

Brevet N° **86902**  
 du **27 MAI 1987**  
 Titre délivré **13 JUIN 1988**

GRAND DUCHÉ DE LUXEMBOURG



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

27.5.78  
 aj. 12 m.

# Demande de Brevet d'Invention

I. Requête (1)

Communauté européenne de l'énergie atomique (EURATOM) (2)  
 L-2920 Luxembourg, Plateau du Kirchberg

déposé(nt) ce **27 MAI 1987** (4)  
 à **11** 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 purification d'un gaz contenant  
 des isotopes d'hydrogène" (5)

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

3. une planche de dessin, en trois exemplaires;

4. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg, le **27 MAI 1987**;

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)

Giancarlo PIERINI, Via Campigli 91, Varese, Italie

Heinz DWORSCHAK, Via Mentana 2, Cardana di Besozzo, Varese, Italie

Bruno SPELTA, Via Cernuschi 31, Varese, Italie

Etienne VANSANT, Manderleylaan 6, B-2640 Zoersel

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

le (9) -

sous le N° (10) -

au nom de (11) -

élit(é lisent) domicile pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg

Communauté européenne de l'énergie atomique, 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 12 mois. (13)

Le déposant / ~~mandataire~~ (14)

H. KRONZ, Fondé de Pouvoir II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes,  
 Service de la Propriété Intellectuelle de Luxembourg, en date du: **27 MAI 1987**

à **11** heures



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

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 (suivre))", 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)

Brevet N° **86902**  
 du **27 MAI 1957**  
 Titre délivré \_\_\_\_\_

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG



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

27.5.78

aj. 12 m.

# Demande de Brevet d'Invention

\_\_\_\_\_ (1)  
**I. Requête**

Communauté européenne de l'énergie atomique (EURATOM) (2)  
 L-2920 Luxembourg, Plateau du Kirchberg

\_\_\_\_\_ (3)  
 dépose(nt) ce **27 MAI 1957** (4)

à 11 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 purification d'un gaz contenant  
 des isotopes d'hydrogène"

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

3. une planche de dessin, en trois exemplaires;

4. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg, le **27 MAI 1957**;

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)

Giancarlo PIERINI, Via Campigli 91, Varese, Italie

Heinz DWORSCHAK, Via Mentana 2, Cardana di Besozzo, Varese, Italie

Bruno SPELTA, Via Cernuschi 31, Varese, Italie

Etienne VANSANT, Manderleylaan 6, B-2640 Zoersel

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

le (9) \_\_\_\_\_

sous le N° (10) \_\_\_\_\_

au nom de (11) \_\_\_\_\_

élit(élient) domicile pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg \_\_\_\_\_

Communauté européenne de l'énergie atomique, 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 12 mois. (13)

Le déposant / ~~mandataire~~ \_\_\_\_\_ (14)

H. KRONZ, Fondé de Pouvoir **II. Procès-verbal de Dépôt**

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes,  
 Service de la Propriété Intellectuelle de Luxembourg, en date du: **27 MAI 1957**

à 11 heures



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

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 nom, prénoms, adresses des inventeurs ou l'indication "voir désignation séparée (suivre)". 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 receveur 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)

W249

PROCEDE ET DISPOSITIF DE PURIFICATION D'UN  
GAZ CONTENANT DES ISOTOPES D'HYDROGENE

L'invention concerne un procédé de purification d'un gaz contenant des isotopes d'hydrogène et de récupération des différents isotopes, en particulier pour le traitement d'un gaz sortant d'un réacteur à fusion thermonucléaire.

On sait qu'un réacteur à fusion produit non seulement de l'hélium et de l'énergie à partir d'une fusion de deutérium (D) et du tritium (T), mais également certaines impuretés résultant notamment de la réaction du plasma avec la première paroi ou un autre composant du réacteur. Il faut donc extraire régulièrement ce gaz du plasma et le purifier. On peut s'attendre à une contamination du combustible de fusion par un grand nombre d'impuretés, en particulier pour de l'eau légère, lourde ou tritiée, par des composés sulfurés tels que SO, SO<sub>2</sub>, (H,D,T)<sub>2</sub>S, par des hydrocarbures tritiés tels que C<sub>n</sub>(H, D,T)<sub>2n+m</sub>, principalement méthane, ainsi que par N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>.

Les procédés de purification conçus jusqu'ici et décrits par exemple dans le rapport "Los Alamos 6855-P" par J.L. Anderson et R.H. Sherman, juin 1977, intitulé "Tritium system test assembly", sont extrêmement compliqués et chers et nécessitent dans certains systèmes une élévation de la température du gaz contenant du tritium à des valeurs telles que le tritium tend à migrer dans des métaux de l'appareillage et de les traverser grâce à sa force de perméation.

L'invention a pour but de proposer un procédé plus simple ne nécessitant pas des températures élevées pour les gaz tritiés et conduisant à un dispositif simple et compact, ce qui est fortement souhaitable pour des raisons de sécurité et d'in-

ventaire de matériaux radioactifs. Il en résulte aussi qu'un simple système de confinement dynamique, petit et peu coûteux, est requis pour les conditions de purification normale et de secours, à cause de la place limitée nécessaire pour l'opération. Ceci réduit considérablement le coût d'investissement, car ces systèmes sont les plus chers dans une installation d'extraction et de traitement de plasma.

Selon l'invention, ce but est atteint par le fait que le gaz est d'abord séché dans un étage d'adsorption de l'eau, que le gaz séché traverse alors un étage d'adsorption sélective de composés du soufre et qu'enfin le gaz sortant de cet étage, qui contient au moins quelques-uns des composés (H,D,T)<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, CH<sub>2</sub>, est traité dans un étage d'adsorption/séparation d'hydrogène à zéolite.

De préférence, l'eau adsorbée dans l'étage d'adsorption de l'eau est divisée en oxygène O<sub>2</sub> d'une part et hydrogène et ses isotopes d'autre part, ces derniers étant alors traités dans un étage d'adsorption/séparation d'hydrogène à zéolite.

Il est utile de faire fonctionner les différents étages à deux cycles, à savoir un cycle d'adsorption suivi d'un cycle de régénération, pendant lequel les produits adsorbés sont libérés.

L'invention a également pour objet un dispositif de purification d'un gaz contenant des isotopes d'hydrogène pour la mise en oeuvre du procédé mentionné ci-dessus, et qui est caractérisé en ce que dans chaque étage il y a au moins deux unités identiques, dont l'une est en cycle d'adsorption pendant que l'autre est régénérée, et vice-versa. Ceci permet une purification en continu.

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

K<sub>2</sub>

d'un exemple préféré de réalisation et de la figure unique ci-jointe.

La figure unique montre schématiquement l'ensemble du dispositif de purification selon l'invention.

Cet exemple de réalisation a été conçu en tenant compte d'un réacteur à fusion de caractéristiques suivantes :

puissance maximale de fusion	747 MW(th)
rapport activité/inactivité	0,8
inventaire combustible	3041 gd <sup>-1</sup> (25,3 mol/h)
quantité de tritium expulsé	1733 gd <sup>-1</sup> } (24 mol/h)
quantité d'eau lourde expulsée	1156 gd <sup>-1</sup> }

Le tableau I ci-joint indique à la première colonne la composition des gaz à purifier pour le cas d'un réacteur de taille spécifiée ci-dessus. Aucun réacteur à fusion n'existant aujourd'hui, cette composition provient d'un calcul théorique qui peut faire l'objet d'une modification sans pour autant mettre en cause la structure du dispositif selon l'invention.

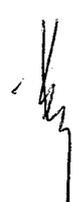
A la colonne 2, la quantité des différents composants en litres par heure, et à la colonne 3, la radioactivité des différentes composants sont affichées.

Le mélange gazeux composé d'isotopes d'hydrogène, de l'hélium et d'impuretés provenant du réacteur à fusion est injecté par une pompe dosimétrique 1 dans un étage 2 d'adsorption de l'eau et du CO<sub>2</sub>, qui adsorbe pratiquement la totalité de la vapeur d'eau, d'eau lourde, d'eau tritiée et du CO<sub>2</sub>. La température d'adsorption est maintenue constante à la température ambiante. La quatrième colonne du tableau ci-dessous indique la composition des gaz après passage du premier étage 2. Le restant du mélange est alors envoyé vers un étage 3 d'adsorption sélective de composés de soufre, où des composés tels que

SO, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S sont sélectivement extraits à température ambiante par une zéolite, principalement imprégnée par de la monoéthanolamine et de la diéthanolamine (voir par exemple le document EP-A-85200128.8). La dernière colonne du tableau montre la composition du gaz présent à la sortie de l'étage 3. On voit que les composés du soufre ont pratiquement disparus.

Le restant des gaz, qui contient notamment hélium, les isotopes d'hydrogène, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, est alors envoyé à un étage 4 d'adsorption/séparation de l'hydrogène à zéolite, où tous ces composés sauf l'hélium sont complètement adsorbés à la température de l'azote liquide (77K). Le matériau utilisé est une zéolite du type mordenite structurellement modifiée (voir par exemple le document EP-A-0049 936), capable de séparer les six espèces isotopiques de l'hydrogène (H<sub>2</sub>, HD, HT, D<sub>2</sub>, DT, T<sub>2</sub>) (demande de brevet 85200129.6), et revêtu d'alumine ou d'argile de 5 à 50% en poids.

L'adsorption est poursuivie jusqu'à un taux de saturation limite d'environ 80% de la valeur d'adsorption totale. Pendant cette adsorption, une première distribution des espèces s'effectue dans cet étage. Ensuite, on chauffe la zéolite de l'étage 4 à une température entre 150 et 170 K, suivant le type de zéolite utilisé. Les isotopes d'hydrogène sont alors séparés des autres impuretés qui restent bloquées dans la zéolite à ces températures. La séparation préliminaire des isotopes d'hydrogène produite par la technique de déplacement est complétée dans un étage 5 de structure identique à celle de l'étage 4, mais qui est toujours maintenue à une température constante entre 150 et 190 K, par la technique normale de chromatographie en phase gazeuse. Une nette séparation des six espèces isotopiques est obtenue en peu de temps. Une très bonne séparation est atteinte même quand le degré de saturation dans l'étage 4 arrive à 80% de la valeur maximum. Cette valeur peut être modifiée en fonction de la composition des



espèces isotopiques d'hydrogène, et du degré de séparation requis.

La régénération des zéolites peut être effectuée chaque fois qu'elles atteignent une certaine valeur de saturation, de façon à récupérer les composants tritiés et non tritiés adsorbés. C'est le cas de l'eau tritiée et du  $\text{CO}_2$  pour l'étage 2, des composés sulfurés pour l'étage 3, de  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$  et  $\text{C}_n(\text{H},\text{D},\text{T})_{2n+m}$  pour l'étage 4.

En identifiant les isotopes à la sortie de l'étage 5 dans des détecteurs de masse et de radioactivité, les différents isotopes peuvent être guidés successivement et dans l'ordre suivant vers un piège 6 pour l'hydrogène  $\text{H}_2$ , un piège 7 pour le composé H-D, un piège 8 pour le composé H-T, un piège 9 pour le deutérium, un piège 10 pour le composé D-T et un piège 11 pour le tritium.

Pendant cette opération, les autres impuretés restent fixées dans la zéolite de l'étage 4, mais si l'on rechauffe alors cette zéolite à la température ambiante, ces impuretés sont libérées une à une. Cette libération peut être accélérée en balayant la zéolite par de l'hélium.

Tous les composés non tritiés tels que  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ , peuvent être rejetés, alors que les hydrocarbures tritiés  $\text{C}_n(\text{H},\text{D},\text{T})_{2n+m}$ , principalement du méthane, sont dirigés vers un piège de méthane 13, qui est constitué d'un lit d'adsorption métallique chauffé à 600 K, une température à laquelle les composés hydrocarboniques sont décomposés. Pour régénérer ce lit, on le chauffe à 1000 K pour récupérer les isotopes d'hydrogène. La durée d'un cycle total d'adsorption-désorption-séparation nécessite environ une heure. Dans ce cas, deux unités peuvent être mis en parallèle pour un fonctionnement alternatif.

L'eau adsorbée dans l'étage 2 peut être expulsée de cet étage pendant un cycle de régénération en le chauffant à 700 K et en le balayant par un flux d'hélium. L'eau ainsi libérée est divisée en oxygène d'une part et en des isotopes d'hydrogène d'autre part dans un étage de séparation à fonctionnement chimique ou électrochimique 12, l'oxygène pouvant être dégagé et les isotopes d'hydrogène devant être fractionnés soit dans l'étage 4, soit dans un étage à part similaire.

L'étage 2 est composé de deux pièges d'eau mises en série, le premier étant rempli d'une zéolite préconditionnée ne laissant passer qu'une très faible quantité d'eau (inférieure à 5 ppm), le second étant rempli d'un silicate qui a été modifié par silane ou borane tel que décrit dans la demande de brevet européen 85200678.2. Le contenu en vapeur d'eau à la sortie de ce piège est inférieur à 0,5 ppm.

Les dimensions de chaque étage et le temps de fonctionnement avant régénération, ainsi que les temps nécessaires pour leur régénération ou pour la séparation chromatographique des gaz sont indiqués en tant qu'exemple dans le tableau II.

L'invention n'est pas limitée à l'exemple de réalisation décrit ci-dessus. On peut appliquer le procédé selon l'invention à toute extraction de tritium dans un flux d'un gaz inerte tel que l'hélium ou d'un autre gaz.

TABLEAU I

(1) Composés	(2) Etat initial (3)		(4) après étage 2 [l.h <sup>-1</sup> ]	(5) après étage 3 [l.h <sup>-1</sup> ]
	quantité [l.h <sup>-1</sup> ]	activité [Ci.h <sup>-1</sup> ]		
D - T	578	155	578	578
H	14,45	---	14,45	14,45
(H,D,T) <sub>2</sub> O	9,6	0,61	< 9,5.10 <sup>-6</sup>	---
C(H,D,T) <sub>4</sub>	0,64	0,078	0,64	0,64
(H,D,T) <sub>2</sub> S	0,064	7,8.10 <sup>-3</sup>	0,064	---
SO, SO <sub>2</sub>	0,96	---	0,96	---
N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	6,4	---	6,4	6,4
CO	0,64	---	0,64	0,64
CO <sub>2</sub>	0,064	---	0,064	---
<sup>4</sup> He	29	---	29	29

Tableau II

Etage	Diamètre (cm)	Hauteur (cm)	Temps avant régénération (jour)	Temps de régénération (R) ou séparation (S) (min)	Remarques	Quantité de zéolite (g)
2	10	100	3	120 (R)	régénération à 700 K dans débit d'He	7.000
3	10	100	20	15 (R)	régénération à 500 K dans débit d'He	7.000
4	5	200	1	15 (R+S)	régénération à 273-323 K dans débit d'He	3.200
5	2,5	200	/	15 (S)	de 20 l/min (2 colonnes utilisées) (2 colonnes utilisées)	800

## Revendications

1. Procédé de purification d'un gaz contenant des isotopes d'hydrogène et de récupération des différents isotopes, en particulier pour le traitement d'un gaz sortant d'un réacteur à fusion thermonucléaire, caractérisé en ce que le gaz est d'abord séché dans un étage (2) d'adsorption de l'eau et de CO<sub>2</sub>, que le gaz séché traverse alors un étage (3) d'adsorption sélective de composés du soufre, et qu'enfin le gaz sortant de cet étage, qui contient au moins quelques-uns des composés (H, D, T)<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> est traité dans un étage (4) d'adsorption/séparation d'hydrogène à zéolite.

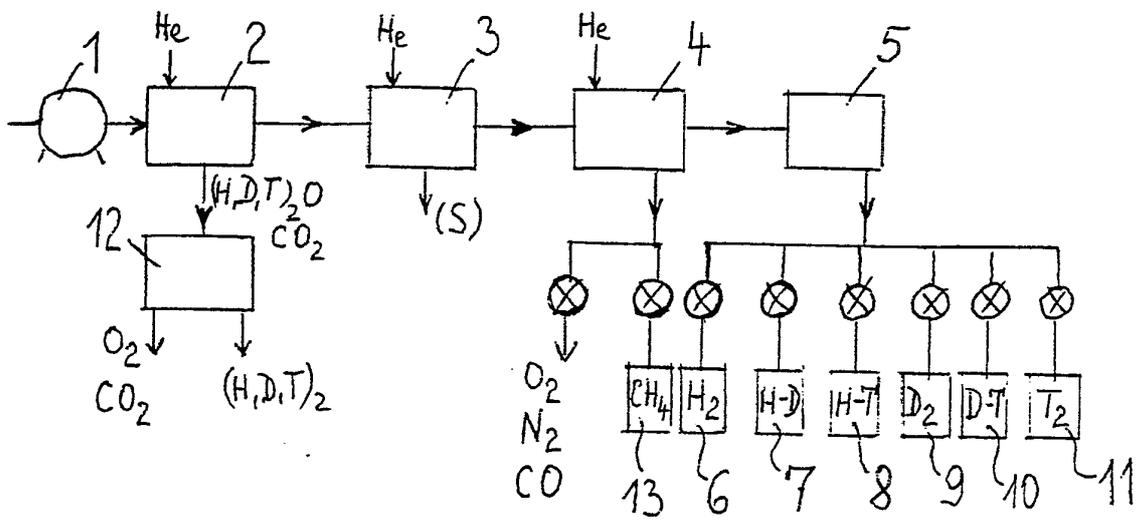
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'eau adsorbée dans l'étage (2) d'adsorption de l'eau est séparée en oxygène O<sub>2</sub> d'une part et hydrogène et ses isotopes d'autre part, ces derniers étant alors traités dans un étage (4) d'adsorption/séparation d'hydrogène à zéolite.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 à 2, caractérisé en ce qu'au moins quelques-uns des étages fonctionnent à deux cycles, à savoir un cycle d'adsorption suivi d'un cycle de régénération pendant lequel les produits adsorbés sont libérés.

4. Dispositif de purification d'un gaz contenant des isotopes d'hydrogène, pour la mise en oeuvre du procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que dans chaque étage (2, 3, 4) il y a au moins deux unités identiques dont l'une est en cycle d'adsorption pendant que l'autre est régénérée et vice-versa.

Luxembourg, le  
Pour la Commission

  
H. KRONZ



Luxembourg, le  
 Pour la Commission

H. KRONZ

W249