

(51) Int Cl⁴ : G 21 F 9/02; G 21 B 1/00.

A1

(22) **Date de dépôt : 27 février 1987.**

(30) Priorité : DE, 27 février 1986, n° P 36 06 317.7.

(43) Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 1 du 8 janvier 1988.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appar-
rentés :

71 Demandeur(s) : Société dite : KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH. — DE.

(72) Inventeur(s) : Ralf-Dieter Penzhorn, Manfred Glügla et Peter Schuster.

⑦③ Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : Cabinet Pierre Herrburger.

54) Procédé et dispositif pour la décontamination du gaz rejeté du cycle de combustible d'un réacteur nucléaire à fusion, gaz rejeté contaminé par des composants contenant du tritium et/ou du deutérium sous forme combinée chimiquement.

(57) a. Procédé et dispositif pour la décontamination du gaz rejeté du cycle de combustible d'un réacteur nucléaire à fusion, gaz rejeté contaminé par des composants contenant du tritium et/ou du deutérium sous forme combinée chimiquement.

b. Procédé pour la décontamination du gaz rejeté du cycle de combustible d'un réacteur nucléaire à fusion, gaz rejeté contaminé par des composants contenant du tritium et/ou du deutérium sous forme combinée chimiquement, caractérisé en ce que :

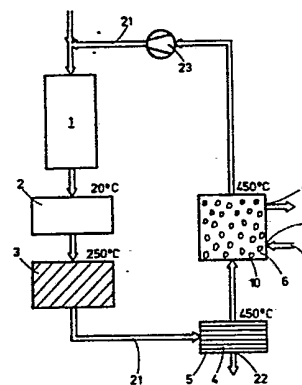
— le gaz rejeté portant avec lui de l'ammoniac contenant du tritium et/ou du deutérium et/ou des hydrocarbures contenant du tritium et/ou du deutérium, est amené dans les éléments pour la décomposition aussi bien de l'ammoniac que des hydrocarbures;

- les isotopes d'hydrogène libérés sont envoyés à travers une membrane 14, séparés du courant gazeux résiduel, puis évacués, et

— le gaz rejeté décontaminé est déchargé dans l'air environnant, par un conduit 8;

c. L'invention concerne un procédé et dispositif pour la décontamination du gaz rejeté du cycle de combustible d'un réacteur nucléaire à fusion, gaz rejeté contaminé par des

composants contenant du tritium et/ou du deutérium sous forme combinée chimiquement.



1

"Procédé et dispositif pour la décontamination du gaz rejeté du cycle de combustible d'un réacteur nucléaire à fusion, gaz rejeté contaminé par des composants contenant du tritium et/ou du deutérium sous forme combinée chimiquement"

5 L'invention concerne un procédé et un dispositif pour la décontamination du gaz rejeté du cycle de combustible d'un réacteur à fusion, gaz rejeté contaminé par des composants contenant du tritium et/ou du deutérium sous forme combinée chimiquement, dans lequel
10 procédé le tritium et/ou le deutérium est ou sont libérés de ses ou de leurs liaisons, séparés du gaz rejeté et recyclés dans le cycle de combustible.

Le gaz rejeté du cycle de combustible d'un réacteur nucléaire à fusion contient environ 55 %
15 en volume de gaz rares et environ 15 % en volume d'impuretés, y compris de faibles quantités résiduelles d'hydrogène lourd. Les impuretés se trouvent sous la forme d'argon, d'hydrocarbures tritiés et/ou deutérés, en particulier CH_4 tritié et/ou deutéré, d'eau tritiée et/ou
20 deutérée et d'ammoniac tritié et/ou deutéré. Le gaz rejeté doit, par conséquent, être séparé, ou décontaminé jusqu'aux valeurs limites autorisées pour l'émission, aussi bien du tritium libre que d'impuretés contenant du tritium, avant que le gaz rejeté résiduel puisse être
25 déchargé dans l'atmosphère environnante. En outre, la

5 récupération du tritium et du deutérium à partir des
composés les contenant et le recyclage du tritium et du
deutérium dans le cycle de combustible sont souhaitables
et, non en dernier lieu, pour la raison que l'on est
d'autant plus assuré de cette façon que le tritium est
maintenu hors de l'atmosphère environnante.

Un procédé et un dispositif pour la
décontamination tels que définis plus haut ont été propo-
sés dans "Proceedings of Tritium Technology in Fission,
10 Fusion and Isotopic Application", Dayton, Ohio, April 29
(1980), p. 115-118. Dans ce procédé, le gaz rejeté
contenant des impuretés doit d'abord traverser un réservoir
intermédiaire, puis passer dans un réacteur catalytique
pour la réduction de l'oxygène avec de l'hydrogène,
15 à 450 K, à la suite de quoi toutes les impuretés sont
retenues par adsorption dans un lit de tamis moléculaire
à 400 K, ce par quoi les impuretés sont désorbées, celles-
ci sont oxydées à 800 K dans un lit fixe donneur d'oxygène,
en eau contenant du tritium ou du deutérium et en compo-
20 sés exempts de tritium ou de deutérium, à savoir CO_2 , N_2
et A_2 . L'eau contenant du tritium ou du deutérium est
alors soumise à une congélation à 160 K, puis vaporisée
périodiquement et amenée à un lit chaud d'uranium-métal,
lequel transforme à 750 K l'eau en hydrogène contenant
D ou T et un UO_2 solide. Au lieu de la réduction au
25 moyen du lit d'uranium-métal, on peut également effectuer
une réduction à l'aide d'une cellule électrolytique.

Les procédés proposés jusqu'ici présentent
les inconvénients suivants :

- nombreuses étapes du processus,
- 30 - hautes températures et, par conséquent,
risque de pertes de tritium par perméation,
- fonctionnement du lit fixe donneur
d'oxygène à hautes températures, auxquelles est associé
un frittage éventuel des particules du lit fixe et un
excès de dégagement d'oxygène (désactivation),
35 lequel surcharge les absorbants métalliques chauds,

- réaction par oxydation de l'ammoniac et d'hydrocarbures et réduction inverse de l'eau formée (surcharge des absorbants métalliques chauds),
- oxydation de l'hydrogène et réduction inverse de l'eau formée (surcharge des absorbants métalliques chauds),
- important rejet de matières radioactives et ,
- formation d'oxydes d'azote pendant l'oxydation de NH_3 sur le lit solide donneur d'oxygène.

Le but de l'invention est de réaliser un procédé et un dispositif pour la décontamination du gaz rejeté du cycle de combustible d'un réacteur à fusion, gaz rejeté contaminé par des composants qui contiennent du tritium et/ou du deutérium sous forme combinée chimiquement, dans le procédé duquel soient évitées des pertes de tritium et/ou de deutérium par perméation et la forte surcharge des matériaux absorbants de type métal chaud, telles qu'elles se produisent dans les procédés correspondants connus jusqu'à présent, ainsi que la formation d'oxydes d'azote. Le procédé doit permettre d'économiser de l'énergie par rapport aux procédés connus jusqu'ici et doit être simple à mettre en oeuvre. Le tritium et/ou le deutérium libérés doivent pouvoir être recyclés dans le cycle de combustible sans autres traitements, à l'exception d'une séparation des isotopes.

Ce but est atteint selon l'invention, par le fait que :

- a) le gaz rejeté portant avec lui de l'ammoniac contenant du tritium et/ou du deutérium et/ou des hydrocarbures contenant du tritium et/ou du deutérium, est amené dans les éléments par des moyens, pour la décomposition (craquage) aussi bien de l'ammoniac que des hydrocarbures,

b) les isotopes d'hydrogène libérés sont envoyés à travers une membrane, séparés du courant gazeux résiduel, puis évacués, et

c) le gaz rejeté décontaminé est déchargé
5 dans l'air environnant par un conduit.

Comme moyen pour la décomposition de l'ammoniac, on utilise une membrane en palladium ou en un alliage d'argent et de palladium, ou un catalyseur à base de Ni, et comme moyen pour le craquage des hydro-
10 carbures, on utilise un catalyseur à base de Ni. Les réactions de décomposition et la séparation des isotopes d'hydrogène libérés sont effectuées successivement ou en une seule étape de processus. Une réalisation avantageuse du procédé selon l'invention est caractérisée en
15 ce que les réactions de décomposition de l'ammoniac et des hydrocarbures sont effectuées sur un catalyseur à base de Ni, fixé sur un support céramique de catalyseur, dans une gamme de températures comprise entre 250 et 450°C, en ce que la membrane est constituée de palladium ou
20 d'un alliage d'argent et de palladium et entoure le catalyseur, et en ce que le catalyseur qui se trouve à l'intérieur de la membrane est chauffé à la température de la réaction, conjointement avec la membrane.

De façon avantageuse, le gaz rejeté est
25 d'abord soumis à une oxydation sélective du composant CO en CO₂, sur un catalyseur d'oxydation, puis mis en contact avec un métal absorbant d'O₂, pour l'élimination de l'oxygène et pour la réduction de l'eau, à une température dans l'intervalle de 200 à 300°C, et enfin, pour
30 la décomposition de l'ammoniac et des hydrocarbures, mis en contact avec une membrane perméable aux isotopes de l'hydrogène, et avec un catalyseur à base de Ni, à des températures dans l'intervalle de 300 à 450°C.

Le dispositif selon l'invention, pour la
35 mise en oeuvre du procédé, comporte un réservoir tampon,

un lit de catalyseur et un lit de métal chauffable, et il est caractérisé en ce que, dans le sens de circulation du gaz rejeté dans un conduit en circuit fermé, sont disposés un réservoir tampon pour l'équilibrage de la
5 pression du gaz, un lit de catalyseur pour l'oxydation sélective de CO en CO₂, un lit de métal chauffable éliminant par réaction chimique O₂ et H₂O hors du gaz rejeté, un récipient contenant une ou plusieurs membranes chauffables à perméabilité sélective pour des isotopes
10 de l'hydrogène, récipient comportant une sortie de produit pour l'évacuation des isotopes d'hydrogène, un lit chauffable contenant un catalyseur régénérable à base de Ni, comportant une arrivée et une sortie pour un agent de régénération, ainsi qu'une ou plusieurs pompes.

15 Dans un perfectionnement avantageux du dispositif, est disposé un récipient refroidissable à l'extérieur à la place de la combinaison du récipient et du lit, et à l'intérieur du récipient refroidi sur sa face externe à une température $\leq 200^{\circ}\text{C}$, comportant
20 une sortie de gaz pour les isotopes d'hydrogène séparés du gaz rejeté, est disposé un contenant en palladium ou en un alliage de palladium et d'argent, contenant un catalyseur à base de Ni, comportant un conduit d'arrivée pour le gaz rejeté à décontaminer et un conduit d'évacua-
25 tion pour le gaz rejeté décontaminé, et le récipient comporte, entre sa paroi interne et le contenant, un dispositif de chauffage pour le contenant. Il est particulièrement avantageux que le contenant ait la forme d'un tube hélicoïdal.

30 Le gaz rejeté du cycle de combustible d'un réacteur nucléaire à fusion présente approximativement la composition suivante :

80 à 85 % en mole de He, Ar,
15 à 20 % en mole de N(D,T)₃, C(D,T)₄,
35 (D,T)₂O, (D,T)₂, CO, CO₂, N₂ et O₂.

Il est évident que dans les composés correspondants, une partie des isotopes d'hydrogène lourds peut être remplacée par de l'hydrogène léger (protium).

5 On peut voir les avantages du procédé selon l'invention et du dispositif selon l'invention dans le fait que :

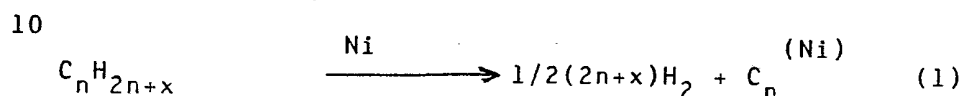
- a) on parvient à une réduction du nombre des étapes de processus ;
- 10 b) à l'exception des températures pour la décomposition de NH_3 et CH_4 , la température maximale d'opération dans le système en circuit fermé n'excède pas 300°C , et, par conséquent, aucune perte de tritium par perméation à travers les parois métalliques ne peut
15 avoir lieu ;
- c) on parvient à une réduction au minimum du rejet de matières radioactives ;
- d) on obtient une diminution de la surcharge de l'absorbant d'oxygène (du lit de métal) à
20 un minimum (pas de formation d' O_2 in situ par décomposition thermique du lit solide donneur d'oxygène (lit de catalyseur pour l'oxydation sélective de CO ou CO_2) : pas d'oxydation de H_2 ni de réduction inverse) ;
- e) il ne se produit aucune formation
25 d'oxydes d'azote ; et
- f) dans le cas de la conjonction de la décomposition des impuretés tritiées et/ou deutérées de l'ammoniac et d'hydrocarbures avec la séparation du tritium ou du deutérium : déplacement de la thermodyna-
30 mique et de la cinétique des réactions chimiques dans une direction plus avantageuse pour le procédé.

Dans le procédé cité à propos de l'état de la technique, on peut constater des pertes d'hydrogène lourd par perméation, aussi bien lors de l'oxydation
35 catalytique des composants oxydables du gaz rejeté, que

lors de la réduction de l'eau en hydrogène dans le lit d'uranium.

Dans le procédé selon l'invention, on envoie le gaz rejeté, en tant que gaz de charge, dans un conduit tubulaire en circuit fermé, on le fait traverser un réservoir tampon et passer ensuite, aux environs de la température ambiante (20 à 25°C), sur un lit solide fonctionnant en tant que catalyseur. Celui-ci contient par exemple de l'Hopcalite (CuO/MnO_2) ou de la Perowskite (marques déposées). Sur ce lit solide, l'oxygène et le monoxyde de carbone contenus dans le gaz rejeté sont transformés sélectivement en CO_2 . Dans le cas d'une présence insuffisante d'oxygène dans le gaz, le lit solide libère des quantités stochiométriques d'oxygène. Le gaz rejeté quittant ce catalyseur est ensuite envoyé sur un lit qui peut contenir par exemple de l'uranium-métal ou du titane-métal, à une température comprise entre 200 et 300°C, de préférence à 250°C, dans le lit duquel l'eau est décomposée avec formation d'hydrogène et, par exemple, d'oxyde d'uranium, et éventuellement de l'oxygène non transformé en anhydride carbonique est absorbé. Le gaz rejeté quittant cet absorbant d'oxygène est ensuite envoyé dans un récipient comportant des membranes en palladium ou en un alliage de palladium et d'argent, à une température comprise entre 300 et 450°C, de préférence à 400-450°C, et l'ammoniac contenu dans le gaz rejeté est décomposé quantitativement sur les membranes. Les membranes peuvent avoir la configuration d'un tube ou d'un faisceau de tubes chauffé directement, entouré d'un récipient externe refroidi. L'hydrogène lourd formé lors du craquage est évacué hors de ce récipient et recyclé dans le cycle de combustible du réacteur à fusion, au besoin après passage dans une installation de séparation d'isotopes de l'hydrogène. Le gaz rejeté, séparé de cette façon de l'ammoniac, est

ensuite envoyé sur un lit solide contenant un catalyseur à base de nickel, lequel est chauffé à une température de 250 à 450°C, de préférence à 450°C, pour la décomposition des hydrocarbures, en particulier du méthane. La décomposition s'effectue selon la formule suivante, dans laquelle on désigne globalement, pour simplifier, tous les isotopes de l'hydrogène par H ou, respectivement, H₂ (on conserve également dans ce qui suit ce mode de désignation simplifié) :



Le catalyseur s'épuise avec le temps et doit être, soit éliminé, soit régénéré avec de l'hydrogène léger, à une température suffisamment élevée, selon la formule suivante :



20

Le gaz résiduel peut, selon son degré de pureté, soit être déchargé directement dans l'air environnant, soit être remis en circuit jusqu'à l'obtention du degré de pureté requis, auquel cas il traverse à nouveau d'abord le réservoir tampon et ensuite les lits de catalyseurs, absorbants d'oxygène et récipients décrits plus haut.

Alors que le procédé connu consiste en au moins 7 étapes de processus dont les températures d'opération respectives sont très différentes les unes des autres, la plus grande différence de température entre deux étapes successives étant de 640°C, le procédé selon l'invention est conçu de telle façon que les trois ou quatre étapes comportant des différences de température nettement plus faibles, dans un sens exclusivement

croissant. Alors que dans le procédé appartenant à l'état de la technique, l'oxydation catalytique de tous les composants oxydables du gaz rejeté est effectuée à 527°C, dans le procédé selon l'invention, l'oxydation catalytique n'est utilisée sélectivement que pour CO à basses températures, situées dans l'intervalle de 20 à 25°C. Faisant suite à cette oxydation dans le procédé selon l'invention, la réduction de l'eau et l'élimination de l'oxygène au moyen d'un métal absorbant, à une température modérée, par exemple à 250°C, permettent ensuite la ou les étapes de décomposition de l'ammoniac et d'hydrocarbures. A ce propos, pour la décomposition quantitative de l'ammoniac, il est indifférent que celui-ci soit décomposé sur la membrane en palladium ou en alliage d'argent et de palladium ou sur le catalyseur à base de Ni.

Dans ce qui suit, on illustre l'invention plus en détail à l'aide de quelques figures et de la description d'essais donnés à titre d'exemples non limitatifs.

- la figure 1 est une représentation schématique d'un exemple du dispositif selon l'invention, dans lequel la décomposition de l'ammoniac et la décomposition des hydrocarbures sont effectuées dans deux éléments distincts du dispositif,
- la figure 2 montre, également en représentation schématique, une autre variante du dispositif selon l'invention, dans laquelle ammoniac et hydrocarbures sont décomposés simultanément dans le même élément du dispositif,
- la figure 3 montre une représentation schématique de l'installation expérimentale avec laquelle on a évalué l'efficacité du procédé selon l'invention,
- sur la figure 4, on peut voir l'efficacité de la réaction de décomposition du méthane ;
- sur la figure 5 on peut voir celle de la réaction de

décomposition de l'ammoniac.

Les exemples de dispositifs représentés sur les figures 1 et 2 ne diffèrent essentiellement que par le fait que la combinaison du récipient refroidi 5 extérieurement 5, qui contient les membranes chauffées à 450°C, avec le lit 10 chauffé intérieurement à 450°C, refroidi extérieurement de l'exemple représenté sur la figure 1, est remplacée dans l'exemple de la figure 2 par un élément unique, à savoir par le récipient refroidi 10 extérieurement 11 qui contient le tube-membrane 14 chauffé à 400°C. Dans ce dernier exemple, le tube-membrane 14, enroulé en hélice, contient le catalyseur à base de Ni 13, fixé sur un support céramique. La régénération du catalyseur à base de nickel 13, chargé de carbone, est effectuée par injection de l'agent de régénération, constitué par exemple de l'hydrogène léger 25, par la sortie de gaz 12 et à travers le tube-membrane 14. A cette fin, on ferme au préalable la vanne 24 dans le conduit 21 et on ouvre la vanne 27. Aux environs de la même température, 450°C environ, le carbone réagit avec l'hydrogène selon l'équation (2).

Le mélange de méthane et l'hydrogène résultant 28 est évacué par la sortie d'agent de régénération 26 du conduit 21. Les autres éléments de ces deux dispositifs sont énumérés dans la liste ci-après et ne demandent pas d'autre explication :

1. Réservoir tampon
 2. Lit de catalyseur comportant par exemple de l'Hopcalite
 - 30 3. Lit de métal comportant par exemple de l'uranium
 4. Membrane, par exemple en palladium
 6. Catalyseur à base de nickel
 7. Entrée de l'agent de régénération
- 35 dans le lit 10

11

8. Sortie de l'agent de régénération
hors du lit 10
9. Agent de régénération, par exemple H_2
12. Sortie de gaz pour les isotopes d'hydro-
5 gène sortant du récipient 11
15. Conduit d'amenée dans le récipient 11
pour le gaz rejeté provenant du lit de métal, en connexion
avec le conduit 21
16. Conduit de sortie hors du récipient
10 11 pour le gaz rejeté décontaminé
17. Paroi interne du récipient 11
18. Dispositif de chauffage pour le
contenant 14
19. Dispositif de refroidissement du
15 récipient 11
21. Conduit en circuit fermé
22. Sortie de gaz pour les isotopes
d'hydrogène sortant du récipient 5
23. Pompes.
- 20 On a examiné le procédé selon l'invention,
eu égard à son efficacité, dans une installation expé-
rimentale qui est représentée schématiquement sur la
figure 3. A cette fin, pour remplacer un véritable gaz
rejeté provenant d'un cycle de combustible d'un réac-
25 teur nucléaire à fusion, on a simulé un gaz de processus
à traiter, en utilisant chaque fois des mélanges gazeux
composés d'hélium avec jusqu'à 15 % en mole d'ammoniac
et/ou de méthane, sans ou avec addition de faibles
quantités d'autres gaz significatifs. Ces mélanges gazeux
30 ont été préparés dans l'installation expérimentale, par
introduction d'hélium par la soupape d'admission 31,
d'ammoniac par la soupape d'admission 32, de méthane
par la soupape d'admission 33, et d'autres gaz par la
soupape d'admission 30. A un débit élevé, c'est-à-dire
35 à une grande vitesse de circulation, à savoir à

150 litres/heure, on a fait passer les mélanges gazeux par le lit de catalyseur à base de nickel 36. Le catalyseur se trouvant dans un tube de quartz est chauffé extérieurement à la température désirée, au
5 moyen d'un four tubulaire amovible (non indiqué sur la figure mais représenté par le dispositif de chauffage 37). Le four tubulaire est connecté à un régulateur entièrement électronique (non représenté sur la figure). Le mélange gazeux a été ensuite envoyé dans une membrane
10 en Pd/Ag 41, que l'on a fait fonctionner à une température $\leq 450^{\circ}\text{C}$ à l'aide d'un dispositif de chauffage 38, et l'hydrogène formé par la décomposition catalytique du méthane ou de l'ammoniac a été séparé et évacué en continu par la sortie 42. Aussi bien le récipient du
15 catalyseur 36 que la membrane en Pd/Ag 41 peuvent être chacun contournés par une dérivation 39 ou respectivement 40. On a ensuite analysé la composition du gaz résultant à l'aide d'un chromatographe à gaz 43, auquel est relié, pour l'évaluation, un intégrateur imprimant
20 44, en utilisant du Porapak Q, du Porapak R (marques déposées) ou des colonnes de tamis moléculaire 5A. En outre, un spectromètre de masse quadrapolaire 46 est relié directement au circuit 52 par un système d'admission de gaz 45. Au moyen du système d'admission de gaz
25 45, on peut amener au spectromètre de masse, fonctionnant sous vide poussé, un mélange gazeux à haute pression (par exemple pression atmosphérique) sans altération de la composition en pourcentage. Afin d'éviter des effets de condensation, le système d'admission de gaz
30 est chauffé (ce qui n'est pas représenté sur la figure). Pour l'évaluation des données, on a utilisé un calculateur 48 qui est connecté au spectromètre de masse quadrapolaire 46 par un élément de couplage 47. En raison de la haute sensibilité de la spectrométrie de masse,
35 seules de très faibles quantités des échantillons sont

requises pour chaque analyse. Ainsi, on peut prélever des échantillons pratiquement en continu dans le circuit pendant une période de plusieurs heures, sans qu'il en résulte une chute de pression. Pour les essais, on a choisi un débit très élevé. De ce fait, la conversion à chaque passage s'est révélée faible et il a été possible d'effectuer facilement l'interprétation des résultats des mesures selon le principe d'un réacteur à chargement en mode discontinu.

10 L'installation expérimentale contenait encore plusieurs régulateurs de pression 34, manomètres 35, un récipient d'expansion 49, un débitmètre 50 et plusieurs pompes 51, ainsi que des soupapes.

Essai A :

15 Décomposition catalytique du méthane dans les éléments.

Dans l'installation expérimentale décrite plus haut, on a mis en circuit par pompage un mélange composé d'hélium et de 14,5 % en mole de méthane, à 450°C, sur un catalyseur à base de nickel, fixé sur support céramique, ayant la dénomination commerciale BASF type G1-22. Le volume en circuit était de 6 litres, le volume du catalyseur était de 5 ml.

Première partie de l'essai :

25 La température du récipient contenant les membranes de palladium a été maintenue à 25°C. La caractéristique de la décomposition du méthane dans de l'hélium en tant que gaz porteur a été effectuée par analyse de la teneur en méthane et en hydrogène par spectrométrie de masse. La figure 4 montre le résultat dans la partie gauche de la courbe (jusqu'à 4 heures). Au début de l'essai, on a pu constater une décomposition du méthane, mais qui n'a plus progressée au bout de deux heures environ. Une analyse XPS (XPS = spectroscopie photo-électronique) de la surface du catalyseur a révélé

que le carbone produit se trouvait sous forme élémentaire et non sous forme de carbure.

Deuxième partie de l'essai :

Cependant, si l'on chauffe la membrane de palladium à 400°C, l'hydrogène formé par la réaction de décomposition du méthane est évacué en continu hors du système. En raison de cela, un déplacement de l'équilibre chimique en direction produit-hydrogène a lieu, ce qui a pour conséquence que la réaction devient quantitative (voir figure 4, partie droite de la courbe, entre 4 et 6 heures).

Troisième partie de l'essai :

On a obtenu la régénération du catalyseur à base de nickel en envoyant de l'hydrogène léger, dans de l'hélium en tant que gaz porteur, dans l'intervalle de température compris entre 250 et 450°C. Le carbone élémentaire qui s'était déposé sur la catalyseur à base de nickel a été transformé en méthane par l'apport d'hydrogène, et a été évacué hors de l'installation expérimentale. On a pu mettre en évidence la formation de méthane.

Essai B :

Décomposition catalytique de l'ammoniac dans les éléments :

On a fait passer dans l'installation expérimentale un mélange gazeux composé d'hélium et d'environ 15 % en mole d'ammoniac, à un débit de 18 litres/heure. Lors de ce passage, l'ammoniac a été décomposé à 400°C dans le récipient contenant la membrane en Pd/Ag (surface : 1,2 m²). La figure 5 montre la variation de la vitesse de décomposition, mesurée par spectrométrie de masse, en fonction de quatre concentrations initiales d'ammoniac. Les pressions partielles de l'ammoniac aux concentrations initiales étaient de :

15

° 8710 Pa

* 3548 Pa

Δ 1414 Pa

♀ 933 Pa

5 La constante de la vitesse de réaction,
déterminée par la décomposition de l'ammoniac, s'est
élevée à 4×10^{13} molécules par cm^2 et par seconde.
La réaction est quantitative.

Exemple comparatif pour un mélange d'hélium et de
10 méthane :

En contournant le catalyseur à base de
nickel, on a pompé en circuit, sur la membrane de
palladium, un mélange composé d'hélium et d'environ
15 % en mole de méthane, à une vitesse de circulation
15 de 18 litres/heure, pendant une période de 4 heures.
La température de la membrane de palladium était de
400°C. Aucune diminution de la concentration du méthane
n'a pu être décalée par spectrométrie de masse. Cela
signifie que sur la membrane de palladium seul l'ammoniac
20 avait été décomposé, et pas le méthane. Par contre,
sur le catalyseur à base de nickel, non seulement le
méthane, mais également l'ammoniac est décomposé.

Il est à remarquer dans le dispositif
que le contenant (récipient) a la forme d'un tube hélicoïdal.

R E V E N D I C A T I O N S

- 1°) Procédé pour la décontamination du gaz rejeté du cycle de combustible d'un réacteur nucléaire à fusion, gaz rejeté contaminé par des composants contenant du tritium et/ou du deutérium sous forme combinée chimiquement, dans le procédé duquel le tritium et/ou le deutérium est ou sont libéré(s) de ses ou de leurs liaisons, séparé(s) du gaz rejeté et recyclé(s) dans le cycle de combustible, caractérisé en ce que :
- a) le gaz rejeté portant avec lui de l'ammoniac contenant du tritium et/ou du deutérium et/ou des hydrocarbures contenant du tritium et/ou du deutérium, est amené dans les éléments par des moyens, pour la décomposition (craquage) aussi bien de l'ammoniac que des hydrocarbures,
 - b) les isotopes d'hydrogène libérés sont envoyés à travers une membrane (4), séparés du courant gazeux résiduel, puis évacués, et
 - c) le gaz rejeté décontaminé est déchargé dans l'air environnant, par un conduit (8).
- 2°) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise comme moyen pour la décomposition de l'ammoniac une membrane en palladium ou en un alliage d'argent et de palladium, ou un catalyseur à base de Ni, et pour la décomposition des hydrocarbures, un catalyseur à base de Ni, et les réactions de décomposition et la séparation des isotopes d'hydrogène libérés sont effectuées successivement ou en une seule étape de processus.
- 3°) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les réactions de décomposition de l'ammoniac et des hydrocarbures sont effectuées sur un catalyseur à base de Ni, fixé sur un support céramique de catalyseur, dans l'intervalle de températures compris entre 250 et 450°C, en ce que la membrane est constituée

de palladium et d'argent qui entoure le catalyseur, et en ce que le catalyseur se trouvant à l'intérieur de la membrane est chauffée à la température de la réaction, conjointement avec la membrane.

5 4°) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le gaz rejeté est d'abord soumis à une oxydation sélective du composant CO en CO₂ sur un catalyseur d'oxydation, puis mis en contact, pour l'élimination de l'oxygène et pour la réduction de
10 l'eau, avec un métal absorbant l'oxygène, à une température dans l'intervalle de 200 à 300°C, et enfin mis en contact pour la décomposition de l'ammoniac et des hydrocarbures, avec une membrane perméable aux isotopes de l'hydrogène, et avec un catalyseur à base de Ni,
15 à des températures situées dans l'intervalle de 300 à 450°C.

 5°) Dispositif pour la mise en oeuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, lequel comporte un réservoir tampon, un
20 lit de catalyseur et un lit de métal chauffable, caractérisé en ce que, dans le sens de circulation du gaz rejeté dans un conduit en circuit fermé (21), sont, disposés un réservoir tampon (1) pour l'équilibrage de la pression du gaz, un lit de catalyseur (2) pour
25 l'oxydation sélective de CO ou CO₂, un lit de métal chauffable (3), éliminant par réaction chimique l'oxygène et l'eau hors du gaz rejeté, un récipient (5) contenant une ou plusieurs membranes chauffable(s) (4) à perméabilité sélective pour les isotopes de l'hydrogène,
30 récipient comportant une sortie de produit (22) pour les isotopes d'hydrogène, un lit chauffable (10) contenant un catalyseur régénérable à base de Ni (6), comportant une entrée (7) et une sortie (8) pour un agent de régénération (9), ainsi qu'une ou plusieurs pompes (23).

35 6°) Dispositif selon la revendication

- 5, caractérisé en ce que, à la place de la combinaison du récipient (5) et du lit (10), est disposé un récipient (11) refroidissable extérieurement, et en ce que, à l'intérieur du récipient (11) refroidi à une température
- 5 $\leq 200^{\circ}\text{C}$ sur sa face externe, comportant une sortie de gaz (12) pour les isotopes d'hydrogène séparés du gaz rejeté, est disposé un contenant (14) en palladium ou en un alliage de palladium et d'argent, contenant un catalyseur à base de Ni (13), comportant un conduit
- 10 d'amenée (15) pour le gaz rejeté à décontaminer, et un conduit d'évacuation (16) pour le gaz rejeté décontaminé, et en ce que le récipient (11) présente entre sa paroi interne (17) et le contenant (14) un dispositif de chauffage (18) pour le contenant.
- 15 7°) Dispositif selon la revendication 6, caractérisé en ce que le contenant (14) a la forme d'un tube hélicoïdal.

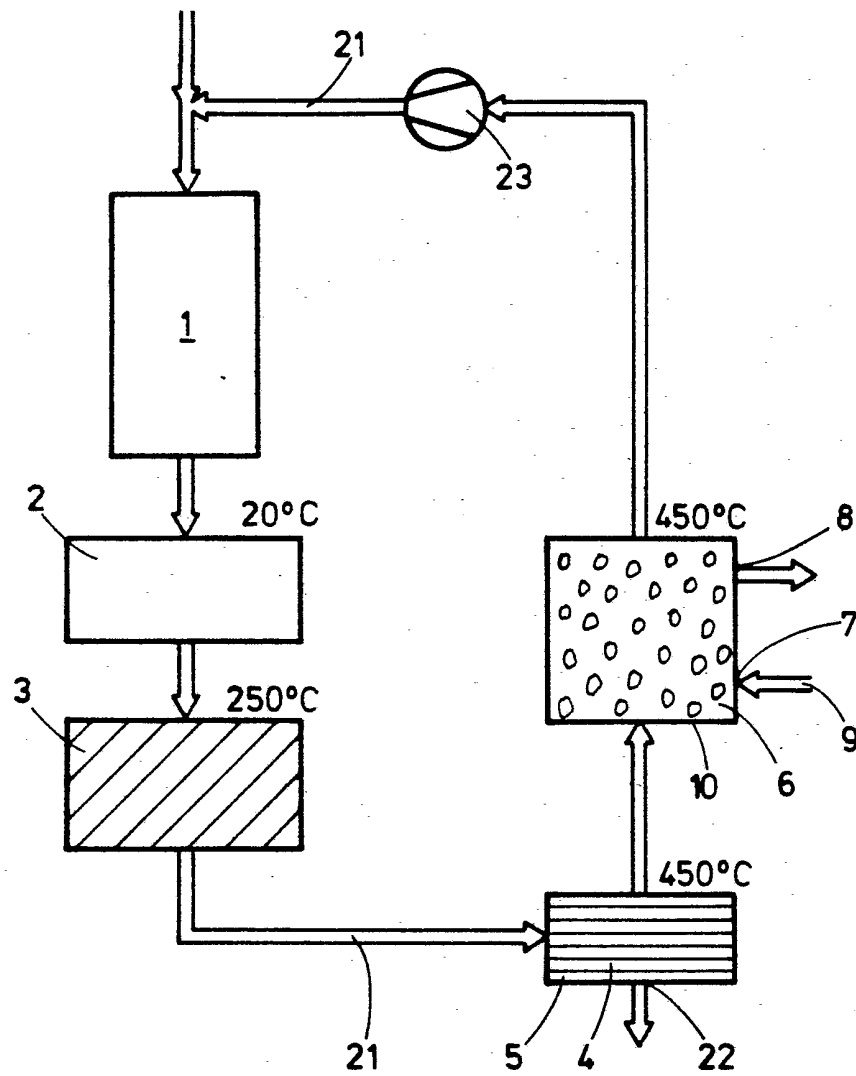


Fig.1

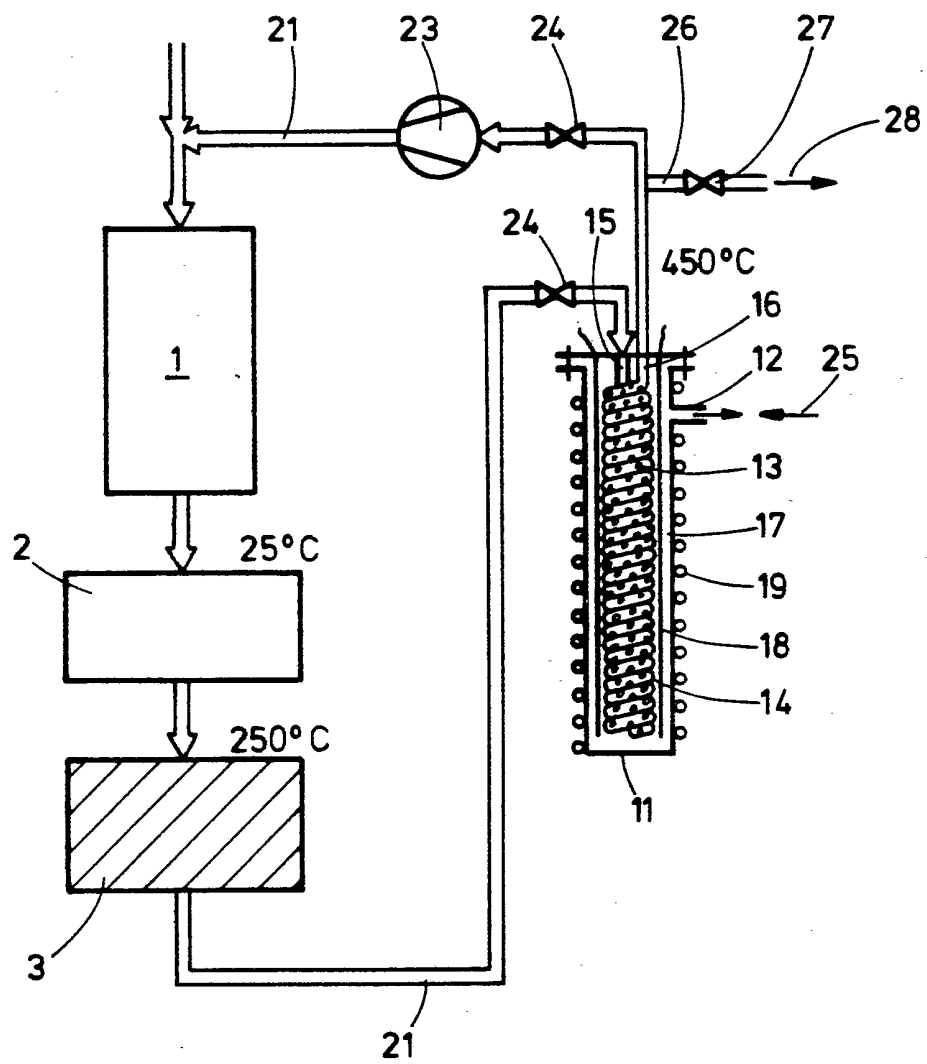


Fig.2

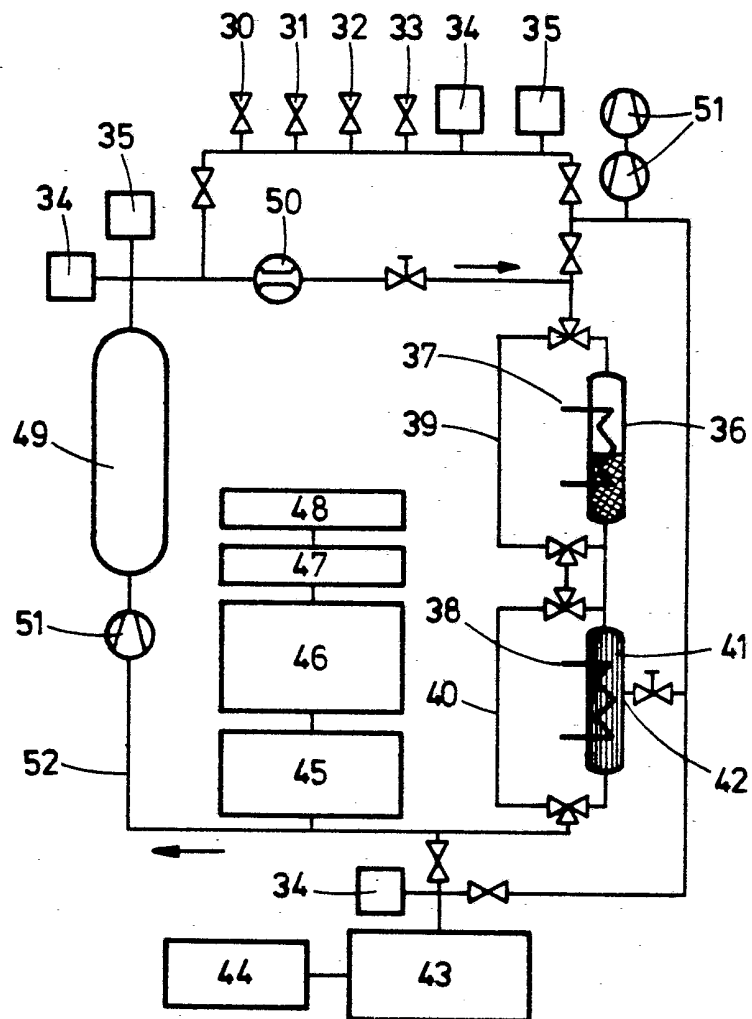


Fig.3

Fig. 4

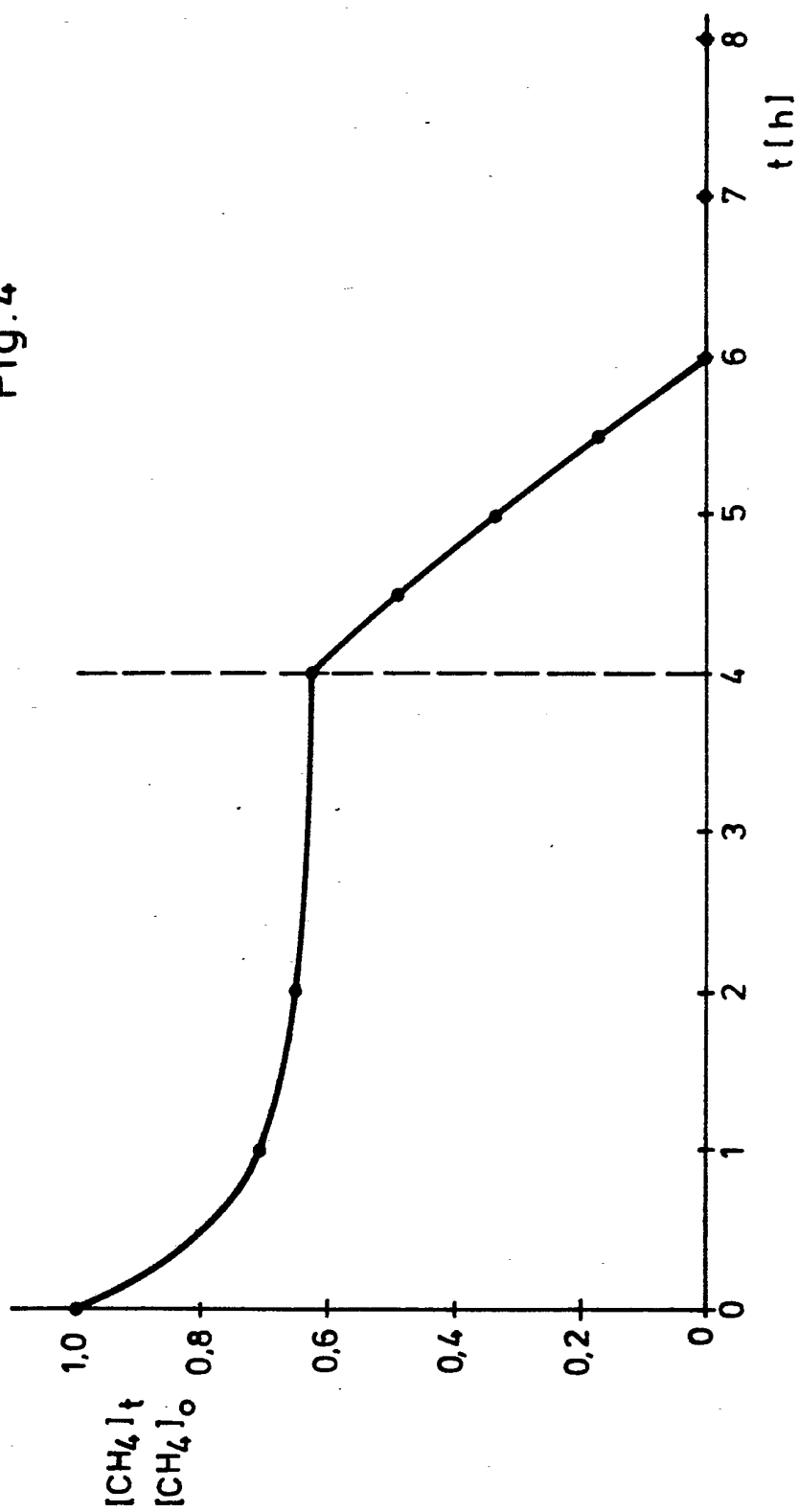


Fig.5

