

Brevet N° **87994**
 du 27.08.91
 Titre délivré 15 MARS 1993



Monsieur le Ministre
 de l'Économie et des Classes Moyennes
 Service de la Propriété Intellectuelle
 LUXEMBOURG

27.2.93

Demande de Brevet d'Invention

aj. 18m.

..... (1)

I. Requête

COMMUNAUTÉ EUROPÉENNE DE L'ÉNERGIE ATOMIQUE (EURATOM) (2)

Bâtiment Jean Monnet
 Plateau du Kirchberg
 L-2920 LUXEMBOURG (3)

dépose(nt) ce 27 AOUT 1991 (4)

à heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg:

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant:
Procédé et dispositif de décomposition de l'eau tritiée et de récupération du tritium élémentaire (5)

2. la description en langue française de l'invention en trois exemplaires;

3. une planches de dessin, en trois exemplaires;

4. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg, le 27 AOUT 1991 ;

5. la délégation de pouvoir, datée de le ;

6. le document d'ayant cause (autorisation);

déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont): (6)

Heinz DWORSCHAK, Via Mentana 2, I-21023 CARDANA DI BESOZZO
Giovanni MODICA, Via G.B. Brocchi 24, I-20131 MILANO

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de (7)

..... déposée(s) en (8)

le (9)

sous le N° (10)

au nom de (11)

élit(élisent) domicile pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg La Commission des Communautés européennes, DG XIII C/1, L-2920 LUXEMBOURG (12)

solicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les annexes susmentionnées, avec ajournement de cette délivrance à dix-huit mois. (13)

Le déposant / mandataire: (14)

V. PARAJON COLLADA
 La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, Service de la Propriété Intellectuelle, Luxembourg, en date du: 27-08-91

II. Procès-verbal de Dépôt

à 11 heures

Pr. le Ministre de l'Économie et des Classes Moyennes,

p. d.

Le chef du service de la propriété intellectuelle,



A 68007

EXPLICATIONS RELATIVES AU FORMULAIRE DE DÉPÔT
 (1) s'il y a lieu "Demande de certificat d'addition au brevet principal, à la demande de brevet principal No du". - (2) inscrire les nom, prénom, profession, adresse du demandeur, lorsque celui-ci est un particulier ou les dénomination sociale, forme juridique, adresse du siège social, lorsque le demandeur est une personne morale - (3) inscrire les nom, prénom, adresse du mandataire agréé, conseil en propriété industrielle, muni d'un pouvoir spécial, s'il y a lieu: "représenté par agissant en qualité de mandataire" - (4) date de dépôt en toutes lettres - (5) titre de l'invention - (6) inscrire les noms, prénoms, adresses des inventeurs ou l'indication "(voir) désignation séparée (suivra)", lorsque la désignation se fait ou se fera dans un document séparé, ou encore l'indication "ne pas mentionner", lorsque l'inventeur signe ou signera un document de non-mention à joindre à une désignation séparée présente ou future - (7) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité, brevet européen (CBE), protection internationale (PCT) - (8) Etat dans lequel le premier dépôt a été effectué ou, le cas échéant, Etats désignés dans la demande européenne ou internationale prioritaire - (9) date du premier dépôt - (10) numéro du premier dépôt complété, le cas échéant, par l'indication de l'office récepteur CBE/PCT - (11) nom du titulaire du premier dépôt - (12) adresse du domicile effectif ou élu au Grand-Duché de Luxembourg - (13) 2, 6, 12 ou 18 mois - (14) signature du demandeur ou du mandataire agréé

Brevet N° **87994**
 du 27.08.91
 Titre délivré _____



Monsieur le Ministre
 de l'Économie et des Classes Moyennes
 Service de la Propriété Intellectuelle
 LUXEMBOURG

27.2.93 **Demande de Brevet d'Invention**

aj. 18m

_____ (1)
I. Requête

COMMUNAUTE EUROPEENNE DE L'ENERGIE ATOMIQUE (EURATOM) (2)
 Bâtiment Jean Monnet
 Plateau du Kirchberg
 L-2920 LUXEMBOURG (3)

dépose(nt) ce 27 AOUT 1991 (4)
 à _____ heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg:

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant:
Procédé et dispositif de décomposition de l'eau tritiée et de récupération du tritium élémentaire (5)

2. la description en langue française de l'invention en trois exemplaires;
 3. une planches de dessin, en trois exemplaires;
 4. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg, le 27 AOUT 1991;
 5. la délégation de pouvoir, datée de _____ le _____;
 6. le document d'ayant cause (autorisation);

déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont): (6)
Heinz DWORSCHAK, Via Mentana 2, I-21023 CARDANA DI BESOZZO
Giovanni MODICA, Via G.B. Brocchi 24, I-20131 MILANO

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de (7)
 déposée(s) en (8)

le (9)
 sous le N° (10)
 au nom de (11)

élit(éissent) domicile pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg La Commission des Communautés européennes, DG XIII C/1, L-2920 LUXEMBOURG (12)

solicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les annexes susmentionnées, avec ajournement de cette délivrance à dix-huit mois. (13)

Le déposant / mandataire: _____ (14)

II. Procès-verbal de Dépôt

V. PARAJON COLLADA
 La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, Service de la Propriété Intellectuelle, Luxembourg, en date du: 27-08-91

à 11 heures



Pr. le Ministre de l'Économie et des Classes Moyennes,
 p. d. _____
 Le chef du service de la propriété intellectuelle,

A 68007
 EXPLICATIONS RELATIVES AU FORMULAIRE DE DÉPÔT
 (1) s'il y a lieu "Demande de certificat d'addition au brevet principal, à la demande de brevet principal No du - (2) inscrire le nom, prénom, profession, adresse du demandeur, lorsque celui-ci est un particulier ou les dénomination sociale, forme juridique, adresse du siège social, lorsque le demandeur est une personne morale - (3) inscrire le nom, prénom, adresse du mandataire agréé, conseil en propriété industrielle, muni d'un pouvoir spécial, s'il y a lieu: "représenté par agissant en qualité de mandataire", - (4) date de dépôt en toutes lettres - (5) titre de l'invention - (6) inscrire les noms, prénoms, adresses des inventeurs ou l'indication "(voir) désignation séparée (suivra)", lorsque la désignation se fait ou se fera dans un document séparé, ou encore l'indication "ne pas mentionner", lorsque l'inventeur signe ou signera un document de non-mention à joindre à une désignation séparée présente ou future - (7) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité, brevet européen (CBE), protection internationale (PCT) - (8) Etat dans lequel le premier dépôt a été effectué - le cas échéant, Etats désignés dans la demande européenne ou internationale prioritaire - (9) date du premier dépôt - (10) numéro du premier dépôt complété, le cas échéant, par l'indication de l'office récepteur CBE/PCT - (11) nom du titulaire du premier dépôt - (12) adresse du domicile effectif ou élu au Grand-Duché de Luxembourg - (13) 2, 6, 12 ou 18 mois - (14) signature du demandeur ou du mandataire agréé

018

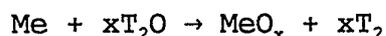
P/2320

Procédé et dispositif de décomposition
de l'eau tritiée et de récupération
du tritium élémentaire

5

L'invention se réfère à un procédé de décomposition de l'eau tritiée et de récupération du tritium élémentaire dans lequel on met en oeuvre un métal Me qui s'oxyde en présence de l'eau selon la formule

10



T désignant le tritium ^3H .

On entend par eau tritiée de l'eau dont au moins certains atomes d'hydrogène sont remplacés par l'isotope tritium. Cet isotope est très radioactif et se forme en grande quantité dans un réacteur nucléaire à fusion. Pour la récupération du tritium, on connaît plusieurs procédés.

15

20

Un premier procédé utilise l'électrolyse de l'eau dans une solution aqueuse acide ou alcaline. Pour ce procédé, il n'existe pas, à l'heure actuelle, des séparateurs d'électrolyse qui résistent au tritium à long terme. Ceci oblige à remplacer fréquemment les séparateurs et à manipuler des matériaux contaminés avec de l'eau tritiée. En plus, il faut éviter que le séparateur se perfore, car, dans ce cas, il se forme un mélange explosif d'hydrogène et d'oxygène. Enfin, le tritium élémentaire qu'on y obtient est toujours mélangé avec une quantité non-négligeable d'eau tritiée et d'oxygène ayant traversé le séparateur. Encore plus grave est la contamination du courant d'oxygène par du tritium gazeux.

25

30

35

Un deuxième procédé connu utilise une réaction avec l'oxyde carbonique qui conduit à une réduction de l'eau et produit de l'anhydride carbonique et de l'hydrogène. Cette réaction fait

usage de catalyseurs et ne conduit pas non plus à une conversion totale de l'eau tritiée. Il faut donc mettre en oeuvre une purification assez compliquée des gaz sortant du réacteur en vue d'éliminer l'eau tritiée qui n'a pas réagi, et l'anhydride carbonique et l'oxyde de carbone. On observe en outre
5 la formation de méthane tritié à cause de la réaction entre le tritium et l'oxyde de carbone. Enfin, le problème de la perméation des matériaux du réacteur par le tritium gazeux augmente avec la température, qui, dans le présent cas, s'élève à
10 au moins 300°C.

Enfin, on sait que le tritium à l'état élémentaire se forme dans une réaction irréversible avec de l'uranium ou d'autres métaux qui sont alors oxydés. Ce procédé souffre surtout du
15 rendement médiocre en ce qui concerne le rapport entre le poids de l'eau tritiée traitée et le poids du métal mis en oeuvre. On a en outre proposé d'utiliser le fer pour cette réaction, mais il faut un type de fer d'une morphologie particulière, car autrement on observe une oxydation superficielle qui tend à arrêter la réaction rapidement. En outre, comme
20 dans le cas précédent, le tritium tend à passer à travers les structures du réacteur.

L'invention a donc pour but de proposer un procédé et un dispositif pour la décomposition de l'eau tritiée, qui a un haut rendement et qui ne pose pas de problème de perméation du
25 tritium à travers les matériaux constructifs du réacteur.

Ce but est atteint, selon l'invention, par le procédé tel que défini dans la revendication principale. En ce qui concerne
30 des exemples préférés de mise en oeuvre de ce procédé et en ce qui concerne le dispositif correspondant, référence est faite aux revendications secondaires.

35 L'invention sera décrite ci-après plus en détail à l'aide d'un

exemple de réalisation et de la figure unique, qui montre schématiquement un dispositif selon l'invention.

5 Sur la figure unique, on voit un réacteur 1 tubulaire à double paroi dont la paroi extérieure 2 est impénétrable, surtout à l'hydrogène et ses isotopes, alors que la paroi intérieure 3 est choisie pour être facilement perméable à l'hydrogène et ses isotopes, tout en résistant bien à la corrosion par de l'eau à la température de réaction, qui se situe entre 300 et 10 700°C. Parmi les matériaux de cette paroi, on peut citer le tantale, le niobium, et titanium, le palladium, le platinum et les alliages de palladium et d'argent.

15 La paroi intérieure 3 enferme une enceinte de réaction 4, qui est remplie par un métal tel que le fer, le zinc, le cobalt et le nickel.

L'espace 5 entre les deux parois concentriques 2 et 3 est relié à un dispositif 8 d'adsorption d'hydrogène et de ses isotopes à travers une vanne 9. Ce dispositif constitue un 20 getter d'hydrogène qui est bien connu à l'homme de l'art.

En outre, cet espace 5 peut être alimenté à travers une vanne 10 par de l'hydrogène provenant d'une source 11. L'enceinte de 25 réaction 4 est alimentée en eau tritiée à partir d'un réservoir 12 qui y est relié par une vanne 13.

30 Une pompe à vide 14 peut être connectée par une vanne 15 à cette enceinte 4 lors du démarrage du procédé, et l'enceinte comporte une sortie d'eau qui est reliée par une vanne 16 à une chambre de collecte d'eau 17, cette chambre pouvant être refroidie par des moyens non représentés jusqu'à la température de l'azote liquide.

35 Le procédé selon l'invention se déroule grossièrement en deux

phases:

- 1) Décomposition de l'eau tritiée et oxydation du lit métallique
- 2) Régénération dudit lit.

5

En préparant la première phase, on établit au moyen de la pompe 14 une dépression de quelques millibars dans l'enceinte 4, la vanne 15 étant ouverte. Simultanément, on injecte de l'hydrogène dans l'espace 5 en ouvrant la vanne 10. L'hydrogène traverse la paroi 3 grâce à la dépression régnant dans l'enceinte, et réagit avec des oxydes métalliques éventuellement présent dans ledit lit métallique. La vanne 16 étant ouverte, la chambre de collecte 17, qui est à basse température, aspire les vapeurs d'eau. Puis on ferme les vannes 15 et 16, et on ouvre les vannes 9 et 13. Ainsi démarre la phase de décomposition. L'eau tritiée présente dans le réservoir 12 est aspirée dans l'enceinte 4 et y réagit avec le métal selon la formule indiquée ci-dessus. Cette réaction est favorisée par un échauffement de l'enceinte à une température qui, en cas de fer en tant que métal du lit, est choisie entre 300 et 450°C. Pour le nickel ou le cobalt, on choisit une température plus élevée, de l'ordre de 650 à 1000°C, et pour le zinc une température plus basse, de l'ordre de 250 à 400°C. Cette température définit, en combinaison avec la morphologie du métal du lit (granulométrie, surface spécifique), la vitesse de réaction.

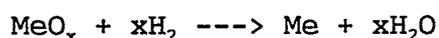
Les molécules d'hydrogène et de ses isotopes traversent la paroi 3 et sont immobilisées dans le getter 8, qui est par exemple à base d'uranium, de titanium ou d'un alliage de zirconium et de titanium. Cette migration hydrogène crée une certaine dépression partielle dans l'enceinte 4 grâce à laquelle l'eau tritiée présente dans le réservoir est aspirée vers l'enceinte 4 sans l'aide d'une pompe. Cette phase se poursuit jusqu'à la saturation. En effet, la surface efficace du métal

35

dans l'enceinte s'oxyde progressivement et le rendement de décomposition diminue.

5 On ferme alors la vanne 9, soit après des périodes fixes, soit après avoir atteint une saturation prédéterminée, et on prépare la phase de régénération en refroidissant le réservoir 12 en vue d'invertir le flux d'eau et de piéger dans ce réservoir toute l'eau tritiée restant dans l'enceinte 4. Puis on ferme également la vanne 13 et on ouvre les vannes 10 et 16. La
10 température de régénération du lit métallique dans l'enceinte 4 est choisie pour le fer entre 500 et 700°C, pour le nickel et le cobalt entre 800 et 1000°C, et pour le zinc entre 350 et 400°C.

15 La paroi 3 est alors traversée par de l'hydrogène fourni par la source 10, et on observe une réduction du métal et une formation d'eau légère selon la formule suivante:



20 La chambre de collecte 17 étant à -196°C, l'eau légère ainsi produite est transférée vers cette chambre. Simultanément, on peut régénérer le getter 8 en le chauffant. A une température convenable, le mélange d'isotopes d'hydrogène y piégé est alors libéré et peut être traité dans un étage non représenté de séparation d'isotopes d'hydrogène pour en isoler le tri-
25 tium.

Dès que la réduction du métal contenu dans l'enceinte 4 est terminée, on reprend la phase de décomposition de l'eau tritiée.

30 Parmi les matériaux constituant le lit dans l'enceinte 4, on utilise de préférence du fer, qui est activé par une faible quantité de cuivre, de chrome, de calcium, de potasse ou de manganèse (jusqu'à 5%). De préférence, la somme de chrome et
35 de cuivre remonte à entre 4 et 4,5% en poids. De tels cataly-

seurs sont obtenus à partir d'une solution aqueuse contenant des sels solubles de fer (par exemple des nitrates) ainsi que des sels desdits métaux minoritaires. On procède à une co-précipitation sous forme d'hydroxides ou oxides hydratés en condition contrôlée d'acidité. Puis on procède à un filtrage, un séchage, une mise en forme (pastilles ou grains), une calcination et une réduction définitive avec de l'hydrogène.

La masse catalytique obtenue par ce procédé présente une superficie moyenne spécifique entre 10 et 20 m²/g.

On peut aussi déposer des métaux catalytiques sur un support poreux en alumine par exemple, de sorte qu'on obtienne une grande surface spécifique du métal et simultanément un support qui est stable thermiquement et mécaniquement pendant les multiples transitions entre l'état réduit et l'état oxydé. Les métaux d'activation ont un effet de pile entre le fer, métal moins noble, et l'autre métal, plus noble. Un autre effet est celui de déformer la structure cristalline du fer réduit en créant des centres actifs à la réaction avec de l'eau.

Le dépôt de ces métaux sur le support poreux peut être réalisé en trempant le support poreux dans des solutions aqueuses des sels de fer, de chrome, de manganèse etc., par exemple le nitrate, ou bien dans des solutions de sels organiques dans un solvant organique, par exemple l'acétyle acétonate. Après disparition des solvants, le sel se décompose thermiquement dans l'air et on obtient des oxydes qui peuvent être réduits à l'état métallique moyennant traitement avec de l'hydrogène tout comme pendant la phase de régénération.

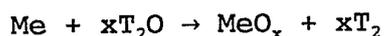
Le fer peut en outre être déposé sur des zéolites, par exemple des mordénites, en partant du calcium mordénite et moyennant un échange cationique calcium-fer et une réduction ultérieure du fer présent dans la structure du zéolite à l'aide de l'hyd-

rogène. D'autres métaux utilisables qui peuvent être déposés par la même méthode sont le zinc, le nickel et le cobalt.

5 Enfin, dans le procédé selon l'invention, on peut substituer le deutérium à l'hydrogène fourni par la source 11, ce qui fait qu'on collecte de l'eau lourde dans la chambre 17.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de décomposition de l'eau tritiée et de récupération du tritium élémentaire (T_2) dans lequel on met en oeuvre
5 un métal (Me) qui s'oxyde en présence de l'eau selon la formule



caractérisé en ce

10 - qu'on enferme ledit métal dans une enceinte (4) dont la paroi (3) est sélectivement perméable à l'hydrogène et ses isotopes,

15 - qu'on injecte de l'eau tritiée dans cette enceinte (4) et que, simultanément, on met l'espace (5) derrière cette paroi en communication avec un dispositif (8) d'adsorption d'hydrogène et de ses isotopes,

20 - qu'on interrompe l'injection de l'eau tritiée et ladite communication de temps en temps pour une phase de régénération dudit métal en fournissant de l'hydrogène ou du deutérium dans ledit espace et en extrayant l'eau de l'enceinte (4).

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le métal est choisi parmi le fer, le nickel, le cobalt et le zinc.

25 3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le métal est chauffé à la température requise pour la réaction à réaliser.

30 4. Dispositif pour la mise en oeuvre du procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comporte une enceinte (4) conçue pour contenir ledit métal et ayant une paroi (3) en un matériau choisi parmi le tantal, le niobium, le titanium, le palladium, le platium et les alliages palladium-argent, que cette enceinte est reliée à travers des vannes (13, 16) d'une part à un réservoir (12) d'eau
35

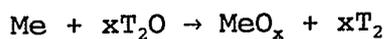
tritiée à traiter et d'autre part à une chambre (17) de collecte d'eau, que l'espace (5) derrière cette paroi est délimité par des parois étanches (2) à l'hydrogène ou ses isotopes, et qu'il est relié par des vannes (9, 10) d'une part à un
5 dispositif d'adsorption (8) adsorbant les isotopes d'hydrogène et d'autre part à une source d'hydrogène (11).

5. Dispositif selon la revendication 4, caractérisé en ce que la paroi (3) délimitant ladite enceinte (4) présente une forme
10 cylindrique tubulaire, ledit espace (5) étant disposé de façon annulaire autour de cette paroi.

6. Dispositif selon l'une des revendications 4 et 5, caractérisé en ce que ladite enceinte (4) est munie de moyens de
15 chauffage.

Abrégé descriptif

L'invention concerne un procédé de décomposition de l'eau tritiée et de récupération du tritium élémentaire (T_2) dans lequel on met en oeuvre un métal (Me) qui s'oxyde en présence de l'eau selon la formule



10 Selon l'invention, on enferme ledit métal dans une enceinte (4) dont la paroi (3) est sélectivement perméable à l'hydrogène et ses isotopes, on injecte de l'eau tritiée dans cette enceinte et on met l'espace (5) derrière cette paroi en communication avec un dispositif (8) d'adsorption d'hydrogène et
15 de ses isotopes, et on interrompt l'injection de l'eau tritiée et ladite communication de temps en temps pour une phase de régénération dudit métal, en fournissant de l'hydrogène ou du deutérium dans ledit espace (5) et en extrayant l'eau de l'enceinte (4).

20

Figure unique

Abrégé

