

CH 677785 A5



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

① **CH 677785 A5**

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑤ Int. Cl.⁵: **C 01 B 5/00**
C 01 B 4/00
F 23 G 7/06
F 23 N 5/00

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑳ Gesuchsnummer: 414/89

⑦ Inhaber:
Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH,
Karlsruhe 1 (DE)

㉑ Anmeldungsdatum: 07.02.1989

③ Priorität(en): 19.03.1988 DE 3809367

⑦ Erfinder:
Rückert, Friedrich, Dr., Karlsruhe 31 (DE)

㉒ Patent erteilt: 28.06.1991

④ Patentschrift
veröffentlicht: 28.06.1991

⑦ Vertreter:
Rottmann, Zimmermann + Partner AG, Zürich

⑤ **Verfahren und Vorrichtung zur Verbrennung von Wasserstoff mit Sauerstoff.**

⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Verbrennung von Wasserstoff mit Sauerstoff in annähernd stöchiometrischen Volumenverhältnissen durch eine Flamme in einem geschlossenen und gekühlten Brennraum, wobei Wasserdampf und/oder kondensiertes Wasser erzeugt wird.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Verbrennung sicher und ohne die Bildung von Stickoxiden durchzuführen. Das entstehende Wasser soll praktisch nicht durch Korrosionsprodukte verunreinigt sein.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäss dadurch gelöst, dass im Brennraum durch Einleiten eines nicht brennbaren Gases mit Ausnahme von Sauerstoff ein Überdruck erzeugt wird.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Verbrennung von Wasserstoff mit Sauerstoff entsprechend dem Oberbegriff von Anspruch 1.

Die Verbrennung von Wasserstoff mit Sauerstoff ist unter zwei Gesichtspunkten von Bedeutung.

1. Anreicherung von Wasserstoffisotopen durch katalytischen Isotopenaustausch.

Im folgenden wird die Anreicherung von Tritium entsprechend der US-PS 4 190 515 beschrieben. Tritiumhaltiges Wasser wird in einer Elektrolysezelle in Sauerstoff und Wasserstoff zerlegt. Der entstehende Wasserstoff ist hinsichtlich seines Tritiumgehaltes im allgemeinen abgereichert. Ihm wird der grösste Teil des noch enthaltenen Tritiums an einem mit tritiumarmen Wasser besetzten Edelmetallkatalysator entzogen. Das tritiumarme Wasser nimmt dabei Tritium auf, während der Wasserstoff an Tritium abgereichert wird.

Der abgereicherte Wasserstoff wird zusammen mit dem bei der Elektrolyse freigesetzten Sauerstoff verbrannt. Das hierdurch erzeugte tritiumarme Wasser besetzt den Edelmetallkatalysator im Gegenstrom zum Wasserstoff, nimmt, wie erwähnt, dessen Tritiumanteil auf und wird zur weiteren Tritiumanreicherung in die Elektrolysezelle zurückgeführt.

2. Speicherung von überschüssiger elektrischer Energie durch Wasserelektrolyse.

Die Wasserelektrolyse ist indirekt zur Speicherung von elektrischer Energie geeignet. Hierbei wird die elektrische Energie in nutzbare chemische Energie umgewandelt.

Bei der Verbrennung der Elektrolysegase kann z.B. Dampf erzeugt werden.

Das Wasser, das zur Elektrolyse verwendet wird, muss chemisch hochrein sein, da sich sämtliche Verunreinigungen in der Elektrolysezelle ablagern; diese Ablagerungen können einen Kurzschluss der Elektrolysezelle hervorrufen.

Die Erzeugung von chemisch hochreinem Wasser ist immer mit hohen Betriebskosten verbunden, da i.a. entweder mindestens eine Destillation und/oder eine Reinigung mit Ionenaustauschern vorgenommen werden muss.

Zweckmässigerweise sollte deshalb bei den beiden eingangs erwähnten Verfahren das bei der Verbrennung entstehende Wasser in die Elektrolysezelle zurückgeführt werden, so dass auf eine Wasserreinigung verzichtet werden kann.

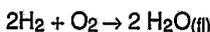
Bei der Tritiumanreicherung ist die Wasserrückführung ausserdem aus Strahlenschutzgründen angezeigt.

Um Reaktionswasser zurückzugewinnen zu können, muss der Brennraum geschlossen sein. Weiterhin muss die Verbrennung in der Weise durchgeführt werden, dass keine Verunreinigungen im Reaktionswasser entstehen.

Als Verunreinigungen kommen hauptsächlich NO_x/HNO_3 und Korrosionsprodukte aus dem Material des Brennraums (i.a. Edelstahl) in Betracht.

Bei der Verbrennung von Wasserstoff in einem geschlossenen Brennraum entstehen Stickoxide, wenn Luft in den Brennraum gelangt. Diese NO_x -Bildung erfolgt auch dann, wenn Wasserstoff mit reinem Sauerstoff verbrannt wird, weil der Druck in der Verbrennungsvorrichtung instabil ist und bei Schwankungen Aussenluft angesaugt wird.

Aus der Reaktionsgleichung



ist ersichtlich, dass aus 3 Mol Gas (67,2 l) lediglich 0,036 l kondensiertes Wasser entstehen.

Das nach der Zündung von Wasserstoff im Brennraum vorhandene Fremdgas sollte deshalb im Idealfall zur Aufrechterhaltung des Atmosphärendrucks während der gesamten Brennzeit eingeschlossen bleiben.

In der Praxis ist dies allerdings nie der Fall.

Durchflussschwankungen des Sauerstoff- und Wasserstoffstroms verändern die Flamme und damit die freigesetzte Wärme, wodurch sich die Temperatur im Brennraum ändert.

Bei einer zeitweiligen Erhöhung des Sauerstoff- und Wasserstoffdurchflusses wird die Verbrennungsvorrichtung heisser; demzufolge steigt der Druck; über die verfahrenstechnisch notwendige Verbindung zur Umgebung wird Gas abgegeben. Wenn sich danach die Sauerstoff- und Wasserstoff-Durchflussraten normalisieren oder kurzfristig unter den vorgegebenen Wert absinken, wird die Verbrennungsvorrichtung kälter und der Druck im Brennraum sinkt ab.

Aus der Umgebung wird Luft angesaugt, deren Stickstoffanteil zu NO_x verbrennt, das sich mit dem gebildeten Wasser zu Salpetersäure verbindet.

Selbst bei sehr konstanten Gasflüssen weist das ablaufende Wasser einen pH-Wert von 0–0,5 auf. Anstelle von reinem Wasser entsteht bei der Verbrennung von Wasserstoff in der beschriebenen Form verdünnte Salpetersäure, die zudem bei den hohen Temperaturen im Brennraum stark korrosiv wirkt und somit mit Korrosionsprodukten verunreinigt ist.

Die Bildung von NO_x kann reduziert werden, wenn als Verbindung zur Umgebung ein langes dünnes Rohr verwendet wird. Aus Sicherheitserwägungen wird ein solches Rohr ohnehin so verlegt, dass es in einen Abzug oder ins Freie mündet.

Ein Rohr, das einen messbaren Druckabfall verursacht, verhindert zumindest die Ansaugung grösserer Mengen Luft und reduziert damit die NO_x -Bildung bei der Verbrennung. Allerdings bleibt dann der Druck im Brennraum nicht konstant.

Es hat sich gezeigt, dass bei Unterdrücken von 0,1 bar und mehr die Flamme erlischt. Vermutlich verdampft bei Unterdruck rasch eine grössere Menge an kondensiertem Wasser, wodurch viel Wärme verbraucht wird und in der Folge die Temperatur unter die Zündtemperatur des H_2/O_2 -Gemisches absinkt.

In einer Druckschrift (H. J. Sternfeld, Brennersysteme mit reinem Wasserstoff; Beitrag zur DE-CHEMA-Wasserstoffstudie, März 1986) wird vorgeschlagen, aus Reduktion der NO_x-Bildung die Verbrennung bei hohen Drücken von 20 bis 200 bar durchzuführen. In derselben Druckschrift wird jedoch festgestellt, dass es bei einer Steigerung des Druckes im Brennraum zu Explosionen kommen kann.

Als weitere mögliche Massnahmen zur Reduktion der NO_x-Bildung wurden die Reduktion der Verbrennungstemperatur oder die Verzögerung der Verbrennung durch Abgasrückführung vorgeschlagen. Diese Massnahmen reduzieren die NO_x-Bildung lediglich, schliessen sie jedoch nicht weitgehend aus.

Eine Absenkung der Verbrennungstemperatur kann aus thermodynamischen Gründen unerwünscht sein.

Weiterhin wurde vorgeschlagen, einen überstöchiometrischen Sauerstoffanteil zu verwenden (W. Peschka, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 12, No. 7, pp. 481 bis 499, 1987).

Bei der Verbrennung von Elektrolysegasen muss dieser zusätzliche Sauerstoffanteil durch eine andere Quelle, meist aus Gasflaschen, bereitgestellt werden. Der Umgang mit Sauerstoffgasflaschen ist wegen der Explosionsgefahr problematisch. Ein Sauerstoffüberschuss im Brennraum führt bei den hohen Temperaturen weiterhin zu einer beträchtlichen Korrosion des Materials, so dass das erzeugte Wasser verunreinigt ist und nicht direkt zur Elektrolyse wiederverwendet werden kann.

Für die Verbrennung des Wasserstoffs bei der Anreicherung von Wasserstoffisotopen durch katalytische Prozesse werden deshalb allgemein ebenfalls katalytisch wirkende Verbrennungsvorrichtungen bevorzugt (Robert E. Ellis et al, Development of Combined Electrolysis Catalytic Exchange, Final Report, June 24, 1982, MLM-2952, Mound Facility Miamisburg, Ohio 45342).

In diesen katalytisch arbeitenden Verbrennungseinheiten wird Wasserstoff mit Sauerstoff katalytisch am Platinkontakt verbrannt. Die Reaktionstemperatur übersteigt dabei 600°C nicht, so dass keine NO_x-Bildung eintritt.

Platin zündet ein Wasserstoff-Sauerstoff-Gemisch sofort. Deshalb muss Wasserstoff unter die Explosionsgrenze von 4 Vol-% verdünnt werden.

Die katalytische Verbrennung ist wegen des hohen Fremdgasanteils, wegen des Regelaufwandes für die Wasserstoff-Verdünnung und des hohen Preises für den Katalysator unwirtschaftlich.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Verbrennung von Wasserstoff mit Sauerstoff sicher, insbesondere ohne Explosionsgefahr, und auf einfache Weise durchzuführen.

Weiterhin soll die Bildung von NO_x und/oder Salpetersäure vermieden werden.

Das erzeugte Wasser soll zurückgewonnen werden können und praktisch nicht durch Korrosionsprodukte verunreinigt sein. Der Verbrennungsprozess soll weiterhin vollständig ablaufen und so

durchgeführt werden, dass die Flamme nicht ungewollt erlischt.

Die Investitions- und Betriebskosten einer Vorrichtung zur Durchführung der Verbrennung sollen gering sein.

Der Teil der Aufgabe, der das Verfahren der Verbrennung zum Inhalt hat, wird erfindungsgemäss durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruches 1 gelöst.

Die kennzeichnenden Merkmale des Nebenanspruches 8 geben eine Vorrichtung zur erfindungsgemässen Durchführung des Verfahrens an. Die rückbezogenen Ansprüche beziehen sich auf vorteilhafte Ausgestaltungen und Weiterbildungen der Erfindung.

Die erfindungsgemässe Vorrichtung zur Durchführung der Verbrennung und eine Weiterbildung sind in den Fig. 1 und 2 dargestellt.

Es hat sich gezeigt, dass bereits durch die Ausbildung eines schwachen Überdrucks durch Einleiten eines nicht brennbaren Gases der Verbrennungsprozess sicher, ohne Bildung von NO_x/HNO₃ und ohne ungewolltes Erlöschen der Flamme durchgeführt werden kann.

Als nicht brennbares Gas sind vor allem Argon und Kohlendioxid verwendbar. Die Menge an einzuleitendem Gas hängt wesentlich von der Grösse des Brennraums 2 und von der Ausführung der Entlüftungsleitung 11 ab.

Zweckmässigerweise wird in die Entlüftungsleitung ein schnell ansprechendes druckgesteuertes Ventil 13 eingesetzt, das erst bei einem Überdruck von beispielsweise 200 mbar öffnet. Hierdurch kann eine aus sicherheitstechnischen Gründen vorteilhafte Entlüftungsleitung mit grossem Querschnitt verwendet werden, ohne dass damit ein hoher Gasverbrauch verbunden wäre. Der einzustellende Überdruck richtet sich vor allem nach der Grösse des Brennraums. Er sollte so gewählt werden, dass auch bei grösseren Druckschwankungen der Druck im Brennraum mindestens 1 bar (abs) beträgt, da sonst die Gefahr besteht, dass die Flamme erlischt.

Andere Ausführungen der Entlüftungsleitung, z.B. ein Rohr mit einem hohen Strömungswiderstand, sind jedoch ebenfalls möglich und sollen hierdurch nicht ausgeschlossen werden.

Vorteilhafterweise werden alle Leitungen, die in den Brennraum münden, durch Flammensperren gesichert. Wenn der Wassersammelbehälter 18 nicht direkt an den Brennraum angeflanscht ist, kann der Einbau einer Flammensperre in die Wasserablauffeitung 9 dann Probleme verursachen, wenn der freie Ablauf behindert ist. Das Wasser steigt dann im Brennraum an und führt zum Erlöschen der Flamme. Deswegen ist es meist günstiger, die Wasserablauffeitung U-förmig auszubilden, wobei die Schenkellänge des U auf die zu erwartenden Druckdifferenzen, somit auf den Strömungswiderstand der Druckausgleichsleitung 10, abzustimmen.

Wenn im Brennraum infolge des verwendeten Materials mit Korrosion und einer Verunreinigung des Wassers mit Metallionen zu rechnen ist, wird vorteilhafterweise das ohnehin billigere Kohlendio-

xid zur Erzeugung des Überdrucks verwendet. Hierdurch können ausserdem metallische Verunreinigungen aus dem Reaktionswasser entfernt werden.

Das Kohlendioxid löst sich im Reaktionswasser. Metallische Korrosionsprodukte werden entweder in unlösliche Carbonate oder in Hydrogencarbonate umgewandelt. Hydrogencarbonate lassen sich durch Erhitzen ihrer wässrigen Lösung oder beim Durchleiten von Sauerstoff in die unlöslichen Carbonate umwandeln. In beiden Fällen wird aus der wässrigen Lösung zugleich überschüssiges Kohlendioxid entfernt.

Das Durchleiten von Sauerstoff wird aus energetischen Gründen im allgemeinen bevorzugt.

Zweckmässigerweise wird ein geringer Teil 15 des Reaktionsauerstoffs (mit Hilfe eines Ventils 14) abgezweigt und am Boden des Wassersammelbehälters 18 eingeleitet. Eine über der Einleitungsstelle angebrachte Fritte 16 verteilt einerseits den Sauerstoff gleichmässig und verhindert andererseits, dass Feststoffe in die Ablaufleitung 17 des Wassersammelbehälters gelangen.

Wegen des im Brennraum vorhandenen Wasserdampfs besteht nicht die Gefahr, dass sich Kohlendioxid mit Wasserstoff zu Kohlenmonoxid umsetzt. Etwa gebildetes Kohlenmonoxid würde mit Wasserdampf zu Wasserstoff und Kohlendioxid reagieren.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Durchführungsbeispielen näher erläutert.

Die Versuchsvorrichtung wurde aus Edelstahl errichtet und ist in Fig. 1 dargestellt; sie besteht aus einer gekühlten Verbrennungsvorrichtung 1 mit einem geschlossenen und gasdichten Brennraum von ca. 50 l 2, der über die Leitungen 3 für Wasserstoff und 4 für Sauerstoff mit den Reaktionsgasen beschickt wurde. Beide Leitungen enthielten (nicht gezeichnete) Flammensperren. Vor der Zündung des Brenners wurde nur der Sauerstoff über die Düse 8 zugeführt. Der Wasserstoff wurde über ein Dreiwegeventil 5 in eine Anfahrleitung 6 geführt, die in einen Abzug mündete und in die ein druckgesteuertes Ventil 7 eingesetzt war. Die Düse 8 enthielt, wie in der DE-OS 3 505 513 A1 beschrieben, einen elektrisch beheizbaren Zünddraht.

Wenn der Zünddraht die Zündtemperatur (ca. 700°C) erreicht hatte und wenn der Druck in der Anfahrleitung höher war als die Summe aus Druckverlust an der Düse und Druck im Brennraum wurde der Wasserstoff in den Brennraum geleitet, wobei er sich entzündete. Die Flamme wurde photoelektrisch überwacht.

Das ablaufende Wasser strömte über eine U-förmige Wasserablaufleitung 9 in einen niveauregulierten und gekühlten Wassersammelbehälter 18. Eine Druckausgleichsleitung 10 stellte sicher, dass im Brennraum und im Wassersammelbehälter derselbe Druck herrschte.

Die gesamte Vorrichtung war über eine Entlüftungsleitung 11 mit der Umgebung verbunden.

a) Verbrennung bei Atmosphärendruck

Als Entlüftungsleitung wurde ein kurzes Rohrstück (10 x 1 mm) verwendet.

Elektrolytisch erzeugter Wasserstoff (6 m³/h) und Sauerstoff (3 m³/h) wurden bei Atmosphärendruck verbrannt. Die Verbrennung wurde ca. 8 Stunden aufrechterhalten. Das ablaufende Wasser wies eine Salpetersäurekonzentration von etwa 22000 ppm NO₃⁻ entsprechend einem pH-Wert von 0,5 und grössere Mengen feinkörniger und gelöster Korrosionsprodukte auf.

5

10

b) Entlüftungsleitung mit grossem Strömungswiderstand

Der Versuch wurde mit einem gereinigten Brennraum wie unter a) beschrieben wiederholt.

15

An die Entlüftungsleitung wurde ein Sintermetallfilter mit einem hohem Strömungswiderstand angeschlossen.

20

Es traten innerhalb 1 Stunde durchschnittlich ca. 3 bis 6 mal Unterdrücke von 0,1 bar oder mehr auf, obwohl die Elektrolysezelle gleichmässig arbeitete. Dabei erlosch die Flamme jedesmal und musste wieder neu gezündet werden. Das Wasser war stark durch HNO₃ und Korrosionsprodukte verunreinigt.

25

c) Verbrennung unter Überdruck

Der Versuch wurde mit einem neuen Brennraum wie unter a) beschrieben wiederholt, wobei jedoch der Wassersammelbehälter mit einer Leitung 12 versehen wurde, durch die 40 bis 60 l Argon/h in den Raum über der Wasseroberfläche eingespeist wurden; die Entlüftungsleitung war mit einem druckgesteuerten Magnetventil 13 versehen, durch das die Leitung 11 nur bei Drücken über 1170 mbar (abs) geöffnet wurde.

30

35

Im ablaufenden Wasser wurde keine Salpetersäure festgestellt. Der pH-Wert betrug etwa 7. Weiterhin konnten keine Korrosionsprodukte, weder in gelöster noch in ungelöster Form, festgestellt werden. Der Brennraum erwies sich bei einer Inspektion als frei von korrodierten Stellen und metallisch glänzend.

40

45

Die Verbrennung war vollständig. Mit einem Massenspektrometer konnte nach etwa einstündigem Betrieb weder Sauerstoff noch Wasserstoff in der Entlüftungsleitung nachgewiesen werden. Der Brennversuch wurde mehrere Wochen lang durchgeführt, ohne dass die Flamme ungewollt erlosch.

50

Patentansprüche

1. Verfahren zur Verbrennung von Wasserstoff mit Sauerstoff in annähernd stöchiometrischen Volumenverhältnissen durch eine Flamme in einem geschlossenen und gekühlten Brennraum, der mit der Umgebung in Verbindung steht, wobei Wasserdampf und/oder kondensiertes Wasser erzeugt wird, dadurch gekennzeichnet, dass im Brennraum durch Einleiten eines nicht brennbaren Gases mit Ausnahme von Sauerstoff ein Überdruck erzeugt wird.

55

60

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der bei der Verbrennung entstehende Wasserdampf vollständig auskondensiert und in einem Behälter gesammelt wird.

65

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als nicht brennbares Gas Kohlendioxid verwendet wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als nicht brennbares Gas ein Edelgas, vorzugsweise Argon, verwendet wird. 5
5. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass in das entstandene, auskondensierte und gesammelte Wasser Sauerstoff eingeleitet wird. 10
6. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das entstandene, auskondensierte und gesammelte Wasser erhitzt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1, 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Überdruck bis zu 1 bar, vorzugsweise 100 bis 300 mbar beträgt. 15
8. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass
- a) der geschlossene Brennraum (2) mit einem darunter angeordneten Wassersammelbehälter (18) direkt oder durch mindestens eine gasdichte Leitung in Verbindung steht, 20
 - b) Brennraum und Wassersammelbehälter gasdicht ausgeführt sind, 25
 - c) eine Leitung (12) zum Einleiten eines nicht brennbaren Gases mit Ausnahme von Sauerstoff in den Brennraum oder in den Gasraum des Wassersammelbehälters mündet,
 - d) von Brennraum und/oder Gasraum des Wassersammelbehälters mindestens eine Entlüftungsleitung (11) ausgeht, 30
 - e) der Strömungswiderstand der Entlüftungsleitung(en) so hoch ist, dass die Zufuhr des nicht brennbaren Gases einen Überdruck erzeugt. 35
9. Vorrichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass Brennraum und Wassersammelbehälter durch zwei Leitungen miteinander verbunden sind, von denen die erste (10) den Druckausgleich bewirkt und die zweite (9) das bei der Verbrennung entstehende Wasser in den Wassersammelbehälter leitet. 40
10. Vorrichtung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Leitung eine Flammensperre enthält und zumindest einige mm in den Brennraum ragt. 45
11. Vorrichtung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet dass die zweite Leitung entweder eine Flammensperre mit geringem Strömungswiderstand enthält oder einen U-förmig gebogenen Teil aufweist. 50
12. Vorrichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Entlüftungsleitung ein druckgesteuertes Ventil aufweist, das sich nur dann öffnet, wenn ein vorbestimmter Überdruck erreicht oder überschritten wird. 55
13. Vorrichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Wassersammelbehälter unterhalb des Wasserspiegels eine Fritte (16) und unterhalb der Fritte (16) eine Leitung (15) für die Einspeisung von Sauerstoff enthält. 60
14. Vorrichtung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Leitung (15) für die Einspeisung von Sauerstoff von der zum Brennraum führenden Sauerstoffleitung (4) abzweigt, so dass ein 65

Teil des stöchiometrischen Volumenanteils des Sauerstoffs vor dem Eintritt in die Brennkammer (2) das Reaktionswasser durchströmt.

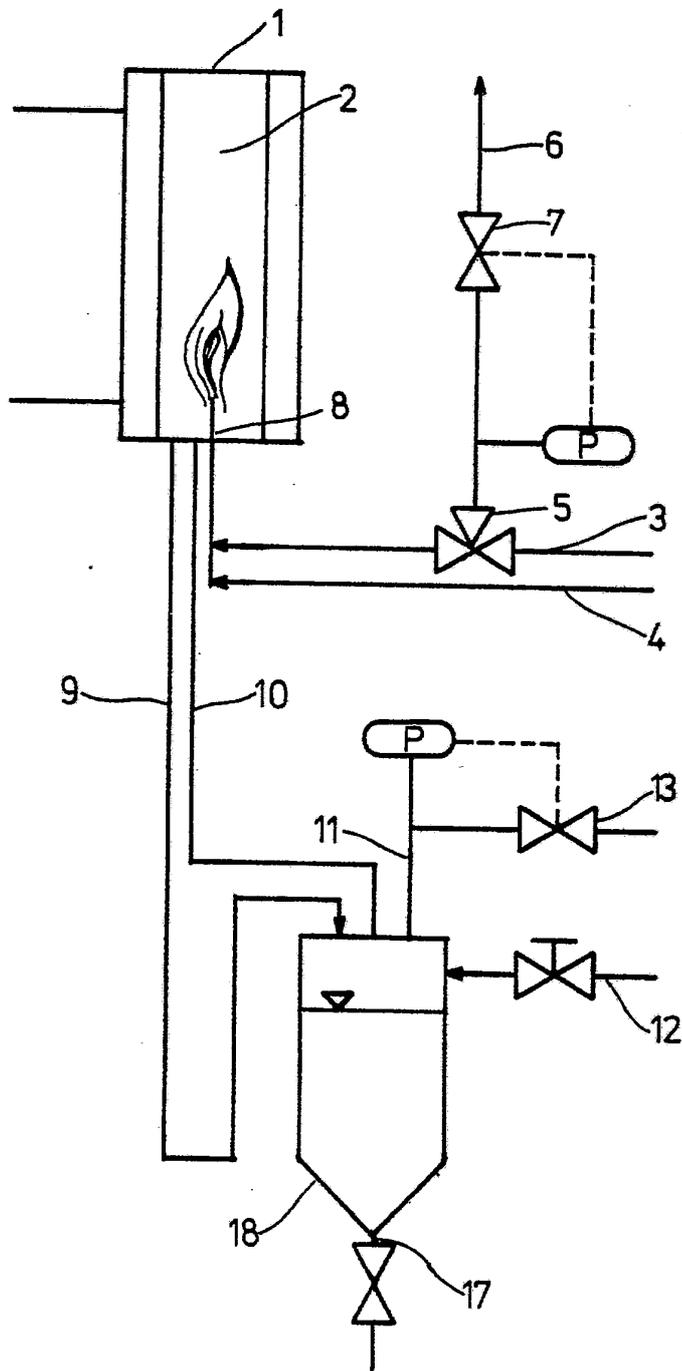


Fig. 1

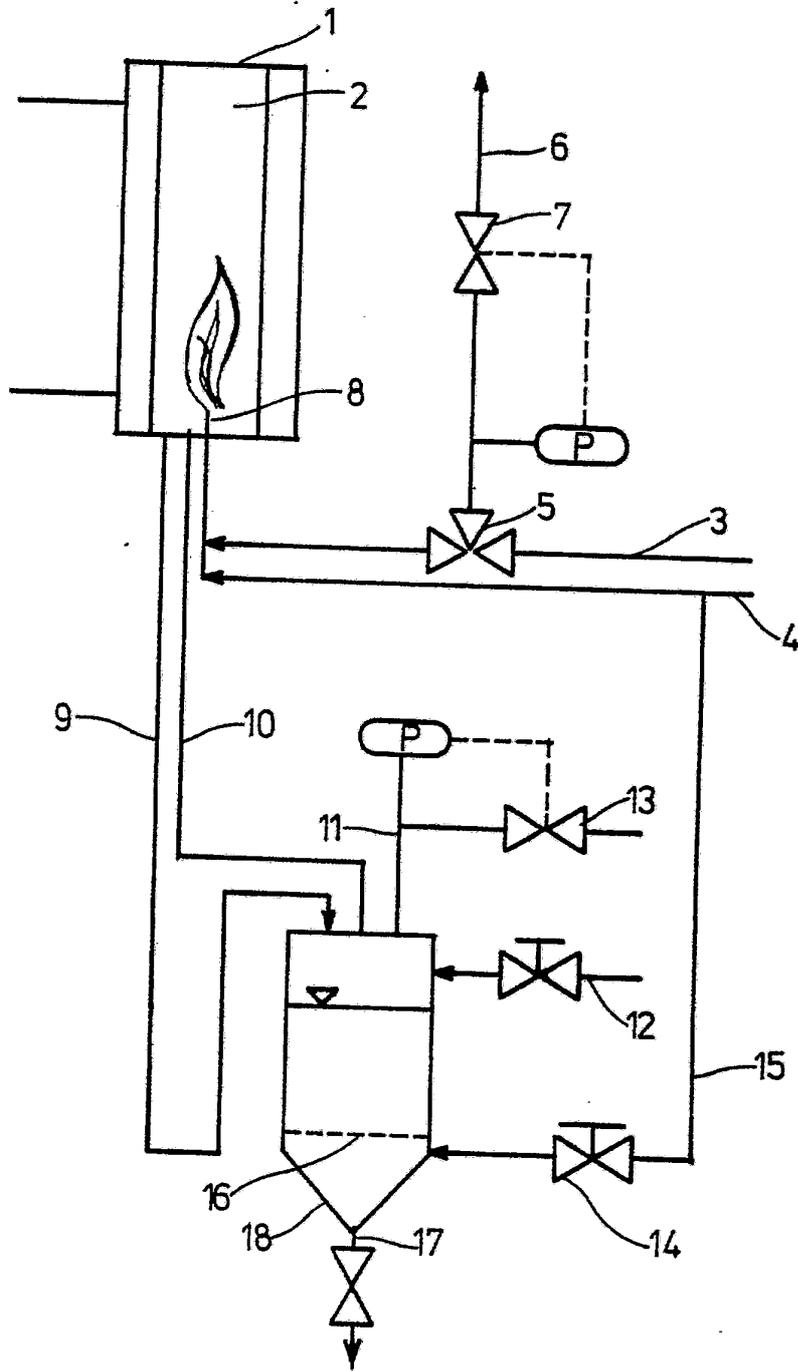


Fig. 2