

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



WIPO | PCT



(10) Numéro de publication internationale
WO 2018/138441 A1

(43) Date de la publication internationale
02 août 2018 (02.08.2018)

(51) Classification internationale des brevets :
C07C 233/05 (2006.01) *C22B 60/04* (2006.01)
C22B 60/02 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2018/050172

(22) Date de dépôt international :
25 janvier 2018 (25.01.2018)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
17 50657 26 janvier 2017 (26.01.2017) FR

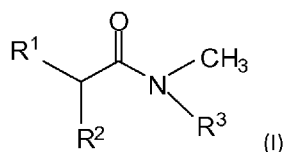
(71) Déposants : COMMISSARIAT A L'ENERGIE
ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES

[FR/FR] ; Bat le Ponant 25 rue Leblanc, 75015 Paris (FR).
Orano Cycle [FR/FR] ; Tour Areva - 1 Place Jean Mil-
lier, 92400 COURBEVOIE (FR). **ELECTRICITE DE**
FRANCE [FR/FR] ; 22-30 Avenue de Wagram, 75008
PARIS (FR).

(72) Inventeurs : **MILANOLE, Gaëlle** ; 127 avenue de Ver-
dun, Villa 9, 84100 ORANGE (FR). **RUSSELLO, Emilie**
; Appt. 4, Résidence Villa Stes Maries, 95 Chemin Ste Ma-
rie, 30200 BAGNOLS SUR CEZE (FR). **MARIE, Cécile** ;
Appt 203, Les Arcades, 74 rue Guillaume Puy, 84000 AVI-
GNON (FR). **MIGUIRDITCHIAN, Manuel** ; 34 rue de la
Banasterie, 84000 AVIGNON (FR). **SOREL, Christian** ;
7 allée de l'abbé Joseph Persat, 30400 VILLENEUVE LES
AVIGNON (FR).

(54) Title: DISSYMMETRIC *N,N*-DIALKYLAMIDES USED PARTICULARLY FOR SEPARATING URANIUM(VI) FROM PLUTONIUM(IV), SYNTHESIS THEREOF AND USES OF SAME

(54) Titre : *N,N*-DIALKYLAMIDES DISSYMMÉTRIQUES, UTILES NOTAMMENT POUR SÉPARER L'URANIUM(VI) DU PLUTONIUM(IV), LEUR SYNTHÈSE ET LEURS UTILISATIONS



(57) Abstract: The invention relates to novel dissymmetric *N,N*-dialkylamides of formula (I) in which: R^1 represents a linear C_1 to C_4 alkyl, R^2 represents a linear C_1 to C_{10} alkyl, and R^3 represents a linear or branched C_6 to C_{15} alkyl, provided that R^3 is different from a *n*-octyl, *n*-decyl, *n*-dodecyl, 2-ethylhexyl and 2-ethyloctyl group when R^1 represents a *n*-butyl group and R^2 represents an ethyl group. The invention also relates to a method for synthesising said *N,N*-dialkylamides, and to the uses of same for extracting uranium and/or plutonium from an aqueous acid solution or for fully or partially separating the uranium from the plutonium contained in an aqueous acid solution and, in particular, to a solution resulting from the dissolution of spent nuclear fuel in nitric acid. The invention further relates to a method for the treatment of an aqueous solution resulting from the dissolution of spent nuclear fuel in nitric acid, which allows the uranium and the plutonium contained in said solution to be extracted, separated and decontaminated in a single cycle, without having to perform a plutonium reduction operation, and in which one of said *N,N*-dialkylamides or a mixture of same is used as an extractant. The invention is applicable in the treatment of spent nuclear fuel.

(57) Abrégé : L'invention se rapporte à de nouveaux *N,N*-dialkylamides dissymétriques de formule (I) ci-après : dans laquelle : R^1 représente un alkyle linéaire en C_1 à C_4 , R^2 représente un alkyle linéaire en C_1 à C_{10} , et R^3 représente un alkyle linéaire ou ramifié en C_6 à C_{15} ; à la condition que R^3 soit différent d'un groupe *n*-octyle, *n*-décyle, *n*-dodécyle, 2-éthylhexyle et 2-éthyl-octyle quand R^1 représente un groupe *n*-butyle et R^2 représente un groupe éthyle. Elle se rapporte aussi à un procédé permettant de synthétiser ces *N,N*-dialkylamides ainsi qu'à leurs utilisations pour extraire l'uranium et/ou le plutonium d'une solution aqueuse acide ou pour séparer totalement ou partiellement l'uranium du plutonium à partir d'une solution aqueuse acide, en particulier une solution issue de la dissolution d'un combustible nucléaire usé dans l'acide nitrique. Elle se rapporte en outre à un procédé de traitement d'une solution aqueuse issue de la dissolution d'un combustible nucléaire usé dans l'acide nitrique, qui permet d'extraire,

(74) **Mandataire : GUERRE, Fabien** ; BREVALEX, 95, rue d'Amsterdam, 75378 PARIS CEDEX 8 (FR).

(81) **États désignés** (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible*) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) **États désignés** (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

de séparer et de décontaminer l'uranium et le plutonium présents dans cette solution en un seul cycle et sans recourir à une opération de réduction du plutonium, et dans lequel l'un de ces *N,N*-dialkylamides ou un mélange de ceux-ci est utilisé comme extractant. Domaine d'applications : traitement des combustibles nucléaires usés.

***N,N*-DIALKYLAMIDES DISSYMMÉTRIQUES, UTILES NOTAMMENT POUR SÉPARER L'URANIUM(VI) DU PLUTONIUM(IV), LEUR SYNTHÈSE ET LEURS UTILISATIONS**

DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE

L'invention se rapporte à de nouveaux *N,N*-dialkylamides dissymétriques ainsi qu'à un procédé permettant de les synthétiser.

5 Elle se rapporte de plus à l'utilisation de ces *N,N*-dialkylamides comme extractants, pour extraire l'uranium(VI) et/ou le plutonium(IV) d'une solution aqueuse acide et, en particulier, d'une solution aqueuse issue de la dissolution d'un combustible nucléaire usé dans l'acide nitrique.

10 Elle se rapporte aussi à l'utilisation de ces *N,N*-dialkylamides comme extractants, pour séparer, totalement ou partiellement, l'uranium(VI) du plutonium(IV) à partir d'une solution aqueuse acide et, en particulier, d'une solution aqueuse issue de la dissolution d'un combustible nucléaire usé dans l'acide nitrique.

15 Elle se rapporte encore à un procédé de traitement d'une solution aqueuse issue de la dissolution d'un combustible nucléaire usé dans l'acide nitrique, qui permet d'extraire, de séparer et de décontaminer l'uranium(VI) et le plutonium(IV) présents dans cette solution en un seul cycle et sans recourir à une quelconque opération de réduction du plutonium(IV), et dans lequel l'un de ces *N,N*-dialkylamides ou un mélange de ceux-ci est utilisé comme extractant.

20 L'invention trouve notamment application dans le traitement de combustibles nucléaires usés à base d'uranium (notamment d'oxydes d'uranium – UOX) ou d'uranium et de plutonium (notamment d'oxydes mixtes d'uranium et de plutonium – MOX).

ÉTAT DE LA TECHNIQUE

25 Le procédé PUREX, qui est mis en œuvre dans toutes les usines de traitement des combustibles nucléaires usés existant dans le monde (La Hague en France,

Rokkasho au Japon, Sellafield au Royaume-Uni, etc), utilise le phosphate de tri-*n*-butyle (ou TBP) comme extractant, pour récupérer l'uranium et le plutonium, par extraction liquide-liquide, à partir de solutions aqueuses issues de la dissolution de ces combustibles dans l'acide nitrique.

5 Dans ce procédé, le TBP est utilisé en solution à 30% (v/v) dans un diluant organique (tétrapropylène hydrogéné (ou TPH) ou *n*-dodécane). Cette solution organique est communément appelée « solvant » dans le domaine considéré.

La récupération de l'uranium et du plutonium par le procédé PUREX est effectuée en plusieurs cycles :

10 – un premier cycle de purification de l'uranium et du plutonium (nommé « 1CUPu »), qui vise à décontaminer l'uranium et le plutonium vis-à-vis de l'américium, du curium et des produits de fission avec une partition de l'uranium et du plutonium en deux flux aqueux dès ce premier cycle, par désextraction réductrice du plutonium ;

15 – un second cycle de purification de l'uranium (nommé « 2CU »), qui vise à parfaire la décontamination de l'uranium pour atteindre les spécifications définies par les normes ASTM pour l'uranium, produit fini ; et

– un second cycle et, dans le cas de certaines usines, un troisième cycle de purification du plutonium (respectivement nommés « 2CPu » et « 3CPu »), qui visent à
20 parfaire la décontamination du plutonium pour atteindre les spécifications définies par les normes ASTM pour le plutonium, produit fini, et à le concentrer avant sa conversion en oxyde.

Les performances du procédé PUREX sont satisfaisantes et le retour d'expérience acquis depuis le démarrage des usines qui le mettent en œuvre est positif.

25 L'emploi du TBP présente toutefois des limites qui s'opposent à la possibilité d'atteindre avec cet extractant les objectifs de simplicité, de compacité et de sûreté améliorée fixés pour les futures usines de traitement de combustibles nucléaires usés, visant notamment à réaliser une partition de l'uranium et du plutonium en deux flux aqueux sans utiliser d'agents réducteurs.

Ces limites sont les suivantes :

* les facteurs de décontamination de l'uranium et du plutonium vis-à-vis de certains produits de fission (technétium et ruthénium) et transuraniens (Np) sont insuffisants en sortie du premier cycle de purification, d'où une impossibilité à réaliser avec le TBP un schéma qui permettrait de conduire en un seul cycle à l'obtention de produits finis satisfaisant aux spécifications précitées ;

* la partition de l'uranium et du plutonium en deux flux aqueux nécessite de réduire le plutonium(IV) en plutonium(III) (car, avec le TBP, le facteur de séparation entre l'uranium(VI) et le plutonium(IV) est insuffisant et ce, quelle que soit l'acidité de la solution aqueuse utilisée pour réaliser cette partition) et, par conséquent, d'utiliser des agents réducteurs et anti-nitreux en quantités importantes, lesquels génèrent par dégradation des espèces instables et réactives et sont donc contraignants en termes de sûreté ;

* les produits de dégradation du TBP influent sur les performances du procédé ; notamment, le phosphate de di-*n*-butyle (ou DBP) conduit à la formation de complexes métalliques dont certains sont insolubles et peuvent provoquer une rétention du plutonium dans le solvant, d'où la nécessité de procéder à une opération nommée « Barrage Pu », qui est située en aval de la désextraction réductrice du plutonium et qui vise à parfaire cette désextraction ;

* le risque de formation d'une 3^{ème} phase induite par la présence du plutonium est limitant vis-à-vis de la mise en œuvre d'un schéma concentrant en plutonium (pour des risques de criticité) ou d'un schéma permettant le traitement de combustibles nucléaires usés à forte teneur en plutonium comme les combustibles MOX provenant de réacteurs à eau légère ou de réacteurs à neutrons rapides ;

* la désextraction de l'uranium du solvant, dans lequel il a été préalablement extrait, est incomplète si elle est réalisée à température ambiante, d'où la nécessité de réaliser cette désextraction à une température de 50°C (qui correspond à la température maximale qu'autorise le point éclair du solvant) ; toutefois, même à cette température, la désextraction de l'uranium est non concentrante (le rapport de débits organique/aqueux (O/A) étant inférieur ou égal à 1) ;

* la solubilité du TBP, qui est non négligeable en phase aqueuse (jusqu'à 300 mg/L selon l'acidité de la phase aqueuse), oblige la mise en œuvre de lavages au diluant organique des phases aqueuses issues des différents cycles d'extraction pour récupérer le TBP solubilisé dans ces phases aqueuses ; et

5 * l'incinération du TBP utilisé et de ses produits de dégradation génère des déchets secondaires dont des résidus solides phosphatés.

Aussi, dans la perspective d'une implantation dans le futur d'usines de traitement de combustibles nucléaires plus simples et plus compactes que les usines actuelles et à la sûreté encore améliorée, les Inventeurs se sont-ils fixé pour but de développer un procédé qui, tout en étant aussi performant que le procédé PUREX en termes de récupération et de décontamination de l'uranium et du plutonium présents dans des solutions aqueuses nitriques de dissolution de combustibles nucléaires usés, permette de s'affranchir de toutes les limites liées à l'emploi du TBP comme extractant, et, notamment, ne comporte qu'un seul cycle de traitement et soit exempt de toute opération de dés extraction réductrice du plutonium.

10

15

Les Inventeurs se sont donc tout d'abord attachés à trouver des extractants qui aient les propriétés requises pour rendre possible le développement d'un tel procédé.

Il se trouve que les *N,N*-dialkylamides représentent une famille d'extractants qui a été largement étudiée comme une éventuelle alternative au TBP dans le traitement de combustibles nucléaires usés, notamment parce qu'ils présentent généralement une bonne affinité pour l'uranium et le plutonium à forte acidité, sont moins solubles que le TBP en phase aqueuse, sont totalement incinérables (principe CHON) et ont des produits de dégradation moins gênants que ceux du TBP.

20

Il existe deux types de *N,N*-dialkylamides :

25

– des *N,N*-dialkylamides dits « symétriques » car les deux groupes alkyle portés par l'atome d'azote sont identiques ; et

– des *N,N*-dialkylamides dits « dissymétriques » car les deux groupes alkyle portés par l'atome d'azote sont différents.

Les *N,N*-dialkylamides symétriques sont les premiers à avoir été étudiés. Ainsi, trois demandes de brevets français (FR-A-2 591 213, FR-A-2 642 561 et FR-A-2 642 562, ci-après références [1], [2] et [3]) relatives à l'utilisation de *N,N*-dialkylamides symétriques comme extractants dans le traitement de combustibles nucléaires usés ont
5 notamment été déposées dans les années 1980 dont deux, à savoir les références [1] et [3], envisagent la possibilité d'effectuer une partition de l'uranium et du plutonium avec ces *N,N*-dialkylamides sans procéder à une désextraction réductrice du plutonium.

Certains des *N,N*-dialkylamides symétriques proposés dans les références [1] et [3] permettent effectivement de co-extraire l'uranium(VI) et le plutonium(IV) d'une
10 solution aqueuse fortement acide puis de les séparer l'un de l'autre à plus faible acidité sans avoir à réduire le plutonium.

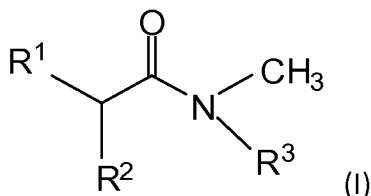
Toutefois, il s'avère que ces *N,N*-dialkylamides extraient moins bien le plutonium d'une phase aqueuse fortement acide que ne le fait le TBP. Il en résulte que, pour obtenir une extraction quantitative du plutonium, il convient d'augmenter le nombre
15 d'étages d'extraction par rapport à celui qui est nécessaire avec le TBP, ce qui va à l'encontre de l'objectif recherché de compacité.

Puis, les *N,N*-dialkylamides dissymétriques ont donné lieu à un certain nombre d'études parmi lesquelles on peut citer celles menées par le Bhabha Atomic Research Centre de Bombay (voir, par exemple, les publications aux noms de Ruikar et al.,
20 *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 1993, 176(2), 103-111, et de Prabhu et al., *Radiochimica Acta* 1993, 60, 109-114, ci-après références [4] et [5]) et celles menées par le groupe dirigé par Guo-Xin Sun de l'Université de Jinan (voir, par exemple, les publications aux noms de Cui et al., *Radiochimica Acta* 2005, 93, 287-290, et de Sun et al.,
Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 2005, 264(3), 711-713, ci-après
25 références [6] et [7]).

Toutefois, outre que les résultats de ces études sont parcellaires et parfois contradictoires, aucune d'elles ne laisse entrevoir la possibilité d'effectuer une séparation de l'uranium et du plutonium sans réduction de ce dernier.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

L'invention a donc, en premier lieu, pour objet un *N,N*-dialkylamide de formule (I) ci-après :



5 dans laquelle :

R^1 représente un groupe alkyle linéaire comprenant de 1 à 4 atomes de carbone ;

R^2 représente un groupe alkyle linéaire comprenant de 1 à 10 atomes de carbone ;

R^3 représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié comprenant de 6 à 15 atomes de carbone ;

10 à la condition que R^3 soit différent d'un groupe *n*-octyle, *n*-décyle, *n*-dodécyle, 2-éthylhexyle et 2-éthyl-octyle quand R^1 représente un groupe *n*-butyle et R^2 représente un groupe éthyle.

Dans ce qui précède et ce qui suit, les expressions « de à », « allant de à » et « compris(e) entre et » sont équivalentes et entendent signifier que
15 les bornes sont incluses.

Ainsi, par « groupe alkyle linéaire comprenant de 1 à 4 atomes de carbone », on entend tout groupe alkyle choisi parmi les groupes méthyle, éthyle, *n*-propyle et *n*-butyle.

20 Par « groupe alkyle linéaire comprenant de 1 à 10 atomes de carbone », on entend tout groupe alkyle choisi parmi les groupes méthyle, éthyle, *n*-propyle, *n*-butyle, *n*-pentyle, *n*-hexyle, *n*-heptyle, *n*-octyle, *n*-nonyle et *n*-décyle, tandis que, par « groupe alkyle linéaire ou ramifié comprenant de 6 à 15 atomes de carbone », on entend tout groupe alkyle comprenant 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 ou 15 atomes de carbone et présentant zéro, une ou plusieurs ramifications, identiques ou différentes, tel qu'un groupe
25 *n*-pentyle, *n*-hexyle, *n*-heptyle, *n*-octyle, *n*-nonyle, *n*-décyle, *n*-undécyle, *n*-dodécyle, *n*-tridécyle ou *n*-tétradécyle substitué par un groupe méthyle (par exemple, un groupe 2- ou 4-méthylpentyle, un groupe 2- ou 4-méthylhexyle, un groupe 2- ou

4-méthylheptyle, etc) ; un groupe *n*-butyle, *n*-pentyle, *n*-hexyle, *n*-heptyle, *n*-octyle, *n*-nonyle, *n*-décyle, *n*-undécyle, *n*-dodécyle ou *n*-tridécyle substitué par un groupe éthyle (par exemple, un groupe 2-éthylbutyle, 2-éthylpentyle, 2- ou 4-éthylhexyle, un groupe 2- ou 4-éthyl-octyle, un groupe 2- ou 4-éthyl-décyle, etc) ; un groupe *n*-butyl, *n*-pentyle, *n*-hexyle, *n*-heptyle, *n*-octyle, *n*-nonyle, *n*-décyle, *n*-undécyle ou *n*-dodécyle substitué par un groupe *n*-propyle ou isopropyle ; un groupe *n*-pentyle, *n*-hexyle, *n*-heptyle, *n*-octyle, *n*-nonyle, *n*-décyle ou *n*-undécyle substitué par un groupe *n*-butyle, *iso*-butyle, *sec*-butyle ou *tert*-butyle ; un groupe *n*-butyle, *n*-pentyle, *n*-hexyle, *n*-heptyle, *n*-octyle, *n*-nonyle, *n*-décyle, *n*-undécyle, *n*-dodécyle ou *n*-tridécyle substitué par deux groupes méthyle ; un groupe *n*-butyle, *n*-pentyle, *n*-hexyle, *n*-heptyle, *n*-octyle, *n*-nonyle, *n*-décyle, *n*-undécyle ou *n*-dodécyle substitué par un groupe méthyle et par un groupe éthyle (par exemple, un groupe 3-éthyl-4-méthylhexyle, un groupe 3-méthyl-4-éthylhexyle, un groupe 3-éthyl-4-méthyl-octyle, un groupe 3-méthyl-4-éthyl-octyle) ; etc.

Par ailleurs, les expressions « solution aqueuse » et « phase aqueuse » sont équivalentes et interchangeables tout comme les expressions « solution organique » et « phase organique » sont équivalentes et interchangeables.

Conformément à l'invention, on préfère que :

- R¹ représente un groupement méthyle, éthyle ou *n*-propyle, et/ou
- R² représente un groupement *n*-propyle, *n*-butyle, *n*-pentyle, *n*-hexyle ou *n*-heptyle, et/ou

- R³ représente un groupe *n*-hexyle, *n*-heptyle, *n*-octyle, 2-éthylhexyle, *n*-nonyle, *n*-décyle ou 2-éthyl-octyle ;

avec toujours la condition que R³ soit différent d'un groupe *n*-octyle, *n*-décyle, *n*-dodécyle, 2-éthylhexyle ou 2-éthyl-octyle quand R¹ représente un groupe *n*-butyle et R² représente un groupe éthyle.

Par ailleurs, on préfère que le nombre total d'atomes de carbones du *N,N*-dialkylamide soit égal à 17, 18 ou 19.

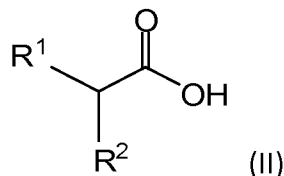
Avantageusement, le *N,N*-dialkylamide est choisi parmi :

- le *N,N*-dialkylamide dans lequel R¹ représente un groupe méthyle, R² représente un groupe *n*-butyle et R³ représente un groupe *n*-nonyle ;

– le *N,N*-dialkylamide dans lequel R^1 et R^2 représentent chacun un groupe *n*-propyle et R^3 représente un groupe *n*-octyle ; et

– le *N,N*-dialkylamide dans lequel R^1 représente un groupe *n*-propyle, R^2 représente un groupe *n*-pentyle et R^3 représente un groupe *n*-hexyle.

5 Les *N,N*-dialkylamides définis ci-avant sont avantageusement obtenus en faisant réagir un acide carboxylique de formule (II) ci-après :



dans laquelle :

R^1 représente un groupe alkyle linéaire comprenant de 1 à 4 atomes de carbone ;

10 R^2 représente un groupe alkyle linéaire comprenant de 1 à 10 atomes de carbone ;

avec une amine de formule $\text{HN}(\text{CH}_3)\text{R}^3$ dans laquelle R^3 représente un groupe alkyle linéaire comprenant de 6 à 15 atomes de carbone, dans un solvant organique et en présence d'un agent de couplage ;

15 à la condition que R^3 soit différent d'un groupe *n*-octyle, *n*-décyle, *n*-dodécyle, 2-éthylhexyle et 2-éthyl-octyle quand R^1 représente un groupe *n*-butyle et R^2 représente un groupe éthyle.

Aussi, l'invention a-t-elle également pour objet un procédé de synthèse des *N,N*-dialkylamides qui comprend cette réaction.

20 L'agent de couplage peut être tout agent de couplage susceptible d'être utilisé dans la synthèse peptidique en milieu liquide et, notamment, un carbodiimide tel que le 1,3-dicyclohexylcarbodiimide (ou DDC) ou le 1-éthyl-3-(3-diméthylaminopropyl)-carbodiimide (ou EDC).

25 Cet agent de couplage est avantageusement utilisé conjointement avec un activateur tel qu'un triazole, par exemple le 1-hydroxybenzotriazole (ou HOBt) ou le 1-hydroxyazabenzotriazole (ou HOAt).

Les *N,N*-dialkylamides définis ci-avant se sont révélés être capables d'extraire très efficacement l'uranium(VI) et le plutonium(IV) d'une solution aqueuse acide telle qu'une solution aqueuse nitrique.

Aussi, l'invention a-t-elle encore pour objet l'utilisation d'un *N,N*-dialkylamide ou d'un mélange de *N,N*-dialkylamides tels que précédemment définis, pour extraire l'uranium(VI) et/ou le plutonium(IV) d'une solution aqueuse acide.

Conformément à l'invention, l'uranium et/ou le plutonium sont, de préférence, extraits de la solution aqueuse acide par extraction liquide-liquide, c'est-à-dire par mise en contact de cette solution aqueuse avec une solution organique comprenant le *N,N*-dialkylamide ou le mélange de *N,N*-dialkylamides dans un diluant organique, puis séparation des solutions aqueuse et organique.

Auquel cas, la solution organique comprend, de préférence, de 1 mol/L à 2 mol/L et, mieux encore, de 1,1 mol/L à 1,4 mol/L, par exemple 1,2 mol/L, du *N,N*-dialkylamide ou du mélange de *N,N*-dialkylamides.

La solution aqueuse acide est, de préférence, une solution aqueuse issue de la dissolution d'un combustible nucléaire usé dans l'acide nitrique, c'est-à-dire une solution aqueuse comprenant typiquement de 3 mol/L à 6 mol/L d'acide nitrique.

Outre d'être capables d'extraire quantitativement l'uranium(VI) et le plutonium(IV) d'une solution aqueuse acide, les *N,N*-dialkylamides définis ci-avant se sont révélés permettre ensuite de séparer l'un de l'autre l'uranium et le plutonium ainsi extraits, et ce, sans réduction du plutonium, cette séparation pouvant être :

- soit une séparation totale de l'uranium et du plutonium, c'est-à-dire dans laquelle sont obtenues deux solutions aqueuses comprenant l'une, du plutonium sans uranium, et l'autre, de l'uranium sans plutonium ;

- soit une séparation partielle de l'uranium et du plutonium, c'est-à-dire dans laquelle sont obtenues deux solutions aqueuses comprenant l'une un mélange de plutonium et d'uranium et l'autre de l'uranium sans plutonium.

Aussi, l'invention a-t-elle également pour objet l'utilisation d'un *N,N*-dialkylamide ou d'un mélange de *N,N*-dialkylamides tels que précédemment définis, pour séparer totalement ou partiellement l'uranium(VI) du plutonium(IV) à partir d'une solution aqueuse acide, laquelle utilisation comprend :

- a) une co-extraction de l'uranium et du plutonium de la solution aqueuse, cette co-extraction comprenant au moins une mise en contact de la solution

aqueuse avec une solution organique comprenant le *N,N*-dialkylamide ou le mélange de *N,N*-dialkylamides, comme extractant, en solution dans un diluant organique, puis une séparation des solutions aqueuse et organique ;

b) une dés extraction du plutonium, au degré d'oxydation +IV, de la solution organique issue de l'étape a), cette dés extraction comprenant au moins une mise en contact de la solution organique avec une solution aqueuse comprenant de 0,1 mol/L à 0,5 mol/L d'acide nitrique, puis une séparation des solutions organique et aqueuse ; et

c) une extraction de tout ou partie de la fraction d'uranium présente dans la solution aqueuse issue de l'étape b), cette extraction comprenant au moins une mise en contact de la solution aqueuse avec une solution organique de composition identique à la solution organique utilisée à l'étape a), puis une séparation des solutions aqueuse et organique ;

moyennant quoi on obtient une solution aqueuse comprenant du plutonium sans uranium ou un mélange de plutonium et d'uranium, et une solution organique comprenant de l'uranium sans plutonium.

La solution organique utilisée à l'étape a) et, partant, celle utilisée à l'étape c) comprennent, de préférence, de 1 mol/L à 2 mol/L et, mieux encore, de 1,1 mol/L à 1,4 mol/L, par exemple 1,2 mol/L, du *N,N*-dialkylamide ou du mélange de *N,N*-dialkylamides.

Quant à la solution aqueuse acide dont sont co-extraits l'uranium et le plutonium, il s'agit, de préférence, d'une solution aqueuse issue de la dissolution d'un combustible nucléaire usé dans l'acide nitrique, c'est-à-dire une solution aqueuse comprenant typiquement de 3 mol/L à 6 mol/L d'acide nitrique.

L'uranium présent dans la solution organique issue de l'étape c) peut ensuite être dés extrait de cette phase par mise en contact de la solution organique avec une solution aqueuse comprenant au plus 0,5 mol/L et, mieux encore, au plus 0,05 mol/L d'acide nitrique, puis séparation des solutions organique et aqueuse.

Outre de présenter les propriétés précitées, les *N,N*-dialkylamides définis ci-avant se sont révélés permettre d'extraire l'uranium(VI) et le plutonium(IV) d'une solution aqueuse issue de la dissolution de combustibles nucléaires usés dans l'acide

nitrique avec des facteurs de séparation très élevés vis-à-vis des principaux produits de fission présents dans cette solution.

Compte-tenu de ce cumul de propriétés, ces *N,N*-dialkylamides ont permis de développer un procédé de traitement d'une solution aqueuse nitrique de dissolution d'un combustible nucléaire usé qui, tout en étant aussi performant que le procédé PUREX en termes de récupération et de décontamination de l'uranium et du plutonium présents dans une telle solution, est exempt de toute opération de désextraction réductrice du plutonium et ne comporte qu'un seul cycle de traitement.

Aussi, l'invention a-t-elle en outre pour objet un procédé de traitement en un cycle d'une solution aqueuse issue de la dissolution d'un combustible nucléaire usé dans l'acide nitrique, la solution aqueuse comprenant de l'uranium, du plutonium, de l'américium, du curium et des produits de fission incluant du technétium, le cycle comprenant :

a) une co-extraction de l'uranium et du plutonium de la solution aqueuse, la co-extraction comprenant au moins une mise en contact, dans un extracteur, de la solution aqueuse avec une solution organique comprenant un *N,N*-dialkylamide ou un mélange de *N,N*-dialkylamides définis ci-avant, comme extractant, en solution dans un diluant organique, puis une séparation des solutions aqueuse et organique ;

b) une décontamination de la solution organique issue de l'étape a) vis-à-vis de l'américium, du curium et des produits de fission, cette décontamination comprenant au moins une mise en contact, dans un extracteur, de la solution organique avec une solution aqueuse comprenant de 1 mol/L à 6 mol/L d'acide nitrique, puis une séparation des solutions organique et aqueuse ;

c) une partition de l'uranium et du plutonium présents dans la solution organique issue de l'étape b) en une solution aqueuse comprenant soit du plutonium sans uranium soit un mélange de plutonium et d'uranium, et une solution organique comprenant de l'uranium sans plutonium, cette partition comprenant :

c₁) une désextraction du plutonium, au degré d'oxydation +IV, et d'une fraction de l'uranium de la solution organique issue de l'étape b), cette désextraction comprenant au moins une mise en contact, dans un extracteur, de la solution organique

avec une solution aqueuse comprenant de 0,1 mol/L à 0,5 mol/L d'acide nitrique, puis une séparation des solutions organique et aqueuse ;

c₂) une extraction de tout ou partie de la fraction d'uranium présente dans la solution aqueuse issue de c₁), cette extraction comprenant au moins une mise en contact, dans un extracteur, de la solution aqueuse avec une solution organique identique à la solution organique utilisée à l'étape a), puis une séparation des solutions aqueuse et organique ;

d) une décontamination de la solution organique issue de l'étape c₁) vis-à-vis du technétium, la décontamination comprenant :

d₁) une dés extraction du technétium, au degré d'oxydation +IV, de la solution organique issue de l'étape c₁), cette dés extraction comprenant au moins une mise en contact, dans un extracteur, de la solution organique avec une solution aqueuse comprenant de 0,1 mol/L à 3 mol/L d'acide nitrique et au moins un agent réducteur capable de réduire le technétium du degré d'oxydation +VII au degré d'oxydation +IV, puis une séparation des solutions organique et aqueuse ;

d₂) une extraction de la fraction d'uranium présente dans la solution aqueuse issue de l'étape d₁), cette extraction comprenant au moins une mise en contact, dans un extracteur, de la solution aqueuse avec une solution organique identique à la solution organique utilisée à l'étape a), puis une séparation des solutions aqueuse et organique ;

e) une dés extraction de l'uranium de la solution organique issue de l'étape d₁), cette dés extraction comprenant au moins une mise en contact, dans un extracteur, de la solution organique avec une solution aqueuse comprenant au plus 0,5 mol/L d'acide nitrique, puis une séparation des solutions organique et aqueuse ; et

f) une régénération de la phase organique issue de l'étape e) ;
moyennant quoi on obtient une première et une deuxième solution aqueuse décontaminée vis-à-vis de l'américium, du curium et des produits de fission incluant le technétium, la première solution aqueuse comprenant du plutonium sans uranium ou un mélange de plutonium et d'uranium, et la deuxième solution aqueuse comprenant de l'uranium sans plutonium.

Conformément à l'invention, la solution organique utilisée à l'étape a) et, partant, celles utilisées aux étapes c₂) et d₂) puisque les solutions organiques utilisées aux étapes a), c₂) et d₂) ont la même composition, comprennent, de préférence, de 1 mol/L à 2 mol/L et, mieux encore, de 1,1 mol/L à 1,4 mol/L, par exemple 1,2 mol/L, du *N,N*-dialkylamide ou du mélange de *N,N*-dialkylamides.

Comme précédemment indiqué, la solution aqueuse utilisée à l'étape b) peut comprendre de 1 mol/L à 6 mol/L d'acide nitrique.

Toutefois, on préfère que cette solution aqueuse comprenne de 4 mol/L à 6 mol/L d'acide nitrique de manière à faciliter la dés extraction du ruthénium et du technétium de la solution organique issue de l'étape a). Auquel cas, l'étape b) comprend avantageusement de plus une désacidification de la solution organique, cette désacidification comprenant au moins une mise en contact de la solution organique avec une solution aqueuse comprenant de 0,1 mol/L à 1 mol/L et, mieux encore, 0,5 mol/L d'acide nitrique, puis une séparation des solutions organique et aqueuse.

Conformément à l'invention, la mise en contact des solutions organique et aqueuse dans l'extracteur dans lequel se déroule l'étape c₁) comprend une circulation de ces solutions dans l'extracteur avec un rapport de débits O/A qui est avantageusement supérieur à 1, de préférence égal ou supérieur à 3 et, mieux encore, égal ou supérieur à 5 de sorte à obtenir une dés extraction du plutonium concentrante, c'est-à-dire une dés extraction du plutonium qui conduise à une solution aqueuse dans laquelle la concentration du plutonium est supérieure à celle que présente cet élément dans la solution organique dont il est dés extrait.

Le (les) agent(s) réducteur(s) présent(s) dans la solution aqueuse utilisée à l'étape d₁) est (sont), de préférence, choisi(s) parmi le nitrate uraneux (aussi appelé « U(IV) »), le nitrate d'hydrazinium (aussi appelé « nitrate d'hydrazine »), le nitrate d'hydroxylammonium (aussi appelé « nitrate d'hydroxylamine »), l'acétaldoxime et leurs mélanges tel qu'un mélange de nitrate uraneux et de nitrate d'hydrazinium, un mélange de nitrate uraneux et de nitrate d'hydroxylammonium ou un mélange de nitrate uraneux et d'acétaldoxime, préférence étant donnée à un mélange de nitrate uraneux et de nitrate d'hydrazinium ou un mélange de nitrate uraneux et de nitrate d'hydroxylammonium que

l'on utilise préférentiellement à une concentration allant de 0,1 mol/L à 0,3 mol/L et, typiquement, de 0,2 mol/L.

Par ailleurs, l'étape d₁), qui peut être réalisée à température ambiante, est, toutefois, préférentiellement réalisée à une température allant de 30 à 40°C et, mieux encore, de 32°C de sorte à favoriser la cinétique de dés extraction du technétium tout en limitant au mieux les phénomènes de réoxydation de cet élément en phase aqueuse. L'extracteur dans lequel se déroule l'étape d₁) est donc, de préférence, chauffé à une température comprise entre 30°C et 40°C.

Conformément à l'invention, l'étape d₂) comprend, de préférence, de plus une acidification de la solution aqueuse issue de l'étape d₁), cette acidification comprenant un ajout d'acide nitrique dans l'extracteur dans lequel se déroule l'étape d₂) pour amener la concentration de l'acide nitrique dans la solution aqueuse à une valeur au moins égale à 2,5 mol/L.

L'étape e) peut être réalisée à température ambiante. Toutefois, elle est préférentiellement réalisée à une température allant de 40°C à 50°C pour, là également, favoriser la dés extraction de l'uranium. L'extracteur dans lequel se déroule l'étape e) est donc, de préférence, chauffé à une température comprise entre 40°C et 50°C.

Quelle que soit la température à laquelle est réalisée l'étape e), la mise en contact des solutions organique et aqueuse dans l'extracteur dans lequel se déroule cette étape comprend une circulation de ces solutions dans cet extracteur avec un rapport de débits O/A supérieur à 1 de sorte à obtenir une dés extraction de l'uranium concentrante, c'est-à-dire une dés extraction de l'uranium qui conduise à une solution aqueuse dans laquelle la concentration de l'uranium est supérieure à celle que présente cet élément dans la solution organique dont il est dés extrait.

Comme précédemment indiqué, le procédé de l'invention comprend encore une étape f) de régénération de la solution organique issue de l'étape e), cette régénération comprenant, de préférence, au moins un lavage de la solution organique avec une solution aqueuse basique, suivi d'au moins un lavage de la solution organique avec une solution aqueuse d'acide nitrique.

Le procédé de l'invention présente, en plus de ceux déjà mentionnés, les avantages suivants :

– la désextraction de l'uranium est plus aisée à mettre en œuvre que celle du procédé PUREX puisqu'elle peut aussi bien être réalisée à température ambiante qu'à chaud et en utilisant un rapport de débits O/A supérieur à 1, ce qui permet de désextraire l'uranium de façon concentrante, ce qui n'est pas possible dans le procédé PUREX ;

– de par le fait qu'elle ne met en jeu aucune réaction de réduction du plutonium et qu'elle supprime, par là même, tout risque de réoxydation du plutonium, la désextraction du plutonium est également plus aisée à mettre en œuvre que celle du procédé PUREX et peut être réalisée de façon plus concentrante que cette dernière ; ces avantages sont d'autant plus importants que les futures usines de traitement de combustibles nucléaires usés auront à traiter des combustibles plus riches en plutonium (comme les combustibles MOX provenant de réacteurs à eau légère ou à neutrons rapides) que les combustibles actuellement traités ;

– les produits de dégradation (par hydrolyse et radiolyse) des *N,N*-dialkylamides sont moins gênants que ceux du TBP parce qu'ils sont solubles dans l'eau et ne forment pas de complexes susceptibles de retenir le plutonium ;

– les *N,N*-dialkylamides ont typiquement une solubilité en phase aqueuse 100 à 200 fois plus faible que celle du TBP, ce qui permet d'envisager la suppression ou, à tout le moins, un allègement des lavages au diluant organique des solutions aqueuses issues du procédé de l'invention par rapport à ceux prévus dans le procédé PUREX ;

– les *N,N*-dialkylamides et leurs produits de dégradation ne comprenant que des atomes de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote, ils sont totalement incinérables et ne produisent, donc, pas de déchets secondaires pénalisants contrairement au TBP et à ses produits de dégradation.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront du complément de description qui suit.

Il va de soi toutefois que ce complément de description n'est donné qu'à titre d'illustration de l'objet de l'invention et ne doit en aucun cas être interprété comme une limitation de cet objet.

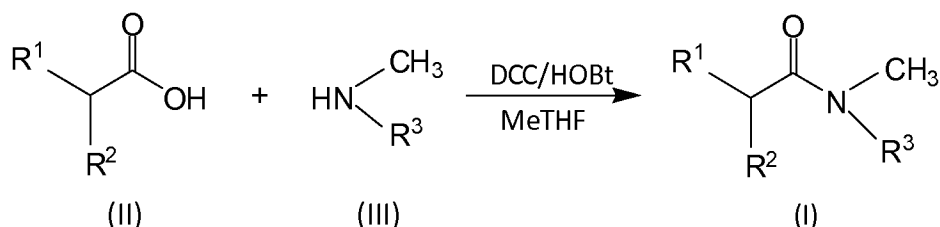
BRÈVE DESCRIPTION DE LA FIGURE

La figure 1 représente un schéma de principe du procédé de traitement d'une solution aqueuse nitrique de dissolution d'un combustible nucléaire usé de l'invention ; sur cette figure, les rectangles 1 à 7 représentent des extracteurs multi-étagés tels que ceux classiquement utilisés dans le traitement des combustibles nucléaires usés (mélangeurs-décanteurs, colonnes pulsées ou extracteurs centrifuges) ; les phases organiques sont symbolisées par des traits pleins tandis que les phases aqueuses sont symbolisées par des traits en pointillés.

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

I – SYNTHÈSE DE *N,N*-DIALKYLAMIDES DE L'INVENTION :

Comme précédemment mentionné, les *N,N*-dialkylamides de l'invention peuvent être obtenus par le schéma réactionnel suivant :



avec R¹ = groupe alkyle linéaire en C₁-C₄, R² = groupe alkyle linéaire en C₁-C₁₀ et R³ = groupe alkyle linéaire ou ramifié en C₆-C₁₅.

Pour ce faire, on dissout, dans un ballon équipé d'un septum et d'un barreau aimanté sous atmosphère d'azote, le DCC (1,2 éq.) et le HOBt (1,2 éq.) dans du 2-méthyltétrahydrofurane (MeTHF) à 0,1 mol/L. Puis, on ajoute l'acide carboxylique de formule (II) (1 éq.) et on laisse le milieu réactionnel sous agitation, pendant 10 minutes à température ambiante. On ajoute alors l'amine de formule (III) (1 éq.) goutte à goutte et on laisse le milieu réactionnel sous agitation, pendant 1 nuit à température ambiante.

Après quoi, on filtre le milieu réactionnel sur Célite™. On lave le filtrat trois fois avec une solution aqueuse saturée en carbonate de sodium (Na_2CO_3) et une fois avec une solution aqueuse saturée en chlorure de sodium (NaCl). On collecte la phase organique, on la sèche sur du sulfate de magnésium (MgSO_4) anhydre, on la filtre et on la concentre au Rotavapor.

On purifie le brut réactionnel par chromatographie sur colonne de silice (éluant : heptane/AcOEt : 100:0 à 75:25, v/v) et on obtient le *N,N*-dialkylamide de formule (I) sous la forme de deux rotamères (liquide incolore ou jaune pâle, rendement : de 60 % à quantitatif).

I.1 – Synthèse du *N*-méthyl-*N*-nonyl-2-méthylhaxanamide ou MNMHA :

Le MNMHA, qui répond à la formule (I) ci-avant dans laquelle R^1 représente un groupe méthyle, R^2 représente un groupe *n*-butyle tandis que R^3 représente un groupe *n*-nonyle, est synthétisé comme décrit ci-avant à partir de l'acide 2-méthylhexanoïque et de la *N*-méthyl-*N*-nonylamine. Ses caractérisations sont les suivantes :

CCM (gel de silice) : $R_f = 0,33$ (heptane/AcOEt 8:2, v/v)

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 3,33 (m, 1H, NCH_2) ; 3,20 (m, 1H, NCH_2) ; 2,92 et 2,83 (2s, 3H, NCH_3 , 2 rotamères) ; 2,56 (m, 1H, CH) ; 1,63-1,26 (m, 4H, 2 CH_2) ; 1,25-1,11 (m, 16H, 8 CH_2) ; 1,00 (m, 3H, CH_3) ; 0,79 (m, 6H, 2 CH_3)

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 176,7 ; 176,3 ; 49,8 ; 47,8 ; 35,7 ; 35,4 ; 35,2 ; 34,2 ; 33,9 ; 33,6 ; 31,8 ; 31,8 ; 29,8 ; 29,7 ; 29,5 ; 29,5 ; 29,4 ; 29,3 ; 29,2 ; 29,2 ; 28,9 ; 27,2 ; 26,8 ; 26,7 ; 22,8 ; 22,7 ; 22,6 ; 22,6 ; 18,0 ; 17,4 ; 14,0 ; 14,0 ; 13,9 ; 13,9

IR : $\nu = 2956, 2924, 2855, 1641$ (C=O), 1465 cm^{-1}

MS (ESI mode positif) : m/z 270 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 333 $[\text{M}+\text{ACN}+\text{Na}]^+$, 562 $[2\text{M}+\text{Na}]^+$

HRMS (EI mode positif) : calculé pour $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{NO}$: 269,2719 ; trouvé : 269,2723

I.2 – Synthèse du *N*-méthyl-*N*-octyl-2-propylpentanamide ou MOPPA :

Le MOPPA, qui répond à la formule (I) ci-avant dans laquelle R^1 et R^2 représentent tous deux un groupe *n*-propyle tandis que R^3 représente un groupe *n*-octyle,

est synthétisé à partir de l'acide 2-propylpentanoïque et de la *N*-méthyl-*N*-octylamine. Ses caractérisations sont les suivantes :

CCM (gel de silice) : $R_f = 0,37$ (heptane/AcOEt 8:2, v/v)

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 3,25 (t, $J = 7,5$ Hz, 1H, NCH_2) ; 3,17 (t, $J = 7,6$ Hz, 1H, NCH_2) ; 2,89 et 2,80 (2s, 3H, NCH_3 , 2 rotamères) ; 2,50 (m, 1H, CH) ; 1,55-1,34 (m, 4H, 2 CH_2) ; 1,31-1,09 (m, 16H, 8 CH_2) ; 0,77-0,72 (m, 9H, 3 CH_3)

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 176,1 ; 175,8 ; 49,8 ; 47,8 ; 40,9 ; 40,7 ; 35,3 ; 35,3 ; 35,3 ; 33,5 ; 31,7 ; 31,6 ; 29,2 ; 29,2 ; 29,2 ; 29,1 ; 28,9 ; 27,2 ; 26,8 ; 26,7 ; 22,5 ; 22,5 ; 20,8 ; 20,7 ; 14,2 ; 14,1 ; 14,1 ; 13,9 ; 13,9

IR : $\nu = 2955, 2925, 2856, 1639$ (C=O), 1464 cm^{-1}

MS (ESI mode positif) : m/z 270 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 333 $[\text{M}+\text{ACN}+\text{Na}]^+$, 562 $[\text{2M}+\text{Na}]^+$

HRMS (EI mode positif) : calculé pour $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{NO}$: 269,2719 ; trouvé : 269,2727.

I.3 – Synthèse du *N*-méthyl-*N*-hexyl-2-propylheptanamide ou MHPHepA :

Le MHPHepA, qui répond à la formule (I) ci-avant dans laquelle R^1 représente un groupe *n*-propyle, R^2 représente un groupe *n*-pentyle tandis que R^3 représente un groupe *n*-hexyle, est synthétisé à partir de l'acide 2-propylheptanoïque et de la *N*-méthyl-*N*-hexylamine. Ses caractérisations sont les suivantes :

CCM (gel de silice) : $R_f = 0,31$ (heptane/AcOEt 8:2, v/v)

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 3,30 (dt, $J = 1,8$ Hz, $J = 7,1$ Hz, 1H, NCH_2) ; 3,21 (dt, $J = 2,2$ Hz, $J = 6,9$ Hz, 1H, NCH_2) ; 2,94 et 2,85 (2s, 3H, NCH_3 , 2 rotamères) ; 2,53 (m, 1H, CH) ; 1,59-1,39 (m, 4H, 2 CH_2) ; 1,36-1,14 (m, 16H, 8 CH_2) ; 0,83-0,76 (m, 9H, 3 CH_3)

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 176,2 ; 176,0 ; 49,9 ; 47,9 ; 41,2 ; 41,0 ; 35,5 ; 35,4 ; 35,4 ; 33,7 ; 33,2 ; 33,1 ; 32,1 ; 32,0 ; 31,6 ; 31,5 ; 29,0 ; 27,5 ; 27,3 ; 27,2 ; 26,5 ; 26,5 ; 22,6 ; 22,5 ; 20,9 ; 20,8 ; 14,3 ; 14,2 ; 14,0 ; 14,0 ; 13,9

IR : $\nu = 2956, 2926, 2857, 1638$ (C=O), 1459 cm^{-1}

MS (ESI mode positif) : m/z 270 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 333 $[\text{M}+\text{ACN}+\text{Na}]^+$

HRMS (EI mode positif) : calculé pour $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{NO}$: 269,2719 ; trouvé : 269,2732.

II – PROPRIÉTÉS EXTRACTANTES DES *N,N*-DIALKYLAMIDES DE L'INVENTION :

II.1 – Acquisition des coefficients de distribution de l'uranium :

Des essais d'extraction sont réalisés en utilisant :

- comme phases organiques : des solutions comprenant 0,4 mol/L de MNMHA ou de MOPPA ou de MHPHepA dans le TPH ; et
- comme phases aqueuses : des solutions aqueuses comprenant 12 g/L d'uranium(VI) et soit 4 mol/L d'HNO₃ soit 0,5 mol/L d'HNO₃ (pour simuler la phase aqueuse de faible acidité qui est typiquement utilisée pour désextraire le plutonium lors d'une étape de partition U/Pu en deux flux aqueux).

Chacun de ces essais est réalisé en mettant en contact, en tube et sous agitation, l'une des phases organiques avec l'une des phases aqueuses pendant 30 minutes à 25°C. Le rapport volumique O/A utilisé est de 1. Puis, ces phases sont séparées l'une de l'autre après centrifugation.

Les concentrations de l'uranium sont mesurées dans les phases organique et aqueuse ainsi séparées par spectrométrie d'émission atomique par torche à plasma (ou ICP-AES).

II.2 – Acquisition des coefficients de distribution du plutonium :

Des essais d'extraction analogues à ceux décrits au point II.1 ci-avant sont réalisés mais en utilisant comme phases aqueuses, des solutions aqueuses qui comprennent 12 g/L d'uranium(VI), 4 mol/L d'HNO₃ ou 0,5 mol/L d'HNO₃, et du plutonium(IV) ($\approx 0,4$ MBq/mL).

Après séparation des phases, les concentrations de l'uranium sont mesurées dans les phases organique et aqueuse par ICP-AES tandis que les activités du ²³⁹⁺²⁴⁰plutonium sont mesurées dans les phases organique et aqueuse par spectrométrie α .

II.3 – Résultats :

Le tableau I ci-après présente, pour chaque *N,N*-dialkylamide testé, les coefficients de distribution de l'uranium, notés D_U , et du plutonium, notés D_{Pu} , tels qu'obtenus pour les phases aqueuses à 4 mol/L d'HNO₃ et à 0,5 mol/L d'HNO₃ ainsi que les

facteurs de séparation U/Pu, notés $FS_{U/Pu}$, tels qu'obtenus pour les phases aqueuses à 0,5 mol/L d' HNO_3 .

Sont également reportés dans ce tableau les résultats expérimentaux obtenus dans les mêmes conditions opératoires mais en utilisant comme phases organiques, des solutions comprenant des *N,N*-dialkylamides de l'état de la technique, à savoir :

– une solution comprenant 0,32 mol/L de *N,N*-di(2-éthylhexyl)-*isobutanamide* (ou DEHiBA) et 0,18 mol/L de *N,N*-di(2-éthylhexyl)-*n*-butanamide (ou DEHBA) dans du TPH, ces deux *N,N*-dialkylamides étant proposés dans la référence [3] sous les appellations DOiBA et DOBA ; et

– une solution comprenant 0,5 mol/L de *N,N*-di(2-éthylhexyl)-3,3-diméthylbutanamide (ou DEHDMBA) dans du TPH, ce *N,N*-dialkylamide étant proposé dans la référence [1] sous l'appellation DOTA.

Tableau I

		Phase organique				
		MNMHA 0,4 M	MOPPA 0,4 M	MHPHepA 0,4 M	DEHiBA 0,32 M + DEHBA 0,18 M	DEHDMBA 0,5 M
HNO_3 4 M	D_U	1,22	1,50	1,64	1,43	2,46
	D_{Pu}	0,148	0,129	0,117	0,20	0,28
HNO_3 0,5 M	D_U	0,026	0,030	0,035	0,030	0,025
	D_{Pu}	0,0012	0,0023	0,0013	0,004	0,0015
	$FS_{U/Pu}$	22	13	27	7	16

Ce tableau montre que les *N,N*-dialkylamides de l'invention extraient suffisamment bien l'uranium(VI) et le plutonium(IV) d'une phase aqueuse nitrique ($D_U > 1$; $D_{Pu} > 0,1$) lorsqu'ils sont utilisés à une concentration de 0,4 mol/L en phase organique pour permettre une co-extraction quantitative de l'uranium(VI) et du plutonium(IV) dans un

procédé de traitement d'une solution aqueuse issue de la dissolution d'un combustible nucléaire usé dans l'acide nitrique où ils seront utilisés à une concentration allant de 1 mol/L à 2 mol/L.

Une excellente sélectivité $U(VI)/Pu(IV)$ est atteinte pour une
5 concentration en acide nitrique de 0,5 mol/L ($FS_{U/Pu} > 12$) avec des coefficients de distribution du plutonium(IV) très faibles ($D_{Pu} < 0,0030$). En particulier, le MHPHepA permet d'atteindre un facteur de séparation $FS_{U/Pu}$ égal à 27.

Ainsi, dans un procédé de traitement d'une solution aqueuse issue de la dissolution d'un combustible nucléaire usé dans l'acide nitrique où les *N,N*-dialkylamides
10 de l'invention seront utilisés à une concentration allant de 1 mol/L à 2 mol/L, le plutonium(IV) pourra être désextrait sélectivement de la phase organique issue de la co-extraction $U(VI)/Pu(IV)$ au moyen d'une phase aqueuse comprenant 0,5 mol/L d'acide nitrique.

Comme le montre également le tableau I, les *N,N*-alkylamides de
15 l'invention présentent, pour une concentration en acide nitrique de 0,5 mol/L, une sélectivité $U(VI)/Pu(IV)$ qui est supérieure à celle obtenue avec le mélange DEHiBA/DEHBA de la référence [3] tout en présentant l'avantage de pouvoir être utilisés seuls plutôt qu'en mélange.

Les performances des *N,N*-alkylamides de l'invention se rapprochent de
20 celles du DEHDMBA de la référence [1]. Toutefois, ils ont l'avantage de présenter une viscosité plus faible que celle de ce dernier (qui est l'un des paramètres limitants pour le développement d'un procédé de traitement d'une solution aqueuse issue de la dissolution d'un combustible nucléaire usé dans l'acide nitrique avec le DEHDMBA) puisque la viscosité à 25°C d'une phase organique comprenant 1,2 mol/L du MNMHA ou du MOPPA dans du
25 TPH est respectivement de 2,25 mPa/s et de 2,16 mPa/s alors qu'elle est de 3,6 mPa/s pour une phase organique comprenant 1,27 mol/L de DEHDMBA dans du TPH.

III – SCHÉMA DE PRINCIPE DU PROCÉDÉ DE TRAITEMENT D'UNE SOLUTION AQUEUSE DE DISSOLUTION D'UN COMBUSTIBLE NUCLÉAIRE USÉ DE L'INVENTION :

On se réfère à la figure 1 qui représente un schéma de principe du procédé de traitement d'une solution aqueuse de dissolution d'un combustible nucléaire
5 usé dans l'acide nitrique de l'invention.

Comme le montre cette figure, le procédé comprend 8 étapes.

La première de ces étapes, notée « Co-extraction U/Pu » sur la figure 1, vise à extraire conjointement l'uranium et le plutonium, le premier au degré d'oxydation +VI et le second au degré d'oxydation +IV, de la solution aqueuse nitrique de dissolution
10 d'un combustible nucléaire usé.

Une telle solution comprend typiquement de 3 à 6 mol/L d' HNO_3 , de l'uranium, du plutonium, des actinides mineurs (américium, curium et neptunium), des produits de fission (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Mo, Zr, Ru, Tc, Rh, Pd, Y, Cs, Ba,...) ainsi que quelques produits de corrosion comme le fer.

L'étape « Co-extraction U/Pu » est réalisée en faisant circuler, dans l'extracteur 1, la solution de dissolution à contre-courant d'une phase organique (notée « PO » sur la figure 1) qui comprend de 1 mol/L à 2 mol/L et, mieux encore, de 1,1 mol/L à 1,4 mol/L, par exemple 1,2 mol/L, d'un *N,N*-dialkylamide de l'invention ou d'un mélange de *N,N*-dialkylamides de l'invention, en solution dans un diluant organique.
15

Ce diluant organique est un hydrocarbure aliphatique, linéaire ou ramifié, tel que le *n*-dodécane, le TPH ou le diluant isoparaffinique qui est commercialisé par TOTAL sous la référence commerciale Isane IP 185T, préférence étant donnée au TPH.
20

La deuxième étape du procédé, notée « Lavage PF » sur la figure 1, vise à désextraire de la phase organique issue de la « Co-extraction U/Pu » la fraction des produits de fission ayant été extraite de la solution de dissolution, conjointement avec l'uranium et le plutonium.
25

Pour ce faire, l'étape « Lavage PF » comprend une ou plusieurs opérations de lavage de la phase organique issue de la « Co-extraction U/Pu », chaque opération de lavage étant réalisée en faisant circuler cette phase organique, dans l'extracteur 2, à contre-courant d'une solution aqueuse nitrique dont la concentration peut
30

aller de 1 mol/L à 6 mol/L d' HNO_3 mais est, de préférence, de 4 mol/L à 6 mol/L d' HNO_3 et, mieux encore, de 4 à 5 mol/L d' HNO_3 de sorte à faciliter la dés extraction du ruthénium et du technétium.

Si l'étape « Lavage PF » est réalisée avec une ou plusieurs solutions aqueuses de forte acidité, c'est-à-dire typiquement égale ou supérieure à 3 mol/L d' HNO_3 , alors cette étape comprend de plus une désacidification de la phase organique, que l'on réalise en faisant circuler cette phase organique à contre-courant d'une solution aqueuse nitrique faiblement acide, c'est-à-dire comprenant de 0,1 mol/L à 1 mol/L d' HNO_3 comme une solution aqueuse comprenant 0,5 mol/L d' HNO_3 , afin d'éviter qu'une quantité trop importante d'acide ne soit entraînée vers l'extracteur dévolu à la troisième étape, notée « Dés extraction Pu » sur la figure 1, et ne vienne perturber les performances de cette troisième étape.

L'étape « Dés extraction Pu », qui représente la première étape de la partition U/Pu, vise à dés extraire le plutonium au degré d'oxydation +IV, et, donc, sans réduction de ce plutonium, de la phase organique issue du « Lavage PF ».

Elle est réalisée en faisant circuler, dans l'extracteur 3, cette phase organique à contre-courant d'une solution aqueuse comprenant de 0,1 mol/L à 0,5 mol/L d' HNO_3 et en utilisant, de préférence, un rapport de débits O/A supérieur à 1, de préférence égal ou supérieur à 3 et, mieux encore, égal ou supérieur à 5 pour que le plutonium(IV) soit dés extrait de façon concentrante.

La dés extraction du plutonium(IV), qui est réalisée à l'étape « Dés extraction Pu », s'accompagne d'une dés extraction d'une fraction de l'uranium(VI) qui est également présent dans la phase organique issue du « Lavage PF ».

Aussi, la quatrième étape du procédé, notée « 1^{er} Lavage U » sur la figure 1 et qui représente la deuxième étape de la partition U/Pu, vise-t-elle à extraire de la phase aqueuse issue de la « Dés extraction Pu » :

— soit la totalité de l'uranium présent dans cette phase aqueuse si l'on souhaite que la partition U/Pu conduise à une solution aqueuse comprenant du plutonium sans uranium, et à une solution organique comprenant de l'uranium sans plutonium ;

– soit la quantité d'uranium permettant d'obtenir, à l'issue du « 1^{er} Lavage U », une solution aqueuse comprenant de l'uranium et du plutonium dans un rapport préalablement choisi, si l'on souhaite que la partition U/Pu conduise à une solution aqueuse comprenant un mélange de plutonium et d'uranium dans ce rapport et une
5 solution organique comprenant de l'uranium sans plutonium.

Dans les deux cas, le « 1^{er} Lavage U » est réalisé en faisant circuler, dans l'extracteur 4, la phase aqueuse issue de la « Dés extraction Pu » à contre-courant d'une phase organique de composition identique à celle de la phase organique utilisée pour la « Co-extraction U/Pu ». La quantité d'uranium extraite est réglée en jouant, d'une part, sur
10 le rapport des débits O/A, et, d'autre part, sur l'acidité de la phase aqueuse, l'uranium étant, en effet, d'autant mieux extrait que le rapport des débits phase organique/phase aqueuse et l'acidité de la phase aqueuse sont élevés. Un ajout d'HNO₃ plus ou moins concentré à la phase aqueuse circulant dans l'extracteur 4 peut donc être prévu en fonction de l'acidité que l'on souhaite conférer à cette phase aqueuse.

La cinquième étape, notée « Barrage α -Tc » sur la figure 1, vise à dés extraire de la phase organique issue de la « Dés extraction Pu », la fraction du technétium ayant été extrait au cours de la « Co-extraction U/Pu » qui n'a pas été dés extraite au cours du « Lavage PF », et ce, en vue de décontaminer cette phase organique vis-à-vis du technétium.
15

Elle permet également de dés extraire de la phase organique issue de la « Dés extraction Pu » la fraction du neptunium ayant été extrait au cours de la « Co-extraction U/Pu » qui a suivi le technétium jusqu'au « Barrage α -Tc », ainsi que les traces de plutonium que cette phase organique est susceptible de contenir encore.
20

Elle est réalisée en faisant circuler, dans l'extracteur 5, la phase organique issue de la « Dés extraction Pu » à contre-courant d'une solution aqueuse nitrique de faible acidité, c'est-à-dire comprenant de 0,1 mol/L à 3 mol/L d'HNO₃ et, mieux encore, 1 mol/L d'HNO₃, et comprenant un ou plusieurs agents réducteurs permettant de réduire le technétium – qui est présent dans la phase organique au degré d'oxydation +VII – en technétium(IV) non extractible par les *N,N*-dialkylamides, le neptunium(VI) en
25 neptunium(IV) ou neptunium(V) qui ne sont pas extractibles par les *N,N*-dialkylamides à
30

faible acidité, et le plutonium(IV) en plutonium(III) qui est moins extractible par les *N,N*-dialkylamides à faible acidité que ne l'est le plutonium(IV), et ce, sans réduire l'uranium(VI).

Peuvent ainsi être utilisés, comme agents réducteurs, du nitrate uraneux (ou U(IV)), du nitrate d'hydrazinium (ou NH), du nitrate d'hydroxylammonium (ou NHA), de l'acétaldoxime ou un mélange de ceux-ci tel qu'un mélange U(IV)/NH, U(IV)/NHA ou U(IV)/acétaldoxime, préférence étant donnée à un mélange U(IV)/NH ou U(VI)/NHA. De l'acide gluconique peut être ajouté à la solution aqueuse pour diminuer les phénomènes de réoxydation du technétium en phase aqueuse et limiter, ainsi, la consommation d'agent(s) réducteur(s).

Cette étape peut être réalisée à température ambiante (c'est à-dire à 20-25°C) mais elle est, de préférence, réalisée à une température allant de 30°C à 40°C et, mieux encore, de 32°C de sorte à favoriser la cinétique de dés extraction du technétium tout en limitant les phénomènes de réoxydation du technétium en phase aqueuse et, donc, le risque de voir le technétium, une fois dés extrait, être ré extrait en phase organique.

La sixième étape, notée « 2^{ème} Lavage U » sur la figure 1, vise à extraire de la phase aqueuse issue du « Barrage α -Tc » l'uranium ayant été dés extrait, conjointement avec le technétium, à l'étape précédente afin d'éviter que l'étape « Barrage α -Tc » ne se solde par une perte trop importante d'uranium en phase aqueuse.

Elle est réalisée en faisant circuler, dans l'extracteur 6, la phase aqueuse issue du « Barrage α -Tc » à contre-courant d'une phase organique de composition identique à celle des phases organiques utilisée pour la « Co-extraction U/Pu » et le « 1^{er} Lavage U », après une acidification de cette phase aqueuse par un ajout d'acide nitrique concentré, par exemple 10 M, pour favoriser l'extraction de l'uranium.

La septième étape, notée « Dés extraction U » sur la figure 1, vise à dés extraire l'uranium(VI) de la phase organique issue du « Barrage α -Tc ».

Elle est réalisée en faisant circuler, dans l'extracteur 7, la phase organique issue du « Barrage α -Tc » à contre-courant d'une solution aqueuse nitrique de très faible acidité, c'est-à-dire comprenant au plus 0,5 mol/L et, mieux encore, au plus 0,05 mol/L d'HNO₃ comme une solution aqueuse comprenant 0,01 mol/L d'HNO₃. Cette étape peut être réalisée à température ambiante (c'est-à-dire à 20-25°C) mais elle est, de préférence,

réalisée à chaud (c'est-à-dire typiquement à une température de 40-50°C) et en utilisant un rapport de débits O/A supérieur à 1 pour que l'uranium(VI) soit désextrait de façon concentrante.

Au terme de ces 7 étapes, sont obtenus :

- 5 – deux raffinats, qui correspondent aux phases aqueuses sortant respectivement des extracteurs 1 et 6 et qui comprennent pour la première, des produits de fission ainsi que de l'américium et du curium (« Raffinat primaire » sur la figure 1) et, pour la seconde, du technétium, du neptunium et, éventuellement, des traces de plutonium (« Raffinat secondaire » sur la figure 1) ;
- 10 – la phase aqueuse sortant de l'extracteur 4, qui comprend soit du plutonium décontaminé soit un mélange de plutonium et d'uranium décontaminés et qui est appelée « flux Pu » ou « flux Pu+U » selon le cas ;
- la phase aqueuse sortant de l'extracteur 7, qui comprend de l'uranium décontaminé et qui est appelée « flux U » ; et
- 15 – la phase organique sortant de l'extracteur 7, qui ne comprend plus ni plutonium ni uranium mais qui peut contenir un certain nombre d'impuretés et de produits de dégradation (formés par hydrolyse et radiolyse) de l'extractant, qui se seraient accumulés au cours des étapes précédentes.

Aussi, la huitième étape, notée « Lavage PO » sur la figure 1, vise-t-elle à
20 régénérer cette phase organique en la soumettant à un ou plusieurs lavages avec une solution aqueuse basique, par exemple un premier lavage avec une solution aqueuse à 0,3 mol/L de carbonate de sodium, suivi d'un deuxième lavage avec une solution aqueuse à 0,1 mol/L d'hydroxyde de sodium, puis à un ou plusieurs lavages avec une solution aqueuse d'acide nitrique permettant de la réacidifier, par exemple une solution aqueuse
25 comprenant 2 mol/L d' HNO_3 , chaque lavage étant réalisé en faisant circuler ladite phase organique, dans un extracteur, à contre-courant de la solution aqueuse de lavage.

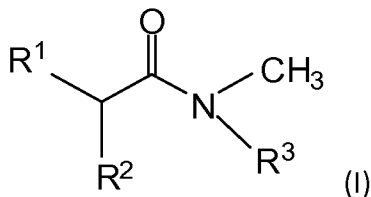
Comme visible sur la figure 1, la phase organique ainsi régénérée peut alors être renvoyée vers les extracteurs 1 et 4 pour sa réintroduction dans le cycle de traitement.

RÉFÉRENCES CITÉES

- [1] FR-A-2 591 213
- [2] FR-A-2 642 561
- [3] FR-A-2 642 562
- 5 [4] Ruikar et al., *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 1993, 176(2), 103-111
- [5] Prabhu et al., *Radiochimica Acta* 1993, 60, 109-114
- [6] Cui et al., *Radiochimica Acta* 2005, 93, 287-290
- [7] Sun et al., *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 2005, 264(3), 711-713

REVENDECATIONS

1. *N,N*-dialkylamide de formule (I) ci-après :



dans laquelle :

5 R¹ représente un groupe alkyle linéaire comprenant de 1 à 4 atomes de carbone ;

R² représente un groupe alkyle linéaire comprenant de 1 à 10 atomes de carbone ;

R³ représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié comprenant de 6 à 15 atomes de carbone ;

à la condition que R^3 soit différent d'un groupe n -octyle, n -décyle, n -dodécyle, 2-éthylhexyle et 2-éthyl-octyle quand R^1 représente un groupe n -butyle et R^2 représente un groupe éthyle.

2. *N,N*-dialkylamide selon la revendication 1, dans lequel R¹ représente un groupe méthyle, éthyle ou *n*-propyle.

3. *N,N*-dialkylamide selon la revendication 1 ou la revendication 2, dans laquelle R² représente un groupe *n*-propyle, *n*-butyle, *n*-pentyle, *n*-hexyle ou *n*-heptyle.

4. *N,N*-dialkylamide selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle R³ représente un groupe *n*-hexyle, *n*-heptyle, *n*-octyle, 2-éthylhexyle, *n*-nonyle, *n*-décyle ou 2-éthylloctyle.

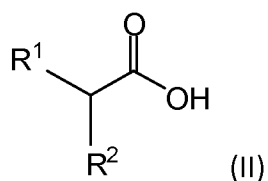
5. *N,N*-dialkylamide selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, qui est choisi parmi :

- le *N,N*-dialkylamide dans lequel R¹ représente un groupe méthyle, R² représente un groupe *n*-butyle et R³ représente un groupe *n*-nonyle ;

- le *N,N*-dialkylamide dans lequel R^1 et R^2 représentent chacun un groupe *n*-propyle et R^3 représente un groupe *n*-octyle ; et
- le *N,N*-dialkylamide dans lequel R^1 représente un groupe *n*-propyle, R^2 représente un groupe *n*-pentyle et R^3 représente un groupe *n*-hexyle.

5

6. Procédé de synthèse d'un *N,N*-dialkylamide selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, qui comprend la réaction d'un acide carboxylique de formule (II) ci-après :



10 dans laquelle R^1 représente un groupe alkyle linéaire comprenant de 1 à 4 atomes de carbone et R^2 représente un groupe alkyle linéaire comprenant de 1 à 10 atomes de carbone, avec une amine de formule $\text{HN}(\text{CH}_3)\text{R}^3$ dans laquelle R^3 représente un groupe alkyle linéaire comprenant de 6 à 15 atomes de carbone, dans un solvant organique et en présence d'un agent de couplage ; à la condition que R^3 soit différent d'un groupe

15 *n*-octyle, *n*-décyle, *n*-dodécyle, 2-éthylhexyle ou 2-éthyl-octyle quand R^1 représente un groupe *n*-butyle et R^2 représente un groupe éthyle.

7. Utilisation d'un *N,N*-dialkylamide ou d'un mélange de *N,N*-dialkylamides selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, pour extraire l'uranium(VI) et/ou

20 le plutonium(IV) d'une solution aqueuse acide.

8. Utilisation selon la revendication 7, qui comprend une mise en contact de la solution aqueuse acide avec une solution organique comprenant le *N,N*-dialkylamide ou le mélange de *N,N*-dialkylamides dans un diluant organique, puis une

25 séparation des solutions aqueuse et organique.

9. Utilisation selon la revendication 8, dans laquelle la solution organique comprend de 1 mol/L à 2 mol/L et, mieux encore, de 1,1 mol/L à 1,4 mol/L du *N,N*-dialkylamide ou du mélange de *N,N*-dialkylamides.

5 10. Utilisation d'un *N,N*-dialkylamide ou d'un mélange de *N,N*-dialkylamides selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, pour séparer totalement ou partiellement l'uranium(VI) du plutonium(IV) à partir d'une solution aqueuse acide, laquelle utilisation comprend :

10 a) une co-extraction de l'uranium et du plutonium de la solution aqueuse, la co-extraction comprenant au moins une mise en contact de la solution aqueuse avec une solution organique comprenant le *N,N*-dialkylamide ou le mélange de *N,N*-dialkylamides comme extractant, en solution dans un diluant organique, puis une séparation des solutions aqueuse et organique ;

15 b) une dés extraction du plutonium, au degré d'oxydation +IV, et d'une fraction de l'uranium de la solution organique issue de l'étape a), la dés extraction comprenant au moins une mise en contact de la solution organique avec une solution aqueuse comprenant de 0,1 mol/L à 0,5 mol/L d'acide nitrique, puis une séparation des solutions organique et aqueuse ; et

20 c) une extraction de tout ou partie de la fraction d'uranium présente dans la solution aqueuse issue de l'étape b), l'extraction comprenant au moins une mise en contact de la solution aqueuse avec une solution organique identique à la solution organique de a), puis une séparation des solutions aqueuse et organique ; moyennant quoi on obtient une solution aqueuse comprenant du plutonium sans uranium ou un mélange de plutonium et d'uranium, et une solution organique comprenant de
25 l'uranium sans plutonium.

11. Utilisation selon la revendication 10, dans laquelle la solution organique de l'étape a) comprend de 1 mol/L à 2 mol/L et, mieux encore, de 1,1 mol/L à 1,4 mol/L du *N,N*-dialkylamide ou du mélange de *N,N*-dialkylamides.

12. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 7 à 11, dans laquelle la solution aqueuse acide est une solution aqueuse issue de la dissolution d'un combustible nucléaire usé dans l'acide nitrique.

5 13. Procédé de traitement en un cycle d'une solution aqueuse issue de la dissolution d'un combustible nucléaire usé dans l'acide nitrique, la solution aqueuse comprenant de l'uranium, du plutonium, de l'américium, du curium et des produits de fission incluant du technétium, le cycle comprenant :

10 a) une co-extraction de l'uranium et du plutonium de la solution aqueuse, la co-extraction comprenant au moins une mise en contact, dans un extracteur, de la solution aqueuse avec une solution organique comprenant un *N,N*-dialkylamide ou un mélange de *N,N*-dialkylamides selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, comme extractant, en solution dans un diluant organique, puis une séparation des solutions aqueuse et organique ;

15 b) une décontamination de la solution organique issue de l'étape a) vis-à-vis de l'américium, du curium et des produits de fission, la décontamination comprenant au moins une mise en contact, dans un extracteur, de la solution organique avec une solution aqueuse comprenant de 1 mol/L à 6 mol/L d'acide nitrique, puis une séparation des solutions organique et aqueuse ;

20 c) une partition de l'uranium et du plutonium présents dans la solution organique issue de l'étape b) en une solution aqueuse comprenant soit du plutonium sans uranium soit un mélange de plutonium et d'uranium, et une solution organique comprenant de l'uranium sans plutonium, la partition comprenant :

25 c₁) une dés extraction du plutonium, au degré d'oxydation +IV, et d'une fraction de l'uranium de la solution organique issue de l'étape b), la dés extraction comprenant au moins une mise en contact, dans un extracteur, de la solution organique avec une solution aqueuse comprenant de 0,1 mol/L à 0,5 mol/L d'acide nitrique, puis une séparation des solutions organique et aqueuse ;

30 c₂) une extraction de tout ou partie de la fraction d'uranium présente dans la solution aqueuse issue de l'étape c₁), l'extraction comprenant au moins

une mise en contact, dans un extracteur, de la solution aqueuse avec une solution organique identique à la solution organique de l'étape a), puis une séparation des solutions aqueuse et organique ;

d) une décontamination de la solution organique issue de l'étape c₁) vis-à-vis du technétium, la décontamination comprenant :

d₁) une dés extraction du technétium, au degré d'oxydation +IV, de la solution organique issue de l'étape c₁), la dés extraction comprenant au moins une mise en contact, dans un extracteur, de la solution organique avec une solution aqueuse comprenant de 0,1 mol/L à 3 mol/L d'acide nitrique et au moins un agent réducteur capable de réduire le technétium du degré d'oxydation +VII au degré d'oxydation +IV, puis une séparation des solutions organique et aqueuse ;

d₂) une extraction de la fraction d'uranium présente dans la solution aqueuse issue de l'étape d₁), l'extraction comprenant au moins une mise en contact, dans un extracteur, de la solution aqueuse avec une solution organique identique à la solution organique de a), puis une séparation des solutions aqueuse et organique ;

e) une dés extraction de l'uranium de la solution organique issue de l'étape d₁), la dés extraction comprenant au moins une mise en contact, dans un extracteur, de la solution organique avec une solution aqueuse comprenant au plus 0,5 mol/L d'acide nitrique, puis une séparation des solutions organique et aqueuse ; et

f) une régénération de la phase organique issue de l'étape e) ;
moyennant quoi on obtient une première et une deuxième solution aqueuse décontaminée vis-à-vis de l'américium, du curium et des produits de fission incluant le technétium, la première solution aqueuse comprenant du plutonium sans uranium ou un mélange de plutonium et d'uranium, et la deuxième solution aqueuse comprenant de l'uranium sans plutonium.

14. Procédé selon la revendication 13, dans lequel la solution organique de l'étape a) comprend de 1 mol/L à 2 mol/L et, mieux encore, de 1,1 mol/L à 1,4 mol/L du *N,N*-dialkylamide ou du mélange de *N,N*-dialkylamides.

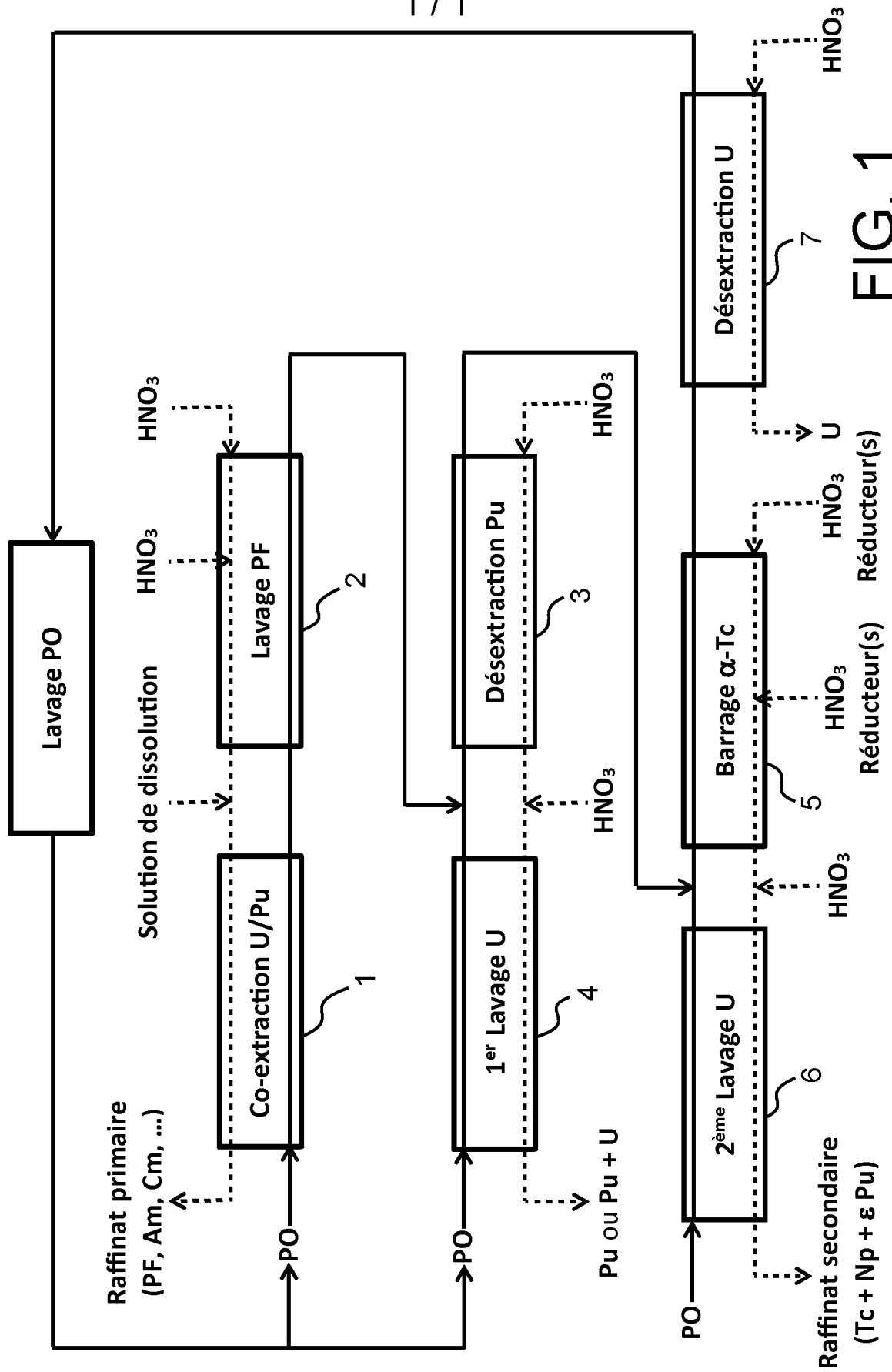
15. Procédé selon la revendication 13 ou la revendication 14, dans lequel la solution aqueuse de l'étape b) comprend de 4 mol/L à 6 mol/L d'acide nitrique.

16. Procédé selon la revendication 15, dans lequel l'étape b) comprend de plus une désacidification de la solution organique, la désacidification comprenant au moins une mise en contact de la solution organique avec une solution aqueuse comprenant de 0,1 mol/L à 1 mol/L d'acide nitrique, puis une séparation des solutions organique et aqueuse.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 16, dans lequel la mise en contact des solutions organique et aqueuse dans l'extracteur de l'étape c₁) comprend une circulation des solutions organique et aqueuse dans l'extracteur avec un rapport du débit de la solution organique au débit de la solution aqueuse supérieur à 1 et, de préférence, égal ou supérieur à 3.

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 17, dans lequel l'étape d₂) comprend une acidification de la solution aqueuse issue de l'étape d₁) pour amener la concentration de l'acide nitrique dans la solution aqueuse à une valeur au moins égale à 2,5 mol/L, l'acidification comprenant un ajout d'acide nitrique dans l'extracteur de l'étape d₂).

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 18, dans lequel la mise en contact des solutions organique et aqueuse dans l'extracteur de l'étape e) comprend une circulation des solutions organique et aqueuse dans l'extracteur avec un rapport du débit de la solution organique au débit de la solution aqueuse supérieur à 1.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2018/050172

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07C233/05 C22B60/02 C22B60/04
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C C22B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	P B Ruikar ET AL: "EXTRACTION OF URANIUM, PLUTONIUM AND SOME FISSION PRODUCTS WITH y-IRRADIATED UNSYMMETRICAL AND BRANCHED CHAIN DIALKYLAMIDES INTRODUCTION", J. RADIOANAL. NUCL. CHEM. LETTERS, 1 January 1993 (1993-01-01), pages 103-111, XP055420026, Retrieved from the Internet: URL: https://rd.springer.com/content/pdf/10.1007/BF02163190.pdf cited in the application table 1 page 103 - page 104	1-19
A	EP 0 228 940 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 15 July 1987 (1987-07-15) cited in the application abstract claims 1-11	1-19



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 April 2018

Date of mailing of the international search report

26/04/2018

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Delanghe, Patrick

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2018/050172

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0228940	A1	15-07-1987	DE 3673370 D1 13-09-1990
			EP 0228940 A1 15-07-1987
			FR 2591213 A1 12-06-1987
			JP H06104573 B2 21-12-1994
			JP S62143827 A 27-06-1987
			US 4772429 A 20-09-1988

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2018/050172

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C07C233/05 C22B60/02 C22B60/04 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C07C C22B		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	P B Ruikar ET AL: "EXTRACTION OF URANIUM, PLUTONIUM AND SOME FISSION PRODUCTS WITH y-IRRADIATED UNSYMMETRICAL AND BRANCHED CHAIN DIALKYLAMIDES INTRODUCTION", J. RADIOANAL. NUCL. CHEM. LETTERS, 1 janvier 1993 (1993-01-01), pages 103-111, XP055420026, Extrait de l'Internet: URL:https://rd.springer.com/content/pdf/10.1007/BF02163190.pdf cité dans la demande tableau 1 page 103 - page 104 ----- -/--	1-19
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 19 avril 2018		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 26/04/2018
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Delanghe, Patrick

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 228 940 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 15 juillet 1987 (1987-07-15) cité dans la demande abrégé revendications 1-11 -----	1-19

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2018/050172

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0228940	A1	15-07-1987	DE 3673370 D1 13-09-1990
			EP 0228940 A1 15-07-1987
			FR 2591213 A1 12-06-1987
			JP H06104573 B2 21-12-1994
			JP S62143827 A 27-06-1987
			US 4772429 A 20-09-1988
