

375715

PATENTE DE INVENCION

ASOCIACION TECNICA
CLASIFICACION I.P.L.
CLASE G-21
SUBCLASE C

Orden nº 9068.

375715



Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA EL TRANSPORTE DE CARBONO DESDE UNA ZONA A OTRA POR MEDIO DE UN VEHICULO FIJIDO EN EL INTERIOR DE UN SISTEMA CERRADO.

Solicitante SNAM PROGETTI S.p.A., entidad italiana,
residente en: Corso Venezia, 16, MILAN,
Italia.

El presente invento se refiere a un procedimiento para eliminar carbono, en una instalación cerrada, desde una cierta zona de dicha instalación a otra, cambiando solamente las condiciones de temperatura y presión.

5.

375715



Dicho procedimiento puede llevarse a cabo empleando catalizadores apropiados o sin ellos.

5. En los procesos de reelaboración de algunos combustibles nucleares de los tipos HTGR (reactores de temperatura elevada refrigerados por gas) es necesario separar grandes cantidades de carbono del material activo (U, Pu, Th) que se encuentra presente en forma de pequeñas esferas. Este carbono constituye el recubrimiento de las esferas, de la matriz donde están en dispersión y del grafito estructural que constituye un elemento combustible real. La proporción en peso entre el material activo y el carbono varía de un mínimo de 1/10 a 1/100 y aún más, de acuerdo con la posibilidad y conveniencia de eliminar parte del grafito estructural, antes de la reelaboración efectiva.
- 10.
- 15.

Todos los procedimientos experimentados (extremo de cabeza) encuentran grandes dificultades realizados a gran escala.

20. Estos procedimientos se pueden describir brevemente como sigue:
- A) Molturación del elemento completo para obtener granos menores que el diámetro de las partículas. Ataque del polvo para recuperar los elementos activos que se han de descontaminar.
25. B) Combustión del elemento entero o molturado (lecho fluidizado) y ataque con ácido del residuo de combustión.
- C) Disgregación electrolítica del elemento. Parece imposible evitar la operación ulterior de la combustión o de la molturación, puesto que no es posible dejar el material activo exento de carbono empleando simplemente los.
- 30.

tratamientos electrolíticos experimentados.

5. D) Proceso de volatilización (cloruros-fluoruros) de los elementos activos. En este caso también la primera etapa está representada por la desintegración o combustión de la mayor parte del grafito.

10. Sin detenernos excesivamente en la enumeración de los graves inconvenientes que presentan todos los procedimientos anteriormente mencionados, será suficiente recordar la excepcional radioactividad de este tipo de elementos; este hecho complica enormemente cualquier manejo mecánico.

15. Por ejemplo, el procedimiento B (combustión), que es el más estudiado y conocido, implica en todas sus variantes (aire, oxígeno, óxido de nitrógeno) la producción de una enorme cantidad de gases de combustión altamente contaminados.

20. El tratamiento de dichos gases impone el uso de varios sistemas de lavado y diferentes tipos de filtros, todos los cuales tienen notables tamaños y ofrecen dificultades de entretenimiento.

La expulsión final a la atmósfera de los gases filtrados, aún después de una gran dilución, representa también un problema técnico y económico de notable dificultad.

25. El procedimiento objeto del presente invento, tiende a eliminar completamente este tipo de inconvenientes.

Según el presente invento, el procedimiento para transportar el carbono puede ilustrarse como sigue:

30. Tomemos en consideración una instalación cerrada;

- 4 -
375715



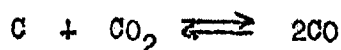
en una zona determinada de esta instalación que denominamos "zona de ataque", son tales las condiciones de temperatura y presión que se produce una reacción entre el carbono y el fluido presente en la misma.

5. El producto gaseoso así formado, por simple difusión o por circulación en cualquiera que sea el medio en que sea engendrado, pasa a otra zona de la misma instalación que denominamos "zona de regeneración".

10. En esta zona son tales las condiciones de temperatura y presión que se produce la reacción inversa a la que tuvo lugar en la "zona de ataque". Por consiguiente, el carbono se depositará y se regenerará el fluido de ataque. En otras palabras, el sistema volverá al estado inicial con la única diferencia de que ha tenido lugar el transporte de carbono (y las consiguientes pérdidas inevitables de energía). En nuestro sistema se pueden emplear de una forma diferente diversas reacciones reversibles, según se sabe desde hace bastante tiempo, para alcanzar el objetivo perseguido por el presente invento.

15. Por lo tanto, con el fin de ilustrar de un modo más particular el invento, se exponen a continuación algunos ejemplos, es decir, un cierto número de modalidades específicas, a título de ilustración sin limitaciones.

20. Un primer ejemplo práctico de lo anteriormente mencionado se tiene con las reacciones de equilibrio del sistema:



25. La proporción de los dos gases en equilibrio (en presencia de carbono) depende solamente de la presión

30.

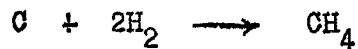
375715



y de la temperatura. El aumento de presión desplaza el equilibrio hacia la izquierda (se deposita carbono) y el aumento de temperatura desplaza el equilibrio hacia la derecha (se absorbe carbono).

5. Por lo tanto, se pueden ajustar estos dos parámetros de tal forma que en la zona de ataque, la reacción se pueda desplazar ampliamente hacia la izquierda y de forma que en la zona de regeneración tenga lugar lo contrario. Según se ha indicado anteriormente, el único cambio debido al funcionamiento del sistema o instalación está representado por el transporte de carbono de una zona a la otra y por las pérdidas inherentes de energía.
- 10.

15. Se tiene un segundo ejemplo por las reacciones de equilibrio reversibles del sistema:



También en este caso la proporción de los dos gases en presencia de carbono depende de la presión y de la temperatura.

20. Las consideraciones precedentes son también válidas, a excepción de que en este caso el aumento de presión desplaza la reacción hacia la derecha (absorción de carbono) y el aumento de temperatura desplaza la reacción hacia la izquierda (cracking).

25. De hecho, se puede obtener un resultado similar al de los dos ejemplos mencionados anteriormente, por medio de más de dos reacciones que pueden ser convenientes por razones particulares, en el supuesto de que al final del ciclo, el sistema se encuentre en el estado

375715



inicial con la excepción del transporte de carbono, que sigue siendo siempre el objetivo que se desea alcanzar.

Un ejemplo práctico de la tercera posibilidad se tiene por las reacciones que siguen:

- 5.
- 1) $C + H_2O = CO + H_2$
 - 2) $CO + 3H_2 = H_2O + CH_4$
 - 3) $CH_4 \longrightarrow C + 2H_2$

- 10.
- Después de la separación de agua por condensación y cracking de metano puro, el estado del sistema vuelve al estado inicial, simplemente habiéndose transportado carbono.

- 15.
- Las reacciones llamadas de regeneración en estos sistemas se facilitan y tienen lugar a una temperatura más baja con el empleo de catalizadores apropiados.

No obstante, también se pueden llevar a cabo sin el uso de dichas sustancias cuando es aconsejable desde un punto de vista económico o por cualquier otra razón.

- 20.
- La reacción $2CO \longrightarrow C + CO_2$ en níquel finamente dividido, se desarrolla totalmente a 350°C y más lentamente sobre hierro finamente dividido a 450°C.

La reacción $Co + 3H_2 = H_2O + CH_4$ es muy activa sobre níquel a 230-250°C.

- 25.
- El cracking de CH_4 en C y $2H_2$ se facilita empleando Ni-Fe.

El Mg-Al Pt actúa entre 400°C y 650°C.

- 30.
- El procedimiento objeto del presente invento, elimina totalmente el problema representado por la descarga de grandes cantidades de gases contaminados a la

375715



atmósfera y además reduce o elimina la necesidad de emplear filtros, puesto que las partículas de productos de fisión que pudieran pasar a la zona donde se deposita carbono, pasarán al almacenamiento de desechos.

5. La extracción de productos volátiles o gases de fisión, si fuera necesaria, se efectuaría en pequeñas cantidades de gas.

10. Uno de los métodos seguidos para absorber estas sustancias (productos volátiles activos y gases de fisión, por ejemplo, xenon) puede consistir en dejarlas recircular en recipientes que contienen carbono depositado que se encuentra finamente subdividido (antes de separar dichos recipientes) a baja temperatura y durante el tiempo necesario para determinar la absorción. De este modo, estos productos de fisión se eliminarían junto con el carbono que va a parar al almacenamiento de descarga de productos activos. Finalmente el carbono asignado a almacenamiento de desechos permanece cerrado en el recipiente en el que se ha depositado sin experimentar otras manipulaciones distintas a las necesarias para separar el recipiente de la instalación y posiblemente para reducir el volumen por compresión. Las pruebas por nosotros realizadas nos han dado datos cuantitativos respecto a la velocidad de las diversas reacciones en las condiciones de operación. En particular, respecto al ataque del carbono con CO_2 , nuestras pruebas han indicado un aumento muy rápido de la zona de muestra (densidad del grafito 1,6) en función al tiempo. De este modo, para una temperatura de "coch" la curva que representa el carbono trasladado en función de tiempo aumenta
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

375715



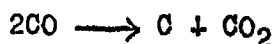
rápídamente de un modo no lineal, volviéndose casi vertical casi al final de la operación.

5. Esta peculiaridad reduce enormemente el tiempo de ataque como si la combustión fuera precedida por molidura, cuyos granos debieran reducir sus dimensiones en función al tiempo.

La figura 1 ilustra esquemáticamente, a título de ejemplo, una modalidad del primer ejemplo no limitativo de nuestro procedimiento.

10. En un recipiente de acero inoxidable 4 se colocaron elementos combustibles revestidos de grafito del tipo HTGR 11 o grandes trozos del mismo. El horno 1 mantuvo el recipiente a 1000°C. Desde el fondo del recipiente 4 penetró el gas CO₂ impulsado por el ventilador impelente 8 a través de un filtro 9. El CO₂, a una temperatura de 1000°C, reaccionó con carbono formando CO = (CO₂ + C = 200).

15. El CO aspirado por el ventilador 8 a través de la tubería 5 al recipiente 6 y refrigerado, deposita carbono sobre material poroso 7 y da lugar a la formación de CO₂, según la reacción:



20. el ventilador 8 envía de nuevo CO₂ al recipiente 4, donde comienza de nuevo el ciclo.

25. Filtros, condensadores y otros aparatos, apropiados para separar partículas sólidas y productos volátiles del fluido gaseoso, se pueden instalar a lo largo del trayecto de los gases y antes del ventilador 8.

30. El material activo (pequeñas esferas) que no ha tomado parte en las reacciones, se recogerá por debajo



de la rejilla 10 y se puede extraer de la abertura 9.

En dicha figura 1, se indican con el número de referencia 2 las resistencias eléctricas del horno y con el número 3 el sistema posible de refrigeración de gases.

5.

Una variante de los dispositivos descritos está representada por la posibilidad de reemplazar el material poroso inerte (ejemplo 1) 7 con un catalizador apropiado de la reacción de regeneración ($2CO \rightarrow C + CO_2$). El uso de este catalizador hace que la reacción sea más rápida y completa, permitiendo también una disminución considerable de la temperatura de operación. Son materiales idóneos para dicha función el hierro, níquel, cobalto y otros, en forma metálica y en un estado de división muy fina.

10.

15.

Dicha variante implica también dos posibilidades diferentes de utilización, en caso de que se utilicen catalizadores:

20.

a) En un caso, el carbono precipitado sobre el catalizador puede salir del circuito y se puede enviar al almacenamiento de desechos junto con el catalizador metálico que, por lo tanto, no se recupera.

25.

b) En el segundo caso, el recipiente de carbono precipitado junto con el catalizador se somete a tratamiento para recuperar el catalizador antes de ser enviado a almacenamiento de desechos de carbono. Dicha recuperación, según sean las dimensiones y otras características de la planta de reelaboración, puede ser del tipo electromecánico (separación magnética cuando se trate de hierro) y del tipo químico (hierro, níquel, según se ilustra esque

30.

375715



máticamente en la figura 2).

Los conductos 3, en la figura 2 sirven para llenar de nuevo el CO_2 alternativamente al fondo 5 del recipiente a través de la válvula 12 apropiadamente abierta en esta dirección. El conducto 6 es necesario para conducir CO producido por la reacción en el recipiente 1 a través de la válvula 11 apropiadamente abierta en esa dirección, que en esta fase se encuentra ya lleno de níquel y de carbono depositado.

- 5.
10. El CO, a la temperatura de 100°C y a una presión elevada, convierte el níquel existente en níquel-carbonilo $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Dicho níquel-carbonilo se descompone en el recipiente 2, a 400°C , en Ni, C y CO_2 . Cuando el recipiente 1 permanece exento de Ni, se separa de la instalación y se envía al almacenamiento de desecho.
15. El nuevo recipiente se inserta en posición 2 y, invirtiendo el flujo de CO que fluye ahora en el conducto 7 y regulando las temperaturas, se obtiene en dicho recipiente 2 la formación de níquel-carbonilo, que se va a descomponer en el nuevo recipiente insertado en posición 1.
- 20.

De este modo, alternativamente, los dos recipientes realizan las dos funciones: a) Depositar carbono sobre Ni y b) transportar Ni en el segundo recipiente bajo la forma de níquel-carbonilo.

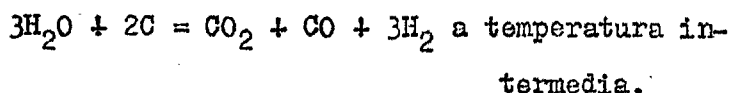
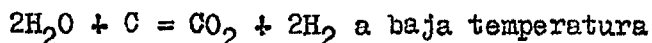
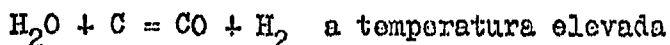
- 25.
30. La figura 3 representa un dispositivo esquemático para ilustrar la tercera posibilidad, es decir, la posibilidad que, también con diversas reacciones diferentes a las ya indicadas, pone de nuevo el sistema en el estado inicial a excepción hecha de la eliminación



de carbono que era el objeto perseguido. 21

En el recipiente 1 que contiene carbono 2 que se ha de atacar, lleva vapor de agua a través del conducto 3 a temperaturas comprendidas entre 800°C y 1000°C.

5. La reacción tiene lugar con C.



10. Se añaden hidrógeno y la mezcla transportada sobre níquel finamente dividido 6 a 250°C al vapor de agua así producido a través de la tubería 4 en el punto 5.

15. En cualquier caso si existe un ligero exceso de H, no se forma CO₂, sino solamente H₂O y CH₄

20. Un condensador 7 separa el agua que va al evaporador 8 para ser reciclada a través de 3, mientras que se descompone metano (puro) en una torre de piralización 9 a temperaturas comprendidas entre 400-800°C en H₂ y C con o sin catalizador. El hidrógeno se recicla en 5 y se transporta de nuevo carbono al almacenamiento de desecho 10. También en este caso se puede comprimir el recipiente de carbono o deformarse de cualquier otro modo para reducir su volumen.

25. Aunque el presente invento se ha descrito relacionado con una modalidad particular ilustrada en los dibujos, el concepto de invención es susceptible de otras aplicaciones numerosas que resultarán evidentes a los expertos en la materia.

30. Sin desviarse del espíritu del invento, se

373715¹² -



pueden efectuar en el mismo muchas variaciones, quedando comprendidas todas estas variaciones en los conceptos principales anteriormente mencionados.

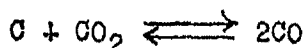
- N O T A -

5. Describa 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.
10. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Italia, con fecha 21 de enero de 1969, bajo el nº 11765 A/69, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España:
15. PROCEDIMIENTO PARA EL TRANSPORTE DE CARBONO DESDE UNA ZONA A OTRA POR MEDIO DE UN VEHICULO FLUIDO EN EL INTERIOR DE UN SISTEMA CERRADO; caracterizándose por lo siguiente:
20. 1º.- Procedimiento para el transporte de carbono desde una zona a otra por medio de un vehículo fluido en el interior de un sistema cerrado, particularmente con el fin de eliminar carbono de elementos combustibles nucleares en los procesos de reelaboración de dichos combustibles, caracterizado porque comprende cambiar desde el exterior las condiciones de temperatura y presión en las dos zonas, de tal modo que en la primera tenga lugar una reacción de carbono con dicho fluido en estado gaseoso y de forma que en la otra sean tales las condi-
- 25.
- 30.



ciones que se produzca la reacción inversa, es decir, la descomposición de compuesto fluido que ha absorbido carbono, depositando carbono en estado sólido y regenerando el fluido que continúa el ciclo de transporte.

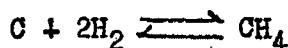
5. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicho transporte se efectúa empleando una mezcla gaseosa en equilibrio a las temperaturas de operación



10. desplazándose la reacción en la primera zona hacia la derecha, dando lugar de ese modo a la absorción de carbono, a una temperatura del orden de 1000°C, mientras que en la segunda zona, a una temperatura del orden de 600°C, la reacción se desplaza hacia la izquierda, o sea que se deposita carbono recuperándose de nuevo el gas CO₂ que continúa el ciclo.
- 15.

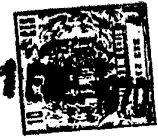
20. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, caracterizado porque la segunda fase de reacción en dicho sistema, es decir, la depositación de carbono, se cataliza a una temperatura apropiada empleando los elementos que siguen: níquel, hierro y cobalto finamente divididos.

25. 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el equilibrio realizado para el transporte es como sigue:



siendo la preparación de los dos gases una función de la presión y de la temperatura empleadas en la primera zona, obteniéndose la absorción de carbono con formación

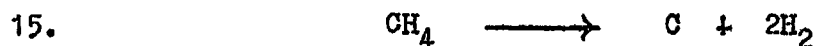
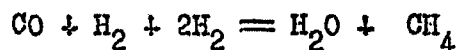
375715



de CH_4 , obteniéndose en la segunda zona el cracking de $\text{CH}_4 + \text{H}_2$ y carbono que se deposita a una temperatura más elevada que la de absorción de carbono en la primera fase de absorción con metano.

5 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 4ª, caracterizado porque el cracking de CH_4 puede tener lugar sobre catalizadores apropiados, entre los que se encuentra hierro, níquel, cobalto, aluminio y magnesio, siendo la temperatura adecuada al catalizador utilizado.

10. 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicho transporte se lleva a cabo con la combinación de las reacciones que siguen:



donde en la primera reacción, a una temperatura de, aproximadamente 1000°C tiene lugar la absorción de carbono, en la segunda reacción los productos de la primera reacción se añaden con hidrógeno dando lugar a H_2O y CH_4 y en la tercera reacción tiene lugar el cracking de metano con depósito de carbono y reciclo del hidrógeno producido en la segunda reacción.

20. 7ª.- Procedimiento según la reivindicación 6ª, caracterizado porque las segunda y tercera reacciones pueden llevarse a cabo ventajosamente con catalizadores apropiados entre los cuales se emplean para la segunda reacción níquel, hierro o cobalto y para la tercera reacción níquel, hierro, cobalto, aluminio o magnesio.

25.



5. 8ª.- Procedimiento para el transporte de carbono desde una zona a otra por medio de un vehículo fluido en el interior de un sistema cerrado; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los dibujos que se acompañan.

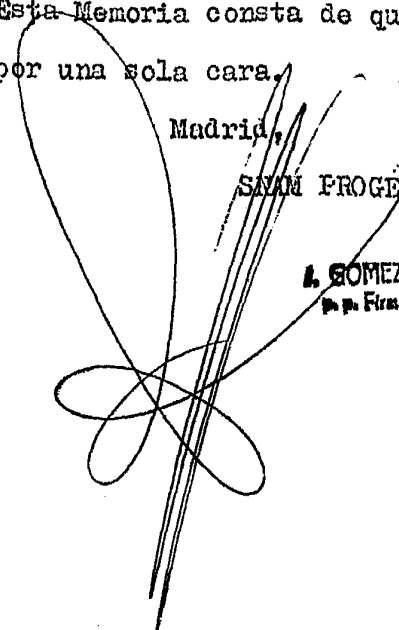
Esta Memoria consta de quince hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

21 ENE. 1970

SAYO PROGETTI S.p.A.,

A. GOMEZ ACEBO Y MODEY
por el Firmado: F. Hernández Ruiz



370745



ESCALA
VARIABLE

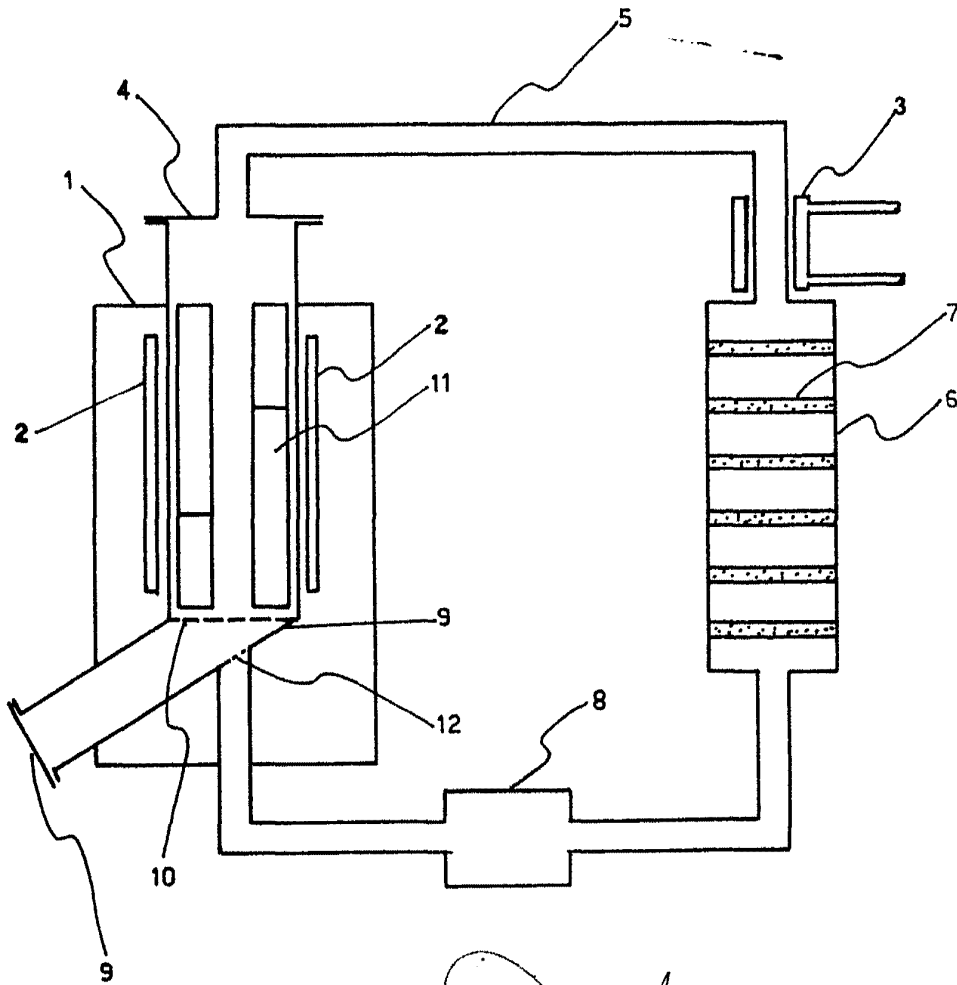
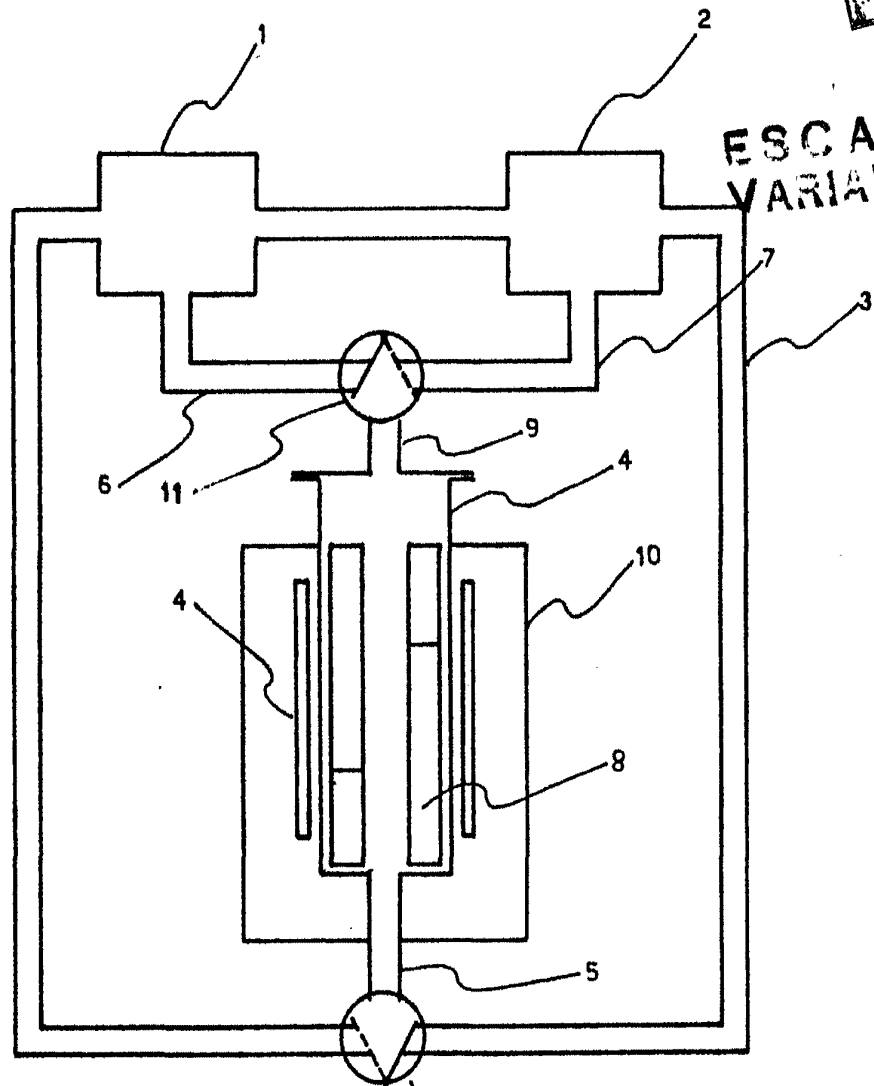


FIG. 1

Madrid ²¹ENE. 1970

A. GOMEZ ACEBO Y MUÑOZ
p.p. Firmador F. Hernández Rolo



ESCALA
VARIABLE

FIG. 2

21 ENE. 1970

Madrid

A GOMEZ ACEBU Y CIA.
por Fernando E. Hernández Ruiz

21 ENE 1970

ESCALA VARIABLE

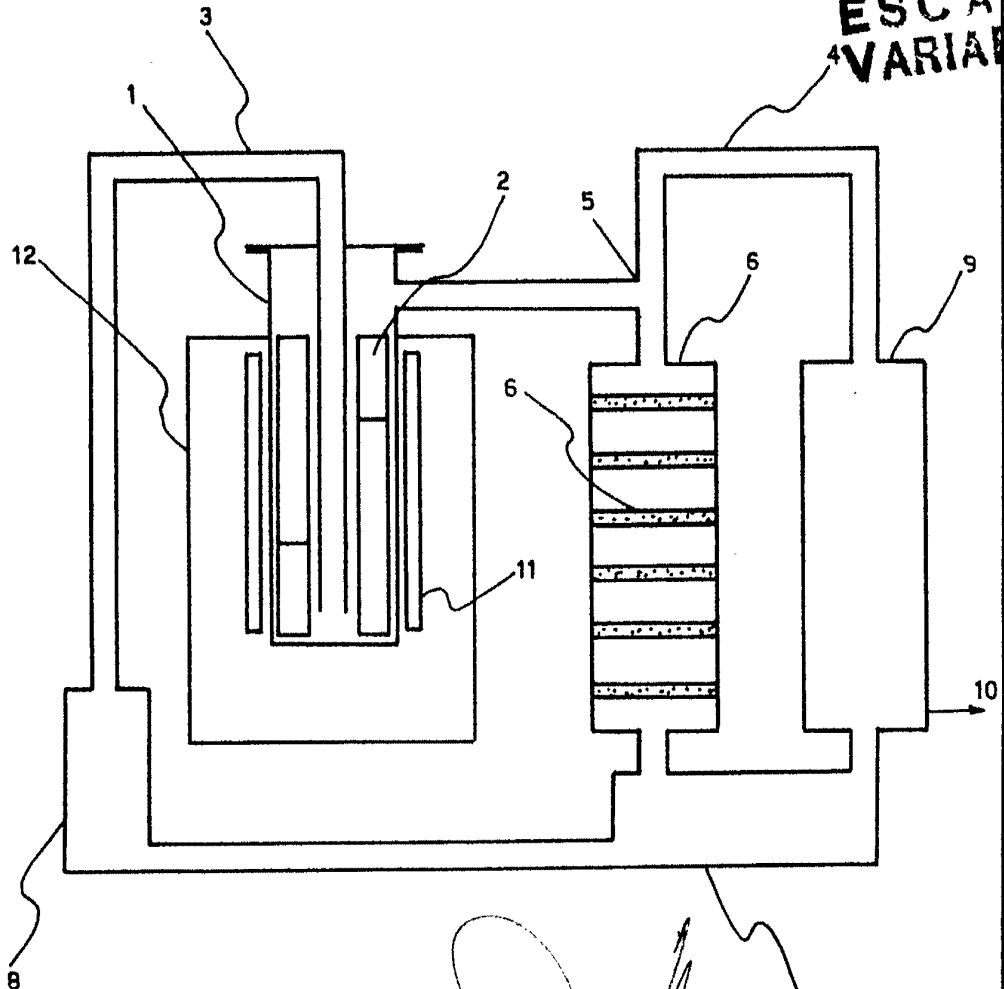


FIG. 3

Madrid 21 ENE. 1970

A. GOMEZ ACEBO Y MODL.
p.p. Firmador F. Hernández Ruiz