

AÑO 1.958

Expediente núm.



245902

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE **INVENCION**

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE** **INVENCION** por **VEINTE** años, en España

a favor de

THE GENERAL ELECTRIC COMPANY LIMITED , de nacionalidad
inglesa, domiciliado en **LONDON W.C.2. (Inglaterra)**
~~xxxxxxxx~~ **Magnet House, Kingsway.** ~~xxxx~~

por:

Un procedimiento para la producción de carbono de baja
permeabilidad

Nº 11769

Agente Sr. Fernández Candelas.



17 DIC 54

2 45902

MEMORIA DESCRIPTIVA
de una Patente de Invención a nombre de:
THE GENERAL ELECTRIC COMPANY LIMITED, de
nacionalidad inglesa, domiciliada en LON
DON W.C.2, Magnet House, Kingsway (Ingla
terra); por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA
PRODUCCION DE CARBONO DE BAJA PERMEABILI
DAD".

----- oo000oo -----

El presente invento se refiere a los procedimien-
tos para la producción de carbono de baja permeabilidad, a
partir de un carbono de más alta permeabilidad.

5 La permeabilidad a los líquidos y gases que presen-
ta el carbono, en la forma, por ejemplo, del grafito de tipo
comercial corriente, constituye una seria desventaja para el
uso de esta materia en ciertas aplicaciones. Una de tales
aplicaciones, de importancia cada vez mayor actualmente, se
encuentra en el campo de los reactores nucleares. Tomando como

2 45902



10 ejemplo este campo de actividad, el grafito se emplea como
una materia moderadora o reflectora en los reactores nuclea-
res térmicos e intermedios y es deseable, desde varios puntos
de vista, que esta materia tenga la más baja permeabilidad po-
sible. Así, un grafito de baja permeabilidad presenta menos
15 problemas cuando el medio refrigerador fluido pasa a través
de canales en un moderador hecho de esta materia, para enfriar
elementos combustibles de uranio o plutonio contenidos en los
canales, más particularmente si se emplea un medio refrigera-
dor líquido, tal como un metal líquido, en canales irregula-
20 res, en el grafito. Incluso con un medio refrigerador gaseoso,
donde los efectos de absorción posiblemente combinados con una
interacción química, no son, en general, tan importantes, se
observa que la transferencia de masa de grafito de una parte
de un canal a otra queda apreciablemente disminuida empleando
25 un grafito de baja permeabilidad. Por otra parte, si la baja
permeabilidad se asocia con una más alta densidad de masa, de
modo que el efecto no se limite a la superficie del grafito,
la eficacia de la materia como moderador o reflector queda
aumentada.

30 Una finalidad del presente invento es aportar un
procedimiento para la producción de un carbono de baja permea-
bilidad, apropiado para tales aplicaciones.

Según el presente invento, un procedimiento para la
producción de carbono de baja permeabilidad obtenido de car-
35 bono de más alta permeabilidad, comprende la impregnación del
carbono cuya permeabilidad ha de reducirse, con una solución
de un azúcar o con un azúcar derretido, y el calentamiento del
carbono impregnado para obligar a que el carbono se deposite
dentro de los poros del carbono de más alta permeabilidad, El



11 DIC

40 término "azúcar" se entiende cubre igualmente un azúcar puro, tal como una sucrosa, que una combinación de azúcares.

El azúcar ha de estar purificado (un azúcar de mesa, es por regla general, suficientemente puro) a fin de que, sustancialmente, el único producto sólido de descomposición,
45 sea el carbono.

Hemos hallado que hay solventes distintos del agua que son satisfactorios. Por ejemplo, hemos empleado el ácido acético y aquí el efecto del procedimiento aparece mejorado., debido a que se deposita más carbono en los poros, por la
50 descomposición del ácido acético. En la mayoría de los casos, será probablemente esencial que los productos de descomposición del solvente no tengan un efecto adverso a las propiedades del espécimen.

Puede realizarse la impregnación bajo presión, y
55 resulta ventajoso evacuar los poros del carbono antes de llenarlos con la solución de azúcar o azúcar derretido. Alternativamente, los poros del carbono pueden llenarse previamente con vapor de agua ya que el vapor se condensará en un volumen mucho más pequeño de líquido bajo presión, en el sub-
60 siguiente proceso de impregnación, dejando libre el resto de los poros para recibir el azúcar.

La temperatura a la cual se calienta el carbón impregnado para convertir el azúcar en carbono y productos gaseosos y vaporizables es, preferentemente, de 175 a 300°C.
65 Cuando el azúcar purificado se calienta a tal temperatura, a la presión atmosférica, se produce gran cantidad de vapor al descomponerse el azúcar, vapor que es causa de que el carbono de descomposición adquiera una naturaleza "espumosa";



2 45 002

70 y el volumen de "espuma" de carbono producida puede ser de hasta 10 veces el volumen original de azúcar. El vapor producido por la solución de azúcar en el interior de un espécimen de carbono podría incluso expeler parte de la solución, del espécimen, antes de que hubiese tenido tiempo de descomponerse. En tal caso, la cantidad de carbono que queda en el
75 espécimen después de calentar a 220°C, por ejemplo, será considerablemente menor que el contenido de carbono de la solución de azúcar con la que fue originalmente impregnado el carbono, siendo el contenido teórico de carbono del azúcar de mesa de, aproximadamente, el 42 por ciento del peso. Hasta cierto punto, este efecto puede compensarse empleando ya sea azú-
80 car derretida o una solución de azúcar tan concentrada como sea practicable desde el punto de vista de una impregnación positiva del carbono. No obstante, esto puede no ser un remedio suficiente, y conforme a una forma preferente de la invención, el agua formada en el transcurso de la descomposición del
85 impregnante dentro del carbono impregnado se impide que se evapore tratanto el carbono en un gas a una presión mayor que la presión del vapor del agua a la temperatura máxima o a una temperatura predeterminada, a la cual se calienta el
90 carbono en el proceso de descomposición.

En la aplicación particular del invento para la producción de grafito de baja permeabilidad para uso en reactores nucleares, será necesario, casi con toda seguridad, una ulterior fase de calentamiento. Así, aún cuando el pleno
95 efecto de permeabilidad disminuida se obtiene calentando el grafito en la zona de los 175°C a los 300°C, pueden todavía quedar en el grafito productos gaseosos y/o vaporizables



2 45902

11 DIC

100 procedentes de la descomposición del azúcar, en cantidades suficientes para reducir, por contaminación, la eficacia de un reactor nuclear en el cual se emplee el grafito; y, a fin de expeler estos productos, puede ser necesario calentar el grafito en una o varias fases posteriores, hasta, aproximadamente, los 1000°C, o incluso hasta las denominadas temperaturas "grafitizantes" de unos 3000°C.

105 Si se precisa obtener un grado de permeabilidad muy bajo, puede someterse repetidamente un espécimen de carbono a las diferentes fases del proceso, conforme al invento, o a todas ellas.

110 Si se lleva a efecto la invención de conformidad con un ejemplo del procedimiento, se introduce un espécimen de carbono de permeabilidad relativamente elevada, como puede serlo, por ejemplo, el grafito de tipo comercial, dentro de un aparato de impregnación, donde es primeramente tratado de manera que o se evacua el aire de los poros del carbono, o
115 se llenan los poros de vapor de agua. Después, se sumerge el espécimen en una solución caliente, concentrada, de azúcar purificado, en agua destilada; la gravedad específica de la solución de azúcar será del orden de 1,4 g/cc ó superior, y puede emplearse en su lugar, también, azúcar derretida. Se aplica a continuación una presión suficiente para
120 hacer penetrar la solución de azúcar en los poros del carbono; (si los poros están llenos de vapor de agua, esta presión habrá de ser mayor que la presión del vapor de agua dentro de los poros. El espécimen se extrae después de la
125 solución impregnadora y se deja escurrir, después de lo cual se enfría, de preferencia por debajo de los 100°C y hasta que

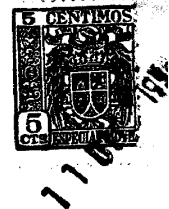


245902

la solución de azúcar entra en un estado viscoso. La presión de impregnación se reduce entonces y se saca el espécimen del aparato.

130 El espécimen impregnado se coloca a continuación en un recipiente o bomba de presión, y se introduce en este recipiente un gas, que puede ser nitrógeno o helio o incluso aire, si éste es apropiado, a una presión de 1200 p.s.i. Se aumenta la temperatura hasta 250°C y durante esta parte del
135 proceso, el azúcar vá convirtiéndose gradualmente en carbono, produciéndose asimismo una elevada proporción de agua junto con otros gases, vapores y una pequeña cantidad de compuestos hidrocarbónicos. Al impedirse que el agua formada durante la transformación del azúcar se vaporice dando un vapor que
140 podría ocupar unas 1500 veces el volúmen del agua, y al reducir el volúmen de los demás gases y vapores, la cantidad de carbono depositado que se hace salir del espécimen se reduce considerablemente, con una más efectiva reducción de la permeabilidad, por consiguiente. Se continúa el calenta-
145 miento, durante esta fase, por un tiempo suficientemente largo para asegurarse que, sustancialmente, todo el azúcar de la solución ha pasado a un estado no fluído (es decir, no móvil); será probablemente suficiente un período máximo de alrededor de una hora, pero no ofrecerá dificultad el determi-
150 nar la duración óptima. Se enfría después el recipiente, se afloja la presión y se extrae el espécimen de la bomba. También es posible, desde luego, si se desea, reducir la presión, a la temperatura dada, pero esto exigirá un gran cuidado para impedir todo daño debido a la fuerte salida del vapor de agua
155 residual, de gases y de otros vapores. El período para el aflojamiento de la presión será mucho mayor en estas condicio-

2 45902



nes y, por consiguiente, la práctica del enfriamiento previo implicará probablemente el procedimiento más económico.

Si, por ejemplo, el recipiente de presión es tal
160 que existe una tendencia en el agua de descomposición a abandonar los poros, debido a los gradientes de la presión del vapor dentro del recipiente, puede ser deseable llevar a efecto esta parte del proceso con el espécimen inmerso en agua. En estas circunstancias, hemos hallado que el grado de reducción
165 de permeabilidad del espécimen es mayor que el obtenido sin inmersión; y esto obedece aparentemente a la razón de que la retención del agua de descomposición asegura la formación del carbono de descomposición como una estructura que llena el poro, más bien que un depósito sobre las paredes del poro.

170 Si el grafito ha de ser de alta pureza después del tratamiento, se somete a continuación el espécimen a una nueva fase de calentamiento. Este ulterior calentamiento ha de tener lugar en un ambiente no reactivo, esto es, ya sea en aire circundado de polvo de grafito o libremente en nitrógeno.
175 Alternativamente, el espécimen puede calentarse en un buen vacío. El grado de calentamiento ha de ser controlado. Hemos hallado, sin embargo, que puede aumentarse la temperatura, particularmente en sus más elevados valores, muy rápidamente, de modo que la temperatura final, de unos 1000°C se alcance
180 dentro de un período de muy pocas horas, posiblemente sólo 2 ó 3.

En determinadas circunstancias, no obstante, puede ser necesario operar solamente con cambios lentos en el aumento de temperatura. El mejor programa de calentamiento lo
185 determinará la experimentación. Este lento aumento de calor

2 45 902



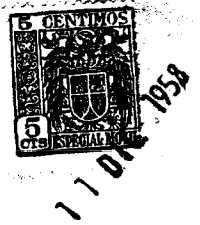
11 DIC

190 permite que los productos residuales gaseosos o vaporizables,
de la descomposición, se difundan gradualmente a través de
los pequeños poros restantes del espécimen, sin que se formen
bolsas de gas a alta presión, que podrían finalmente abrirse
un rápido paso a la superficie del espécimen. Cuando se pro-
cede a esta fase de calentamiento a un ritmo lento, al vacío,
se vé que la materia carbonosa que queda después de la des-
composición del azúcar bajo la alta presión, en la anterior
fase, se contrae gradualmente hasta formar un tipo de carbono
195 particularmente denso y que parece no poroso; y hemos podido
mostrar que el grafito, así impregnado, tenía el mínimo con-
tenido de productos de descomposición inútiles, en tanto que
su permeabilidad mejoraba en una proporción de 100 veces des-
pues de someterlo sólo una vez al proceso completo.

200 Si se necesita una ulterior reducción de permeabili-
dad, se somete el espécimen de grafito nuevamente al proceso
completo, y esta repetida aplicación del proceso puede repe-
tirse todas las veces que se desee. En algunos casos, puede
ser deseable realizar una serie de tratamientos de impregna-
ción y carbonización antes de someter un espécimen al trata-
205 miento de purificación a alta temperatura; la mejor combina-
ción de los tres tratamientos adecuada a un espécimen parti-
cular la aconsejará la experimentación. Puede incluso conve-
nir realizar reimpregnaciones con diferentes impregnantes.
210 Alternativa o adicionalmente, puede interesar someter el es-
pécimen a alguna otra operación, mecánica, por ejemplo, entre
las diferentes etapas del presente proceso.

Utilizando un procedimiento conforme al invento,
se ha reducido la permeabilidad del grafito de grado A en una
215 proporción de 50 veces, en un solo proceso de impregnación,

245902



220 y en una proporción de 1000 veces mediante dos o tres procesos de impregnación. El peso de un espécimen de carbono de 20 gramos se ha aumentado en 0,5 gramos en un solo proceso de impregnación, y en más de un gramo utilizando un segundo proceso, o un segundo y un tercer procesos. El cambio en la permeabilidad se ha revelado estable hasta temperaturas de 2.700°C.

225 La temperatura del grafito utilizado en un reactor nuclear variará según los cambios de carga y de otras condiciones; el efecto de estos cambios de temperatura sobre la permanencia de la reducción de la permeabilidad originada por la impregnación del grafito mediante el procedimiento objeto del invento, ha sido comprobada sometiendo especímenes de grafito a un tratamiento en carbono dióxido que incluye una rápida oscilación de la temperatura entre 200°C y 650°C más de 230 1000 veces. La reducción de la permeabilidad de estos especímenes se mantuvo fija a lo largo de toda la prueba.

235 Una particular ventaja del presente procedimiento es que puede efectuarse en período de tiempo comparativamente corto. Así, en el caso de otros procedimientos, como el se impregnación en pez, para conseguir una razonable reducción de la permeabilidad son necesarios procesos de una semana o más de duración. En cambio, el procedimiento presente, incluso si se repite, como queda dicho, puede quedar completo dentro 240 de unas horas, y, desde luego, en un solo día.

245 Una ventaja adicional que ha revelado el tratamiento del carbono conforme a esta invención es la del aumento que se consigue en la resistencia mecánica del carbono original, la cual es mayor cuanto mayor sea el número de tratamientos de impregnación y carbonización.

2 45902



17 DIC 38

NOTA

Se reivindica como nuevo y de propia invencion.

1.- Un procedimiento para la producción de carbono de baja permeabilidad, a partir de carbono de alta permeabilidad, caracterizado porque, comprende la impregnación del
250 carbono cuya permeabilidad ha de reducirse con una solución de un azúcar o con un azúcar derretido y el calentamiento del carbono impregnado, para que el carbono quede depositado dentro de los poros del carbono de más alta permeabilidad.

255 2.- Un procedimiento, según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque se efectúa el tratamiento de impregnación bajo presión.

3.- Un procedimiento, según lo reivindicado en los puntos 1 ó 2, caracterizado porque el carbono a tratar es
260 sometido primeramente a un tratamiento para extraer los gases de sus poros.

4.- Un procedimiento, según lo reivindicado en el punto 3, caracterizado porque el carbono a tratar es sometido, antes de la fase de impregnación, a un tratamiento por
265 el cual se llenan sus poros de vapor de agua.

5.- Un procedimiento, según lo reivindicado en cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque a continuación del tratamiento de impregnación, se calienta el carbono bajo condiciones de alta presión tales
270 que impiden que el agua de descomposición del azúcar se vaporice durante la fase de descomposición.

6.- Un procedimiento según lo reivindicado en el punto 5, caracterizado porque el citado tratamiento de calor



11010

se desarrolla en un recipiente de presión, en el que se presiona un gas a una presión superior a la presión del vapor de agua, a la temperatura máxima o a una temperatura predeterminada, a la cual se calienta el carbono en el tratamiento de calor.

7.- Un procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque, a partir de un espécimen de carbono de más alta permeabilidad, comprende la introducción de dicho espécimen en un recipiente de impregnación; la extracción de los gases de los poros de dicho espécimen; la inmersión de dicho espécimen en un azúcar en un estado fluido y que contenga agua sólo hasta la extensión en que el fluido sea de densidad superior a 1,4 g/cc; una presión ejercida sobre dicho fluido para obligarlo a penetrar en los poros de dicho espécimen; la extracción del citado espécimen así impregnado, de dicho fluido, y la introducción del mismo en un recipiente de presión; la introducción de un gas en dicho recipiente de presión, de modo que el espécimen impregnado quede contenido dentro de dicho gas a una presión que sea superior a la presión del vapor de agua a la más alta temperatura o a una temperatura predeterminada, a la que, subsiguientemente se eleva el espécimen en el recipiente de presión; el calentamiento de dicho espécimen impregnado hasta una temperatura del orden de 175 - 300°C, a fin de descomponer sustancialmente todo el azúcar contenido en el fluido impregnante dentro de dicho espécimen; el enfriamiento de dicho espécimen, y la extracción del mismo del recipiente de presión.

8.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado porque el carbono cuya permeabilidad ha sido reducida es sometido, cuando



11 DIC

menos, a un ciclo más de estos tratamientos.

305

9.- Un procedimiento, según lo reivindicado en cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado porque el carbono cuya permeabilidad ha sido reducida se somete a un ulterior tratamiento de calor, a una temperatura más alta.

310

10.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de los puntos 1 a 7, caracterizado porque las graduaciones de calentamiento se ajustan de manera que el proceso quede completado dentro de 3 a 4 horas.

11.- UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE CARBONO DE BAJA PERMEABILIDAD.

Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva que consta de doce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 11 de Diciembre de 1.958

Carlos Juncos