

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

SERVICE

de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

BREVET D'INVENTION

P. V. n° 967.585

N° 1.430.099

Classification internationale :

B 01 d — G 21 c

**Procédé pour la purification des gaz et dispositif pour sa mise en œuvre.**

Société dite : SIEMENS-SCHUCKERTWERKE AKTIENGESELLSCHAFT résidant en République Fédérale d'Allemagne.

Demandé le 16 mars 1964, à 16 heures, à Paris.

Délivré par arrêté du 24 janvier 1966.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 10 de 1966.)

(Demande de brevet déposée en République Fédérale d'Allemagne le 20 mars 1963, sous le n° S 84.243, au nom de la demanderesse.)

Il est souvent nécessaire de purifier les gaz utilisés dans des procédés industriels, afin de pouvoir les utiliser à nouveau. Cela peut se présenter plus particulièrement aussi dans le cas de réacteurs nucléaires dans lesquels des gaz, tels que l'hélium ou l'anhydride carbonique circulant en tant qu'agents de refroidissement. Ces gaz peuvent renfermer soit des produits de décomposition entraînés à partir du noyau du réacteur, par exemple du modérateur en graphite et/ou des éléments combustibles, soit aussi des produits de décomposition provoqués par l'irradiation dans le gaz de refroidissement lui-même. Le gaz de refroidissement peut en outre contenir des impuretés telles que l'oxygène, qui ne peuvent pas être complètement éliminées sans traces lors de sa préparation. L'oxyde de carbone et l'oxygène peuvent par exemple perturber le fonctionnement de réacteurs dans lesquels on utilise le graphite comme modérateur.

Pour éliminer l'oxygène et pour recombinaison l'oxyde de carbone, on utilisait généralement jusqu'à présent pour chacune de ces opérations deux lits de filtration. Les lits de l'une des paires étaient en fonctionnement, tandis que les deux autres lits se trouvaient en réserve ou bien en régénération. Lorsqu'on devait uniquement éliminer l'oxygène en présence dans l'anhydride carbonique d'alimentation, les durées d'utilisation des filtres d'oxyde de cuivre pour éliminer l'oxyde de carbone étaient de l'ordre de cent heures, tandis que celles des filtres de cuivre pour l'élimination de l'oxygène étaient de l'ordre de neuf mille heures. Ce n'est qu'au moment du premier démarrage d'un réacteur qu'il faut compter avec une teneur élevée d'oxygène dans le gaz de refroidissement, provenant de l'air désorbé à partir des parois des conduites ou des organes incorporés, ou bien provoqué par le ringage incomplet avec

le gaz de refroidissement. C'est donc uniquement le lit de cuivre qui est essentiellement sous charge lors du démarrage d'un réacteur, par contre, pendant le fonctionnement prolongé c'est uniquement le lit d'oxyde de cuivre qui est sous charge.

On n'utilise donc ainsi chaque fois aux différents stades de fonctionnement que la moitié des lits de filtration en service. A ces inconvénients, il faut encore ajouter que la régénération des lits d'oxyde de cuivre implique des frais d'entretien complémentaires considérables et une durée d'environ vingt heures. On voit donc ainsi également que dans certains cas, par exemple lors d'un arrêt prématuré d'un lit filtrant mis en œuvre, on ne dispose pas d'un lit filtrant frais de rechange, ce qui impose, pour des raisons de sécurité, l'existence d'un troisième lit filtrant afin d'empêcher un hiatus de ce genre.

La présente invention ayant pour objet un procédé basé sur le phénomène d'oxydo-réduction, pour la purification de gaz, et plus particulièrement de gaz inertes ou de gaz nobles de réacteurs nucléaires, permet d'éviter dans une large mesure ces inconvénients décrits du procédé connu. Selon l'invention, on fait passer le gaz à purifier, à une température comprise entre 150 et 800 °C, dans un lit de filtration constitué par des particules de cuivre et d'oxyde de cuivre, tout en amenant dans une zone déterminée de celui-ci, au cours du fonctionnement, l'oxygène et/ou l'oxyde de carbone et/ou l'hydrogène, en fonction du degré de pureté du gaz en circulation, pour la régénération du filtre.

Un dispositif pour effectuer le procédé de l'invention est constitué par un seul lit de filtration, composé de particules contenant du cuivre et/ou de l'oxyde de cuivre et logé dans un récipient résistant à la chaleur. Les parti-

cules du filtre sont, à cet effet, avantageusement constitués par des corps frittés poreux, par exemple en forme de pastilles ou de billes de cuivre et/ou d'oxyde de cuivre comportant une surface active très développée. Cette constitution du lit de filtration assure une capacité élevée et une stabilité mécanique de celui-ci, mais surtout en plus la possibilité de l'utiliser sous des pressions très élevées. On ne constate point de formation de gaz provenant de la régénération et/ou des produits de condensation qui pourraient éventuellement être radio-actifs. De plus, une régénération du lit de filtration se produit continuellement au cours du fonctionnement, de sorte que ce dispositif se distingue par sa grande sécurité de fonctionnement, par son aptitude à être mis en service à n'importe quel moment et par un dispositif d'entretien réduit au minimum.

Il faut en outre souligner que ce dispositif peut servir non seulement à la recombinaison d'oxyde de carbone et à l'élimination d'oxygène, mais aussi à la recombinaison de gaz produits par radiolyse, tels que l'hydrogène et l'oxygène. Ce dernier cas présente un avantage particulier pour des réacteurs modérés au moyen d'eau lourde et dont la couche de gaz de protection, généralement constituée par l'hélium, doit être continuellement purifiée de produits de radiolyse de ce genre.

L'objet de l'invention sera mieux compris à l'aide de la description ci-après et du dessin annexé qui représente schématiquement, à titre d'exemple non limitatif, un dispositif pour la mise en œuvre du procédé de l'invention.

A l'intérieur d'un récipient 2 est placé un lit de filtration constitué par deux zones 3 et 4. La zone 3 renferme un mélange de particules contenant du cuivre et de l'oxyde de cuivre et la zone 4 uniquement des particules de cuivre. Le gaz à purifier est introduit dans le récipient 2, venant du haut par la conduite 5 et il est évacué par le bas, par la conduite 6. Dans la zone limitrophe des zones 3 et 4 se trouve un dispositif de prélèvement de gaz 7 qui dirige une petite fraction du gaz purifié vers l'appareil de contrôle du gaz 8. Cet appareil de contrôle du gaz communique au moyen de valves de réglage 81 et 82 avec des conduites 51 et 52 qui débouchent dans la conduite 5 et qui amènent des portions complémentaires de gaz 9 et 10, pouvant être par exemple l'oxyde de carbone et l'oxygène ou bien l'hydrogène et l'oxygène, au gaz à purifier, suivant les indications de l'appareil de contrôle de gaz 8.

La couche 4 du lit de filtration ne participe pratiquement pas au procédé de purification du lit de filtration et sa tâche est limitée à assurer l'élimination d'un excès d'oxygène encore en présence avant l'entrée en action de

réglage de l'appareil de contrôle de gaz 8.

Le procédé de purification de gaz se déroule à peu près de la manière suivante :

Le gaz à purifier est un gaz de refroidissement d'un réacteur nucléaire, par exemple l'anhydride carbonique. Comme cela a déjà été indiqué, le gaz de refroidissement ne renferme, au départ, qu'une teneur très faible d'oxyde de carbone, tandis que sa teneur en oxygène est au contraire relativement élevée. Cet oxygène est lié dans le lit de filtration par les particules de cuivre dont la surface se transforme en oxyde de cuivre. Lorsque la capacité du lit de filtration n'est pas suffisante pour absorber la totalité de cette teneur en oxygène, ce qu'on constate par l'indication automatique de l'appareil de contrôle de gaz 8, ce dernier ouvre la valve de réglage 81 et ajoute une dose supplémentaire d'oxyde de carbone dans le flux de gaz de refroidissement. De ce fait, une partie des particules d'oxyde de cuivre est réduite à l'état de cuivre, tandis que l'oxyde de carbone est oxydé en anhydride carbonique. Cela permet de disposer d'une surface de cuivre accrue pour éliminer l'oxygène de l'agent de refroidissement. Au cours d'un fonctionnement prolongé, cette teneur excédentaire d'oxygène ne se présente plus et la teneur en oxyde de carbone est prépondérante. Il est donc parfois nécessaire, dans cet état de fonctionnement, d'amener continuellement de faibles quantités d'oxygène, ce qui est également effectué par commande automatique au moyen de l'appareil de réglage de gaz 8 par la valve de réglage 82. De cette manière, un équilibre compensé entre des particules de cuivre et celles d'oxyde de cuivre est maintenu dans le lit de filtration pour chaque état de fonctionnement du réacteur. En d'autres termes, la purification du gaz et la régénération du lit de filtration se déroulent parallèlement et simultanément l'une à côté de l'autre.

D'une manière analogue se déroule la purification de gaz dans lesquels se présentent des produits de radiolyse d'hydrogène et d'oxygène. Dans ce cas, l'hydrogène réduit les particules d'oxyde de cuivre et s'oxyde en même temps lui-même pour former de l'eau, tandis que l'oxygène oxyde à nouveau les particules réduites du filtre pour former l'oxyde de cuivre. Dans ce cas, le processus de purification du gaz est également contrôlé et commandé par l'appareil de contrôle de gaz 8. Au lieu d'alimenter le dispositif en oxyde de carbone et en oxygène, on l'alimente évidemment, dans ce cas, en hydrogène et en oxygène dont la quantité est dosée par l'appareil de contrôle de gaz.

Il est parfois nécessaire de ne pas éliminer complètement du gaz, lors de sa purification, une partie des impuretés, par exemple l'oxyde de carbone à partir de l'anhydride carbonique.

Dans ces cas, on arrêtaît auparavant la marche de l'installation. Selon le procédé de l'invention, au contraire, on règle l'appareil de contrôle de gaz de manière appropriée, de manière à déplacer l'équilibre entre les particules de cuivre et celles d'oxyde de cuivre dans un sens ou dans un autre, de sorte qu'une recombinaison complète de l'oxyde de carbone ne puisse plus se reproduire. Un simple réglage du degré de pureté par l'appareil de contrôle de gaz permet ainsi de régler exactement la composition du gaz quittant le lit de filtration 2.

Le lit de filtration lui-même peut avoir une longueur d'environ 150 cm et un diamètre d'environ 40 cm. Pour compléter la description du procédé, on doit encore préciser que la vitesse de passage du gaz, entendue pour un récipient vide, est de l'ordre de 10 à 20 cm/seconde, ce qui signifie, pour l'exemple de dimensions précité, un temps séjour du gaz dans le lit de filtration compris entre 15 et 7 1/2 secondes. La purification du gaz se déroule donc très rapidement et on obtient en outre un degré d'efficacité très élevé.

Ainsi, par exemple, un essai de mesure permet de constater que pour une teneur initiale de 600 parties en volume d'oxygène dans 1 000 000 parties en volume d'anhydride carbonique (vppm), on peut pousser la transformation de celui-ci jusqu'à la limite de détection d'environ 10 vppm, ce qui veut dire qu'on ne peut plus constater de présence d'oxygène dans le gaz purifié. On constate un rapport identique pour l'oxyde de carbone dont la teneur initiale est de l'ordre de 1 200 vppm. Bien que les corps frittés utilisés pour ces mesures se présentent presque entièrement en forme d'oxydes, on obtient un effet parfait. La température de fonctionnement est de 200 °C pour une pression de 1 atm abs. Il en résulte que ce procédé de purification n'exige, pour être effectué, qu'un appareillage relativement simple dont le fonctionnement est également, par conséquent, simple et facile à réaliser sans perturbation. En raison du déroulement simultané du processus de purification de gaz proprement dit et de celui de régénération, on n'a pas à craindre des épaulements, ce qui permet d'envisager une durée de vie assez longue pour ne pas être obligé d'effectuer des travaux de rechange réguliers. L'avantage particulier réside dans le fait que les gaz résiduels, qui peuvent éventuellement aussi être radioactifs, ne peuvent pas s'échapper dans l'air car tous les constituants, y compris ceux provenant de l'alimentation, restent entièrement dans le flux gazeux.

Il est évident que lorsqu'il s'agit d'évacuer des produits, tels que l'hydrogène, l'oxyde de carbone ou l'oxygène, le procédé permet de purifier, en plus des gaz précités, aussi d'autres

gaz. Dans des réacteurs nucléaires utilisant le graphite comme modérateur et des gaz nobles comme moyen de refroidissement peut également se présenter, par exemple, l'oxyde de carbone. La présence d'hydrogène et d'oxygène peut cependant être observée dans le gaz de refroidissement aussi bien dans des réacteurs nucléaires modérés à l'eau et refroidis par des gaz, à cause de manques d'étanchéité, et on les élimine de la même manière que l'oxyde de carbone et l'oxygène. Il est donc ainsi évident que le procédé de l'invention n'est pas limité aux exemples précités mais qu'il peut aussi logiquement être utilisé en d'autres circonstances devenant de plus en plus fréquentes avec le développement du progrès technique des réacteurs, par exemple lorsqu'on utilise des agents de refroidissement organiques et lorsqu'un surchauffement direct de la vapeur agissant dans le réacteur même doit être considéré comme important dans les conditions données du moment.

Dans cet ordre d'idée, on doit indiquer que le procédé de l'invention et le dispositif décrit permettent de décomposer les hydrocarbures, tels que le méthane, contenus dans un gaz de travail tels que le CO₂, en CO et en eau et de purifier ainsi le circuit gazeux. Dans ce cas, la température opérationnelle est d'environ 800 °C.

RÉSUMÉ

La présente invention a pour objet :

A. Un procédé pour la purification de gaz, basé sur le phénomène d'oxydo-réduction, et plus particulièrement de gaz inertes ou de gaz nobles dans des réacteurs nucléaires, procédé caractérisé par le fait qu'on fait passer le gaz à purifier, à une température comprise entre 150 et 800 °C, dans un lit de filtration constitué par des particules de cuivre ou d'oxyde de cuivre, tout en amenant dans la zone déterminée de celui-ci, au cours du fonctionnement, l'oxygène et/ou l'oxyde de carbone et/ou l'hydrogène.

B. Le produit industriel nouveau que constitue un dispositif pour le procédé visé sous A, dispositif caractérisé par le fait que le lit de filtration est constitué par un récipient résistant à la chaleur garni de particules de cuivre et/ou d'oxyde de cuivre et par un dispositif de prélèvement de gaz relié avec un appareil de contrôle de gaz, connu ; ce dispositif peut en outre comporter une ou plusieurs des caractéristiques suivantes :

1° Le lit de filtration est garni de corps poreux frittés en cuivre et/ou en oxyde de cuivre ;

2° Le lit de filtration renferme des corps céramiques enduits par vaporisation de couches

[1.430.099]

— 4 —

de cuivre ou d'oxyde de cuivre ;

3° Après le dispositif de prélèvement de gaz, vu en direction du flux, le lit de filtration est

constitué de particules d'un seul type, c'est-à-dire soit des particules de cuivre, soit des particules d'oxyde de cuivre.

Société dite : SIEMENS-SCHUCKERTWERKE AKTIENGESELLSCHAFT

Par procuration :

Alain CASALONGA

•

N° 1.430.099

Société dite :

Pl. unique

Siemens-Schuckertwerke Aktiengesellschaft

