

320849



1er. CERTIFICADO DE ADICION

Your ref:Pats 24/6851/22.

320849

G 21 C 00/00

Memoria Descriptiva

sobre

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL N^o 301.696, PRESENTADA EL 4 DE JULIO DE 1.964, POR: "PROCEDIMIENTO PARA REDUCIR LA PERDIDA DE CARBON DE UN MODERADOR DE GRAFITO EN UN REACTOR NUCLEAR".

Solicitante: UNITED KINGDOM ATOMIC ENERGY AUTHORITY, entidad británica, residente en 11, Charles II Street, London S.W.1., Inglaterra.

El presente invento se refiere a refrigerantes para reactores nucleares y en particular a reactores cuyo refrigerante es dióxido de carbono gaseoso.

En muchos reactores nucleares se emplea grafito como moderador, hallándose los elementos combusti-

5.

16



- bles contenidos en canales a través del moderador, pasando el refrigerante gaseoso a través de estos canales para extraer el calor nuclear generado en los elementos combustibles. Al pasar a través del reactor el gas refrigerante se pone en contacto con el moderador de grafito y, si el refrigerante es dióxido de carbono, puede inducirse una reacción química entre el grafito y el refrigerante gaseoso por la influencia de las radiaciones ionizantes del reactor. Esta reacción puede conducir a la separación del grafito del moderador con la consiguiente deposición de carbono en alguna otra parte del circuito refrigerador. En el reactor del tipo conocido como Reactor Refrigerado por Gas Avanzado, como el construido en Windscale, el refrigerante es dióxido de carbono a una presión de 21,09 kg/cm² y con una temperatura de salida de 500°C por lo menos. En este tipo de reactor la reacción entre el refrigerante y el moderador de grafito podría, si no se vigilara, conducir a una pérdida considerable de grafito del moderador lo que a su vez produciría una pérdida del poder de moderación y una pérdida de resistencia estructural del moderador. Además, la deposición de carbono en el circuito refrigerador podría producir la obstrucción de algunas partes de este circuito.

- Se ha propuesto inhibir la reacción del grafito con el dióxido de carbono de radiación inducida manteniendo una concentración de monóxido de carbono en el refrigerante de dióxido de carbono y añadiendo un hidrocarburo parafínico como por ejemplo metano.

- Este invento tiene por objeto proporcionar un refrigerante y un procedimiento para la reacción del



grafito con el dióxido de carbono.

- De acuerdo con el presente invento se proporciona un refrigerante para un reactor nuclear refrigerado por gas y moderado por grafito y que contiene una fuente de radicales metilo o metileno.
- 5.

- De acuerdo con otro aspecto adicional del presente invento se proporciona un procedimiento para reducir la reacción del grafito con el dióxido de carbono inducida por radiación que comprende el pasar en contacto con el grafito una fase gaseosa que contiene una fuente de radicales metilo o metileno.
- 10.

- La fase refrigerante o gaseosa consistirá normal y esencialmente en dióxido de carbono, pero deberá también tenerse presente que el dióxido de carbono puede contener también monóxido de carbono en la concentración de equilibrio (aproximadamente 1% por volumen) resultante de la reacción del grafito con el dióxido de carbono, por lo que el término dióxido de carbono se usa para denominar el dióxido de carbono conteniendo la concentración de equilibrio de monóxido de carbono.
- 15.
- 20.

- Hemos averiguado que la inhibición de la reacción del grafito con el dióxido de carbono puede producirse si la fase gaseosa consiste simplemente en un gas inerte que contiene un aditivo en conformidad con el invento. Al pasar dióxido de carbono sobre el grafito después del tratamiento, se descubrió que la proporción de reacción de gasificación del grafito se reducía. Además, descubrimos que la inhibición se obtenía mediante una amplia gama de presiones del dióxi-
- 25.
- 30.



do de carbono y así, se puede obtener la inhibición cuando el refrigerante es un gas inerte que contiene una pequeña proporción de dióxido de carbono, v.g., como impureza. El término inerte se emplea en la presente memoria para definir aquellos gases que reaccionan muy poco o nada con radicales metilo o metileno y también, preferiblemente, prácticamente no reaccionan con el grafito y las fuentes de radicales y así comprenden los gases raros, por ejemplo helio y gases como puede ser el nitrógeno.

5.

10.

Hemos observado que tiene lugar algo de inhibición con una amplia gama de aditivos capaces de dar relieve a los radicales metilo o metileno bajo la acción de la irradiación. De esta forma, se han ensayado los siguientes fuentes de radicales metilo y se ha hallado que proporcionan algún grado de inhibición de la reacción del grafito con el dióxido de carbono: - azometano ($\text{CH}_3\text{-N=N-CH}_3$), acetona ($\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$), acetyl acetona ($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$), acetaldehído (CH_3CHO), diacetil ($\text{CH}_3\text{COCOCH}_3$), dietil éter ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$), tetra metil silano ($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$), trimetilamina ($\text{N}(\text{CH}_3)_3$) y xileno ($(\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2)$). Otras fuentes posibles de radicales metilo comprenden el terciariobutilperoxido ($((\text{CH}_3)_3\text{CO})_2$), tetrametil plomo ($\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$), tolueno ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) y trimetilbenceno ($\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$).

15.

20.

25.

Las fuentes de radicales metileno que se han estudiado comprenden diceteno ($(\text{CH}_2\text{CO})_2$) o ceteno (CH_2CO), diazometano (CH_2N_2), etileno (CH_2CH_2), óxido de etileno ($\text{CH}_2\text{-CH}_2$), diclorometano ($(\text{CH}_2\text{Cl})_2$) y acetileno ($\text{CH}\cdot\text{CH}$).

30.

El efecto de estos aditivos se ha estudiado principalmente usando radiación ultravioleta al vacío y



- grafito irradiado con carbono-14. Algunos de los aditivos se han usado también en experimentos en el reactor, y los resultados fueron los mismos que con la radiación ultravioleta al vacío. Los experimentos de ambos tipos
5. indicaron que los aditivos eran eficaces para reducir la gasificación del grafito y en el caso de muchos de ellos se halló que el efecto del aditivo continuaba durante algún tiempo después de haber eliminado dicho aditivo y haberse cambiado el gas a dióxido de carbono puro
10. esencialmente. Aunque no se comprende plénamente el mecanismo de la inhibición, se cree que la adsorción de los radicales metilo o metileno sobre la superficie del grafito hace que estos radicales adsorbidos protejan el grafito contra la oxidación. Cuando se retira el aditivo
15. de la corriente de gas, los radicales se separan lentamente de la superficie del grafito hasta que éste retorna a su estado anterior y la proporción de oxidación vuelve a su nivel original. No todos los aditivos dan relieve o lugar al efecto inhibitor persistente, no obstante, y se cree que estos aditivos actúan principalmente
20. como "barredores" en fase de gas de especies químicamente activas, como átomos de oxígeno, y contribuyen muy poco a la inhibición por adsorción sobre la superficie del grafito.
25. Se apreciará que los aditivos que proporcionan un efecto persistente de inhibición no necesitan ser inyectados de una forma continua en el refrigerante del reactor y, como puede ser necesario introducir el aditivo en el refrigerante sólomente una vez al día o quizá
30. a mayores intervalos, es preferible el uso de dichos aditi-



- vos. Hemos descubierto efectos persistentes de inhibición con azometano, acetona, acetyl acetona, acetaldehído, diaacetilo, trimetilamina, xileno, ceteno, diazometano, y óxido de etileno y, en un grado ligeramente inferior, con tetrametil silano. Con algunos de los aditivos, no obstante, hay quizá posibilidad de que se formen depósitos carbonosos en el sistema y es preferible evitar el uso de un aditivo en las circunstancias en que pueda dar lugar a la formación de dichos depósitos. Algunos de los posibles aditivos son algo difíciles de manejar y así, aunque esos aditivos producen una inhibición satisfactoria, puede considerarse preferible el evitar su empleo.

- Deberá tenerse en cuenta que los aditivos del invento se degradan con el uso y por tanto deben reemplazarse; pero, según se ha indicado, usando aditivos que produzcan una inhibición persistente, la adición periódica del aditivo puede ser suficiente para mantener el efecto de inhibición. El efecto persistente de inhibición tiene un valor particular en el caso de que el mecanismo inyector se estropeará, puesto que el efecto persistente evitará el daño excesivo al grafito mientras se repara dicho mecanismo.

- Al objeto de que el presente invento pueda entenderse con más facilidad, se describen a continuación varios experimentos que ilustran el efecto del aditivo, cuyos experimentos se exponen solo a título de ejemplo, referenciados por los planos adjuntos en los que, se representa tiempo, en minutos, en abscisas y cuentas por segundo en ordenadas:

- La Figura 1 ilustra de una forma gráfica la



configuración de los diversos tipos de recuperación;

La Figura 2 ilustra gráficamente el efecto de una adición de azometano empleando radiación ultravioleta al vacío;

5. La Figura 3 ilustra el efecto de una adición de azometano en ausencia de la radiación, y

La Figura 4 ilustra el efecto de una adición de acetona hasta unas condiciones similares a las de la Figura 3.

10. Los experimentos se realizaron de una manera generalmente similar, pasando un gas (que simulaba el gas refrigerante) sobre una muestra de grafito irradiada con isótopo carbono-14. Después de esta operación, se verificó la actividad del gas efluente, dando esto la medida de la proporción de oxidación del grafito.

15. En la Figura 1, el punto A representa el cambio o transformación de dióxido de carbono puro a la mezcla particular de inhibición empleada y el punto B representa la retroconversión a dióxido de carbono puro partiendo de la mezcla inhibidora. El comportamiento de todas las mezclas entre los puntos A y B es esencialmente el mismo pero, más allá del punto B, la recuperación de la proporción de reacción anterior a la inhibición puede dividirse en cuatro tipos diferentes según quedan indicados por las curvas

20. 1, 2, 3 y 4.

25. El tipo 1 de recuperación representado por la curva 1 es muy lento y necesita un tiempo considerable, ciertamente más de 5 horas y probablemente varios días. Este comportamiento se cree sea debido a la deposición de

30. material inactivo, v.g., carbono 12, sobre la superficie



del grafito que evita la oxidación del carbono 14 radiactivo en el grafito y hace así que la actividad del gas sea menor que si la superficie de grafito estuviera sin cubrir. La recuperación lenta del Tipo 1 de la cantidad de carbono-14 en el gas efluente se debe a la lenta oxidación de la capa inactiva que cubre el grafito y la consiguiente exposición gradual de la superficie activa hasta que el material depositado se ha oxidado y la actividad del gas efluente ha vuelto a su nivel original.

El Tipo 2 de recuperación (representado por la curva 2) es similar al Tipo 1 pero es más rápido, teniendo lugar la recuperación en algo menos de cinco horas. La diferencia entre la recuperación del Tipo 2 y la recuperación de Tipo 1 se cree que se deba a que la cantidad de material depositado sobre el grafito sea probablemente menor en el Tipo 2 de recuperación y de esta forma el depósito se oxida de la superficie del grafito más rápidamente que en la recuperación de Tipo 1.

El Tipo 3 de recuperación (representado por la curva 3) lleva menos de dos horas y se cree que los aditivos que dan este tipo de recuperación forman solo un pequeño depósito y que actúan principalmente como "barredores" en fase de gas de los átomos de oxígeno. La pequeña cantidad de depósito se oxida rápidamente y la actividad del gas efluente recobra pronto su valor original.

El Tipo 4 de recuperación (representado por la curva 4) corresponde al obtenido con un material que actúa puramente en fase gaseosa sin dejar depósito

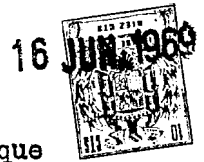


alguno sobre el grafito y es por tanto muy rápido, del orden de 30 minutos.

5. Las curvas ilustradas en la Figura 1 se obtuvieron empleando radiación ultravioleta al vacío y se descubrió que se obtenían efectos similares en experimentos en reactor a excepción de que las velocidades de recuperación, particularmente en el caso del Tipo 1 de recuperación, fueron más largas en el reactor que cuando se empleó la radiación ultravioleta. Aunque
10. no se puede hacer una clara distinción entre el Tipo 1 y el Tipo 2 de recuperación, se prefiere el Tipo 1 aunque el Tipo 2 es totalmente satisfactorio y algunos materiales que mostraban un Tipo 2 de recuperación en la radiación ultravioleta se ha visto que en el reactor
15. mostraban un Tipo 1 de recuperación, como por ejemplo ocurrió con la acetona. En los ejemplos siguientes se explican detalles adicionales de los experimentos realizados.

Ejemplos 1-3

20. Estos ejemplos ilustran el efecto, en la reacción del grafito con el dióxido de carbono, de una fuente de radical metil como aditivo cuando la radiación se obtuvo por ultravioleta al vacío. Los aditivos empleados fueron azometano y acetona.
25. La reacción se realizó en un recipiente para fotólisis que tenía una ventana de fluoruro de litio en el otro lado del que se colocó una fuente de rayos ultravioletas al vacío. La fuente empleada en los experimentos fué una fuente de xenón que producía una radiación
30. de una longitud de onda de 1470 \AA . Cuando el aditivo



fué acetona se dispuso de una fuente adicional que producía una radiación de mercurio de 2573 \AA . Se colocó una muestra de grafito radiado con carbono-14 a 2 mm de la ventana de fluoruro de litio del recipiente

5. de fotolisis.

Se pasó gas a través del recipiente a una presión de 30 cms de mercurio y a una velocidad de flujo de $2,5 \text{ cm}^3$ por minuto. Entonces se pasó el gas a un aparato de medición apropiado para determinar la actividad debida al contenido de carbono-14 del gas, originándose esta actividad debido a la gasificación de la muestra de grafito irradiada.

10.

15.

20.

La Figura 2 ilustra en la curva 5 los resultados obtenidos empleando un 0,03% en volúmen de azometano en el dióxido de carbono en la disposición anterior y la Figura 3 ilustra con la curva 6 los resultados obtenidos en circunstancias ligeramente alteradas. La Figura 4 ilustra con la curva 7 los resultados obtenidos usando un 0,04% en volúmen de acetona en el dióxido de carbono. Las letras A y B en las curvas tienen el mismo significado que en la Figura 1 y las letras C-F representan las operaciones siguientes:-

25.

- C: - desconectando la radiación de 1470 \AA ;
- D: - Conectando la radiación de 1470 \AA ;
- E: - conectando la radiación de mercurio de 2537 \AA ;
- F: - desconectando la radiación de mercurio de 2537 \AA .

30.

Se deberá tener presente que la curva 5 se obtuvo con la radiación de xenón de 1470 \AA conectada todo el tiempo, produciéndose la disminución en la velocidad de contaje por el cambio de dióxido de carbono a



mezcla inhibidora. Se observará que al retrocambiar a dióxido de carbono puro (punto B), comienza la velocidad de conteo a aumentar lentamente y no regresa inmediatamente al nivel anterior que ocupaba cuando se efectuó el cambio de dióxido de carbono puro a la mezcla inhibidora y, de esta forma, el azometano da una recuperación de Tipo 1.

10. En la curva 6 (Figura 3), al desconectar la radiación de xenón de 1470 Å (Punto C), dió por resultado una disminución en la actividad del dióxido de carbono, indicando que la reacción del grafito con el dióxido de carbono había cesado. Después de cambiar a la mezcla de inhibición (Punto A), la actividad del gas aumentó y entonces volvió a su nivel bajo original.

15. Entonces el gas se volvió a tornar en dióxido de carbono puro y se conectó de nuevo la radiación de 1470 Å y se observó un lento aumento de Tipo 1 en la actividad del gas.

20. En la curva 7 (Figura 4), después de desconectar la radiación de xenón (Punto C), cayó la actividad en el dióxido de carbono. Al cambiar la mezcla inhibidora con contenido de acetona (Punto A), no se observó un efecto significativo hasta que se conectó la radiación de mercurio (Punto E). Entonces se observó un ligero aumento y la caída de actividad del gas, volviendo eventualmente la actividad al nivel en que se hallaba antes de que se conectara la radiación de mercurio. Entonces se restableció el flujo de dióxido puro de carbono (Punto B), se desconectó la radiación de mercurio (Punto F) y se conectó la radiación de xe-

25.

30.

16 JUN 1969

nón (Punto D) y se observó una vez más una elevación de Tipo 1 en la actividad del gas.

5. La curva 5 muestra que el azometano produce un efecto de inhibición en la reacción inducida por radiación y que este efecto se mantiene aún cuando el dióxido de carbono puro reemplaza a la mezcla de inhibición.

10. Las curvas 6 y 7 indican que la actividad ocurrió sólo cuando la fuente de radiación se conectó y con ello, que la actividad se debe a una reacción inducida por radiación. El punto máximo obtenido en la curva 6 después de cambiar a la mezcla de inhibición se cree es debido a la desorción de gas radiactivo de la superficie del grafito en la que había sido adsorbido. El hecho de que se descubriera que el grafito quedara protegido contra la gasificación por este tratamiento hace suponer que los radicales metilo han reemplazado a los gases adsorbidos en la superficie del grafito, aún en ausencia de la radiación. El pequeño aumento en la velocidad de la gasificación después de volver a dióxido de carbono puro puede explicarse en la misma forma expuesta cuando se explicó la recuperación de Tipo 1.

15. Por la curva 8 se verá que se obtuvo un punto máximo de actividad con una mezcla que contenía acetona solo cuando se conectó la fuente de mercurio y que el valor máximo obtenido no fué tan pronunciado como el obtenido con la mezcla que contenía azometano. Se cree que la acetona era eficaz sólo cuando se conectó la fuente de mercurio, puesto que

20.

25.

30.



la acetona es más estable que el azometano y no da radicales metilo tan fácilmente. La fuente de mercurio proporciona la energía para la descomposición de la acetona para formar radicales metilo y ofrecer una protección a la superficie del grafito de una forma similar al azometano. No obstante, la fuente de mercurio no produce gasificación del grafito.

5. La cantidad de actividad desorbida en los experimentos representada por las curvas 6 y 7 fué esencialmente la misma y fué aproximadamente de 10×10^{16} moléculas de $C^{14}O_2$.

10. Se cree que en la curva 5 y en las curvas de la Figura 1, la desorción del gas activo de la superficie del grafito forma parte de la inclinación descendente de la curva y así no se obtuvo un punto máximo separado de actividad de desorción.

Ejemplo 4

15. Se repitió el procedimiento descrito con relación a la Figura 3, curva 6, usando azometano y substituyendo el dióxido de carbono por helio en la mezcla de la reacción. El resultado obtenido fué similar al que se obtuvo usando dióxido de carbono en la mezcla inhibidora.

Ejemplos 5-29

20. La Tabla I ilustra el efecto de inhibición de varios aditivos en la reacción del grafito con el dióxido de carbono por radiación inducida empleando una radiación ultravioleta al vacío como en los ejemplos 1-3.



Ejemplo	Aditivo	Concentración (% en volumen)	Fuente de radiación	Ro/R	Temp. (°C)	Tipo de recu- peración
5	Ceteno	0.2	Xe, Kr	7	25	1
6	Ceteno	0.2	Xe, Kr	24	300	1
7	Ceteno	0.01	Xe	2.6	25	1
8	Ceteno	0.2	Xe+Hg	16	25	1
9	Diazometano	0.2	Xe, Kr	6.0	25	1
10	Diazometano	0.2	Xe, Kr	7.0	300	1
11	Acetileno	0.1	Xe	9.0	25	3
12	Acetileno	0.1	Xe	21	300	3
13	Etileno	0.1	Xe	7.5	25	3
14	Azometano	0.03	Xe	50	25	1
15	Azometano	0.01	Xe	14	25	1
16	Azometano	0.1	None	4	25	1
17	Acetona	0.03	Xe	4.4	25	2
18	Acetona	0.05	Xe	4	320	2
19	Oxido de etileno	0.05	Xe	20) 24)	320	1-2
20	Diclorometano	0.05	Xe	8.1	25	2
21	Diclorometano	0.05	Xe	2.7	320	2-3
22	Acetilacetona	0.05	Xe	12	320	1
23	Acetaldehido	0.05	Xe	3	330	1
24	Diacetil	0.05	Xe	15	320	1
25	Dietil éter	0.05	Xe	20	320	3-2
26	Tetrametil silano	0.05	Xe	11.4	25	2
27	Tetrametil silano	0.05	Xe	11.7	350	1-2
28	Trimetilamina	0.05	Xe	4.0	320	1
29	Xileno	0.05	Xe	> 30	320	1



5. La proporción R_0/R es una medida del factor de inhibición y es la proporción entre la velocidad de la reacción en dióxido de carbono puro y la de la mezcla en investigación. Los resultados con xileno y trimetilamina son algo inciertos debido a la formación de depósito carbonoso en la ventana durante el curso del experimento.

10. La comparación de las velocidades de recuperación entre los experimentos en los que se usó ceteno como inhibidor y en los que se usó azometano como inhibidor indican que el azometano da una inhibición más prolongada, hasta tornarse dióxido de carbono puro, que lo que se consigue con ceteno en las mismas condiciones.

15. En todos los experimentos anteriores, con la excepción del Ejemplo 16, se usó radiación ultravioleta al vacío a lo largo del experimento para producir unas condiciones similares a las descritas con relación a la curva 5, Figura 2 (Ejemplo 1). Se llevó a cabo también una serie de experimentos para determinar el efecto de los aditivos en un reactor nuclear, que se exponen en los ejemplos siguientes.

20.

Ejemplo 30

25. En este experimento se estableció un circuito de reacción simulando las condiciones de presión y temperatura propuestas para el Reactor Refrigerado por Gas Avanzado y se hizo funcionar usando un espécimen de grafito irradiado con carbono-14 para que diera 75.000 dpm por micromol de carbono. La muestra de grafito tenía una forma cilíndrica con un diámetro de un centímetro

30. y se pasó dióxido de carbono a través de los poros del



mismo a una velocidad de alimentación de 5 a 20 cc. de gas por minuto (medidos en N.T.P.). Se expuso la muestra de grafito a radiación a una velocidad de dosis de 100 miliwatios por gramo y en estas condiciones la reacción

5. entre el grafito y el dióxido de carbono dió origen a que pasara carbono-14 al gas que había pasado a través de la muestra y así proporcionó una medida de la velocidad de gasificación.

10. Empleando este circuito de reacción con un gas refrigerante que comprendía dióxido de carbono con un contenido del 0,3% en volúmen de monóxido de carbono y un 0,3% en volúmen de ceteno, la velocidad de evolución del carbono-14 fué de 1/25 a 1/40 de la velocidad obtenida empleando dióxido de carbono puro como refrigerante.
15. Esto demuestra la inhibición muy marcada de la reacción entre el dióxido de carbono y el grafito que tiene lugar usando esos aditivos. Se debe notar que en este experimento en circuito de reacción se añadió monóxido de carbono, pero en las condiciones de funcionamiento de un reactor (a excepción de cuando se usa una carga nueva de dióxido de carbono) el monóxido de carbono contenido en el refrigerante se aproximaría a las condiciones estables.
- 20.

25. Después de exponer la mezcla de grafito al refrigerante que contenía ceteno durante 72 horas, se reemplazó el refrigerante por dióxido de carbono puro. Se observó que la velocidad de evolución del carbono 14 no apareció inmediatamente y aún después de pasados 14 días era todavía la mitad que cuando no se había usado ceteno. Aún más, este efecto persistente de inhibición
- 30.



no se perdió cuando se calentó el grafito a 900°C en una atmósfera inerte como es la de helio.

Ejemplos 31-36

- Se usó el circuito de reacción del Ejemplo 30 para una serie adicional de experimentos para determinar el efecto que se conseguiría variando la concentración del aditivo, siendo la presión del gas de 21,09 kg/cm², la velocidad del flujo de gas de 9 cc/minuto y la temperatura de 375°C en todos los experimentos.
- 5.
10. La velocidad de gasificación, con relación a la obtenida en dióxido de carbono con un contenido del 1% en volumen de monóxido de carbono se redujo en un factor de aproximadamente 15 al añadir ceteno en concentraciones de 750, 1000, 2000 y 3000 partes por millón en volumen (v.p.m.). No hubo un cambio significativo en el factor por el que se redujera la velocidad de gasificación en toda esta gama de concentraciones.

- Las adiciones de 200 y 500 v.p.m. de ceteno dieron unos factores de reducción de cuatro y ocho respectivamente. Se descubrió que la velocidad de gasificación en dióxido de carbono con un contenido del 1% de monóxido de carbono era la mitad de la observada en dióxido de carbono puro.
- 15.
- 20.

Ejemplos 37-39

- La mezcla de gas usada en todos estos experimentos fué dióxido de carbono con un contenido de 1000 v.p.m. de ceteno y 1% de monóxido de carbono, y se estudió el efecto producido variando la temperatura. Los resultados se resumen en la Tabla II.
- 25.



T A B L A II

<u>Ejemplo</u>	<u>Temperatura (°C)</u>	<u>Factor de reducción</u>
37	200	10
38	375	17
39	500	22

5. Ejemplos 40-45

Se llevó a cabo una serie de experimentos para estudiar la velocidad de recuperación del grafito después de haber estado expuesto a una mezcla de gas que contenía ceteno como aditivo. La cantidad de ceteno añadido estaba comprendida entre 200-3000 v.p.m. y se irradió el grafito en esta mezcla durante un período de 24-72 horas. Los resultados obtenidos estaban en consonancia con la relación:-

$$ct = (250 \pm 15)R$$

15. donde:- c es la concentración de ceteno (en v.p.m.) en una mezcla del 1% de monóxido de carbono y del 99% de dióxido de carbono;

t es el tiempo de exposición (en horas); y

20. R es el tiempo (en horas) de la actividad del carbono-14 en el gas efluente para recuperar a la mitad del valor normalmente obtenido usando dióxido de carbono puro.

25. Se apreciará que la relación obtenida en estos experimentos puede ser sóloamente cierta para un aditivo de ceteno en las condiciones particulares de los experimentos. No obstante, los experimentos indican que la persistencia de inhibición están en función a la concentración de aditivo y al tiempo en que se usó.

Ejemplo 46

30. Se realizó un experimento de una manera similar a la descrita en el Ejemplo 30. La temperatura del



- grafito fué de 375°C y la presión del gas de 21,09 kg/cm². Con dióxido de carbono puro, el valor de G(-c) fué de 8,0, siendo el factor de G(-c) una medida de la disminución de reacción de gasificación del grafito que se puede definir como la pérdida de carbono, en moléculas de carbono perdido, por 100 eV de energía adsorbida en el dióxido de carbono. Con una mezcla inhibidora compuesta de dióxido de carbono con un contenido de 625 v.p.m. de azometano, el valor de G(-c) estaba por debajo de los límites del aparato y fué considerablemente menor que 0,6. Así, en el reactor, el factor de inhibición usando azometano es al menos de 13,3 y probablemente aún mayor.
- 5.
- 10.

- Experimentos adicionales en reactor con aditivo de azometano, han demostrado que durante el paro del reactor, es posible proteger la superficie del grafito de una manera similar a la protección obtenida usando una fuente de radiación ultravioleta al vacío y azometano o acetona según se describió en los Ejemplos 1-3 con relación a las Figuras 3 y 4, cuando se obtuvo protección con la fuente de radiación desconectada. Según se describió con relación a la fuente de radiación ultravioleta al vacío, se obtuvo un punto máximo de actividad debida a la desorción de los gases activos de la superficie del grafito, en los experimentos en reactor.
- 15.
- 20.

25. Ejemplos 47-49

- Se realizaron experimentos adicionales en reactor a 375°C y 21,09 kg/cm² con 500 v.p.m. de acetona o con óxido de etileno. Los factores de inhibición obtenidos fueron de 25 y 61 respectivamente. La adición del 1% de monóxido de carbono a la mezcla que contenía óxido de eti-
- 30.



leno no produjo un efecto significativo en el factor de inhibición.

5. Se debe observar que sólo se añadió monóxido de carbono en los Ejemplos 30-45 a la mezcla y que en los demás experimentos no se hizo esa adición. Se considera que, después de la exposición a la radiación durante algún tiempo, el dióxido de carbono inicialmente puro contendrá una pequeña proporción de equilibrio de monóxido de carbono producido por radiolisis del dióxido de carbono, pero el Ejemplo 49 indica que este monóxido de carbono no produce un efecto de importancia en el factor de inhibición y así, el presente invento no exige la presencia de monóxido de carbono además de las fuentes de radicales.

10. En nuestra Memoria de la Patente Británica Nº 917.820, hemos descubierto la adición de alcohol metílico a un refrigerante para reactor, por lo que se renuncia a la adición de alcohol metílico que puede producir radicales metilo.

15. Además, puesto que los hidrocarburos parafínicos como el metano pueden también actuar como fuentes de radicales metilo y metileno, también se renuncia al uso de estos materiales como aditivos.

N O T A

20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace
25. constar que el invento corresponde a una solicitud de patente
- 30.



presentada en Inglaterra con fecha y número siguientes:
17 de diciembre de 1964, nº 51464 y 16 de junio de 1965,
nº 25553/65, acogiéndose por lo tanto a los beneficios
que conceden los Convenios Internacionales en vigor y

5. siendo lo que constituye la esencia del referido invento
y por lo que se solicita Ier. Certificado de Adición por:
"MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL
Nº 301.696, PRESENTADA EL 4 DE JULIO DE 1964, POR: "PRO-
CEDIMIENTO PARA REDUCIR LA PERDIDA DE CARBON DE UN MODERA-
10. DOR DE GRAFITO EN UN REACTOR NUCLEAR"; caracterizándose
por lo siguiente:

- 1.- Mejoras introducidas en el objeto de la
patente principal nº 301.696, presentada el 4 de julio
de 1964, por: "Procedimiento para reducir la pérdida de
15. carbón de un moderador de grafito en un reactor nuclear",
con el dióxido de carbono mediante radiación inducida, ca-
racterizadas porque se utiliza un refrigerante gaseoso que
contiene una fuente de radicales metilo o metileno puesto
en contacto con el grafito.

20. 2.- Mejoras según la reivindicación 1, ca-
racterizadas porque el refrigerante gaseoso está compues-
to esencialmente de dióxido de carbono.

25. 3.- Mejoras según las reivindicaciones 1
y 2, caracterizadas porque la fuente de radicales es azo-
metano, acetona, acetil acetona, acetaldehído, diacetil,
dietyl éter, tetrametil silano, tetrametilamina, xileno,
terciario butil peróxido, tetrametil plomo, tolueno, tri-
metilbenceno, ceteno, diazometano, etileno, óxido de eti-
lino, diclorometano o acetileno, y que dicha fuente se
30. añade a la fase gaseosa de una forma intermitente.

16 JUN 1960
RECEIVED
BUREAU OF
MINERAL RESOURCES

- 4.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque la fuente de radicales se halla presente en una concentración de 200-3000 partes por millón en volúmen.
5. 5.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque la fuente de radicales produce una recuperación de Tipo 1.
- 6.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque el refrigerante comprende dióxido de carbono con un contenido de aproximadamente 500 partes por millón en volúmen de acetona u óxido de etileno.
10. 7.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque el refrigerante comprende dióxido de carbono con un contenido de aproximadamente 625 partes por millón en volúmen de azometano.
15. 8.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque el refrigerante comprende dióxido de carbono con un contenido del 0,3 al 1,0% en volúmen de monóxido de carbono y de 200 a 3000 partes por millón en volúmen de ceteno.
20. 9.- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal nº 301.696, presentada el 4 de julio de 1.964, por: "Procedimiento para reducir la pérdida de carbón de un moderador de grafito en un reactor nuclear"; tal y como queda descrito sustancialmente en la presente Memoria, e ilustrado en los dibujos adjuntos.
- 25.



Esta Memoria consta de 23 hojas es-
critas a máquina por una sola cara.

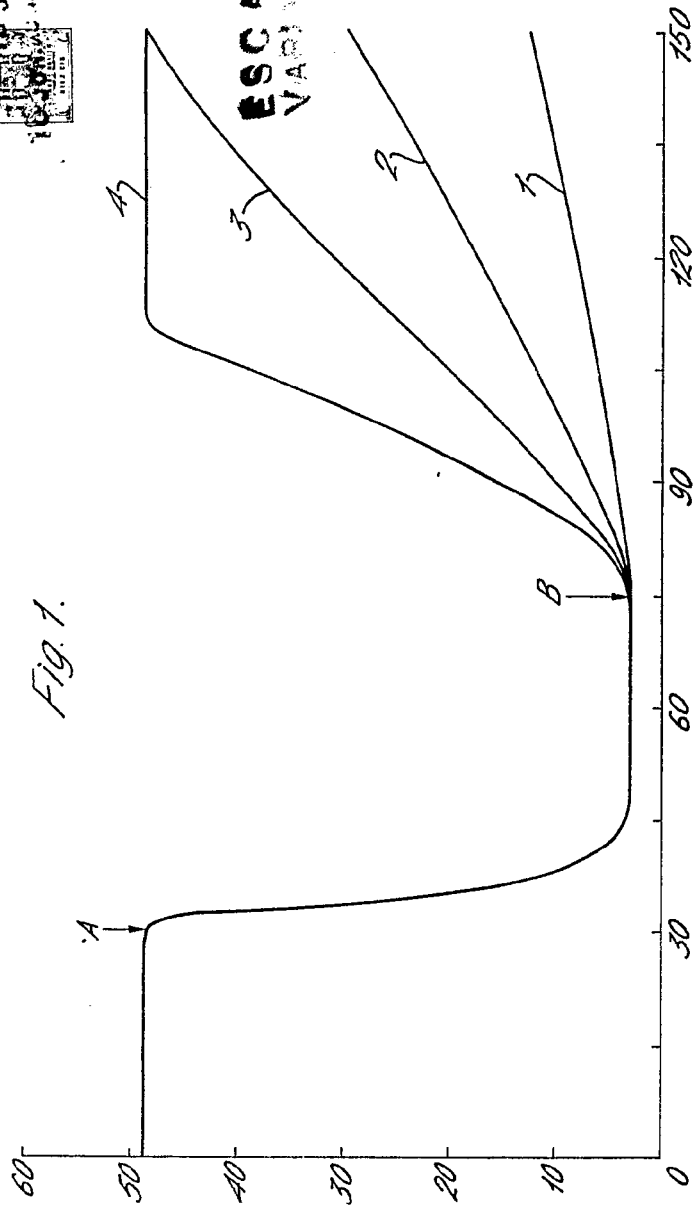
Madrid, 16 JUN. 1969

UNITED KINGDOM ATOMIC ENERGY AUTHORITY

J. GOMEZ ACEDO Y MODESTO
p. p. Firmado por A. GARCIA BRAVO

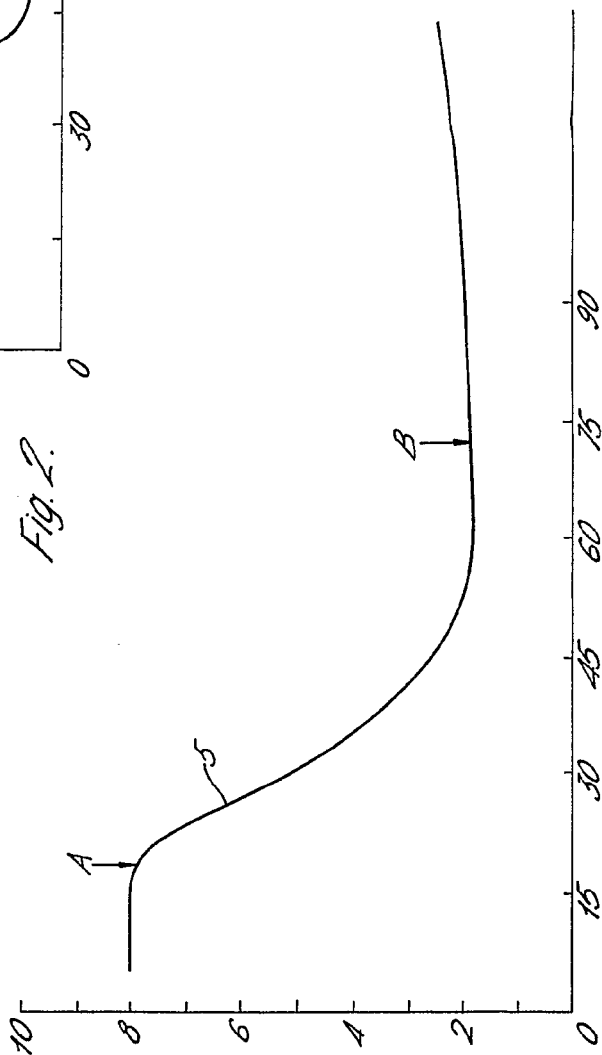


Fig. 1.



ESCALA
VARIADA

Fig. 2.



16 JUN 1969

Madrid

J. GONZALEZ
* INGENIERO A. GARCIA ENAYO

320.849

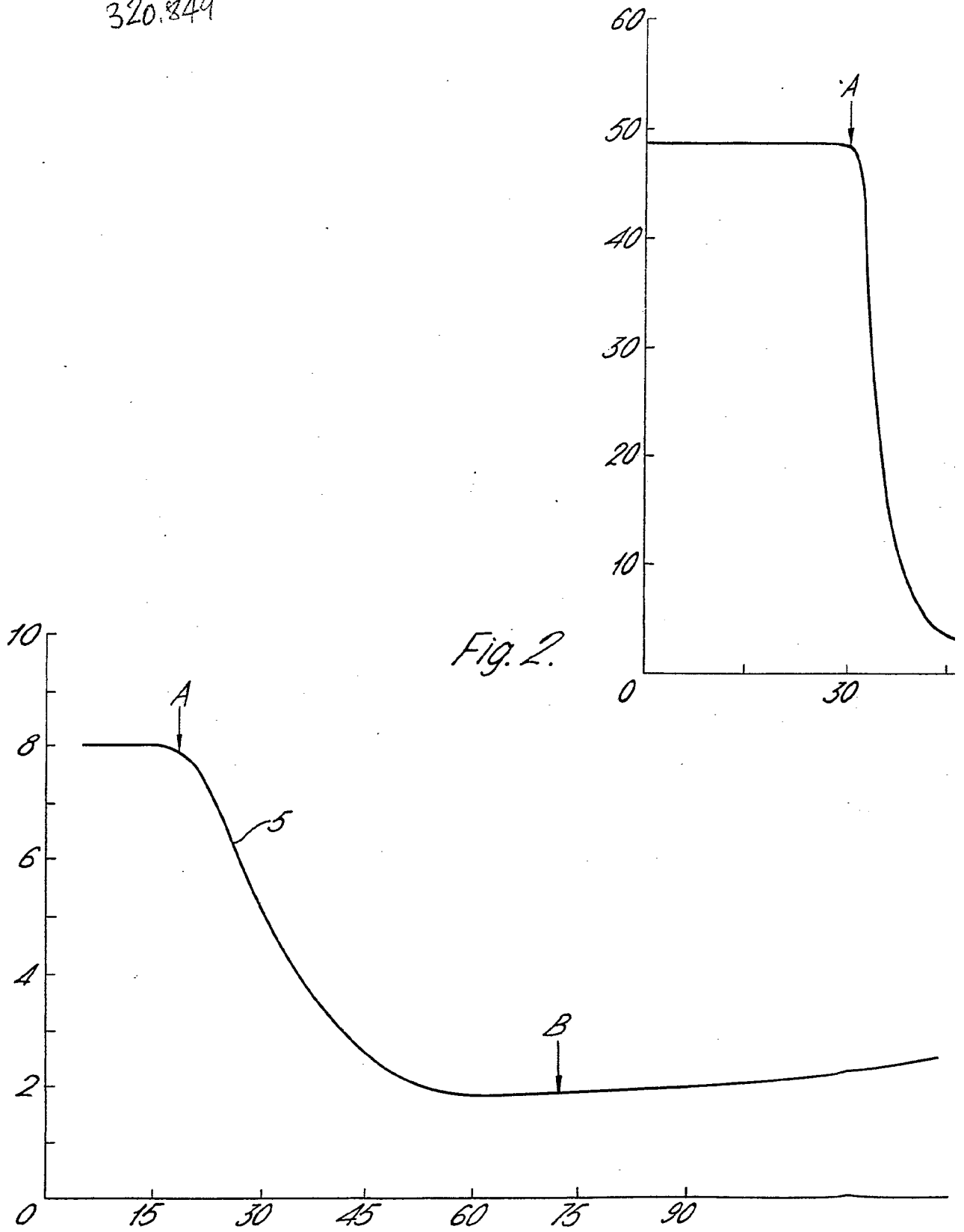
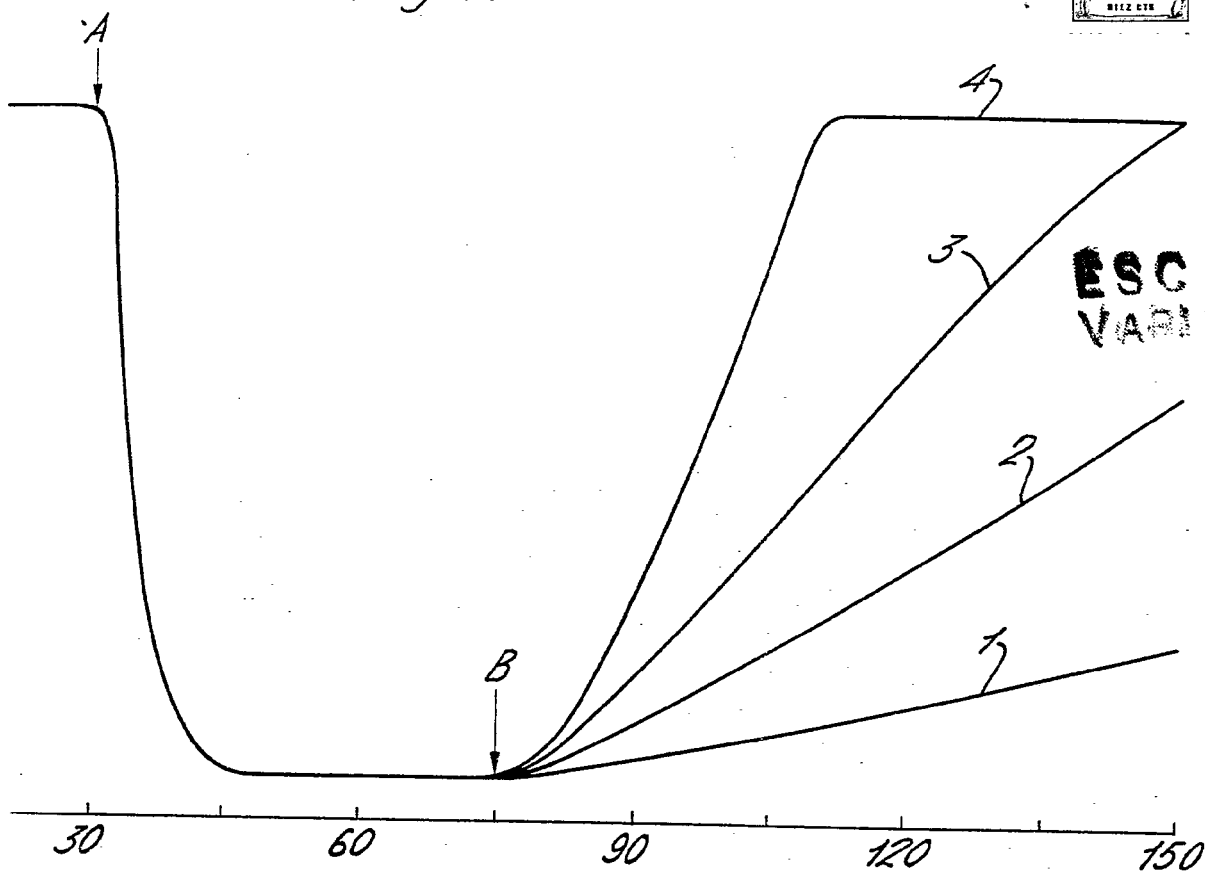


Fig. 1.



ESCALA
VARIABLE

16 JUN 1969
Madrid

J. GÓMEZ
Firmador: A. GARCÍA BRAVO

320.849



ESCALA VARIABLE

Fig. 3.

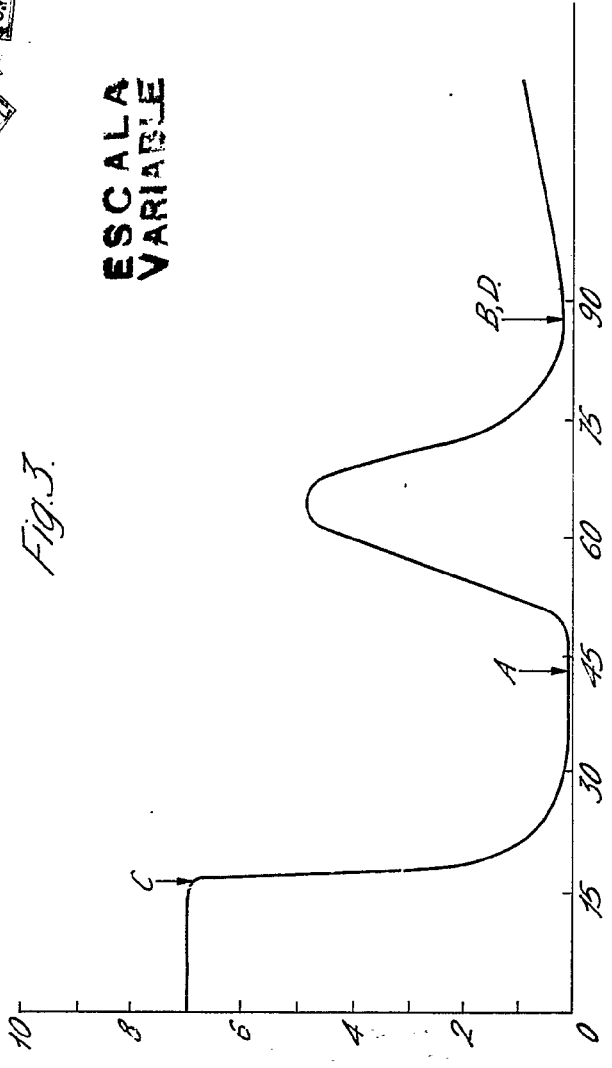


Fig. 4.



10 JUN. 1969

Madrid

A. GONZÁLEZ E. Y. MOJER
Dr. P. Ferrnider A. GARCIA BRAVO

320.849

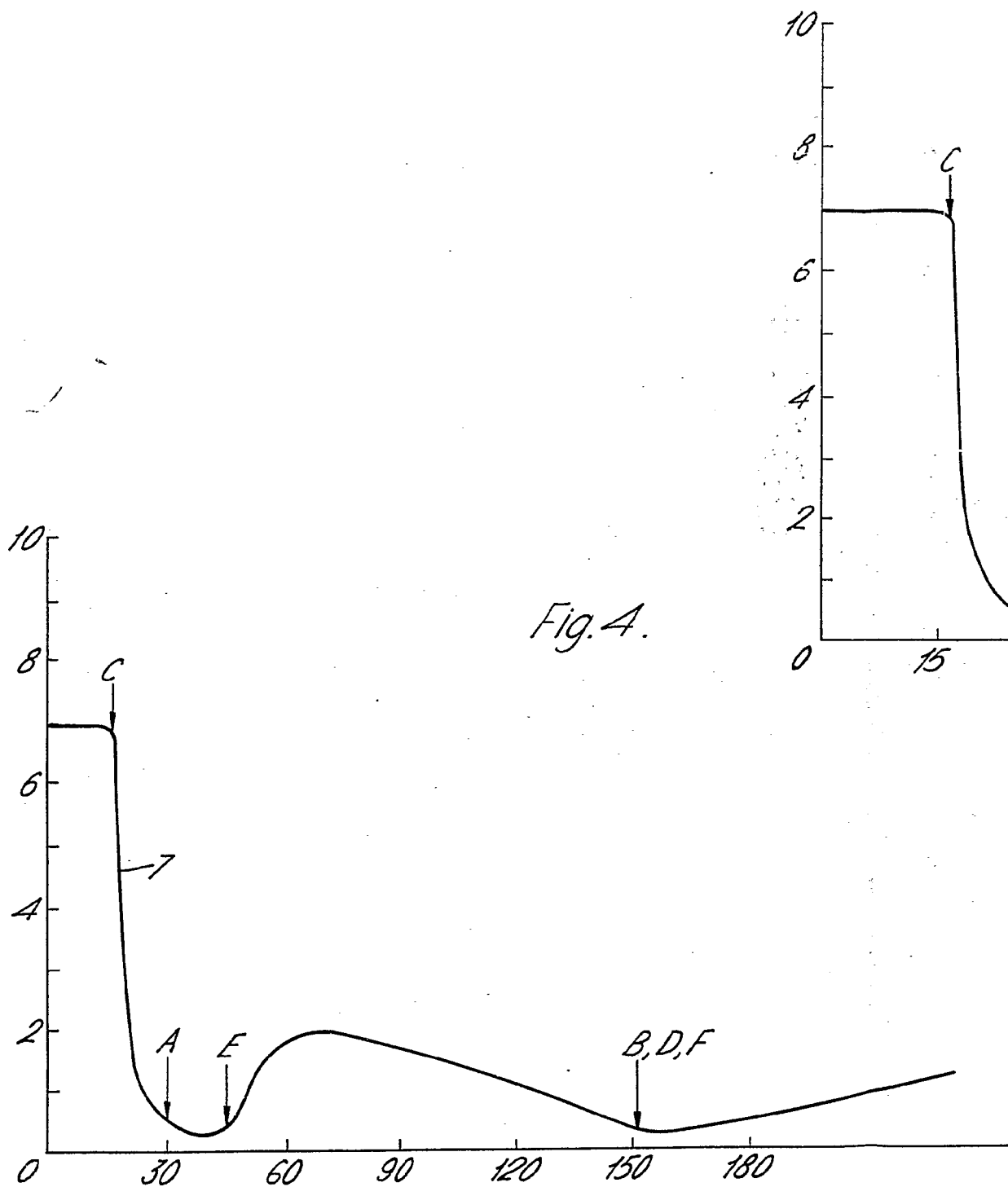


Fig. 4.

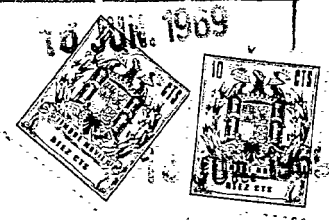
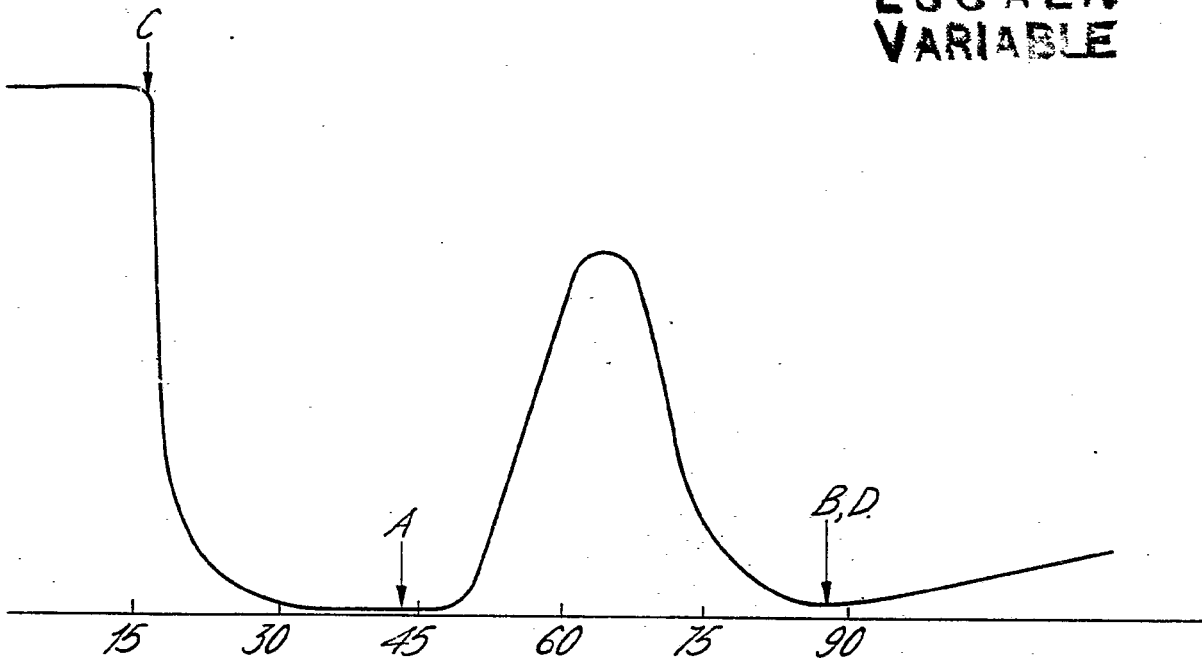


Fig. 3.

**ESCALA
VARIABLE**



10 JUN. 1969

Madrid

J. GOMEZ CUBO Y MODER
por Firmado: A. GARCIA BRAVO