

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 **Offenlegungsschrift**
11 **DE 3606317 A1**

21 Aktenzeichen: P 36 06 317.7
22 Anmeldetag: 27. 2. 86
43 Offenlegungstag: 3. 9. 87

51 Int. Cl. 4:
G21F 9/02

B 01 J 23/66
B 01 J 23/44
B 01 D 53/22
B 01 D 59/12
B 01 D 59/50
C 01 B 4/00
B 01 D 53/36
A 62 D 3/00
// G21B 1/00,
B01J 23/74,
B01D 59/14

Behördenvermerk

DE 3606317 A1

71 Anmelder:
Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, 7500
Karlsruhe, DE

72 Erfinder:
Penzhorn, Ralf-Dieter, Dr., 7520 Bruchsal, DE; Glugla,
Manfred, Dr.; Schuster, Peter, 7500 Karlsruhe, DE

54 Verfahren und Vorrichtung zur Dekontamination des Abgases des Brennstoffkreislaufs eines Fusionsreaktors von Tritium und/oder Deuterium in chemisch gebundener Form enthaltenden Abgas-Bestandteilen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Dekontamination des Abgases des Brennstoffkreislaufs eines Fusionsreaktors von Tritium und/oder Deuterium in chemisch gebundener Form enthaltenden Abgas-Bestandteilen, bei welchem Tritium und/oder Deuterium aus seinen bzw. ihren Bindungen freigesetzt, aus dem Abgas abgetrennt und in den Brennstoffkreislauf rückgeführt wird bzw. werden. Mit dem Verfahren sollen Verluste an Tritium und/oder Deuterium durch Permeation und die hohe Belastung der Heißmetallgetter-Werkstoffe, wie sie bei den bisher bekannten, entsprechenden Verfahren auftrat, sowie die Bildung von Stickoxiden vermieden werden. Das Verfahren soll energiesparend gegenüber den bisher bekannten Verfahren und einfach durchführbar sein. Das freigesetzte Tritium und/oder Deuterium soll(en) ohne weitere Behandlungsmaßnahmen mit Ausnahme einer Isotopentrennung in den Brennstoffkreislauf rückführbar sein.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß

- das tritium- und/oder deuterium-haltige Ammoniak und/oder tritium- und/oder deuterium-haltige Kohlenwasserstoffe mit sich führende Abgas durch Mittel zum Zersetzen (Cracking) sowohl des Ammoniaks als auch der Kohlenwasserstoffe in die Elemente geleitet wird,
- die freigesetzten Wasserstoffisotope durch eine Membran hindurchgeführt, vom Restabgasstrom abgetrennt und abgeführt werden und
- das dekontaminierte Abgas in die Umgebungsluft abgeleitet wird.

Die Vorrichtung zur ...

DE 3606317 A1

1. Verfahren zur Dekontamination des Abgases des Brennstoffkreislaufs eines Fusionsreaktors von Tritium und/oder Deuterium in chemisch gebundener Form enthaltenden Abgas-Bestandteilen, bei welchem Tritium und/oder Deuterium aus seinen bzw. ihren Bindungen freigesetzt, aus dem Abgas abgetrennt und in den Brennstoffkreislauf rückgeführt wird bzw. werden, **dadurch gekennzeichnet**, daß

- a) das tritium- und/oder deuterium-haltigen Ammoniak und/oder tritium- und/oder deuterium-haltige Kohlenwasserstoffe mit sich führende Abgas durch Mittel zum Zersetzen (Cracking) sowohl des Ammoniaks als auch der Kohlenwasserstoffe in die Elemente geleitet wird,
- b) die freigesetzten Wasserstoffisotope durch eine Membran hindurchgeführt, vom Restabgasstrom abgetrennt und abgeführt werden und
- c) das dekontaminierte Abgas in die Umgebungsluft abgeleitet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Mittel zur Spaltung von Ammoniak eine Membran aus Palladium oder aus einer Palladium-Silber-Legierung oder ein Ni-Katalysator und zur Spaltung der Kohlenwasserstoffe ein Ni-Katalysator verwendet wird und die Spaltungsreaktionen und die Abtrennung der freigesetzten Wasserstoffisotope nacheinander oder in einem Verfahrensschritt erfolgen.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Zersetzungsreaktionen von Ammoniak und den Kohlenwasserstoffen an einem Ni-Katalysator auf einem keramischen Katalysatorträger im Temperaturbereich zwischen 250°C und 450°C durchgeführt werden, daß die Membran aus Palladium oder einer Palladium-Silber-Legierung besteht und den Katalysator umgibt und daß der sich innerhalb der Membran befindende Katalysator gemeinsam mit der Membran auf die Reaktionstemperatur erhitzt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Abgas zunächst einer selektiven Oxidation des Bestandteils CO und CO₂ an einem Oxidationskatalysator unterzogen wird, danach zur Entfernung von O₂ und zur Reduktion von Wasser mit einem O₂-Getter-Metall bei einer Temperatur im Bereich von 200° bis 300°C in Kontakt gebracht wird und schließlich zur Zersetzung des Ammoniaks und der Kohlenwasserstoffe mit einer für Wasserstoffisotope durchlässigen Membran und mit einem Ni-Katalysator bei Temperaturen im Bereich von 300° bis 450°C kontaktiert wird.

5. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der voranstehenden Ansprüche, welche einen Pufferbehälter, ein Katalysator-Bett und ein heizbares Metall-Bett aufweist, dadurch gekennzeichnet, daß in Strömungsrichtung des Abgases in einer im Kreislauf geführten Leitung (21) ein Pufferbehälter (1) zum Ausgleichen des Gasdruckes, ein Katalysator-Bett (2) zur selektiven Oxidation von CO zu CO₂, ein heizbares, O₂ und H₂O aus dem Abgas durch chemische Reaktion entfernendes Metall-Bett (3), ein eine oder mehrere Wasserstoff-

isotope selektiv durchlässige, heizbare Membran(en) (4) enthaltendes Gefäß (5) mit einem Produktauslaß (22) für die Wasserstoffisotope, ein einen regenerierbaren Ni-Katalysator (6) enthaltendes, einen Einlaß (7) und einen Auslaß (8) für ein Regeneriermittel (9) aufweisendes, heizbares Bett (10), sowie eine oder mehrere Pumpen (23) angeordnet sind.

6. Vorrichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß anstelle der Kombination des Gefäßes (5) und des Bettes (10) ein außen kühlbares Gefäß (11) angeordnet ist und daß innerhalb des an seiner Außenseite auf eine Temperatur ≤ 200°C gekühlten Gefäßes (11) mit einem Gasauslaß (12) für die vom Abgas abgetrennten Wasserstoffisotope ein einen Ni-Katalysator (13) enthaltendes Behältnis (14) aus Palladium oder aus einer Palladium-Silber-Legierung mit einer Zufuhrleitung (15) für das zu dekontaminierende Abgas und einer Abfuhrleitung (16) für das dekontaminierte Abgas angeordnet ist und daß das Gefäß (11) zwischen dessen Innenwandung (17) und dem Behältnis (14) eine Heizung (18) für das Behältnis aufweist.

7. Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Behältnis (14) als spiralförmiges Rohr ausgebildet ist.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Dekontamination des Abgases des Brennstoffkreislaufs eines Fusionsreaktors von Tritium und/oder Deuterium in chemisch gebundener Form enthaltenden Abgas-Bestandteilen, bei welchem Tritium und/oder Deuterium aus seinen bzw. ihren Bindungen freigesetzt, aus dem Abgas abgetrennt und in den Brennstoffkreislauf rückgeführt wird bzw. werden.

Das Abgas des Brennstoffkreislaufs eines Fusionsreaktors enthält ca. 85 Vol.-% Edelgase und ca. 15 Vol.-% Verunreinigungen, einschließlich geringer Restmengen von schwerem Wasserstoff. Die Verunreinigungen fallen in der Form von Argon, tritiierten und/oder deuterierten Kohlenwasserstoffen, insbesondere tritiiertem und/oder deuteriertem CH₄, tritiiertem und/oder deuteriertem Wasser und tritiiertem und/oder deuteriertem Ammoniak an. Das Abgas muß daher sowohl von freiem Tritium als auch von Tritium enthaltenden Verunreinigungen befreit bzw. bis auf die für die Emission zulässigen Grenzwerte dekontaminiert werden, bevor das Restabgas in die Umgebungsatmosphäre abgeleitet werden kann. Außerdem ist die Wiedergewinnung des Tritiums und des Deuteriums aus den diese enthaltenden Verbindungen und die Rückführung des Tritiums und des Deuteriums in den Brennstoffkreislauf wünschenswert, nicht zuletzt deshalb, weil auf diese Weise eher gewährleistet ist, daß das Tritium aus der Umgebungsatmosphäre ferngehalten wird.

Ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Dekontamination gemäß dem Gattungsbegriff des Hauptanspruches ist in den "Proceedings of Tritium Technology in Fission, Fusion and Isotopic Application", Dayton, Ohio, April 29 (1980), in den Seiten 115 bis 118 vorgeschlagen worden. Hierbei soll das die Verunreinigungen enthaltende Abgas zunächst einen Zwischenbehälter durchströmen, danach einen katalytischen Reaktor zur Reduktion von Sauerstoff mit Wasserstoff bei 450 K passieren, wonach alle Verunreinigungen in einem Molekularsiebbett bei 75 K absorptiv festgehalten und so aus

dem Abgas abgetrennt werden. Nach Erhitzen des Molekularsiebbettes auf 400 K, wodurch die Verunreinigungen desorbiert werden, werden diese in einem sauerstoffgebenden Festbett bei 800 K oxidiert zu tritium- bzw. deuterium-haltigem Wasser und zu tritium- bzw. deuterium-freien Verbindungen, nämlich zu CO₂, N₂ und Ar. Das tritium- bzw. deuterium-haltige Wasser wird nun ausgefroren bei 160 K, danach periodisch verdampft und einem heißen Uranmetall-Bett zugeleitet, welches bei 750 K das Wasser zu D- bzw. T-haltigem Wasserstoff und festem UO₂ umsetzt. Anstelle der Reduktion durch das Uran-Metall-Bett kann auch eine Reduktion mit Hilfe einer Elektrolysezelle durchgeführt werden.

Die bisher vorgeschlagenen Verfahren weisen folgende Nachteile auf:

- viele Prozeßschritte,
- hohe Temperaturen und damit die Gefahr von Tritiumverlusten durch Permeation,
- Betrieb des sauerstoffgebenden Festbettes bei hohen Temperaturen, womit eine eventuelle Sinterung der Festbetteichen verbunden ist und ein Sauerstoffabgabeüberschuß (Desaktivierung), welcher die Heißmetallgetter belastet,
- oxidative Umsetzung von Ammoniak und Kohlenwasserstoffen und Rückreduktion des gebildeten Wassers (Belastung der Heißmetallgetter),
- Oxidation von Wasserstoff und Rückreduktion des gebildeten Wassers (Belastung der Heißmetallgetter),
- hoher radioaktiver Feststoffabfall und
- Bildung von Stickoxiden während der NH₃-Oxidation am sauerstoffabgebenden Feststoffbett.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Dekontamination des Abgases des Brennstoffkreislaufs eines Fusionsreaktors von Abgasbestandteilen, welche Tritium und/oder Deuterium in chemisch gebundener Form enthalten, zu schaffen, bei welchem Verluste an Tritium und/oder Deuterium durch Permeation und die hohe Belastung der Heißmetallgetter-Werkstoffe, wie sie bei den bisher bekannten, entsprechenden Verfahren auftrat, sowie die Bildung von Stickoxiden vermieden werden. Das Verfahren soll energiesparend gegenüber den bisher bekannten Verfahren und einfach durchführbar sein. Das freigesetzte Tritium und/oder Deuterium soll(en) ohne weitere Behandlungsmaßnahmen mit Ausnahme einer Isotopentrennung in den Brennstoffkreislauf rückführbar sein.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß

- a) das tritium- und/oder deuterium-haltigen Ammoniak und/oder tritium- und/oder deuterium-haltige Kohlenwasserstoffe mit sich führende Abgas durch Mittel zum Zersetzen (Cracking) sowohl des Ammoniaks als auch der Kohlenwasserstoffe in die Elemente geleitet wird,
- b) die freigesetzten Wasserstoffisotope durch eine Membran hindurchgeführt, vom Restabgasstrom abgetrennt und abgeführt werden und
- c) das dekontaminierte Abgas in die Umgebungsluft abgeleitet wird.

Als Mittel zur Spaltung von Ammoniak wird eine Membran aus Palladium oder aus einer Palladium-Sil-

ber-Legierung oder ein Ni-Katalysator und zur Spaltung der Kohlenwasserstoffe ein Ni-Katalysator verwendet. Die Spaltungsreaktionen und die Abtrennung der freigesetzten Wasserstoff-Isotope erfolgen nacheinander oder in einem Verfahrensschritt. Eine vorteilhafte Ausbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß die Zersetzungsreaktionen von Ammoniak und den Kohlenwasserstoffen an einem Ni-Katalysator auf einem keramischen Katalysatorträger im Temperaturbereich zwischen 250°C und 450°C durchgeführt werden, daß die Membran aus Palladium oder einer Palladium-Silber-Legierung besteht und den Katalysator umgibt und daß der sich innerhalb der Membran befindende Katalysator gemeinsam mit der Membran auf die Reaktionstemperatur erhitzt wird.

Vorteilhafterweise wird das Abgas zunächst einer selektiven Oxidation des Bestandteils CO zu CO₂ an einem Oxidationskatalysator unterzogen, danach zur Entfernung von O₂ und zur Reduktion von Wasser mit einem O₂-Getter-Metall bei einer Temperatur im Bereich von 200° bis 300°C in Kontakt gebracht und schließlich zur Zersetzung des Ammoniaks und der Kohlenwasserstoffe mit einer für Wasserstoffisotope durchlässigen Membran und mit einem Ni-Katalysator bei Temperaturen im Bereich von 300° bis 450°C kontaktiert.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens weist einen Pufferbehälter, ein Katalysator-Bett und ein heizbares Metall-Bett auf und ist dadurch gekennzeichnet, daß in Strömungsrichtung des Abgases in einer im Kreislauf geführten Leitung (21) ein Pufferbehälter (1) zum Ausgleichen des Gasdruckes, ein Katalysator-Bett (2) zur selektiven Oxidation von CO zu CO₂, ein heizbares, O₂ und H₂O aus dem Abgas durch chemische Reaktion entfernendes Metall-Bett (3), ein eine oder mehrere für Wasserstoffisotope selektiv durchlässige, heizbare Membran(en) (4) enthaltendes Gefäß (5) mit einem Produktauslaß (22) für die Wasserstoffisotope, ein einen regenerierbaren Ni-Katalysator (6) enthaltendes, einen Einlaß (7) und einen Auslaß (8) für ein Regeneriermittel (9) aufweisendes, heizbares Bett (10), sowie eine oder mehrere Pumpen (23) angeordnet sind.

In einer vorteilhaften Weiterbildung der Vorrichtung ist anstelle der Kombination des Gefäßes (5) und des Bettes (10) ein außen kühlbares Gefäß (11) angeordnet und innerhalb des an seiner Außenseite auf eine Temperatur ≤ 200°C gekühlten Gefäßes (11) mit einem Gasauslaß (12) für die vom Abgas abgetrennten Wasserstoffisotope ein einen Ni-Katalysator (13) enthaltendes Behältnis (14) als Palladium oder aus einer Palladium-Silber-Legierung mit einer Zufuhrleitung (15) für das zu dekontaminierende Abgas und eine Abfuhrleitung (16) für das dekontaminierte Abgas angeordnet und weist das Gefäß (16) zwischen dessen Innenwandung (17) und dem Behältnis (14) eine Heizung (18) für das Behältnis auf. Besonders vorteilhaft ist es, wenn das Behältnis (14) als spiralförmiges Rohr ausgebildet ist.

Das Abgas des Brennstoffkreislaufs eines Fusionsreaktors hat etwa folgende Zusammensetzung;

80 bis 85 Mol.-% He, Ar
15 bis 20 Mol.-% N(D, T)₃, C(D, T)₄ (D, T)₂O, (D, T)₂, CO, CO₂, N₂ und O₂.

Selbstverständlich kann ein Teil der schweren Wasserstoffisotope durch leichten Wasserstoff (Protium) in den entsprechenden Verbindungen ersetzt sein.

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens und

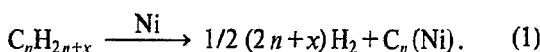
der erfindungsgemäßen Vorrichtung sind darin zu sehen, daß

- a) eine Reduktion der Anzahl der Prozeßschritte erreicht wird,
- b) mit Ausnahme der Zersetzungstemperaturen für NH_3 und CH_4 die maximale Arbeitstemperatur innerhalb des Kreislaufsystems 300°C nicht überschreitet und dadurch keine Tritiumverluste durch Permeation durch metallische Wände erfolgen kann,
- c) eine Minimierung des radioaktiven Feststoffabfalls erreicht wird,
- d) eine Reduktion der Belastung des Sauerstoffgetters (des Metallbettes) auf ein Minimum erfolgt (keine In-situ O_2 -Bildung durch thermische Zersetzung des sauerstoffabgebenden Festbettes (Katalysatorbett zur selektiven Oxidation von CO zu CO_2); keine H_2 -Oxidation und Rückreduktion);
- e) keine Stickoxid-Bildung stattfindet und
- f) im Falle der Zusammenfassung von Zersetzung der tritiierten und/oder deuterierten Verunreinigungen Ammoniak und Kohlenwasserstoffe mit der Abtrennung des Tritiums bzw. des Deuteriums; Verschiebung der Thermodynamik und Kinetik der chemischen Reaktionen in eine für das Verfahren vorteilhaftere Richtung.

Bei dem zum Stande der Technik genannten Verfahren kann es sowohl bei der katalytischen Oxidation der oxidierbaren Abgasbestandteile als auch bei der Reduktion des Wassers zu Wasserstoff im Uran-Bett zu Permeationsverlusten von schwerem Wasserstoff kommen.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird das Abgas als Feed-Gas in eine im Kreislauf geführte Rohrleitung eingeführt, durchströmt einen Pufferbehälter und passiert danach bei etwa Raumtemperatur (20° bis 25°C) ein als Katalysator arbeitendes Festbett. Dieses enthält beispielsweise Hopcalite (CuO/MnO_2) oder Perowskite. Hieran wird im Abgas enthaltener Sauerstoff und Kohlenmonoxid selektiv zu CO_2 konvertiert. Bei Sauerstoffdefizit im Gas setzt das Festbett stöchiometrische Sauerstoffmengen frei. Das diesen Katalysator verlassende Abgas wird nachfolgend an einem Bett, welches z. B. Uranmetall oder Titanmetall enthalten kann, bei einer Temperatur zwischen 200° und 300°C , vorzugsweise bei 250°C , vorbeigeführt, bei welchem Wasser unter Bildung von Wasserstoff und z. B. Uranoxid zersetzt und evtl. nicht zu Kohlendioxid umgesetzter Sauerstoff gegettert wird. Das diesen Sauerstoffgetter verlassende Abgas wird dann durch ein Gefäß mit Membranen aus Palladium oder aus einer Palladium-Silber-Legierung bei einer Temperatur zwischen 300° und 450°C , vorzugsweise bei 400° bis 450°C , geleitet und der im Abgas enthaltene Ammoniak an den Membranen quantitativ zersetzt. Die Membranen können als direkt geheiztes Rohr oder Rohrbündel, ummantelt von einem gekühlten Außenbehälter (Gefäß), ausgestaltet sein. Aus diesem Gefäß wird der bei der Crackung entstandene schwere Wasserstoff abgeleitet und falls erforderlich, nach Passieren einer Wasserstoffisotopentrennanlage, in den Brennstoffkreislauf des Fusionsreaktors zurückgeführt. Das auf diese Weise vom Ammoniak befreite Abgas wird danach durch ein Nickel-Katalysator-Festbett, welches auf eine Temperatur von 250° bis 450°C , vorzugsweise auf 450°C , erhitzt wird, zur Zersetzung der Kohlenwasserstoffe, insbesondere des Methans, hindurchgeführt. Die Zersetzung erfolgt nach folgender

Formel, bei welcher der Einfachheit halber alle Wasserstoffisotope gemeinsam mit H bzw. H_2 bezeichnet werden (diese vereinfachte Bezeichnungsweise wird auch im folgenden beibehalten):



Mit der Zeit erschöpft sich der Katalysator und muß entweder verworfen oder mit leichtem Wasserstoff bei ausreichend hoher Temperatur nach folgender Formel regeneriert werden:



Das Restgas kann, je nach seinem Reinheitsgrad, entweder direkt in die Umgebungsluft abgeleitet werden oder bis zur erforderlichen Reinheit im Kreislauf geführt werden, wobei es wieder zunächst den Pufferbehälter durchströmt und danach die beschriebenen Katalysatorbetten, Sauerstoffgetter und Gefäße.

Während das bekannte Verfahren aus mindestens 7 Verfahrensschritten besteht, deren einzelne Betriebstemperaturen weit voneinander entfernt sind, die weiteste Temperaturdifferenz zweier aufeinander folgender Schritte beträgt 640° , ist das erfindungsgemäße Verfahren so aufgebaut, daß die drei oder vier Schritte wesentlich geringere Temperaturdifferenzen auf ausschließlich ansteigender Linie aufweisen. Während bei dem zum Stande der Technik gehörigen Verfahren die katalytische Oxidation aller oxidierbarer Bestandteile des Abgases bei 527°C erfolgt, wird im erfindungsgemäßen Verfahren die katalytische Oxidation nur selektiv für CO bei niedrigen Temperaturen im Bereich von 20° bis 25°C angewendet. Die darauf im erfindungsgemäßen Verfahren folgende Reduktion von Wasser und Entfernung von Sauerstoff durch ein Gettermetall bei mäßiger Temperatur, beispielsweise bei 250°C , ermöglicht dann den (die) Zersetzungsschritt(e) für Ammoniak und Kohlenwasserstoffe. Hierbei spielt es für die quantitative Zersetzung des Ammoniaks keine Rolle, ob er an der Membrane aus Palladium oder aus Palladium-Silber-Legierung oder am Ni-Katalysator zersetzt wird.

Im folgenden wird anhand einiger Figuren und der Beschreibung beispielhafter Versuche die Erfindung näher erläutert.

Fig. 1 zeigt eine schematische Darstellung eines Beispiels für die erfindungsgemäße Vorrichtung, in welchem die Zersetzung des Ammoniaks und die Zersetzung der Kohlenwasserstoffe in zwei verschiedenen Bauteilen der Vorrichtung erfolgt.

Fig. 2 gibt, ebenfalls in schematischer Darstellung, eine andere Version der erfindungsgemäßen Vorrichtung wieder, bei welcher Ammoniak und Kohlenwasserstoffe gleichzeitig im gleichen Bauteil der Vorrichtung zersetzt werden.

Fig. 3 zeigt eine schematische Darstellung der Versuchsanordnung, mit welcher die Wirksamkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens ermittelt worden ist.

Aus Fig. 4 ist die Wirksamkeit der Zersetzungsreaktion bei Methan erkennbar, aus Fig. 5 die bei Ammoniak.

Die Vorrichtungsbeispiele aus den Fig. 1 und 2 unterscheiden sich im wesentlichen nur dadurch, daß die Kombination des außen gekühlten Gefäßes 5, welches die auf 450°C erhitzten Membranen enthält, mit dem außen gekühlten, innen auf 450°C aufgeheizten Bett 10 des Beispiels in Fig. 1 durch einen einzigen Bauteil, nämlich durch das außen gekühlte Gefäß 11, welches das auf

400° aufgeheizte Membranrohr 14 enthält im Beispiel der Fig. 2 ersetzt ist. Das spiralig gewendelte Membranrohr 14 enthält im letzteren Beispiel den auf einen keramischen Träger aufgezogenen Nickel-Katalysator 13. Die Regenerierung des mit Kohlenstoff beaufschlagten Ni-Katalysators 13 erfolgt durch Einleiten des Regeneriermittels, beispielsweise aus leichtem Wasserstoff 25 durch den Gasauslaß 12 und durch das Membranrohr 14. Hierzu werden zuvor die Ventile 24 in der Leitung 21 geschlossen und das Ventil 27 geöffnet. Bei etwa gleicher Betriebstemperatur, ca. 450°C, reagiert der Kohlenstoff mit dem H₂ gemäß Gleichung (2). Das entstehende Methan-H₂-Gemisch 28 wird durch den Regeneriermittel-Auslaß 26 der Leitung 21 abgezogen. Die weiteren Bauteile dieser beiden Vorrichtungen sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt und bedürfen keiner weiteren Erläuterung mehr.

Tabelle:

- 1 Pufferbehälter
- 2 Katalysator-Bett mit z. B. Hopcalit
- 3 Metall-Bett mit z. B. Uran
- 4 Membran z. B. aus Palladium
- 6 Nickel-Katalysator
- 7 Regeneriermittel-Einlaß in das Bett 10
- 8 Regeneriermittel-Auslaß aus dem Bett 10
- 9 Regeneriermittel, z. B. H₂
- 12 Gasauslaß für die Wasserstoffisotopen aus dem Gefäß 11
- 15 Zufuhrleitung im Gefäß 11 für das Abgas aus dem Metallbett, mit der Leitung 21 verbunden
- 16 Abfuhrleitung aus dem Gefäß 11 für das dekontaminierte Abgas
- 17 Innenwandung des Gefäßes 11
- 18 Heizung für das Behältnis 14
- 19 Kühlung des Gefäßes 11
- 21 im Kreislauf geführte Leitung
- 22 Gasauslaß für die Wasserstoffisotopen aus dem Gefäß 5
- 23 Pumpen

Das erfindungsgemäße Verfahren wurde in einer Versuchsanordnung, welche schematisch in der Fig. 3 dargestellt ist, auf seine Wirksamkeit hin untersucht. Hierzu wurde als Ersatz für ein echtes Abgas aus einem Brennstoffkreislauf einer Fusionsmaschine ein zu behandelndes Prozeßgas dadurch simuliert, daß jeweils Gasgemische aus Helium mit bis zu 15 Mol.-% Ammoniak und/oder Methan ohne oder mit Zusatz geringer Mengen anderer relevanter Gase verwendet wurden. Diese Gasgemische wurden in der Versuchsanordnung durch Einspeisen der Gase Helium durch das Einlaßventil 31, Ammoniak durch das Einlaßventil 32, Methan durch das Einlaßventil 33 und andere Gase durch das Einlaßventil 30 hergestellt. Bei hohem Durchsatz, d. h. bei hoher Strömungsgeschwindigkeit, nämlich bei 150 l/h, wurden die Gasgemische durch das Nickel-Katalysatorbett 36 geleitet. Der in einem Quarzrohr befindliche Katalysator wird von außen mit einem aufklappbaren Rohrofen (in der Figur nicht aufgeführt, sondern durch die Heizung 37 angedeutet) auf die gewünschte Temperatur erhitzt. Der Rohrofen ist an einen vollelektronischen Regler (in der Figur nicht gezeigt) angeschlossen. Das Gasgemisch wurde danach durch eine Pd/Ag-Membran 41 geleitet, die mit Hilfe einer Heizung 38 bei einer Temperatur von ≤ 450°C betrieben wurde und der aus der katalytischen Zersetzung

von Methan bzw. Ammoniak gebildete Wasserstoff durch den Auslaß 42 kontinuierlich abgetrennt. Sowohl der Katalysatorbehälter 36 als auch die Pd/Ag-Membran 41 können jeweils mit einem Bypass 39 bzw. 40 umfahren werden. Die Zusammensetzung des resultierenden Gases wurde dann mit Hilfe eines Gaschromatographen 43, an den zur Auswertung ein schreibender Integrator 44 angeschlossen ist, unter Verwendung von Porapak Q, Porapak R oder Molekularsieb 5A-Säulen analysiert. Darüber hinaus ist ein Quadrupolmassenspektrometer 46 direkt über ein Gaseinlaßsystem 45 an den Kreislauf 52 angeschlossen. Mit dem Gaseinlaßsystem 45 kann ein Gasgemisch von hohem Druck (z. B. Atmosphärendruck), ohne Änderung der prozentualen Zusammensetzung dem bei Hochvakuum betriebenen Massenspektrometer zugeführt werden. Um Kondensationseffekte zu vermeiden, wurde das Gaseinlaßsystem erhitzt (in der Figur nicht dargestellt). Zur Datenauswertung wurde ein Rechner 48 verwendet, der über ein Kupplungsteil 47 an das Quadrupolmassenspektrometer 46 angeschlossen ist. Wegen der hohen Empfindlichkeit der Massenspektrometrie sind für jede Analyse nur sehr geringe Probemengen erforderlich. Somit können über einen Zeitraum von Stunden dem Kreislauf praktisch kontinuierlich Proben entnommen werden, ohne dabei einen Druckabfall zu erzeugen. Für die Untersuchungen wurde ein sehr hoher Durchsatz gewählt. Dadurch fiel die Konversion pro Durchgang gering aus und die Interpretation der Meßergebnisse konnte leicht, nach dem Prinzip eines Batch-Reaktors, vorgenommen werden. Die Versuchsanordnung enthielt noch mehrere Druckregler 33, Manometer 35, ein Expansionsgefäß 49, ein Durchflußmesser 50 und mehrere Pumpen 51, sowie Ventile.

Versuch A:

Katalytische Zersetzung von Methan in die Elemente.

In den oben beschriebenen Versuchsanordnung wurde ein Gasgemisch aus Helium und 14,5 Mol.-% Methan bei 450°C über einen Nickel-Katalysator auf keramischem Träger mit der Handelsbezeichnung BASF Typ G1-22 im Kreislauf umgepumpt. Das Kreislaufvolumen betrug 6,1, das Katalysatorvolumen 5 ml.

Erster Teil des Versuchs:

Die Temperatur des Gefäßes mit den Palladium-Membranen wurde auf 25°C gehalten. Der Nachweis für die Zersetzung von Methan in Helium als Trägergas wurde durch massenspektrometrische Analyse des Methan- und Wasserstoffgehaltes nachgewiesen. Das Ergebnis zeigt die Fig. 4 im linken Teil der Kurve (bis vier Stunden). Zu Beginn des Versuches wurde eine Zersetzung des Methans angezeigt, die jedoch nach etwa zwei Stunden stagnierte. Eine XPS-Analyse (XPS = Photoelektronen-Spektroskopie) der Oberfläche des Katalysators hat ergeben, daß der produzierte Kohlenstoff in elementarer und nicht in karbidischer Form vorliegt.

Zweiter Teil des Versuchs:

Wird jedoch die Palladium-Membran auf 400°C erhitzt, dann wird dem System der durch die Zersetzungsreaktion von Methan gebildete Wasserstoff kontinuierlich entzogen. Hierdurch bedingt findet eine Verlagerung des chemischen Gleichgewichts in Richtung Pro-

dukt-Wasserstoff statt, was zur Folge hat, daß der Umsatz quantitativ wird (siehe Fig. 4, rechter Teil der Kurve zwischen vier und sechs Stunden).

Dritter Teil des Versuchs: 5

Die Regenerierung des Nickel-Katalysators wurde durch Überleiten von leichtem Wasserstoff in Helium als Trägergas im Temperaturbereich zwischen 250° und 450°C erreicht. Der auf dem Nickel-Katalysator abgelagerte elementare Kohlenstoff wurde durch die Wasserstoffzufuhr in Methan überführt und aus der Versuchsanordnung ausgetragen. Die Bildung von Methan wurde nachgewiesen. 10

Versuch B: 15

Katalytische Zersetzung von Ammoniak in die Elemente: 20

Ein Gasgemisch aus Helium und ca. 15 Mol.-% Ammoniak wurde durch die Versuchsanordnung mit einem Durchfluß von 18 l/h geführt. Hierbei wurde der Ammoniak im Gefäß mit der Pd/Ag-Membrane (Oberfläche 1,2 m²) bei 400°C zersetzt. Die massenspektrometrisch gemessene Zersetzungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von vier Ammoniakausgangskonzentrationen zeigt Fig. 5. Die Ammoniak-Partialdrücke der Ausgangskonzentrationen betragen für 25

- 87,10 mbar
 - * 35,48 mbar
 - △ 14,14 mbar
 - 9,33 mbar
- 30

Die aus der Ammoniakzersetzung ermittelte Reaktionsgeschwindigkeitskonstante betrug 4×10^{13} Moleküle pro cm² und Sekunde. Der Umsatz ist quantitativ. 35

Vergleichsbeispiel für ein Helium-Methangemisch: 40

Unter Umgehung des Nickel-Katalysators wurde ein Gemisch aus Helium und ca. 15 Mol.-% Methan mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 18 l/h über einen Zeitraum von vier Stunden im Kreislauf über die Palladium-Membrane gepumpt. Die Temperatur der Palladium-Membrane betrug 400°C. Massenspektrometrisch konnte keine Abnahme der Methan-Konzentration detektiert werden. Dies bedeutet, daß an der Palladium-Membrane ausschließlich Ammoniak zersetzt wird, jedoch nicht Methan. Im Gegensatz hierzu aber wird am Nickel-Katalysator nicht nur Methan, sondern auch Ammoniak zersetzt. 45

55

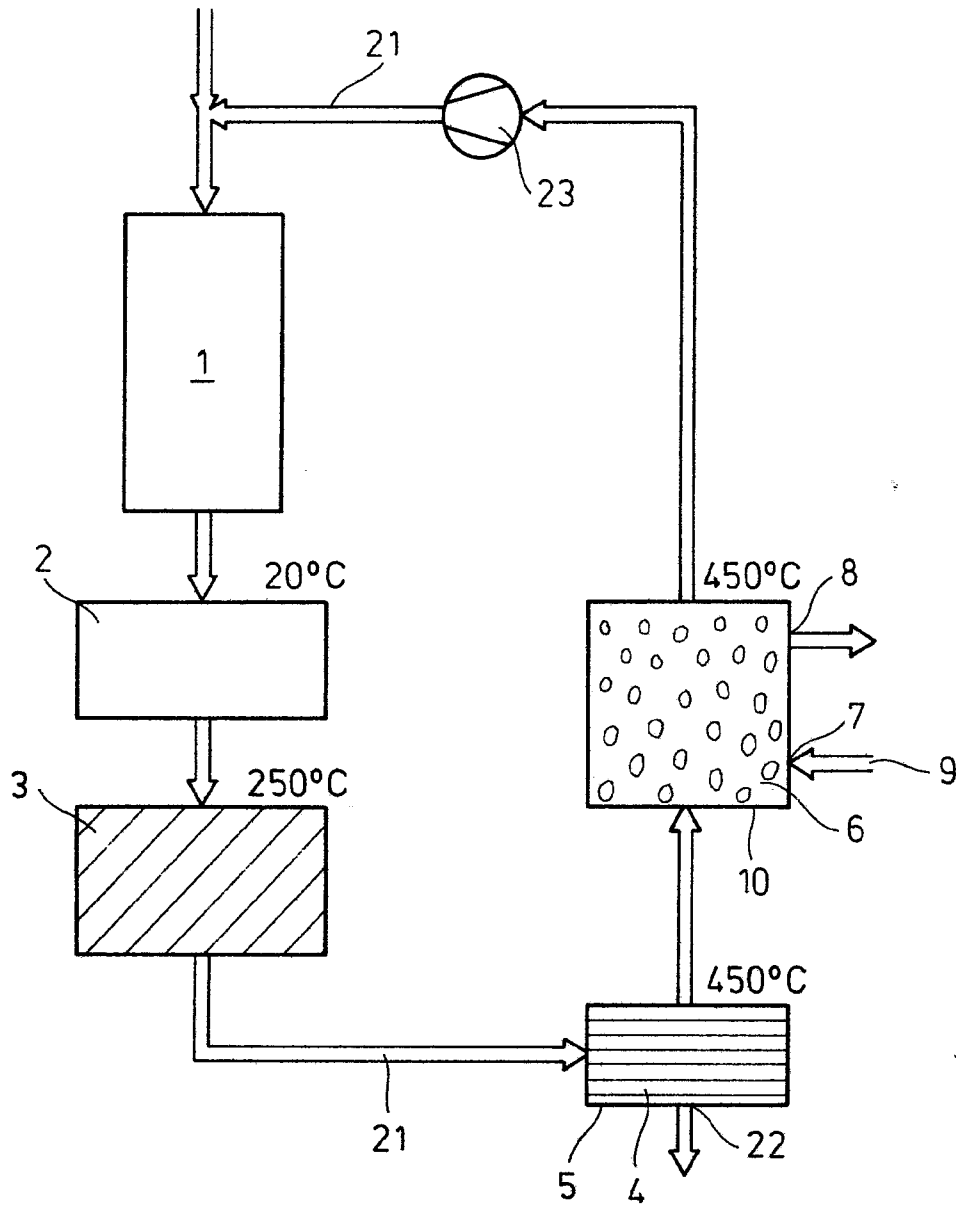
60

65

- Leerseite -

3606317

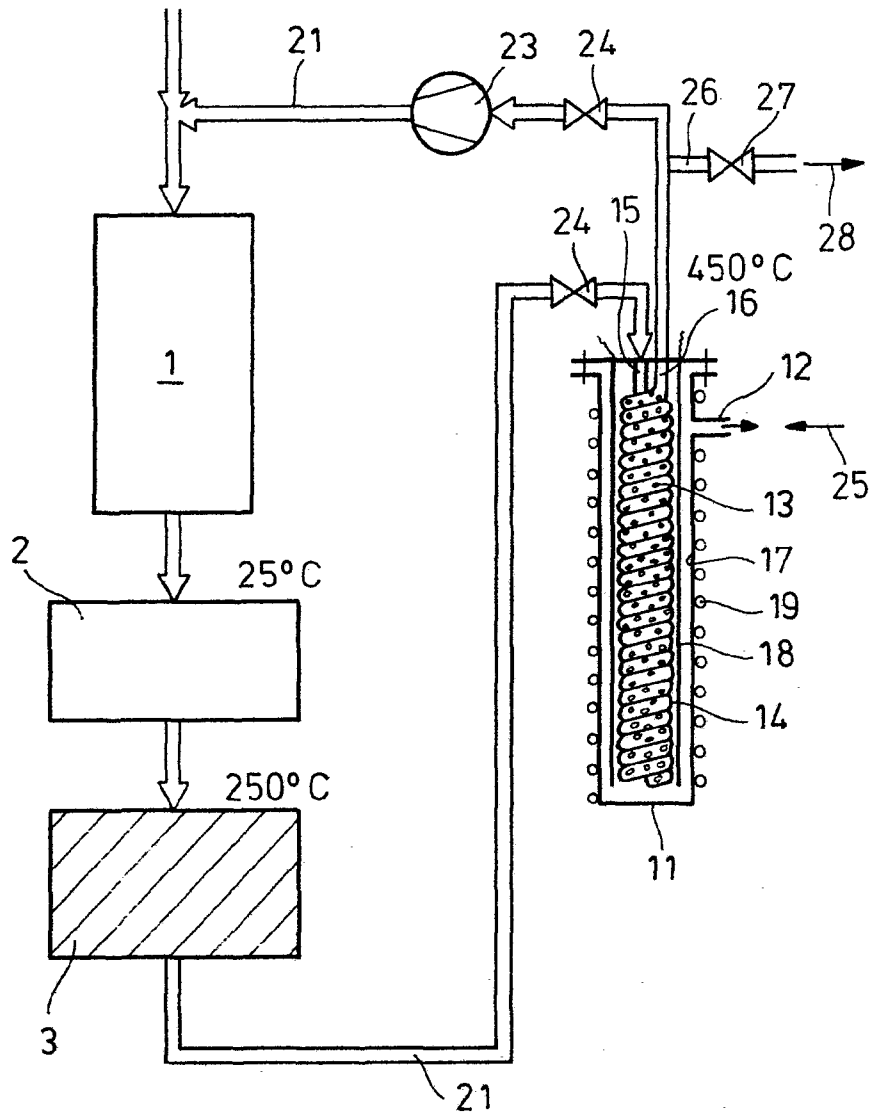
Fig. 1



3606317

3606317

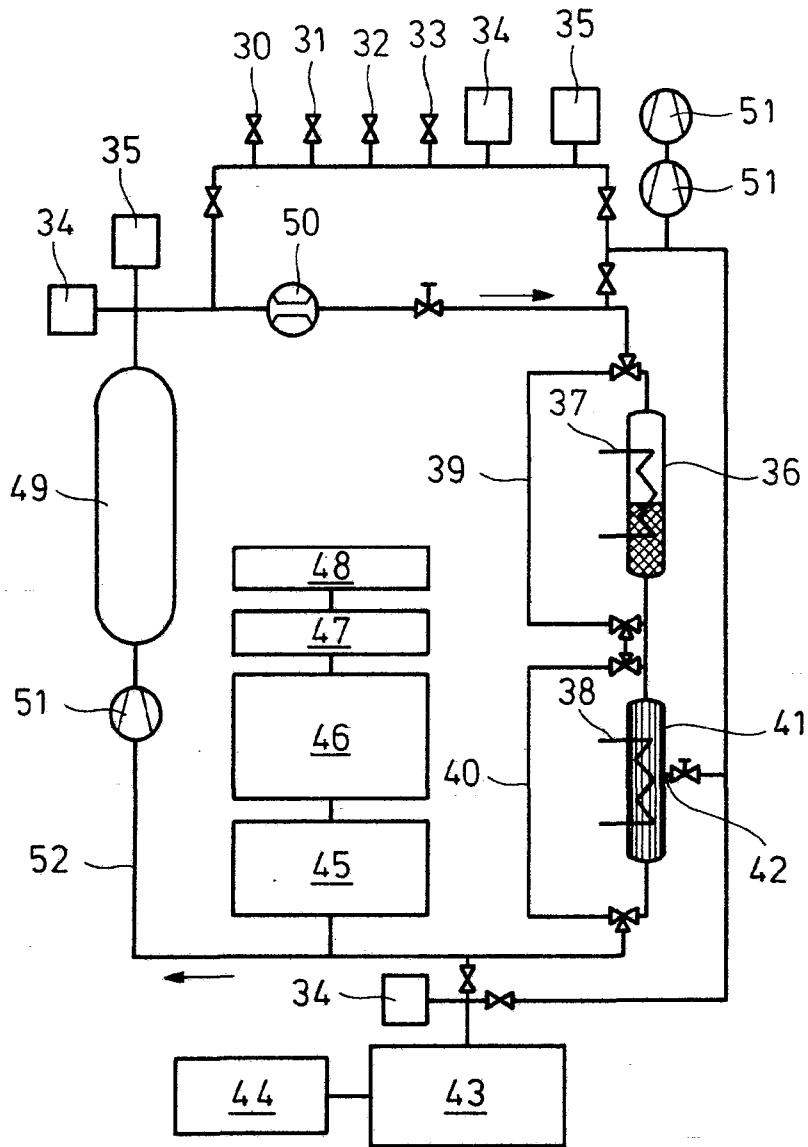
Fig. 2



3606317

3606317

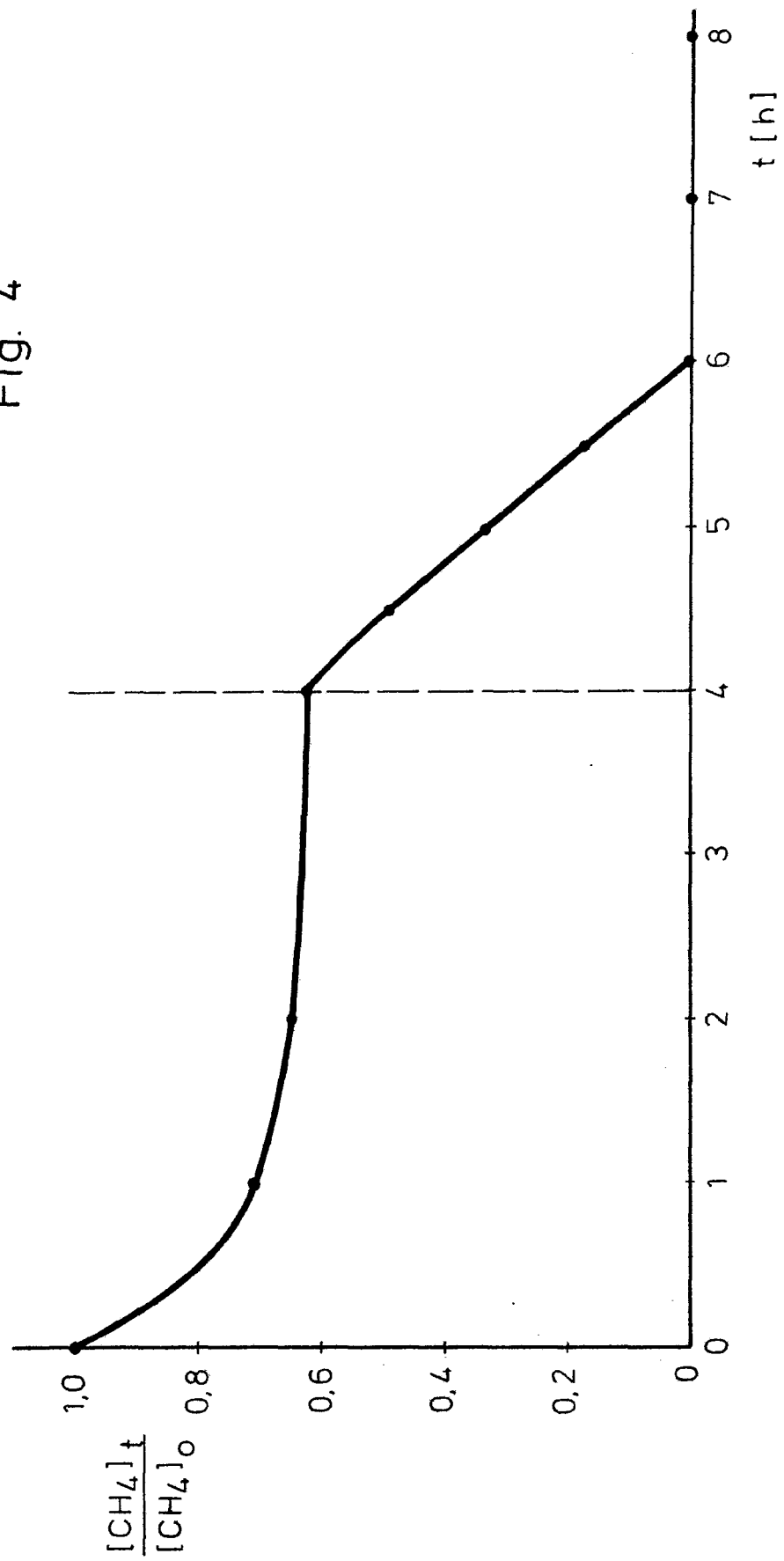
Fig. 3



3606317

3606317

Fig. 4



3606317

Fig. 5

