

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 81101653.4

51 Int. Cl.³: **G 21 F 9/02**

22 Anmeldetag: 06.03.81

30 Priorität: 04.07.80 DE 3025494

71 Anmelder: **Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V., Bunsenstrasse 10, D-3400 Göttingen (DE)**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 13.01.82
Patentblatt 82/2

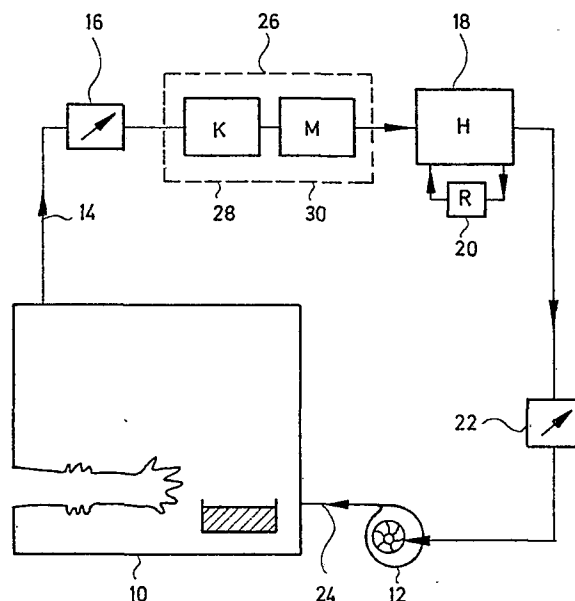
72 Erfinder: **Weichselgartner, Heinrich, Dr. Dipl.-Chem., Rubezahlstrasse 43, D-8000 München 83 (DE)**

84 Benannte Vertragsstaaten: **BE CH DE FR GB IT LI NL SE**

74 Vertreter: **Von Bezold, Dieter, Dr. Patentanwälte Dr. Dieter v. Bezold et al, Dipl.-Ing. Peter Schütz Dipl.-Ing. Wolfgang Heusler Postfach 860260 Maria-Theresia-Strasse 22, D-8000 München (DE)**

54 **Verfahren und Einrichtung zum Entfernen von Tritium aus einem Gasgemisch.**

57 Das bei manchen kern- und plasmaphysikalischen Experimenten und Arbeiten entstehende und in die Atmosphäre eines Arbeitsraumes (10) gelangende gasförmige Tritium (T_2) wird durch eine Hydrierungsreaktion (18) gebunden. Für die Hydrierung werden vorzugsweise ungesättigte Kohlenwasserstoffverbindungen verwendet, z.B. ungesättigte Monocarbonsäuren, wie Linolsäure und Linolensäure.



PATENTANWÄLTE
DR. DIETER V. BEZOLD
DIPL. ING. PETER SCHÜTZ
DIPL. ING. WOLFGANG HEUSLER

MARIA-THERESIA-STRASSE 22
POSTFACH 86 02 60
D-8000 MUENCHEN 86

0043401

ZUGELASSEN BEIM
EUROPÄISCHEN PATENTAMT
EUROPEAN PATENT ATTORNEYS
MANDATAIRES EN BREVETS EUROPÉENS

TELEFON 089/4 70 60 06
TELEX 522 638
TELEGRAMM SOMBEZ

6. März 1981
10802/EP Dr.v.B/Schä

Max-Planck-Gesellschaft
zur Förderung der Wissenschaften e.V.
Bunsenstrasse 10, D-3400 Göttingen
Bundesrepublik Deutschland

Verfahren und Einrichtung zum Entfernen von
Tritium aus einem Gasgemisch

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1. Ferner betrifft die Erfindung Einrichtungen zur Durchführung solcher Verfahren.

- 5 Bei manchen kern- und plasmaphysikalischen Experimenten und Arbeiten entsteht gasförmiges Tritium (T_2), das bekanntlich radioaktiv ist und daher aus der Atmosphäre des betreffenden Arbeitsraumes oder dergl. entfernt werden muß.

1 Es ist bekannt, tritiumhaltige Luft aus Arbeitsräumen,
Gloveboxen und dergleichen mittels eines Gebläses abzu-
saugen und das Tritium in einem katalytischen Ofen, der
CuO, Pd oder Pt als Katalysator enthalten kann, mit Sauer-
5 stoff zu tritiumhaltigem Wasser umzusetzen. Das entstehen-
de Wasser wird anschließend in einem Molekularsieb absor-
biert. Die heute üblichen Tritiumabscheidungssysteme
dieser Art enthalten außer dem katalytischen Ofen und dem
Molekularsieb, die die beiden Hauptkomponenten des Systems
10 darstellen, noch Heizvorrichtungen, Kühlvorrichtungen,
Wärmeaustauscher und dergleichen.

Man kann auf diese Weise eine Endkonzentration von einigen
 10^{-5} Ci/m³ Luft erzielen. In der Praxis muß man sich je-
15 doch oft mit einigen 10^{-4} Ci/m³ begnügen.

Es ist noch weitgehend unklar, von welchen Faktoren die
minimal zu erzielende T-Konzentration in der gereinigten
Luft abhängt. Wesentlich ist vermutlich der Wasserdampf-
20 partialdruck im Molekularsieb und die Ausbeute bei der
katalytischen Oxidation. Bereits bei einer 1%-igen Bela-
dung eines Molekularsiebs beträgt der Wasserdampfpartial-
druck bei 20°C etwa 10^{-7} Torr, was bezogen auf THO einer
T-Aktivität von $2 \cdot 10^{-4}$ Ci/m³ Luft entspricht. Hieraus
25 ist sofort ein gravierender Nachteil der heute üblichen
Reinigungstechnik ersichtlich: Da die Raumluft-Feuchtig-
keit gleichzeitig mit dem tritiumhaltigen Wasser von den
Molekularsieben absorbiert wird, ist die Grenze der opti-
malen Beladung der Molekularsiebe (ca. 1 %) sehr schnell
30 erreicht. Man muß daher die Molekularsiebkolonnen entspre-
chend groß dimensionieren oder aber häufig regenerieren,
was zu großen Mengen an kontaminiertem Wasser führt. Bei
unvollständiger katalytischer Oxidation des Tritiums
zu Wasser verbleibt gasförmiges Tritium, das die Moleku-
35 larsiebe ungehindert passiert und somit als unzulässige
Abluftaktivität auftritt.

1 Man hat versucht, die oben erwähnten bekannten Verfahren durch Kühlung der Molekularsiebe mit flüssigem Stickstoff und durch neuartige Edelmetall-Katalysatoren zu beheben, die Erfolge sind jedoch nicht befriedigend.

5

Der vorliegenden Erfindung liegt dementsprechend die Aufgabe zugrunde, Verfahren und Einrichtungen anzugeben, mit denen Tritium aus einem Gasgemisch vollständiger entfernt werden kann, als es bisher möglich war.

10

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß das Tritium durch eine Hydrierungsreaktion umgesetzt wird.

15

Gemäß der Erfindung wird also das bekannte Oxidationsverfahren bei dem das Tritium zu Wasser oxidiert wird, durch ein Reduktionsverfahren oder Hydrierungsverfahren das ein leicht abscheidbares, insbesondere flüssiges oder festes Reaktionsprodukt liefert, ersetzt oder ergänzt. Die Umsetzung des Tritiums mit Sauerstoff soll dabei nicht unter die Begriffe Reduktions- oder Hydrierungsverfahren fallen.

25

Wasserstoff und damit auch Tritium, insbesondere in atomarer Form, reagiert mehr oder weniger leicht mit anderen Atomen oder Molekülen, insbesondere ungesättigte Kohlenwasserstoffverbindungen. Geeignete und erprobte Hydrierungsreaktionen sind die Hydrierung von Kohlenstoff und Erdöl oder die Fetthärtung (Hydrierung öliger Fette zu festen Fetten), ferner die Anlagerung von Wasserstoff an Doppel- oder Dreifachbindungen (Umwandlung von Benzol in Cyclohexan, von Naphthalin in Dekalin und Tetralin), die Reduktion von Aldehyden und Ketonen zu Alkoholen und von Nitrilen und Nitroverbindungen zu Aminen.

35

- 1 Schwere Erdölfraktionen können durch das sog. "Hydro-cracking" in Produkte mit niederem Siedebereich umgewandelt werden. Das Verfahren arbeitet bei mäßigen Drücken und Temperaturen in Gegenwart von Edelmetallkatalysatoren.
- 5 Bei einem Einsatz von 100 Gew.-Teilen schwerem Vacuumgasöl und 3 Gew.-Teilen Wasserstoff entstehen beispielsweise nach einmaligem Durchgang

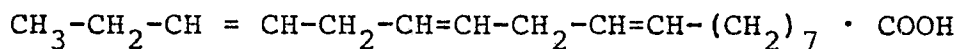
- 10 3,2 Gew.-Teile $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{S}$
 2,5 Gew.-Teile C_1 bis C_3 -Fraktionen
 3,6 Gew.-Teile C_4 -Fraktion
 8,7 Gew.-Teile C_5 und C_6 -Fraktionen
 14,8 Gew.-Teile C_7 -Fraktion
- 15 und 70,3 Gew.-Teile einer höher siedenden Fraktion.

(nach: Read, D., C.H. Watkins u. J.G. Eckhouse; Oil Gas J. 63, 86 (24.5.1965)).

- 20 Es ist also grundsätzlich möglich, Hydrierungen so zu steuern, daß länger-kettige Kohlenwasserstoffe in kürzer-kettige überführt werden. Wie später dargelegt werden wird, stellt diese Tatsache einen besonderen Vorzug des erfindungsgemäßen Verfahrens dar.

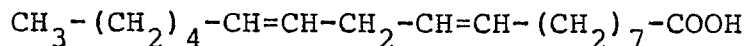
- 25 Mit besonderem Vorteil läßt sich das Tritium aus einem Gas-gemisch durch Hydrierung von ungesättigten organischen Verbindungen entfernen, insbesondere von ungesättigten Carbonsäuren. Mit besonderem Vorteil werden ungesättig-
- 30 te Monocarbonsäuren verwendet, wobei die Hydrierung vorteilhafterweise katalytisch erfolgen kann. Vorzugsweise werden ungesättigte Fettsäuren, insbesondere solche mit 5 bis 20 C-Atomen verwendet.

- 1 Beispielsweise weist die Linolensäure $C_{17}H_{29}-COOH$ drei Doppelbindungen auf:



5

und die Linolsäure $C_{17}H_{31}-COOH$ deren zwei:



10

beide gehen bei der Hydrierung in Stearinsäure

$CH_3-(CH_2)_{16}-COOH$ über. Werden diese ungesättigten Monocarbonsäuren mit Tritium hydriert, so wird das Tritium fest in der Stearinsäure gebunden, d.h. eine oder mehrere der CH_2 -Gruppen T enthalten anstelle von H.

15

Der Hydrierungsprozeß kann so gesteuert werden, daß die tritierte Stearinsäure durch den Einbau des Tritiums in Bruchstücke mit geringerer Kettenlänge und anderen

20

physikalischen Eigenschaften als die langkettigen C_{17} -Fettsäuren aufgespalten wird. Dies hat den großen Vorteil, daß die tritiumhaltigen Reaktionsprodukte infolge unterschiedlicher Löslichkeit, Dichte bzw. Schmelz- und Siedepunkten kontinuierlich oder diskontinuierlich von den nicht mit Tritium umgesetzten Verbindungen ab-

25

getrennt und aus der Hydrierungsvorrichtung entfernt werden können. Damit steht für die Hydrierung immer ein frischer Reaktionspartner zur Verfügung und es entstehen nur verhältnismäßig geringe Mengen von tritiumhaltigen, radioaktiven Reaktionsprodukten.

30

Als Hydrierungsvorrichtung oder -kolonne können ein Festbett, ein Wirbelbett, eine Flüssigkeits- bzw. eine Emulsionskolonne verwendet werden.

35

Das Verfahren und die Einrichtungen gemäß der Erfindung eignen sich hervorragend zur Abluftreinigung von Arbeits-

- 1 räumen und zur Umluftreinigung von geschlossenen
Systemen, wie Inertgasgloveboxen. Bei Inertgasglove-
boxen ergibt sich der Vorteil, daß eine Autoxidation
der vorzugsweise verwendeten ungesättigten Fettsäuren
5 wegen der Abwesenheit von Luft-Sauerstoff nicht statt-
finden kann, somit kann die Effektivität nicht ver-
ringert werden (kein hoher "Blindverbrauch" an ungesät-
tigten Fettsäuren, keine Verharzung usw.).
- 10 Wird eine Einrichtung, die nach dem erfindungsgemäßen
Verfahren arbeitet, als Not- bzw. Störfallsystem einge-
setzt, so werden alle denkbaren Nachteile (Autoxidation,
Abbau der Verbindungen) minimalisiert, da die ver-
gleichsweise geringen Kosten für den Ersatz verbrauch-
15 ter Chemikalien nicht ins Gewicht fallen.

Durch die Erfindung werden die folgenden Vorteile erreicht:

- Herkömmliche Systeme werden stets vom Wirkungsgrad der
20 Oxidationsreaktion abhängen, nicht umgesetztes T_2 -
Gas verläßt die bekannten Anlagen ungehindert. Besonders
in Räumen mit hoher Luftfeuchtigkeit wird die maximal
zulässige Beladung der Molekularsiebe rasch überschrit-
ten. Die Restgasaktivität steigt dann rasch an.
- 25 Diese Nachteile entfallen bei dem erfindungsgemäßen
Verfahren. Insbesondere bei Kombination des herkömmlichen
Oxidationsverfahrens mit dem erfindungsgemäßen Re-
duktions- bzw. Hydrierungsverfahren werden sowohl
30 tritiumhaltiges Wasser als auch T_2 weitestgehend aus den
gereinigten Gasgemischen beseitigt. Bei Verwendung
in einem Störfallsystem hat das Verfahren gemäß der Er-
findung den besonderen Vorteil, daß "Durchbruchkonzentra-
tionen" (> 1 % Wasserdampfkonzentration) am Molekularsieb
35 und damit Aktivitäten über 10^{-5} Ci/m³ nicht auftreten
können. Bei dem Verfahren gemäß der Erfindung ist

- 1 ein kontinuierlicher Ersatz des verbrauchten Reaktions-
partners (hydrierte Fettsäuren) und damit ein Dauer-
einsatz möglich, es sind keine Regenerationspausen er-
forderlich und die Aktivität kann daher nicht
5 ansteigen.

In Inertgascontainments können geringste T-Kon-
zentrationen kontinuierlich beseitigt werden.

- 10 In der Zeichnung ist beispielsweise eine Einrichtung
zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens
schematisch dargestellt. Die Einrichtung dient
zur Reinigung der Atmosphäre in einem abgeschlossenen
Arbeitsraum 10, der als sogenannte Glovebox darge-
15 stellt ist. Die Atmosphäre in dem abgeschlossenen
Raum 10 wird durch ein Gebläse umgewälzt. Das Gas
aus dem Raum 10 strömt durch eine Entnahmeleitung 14,
ein Aktivitätsmeßgerät 16, eine Hydrierungsvorrichtung 18,
die mit einer Regenerationsvorrichtung 20 verbunden ist,
20 dann durch eine weitere Aktivitätsmeßvorrichtung 22
und schließlich durch das Gebläse 12 und eine Rückführungs-
leitung 24 zurück in den Raum 10. Die Atmosphäre
im Raum 10 kann aus einem Inertgas, insbesondere
einem Edelgas wie Argon bestehen. Die Hydrierungs-
25 vorrichtung 18 kann ein Wirbelbett oder eine Festbett-,
Lösungs- oder Emulsions-Kolonnen enthalten. Vorzugsweise
enthält die Hydrierungsvorrichtung eine ungesättigte
Fettsäure und die Regenerierungsvorrichtung 20 dient
zur Abscheidung von tritiumhaltigen Reaktionsprodukten.
30

- Wenn die Atmosphäre im Raum 10 Sauerstoff enthält
und z.B. aus Luft besteht, kann der Hydrierungsvorrich-
tung 18 noch eine bekannte Oxidierungsvorrichtung 26
vorgeschaltet sein, die einen katalytischen Ofen 28
35 und eine Molekularsiebkolonne 30 enthält und im
übrigen in bekannter Weise ausgebildet sein kann.

- 1 Die folgenden Versuchsergebnisse zeigen die Leistungsfähigkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens:

Die erste Versuchsanordnung bestand lediglich aus einer ständig geschüttelten Gasmaus (Vol. 150 ml), in der bei normaler Raumtemperatur 50 ml Linolsäure, 5 ml Linolensäure und 1 g eines Pd-Katalysators mit 1 ml H_2 beaufschlagt wurden, so daß im freien Gasraum über der Säure-Katalysatormischung die Wasserstoff-Konzentration 1 % in Luft betrug. Die Konzentrationsabnahme wurde durch in zeitlichen Abständen durchgeführte Messungen der Wasserstoffkonzentration in $\mu l H_2$ (pro ml Probe) bestimmt.

Nach 8 Minuten ergaben sich noch 3,25 $\mu l H_2$, nach 15 min noch 0,50 μl , nach 22 min noch 0,05 μl und schließlich nach 30 min nur noch 0,002 $\mu l H_2$. Wenn man die H_2 -Werte formal auf Tritium umrechnet, so könnte die Abnahme der Aktivität wie folgt angegeben werden:

Start-Aktivität 2,5 Ci, nach 8 min noch 0,8 Ci, nach 15 min noch 0,1 Ci, nach 22 min 0,01 Ci und schließlich nach 30 min nur noch 0,001 Ci, d.h. mit dieser Anordnung würde eine Tritium-Aktivität von 2,5 Ci innerhalb von 30 Minuten auf 10^{-3} Ci reduziert.

Die zweite Versuchsanordnung bestand aus einer senkrecht stehenden Edelstahl-Kolonne ($\emptyset$ 70 mm, h = 450 mm), in der 300 ml einer Linol/Linolensäuremischung mit Pd-Katalysator (2 g Pd auf Al_2O_3 ; 5 % an Pd) über Glaskugelfüllkörper (5 mm $\emptyset$) verteilt sind. Unterhalb der Füllkörper mündet ein Gaseinleitrohr, oberhalb derselben sind Prallbleche angeordnet. Mittels einer Membranpumpe wurde ein Inertgas (He, 4 l pro min) umgewälzt. Das freie Volumen betrug 1,5 l. Um zu vergleichbaren H_2 -Konzentrationen zu kommen, wurden in diese Apparatur 15 ml H_2 ($\approx 37,5$ Ci auf Tritium umgerechnet) eingegeben.

Mit dieser Anordnung konnte eine Abnahme der (Auf der Basis der H_2 -Werte errechneten) Aktivität auf 10^{-3} Ci

1 erst in rund 160 min erreicht werden.

Gegenüber der ersten Versuchsanordnung ist also die fünf-
fache Zeit aufzuwenden. Diese Tatsache ist auf die we-

5 sentlich schlechtere Durchmischung zurückzuführen. Es ist
also anzustreben, beispielsweise durch Umpumpen, Zerstäuen
oder ähnliche Maßnahmen, die Durchmischung der
Gasphase mit der Flüssigkeitsphase zu verbessern.

10 Trotzdem zeigt ein Vergleich mit einer von der Industrie
gefertigten Anlage, die nach dem bisher angewandten Prin-
zip (katalytische Oxidation/Molekularsieb-Adsorption)
arbeitet, welches Potential im neuen Verfahren steckt:

15 Bei gleicher H_2 -Startkonzentration benötigt die Industrie-
anlage rund 70 min um die Konzentration um einen Faktor
von 10^{-3} zu verringern (die Laborapparatur wie beschrieben
160 min). Dabei nimmt erstere einen Raum von ca.

1,2 x 1,0 x 0,75 m ein, während die Laborapparatur ledig-

20 lich 0,25 x 0,2 x 0,6 m mißt und ganz wesentlich
weniger kostet.

Eine praktische Anlage zur Prozessierung von Glove-
box-Atmosphären kann z.B. die folgenden Parameter auf-

25 weisen:

Volumen - Glovebox ca. 1000 l

Gebläse-Leistung ca. 100 l/min

Abmessungen der Hydrierkolonne $\varnothing$ 12 cm

30 h 60 cm

Füllkörper (z.B. Al_2O_3) mit Pd beschichtet ca. 2 l
(ca. 10 g Pd pro l Flüssigkeit)

Füllung mit Linol/Linolensäure ca. 2 l.

1

5

Patentansprüche

1. Verfahren zum Entfernen von Tritium aus einem Gas-
gemisch, bei welchem das Tritium durch eine chemische Re-
10 aktion in eine Verbindung umgesetzt und diese vom
restlichen Gasgemisch abgetrennt wird, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t, daß das Tritium
durch eine Hydrierungsreaktion umgesetzt wird.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t, daß das Gasgemisch
zuerst zur Oxidation des Tritiums mit Sauerstoff
umgesetzt wird und daß das nach Abscheidung des dabei
entstehenden Wassers im Gasgemisch verbliebene Tritium
20 der Hydrierungsreaktion unterworfen wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t, daß die Hydrierungs-
reaktion mit einer ungesättigten organischen Verbindung
25 durchgeführt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t, daß die Hydrierungs-
reaktion mit einer ungesättigten Carbonsäure durchge-
30 führt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t, daß die Hydrierungs-
reaktion mit einer mehrfach ungesättigten Monocarbon-
35 säure durchgeführt wird.

1 6. Verfahren nach Anspruch 5, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t, daß die Hydrierungs-
reaktion mit Linolsäure und/oder Linolensäure durchge-
führt wird.

5 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 6,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß
die Hydrierungsreaktion unter Verwendung eines Kata-
lysators erfolgt.

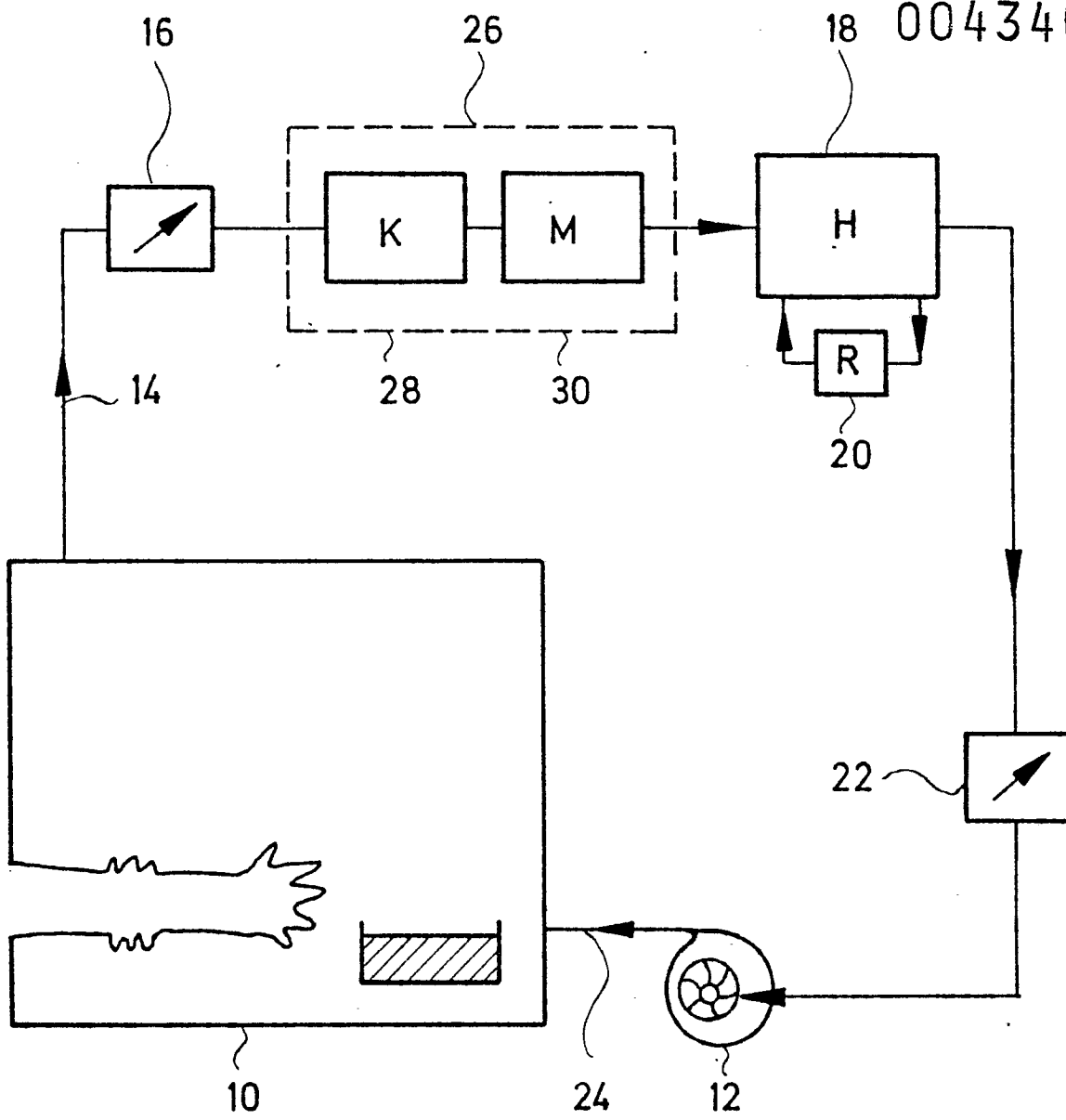
10 8. Einrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach
einem der vorangehenden Ansprüche g e k e n n -
z e i c h n e t, d u r c h eine Hydrierungsvor-
richtung und eine Vorrichtung zum kontinuierlichen
15 Abscheiden von mit Tritium hydrierten Verbindungen.

9. Einrichtung nach Anspruch 8, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t, daß die Hydrierungs-
vorrichtung ein Wirbelbett, eine Festbettkolonne, ein
20 Lösungssystem oder ein Emulsionssystem enthält.

10. Einrichtung nach Anspruch 8 oder 9,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß
der Hydrierungsvorrichtung eine Vorrichtung zum kata-
25 lytischen Oxidieren des Tritiums und zum Abscheiden des
tritiumhaltigen Wassers vorgeschaltet sind.

11. Einrichtung nach einem der Ansprüche 8 bis 10,
g e k e n n z e i c h n e t, d u r c h
30 die Verwendung in einem Störfall- bzw. Notsystem zur
Beseitigung von Tritium aus einer normalerweise
im wesentlichen tritiumfreien Atmosphäre.

0043401





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0043401
Nummer der Anmeldung
EP 81 10 1653

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	BULLETIN OF THE CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN, Band 34, Nr. 2, Februar 1961, Seiten 167-169 Y. SATO et al.: "Studies on tritium labeled compounds. II. Preparation of tritium labeled stearic acid" * Seite 167: "Chemical Method" * -- <u>US - A - 4 020 003 (STEINBERG)</u> * Zusammenfassung * ----	1,3,4-7	G 21 F 9/02
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
			G 21 F 9/02 9/16
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
☒	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	19-10-1981	NICOLAS	