

Untersuchungen zur Beseitigung von
Tritium mittels organischer Ver-
bindungen; TROC-Prozeß
Teil 1: Katalytische Hydrierung von
Erucasäure

H. Weichselgartner, A. El-Sharnouby ⁺

IPP 1/227 April 1984



MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR PLASMAPHYSIK

8046 GARCHING BEI MÜNCHEN

MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR PLASMAPHYSIK

GARCHING BEI MÜNCHEN

Untersuchungen zur Beseitigung von
Tritium mittels organischer Ver-
bindungen; TROC-Prozeß
Teil 1: Katalytische Hydrierung von
Erucasäure

H. Weichselgartner, A. El-Sharnouby ⁺

IPP 1/227

April 1984

⁺ Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Kernforschungszentrum Kairo, Ägypten

Die nachstehende Arbeit wurde im Rahmen des Vertrages zwischen dem Max-Planck-Institut für Plasmaphysik und der Europäischen Atomgemeinschaft über die Zusammenarbeit auf dem Gebiete der Plasmaphysik durchgeführt.

IPP 1/227

H. Weichselgartner,
A. El-Sharnouby⁺

Untersuchungen zur Beseitigung von
Tritium mittels organischer Ver-
bindungen; TROC-Prozeß
Teil 1: Katalytische Hydrierung von
Erucasäure

Investigation for the removal of
Tritium by organic compounds; the
TROC process
Part 1: Catalytic hydrogenation of
eruc acid

In Deutsch

Abstract

Both, present day nuclear power plants as well as future fusion installations show an increasing release of gaseous tritium.

Hazardous concentrations within the containments of reactors or large fusion devices can be reduced by effective detritiation systems. Some times ago, besides the conventional oxidation/absorption method, a new process was introduced which applies tritium removal by organic material (TROC process). In presence of noble-metal catalysts unsaturated fatty acids like erucic acid captures hydrogen (and tritium) quantitatively. The catalytic hydrogenation reaction of erucic acid was investigated under various conditions in order to optimize the basic chemical reaction. One test with tritium was also performed.

The experimental results are discussed; the optimum parameters will be applied in a pilot rig which is designed to process a 6 m³ glove-box.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Abstract	
1. Einführung	2
2. Verfahren zur Beseitigung von Tritium	2
3. Experimentelles	3
4. Ergebnisse und Diskussion	7
4.1 Einfluß der Katalysator-Konzentration	7
4.2 Einfluß der Lösungsmittelmenge	8
4.3 Einfluß der Wasserstoff-Konzentration	9
4.4 Einfluß der Konzentration an Erucasäure	9
4.5 Einfluß des Katalysatortyps und des Substrats	10
4.6 Einfluß der Polarität der Lösungsmittel	11
4.7 Quantitative Untersuchung	12
4.8 Einfluß der Reaktionstemperatur	12
4.9 Druckabhängigkeit	13
4.10 Versuchsablauf unter optimalen Bedingungen	13
4.11 Tritiumtest	13
5. Zusammenfassung	15
6. Übertragung der Versuchsergebnisse in eine halb- technische Pilotanlage	16
7. Abbildungen	18
8. Literatur	25
9. Chemikalien-Anhang	27

1. Einführung

Die Belastung der Umwelt mit Tritium nimmt ständig zu. Sowohl bei Kernwaffenversuchen als auch bei der friedlichen Nutzung der Kernenergie wird in steigendem Maße Tritium produziert und freigesetzt /1/. Während der Mittelwert des natürlichen Tritiuminventars 14 MCi 14 kg T₂ beträgt, liegt das heutige Tritiuminventar bereits um eine Zehnerpotenz höher. Im Jahre 1978 wurden beispielsweise im Kernforschungszentrum Karlsruhe ca. 285 000 Ci Tritium über den Abluftpfad freigesetzt, sowie 12 000 Ci Tritium in den Vorfluter abgegeben /2/. Nach Angabe der International Atomic Energy Agency von 1981 wird die Tritiummenge, die in Kernkraftwerken entsteht, bald eine Million Curie erreichen /1/. Zwischen 1973 und 1979 gelangten 1 1/2 Millionen Curie Tritium in den USA in die Atmosphäre /3/. Auch durch Unfälle kann eine erhebliche Belastung auftreten. Bei dem Unfall vom 6.8.1970 im Chemiegebäude des Lawrence Livermore Labors entwichen 289 K Ci Tritium in die Luft /3/.

Geplante zukünftige Fusionsreaktoren werden Tritiuminventare in Höhe einiger kg (10⁷ - 10⁸ Ci) aufweisen und T-Abgaberaten werden in der Größenordnung einiger kCi/a liegen. Fusionsexperimente, wie JET und TFTR, die ab etwa Mitte der achtziger Jahre den Tritiumbetrieb aufnehmen werden, kommen noch mit 10⁵⁻⁶ Ci T₂ aus und deren Abgaberaten werden einige 100 Ci/a betragen /4/.

Die Einschränkung von T-Freisetzungen ist also ein Problem, das mit der Energiegewinnung in der Gegenwart (Kernenergie) und in der Zukunft (Fusionsenergie) stark verbunden ist. Effektiven Schutz gegen Tritiumkontamination bieten Absorptionsanlagen, die dafür sorgen, daß das entweichende Tritium auf geeignete Weise gebunden wird /5,6,7/.

2. Verfahren zur Beseitigung von Tritium

Dafür gibt es verschiedene Methoden /1/. Die bekannteste basiert auf der katalytischen Oxidation von Tritium zu Wasser (CuO oder Edelmetallkatalysatoren /8,9,10/. Dann wird das tritierte Wasser von einem Molekularsieb oder von Silica Gel absorbiert. Diese Methode hat den Nachteil, daß das entstehende tritierte Wasser gefährlicher ist als T₂ in Gasform

($F = 10^4$). Außerdem wird das Tritium bei dieser Methode nicht chemisch gebunden, sondern die THO-Moleküle werden in den Gitterhöhlen des Molekularsiebs absorbiert. Ein gravierender Nachteil bei dieser Methode ist, daß das Molekularsieb zusammen mit dem tritiumhaltigen Wasser auch die Raumluft (Glovebox) Feuchtigkeit aufnehmen wird und somit die Grenze der optimalen Beladung der Molekularsiebe (ca. 1%) sehr schnell erreicht. Man muß daher die Molekularsiebkolonnen entsprechend groß dimensionieren oder aber häufig regenerieren.

Prinzipiell ist es auch möglich, Tritium durch Getterung (Bildung von Metalltritiden) zu binden und damit gefährliche Konzentrationen abzubauen /11/. Einer wirtschaftlichen Anwendung stehen jedoch rasche Blockierung der Getter durch Luftsauerstoff und andere Gase und der hohe Preis der Getter entgegen. Außerdem sind diese Reaktionen reversibel.

Bereits vor einiger Zeit wurde ein Verfahren zur Beseitigung von Tritium durch organische Verbindungen (TROC-Prozeß) vorgestellt /12,13/. In der vorliegenden Arbeit werden diese Untersuchungen fortgeführt und hauptsächlich die katalytische Hydrierung (Tritierung) von Erucasäure näher beschrieben. Das Hauptziel ist, Methoden zum schnellen Abbau von freigesetzten T-Aktivitäten in Gloveboxen durch sichere Bindung des Tritiums an die Doppelbindung von Erucasäure auszuarbeiten. Das Verfahren wurde durch Änderung der Versuchsparameter wie Konzentration, Katalysatormenge und -art, Lösungsmittel, Druck und Temperatur optimiert.

Die so experimentell gefundenen Reaktionsparameter werden dann auf eine Pilotanlage übertragen, mit der in einem Großversuch die Edelgasatmosphäre einer 6 m^3 Glovebox prozessiert werden soll.

3. Experimentelles

Für die Durchführung der Experimente wurden zylindrische gasdichte Glasgefäße (6 cm lang und 50 mm \emptyset), sog. "Gasmäuse" verwendet. Zur

Hydrierung der Erucasäure - $C_{22}H_{42}O_2$ - wurden zwei Katalysatoren der Firma Heraeus verwendet, nämlich Pd/Al₂O₃ und Pd-Resinat, wobei die Erucasäure in Diethylenglycoldimethylether - $C_6H_{14}O_3$ - bzw. Diethylenglycolmonomethylether - $C_5H_{12}O_3$ - gelöst vorlag. Zuerst wurde der Katalysator, dann die Erucasäure und schließlich das Lösungsmittel in das Reaktionsgefäß gegeben. Das Gefäß wurde 2 Minuten lang mit Helium gespült und dann dicht verschlossen. Wasserstoff- bzw. Tritiumgas wurde mit Hilfe gasdichter Spritzen durch ein Septum in das Glasgefäß eingespritzt. Wegen der geringeren Löslichkeit des Wasserstoffs in allen Lösungsmitteln /14/ wurde während des Hydrierungsvorgangs das Gefäß geschüttelt (50 U/min), damit der Katalysator selbst dauernd mit der Gasphase in Berührung gebracht wurde und dadurch immer wieder mit Wasserstoff bzw. Tritium beladen werden konnte.

In definierten Zeitintervallen werden den Gasmäusen Gasproben mittels Mikrospritzen entnommen und ihre Wasserstoffkonzentration gaschromatographisch bestimmt. Dazu werden die Proben auf mit Molekularsieb gepackte Cu-Kolonnen (l = 35 cm, ϕ = 2.3 mm) gegeben.

Die Abtrennung von in Spuren vorhandenem N₂ und O₂ erfolgt bei Raumtemperatur, wobei der H₂-peak bereits nach 38 sec vom He-Ionisationsdetektor des Gaschromatographen registriert wird, wohingegen O₂ und N₂ nach 73 bzw. 206 sec erscheinen. Als Trägergas wird hochgereinigtes He (99.999%) mit einem Durchsatz von 50 ml/min verwendet.

Abb. 1 zeigt den prinzipiellen Aufbau des Gaschromatographen und Abb. 2 ein typisches Chromatogramm.

Beim Tritiumexperiment wurden 20 ml eines Standard-Gasgemisches (He + Tritiumgas; Aktivität 23 μ Ci/ml) in das Reaktionsgefäß, in dem sich bereits die Erucasäure, das Lösungsmittel und der Katalysator befanden, eingespritzt und geschüttelt (50 U/min).

Im Rahmen dieser Arbeit wurde nur mit sehr geringer T-Aktivität (~ 1 mCi) gearbeitet. Die Stabilität der Reaktionsprodukte bzw. etwaige auftretende Folgereaktionen (strahlungsinduzierte bzw. zerfallinduzierte Reaktionen) wurden dabei nicht berücksichtigt /15/. Das Langzeitverhalten der tritiierten Erucasäure soll später untersucht werden. Die Versuche sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1 - Versuchsbedingungen für die katalytische Hydrierung von Erucasäure mit Wasserstoff bzw. Tritium

Exp.No.	Solvents- volumen [ml]		Katalysator		Wasserstoff- Volumen [ml]	Gewicht der Erucasäure 90 % [g]	Temp. [°C]	Druck [Pa × 10 ⁵]
	I	II	Gewicht [g]	pd-Gehalt % Katalys.Type				
1	50	-	7,5	2	50	1	22	1
2	50	-	5,0	2	50	1	22	1
3	50	-	2,5	2	50	1	22	1
4	75	-	2,5	2	50	1	22	1
5	25	-	2,5	2	50	1	22	1
6	50	-	5,0	2	10	1	22	1
7	50	-	5,0	2	30	1	22	1
8	50	-	5,0	2	50	2	22	1
9	50	-	5,0	2	50	4	22	1
10	50	-	0,45	21,9	50	1	22	1
11	50	-	5,0	2	50	1	22	1
12	50	-	5,0	2	50	1	22	1
13	-	50	5,0	2	50	1	22	1

Exp. No.	Solvents- volumen [ml]		Katalysator		Wasserstoff- Volumen [ml]	Gewicht der Erucasäure 90% [g]	Temp. [°C]	Druck [Pa × 10 ⁵]
	I	II	Gewicht [g]	pd-Gehalt%				
14	50	-	5,0	2	60	1	22	1
15	50	-	7,5	2	50	1	35	1
16	50	-	7,5	2	50	1	45	1
17	50	-	7,5	2	50	1	22	5
18	50	-	7,5	2	50	1	22	9
19	50	-	7,5	2	50	2	35	9
20*	50	-	5	2	460 μ Ci T ₂	1	22	1
21	50	-	5	2	1	1	22	1

* = Tritium

I = Diethylenglycoldimethylether

II = Diethylenglycolmonomethylether

Katalysator "K" = 2% pd auf α-Al₂O₃; Kugel; (0,47 - 0,62 mm Ø)

Katalysator "L" = 2% pd auf α-Al₂O₃; zylindrisch,

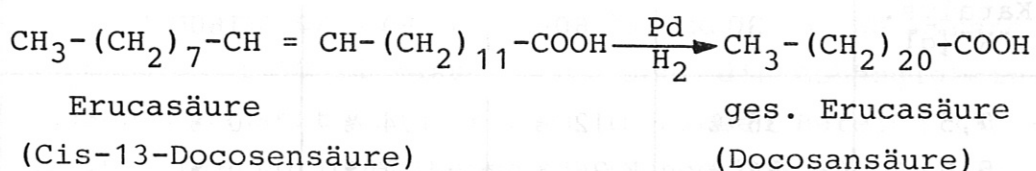
3 - 10 mm lang (2,9 mm Ø außen; 1,0 mm Ø innen)

Katalysator "M" = 21,9% Pd-Resinat Pulver

Katalysator "F" = 2% pd auf α-Al₂O₃, Kugel; (0,37 - 0,55 mm Ø).

4. Ergebnisse und Diskussion

Die katalytische Hydrierung (bzw. Tritierung) der Erucasäure ist eine irreversible Reaktion.



Die Versuchsergebnisse der Hydrierung der Erucasäure sind in Abb. 3-13 dargestellt. Aufgetragen wurde die Wasserstoff- bzw. Tritiumkonzentration in μl bzw. in μCi (bezogen auf das gesamte Reaktionsvolumen) in Abhängigkeit der Zeit (in Minuten).

4.1 Einfluß der Katalysator-Konzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit

Abb. 3 zeigt den Einfluß der Katalysatormenge auf die Hydrierungszeit von 1 g Erucasäure 90% mit 50 ml Wasserstoff in Anwesenheit von 50 ml Diethylenglycoldimethylether bei 22°C und unter Druck von 10^5 Pa . Die Menge des Katalysators "K" (2% Pd auf $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) wurde von 7,5 g beim Experiment 1 auf 5,0 g bzw. 2,5 g beim Experiment 2 bzw. 3 geändert. Die Reaktionsdauer beim Experiment 1, 2 und 3 ist 100, 120 bzw. 197 Minuten, d.h. die Hydrierungsgeschwindigkeit nimmt mit der Zunahme der Katalysatormenge zu. Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Katalysatormenge ist aber nicht linear.

Der Hydrierungsvorgang verläuft so, daß auf der Oberfläche des Palladiums sowohl Wasserstoff als auch Erucasäure adsorbiert (Chemisorption) werden. Dabei werden die ursprünglichen Bindungen gelockert und damit reaktionsfähiger gemacht.

Tabelle 2 zeigt die übriggebliebene H_2 -Menge nach einer Reaktionszeit von 30, 60, 90 und 160 Minuten.

Tabelle 2 Einfluß der Menge des Katalysators "K" auf die Hydrier-
geschwindigkeit von 1 g Erucasäure 90%

Exp. No.	Gewicht Katalys. "K" [g]	Übriggebliebene H ₂ -Menge nach X Minuten			
		30	60	90	160
1	7,5	36 %	12 %	1,4 %	0 %
2	5,0	51 %	26 %	5,2 %	0 %
3	2,5	56 %	35 %	25 %	13 %

Nach Tabelle 2 scheint die Verwendung von 5 g Katalysator "K" das Optimum zu sein.

Nach Abb. 3 und bei Verwendung von 7,5 g Katalysator "K" kann man 50 ml H₂ (bzw. 130 Ci Tritium) an 1 g Erucasäure 90 % innerhalb von 100 Minuten irreversibel festbinden.

4.2 Einfluß der Lösungsmittelmenge

Beim nächsten Versuch wurde der Einfluß der Lösungsmittelmenge studiert (Abb.4), wobei das Volumen der Diethylenglycoldimethylether von 50 ml in Exp. 3 auf 75 ml beim Exp. 4 bzw. 25 ml in Exp. 5 variiert. Die 50 ml Wasserstoff reagieren mit 1 g Erucasäure (90 %) innerhalb von 158, 197 und 227 Minuten bei Verwendung von 25 ml, 50 ml bzw. 75 ml Diethylenglycoldimethylether, d.h. mit zunehmender Lösungsmittelmenge in diesem Bereich (25 - 75 ml) nimmt die Reaktionsaktivität ab. Das Lösungsmittel hat hier zwei Effekte, die die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen.

Zunächst wird die Doppelbindung der Erucasäure durch das Lösungsmittel polarisiert. Diese Polarisierung hat eine positive Wirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit, d.h. sie beschleunigt die Hydrierungsreaktion, während der zweite Effekt, nämlich der Verdünnungseffekt eine negative Wirkung auf den Reaktionsablauf hat.

Es scheint so, daß die Polarisierung der Doppelbindung der Erucasäure beim Exp. 5 seinen maximalen Effekt erreicht hat und bei zunehmendem Lösungsmittelvolumen von 25 ml in Exp. 5 zu 50 ml bzw. 75 ml in Exp. 3 bzw. Exp. 4 tritt der Verdünnungseffekt der Erucasäure in immer größerem Maße in Erscheinung und deswegen dauert die Reaktion bei den letzten Versuchen länger als beim Exp. 5.

4.3 Einfluß der Wasserstoffkonzentration

In Experiment 6, 7 und 2 (Abb. 5) wurde die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Wasserstoffkonzentration untersucht. Erwartungsgemäß stellt man fest, daß die Hydrierungsreaktion im Konzentrationsbereich zwischen 30 und 50 ml Wasserstoff schneller verläuft als bei 10 ml Wasserstoff und die Abhängigkeit der Hydrierungsgeschwindigkeit von der Zeit in diesem Bereich (30 - 50 ml) linear ist. Die übriggebliebene H_2 -Menge bei 10, 20, 30, 70 und 100 Minuten ist in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3 Einfluß der H_2 -Konzentration auf die Hydrierungsgeschwindigkeit von 1 g Erucasäure 90 %

Exp.No.	H_2 -Konz. [ml]	übriggebliebene H_2 -Menge nach x Minuten				
		10	20	30	70	100
6	10	12%	5%	1%	-	-
7	30	37%	29%	29%	1%	-
2	50	72%	61%	51%	18%	2%

Nach 30 Minuten sind 99% - das entspricht einem Dekontaminationsfaktor von 500) der vorhandenen H_2 -Menge beim Exp. 6 an die Erucasäure festgebunden während es beim Exp. 7 bzw. 2 nur 80% bzw. 50% sind.

4.4 Einfluß der Konzentration an Erucasäure

Bei der Experimentreihe, bei der der Einfluß der Konzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit studiert wurde, wurde schließlich der Einfluß der Erucasäurekonzentration untersucht. Die Konzentration der Erucasäure wurde von 1 g beim Experiment 2 auf die doppelte bzw. vierfache Menge in Exp. 8 bzw. 9 erhöht. Die Ergebnisse der drei Versuche sind in Abb. 6 gezeichnet. Die Reaktionszeiten sind 120, 100 bzw. 94 Minuten. Es scheint, daß bei Erhöhung der zugegebenen Erucasäuremenge von 1g im Exp. 2 auf 2g in Exp. 8 eine Sättigung erreicht wurde und danach hat die Konzentration der Erucasäure keinen Einfluß mehr auf den Hydrierungsverlauf. Das kann beim Kurvenverlauf in Exp. 8 und Exp. 9 beobachtet werden. Sie fallen bis

55 Minuten zusammen, dann unterscheiden sie sich wenig voneinander bis zum Reaktionsende. Vergleicht man die Reaktionszeiten von Exp. 2 (120 Minuten) und Exp. 8 (100 Minuten), dann kann man feststellen, daß beim Exp. 8 eine Zeitverkürzung von 20 Minuten erreicht wurde (ca. 17%). Die Erhöhung der Erucasäurekonzentration auf 4 g im Exp. 9 bringt keine merkliche Verbesserung bezüglich der Reaktionszeit.

4.5 Einfluß des Katalysatortyps und des Substrats

Abb. 7 zeigt den Einfluß des Katalysatortyps auf den Reaktionsverlauf; dabei wurden zwei verschiedene Pd-Katalysatoren (K und M) verwendet.

Der erste Katalysator "K" besteht aus 2 % Pd auf $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ in Kugelform mit einem Durchmesser zwischen 0,47 und 0,62 mm. Der zweite Katalysator ist ein Pd (21,9%)-Resinat in Pulverform. Bei beiden Experimenten 2 und 10 wurde die gleiche Pd-Menge, nämlich 100 mg benutzt. Bei Exp. 10 wurde die Reaktion nach 178 Minuten beendet, während es beim Exp. 2 nur 120 Minuten dauert. Die Hydrierungsreaktion verläuft bei diesen zwei Experimenten bezogen auf den Katalysator nach unterschiedlichen Mechanismen. Beim Exp. 2 handelt es sich um eine heterogene Katalyse, bei denen die große Oberfläche der Katalysatoren zur Wirkung kommt, während es sich bei Exp. 10 um eine homogene Katalyse handelt, wobei sich der Katalysator "M" total in der Reaktionslösung gelöst hat. Nach Abb. 7 besitzt das Pd-Resinat eine geringere Hydrierungsaktivität als der Pd/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysator und er erscheint wenig geeignet für die katalytische Hydrierung der Erucasäure unter den gegebenen Versuchsbedingungen.

Der Einfluß der Katalysatorkorngröße bzw. der Katalysatoroberfläche auf die Reaktionsaktivität ist in Abb. 8 dargestellt. Dabei wurden drei Katalysatoren, die gleiche Zusammensetzung haben, nämlich 2% Pd auf $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ als Träger, verwendet. Im Exp. 2 bzw. 12 wurden der Katalysator "K" und "F" in Kugelform verwendet, deren Durchmesser zwischen (0,47 - 0,62 mm) und (0,37 - 0,55 mm) liegt, d.h. der

Katalysator "F" besitzt größere Oberfläche als der Katalysator "K". Der Katalysator "L" im Exp. 11 hat eine zylindrische Form, seine Länge liegt zwischen 3 und 10 mm und er hat einen Innendurchmesser von 1.0 mm und Außendurchmesser von 2,9 mm. Die Reaktionszeit für die Experimente 11, 2 bzw. 12 war 130, 120 bzw. 67 Minuten. Nach Abb. 8 dauert die Hydrierung der Erucasäure mit dem Katalysator "L" (Exp. 11) am längsten, was nicht erwartet war, da der Katalysator "L" die größte Oberfläche von den drei Katalysatoren hat. Es scheint, daß die Oberfläche beim Katalysator "L" schnell erschöpft ist und deswegen dauert die Reaktion länger als beim Katalysator "F" bzw. "K". Allerdings ist die Hydrierungsgeschwindigkeit bis ca. 29 Min. beim Katalysator "L" am schnellsten. Nach 5 Minuten ist 37 %, 73% bzw. 78 % der anfänglichen H₂-Menge beim Exp. 11, 12 bzw. 12 noch vorhanden. Vergleicht man aber die Ergebnisse bei Exp. 2 und Exp. 12, kommt man zu dem erwarteten Resultat, daß die Reaktionsdauer mit der Zunahme der Katalysatoroberfläche abnimmt. Dies ist auch eine Bestätigung für die Ergebnisse von Experiment 1, 2 und 3 (Abb. 3) bzw. 2 und 10 (Abb. 7). Diese Ergebnisse legen die Schlußfolgerung nahe, daß man in der Praxis möglichst den Katalysator mit der größten Oberfläche verwenden soll.

4.6 Einfluß der Polarität der Lösungsmittel

Um den Einfluß der Lösungsmittel auf den Hydrierungseffekt kennenzulernen, haben wir Erucasäure in Gegenwart von zwei Lösungsmitteln Diethylenglycoldimethylether ($\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_3$, Exp. 2) bzw. Diethylenglycolmonomethylether ($\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OCH}_3$, Exp. 13) hydriert. Das erste Lösungsmittel ist unpolar während das zweite polar ist.

Die Ergebnisse in Abb. 9 zeigen, daß bei der Verwendung des zweiten Lösungsmittels die Reaktionsdauer mit 240 Minuten doppelt so hoch wie bei dem ersten Lösungsmittel ist. Nach 100 Minuten ist 1,6% H₂ beim Exp. 2 noch vorhanden, während es 41% beim Exp. 13 sind. Diese Ergebnisse zeigen deutlich, daß der Reaktionsablauf durch Verwendung von unpolaren Lösungsmitteln beschleunigt wird. Das benutzte Lösungsmittel muß bestimmte Bedingungen erfüllen. Es muß billig sein, einen hohen Siedepunkt und einen niedrigen Dampfdruck haben. Der

Siedepunkt bei Lösungsmittel I ist 162°C , während er beim zweiten 193°C ist. Die Dampfdrucke betragen bei 20°C I: 1000 Pa bzw.

II: 100 Pa.

4.7 Quantitative Untersuchungen

Die bislang beschriebenen Experimente zielten in erster Linie auf die Optimierung der Reaktionsparameter hinsichtlich der Erhöhung der Hydriergeschwindigkeit. Den Anforderungen der Praxis entsprechend ist die Detritiationsgeschwindigkeit sicherlich eine wichtige Größe. Darüber hinaus ist aber auch eine möglichst quantitative Umsetzung anzustreben.

Diese Forderung wurde in Exp.14 überprüft. Bei diesem Experiment wurde das entsprechende Wasserstoffvolumen von 60 ml zu 1 g Erucasäure gegeben (Abb.10). Demnach dauert die quantitative Hydrierung von 1 g Erucasäure 150 Minuten.

Berechnet man den Wasserstoff als Tritium, so vermag 1 g Erucasäure bis zu 155 Ci T_2 aufzunehmen.

4.8 Einfluß der Reaktionstemperatur

Die Abhängigkeit der Hydrierungsgeschwindigkeit von der Temperatur zeigt Abb. 11. Bei diesem Versuch wurde die Temperatur von 22°C beim Exp. 1 auf 35°C beim Exp. 15 bzw. 45°C beim Exp. 16 erhöht. Danach nimmt die Reaktionszeit mit zunehmender Temperatur ab. Die Hydrierungsreaktion der Erucasäure dauert bei einer Temperatur von 35°C , Exp. 15 nur 42 Minuten, d.h. weniger als die Hälfte als bei einer Temperatur von 22°C beim Exp. 1 (100 Minuten). Bei weiterer Temperaturerhöhung auf 45°C in Exp. 16 nimmt die Hydrierungszeit der Erucasäure ab. Es dauert nur noch 30 Minuten.

Die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit bei einer Temperaturänderung von 22°C (Exp. 1) auf 35°C (Exp. 15) ist wesentlich größer als die Änderung von 35°C auf 45°C (Exp. 16). Die restliche H_2 -Menge nach 5 Minuten bei den Experimente 16, 15 bzw. 1 sind 29%, 40% bzw. 63%. Es empfiehlt sich in der Praxis bei der Versuchsdurchführung die Temperatur auf 35°C und nicht auf 45°C zu erhöhen, um eine drastische Erhöhung des Dampfdrucks der Lösungsmittel zu vermeiden.

4.9 Druckabhängigkeit

Anschließend wurde der Einfluß des Gasdrucks auf die Hydrierungsreaktion studiert. Das Gasdruck wurde von 10^5 Pa in Exp. 1 auf 5×10^5 bzw. 9×10^5 Pa bei den Experimenten 17 bzw. 18 erhöht. Die Ergebnisse sind in Abb. 12 zu sehen. Danach nimmt die Reaktionsaktivität mit zunehmendem Druck zu. Bei einem Gasdruck von 10^5 Pa dauert die Reaktion 100 Minuten gegenüber 67 bzw. 54 Minuten beim Druck von 5 bzw. 9×10^5 Pa, d.h. bei fünf- bzw. neunfacher Druckerhöhung kann man nicht die Reaktionszeit verkürzen, wie beim Exp. 15, wobei die Temperatur der Reaktionslösung von 22° C auf 35° C erhöht wurde. Wie man aber aus der Abb. 11 und 12 sieht, verläuft die Hydrierungsreaktion am Reaktionsanfang bei Experiment 17 und 18 bis ca. 8 Minuten schneller als bei Experiment 15 bzw. 16. Nach 5 Minuten ist die restliche H_2 -Menge beim Exp. 18, 17 bzw. 14%, 27% bzw. 63%. Beim Exp. 18 ist 90% der vorhandenen Wasserstoffmenge nach 10 Minuten an die Erucasäure gebunden.

4.10 Versuchsablauf unter optimalen Bedingungen

Die in den vorangegangenen Versuchen 1 - 18 ermittelten optimalen (d.h. nicht unbedingt die "maximalen") Reaktionsparameter zur Hydrierung der Erucasäure wurden im Exp. 19 noch einmal zusammengefaßt. In Abb. 10 ist dieser Versuch graphisch dargestellt; demnach läuft die Hydrierung innerhalb von 15 Minuten ab. Daß die optimalen Reaktionsparameter dennoch nicht einfach auf eine technische Detriationsanlage übertragen werden können, wird unter Punkt 6 erläutert.

4.11 Tritiumtests

Im Tritiumlabor unseres Instituts darf mit Tritium bis zu einer Aktivität von 1000 Ci umgegangen werden, aber nur in ganzmetallischen Apparaturen und innerhalb von Gloveboxen. Die katalytische Tritierung der Erucasäure mit mehreren ml Tritiumgas ($1 \text{ ml } T_2 \hat{=} 2,58 \text{ Ci}$) müßte demnach in einer geschlossenen Versuchsapparatur mit automatischer Probennahme durchgeführt werden. Sollte sich im Laufe der weiteren Bearbeitung dieses Themas die Notwendigkeit solcher Untersuchungen herausstellen, werden wir gesondert darüber berichten.

Zum Abschluß der vorliegenden Versuchsreihe haben wir mit sehr geringer Tritiumaktivität im Isotopenabzug gearbeitet und eine He-Testgas-mischung mit etwa $23 \mu \text{ Ci } T_2/\text{ml He}$ verwendet.

In der Gasmaus wurden 1 g Erucasäure in 50 ml Diethylenglycol-dimethylether gelöst und 5 g Katalysator "F" zugegeben. Sodann wurden 20 ml des Testgases (460 μ Ci) mit einer gasdichten Spritze in die Gasmaus injiziert. Aus Sicherheitsgründen wurde auf Anwendung erhöhter Temperatur und Druckerhöhung verzichtet. In definierten Zeitabständen wurden der geschüttelten Mischung jeweils 0,5 ml Lösung entnommen, zu 5 ml Lipoluma-Szintillator-Cocktail gegeben und die Aktivität mittels Flüssig-Scintillation bestimmt.

Wie aus Abb. 13 ersichtlich, nimmt die Aktivität der Lösung innerhalb von 70 Minuten schnell zu und erreicht nach ca. 7200 Minuten ihren maximalen Wert. Aufgrund der Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes muß die Reaktion bei Anwendung sehr geringer Wasserstoffkonzentration langsamer ablaufen (siehe 4.3).

In Blindversuchen wurde vorher die T-Aufnahme des Lösungsmittels und des Katalysators bestimmt. Dazu wurden Eichstandards der Fa. Baker (Instand $^3\text{H-O:Glycerol-tri-palmitat-9.10-}^3\text{H}$ (n); Aktivität 10^5 dpm) verwendet.

Eine Messung der Aktivitätsabnahme in der Gasphase über der Lösung konnte nicht ausgeführt werden. In diesem Konzentrationsbereich konnte die Gasraum-Messung auch nicht mit H_2 simuliert werden, weil dazu die Empfindlichkeit des Gaschromatographen nicht mehr ausreicht. Um dennoch einen Anhaltspunkt zu bekommen, wurde unter sonst gleichen Versuchsbedingungen Exp. 21 ausgeführt, wobei in dieselbe Mischung 1 ml H_2 eingespritzt und die Abnahme der H_2 -Konzentration gaschromatographisch bestimmt wurde. Weniger als $2 \mu\text{l H}_2$ können damit nicht mehr nachgewiesen werden, so daß die Messung nach 25 Minuten beendet wurde (Abb. 13).

Als Ergebnis läßt sich feststellen, daß die Bindung sehr geringer Mengen an Tritium (Wasserstoff) an die Erucasäure unter den vorgegebenen Reaktionsbedingungen zwar relativ langsam verläuft, aber letztlich quantitativ erfolgt.

Generell ist zu erwarten, daß der Reaktionsverlauf den Anforderungen der Praxis-Detritionation von Gloveboxen entgegenkommt: hohe

Konzentrationen werden schnell umgesetzt, d.h. bei plötzlichen Tritium-Freisetzen werden gefährliche Aktivitäten rasch abgebaut (Störfallbetrieb) und geringe Konzentrationen, die an sich ungefährlich sind, werden zwar langsam aber quantitativ gebunden, so daß sich keine Aktivitäten kumulieren können (Normalbetrieb).

5. Zusammenfassung

Ein neues Verfahren zur Beseitigung von Tritium aus Gloveboxatmosphären basiert auf der katalytischen Tritierung ungesättigter Fettsäuren. Um die Reaktionsbedingungen dieses Verfahrens zu optimieren, wurde in der vorliegenden Arbeit insbesondere das System Erucasäure/Pd-Katalysator/Lösungsmittel untersucht. Folgende Reaktionsparameter der katalytischen Hydrierungsreaktion wurden dazu variiert: die Konzentration des Katalysators (2,5 - 7,5g), des Lösungsmittels (25 - 75 ml), der Erucasäure (1 - 4 g) und des Wasserstoffs (10 - 60 ml). Geändert wurde auch die Katalysatorsorte, sowie die Katalysatorform.

Zwei Typen des Palladium Katalysators wurden verwendet: 2 % Pd auf $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Kugeln (heterogene Katalyse) und 21,9 % Pd-Resinatpulver (homogene Katalyse). Untersucht wurde der Einfluß der Katalysatoroberfläche auf die Reaktionsaktivitäten, dabei wurde (2 % Pd $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) in Kugelform, aber mit verschiedenen Durchmessern bzw. in zylindrischer Form verwendet. Die Abhängigkeit der Reaktionsdauer vom Lösungsmittel wurde an unpolarem Lösungsmittel-Diethylenglycoldimethylether - bzw. an polarem Lösungsmittel - Diethylenglycolmonomethylether - studiert. Schließlich wurde der Einfluß der Temperatur bzw. Druckänderung auf die Hydrierung der Erucasäure untersucht, dabei wurde die Temperatur zwischen 22^o C und 45^o C und der Druck zwischen 1 und 9×10^5 Pa geändert. Am besten läuft die Hydrierungsreaktion der Erucasäure bei der heterogenen Katalyse (Pd/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) und in Anwesenheit von unpolarem Lösungsmittel (Diethylenglycoldimethylether).

Dominierende Einflüsse auf die Reaktionsaktivität sind in der Reihenfolge die Temperatur, der Druck, die Wasserstoffkonzentration sowie das Lösungsmittel.

Wie durch den abschließenden Test mit Tritium voll bestätigt, kann als Ergebnis der Versuchsreihe festgehalten werden, daß der Einsatz von Erucasäure als "Tritiumbinder" hohe Effektivität verspricht: berechnet man die von Erucasäure aufgenommenen Mengen an Wasserstoff als Tritium, so werden - je nach Versuchsbedingungen - innerhalb von 15 - 240 Minuten 155 Ci Tritium (gasförmig) quantitativ gebunden; d.h. 1 Mol Erucasäure (338,55 g) kann theoretisch bis zu 10^5 Ci T_2 im optimalen Fall innerhalb von 30 Minuten binden.

6. Übertragung der Versuchsergebnisse in eine halbtechnische Pilotanlage

Das Ziel unserer Arbeit ist, die Grundlagen für ein technisch anwendbares Verfahren zur Beseitigung von Tritium aus Gloveboxen zu erstellen. Die mit den beschriebenen Laborversuchen ermittelten Reaktionsparameter der katalytischen Anlagerung des Tritiums an das organische Medium führen zu durchaus unterschiedlicher Auslegung einer Pilotanlage:

- a) wenn das Hauptgewicht auf Anordnung einfacher und weniger Komponenten, wie Umwälzgebläse, Reaktor (Katalysatorbett) und Umwälzpumpe für das organische Medium, gelegt wird, können die Vorteile, die durch Druck- und Temperaturerhöhung gewonnen wurden, nicht ausgenutzt werden.
- b) will man die durch Druck- und Temperaturerhöhung erzielbare Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit ausnützen, wird man zusätzlich Heiz- und Kühlmöglichkeit vorsehen müssen, sowie den Mehraufwand für Kompressor, druckfesten und druckdichten Reaktor und Hochdruck-Umwälzpumpe in Betracht ziehen müssen. Dazu ist aber eine Kosten-Nutzen Studie, die auch das konventionelle Verfahren zur Detritiation von Gloveboxatmosphären einschließt, notwendig.
- c) gegenwärtig steht eine Pilotanlage zur Verfügung, die bei Normaltemperatur und drucklos arbeiten wird. Die damit zu prozessierende Glovebox weist ein Volumen von 6 m^3 auf (He, bzw. Ar Atmosphäre). In dieser Glovebox steht ein präparativer Gaschromatograph mit einem Tritiuminventar von 1000 Ci, d.h. bei einem max. Störall

(Freisetzung des ganzen T-Inventars) muß die Pilotanlage in der Lage sein, diese 1000 Ci T₂ raschestens auf ungefährliche⁺ Konzentrationen 10 m Ci/m³ abzubauen. Ein Detritiationsfaktor von 10⁴ wird also angestrebt. Im Normalbetrieb sind lediglich einige m Ci T₂ in der Glovebox zu erwarten.

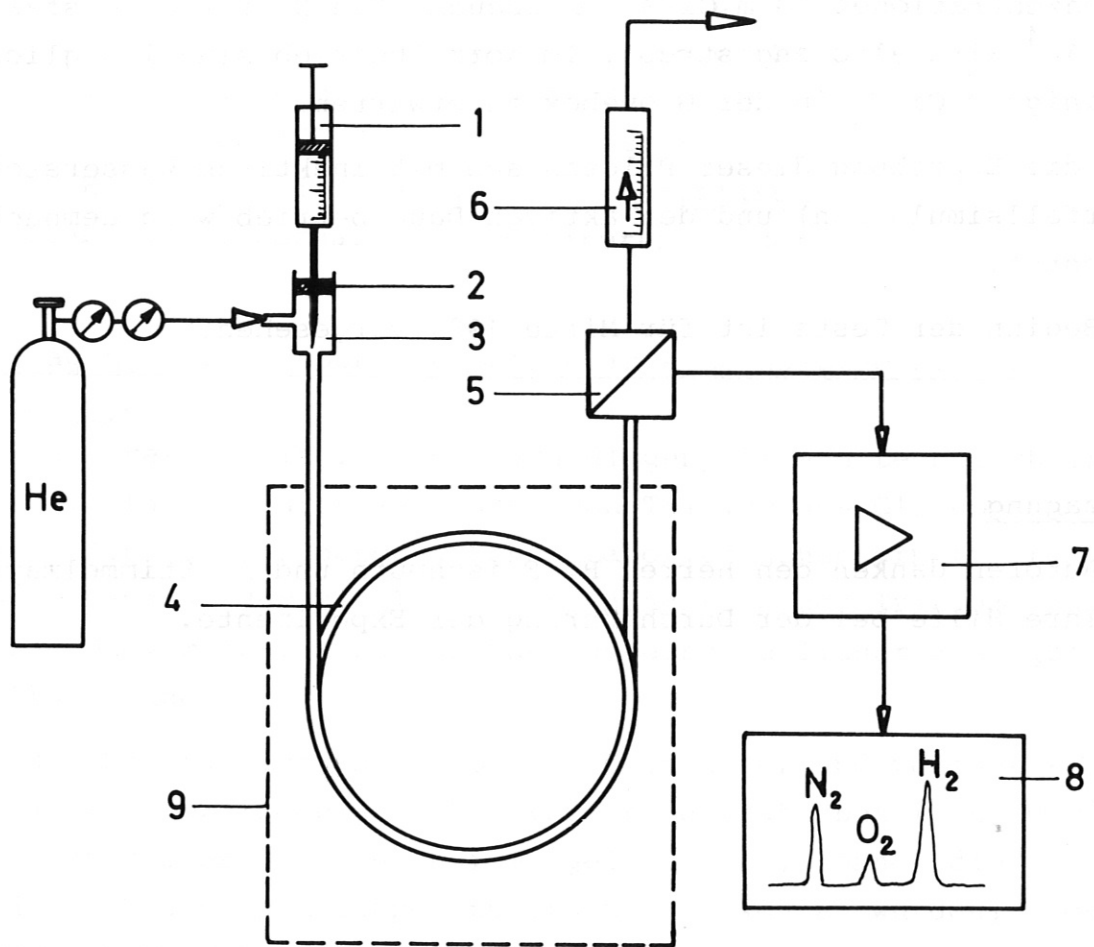
Über die Erprobung dieser Pilotanlage mit inaktivem Wasserstoff (Störfallsimulation) und den aktiven Dauerbetrieb wird demnächst berichtet.

Der Beginn der Tests ist für Mitte 1984 vorgesehen.

Danksagung

Die Autoren danken den Herren H. Frischmuth und A. Stimmelmayer für Ihre Hilfe bei der Durchführung der Experimente.

⁺ Die Bezeichnung "ungefährliche Konzentrationen" steht hier in keinem durch Umrechnungsfaktoren ausdrückbaren Zusammenhang zu den in der Strahlenschutzverordnung festgelegten Aktivitätsgrenzen. beispielsweise der MPC $1,6 \times 10^{-6}$ Ci/m³. Vielmehr soll damit ausgedrückt werden, daß eine Aktivitäts-Konzentration von etwa 10 m Ci/m³ innerhalb einer dichten Glovebox (Leckrate 10^5 Pa·l·h⁻¹; bei einer Druckdifferenz von ca. 50 Pa, d.h. pro Stunde entweichen max. 10^{-6} Ci), die in einem gut belüfteten Tritiumlabor steht, kein Gefährdungspotential mehr darstellt.



- 1 Mikrospritze
- 2 Septum
- 3 Probenaufnahme
- 4 Kolonne
- 5 Detektor
- 6 Strömungsmesser
- 7 Elektrom. Verstärker
- 8 Schreiber
- 9 Thermostat

Abb. 1 Prinzipieller Aufbau eines Gaschromatographen

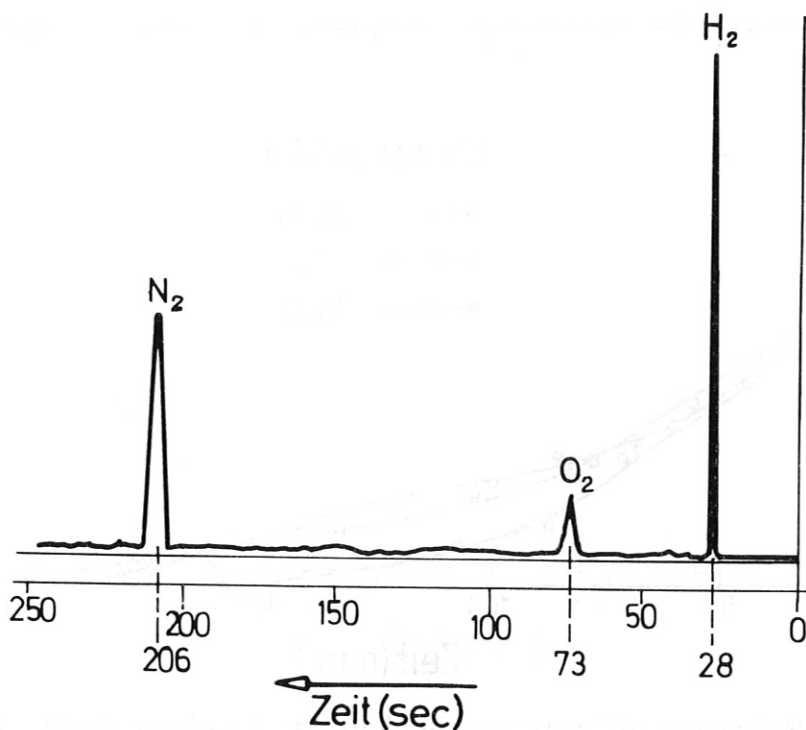


Abb. 2 Gaschromatographische Trennung von H_2 , O_2 und N_2

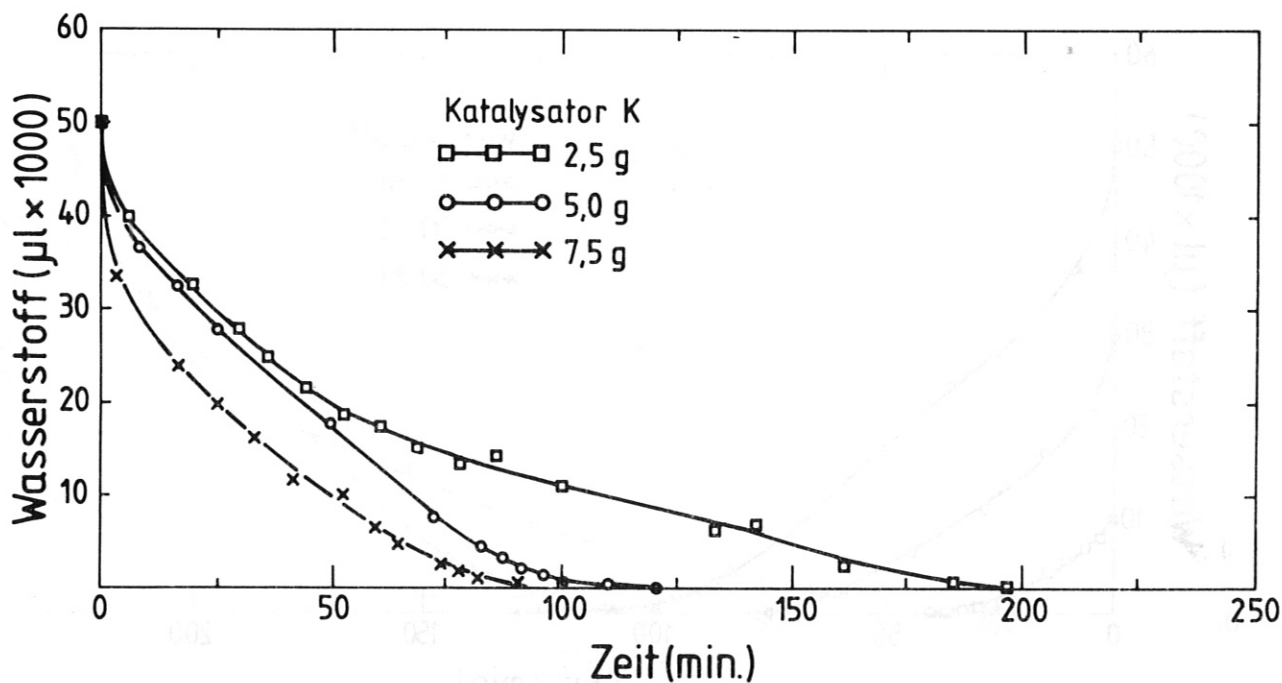


Abb. 3 Wasserstoffkonzentration in Abhängigkeit von der Zeit

50 ml Lösungsmittel-I, 50 ml H_2 , 1 g Erucasäure
90%, Temperatur $22^\circ C$, Druck $10^5 Pa$

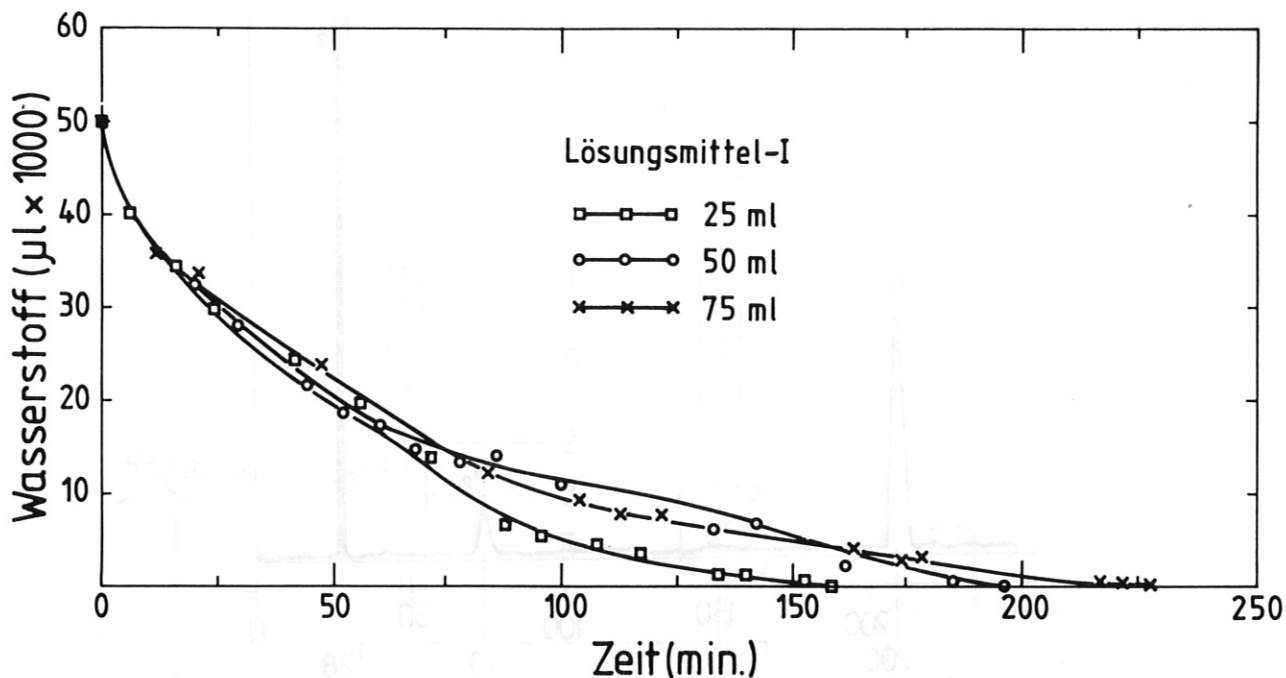


Abb. 4 Wasserstoffkonzentration in Abhängigkeit von der Zeit
5 g Katalysator "K", 50 ml H₂, 1 g Erucasäure 90%, Temperatur 22° C, Druck 10⁵ Pa

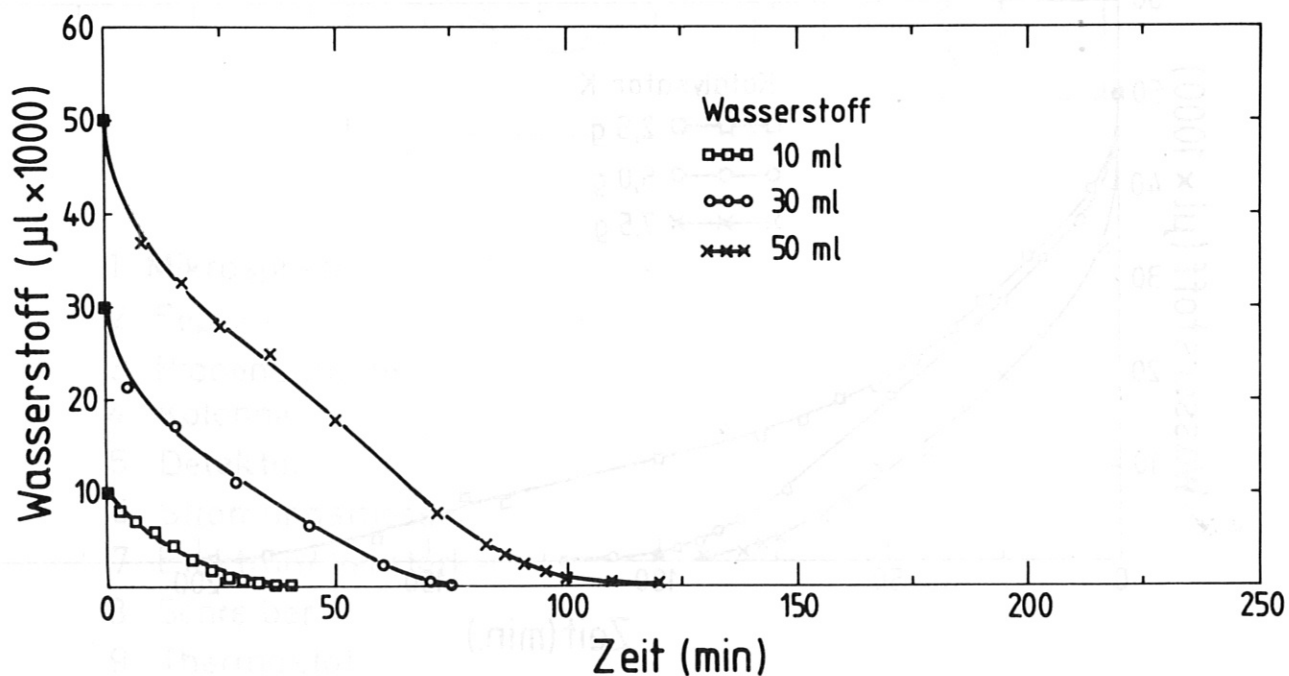


Abb. 5 Wasserstoffkonzentration in Abhängigkeit von der Zeit
50 ml Lösungsmittel-I, 5 g Katalysator "K", 1 g Erucasäure 90%, Temperatur 22° C, Druck 10⁵ Pa

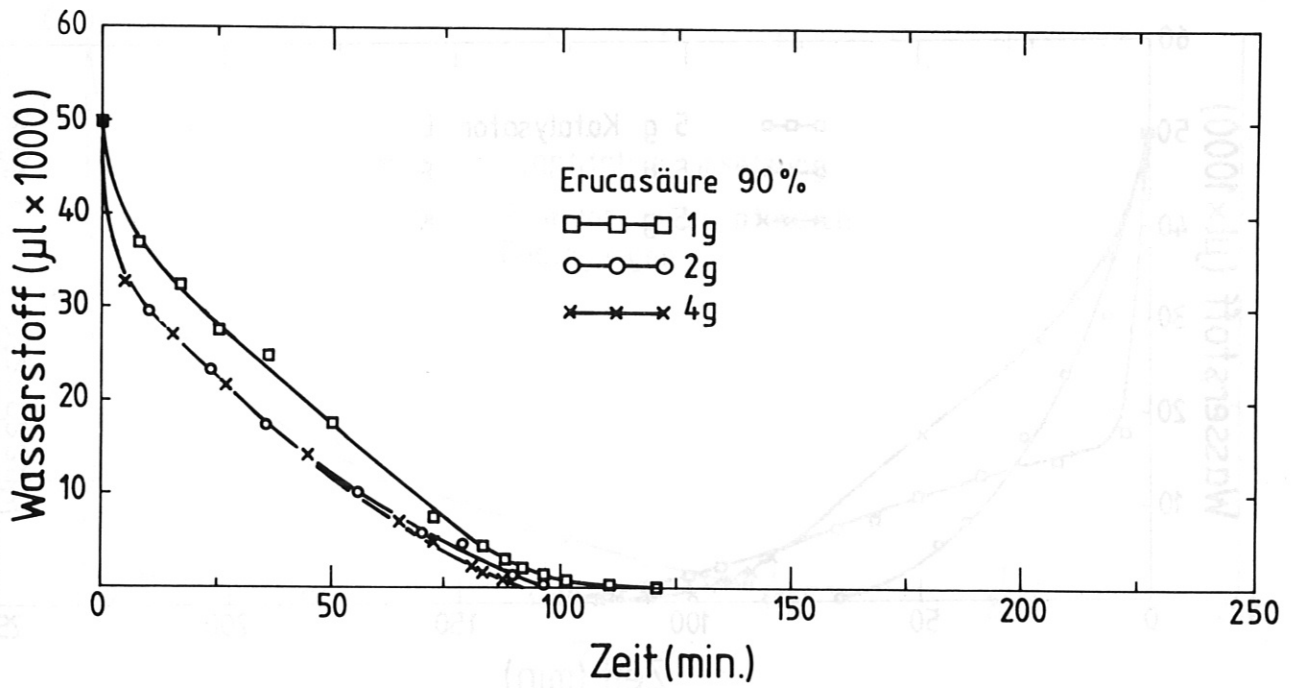


Abb. 6 Wasserstoffkonzentration in Abhängigkeit von der Zeit
50 ml Lösungsmittel-I, 5 g Katalysator "K",
50 ml H₂, Temperatur 22° C, Druck 10⁵ Pa

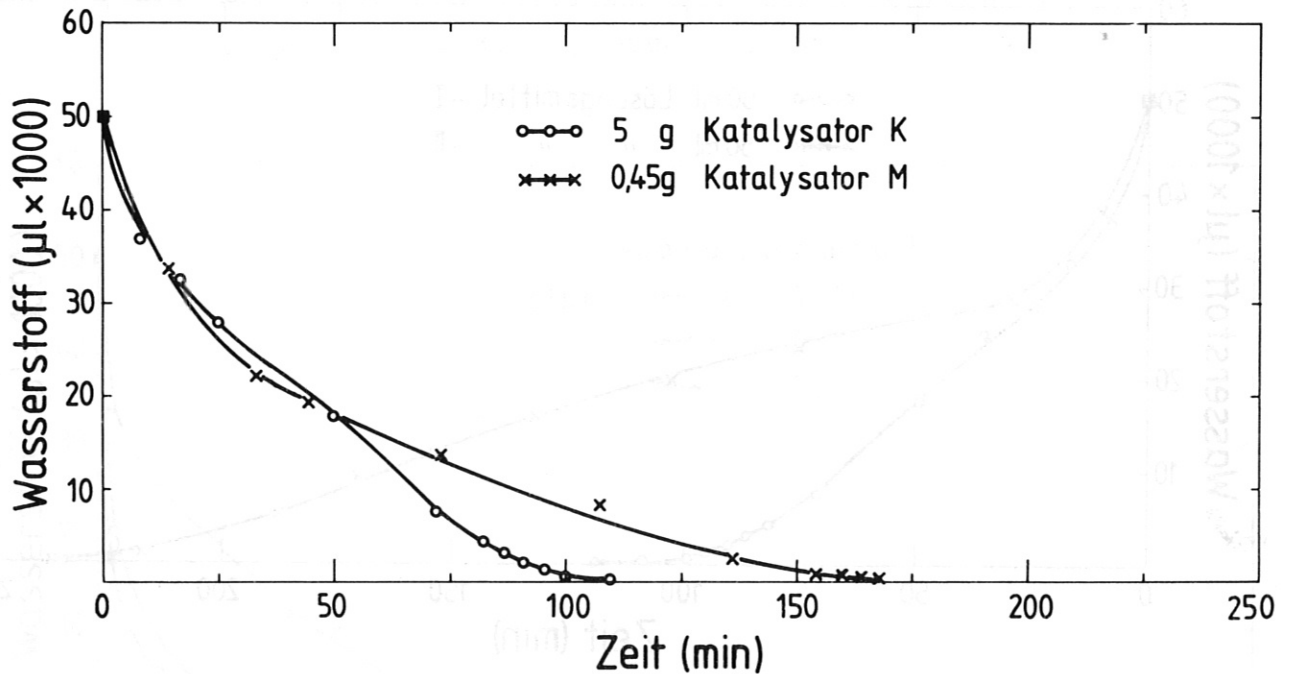


Abb. 7 Wasserstoffkonzentration in Abhängigkeit von der Zeit
50 ml Lösungsmittel-I, 50 ml H₂, 1 g Erucasäure
90%, Temperatur 22° C, Druck 10⁵ Pa

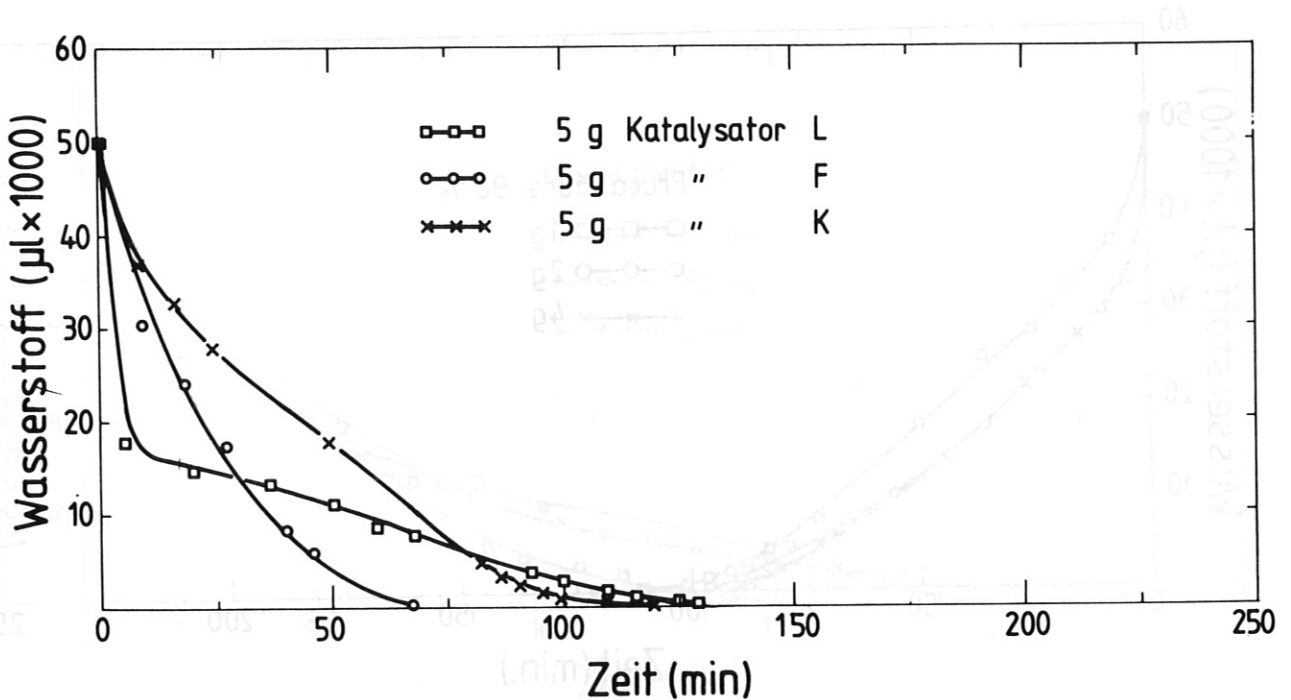


Abb. 8 Wasserstoffkonzentration in Abhängigkeit von der Zeit
50 ml Lösungsmittel-I, 50 ml H₂, 1 g Erucasäure
90%, Temperatur 22° C, Druck 10⁵ Pa

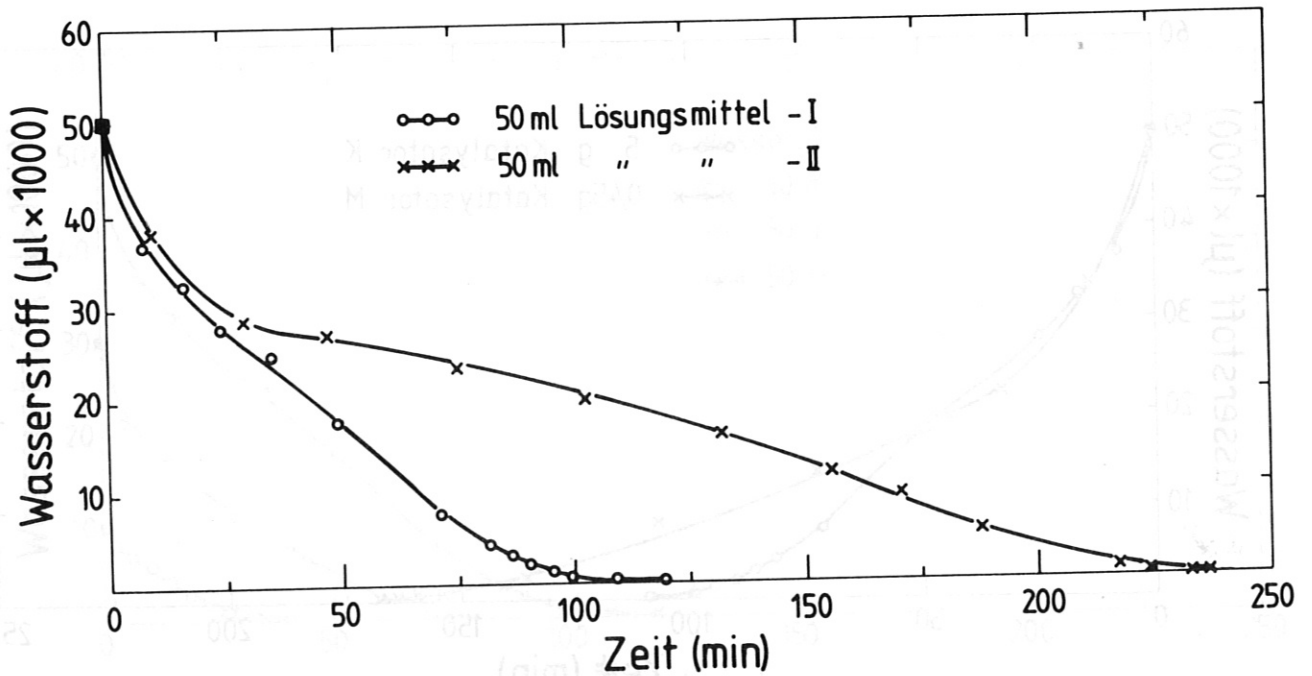


Abb. 9 Wasserstoffkonzentration in Abhängigkeit von der Zeit
5 g Katalysator "K", 50 ml H₂, 1 g Erucasäure 90%,
Temperatur 22° C, Druck 10⁵ Pa

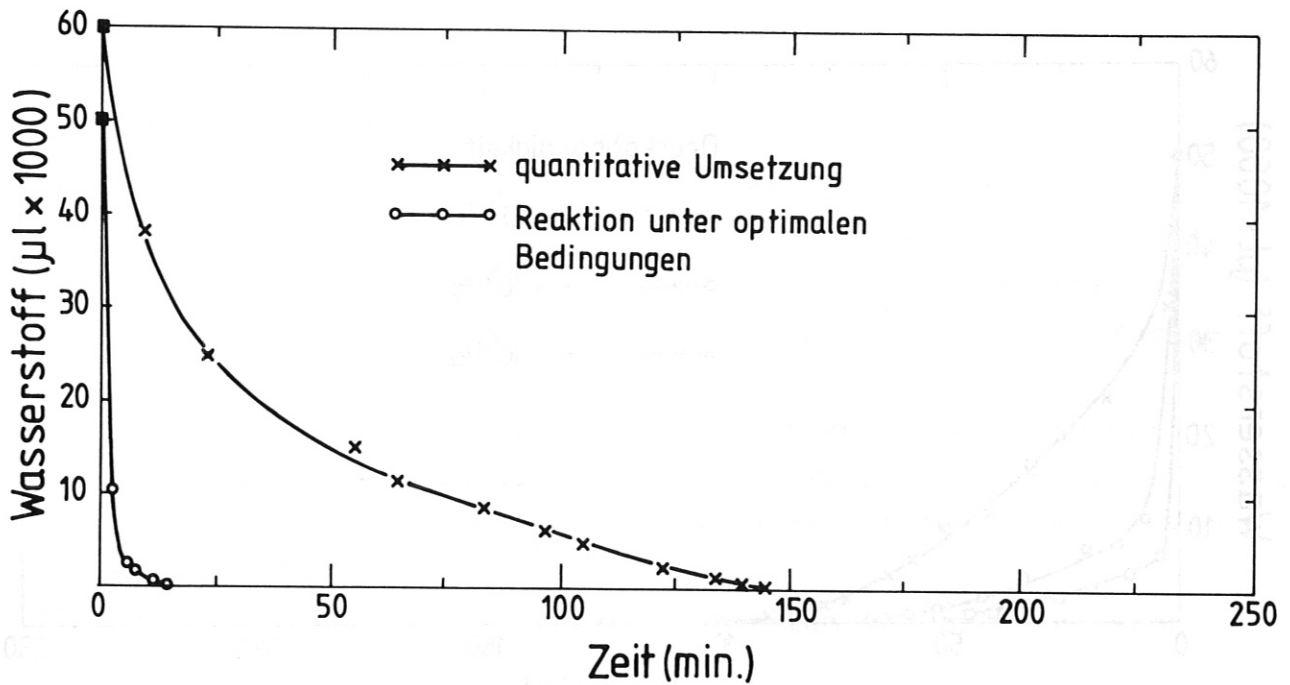


Abb. 10 Wasserstoffkonzentration in Abhängigkeit von der Zeit

50 ml Lösungsmittel-I

× 5 g Katalysator "L", 60 ml H₂, 1 g Erucasäure 90%,
Temperatur 22° C, Druck 10⁵ Pa

○ 7.5 g Katalysator "F", 50 ml H₂, 2 g Erucasäure
90%, Temperatur 35° C, Druck 10⁵ Pa

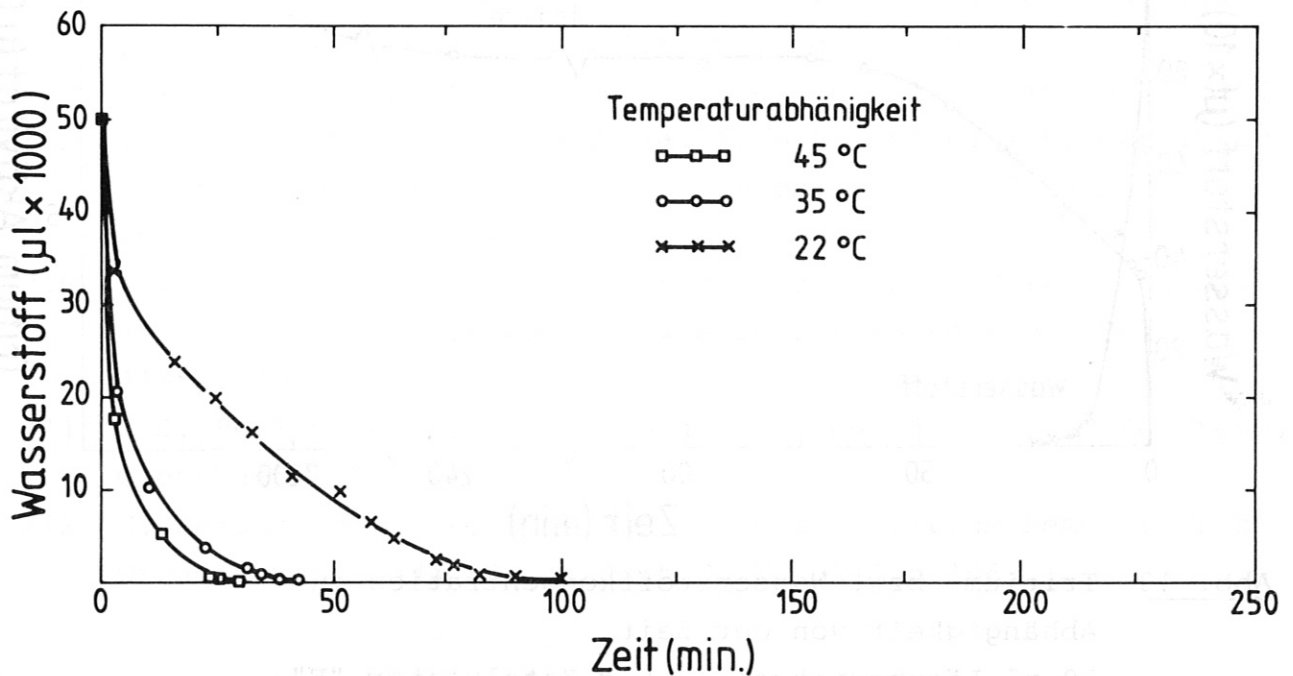


Abb. 11 Wasserstoffkonzentration in Abhängigkeit von der Zeit

50 ml Lösungsmittel-I, 7.5 g Katalysator "K",
50 ml H₂, 1 g Erucasäure 90%, Druck 10⁵ Pa

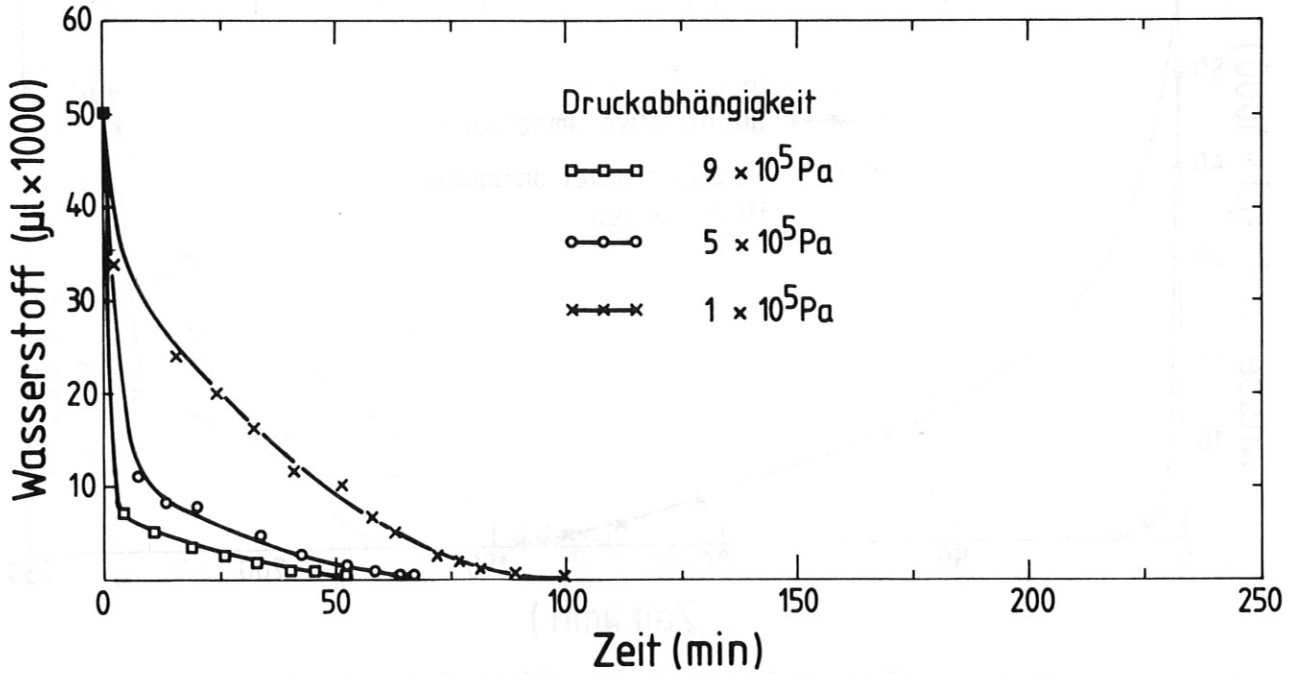


Abb. 12 Wasserstoffkonzentration in Abhängigkeit von der Zeit
50 ml Lösungsmittel-I, 7.5 g Katalysator "K",
50 ml H_2 , 1 g Erucasäure 90%, Temperatur 22°C

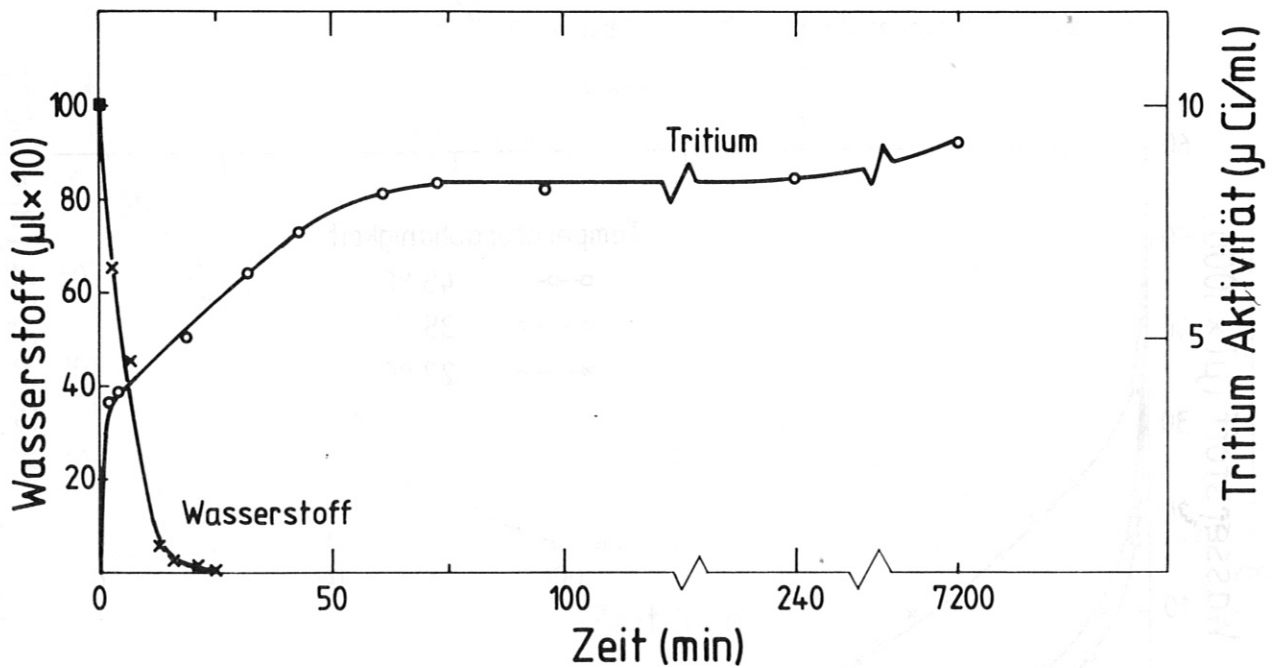


Abb. 13 Tritium- bzw. Wasserstoffkonzentration in Abhängigkeit von der Zeit
50 ml Lösungsmittel-I, 5 g Katalysator "F",
1 g Erucasäure 90%, Temperatur 22°C , Druck 10^5 Pa ; (O 460 µ Ci T_2 ; X 1 ml H_2)

8. Literaturverzeichnis

- /1/ Handling of Tritium - Bearing Wastes, Technical Reports Series No. 203, Intern. Atomic Energy Agency, Vienna 1981
- /2/ G. Baumgärtel, R. Kroebel, Das Tritiumseminar im KfK am 9.12.1977, PWA-Bericht 33/78, Kernforschungszentrum Karlsruhe
- /3/ T.M. Flanagan, M.L. Rogers, W.R. Wilkes, Demonstration of an Emergency Containment System, Proc. 5th DOE Nuclear Air Cleaning Conference, Boston, Mass., 1978, Conf.-780819 Volume 1-UC-70
- /4/ W. Dänner, H. Weichselgartner, Tritium in der Kernfusion, Interner Bericht No. 25, 1979
- /5/ M. Schüller, J. Knieper, H. Printz, Adsorptionsanlage zur Verminderung der Tritium-Emissionsrate am 15 MeV Neutronengenerator Dynagen 300, Kernforschungsanlage Jülich, 1977
- /6/ A.A. Moghissi, M.W. Carter, Tritium Messenger Graphics, Publishers Phoenix, Arizona and Las Vegas, Nevada 1973
- /7/ G. Luthardt, G. Wagner, Handling of Tritium-Bearing Effluents and Wastes in the Federal Republic of Germany, Technical Reports Series No. 203, p. 81, IAEA Vienna 1981
- /8/ N. Nakashima, E. Tachikawa, Removal of Tritiated Water Vapor by Molecular Sieves 5A and 13X, Silica Gel and Activated Alumina, J. of Nucl. Science and Technol. 19-73 (571-577) 1982
- /9/ A.E. Sherwood, "Tritium Removal from Air Streams by Catalytic Oxidation and Water Adsorption", Proc. 24th Conf. Remote Systems Technology, 1976
- /10/ A.E. Sherwood et al., Catalytic Oxidation of Tritium in Air at Ambient Temperature, Lawrence Livermore Lab., Cal. 94550, 1971
- /11/ J.J. Reilly, "Metal Hydrides as Hydrogen Storage", CRC Press, Cleveland 1977
- /12/ H. Weichselgartner, The TROC-Process - Tritium Removal with Organic Compounds, Proc. 12th SOFT, Jülich 1981

- /13/ H. Weichselgartner, A New Process to Remove Tritium from Glove Box Atmospheres, Proc. 12th Symp. on Eng. Probl. of Fus. Res. Oct. 26-29, 1981, Chicago
- /14/ G. Wieland, Die Praxis des organischen Chemikers, 43. Auflage, 1982
- /15/ G. Stöcklin, Chemie heißer Atome, p. 187 ff. Verlag Chemie 1969

9. Chemikalien-Anhang

	Firma
Diethylendycoldimethylether	Merck-Schuchardt
Diethylenglycolmonomethylether	Merck-Schuchardt
Erucasäure 90%	Carl Roth KG
Wasserstoff-Gas	Linde AG
Helium-Gas	Linde AG
Pd/ α -Al ₂ O ₃ (2 % Pd)	W.C. Heraeus GmbH
Pd-Resinat (21,9 % Pd)	W.C. Heraeus GmbH
Molekularsieb	Riedel-De Haen AG
Lipoluma-Szintillator-Coktail	J.T. Baker B.V.
Tritium-He-Testgas	Messer
Tritium-Standard INSTAND	J.T. Baker