

ETUDES TECHNOLOGIQUES DES FLUIDES
CALOPORTEURS ORGANIQUES

par

Pierre LEVEQUE

Avec la collaboration de

F. FRANZETTI, P. MAS, M. MASSON, J.R. PUIG

Commissariat à l'Energie Atomique

A. HOULLIER, R. CHAUDET, J. NORMAND, D. ROSIER, J.L. TRILLET

Société Progil

P. GIULIANI, G. LELEU

Institut Français du Pétrole

M. VAN DER VENNE, H. HANNAERT.

Euratom

Rapport C E A - R 2679

Genève 1964, A Conf. 28/P/53

1964

Ba

CEA-R 2679 - LEVEQUE P., FRANZETTI F., MAS P., MASSON M., PUIG J. R.,
HOULLIER A., CHAUDET R., NORMAND J., ROSIER D., TRILLET J. L.,
GIULIANI P., LELU G., VAN der VENNE M., HANNAERT H.

ETUDES TECHNOLOGIQUES DES FLUIDES CALOPORTEURS ORGANIQUES.

Sommaire. -

Le C. E. A. et la Société PROGIL ont entrepris en commun sous contrat EURATOM (MM. VAN der VENNE et HANNAERT) une étude technologique des terphényles. Les résultats de radiolyse et de pyrolyse obtenus sur le produit O M 2 (70 p.100 m-terphényle, 25 p.100 o-terphényle, 5 p.100 de p-terphényle) sont exposés. L'exploitation de deux boucles en pile jusqu'à des températures de 450°C a mis en évidence un phénomène de pyrolyse accélérée sur le produit radiolysé. On a étudié également quelques sous-produits de l'industrie pétrolière dans le but de trouver des substituts au terphényle.

1964 - Commissariat à l'Energie Atomique - France

20 p.

CEA-R 2679 - LEVEQUE P., FRANZETTI F., MAS P., MASSON M., PUIG J. R.,
HOULLIER A., CHAUDET R., NORMAND J., ROSIER D., TRILLET J. L.,
GIULIANI P., LELU G., VAN der VENNE M., HANNAERT H.

TECHNOLOGICAL STUDY OF ORGANIC COOLING FLUIDS.

Summary. -

Under contract to Euratom (MM. VAN der VENNE and HANNAERT), the C. E. A. and the Progil Society have collaborated on a technological study of the terphenyls. The results obtained from the radiolysis and pyrolysis of the product OM2 (70 p.100 m-terphenyl, 25 p.100 o-terphenyl, 5 p.100 p-terphenyl) are reported. Using two pile loops at temperatures up to 450°C, a phenomena of accelerated pyrolysis on the radiolysed material has been demonstrated. Some by - products of the petroleum industry have also been studied, with a view to finding substitutes for terphenyl

1964 - Commissariat à l'Energie Atomique - France

20 p.

Les rapports du COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE sont, à partir du n° 2200, en vente à la Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 16, rue Lord Byron, PARIS VIIIème.

The C.E.A. reports starting with n° 2200 are available at the Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 16, rue Lord Byron, PARIS VIIIème.

ETUDES TECHNOLOGIQUES DES FLUIDES CALOPORTEURS ORGANIQUES

par

P. LEVEQUE

Commissariat à l'Energie Atomique ¹⁾

Plusieurs types de réacteurs ont été développés pour utiliser l'uranium naturel comme combustible. Le graphite et l'eau lourde sont, dans ce cas, deux modérateurs possibles. L'emploi de l'eau lourde permet d'envisager divers fluides caloporteurs : l'eau lourde, les gaz sous pression (en particulier le gaz carbonique), les produits organiques. Cette dernière solution a été choisie par la commission de l'Euratom et le projet est connu sous le nom d'"ORGEL".

Depuis les premiers travaux effectués aux Etats-Unis sur les fluides organiques on sait que les terphényles sont les produits les plus prometteurs. C'est pourquoi la commission de l'Euratom a décidé de concentrer ses efforts de recherches sur le terphényle OM 2. ^{1) Bis)}

Cependant la commission a jugé intéressant d'étudier les possibilités d'utilisation de coupes d'origine pétrolière dans le but d'obtenir des produits à bas point de fusion et moins chers. Les études ont porté principalement sur les alkyl phénanthrènes.

1) Avec la collaboration de :

FRANZETTI F. - MAS P. - MASSON M. - PUIG J.R. - Commissariat à l'Energie Atomique

HOULLIER A. - CHAUDET R. - NORMAND J. - ROSIER D. - TRILLET J.L. - Sté Progil

GIULIANI P. - LELEU G. - Institut Français du Pétrole.

VAN der VENNE M. - HANNAERT H. - Euratom

1 Bis) Terphényle OM 2 - nom commercial du produit fabriqué par la Société Progil dont la composition est : biphényle - 1% ; o - terphényle 15 - 25% ; m - terphényle 70 - 80% ; p - terphényle 5% - La température d'apparition des premiers cristaux de ce produit est inférieure à 90°C ; la température de prise en masse est inférieure à 80°C.

- en employant des détecteurs divers (ionisation de flamme, capture d'électrons, thermistance, conductibilité thermique).
- en cherchant à mettre au point la chromatographie préparative.

L'ensemble des connaissances acquises s'est avéré fort utile pour étudier l'évolution des terphényles soumis à la pyrolyse ou à la radiolyse.

2° - PYROLYSE.

Les résultats obtenus sur la stabilité thermique des terphényles ont déjà fait l'objet de communications [2] [3] [4]. Nous nous limiterons donc à rappeler les résultats essentiels.

La majeure partie des essais a été effectuée en ampoules à des températures comprises entre 416 et 520°C. Après pyrolyse on a déterminé les quantités de lourds et de gaz formés.

Nos essais ont porté sur les isomères para et méta et sur des produits commerciaux les terphényles OM-1, OM-P et surtout le fluide de référence d'ORGEL, le terphényle OM 2.

La figure 1 montre comment varie la constante de vitesse de pyrolyse en fonction de la température ; cette constante de vitesse a été calculée en adoptant une cinétique de réaction d'ordre 1 qui semble parfaitement convenir.

Sur cette figure on voit que :

- la stabilité du para-terphényle est sensiblement meilleure que celle du méta-terphényle ou celle du terphényle OM 2.
- les stabilités du méta et du terphényle OM 2 sont très voisines.
- nos résultats diffèrent très sensiblement de ceux obtenus par de Halas [5].
- les résultats de Wilkinson et Bates [6] pour le para-terphényle sont en assez bon accord avec les nôtres.

Les énergies d'activation varient entre 80 Kcal/mole pour le para-terphényle et 64 Kcal/mole pour le terphényle OM 2 (formation de lourds).

Enfin on remarquera que les quelques essais en autoclave ou en boucle qui ont été effectués donnent des résultats cohérents avec les essais en ampoules.

Le même travail a été fait en partant de la formation des gaz, mais en admettant une cinétique d'ordre 0. On remarque que le para-terphényle présente une stabilité meilleure que celle du méta-terphényle et du terphényle OM 2.

Les énergies d'activation calculées sont respectivement de 79 Kcal/mole pour le para et de 67 Kcal/mole pour le terphényle OM 2.

3° - RADIOLYSE.

Si l'étude de la stabilité thermique représente une connaissance fort importante, il est bien évident que le résultat des études radiolytiques jouera un rôle déterminant dans le choix des conditions d'emploi du fluide caloporteur.

Les essais ont été effectués en ampoules et dans des boucles. Le tableau I résume les caractéristiques de celles-ci.

a) - RADIOLYSE EN AMPOULES -

La radiolyse en ampoules a été effectuée alors que nous ne disposions pas de boucles et pour défricher le problème, les essais ont été effectués dans un four placé dans un convertisseur de la pile EL 2 à SACLAY.

La dosimétrie effectuée par verres doseurs et détecteurs à seuil et en utilisant le cycl hexane a permis de connaître la dose absorbée avec une précision de l'ordre de 30%. L'énergie d'origine neutronique représentait environ 30% de la dose totale.

Les essais n'ont pu être effectués que dans des fours dont les températures étaient comprises entre 280 et 320°C et 320-380°C.

A partir des résultats on a pu déterminer le rendement radiochimique G dans un domaine de températures où la pyrolyse est négligeable et on a trouvé :

$$G (\text{omp}) = 0,23 \pm 0,04$$

$$G \text{ gaz} = 0,029 \pm 0,03$$

Compte tenu de l'imprécision sur l'évaluation des doses ces valeurs peuvent être entachées d'une erreur systématique.

b) - RADIOLYSE SOUS ELECTRONS.

L'idée généralement admise est que, à dose égale, les neutrons ont un pouvoir destructeur beaucoup plus important que le rayonnement γ .

C'est pour essayer de vérifier cette donnée que des essais de radiolyse sous électrons produits par un accélérateur linéaire ont été effectués dans une petite boucle spécialement construite à cet effet par la Société Progil (On admet généralement que les électrons ont un effet comparable à celui du rayonnement γ).

Les essais ont été effectués à SACLAY à des températures comprises entre 300 et 450°C. Cependant, comme nous le verrons plus loin, la pyrolyse du produit radiolysé étant très importante, nous nous sommes limités pour l'interprétation des résultats à des températures inférieures à 380°C.

La dosimétrie est faite par calorimétrie sur une cible placée derrière la fenêtre du dispositif. Le rendement radiochimique calculé est de :

$$G (\text{omp}) = 0,12 \pm 0,04$$

c) - RADIOLYSE EN BOUCLE EN PILE.

Cette partie du programme a été réalisée à GRENOBLE par un groupe de travail groupant le C.E.A., l'I.F.P. et la Société PROGIL. Les essais ont été effectués dans trois boucles dont, notamment, les boucles BLO 2 et BLO 3 installées dans la pile MELUSINE. Une quatrième boucle (BLO 4), provenant de la transformation de BLO 2, est en construction et fonctionnera dans la pile SILOE.

d) - DOSIMETRIE.

I - Principes de la dosimétrie et choix des méthodes.

La situation de la boucle dans le réflecteur nous commande les solutions apportées aux problèmes de dosimétrie :

- le pilotage du réacteur, les expériences voisines ne permettent pas d'avoir un flux constant dans les boucles.
- le volume du vase d'irradiation est suffisamment important pour que les gradients de flux y soient très grands.
- la mesure directe en continu de l'énergie due aux neutrons rapides par des méthodes calorimétriques n'est pas possible actuellement.

Aussi nous avons des détecteurs intégrateurs sur la boucle à l'extérieur dont l'indication est reliée au flux moyen dans le vase d'irradiation par l'intermédiaire de mesures sur une réplique du vase.

II - Méthodes de mesure des flux :

Flux gamma : Calorimètre isotherme à noyau de graphite qui donne à chaque instant la puissance et l'énergie γ reçue par la boucle [10].

Flux rapide : Détecteur à seuil - : Ni - S - Al.

III - Méthodes de calcul des dépôts d'énergie :

Energie γ : on multiplie l'indication des calorimètres par le rapport des coefficients d'absorption d'énergie dans le liquide et le graphite.

Energie due aux neutrons rapides [11].
On a calculé : $\kappa(\chi, A) = K(A) \frac{\int_1^\infty \phi(E) \sigma_s(E) E dE}{\int_1^\infty \phi(E) dE}$

χ = distance au coeur de MELUSINE

A = masse atomique du corps choqué

$\phi(E)$ = spectre du flux rapide mesuré au-dessus de 1 MeV calculé entre 10 keV et 1 MeV en supposant une forme en $\frac{1}{E \Sigma(E)}$

$\sigma_s(E)$ = section efficace de choc élastique.

K(A) = coefficient tenant compte des unités, ...

L'énergie rapide est alors $\kappa(\chi, A) \times \phi(> 1)$

$\phi(> 1)$ étant le flux rapide en n/cm^2 supérieur à 1 MeV.

IV - Mesures sur les boucles.

Les valeurs caractéristiques de dosimétrie pour les boucles n° 1, 2 et 3 pour 24 heures de fonctionnement effectif de MELUSINE à 2 MW sont indiquées dans le tableau II.

V - Critique des résultats

A) Erreurs de mesure

Flux gamma $\leq 3\%$

Flux rapide $\leq 2\%$

B) Erreurs systématiques

Pour l'énergie γ on a fait une série de mesures comparatives avec un calorimètre à compensation électrique [12]. Les mesures coïncident dans une plage de 5%.

Pour l'énergie due aux neutrons rapides : les méthodes calorimétriques utilisées par nous-mêmes (calorimètre à eau) par RICHARDSON (conférence de GENEVE p. 154) ont démontré la validité de la méthode de calcul.

C) Erreurs de positionnement

Elles peuvent donner lieu à des erreurs assez importantes étant donné les forts gradients de flux dans le réflecteur d'une pile piscine. On peut estimer que les doses totales de rayonnement sont connues avec une incertitude égale ou inférieure à $\pm 10\%$.

VI - Mise au point de nouveaux dosimètres.

Il faut ajouter qu'un calorimètre de référence a également été réalisé dans le cadre de ces études [13]. Il permet de mesurer avec une bonne précision, grâce à l'étalonnage interne dont il est pourvu, des intensités atteignant 5 wg^{-1} dans le graphite.

e) INTERPRETATION DES RESULTATS.

Nous n'insisterons pas sur les problèmes que pose le fonctionnement des boucles et aborderons dès maintenant l'interprétation des résultats.

Une première méthode que nous avons d'abord utilisée, consiste à rapporter la décomposition observée à la dose absorbée par le produit irradié. On obtient le rendement radiochimique G bien connu, qui exprime le nombre de molécules décomposées par 100 eV d'énergie absorbée.

La figure III présente les résultats que nous avons obtenus par le mode de calcul avec les boucles BLO 2 et BLO 3.

Cette figure permet de faire deux constatations qui sont à l'origine d'un mode d'interprétation différent qui, à notre avis, rend mieux compte des phénomènes observés, et surtout permet de transposer les calculs à d'autres installations pour peu qu'on en connaisse les paramètres essentiels.

- la première, c'est qu'à partir de 360° environ, la courbe de variation de G en fonction de la température qui est sensiblement une horizontale s'infléchit considérablement : le G augmente avec la température.
- la seconde, c'est qu'à partir de cette température, la courbe initiale se divise en deux, les courbes I et II, chacune d'elles correspondant à une boucle bien déterminée.

Cette anomalie apparente s'explique déjà assez facilement si l'on songe que, par suite d'une position plus favorable, la dose absorbée par le terphényle dans BLO 2 est environ 2,5 fois plus grande que celle absorbée par le terphényle dans BLO 3. Par conséquent, à dose absorbée égale, le temps de fonctionnement de BLO 3 est 2,5 fois plus grand que celui de BLO 2. Dans ces conditions on conçoit très bien que l'effet de la température soit plus sensible dans BLO 3 que dans BLO 2.

Cependant, si l'on essaye de corriger ces courbes en tenant compte des vitesses de pyrolyse du terphényle OM 2, on constate toujours un net infléchissement et une séparation des résultats en deux courbes.

Cette observation, recoupée par des mesures de vitesse de pyrolyse du produit radiolysé en autoclave, en boucle et également en ampoules (essais EURATOM) et par l'augmentation de la population de centres actifs mesurés par résonance magnétique nucléaire, à partir d'une température de l'ordre de 380°C, nous a conduit à penser que la vitesse de pyrolyse du produit radiolysé était beaucoup plus grande que celle du terphényle non radiolysé.

Cette idée étant admise, nous avons cherché à l'exprimer mathématiquement en faisant intervenir des considérations de cinétique et en formulant deux hypothèses qui nous ont paru raisonnables.

- la première, c'est que la cinétique de la réaction était d'ordre 1 qu'il s'agisse de pyrolyse pure ou de radiolyse. Le choix de cet ordre n'est pas le produit du hasard, nous avons pu vérifier graphiquement que tous nos résultats obéissaient bien à cet ordre. Nous devons cependant faire remarquer qu'un certain nombre d'entre eux étaient également bien représentés soit par l'ordre 0, soit par l'ordre 3/2, certains même par l'ordre 2.

Pour lever cette indétermination BLO 2 a été équipée d'un dispositif permettant de travailler à taux constant de polymère.

Il convient également de signaler qu'EURATOM a calculé à partir des résultats expérimentaux obtenus, que l'ordre le plus probable était effectivement 1.

C'est également cet ordre que MASON au MIT a adopté pour interpréter les résultats qu'il a obtenus en irradiant en pile du Santowax R.

- La seconde hypothèse a été d'admettre que les effets radiolytiques et pyrolytiques étaient additifs. Certes il ne s'agit pas d'une idée bien nouvelle en soi puisque de Halas [5] l'a déjà formulée sans cependant, nous semble-t-il, l'étayer aussi rigoureusement que nous sur des résultats expérimentaux. En tout cas nos conclusions diffèrent très sensiblement de celles de De Halas puisque les vitesses de pyrolyse du produit radiolysé que nous trouvons sont beaucoup plus importantes.

Donc, partant de l'équation :

$$\frac{dC}{dt} = (Ar + Bp) C$$

et en explicitant les constantes Ar et Bp nous trouvons l'équation :

$$\frac{dC}{dt} = (k_1 \bar{d} + k_2) C$$

à partir de laquelle on calcule aisément la valeur apparente G_a^T du rendement radiochimique.

$$(G_a^T)_x = 11,65 \left(k_1 + \frac{k_2}{\bar{d}_x} \right)$$

(l'indice x se rapporte à un boucle donnée ; \bar{d}_x est l'intensité moyenne absorbée dans le terphényle, exprimée en Wg^{-1}).

A partir de cette formule nous avons calculé les constantes k_1 et k_2 en résolvant le système de deux équations à deux inconnues qu'on obtient en utilisant les valeurs de $(G_a^T)_x$ et \bar{d}_x des boucles BLO 2 et BLO 3.

Nous pouvons également effectuer une résolution graphique en portant en fonction de $1/\bar{d}_x$ la constante globale de vitesse

$$K_x = k_1 \bar{d}_x + k_2 \frac{(G_a^T)_x \bar{d}_x}{11,65}$$

Ce mode de calcul est illustré par la figure IV (Tableau III)

Il permet de tirer les conclusions suivantes :

I) En-dessous de $380^\circ C$ la vitesse de radiolyse du terphényle est pratiquement constante et indépendante de la température (courbes I et II). Connaissant $k_1 \bar{d}_x$ on calcule aisément k_1 et le rendement radiochimique vrai G_r .

$$\text{On trouve } G_r = 11,65 K_1$$

Ce rendement radiochimique se situe autour de 0,28 et, en attendant les résultats de mesures à des températures comprises entre 200 et $320^\circ C$, la pente calculée des courbes I et II est $0,54$ Kcal/mole.

II) A partir de $380^\circ C$, la pyrolyse du terphényle radiolysé commence à devenir sensible. La variation de la constante de pyrolyse k_2 est représentée par la courbe III. On constate que les valeurs de k_2 obtenues à partir des résultats des boucles n° 2 et n° 3 sont en parfait accord.

L'énergie d'activation calculée est de $54,2$ Kcal/mole.

La même représentation graphique peut être effectuée pour la formation des gaz.

f) - DISCUSSION DES RESULTATS.

I - L'ordre des réactions radiolytiques et pyrolytiques a été pris égal à 1. Cela ne fait pas de doute pour la pyrolyse. Par contre les premiers résultats obtenus sur BLO 2, fonctionnant à taux constant de polymère, semblent indiquer que la radiolyse pure ($T < 300^{\circ}\text{C}$) obéit plutôt à une cinétique d'ordre 2. Il est vraisemblable que lorsque la pyrolyse se superpose à la radiolyse l'ordre de la réaction varie de 2 à 1 ce qui complique l'interprétation des résultats. On peut expliquer l'ordre 2 de la radiolyse en admettant que seule l'énergie dissipée dans le terphényle intervient dans la réaction.

II - Il n'en reste pas moins vrai que la vitesse de pyrolyse d'un produit radiolysé est plus élevée que celle d'un produit vierge. Ceci peut être dû à l'apparition de dérivés alkylés. Cette hypothèse est étayée par la similitude de l'énergie d'activation de la pyrolyse de tels produits.

III - MASON [14] en reprenant tous les résultats obtenus par des irradiations en piles arrive à la conclusion que $G_n = G_\gamma$. Ceci semble en contradiction avec nos résultats obtenus sous électrons. Mais si l'on compare l'ensemble des résultats obtenus sous électrons l'on voit que $G_{\text{électron}}$ décroît lorsque l'intensité du rayonnement augmente. Or nos résultats ont été obtenus avec un accélérateur linéaire délivrant une dose instantanée énorme (29.000 Wg^{-1}). Ceci explique sans doute notre $G_{\text{électron}}$ très faible. D'autre part le G déduit des expériences en ampoules n'est pas assez sûr pour conclure bien que la contribution des neutrons à l'énergie totale (30% de l'énergie totale) soit plus importante que celle dissipée dans les boucles ; (17,5 et 15%).

PARTIE B - RECHERCHES SUR LES SUBSTITUTS AUX TERPHENYLES -

Le travail effectué sur les substituts aux terphényles s'est limité à des produits d'origine pétrolière ; il comporte deux parties : l'étude extensive des coupes pétrolières et l'étude intensive des coupes "alkylphénanthrène".

1° - ETUDE EXTENSIVE DES COUPES PETROLIERES -

Elle a fait l'objet de communications [15] [7] et nous n'en donnerons que les lignes générales.

D'abord une évaluation des diverses coupes pétrolières possibles a été faite sur la base de la stabilité thermique mesurée au moyen de différents tests comparatifs dans des autoclaves en acier inoxydable, de la stabilité radiolytique déterminée par des essais à 200°C sous un accélérateur électrostatique d'électrons à lentille de 600 keV de la Société SAMES, de la mesure de la teneur en impuretés et de la radioactivité induite qui en découle, de la détermination de

la teneur en aromatiques.

Ensuite la sélection des meilleures coupes, fruit du travail précédent a conduit à retenir principalement les coupes alkylphénanthrène dépourvues d'impuretés et entièrement aromatiques provenant du procédé de raffinage appelé reforming catalytique et notamment une de ses variantes, le powerforming.

Enfin, en vue d'améliorer la stabilité thermique de ces coupes alkylphénanthrène, il a été nécessaire de vérifier, dans ce but, l'efficacité de différents traitements : hydrodésalkylation "prépyrolyse" etc...

2° - ETUDE INTENSIVE DES COUPES "ALKYLPHENANTHRENE".

Elle a consisté à déterminer la vitesse de décomposition de ces fluides dans des conditions isothermes en mélange avec leur propre produit de dégradation dans une boucle d'irradiation installée dans la pile MELUSINE du C.E.N. GRENOBLE.

a) - APPAREILLAGE.

Les caractéristiques de la boucle, dénommée BLO 1 et celles du rayonnement reçu par le vase d'irradiation ont déjà été publiées.

La dosimétrie a été faite suivant les mêmes principes que ceux mentionnés pour le terphényle OM 2.

Le bon fonctionnement de l'installation a été vérifié au moyen de deux essais tests avec du diphényle à 350°C et du terphényle OM 2 à 380°C.

b) - RESULTATS.

Trois charges d'alkylphénanthrène ont été étudiées. Leurs caractéristiques, leurs propriétés et leur composition sont assez voisines ainsi que le montrent les tableaux IV et V.

Trois essais ont été réalisés, le premier à 200°C pour connaître la part de décomposition due à la radiolyse seule, le deuxième et le troisième respectivement à 360 et 380°C pour chercher la température limite d'utilisation de ces fluides.

I - La stabilité radiolytique a été déterminée en suivant la décomposition du produit mis en oeuvre en fonction de la dose et en calculant la constante de vitesse et le G (-) radiochimique initial en supposant que la cinétique de la réaction suivait un ordre 1. Cette hypothèse a été faite parce que les résultats expérimentaux la confirmaient passablement et aussi pour comparer les valeurs obtenues avec celles trouvées avec le terphényle OM 2, cette comparaison est fournie par le tableau VI.

La contribution de la pyrolyse seule est mesurée au moyen d'un essai en statique dans un autoclave de laboratoire.

Cette contribution est négligeable à 200°C, elle est de 1/3 et 2/3 respectivement à 360 et 380°C dans la décomposition de la charge. Elle doit en

réalité être plus forte si on admet que comme pour le terphényle OM 2, la pyrolyse d'un produit radiolysé est plus importante. Un essai fait à 400°C dans BLO 3 avec une charge d'alkylphénanthrène (tableau VI) a du reste montré que la vitesse de décomposition était réellement très grande.

II - La variation des constantes physiques (densité, viscosité, conductibilité thermique, tension de vapeur) en fonction de la température pour un pourcentage de produit de décomposition identique souligne la grande similitude qui existe dans ce domaine avec les terphényles, d'où des coefficients d'échange thermique proches. Une exception cependant existe pour la chaleur spécifique sensiblement plus basse pour les coupes alkylphénanthrène.

III - L'activité induite du produit irradié est très faible et équivalente à celle d'un produit de synthèse.

IV - L'analyse détaillée par spectrométrie de masse des différentes familles d'hydrocarbures avant et après irradiation [16] a permis de mettre en évidence que c'était la famille du phénanthrène qui a la stabilité la meilleure, qu'une déméthylation importante se produisait, ce qui explique le G gaz important trouvé, qu'une partie du polymère régénèrait des produits initialement présents.

En définitive, cette étude sur les substituts aux terphényles d'origine pétrolière a permis de connaître les possibilités et les limites des coupes "alkylphénanthrène" provenant du résidu de reforming catalytique et retenus comme étant les meilleures.

Elles offrent une combinaison de propriétés qui les rendent comparables aux terphényles jusqu'à la température de 360°C avec en plus les avantages d'avoir un point de fusion ne dépassant jamais 40°C et un prix qui pourrait être inférieur.

Des études actuellement en cours permettent d'espérer que leurs mélanges avec du terphényle OM 2 (dans certaines proportions) constituent des fluides de bas point de fusion ($< 30^{\circ}\text{C}$) et ayant une stabilité thermique suffisante pour les employer jusqu'à 380°C. De tels mélanges présentent aussi une solution satisfaisante pour résoudre le problème posé par le démarrage d'un réacteur ORGEL.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] NORMAND J. (Progil) - GEISS F. (C.C.R.-Euratom)
 Progress in analysis of polyphenylique mixtures.
 Rome (15 Juin 1962).
- [2] HOULLIER A. - PUIG J.R.
 Etude des fluides organiques refroidisseurs/modérateurs de piles atomiques. Sta-
 bilité thermique et radiolytique des terphényles.
 Communication au XXXIIIème Congrès de chimie industrielle de Bordeaux - Octobre 61
- [3] HOULLIER A. - PUIG J.R.
 Radiolyse et pyrolyse des triphényles à hautes températures.
 Colloque sur l'emploi des liquides organiques comme modérateurs et réfrigérants.
 Rome 23-24 Mars 1961
- [4] PUIG J.R. - HOULLIER A. - ROSIER D.
 Radiolyse et pyrolyse des triphényles à hautes températures.
 Symposium sur les réacteurs modérés et /ou réfrigérés par les liquides organiques
 Rome 14-15 Juin 1962.
- [5] DE HALAS
 Kinetics of the decomposition of organic reactor coolants.
 HW 56.769
- [6] WILKINSON et BATES
 A.E.R.E. M. 412
- [7] GIULIANI P. - LELEU G. - de GORSKI E. - de GAUDEMANS G.
 Caloporteurs organiques d'origine pétrolière pour réacteurs nucléaires
 6ème Congrès du Pétrole - Francfort (19-26 Juin 1963) Section IV-Communication 56
- [8] MASSON M.
 Boucle n° 2 pour irradiation de coupes pétrolières.
 BIST n° 75 - p. 121-125 (Août-Septembre 1963)
- [9] FRANZETTI F. - HOULLIER A.
 Boucle de radiolyse pour l'étude des terphényles
 BIST n° 75 - p. 127-131 (Août-Septembre 1963)
- [10] MAS P. - SCIERS P. - DROULERS Y.
 Etude théorique et expérimentale d'une technique calorimétrique de mesure des dé-
 pôts d'énergie dans les matériaux dus au rayonnement complexe de pile.
 Rapport C.E.A. n° 2217

[11] DROULERS Y.

Influence du spectre des neutrons sur l'énergie de radiolyse dans les liquides organiques

Neutron Dosimetry, I.A.E.A., Vienne 1963

[12] AYELA F. - DERRIEN H.

Etude et réalisation d'un calorimètre différentiel à compensation électrique pour la mesure des échauffements en pile.

Rapport C.E.A. n° 2 190

[13] CALVET E. - CHATELET S. - PUIG J.R. - ROMANO F.

Adaptation du microcalorimètre Calvet à la dosimétrie en pile.

"Neutron Dosimetry", A.I.E.A., Vienne 1963

[14] SAWYER C.D. - MASON E.A.

The effects of reactor irradiation on Santowax OMP at 610°F and 750°F

IDO 11 107 - Septembre 1963

[15] Contribution de l'Industrie du Pétrole au problème des modérateurs et caloporteurs organiques. Communication faite par le Département de Radiochimie de l'Institut Français du Pétrole au Symposium sur "l'emploi des organiques liquides comme modérateurs et réfrigérants".

European Atomic Energy Society - Rome 23-24 Mars 1961

[16] ULRICH I. - COPET A. - BEDAGUE P. - CORNU A.

Analyse d'un résidu de powerforming, pyrolysé et radiolysé, par spectrométrie de masse en basse tension et par spectrométrie infra-rouge.

6ème Congrès du Pétrole - Francfort - Juin 1963.

TABLEAU I

Nom	Moyen d irradiation	Lieu	Volume total	Volume irradié	Intensité moyenne du rayonnement	Intensité neutrons en %	Température d irradiation	Pressions	Débit	Observations	Références
BLO 1	Mélusine pile	GRENOBLE	25 à 32 l.	8,7 l.	0,16 Wg ⁻¹	19	Jusqu'à 380°C	10 Kg cm ⁻²			[7]
BLO 2	Piscine de		24 l.	8 l.	0,68 Wg ⁻¹	17,5	Jusqu'à 450°C	40 Kg cm ⁻²	2 m ³ h ⁻¹	peut travailler à taux constant de polymères	[8] Fig 2
BLO 3	2 MW		50 l.	6 l.	0,1 Wg ⁻¹	15	"	25 Kg cm ⁻² (40 Kg cm ⁻² pour la partie hors pile).	16 m ³ h ⁻¹	Noyau chauffant 50 Wcm ² (effet joule direct).	[9]
SR 2	Accélérateur linéaire d'électrons 4 MeV 150 W	SACLAY	270 à 320 ml (250 gr)	6 ml environ (4,7 gr)	17 Wg ⁻¹	0	"	25 Kg cm ⁻²			

TABLEAU II

	BLO n° 1	BLO n° 2	BLO n° 3
Dn Wh/g	1	0,7	0,36
D _t Wh/g	4,2	3,3	2
D _t Wh/R	5,2	4	2,4
Rapport en Pile/Total	8,7/30	7,7/30	6/28
$\frac{D_n}{D_t}$	19%	17,5%	15%

TABLEAU III

N° Essai	C	K	1/T x 10 ³	G ^T	d	T : k ₁ d + k ₂	T : k ₂
A-14-200	200	473	2,114	0,24	0,0445	9,16 10 ⁻⁴	
A-19-320	320	593	1,686	0,26	0,0454	1,01 10 ⁻³	
B-11-320	320	593	1,686	-	-	-	
A-15-360	360	633	1,5797	0,31	0,040	1,06 10 ⁻³	
B-1-360	360	633	1,5797	0,29	0,021	5,23 10 ⁻⁴	
B-9-360	360	633	1,5797	0,32	-	-	
A-16-380	380	653	1,531	0,33	0,0380	1,075 10 ⁻³	
A-23-380	380	653	1,531	0,36	0,0447	1,38 10 ⁻³	
B-2-380	380	653	1,531	0,36	0,0138	4,26 10 ⁻⁴	
A-18-400	400	673	1,4858	0,48	0,0411	1,69 10 ⁻³	6,0 10 ⁻⁴
B-3-400	400	673	1,4858	0,70	0,0166	9,97 10 ⁻⁴	5,57 10 ⁻⁴
A-12-408	408	681	1,4684	0,58	0,0396	1,97 10 ⁻³	8,7 10 ⁻⁴
B-4-410	410	683	1,4640	1,16	0,015	1,49 10 ⁻³	1,04 10 ⁻³
A-17-420	420	693	1,4430	0,78	0,0416	2,78 10 ⁻³	1,68 10 ⁻³
B-5-420	420	693	1,4430	1,47	0,01795	2,27 10 ⁻³	1,82 10 ⁻³
A-20-430	430	703	1,4224	1,06	0,0385	3,5 10 ⁻³	2,4 10 ⁻³
B-6-430	430	703	1,4224	2,20	0,01524	2,87 10 ⁻³	2,42 10 ⁻³
A-21-440	440	713	1,6025	1,50	0,0392	5,05 10 ⁻³	3,95 10 ⁻³
B-8-440	440	713	1,6025	3,86	0,01473	4,85 10 ⁻³	4,4 10 ⁻³
A-22-450	450	723	1,3831	2,96	0,0391	9,92 10 ⁻³	6,81 10 ⁻³
B-7-450	449	722	1,385	5,67	0,01718	8,395 10 ⁻³	7,93 10 ⁻³

TABLEAU IV

Caractéristiques des charges d'alkylphénanthrènes utilisées dans les essais d'irradiation en boucle en pile (BLO 1)

	AKP. 3	AKP. 4	AKP. 5
Intervalle de distillation A.S.T.M. ° C	336-367	312-362	308-328
Densité 25,4	1,082	1,086	1,044
Indice de réfraction n_{25}^D	1,669	1,672	1,6314
Point de cristallisation (apparition des premiers cristaux) ° C	10	6	40
Poids moléculaire	200	201	190
Point éclair ° C	184	182	170
Point de feu ° C	208	203	197
Soufre p.p.m.	7	8	> 8
Stabilité thermique ¹⁾ (% monomère transformé)			
360° C essai statique 8 h	—	1,25	3,3
380° C essai statique 8 h	3,2	1,60	3,6
400° C essai statique 8 h	6,3	4,0	3,7
420° C essai statique 8 h	21	11,4	7,8
Stabilité thermique moles gaz/moles produit			
360° C essai statique 8 h	néant	néant	néant
380° C essai statique 8 h	néant	néant	néant
400° C essai statique 8 h	0,013	néant	0,03
420° C essai statique 8 h	0,165	0,075	0,055
Stabilité radiolytique ¹⁾ aux électrons accélérés à 177° C			
2 wh/g	0,19	0,19	0,19
4 wh/g	0,18	0,18	0,19
8 wh/g	0,16	0,14	0,18
20 wh/g	0,11	0,11	0,15
Analyse par activation ²⁾			
Na ppm	0,25	0,04	0,06
Cu ppm	0,12	0,015	0,02
Mn ppm	0,01	< 5 · 10 ⁻³	0,005
Hg ppm	< 0,02	0,05	0,02
Cl ppm	—	< 0,4	—

N.B. ¹⁾ Les méthodes utilisées pour la mesure de la stabilité thermique et de la stabilité radiolytique sont décrites dans la référence 1.

²⁾ Analyse faite par la Section Application des Radioéléments du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble.

TABLEAU V

Composition des charges d'alkylphénanthrènes

	AKP. 3	AKP. 4	AKP. 5
% pds ¹⁾ noyaux naphthaléniques	—	0,5	% pds C _n H _{2n-12} ⁴⁾ 1,9
fluoréniques	—	4	% pds C _n H _{2n-14} 17,4
phénanthréniques	48	49	% pds C _n H _{2n-16} 43,5
anthracéniques	3,5	2,1	% pds C _n H _{2n-18} 34,8
pyréniques	6	6,5	
fluoranthéniques	4	5,2	
% pds ²⁾ -CH = aromatiques	47	51	
-CH ₂ - et (CH ₂) ₂ -aliphatiques	13,5	11,5	11,5

N.B. ¹⁾ Mesuré par spectrométrie U.V

²⁾ Mesuré par spectrométrie I.R

³⁾ Mesuré par spectrométrie de masse

⁴⁾ C_nH_{2n-12}: dérivés du naphthalène

C_nH_{2n-14}: dérivés du diphenyl

C_nH_{2n-16}: dérivés du fluorène

C_nH_{2n-18}: dérivés du phénanthrène et anthracène

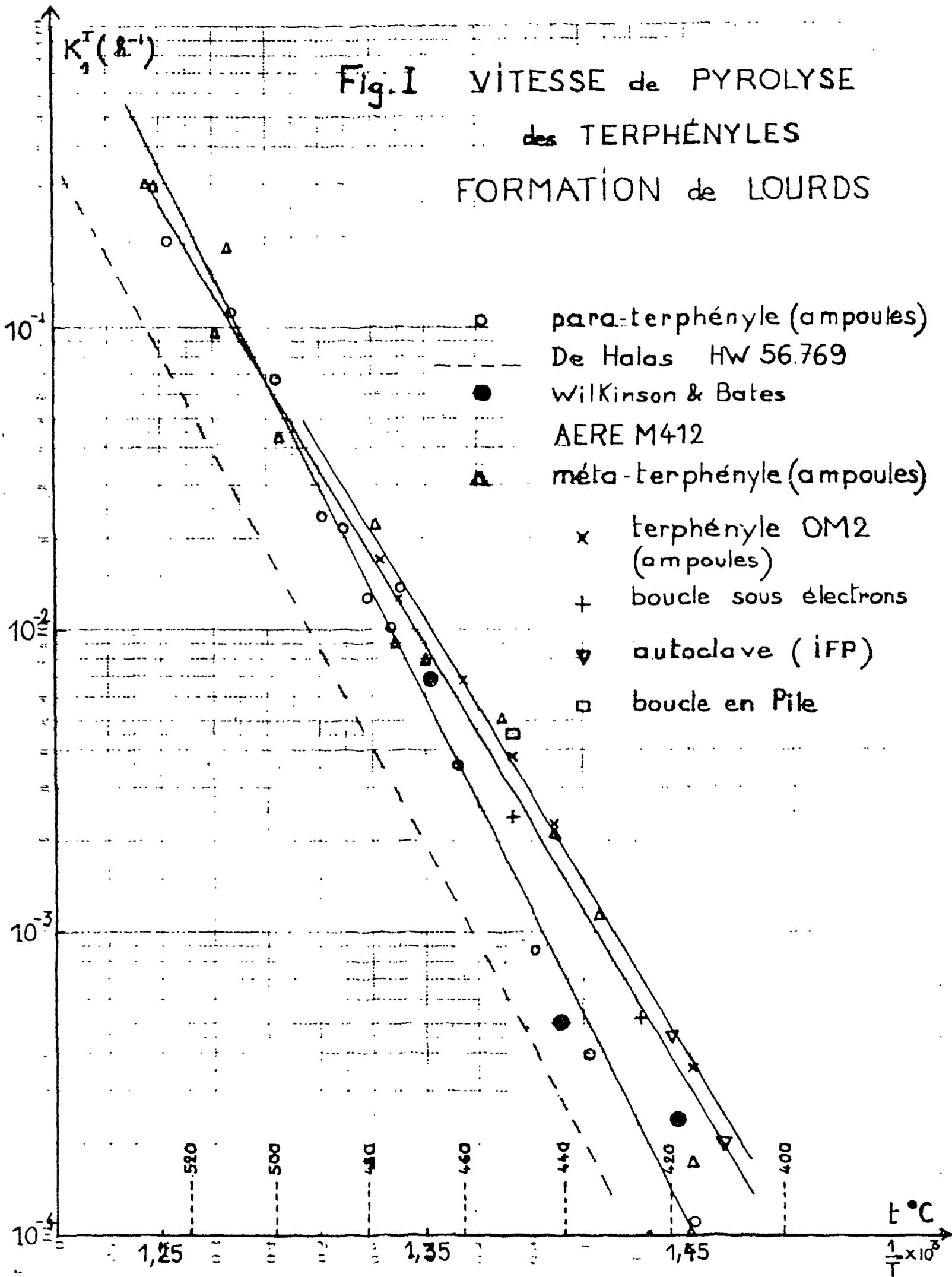
TABLEAU VI

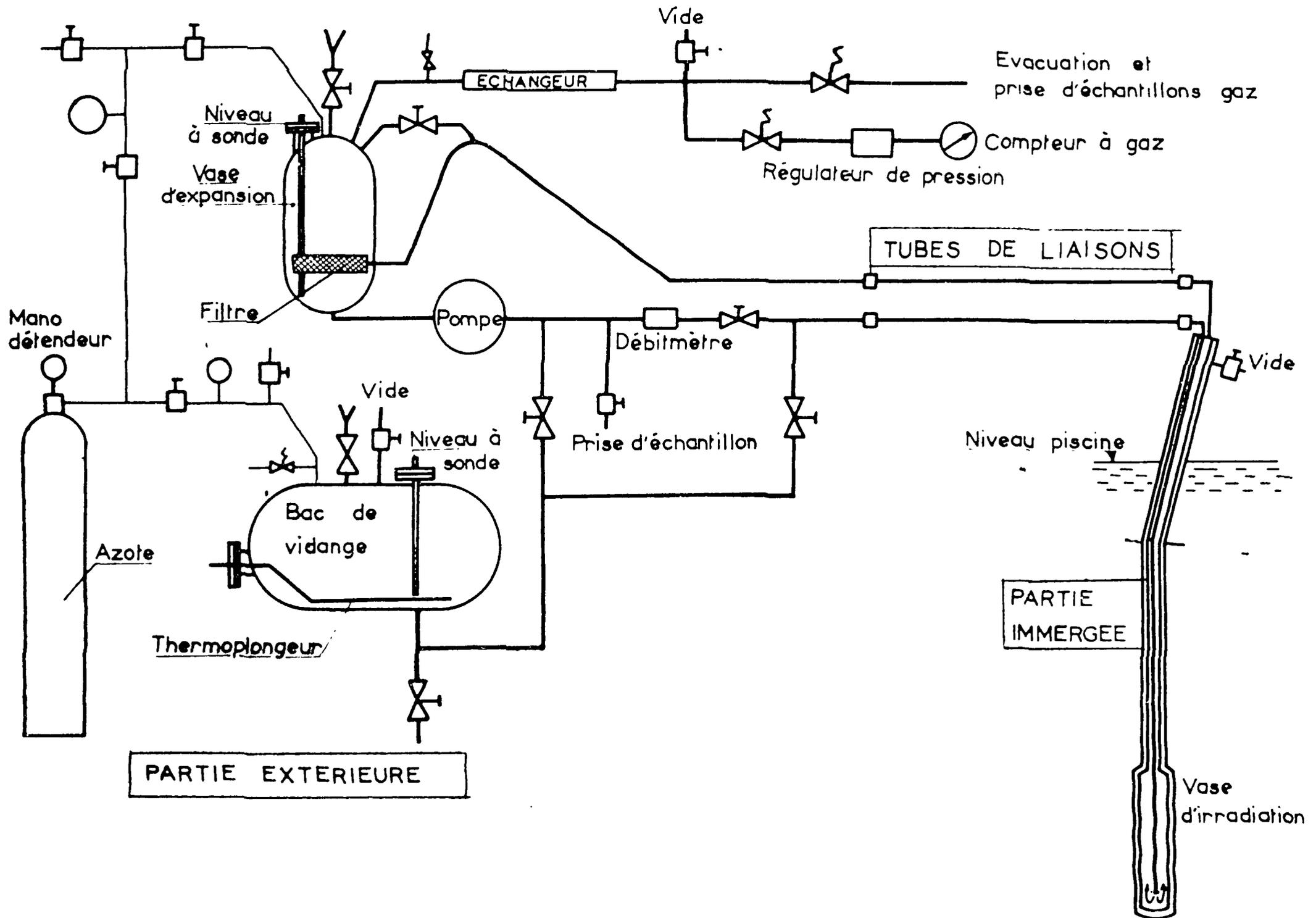
Vitesse de décomposition et G radiochimique initial des coupes

alkylphénanthrène

Température	A K P		O M 2	
	k (wh/g) ⁻¹	G° (-)	k (wh/g) ⁻¹	G° (-)
200 °C	0,0129 (BLO 1)	0,17	0,02 (BLO 2)	0,23
360 °C	0,0136 (BLO 1)	0,18	0,027 (BLO 2)	0,31
380 °C	0,025 (BLO 1)	0,35	0,030 (BLO 2)	0,36
400 °C	0,274 (BLO 3)	3,86	0,0605 (BLO 3)	0,70

Fig. I VITESSE de PYROLYSE
des TERPHÉNYLES
FORMATION de LOURDS





- Fig. 2 -

Boucle organique n° 2. - Schéma de principe.

53
G (omp)

Fig III VITESSE INITIALE DE RADIOLYSE G (omp)
(BLO.2 - BLO.3)

Courbe I : Résultats BLO.2
Courbe II : " BLO.3

- 18 -

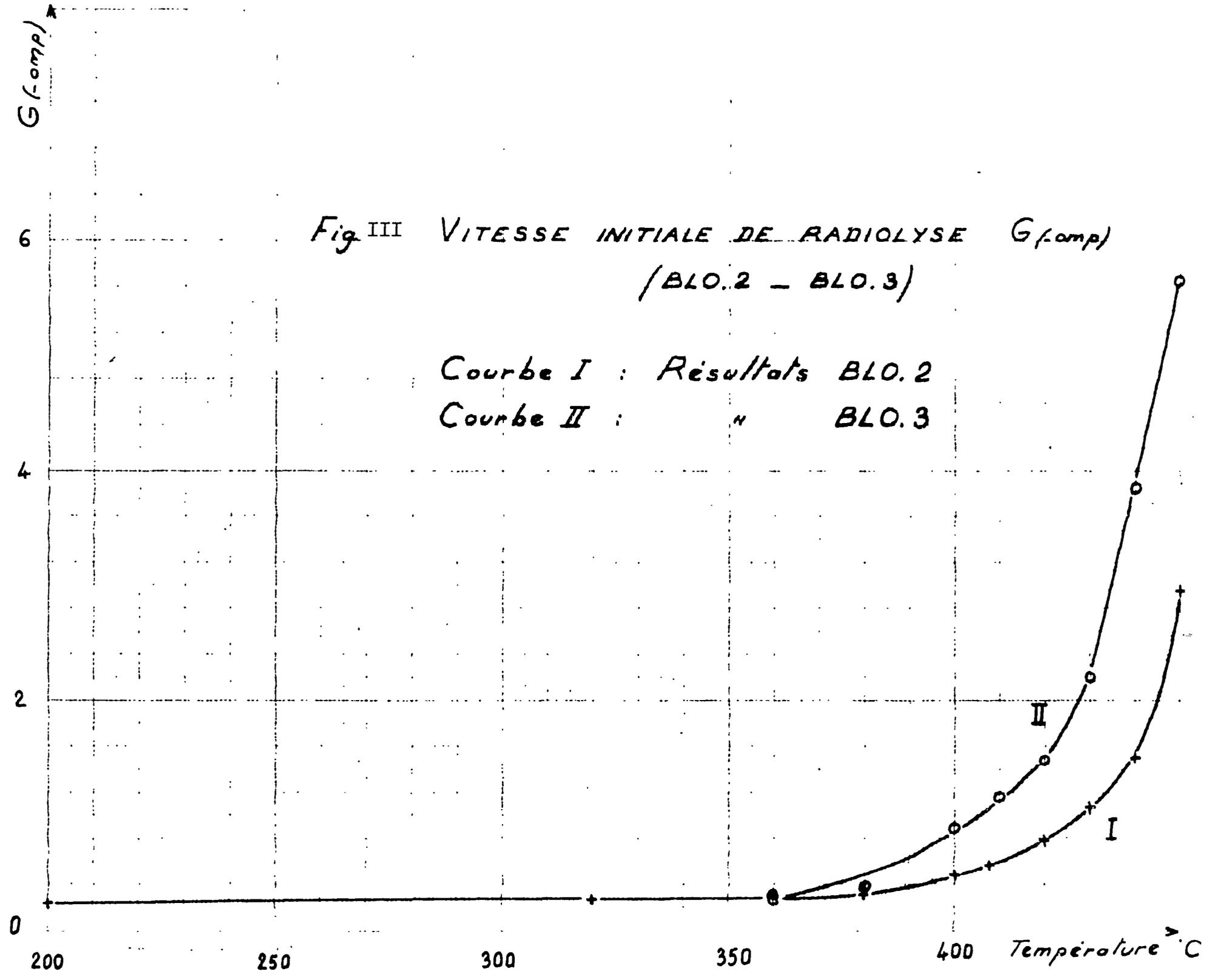
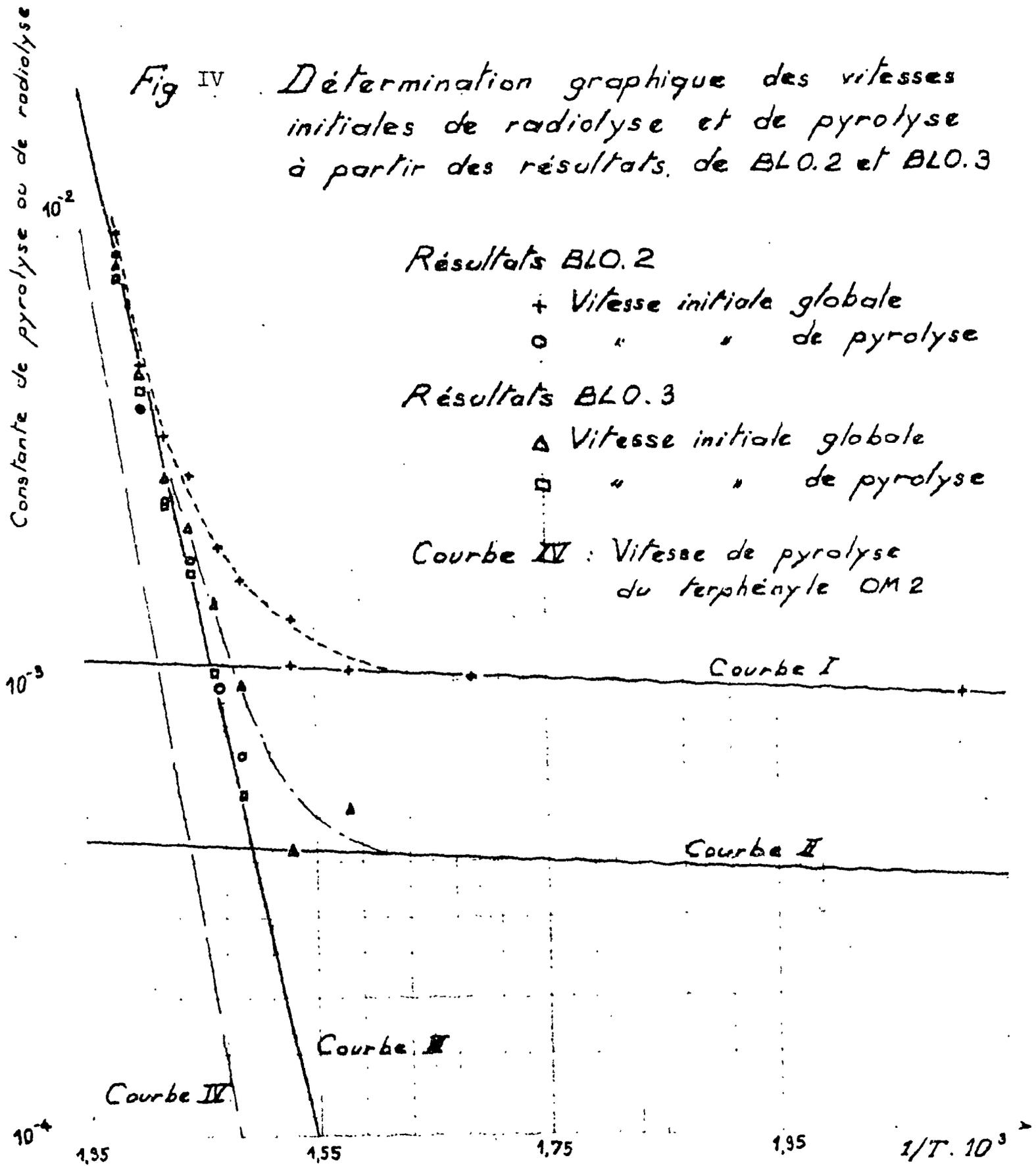


Fig IV Détermination graphique des vitesses initiales de radiolyse et de pyrolyse à partir des résultats de BLO.2 et BLO.3



FIN