rohgaszusammensetzung zu bestimmen (siehe Abschnitt 5.4) und aus gleichen Gründen (schnelle Filterverschmutzung) nur relativ wenige Gasmessungen nach dem Reduktionskatalysator vorgenommen wurden, ist eine vollständige Auswertung des Umsatzverhaltens schwierig.

Möglich sind Vergleiche zwischen den beiden eingesetzten Reduktionskatalysatoren NO<sub>x</sub>-red und NO<sub>x</sub>-blue hinsichtlich der Endergebnisse des dreistufigen Verfahrens bei gleichen Versuchsrandbedingungen. In **Abb. 22** ist bereits ein Vergleich bei Variation der Reaktionstemperatur im Reduktionskatalysator gezeigt worden. **Abb. 27** stellt einen solchen bei Variation des Bypassanteils für eine relativ geringe Arbeitstemperatur von 390°C dar. Da verschiedene Kaffeesorten eingesetzt wurden, ist hier der Reduktionsgrad auf der Ordinate dargestellt. Das Ergebnis bestätigt die schon festgestellten Sachverhalte: NO<sub>x</sub>-blue arbeitet in seinem optimalen Temperaturbereich und liefert entsprechend hohe NO<sub>x</sub>-Reduktionsgrade zwischen 50% und 60% für Bypassanteile über 20%. Für NO<sub>x</sub>-red ist die Reaktionstemperatur bereits zu niedrig, weshalb der NO<sub>x</sub>-Reduktionsgrad bei nur 30% liegt. Hier droht für höhere Bypassanteile > 30% eine zusätzliche Produktion von N<sub>2</sub>O (erkennbar am negativen Reduktionsgrad), ohne dass sich die NO<sub>x</sub>-Reduktion verbessert.

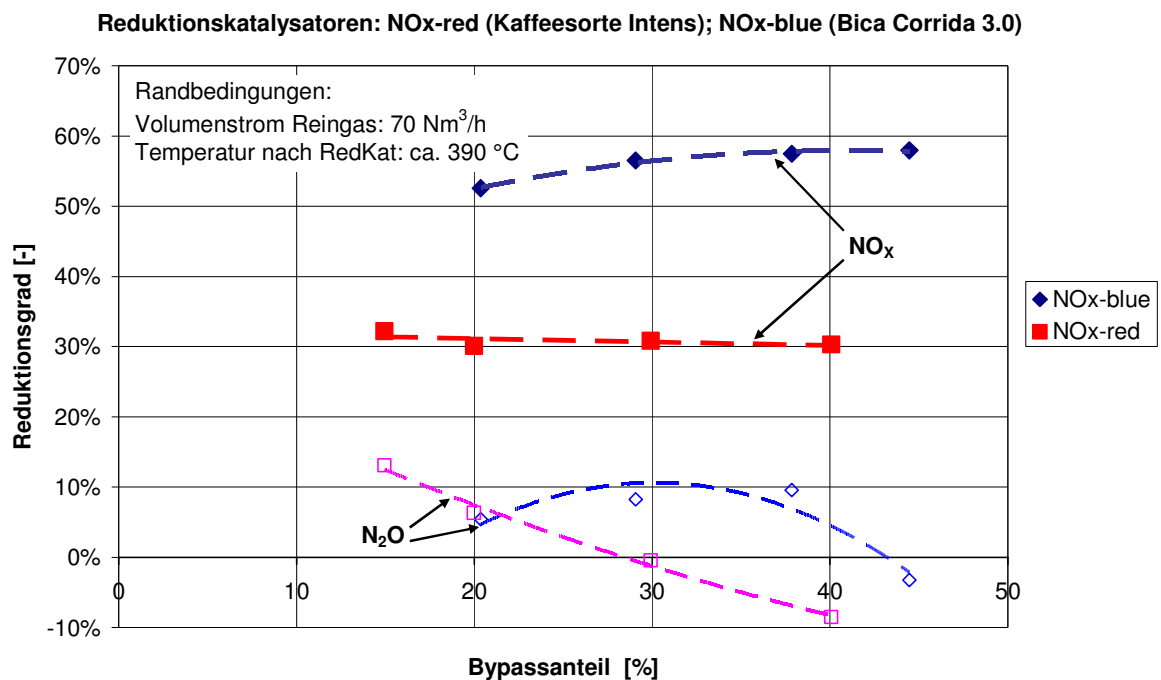


Abb. 27: Vergleich der Reduktionsergebnisse von 2 verschiedenen Reduktionskatalysatoren

### 5.5.5.3 Nachoxidation

Es wurde für die Nachoxidation der gleiche Oxidationskatalysator (EnviCat®5022 von Clariant) verwendet wie für die erste Oxidationsstufe. Daher ist grundsätzlich von einem

gleichen Umsatzverhalten auszugehen. Unterschiede bestehen in der Verschmutzung durch Flugstäube und im Temperaturniveau, das in der Nachoxidation generell niedriger liegt als in der ersten Oxidationsstufe. Entscheidend ist auch, dass durch die Voroxidation in OxiKat1 geringere Eingangsbelastungen von OxiKat2 zu verarbeiten sind. Da es sich um einen Edelmetall-Katalysator handelt, werden bereits bei relativ geringen Temperaturen (hier >350°C) gute Umsatzgrade erreicht. Deshalb sind bei allen durchgeführten Versuchen die Emissionsgrenzwerte von CO und C<sub>ges</sub> sicher unterschritten worden.

## 5.5.6 Laboranalysen

### 5.5.6.1 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 durch das GC identifizierten stickstoffhaltigen Kohlenwasserstoffverbindungen sind in **Tab. 5** aufgelistet.

Tab. 5: Identifizierte stickstoffhaltige Kohlenwasserstoffverbindungen

Verbindung	Rohgas nach Röster	Rohgas nach Vorreiniger	Rohgas vor OxiKat 1	nach OxiKat 1	nach RedKat	nach OxiKat 2
Pyrazin,ethyl- (C6H8N2)	x					
Koffein (C8H10N4O2)	x	x	x			
Pyrazin (C4H4N2)	x	x	x			
Pyrazin,dimethyl- (C6H8N2)	x	x	x			
Pyrazin,methyl- (C5H6N2)	x	x	x			
Thiocyanicacid,methylester (C2H3NS)	x	x	x			
Pyrrrol,methyl- (C5H7N)		x	x			
Amino-propanol (C3H9NO) oder Propylamin (C3H9N)			x			
Amin-Verbindung			x			
Furfurylisothiocyanat (C6H5NOS)			x			
Piperazin,methyl- (C5H12N2)			x			
Propan,nitro- (C3H7NO2)			x			
Pyrazin,trimethyl- (C7H10N2)			x			

Wie zu erwarten war, wurde unter anderem Koffein identifiziert, daneben verschiedene Pyrazine und Methylpyrrol, die bekannte Aromabestandteile des Kaffees sind [3][5] [9]-[14] , sowie Thiocyan säuremethylester.

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.

### 5.5.6.2 Identifizierte nicht-stickstoffhaltige Kohlenwasserstoffe

Neben den stickstoffhaltigen Kohlenwasserstoffen konnten über 130 andere organische Verbindungen festgestellt werden (Tabelle in Anhang 9.2). Häufige Substanzgruppen sind Alkanole, Alkene, Furane, allgemein bekannte Verbindungen beispielsweise Aceton, Benzol, Toluol, Ethanol. 86 weitere Verbindungen zeigten zwar einen Ausschlag im GC/MS, konnten aber nicht genauer bestimmt werden.

### 5.5.6.3 Bewertung der Einzelkomponentenbestimmung

Grundsätzlich ist darauf hinzuweisen, dass die genannten Verbindungen nicht unbedingt zweifelsfrei identifiziert werden konnten. Dies kann dann auftreten, wenn sich zwei Stoffe kaum in ihrer Strukturformel unterscheiden und ihre Retentionszeiten so nahe beieinander liegen, dass eine exakte Zuordnung schwierig ist. Da das Ziel der Untersuchungen nicht darin bestand, alle vorhandenen Verbindungen nachzuweisen, hätte der Aufwand zur genaueren Analyse den Nutzen nicht gerechtfertigt.

Weiter muss erwähnt werden, dass die Probenahmen an den einzelnen Orten nicht gleichzeitig durchgeführt wurden, sondern zu verschiedenen Zeiten und bei mehreren Messkam-

pagnen. Ein vergleichbarer Rösterbetrieb war somit nicht unbedingt gegeben, wodurch die Konsistenz der Ergebnisse gemindert wird.

Die wichtigsten Grundaussagen lassen sich dennoch treffen.

In den vorgenannten Tabellen ist jeweils angegeben, an welchen Probenahmeorten die jeweilige Verbindung nachgewiesen werden konnte. Die einzelnen Verbindungen sind so weit wie möglich so sortiert, dass die Zusammensetzungsänderungen entlang der einzelnen Prozessstufen nachvollzogen werden können. Dadurch lässt sich schon feststellen, dass das Rohgas nach dem Röster eine sehr viel komplexere Zusammensetzung aufweist, als das Reingas, das aus der Versuchsanlage austritt.

Während die tabellarische Darstellung recht schwierig zu überblicken ist, lässt sich das grundsätzliche Verhalten recht gut anhand von **Abb. 28** erläutern. In dieser Darstellung sind zu den verschiedenen Messorten die molaren Massen der identifizierten Einzelkomponenten nach Größe geordnet aufgetragen.

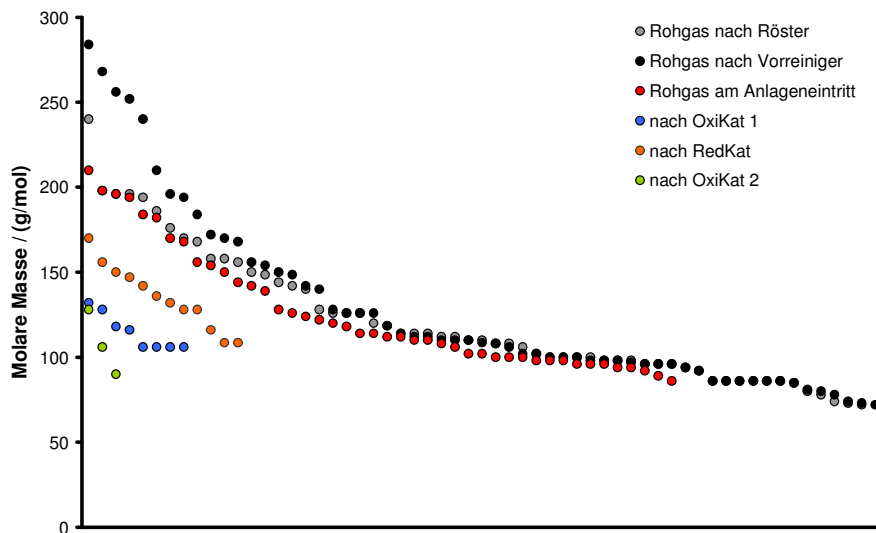


Abb. 28: Molare Massen der bestimmten Einzelstoffe

Es wird deutlich, dass das Rohgas an den drei Messorten (unmittelbar nach Röster, nach dem thermischen Vorreiniger und am Eintritt in die Versuchsanlage) sehr viele verschiedene Stoffe beinhaltet, die tendenziell relativ hohe Molmassen aufweisen. Das bedeutet, es sind viele verschiedene große Moleküle im Rohgas enthalten. Im Gegensatz dazu waren im Reingas der Versuchsanlage (nach OxiKat 2) nur noch drei Verbindungen mittels GC-MS nachweisbar, die zudem eher geringe Molmassen besitzen. Weiter ist erkennbar, dass nach dem ersten Oxidations-Katalysator die Zahl der Verbindungen noch geringfügig größer gewesen ist. D. h. das Rohgas war an dieser Stelle noch etwas weniger oxidiert. Die Verteilung der Komponenten nach dem Reduktions-Katalysator liegt zwischen derjenigen nach OxiKat 1 bzw. der des Rohgases. Dies lässt sich durch den Bypass erklären über den Rohgas eingemischt wird.

## 5.6 Gewonnene Betriebserfahrungen

Die Versuchsanlage hat sich im mehrmonatigen Betrieb in einer Kaffeerösterei bewährt. Einige Verbesserungsmöglichkeiten haben sich erst nach den ersten Tests herausgestellt, waren aber in der Projektlaufzeit nicht mehr umsetzbar:

- Das Koffein des Rohgases fällt kristallin in Filtern und Messgasleitungen aus, sobald die Temperatur unter ca. 200°C sinkt. Eine kontinuierliche Rohgasmessung mit marktgängigen Analysegeräten ist deshalb über längere Zeiträume nicht möglich gewesen. Eine Alternative könnte in kurzzeitigen Messperioden mit anschließender Luftspülung bestehen.
- Die verwendeten Regelklappen waren nicht dicht schließend. Daraus folgten Falschlufteile durch die Luft-Anfahrklappe sowie ein nicht völlig schließbarer Bypass. Die Versuche wurden dadurch jedoch nicht wesentlich negativ beeinflusst.
- Die Mischung zwischen den Gasen aus OxiKat1 und dem Bypass war möglicherweise nicht optimal, da kein statischer Mischer eingesetzt wurde, sondern nur Verwirbelungen über die Wegstrecke bis zum Reduktionskatalysator erfolgten. Bei einer laminaren Strömung würde dies zu unvollkommener Vermischung führen, sodass die Reaktionspartner die Kanäle des Katalysators in unterschiedlichen, nichtstöchiometrischen Verhältnissen durchströmen.
- Die langen Rohrleitungen von der Rohgasentnahmestelle am Röster zum Stellplatz der Versuchsanlage hatten relativ hohe Wärmeverluste zur Folge, die nur teilweise durch eine Rohrbegleitheizung ausgeglichen werden konnten. Die weitere Aufheizung bis zur gewünschten Betriebstemperatur der Katalysatoren erfolgte durch ein Heizregister unmittelbar nach Gaseintritt in die Versuchsanlage, wobei die Isttemperatur nach Heizung regelungstechnisch bedingt Schwankungen von  $\pm 10^\circ\text{C}$  unterworfen war.
- Unabhängig einstellbare Temperaturen für OxiKat1 und RedKat wären hilfreich für das Versuchsprogramm mit der Versuchsanlage gewesen, um den Einfluss dieser Parameter auf das Gesamtergebnis besser untersuchen zu können. Dies war aber wegen des fehlenden zweiten Heizregisters zwischen OxiKat 1 und RedKat nicht möglich.

In den folgenden Abbildungen ist der Zustand einiger Anlagenteile nach Abschluss der Versuche dokumentiert. **Abb. 29** zeigt die leicht bestäubten Kanalwände zwischen den beiden Oxidationskatalysatoren während des Austauschs des Reduktionskatalysators vor dem letzten Versuchstag. Dabei handelt es sich in **Abb. 29 a)** um die Mischstrecke von voroxidiertem Rohgas und Bypassstrom. Der Eintritt der Bypassleitung ist als runde Öffnung in der Nähe des Oxikat1 an der Kanaldecke zu sehen. Die Oberflächen der Katalysatoren sind auf der Anströmseite etwas mit Staub belegt, aber nur zum geringen Teil verschlossen, siehe auch **Abb. 30**.

Die umfangreicheren Ablagerungen in den Rohrleitungen nach dem Ventilator (**Abb. 31**), die größer und teils teerig waren, müssen aus einer anderen Quelle stammen, als die Feinstäube im Katalysatorbereich. Wahrscheinlich wurden durch den Luftquench vor dem

Gebälse Stäube und Kleinteile vom Hallenboden angesaugt und im danach folgenden Niedertemperaturbereich pyrolysiert. Sie sind also für die Bewertung des Verfahrens unerheblich, da eine technische Ausführung der Anlage keinen Luftquench besitzen wird.

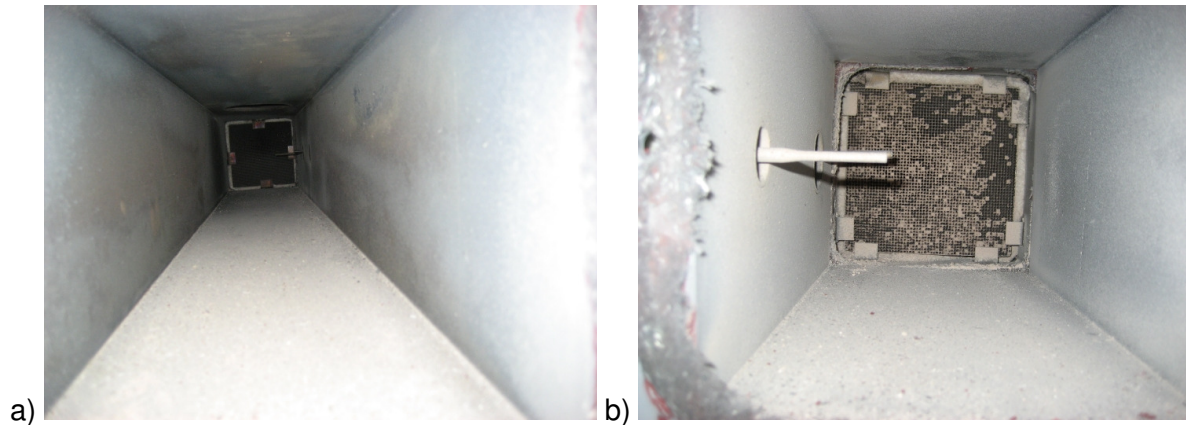


Abb. 29: Oxidationskatalysatoren nach Einsatz: (a) OxiKat 1; (b) OxiKat 2 (Anströmseite)

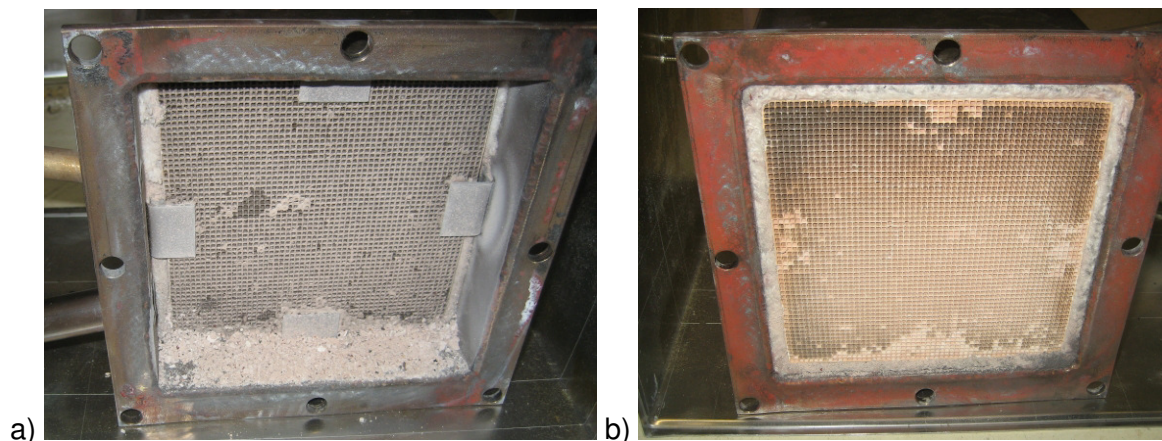


Abb. 30: Reduktionskatalysator (NOx-red) nach Einsatz: (a) Anströmseite; (b) Abströmseite

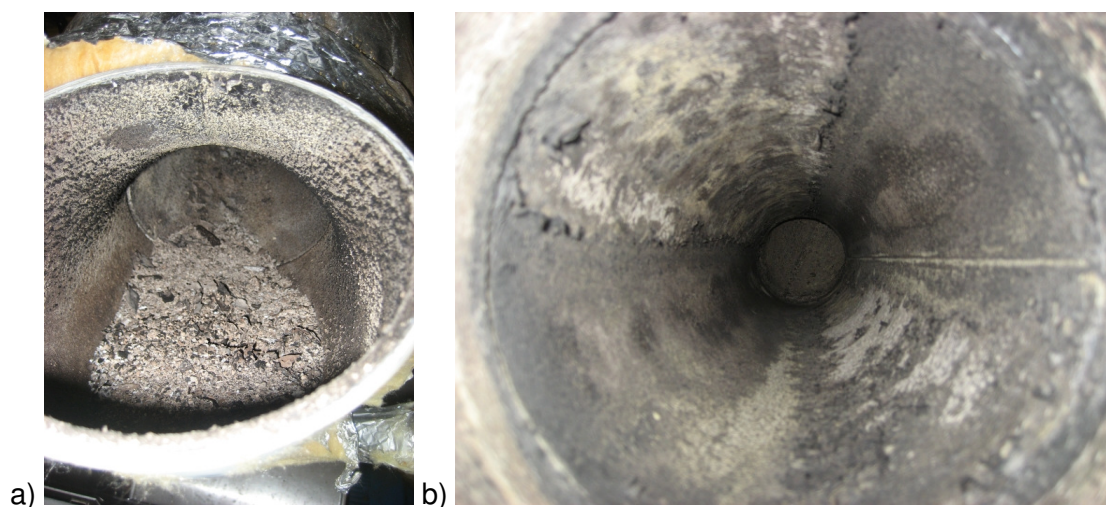


Abb. 31: Reingasrohrleitung nach Einsatz: (a) Austritt Gebläse; (b) Leitung zum Kamin

## 5.7 Projektierte Hauptausführung

Die Versuchsanlage wurde mit einem Normvolumenstrom von ca. 80 m<sup>3</sup>/h und jeweils einem Katalysator im Querschnitt betrieben. Die Ergebnisse haben gezeigt, dass der Reduktionsgrad relativ unabhängig vom Bypassanteil ist. Ein Anteil von etwa 50% hat sich bewährt, weshalb die erste Oxidationsstufe nur vom halben Abgasstrom durchströmt werden soll. Für eine Anlage, die auf 3.000 m<sup>3</sup>/h ausgelegt ist, werden daher (bei gleicher Raumgeschwindigkeit) in der zweiten und dritten Stufe jeweils 49 Katalysatoren benötigt (7 x 7), in der ersten Stufe nur 25. Werden die in der ersten Stufe bei gleicher Rasterung verbleibenden 24 Plätze mit inerten Wabenkörpern besetzt, so ist automatisch sichergestellt, dass etwa die Hälfte des Rohgases unregiert die Reduktionsstufe erreicht, siehe **Abb. 32**. Gleichzeitig ist durch die schachbrettartig versetzte Anordnung von katalytisch aktiven und inerten Wabenkörpern bereits eine weitgehend gleichmäßige Grobverteilung von voroxidiertem und Bypass-Teilstrom gewährleistet.

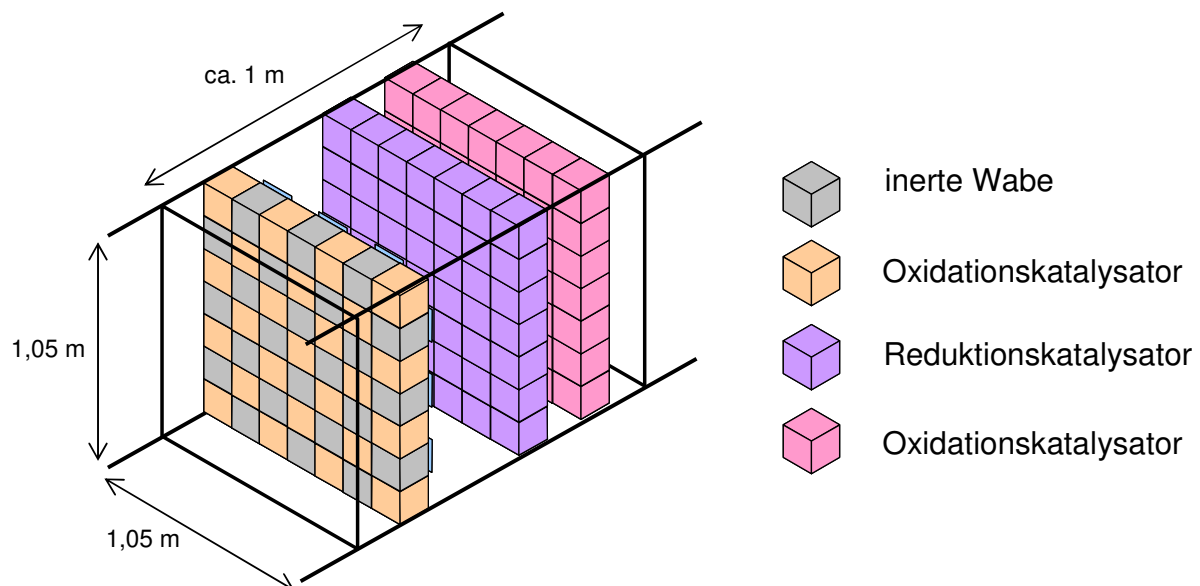


Abb. 32: Mögliche Bauform einer industriellen Ausführung

Um nach der ersten Stufe eine gute Durchmischung zwischen den unregierten Bypassströmen und den voroxidierten Teilströmen zu erreichen, sollte an dieser Stelle eine statische Mischeinrichtung vorgesehen werden. Diese kann zum Beispiel durch zwei kreuzweise gelegte Lamellengitter oder durch ein einfaches Blech gebildet werden, aus dem Drallbleche freigestanzt und ausgebogen werden.

## 6 Bewertung des Projektes

### 6.1 Technologische Bewertung

#### 6.1.1 Erreichte Funktionalität

Durch die Versuche an einem kontinuierlichen Röster in einer Kaffeegroßrösterei konnte die grundsätzliche Machbarkeit eines dreistufigen katalytischen Verfahrens zur Minderung der



Stickoxidemissionen ohne Zugabe prozessfremder Reduktionsmittel erfolgreich demonstriert werden. Beim Einsatz sehr koffein- und damit stickstoffreicher Rohkaffeesorten, welche bei der üblichen einstufigen Oxidation besonders hohe NO<sub>x</sub>-Konzentrationen von teils über 1.000 mg/m<sup>3</sup> erzeugen, konnten bis 60% dieses Wertes in unschädlichen molekularen Stickstoff überführt werden. Auch die bei katalytischen Verfahren unvermeidbaren N<sub>2</sub>O-Emissionen wurden um bis zu 30% vermindert. Allerdings ist es bisher nicht gelungen, den angestrebten NO<sub>x</sub>-Zielwert der TA Luft von 350 mg/m<sup>3</sup> zu unterbieten, ca. 400 mg/m<sup>3</sup> waren aber machbar.

Als besonders vorteilhaft für eine spätere Umsetzung in den technischen Maßstab erwies sich dabei die Tatsache, dass die besten Reduktionsergebnisse in einem weiten Variationsbereich des Bypassstromanteils zwischen ca. 35% - 55% annähernd gleich bleiben. Dadurch können Klappensysteme und komplizierte Volumenstrommessungen sowie entsprechende Regelungseinheiten entfallen, wenn man durch andere Maßnahmen eine ungefähre Gleichverteilung des Rohgasstroms auf die Voroxidation und den Bypass gewährleistet.

Ein weiterer Vorteil des vorgestellten neuen Verfahrens zur Stickoxidreduktion im Vergleich zur herkömmlichen SCR besteht darin, dass die erforderliche Reduktionsmittelzugabe sich selbst regelt. Bei der Zufuhr von Fremdreduktionsmittel in einer SCR muss eine Mengenanpassung an das jeweilige NO<sub>x</sub>-Niveau erfolgen, welches beispielsweise beim Wechsel von Rohkaffeesorten mit differierenden Koffeingehalten sehr unterschiedlich ausfallen kann. Dies erfordert nicht nur einen entsprechenden regelungstechnischen Aufwand, sondern auch die kontinuierliche messtechnische Erfassung der Stickoxidkonzentration, was bisher nicht üblich ist. Bei dem hier angewandten Verfahren mit Nutzung von prozesseigenen Reduktionsmitteln ist ein solcher Aufwand nicht erforderlich, da bei höheren Brennstoff-Stickstoffbeladungen des Rohgases (und damit potentiell höherem NO<sub>x</sub>-Niveau im Reingas) automatisch die Konzentration an Reduktionsmittel im Bypassstrom steigt. Zu reduzierendes NO<sub>x</sub> und Reduktionsmittelangebot stehen für ein breites Einsatzstoffspektrum immer im richtigen Verhältnis zueinander. Dieser Effekt könnte auch beim Einsatz an Chargenröstern große Vorteile gegenüber herkömmlichen Reduktionsverfahren bieten, da neben den eingesetzten Kaffeesorten hier auch die anfallenden Volumenströme und Rohgaskonzentrationen stark variieren.

### **6.1.2 Optimierungspotentiale und weiterer Forschungsbedarf**

Der in der Rösterei zur Verfügung stehende Versuchszeitraum wurde dazu genutzt, mit einer vorgegebenen Katalysatorkombination möglichst umfangreiche Variationen der Haupteinflussgrößen Reaktionstemperatur, Reduktionsmittelverhältnis und Raumgeschwindigkeit durchzuführen. Dabei waren betriebsbedingte häufige Wechsel der produzierten Kaffeesorten als nicht beeinflussbare Randbedingung zu berücksichtigen, wodurch sich eine relativ lange erforderliche Gesamtversuchsdauer ergab. Der Test von alternativen Katalysatoren mit dem dafür erforderlichen Personaleinsatz vor Ort konnte deshalb nur einmal durch den Austausch des Reduktionskatalysators erfolgen. Die dabei erzielten Ergebnisse lassen jedoch erwarten, dass noch Optimierungspotentiale hinsichtlich der erreichbaren NO<sub>x</sub>-Minderung und eines für den Gesamtprozess günstigen Temperaturniveaus vorhanden sind. Aus ökonomischen Gründen wären auch weitere Untersuchungen zum Einsatz günstigerer

Oxidationskatalysatoren auf Metalloxidbasis statt der bisher betrachteten Edelmetallkatalysatoren interessant.

Neben der Optimierung des Verfahrens an kontinuierlich arbeitenden Röstern wäre auch der Einsatz der Versuchsanlage an Chargenröstern von großem Wert. Diese werden in den Großröstereien verstärkt verwendet. Es ist aber nicht klar, ob das dreistufige katalytische Verfahren bei den stark schwankenden Betriebsbedingungen der diskontinuierlichen Röster ebenso funktioniert wie bei den Conti-Röstern.

## 6.2 Ökologische Bewertung

Bei einer nachgewiesenen möglichen NO<sub>x</sub>-Minderung von ca. 50% würde sich für Deutschland betrachtet eine Vermeidung des Stickoxidauswurfs durch die Kaffeeröstereien in der Größenordnung von 200 to/Jahr ergeben. Insbesondere bei koffeinreichen Rohkaffeesorten ist der Effekt spürbar, da deren einstufig nachverbrannten Abgase relativ hohe NO<sub>x</sub>-Konzentrationen von ca. 1000 mg/m<sup>3</sup> aufweisen.

Die Vorteile des untersuchten Verfahrens liegen darüber hinaus darin, dass die NO<sub>x</sub>-Minderung nicht mit der Emission anderer Schadstoffe (z.B. N<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>-Schlupf) erkaufte wird. Die ökologisch bedenklichen Lachgasemissionen (N<sub>2</sub>O ist äußerst treibhauswirksam und schädigt die Ozonschicht der Atmosphäre), die sich bei der katalytischen Nachverbrennung stickstofforganischer Abgase nicht vermeiden lassen, werden sogar zusätzlich um bis zu 30% abgebaut.

Ein positiver Nebeneffekt des hier betrachteten dreistufigen katalytischen Oxidations-/Reduktions-/Oxidationsverfahrens ergibt sich aus der insgesamt längeren Verweilzeit der Gase in den Oxidationszonen. Aus dem bisher überwiegend angewandten einstufigen Oxidationsverfahren würde durch die Aufteilung in zwei Oxidationskatalysator-Stufen der Vorteil besserer Umsätze für CO und C<sub>ges</sub> resultieren.

## 6.3 Ökonomische Bewertung

Im Vergleich zu einer heute üblichen einstufigen katalytischen Nachverbrennung ist das hier vorgestellte dreistufige Verfahren deutlich teurer. Dies betrifft weniger den anlagentechnischen Zusatz-Investitionsaufwand, da sich das Katalysatorgehäuse nur unwesentlich vergrößert und keine komplizierten mess- und regelungstechnischen Erweiterungen erforderlich sind. Die Zusatzkosten für die regelmäßig zu ersetzenden Katalysatoren sind dagegen nicht vernachlässigbar.

Im Vergleich zu bestehenden einstufigen KNV (katalytische Nachverbrennung) werden zusätzlich folgende Katalysatoren benötigt:

- Oxidationskatalysatoren: 0,5-fache Anzahl für die erste Oxidationsstufe
- Reduktionskatalysatoren: 1,0-fache Anzahl der Oxikats bisheriger KNV
- Unbeschichtete Wabenkörper: 0,5-fache Anzahl der Oxikats bisheriger KNV

Die unbeschichteten Wabenkörper sind für die ökonomische Betrachtung unerheblich und verschleifen auch kaum. Für die anderen, teils mit Edelmetallen beschichteten Katalysatoren muss man mit einem Marktpreis von ca. 100 bis 200 € je Wabenkörper rechnen. Bei

einer Ausführung mit 49 Wabenkörpern je Katalysatorstufe würden also Zusatzkosten zwischen 8.000 € und 15.000 € für einen Katalysatorsatz entstehen. Über die Haltbarkeit insbesondere der Reduktionskatalysatoren können hier allerdings keine Aussagen getroffen werden, da die Gesamtbetriebsdauer im Forschungsprojekt dafür zu kurz war.

Andere thermische Nachverbrennungsverfahren, die bei höheren Temperaturen arbeiten (TNV = thermische Nachverbrennung mit rekuperativer Wärmerückgewinnung, RNV = thermische Nachverbrennung mit regenerativer Wärmerückgewinnung), sind teurer, größer und schwerer als katalytisch arbeitende Varianten. Für eine Nachrüstung in bestehenden Röstereien sind sie deshalb nur bedingt geeignet.

## 6.4 Abweichungen vom Zeit- und Arbeitsplan

Die im Arbeitsplan des Forschungsantrags vorgesehene Ertüchtigung einer in Grundzügen bereits vorhandenen Versuchsanlage gestaltete sich nach den ersten Detailabsprachen mit der kooperierenden Kaffeerösterei erheblich aufwändiger als ursprünglich geplant. Es war nicht nur eine Automatisierung der bis dahin ausschließlich manuell bedienbaren Anlage erforderlich, sondern es mussten darüber hinaus umfangreiche Sicherheitsnachweise und Gefährdungsanalysen erstellt werden, da die Versuche überwiegend ohne Anwesenheit von fachkundigem Bedienungspersonal durchgeführt werden sollten. Dies stellte nicht nur einen ungeplanten Zusatzaufwand dar, sondern erforderte letztlich einen vollständigen Neubau mit dem entsprechenden Konstruktions- und Fertigungsaufwand. Hierdurch entstand ein erster Zeitverzug von ca. 9 Monaten, der sich nach umfangreichen Funktionstests im CUTEC-Institut noch erhöhte, da einige Nachbesserungs- und Erweiterungsarbeiten durchzuführen waren.

Unklar war zunächst auch die Schnittstellendefinition der Arbeiten von LTB und CUTEC. Da CUTEC keine Sachmittel genehmigt bekommen hatte, aber die Aufstellung der Versuchsanlage vor Ort und die Anbindung an den Röster übernehmen sollte, musste zunächst die Bezahlung der erforderlichen Materialien geklärt werden. Zwar waren noch für LTB genehmigte Sachmittel verfügbar, jedoch kam es im Laufe der Beschaffung zur Eröffnung des Insolvenzverfahrens über LTB und damit zur Ausgabensperre durch den Insolvenzverwalter. Erst nach Klärung der neuen Eigentumsverhältnisse und Anerkennung des Rechtsnachfolgers als Bewilligungsempfänger durch die DBU war ein weiterer Mittelfluss möglich. Der dadurch bedingte Zeitverzug betrug ca. 6 Monate.

Das ursprünglich vorgesehene Zeitfenster für den Versuchsbetrieb in der Kaffeerösterei war dadurch überschritten. Wegen der inzwischen begonnenen Modernisierung des Röstbetriebs war es längere Zeit nicht möglich, die Versuchsanlage aufzustellen: Zeitverzug von ca. 4 bis 6 Monaten. Nachdem im Mai 2014 alle Vorarbeiten in der Rösterei abgeschlossen und der Versuchsbetrieb begonnen waren, erwies sich die angeschlossene Gasanalysetechnik wartungsintensiver und der Betrieb des angeschlossenen Rösters unregelmäßiger als ursprünglich erwartet. Dadurch verlängerte sich die erforderliche Versuchszeit am kontinuierlichen Röster auf 4 Monate. Danach musste die Versuchsanlage wegen der Fortsetzung der Modernisierungsarbeiten in der Rösterei wieder abgebaut werden. Die geplanten Messungen an einem diskontinuierlichen Röster konnten deshalb nicht mehr durchgeführt werden.

## 7 Maßnahmen zur Verbreitung der Vorhabensergebnisse

Für das angewendete Verfahren zur katalytischen Nachverbrennung mit integrierter Reduktion von Stickoxiden ohne Einsatz von Hilfsstoffen ist ein Patent beantragt und erteilt worden. Über das Vorhaben wurden im Vorfeld keine Veröffentlichungen herausgegeben, um den Patentschutz nicht zu gefährden. Es sollen Publikationen der Versuchsergebnisse nach Abstimmung aller Kooperationspartner in näherer Zukunft erfolgen.

## 8 Fazit

In einem viermonatigen Testbetrieb einer Versuchsanlage in einer Kaffeerösterei konnte ein neuartiges katalytisches Abgasreinigungsverfahren mit integrierter Reduzierung der Stickoxidemissionen erprobt werden. Es zeichnet sich durch einen vergleichsweise einfachen Aufbau und den Verzicht auf zusätzliche Hilfsstoffe (Reduktionsmittel) aus, da die organischen Stickstoffverbindungen des Rösterabgases als prozessinterne Reduktionsmittel verwendet werden. Die erzielten Reduktionsgrade lagen um 50%, teilweise sogar bis 60%, vor allem bei Einsatz der im Hinblick auf NO<sub>x</sub>-Emissionen als besonders kritisch einzustufenden Rohkaffeesorten mit hohem Koffeingehalt. Der in der TA-Luft verankerte NO<sub>x</sub>-Zielwert von 350 mg/m<sup>3</sup> für Abgase aus Kaffeeröstereien war allerdings noch nicht unterschreitbar. Hierfür wären umfangreichere Versuche unter Einsatz anderer Reduktionskatalysatoren erforderlich.

Die Versuche wurden bewusst unter schwierigen Randbedingungen (koffeinreiche Rohkaffees) durchgeführt, um nicht nur Scheinerfolge zu produzieren. Insbesondere die relativ hohen NO<sub>x</sub>-Werte bei einstufiger Oxidation sind deshalb nicht als üblich anzusehen, sondern waren als Herausforderung für den angestrebten Reduktionsprozess gedacht. Dennoch gelangen beachtliche Erfolge.

Grundvoraussetzung für das Gelingen der NO<sub>x</sub>-Reduktion ist die Einhaltung eines günstigen Temperaturfensters, das von der Art des Reduktionskatalysators abhängt. Die Katalysatorauswahl sollte also möglichst auf die Betriebstemperatur der verwendeten Oxidationskatalysatoren abgestimmt sein, um ein zusätzlich erforderliches Aufheizen oder Abkühlen des Abgases zu vermeiden. Ferner ist ein geeignetes stöchiometrisches Verhältnis zwischen NO<sub>x</sub> und Reduktionsmittel (Bypassanteil) einzuhalten. In den Versuchen stellte sich heraus, dass bereits bei geringen Bypassanteilen von <10% deutliche Reduktionserfolge von ca. 30% eintraten. Optimal waren Bypassanteile von ca. 35-55% des gesamten Rohgases, mit denen Reduktionsgrade bis zu 60% erzielt wurden. Eine Variation des Rohgasdurchsatzes (also auch der Verweilzeit im Katalysator) bestätigte die Erwartungen, dass der Umsatz der Katalysatoren mit höherer Verweilzeit steigt, also auch der Reduktionsgrad bezüglich NO<sub>x</sub>. Die genannten Zusammenhänge gelten ebenfalls beim Einsatz anderer, z.B. koffeinärmerer Rohkaffeesorten oder anderer Röstungen. Dies wird darauf zurückgeführt, dass durch die Verwendung prozessinterner Reduktionsmittel bei sonst gleichen Randbedingungen sich immer ungefähr das gleiche Stöchiometrieverhältnis zwischen NO<sub>x</sub> und Reduktionsmittel einstellt, da beide aus der gleichen Quelle stammen.

Die durchgeführten Parametervariationen ergaben wichtige Hinweise für eine optimale Prozessführung und den möglichen Aufbau einer Hauptausführung. Positiv zu vermerken ist, dass die Reduktionsergebnisse in einem weiten Bereich der „inneren Reduktionsmittelzugabe“, also des Bypassanteils, nahezu gleichbleibend sind. Dies vereinfacht den Aufbau einer realen Anlage ungemein, da auf mess- und regelungstechnische Erweiterungen praktisch ganz verzichtet werden kann. Auch für die anzustrebende Prozesstemperatur ist nachgewiesen worden, dass durch die Wahl geeigneter, aufeinander abgestimmter Katalysatoren keine gesonderte Zwischenerwärmung für die Reduktion erforderlich ist.

## 9 Anhang

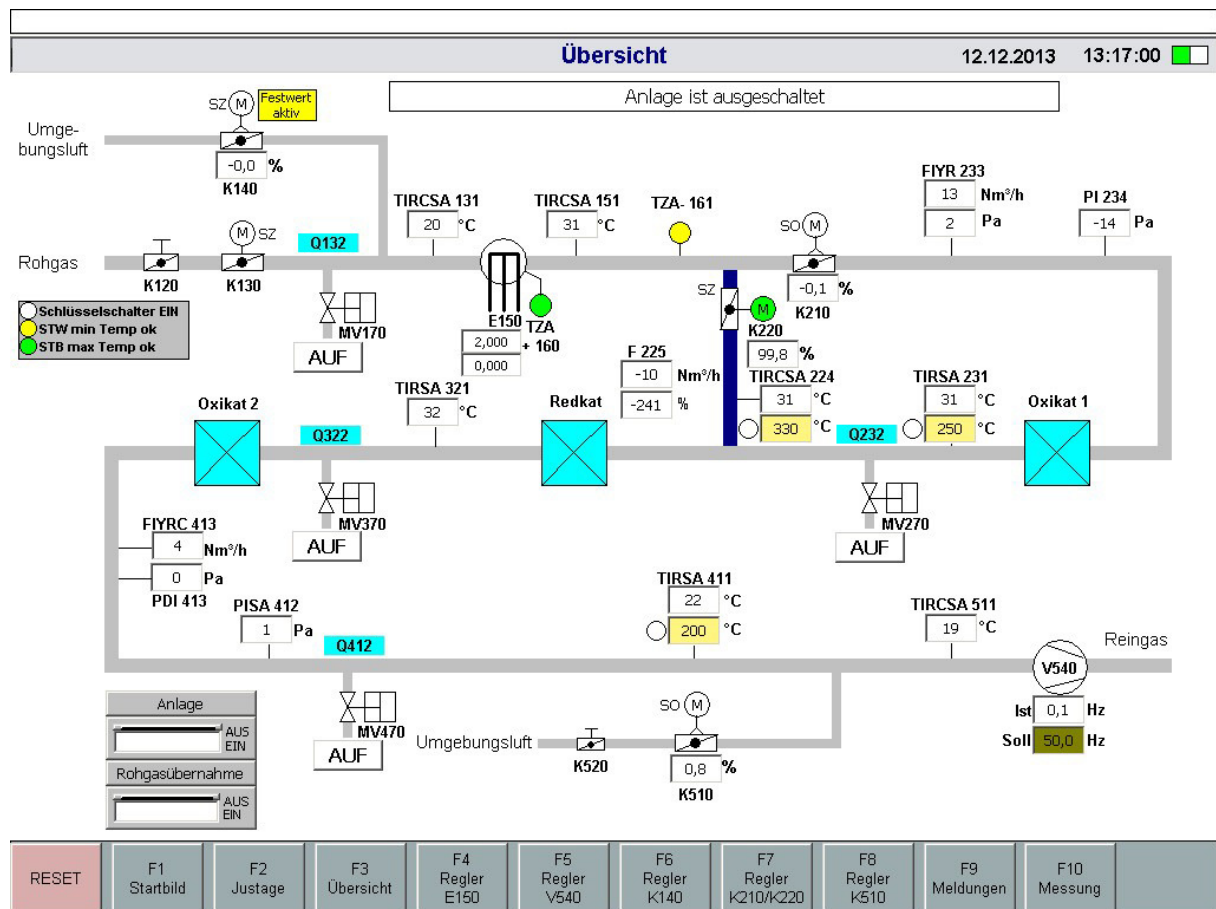
### 9.1 Literaturreferenz

- [1] European Coffee Federation, European Coffee Report 2012/2013
- [2] Erste allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz, Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft TA Luft vom 24. 07.2002. Gemeinsames Ministerialblatt vom 30. Juli 2002 (GMBL 2002, Heft 25 – 29, S. 511 – 605)
- [3] Piofczyk, Th.: Untersuchung zur Röstung von Kaffeebohnen und dabei entstehender Emissionen in der Wirbelschicht, Dissertation, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, 2009
- [4] VDI 3892: Emissionsminderung Kaffeeverarbeitende und –bearbeitende Industrie Anlagen mit einer Tagesproduktion von mindestens 0,5 Tonnen Röstkaffee, Entwurf, Februar 2003
- [5] Grosch, W.: Warum riecht Kaffee so gut? Chemie in unserer Zeit, 30. Jahrg. 1996 Nr. 3, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1996
- [6] von Postel, E.; Erich, E.; Grüning, F; Emissionsminderung für kleine Kaffeeröstanlagen mittels neuartigen Katalysators und angepasster Verfahrensführung; gefördert durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt, AZ 15983; Abschlussbericht; 2007 (unveröffentlicht)
- [7] 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)
- [8] Reindorf, T.; Carlowitz, O.; Messungen zur Stickoxidbildung und – minderung in Kaffeeröstern als Grundlage zur Evaluierung regenerativer Abluftreinigungsverfahren; Auftraggeber Umweltbundesamt, Dessau; UBA-Förderkennzeichen: 360 11 009; Abschlussbericht, 15.02.2011 (unveröffentlicht)
- [9] Ginz, M.: Bittere Diketopiperazine und Chlorogensäurederivate in Röstkaffee, Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 2001
- [10] Teutsch, I.A.: Einfluss der Rohkaffeeverarbeitung auf Aromastoffveränderungen in gerösteten Kaffeebohnen sowie dem Kaffeegetränk, Dissertation, Technische Universität München, 2004
- [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)

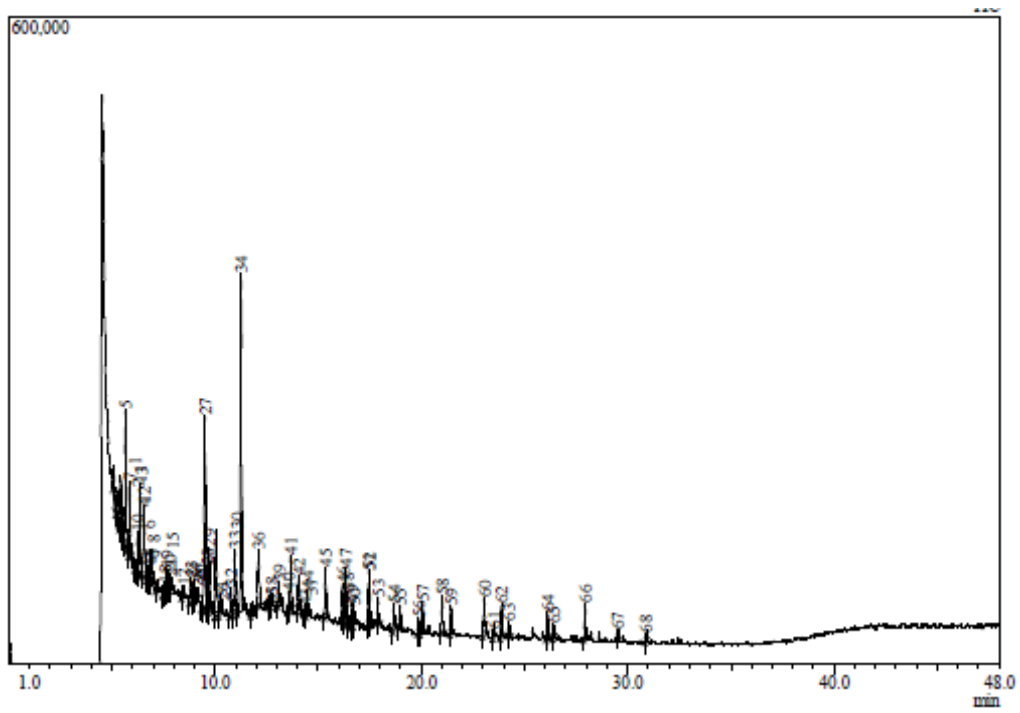
## 9.2 Zusätzliche Abbildungen und Tabellen



Katalysatorgehäuse für einen Chargenröster (zweistufiger Oxidationskatalysator)



Übersichtsschaubild des Prozessleitsystems



Beispiel-Chromatogramm Rohgas A-Kohle



Identifizierte nicht-stickstoffhaltige Kohlenwasserstoffverbindungen

Verbindung	Rohgas nach Röster	Rohgas nach Vorreiniger	Rohgas vor OxiKat 1	nach OxiKat 1	nach RedKat	nach OxiKat 2
1-Dodecanol (C12H26O)	x					
1-Nonanol (C9H20O)	x					
1-Octanol,dimethyl- (C10H22O)	x					
2,4-Decadienal (C10H16O)	x					
2-Hexen-4-ol,5-methyl- (C7H14O)	x					
2-Undecanon,6,10-dimethyl- (C13H26O)	x					
3,3-Dimethylpentan-2-on (C7H14O)	x					
3-Hydroxy-3-methyl-2-butanon (C5H10O2)	x					
3-Tetradecen (C14H28)	x					
Benzolacetaldehyd (C8H8O)	x					
Buttersäure,anhydrid (C8H14O3)	x					
Cyclopropylcarbinol (C4H8O)	x					
Essigsäure,methylester (C3H6O2)	x					
FurfurylFormat (C6H6O3)	x					
Pentan,2,3-dimethyl- (C7H16)	x					
1-Decen (C10H20)	x	x				
1-Dodecen (C12H24)	x	x				
1-Hepten (C7H14)	x	x				
1-Nonen (C9H18)	x	x				
1-Octen (C8H16)	x	x				
1-Tetradecen (C14H28)	x	x				
2-Butanon,3-methyl- (C5H10O)	x	x				
2-Butenal (C4H6O)	x	x				
2-Furancarboxaldehyd,5-methyl- (C6H6O2)	x	x				
2-Furanmethanol (C5H6O2)	x	x				
2-Heptanon (C7H14O)	x	x				
2-Heptenal (C7H12O)	x	x				
2-Hexanon (C6H12O)	x	x				
2-Methoxy-4-vinylphenol (C9H10O2)	x	x				
2-Octenal (C8H14O)	x	x				
3(2H)-Furanon,dihydro-2-methyl- (C5H8O2)	x	x				
4-Cyclopenten-1,3-dion (C5H4O2)	x	x				
Aceton (C3H6O)	x	x				
Butanal,2-methyl- (C5H10O)	x	x				
Butanal,3-methyl- (C5H10O)	x	x				
CO2	x	x				
Cyclohexan,chloro (C6H11Cl)	x	x				
Dichlormethan (CH2Cl2)	x	x				
Ethanol (C2H6O)	x	x				
Ethanon,1-(2-furanyl)- (C6H6O2)	x	x				
Furan,tetrahydro-2-methyl- (C5H10O)	x	x				
Hexadecanal (C16H32O)	x	x				
Methanol (CH4O)	x	x				
Octan,1-chloro- (C8H17Cl)	x	x				

Verbindung	Rohgas nach Röster	Rohgas nach Vorreiniger	Rohgas vor OxiKat 1	nach OxiKat 1	nach RedKat	nach OxiKat 2
Sauerstoff	x	x				
Benzaldehyd (C7H6O)	x	x	x			
Benzol (C6H6)	x	x	x			
Decanal (C10H20O)	x	x	x			
Essigsäureethylester (C4H6O2)	x	x	x			
Furfural (C5H4O2)	x	x	x			
Heptanal (C7H14O)	x	x	x			
Hexanal (C6H12O)	x	x	x			
Nonanal (C9H18O)	x	x	x			
Octanal (C8H16O)	x	x	x			
Pentanal (C5H10O)	x	x	x			
Undecanal (C11H22O)	x	x	x			
Toluol (C7H8)	x	x	x	x		x
Furanmethanol (C5H6O2)	x		x			
1,2-Butanol,1-chloro- (C4H9ClO)		x				
1,2-Dichlorethen (C2H2Cl2)		x				
1,7-Octadien (C8H14)		x				
1-Hepten,2,6-dimethyl- (C9H18)		x				
1-Hexanol (C6H14O)		x				
1-Nonadecanol (C19H40O)		x				
1-Nonanol,4,8-dimethyl- (C11H24O)		x				
1-Octadecen (C18H36)		x				
1-Pentadecen (C15H30)		x				
2-Pentadecanon,6,10,14-trimethyl- (C18H36O)		x				
2-Propanon,1-hydroxy- (C3H6O2)		x				
Buttersäure,2-methylcyclohexyl (C11H20O2)		x				
Cyclobutanol (C4H8O)		x				
Cyclopropan,octyl (C11H22)		x				
Essigsäure,anhydrid (C4H6O3)		x				
Ethanon,1-cyclobutyl- (C6H10O)		x				
langkettige Säure mit Ethylester-Rest (C20-C24)		x				
langkettigesKeton (C11-C15)		x				
n-Hexadecanoicacid (C16H32O2)		x				
Alkan,verzweigt			x			
Benzeneacetaldehyd (C8H8O)			x			
Butanal (C4H8O)			x			
Butanal,methyl- (C5H10O)			x			
Butanoicacid,ethylester (C6H10O2)			x			
Cyclopenten-dion (C5H4O2)			x			
Dodecanal (C12H24O)			x			
Dodecen (C12H24)			x			
Essigsäureanhydrid (C4H6O3) oder Essigsäureethylester (C4H6O2)			x			
Ethanon,furanyl- (C6H6O2)			x			
Furamethanol (C5H6O2)			x			

Verbindung	Rohgas nach Röster	Rohgas nach Vorreiniger	Rohgas vor OxiKat 1	nach OxiKat 1	nach RedKat	nach OxiKat 2
Furan,tetrahydromethyl- (C5H10O)			x			
Furancarboxaldehyd,methyl- (C6H6O2)			x			
Furanmethanol,tetrahydro- (C5H10O2)			x			
Heptanon (C7H14O)			x			
Hepten (C7H14)			x			
Heptenal (C7H12O)			x			
Methoxy-vinylphenol (C9H10O2)			x			
Nonanol (C9H20O)			x			
Nonen (C9H18)			x			
Octen (C8H16)			x			
Pentadecen (C15H30)			x			
Pentanon,methyl- (C6H12O)			x			
Phenol (C6H6O)			x			
Phenol,methoxy- (C7H8O2)			x			
Propanal (C3H6O)			x			
Propanal,methyl- (C4H6O)			x			
Tetradecen (C14H28)			x			
Tridecanal (C13H26O)			x			
Tridecen (C13H26)			x			
Undecen (C11H22)			x			
Carbonicacid,diethylester (C5H10O3)			x	x		x
Dimethylbenzol (C8H10)				x		
Dimethylbenzol,m-Xylol (C8H10)				x		
Dimethylbenzol,p-Xylol (C8H10)				x		
Essigsäure,methylpropylester (C6H12O2)				x		
Ethylbenzol (C8H10)				x		
Naphthalin,tetrahydro- (C10H12)				x		
Nonan (C9H20)				x		
2-Butanol,1-chloro- (C4H9ClO)					x	
4-Chloro-1-butanol (C4H9ClO)					x	
Benzol,Dichloro (C6H4Cl2)					x	
Benzolsäure,methylester (C8H8O2)					x	
Decan (C10H22)					x	
Disulfid,dipropyl (C6H14S2)					x	
Dodecan (C12H26)					x	
Essigsäure,butylester (C6H12O2)					x	
Inden,1-methylen- (C10H8)					x	
IsobutyricSäure,allylEster (C7H12O2)					x	
Naphthalen,tetrahydro- (C10H12)					x	
Undecan (C11H24)					x	
Alkan,verzweigt (C9H20)						x
Benzol,dimethyl-,m-Xylol; (C8H10)						x
Carbonicacid,dimethylester (C3H6O3) oder Methoxyethanol (C3H8O2)						x