

EUR 287.f

REPRINT

COMMUNAUTÉ EUROPÉENNE DE L'ÉNERGIE ATOMIQUE - EURATOM

**STABILITÉ THERMIQUE ET RADIOLYTIQUE
DES THERPHENYLES**

par

A. HOULLIER (Progil) - J.R. PUIG (C.E.A.)

1963



PROGRAMME ORGEL

Texte établi par le Commissariat à l'Énergie Atomique
et la Société Progil dans le cadre des contrats Euratom
No. 013-60-12 ORG F et No. 015-60-12 ORG F, et présenté
au XXXIII^e Congrès International de Chimie Industrielle,
Toulouse-Bordeaux, Septembre-Octobre 1961

Article paru dans
ENERGIE NUCLEAIRE
Vol. 4, No. 5 - 1962

AVERTISSEMENT

Le présent document a été élaboré sous les auspices de la Commission de la Communauté Européenne de l'Energie Atomique (EURATOM).

Il est précisé que la Commission d'Euratom, ses cocontractants ou toute personne agissant en leur nom :

- 1° — Ne garantissent pas l'exactitude ou le caractère complet des informations contenues dans ce document, ni que l'utilisation d'une information, d'un équipement, d'une méthode ou d'un procédé décrit dans le présent document ne portent pas atteinte à des droits privés.
- 2° — N'assument aucune responsabilité pour les dommages qui pourraient résulter de l'utilisation d'informations, d'équipements, de méthodes ou procédés divulgués dans le présent document.

This reprint is intended for restricted distribution only. It reproduces, by kind permission of the publisher, an article from „ENERGIE NUCLEAIRE“, Vol. 4, No. 5 - 1962, 343-351. For further copies please apply to Les Publications Techniques Associées, 2, rue Saint-Dominique — Paris VII, France.

Dieser Sonderdruck ist für eine beschränkte Verteilung bestimmt. Die Wiedergabe des vorliegenden in „ENERGIE NUCLEAIRE“, Vol. 4, Nr. 5 - 1962, 343-351 erschienenen Aufsatzes erfolgt mit freundlicher Genehmigung des Herausgebers. Bestellungen weiterer Exemplare an Les Publications Techniques Associées, 2, rue Saint-Dominique — Paris VII, France, zu richten.

Ce tiré-à-part est exclusivement destiné à une diffusion restreinte. Il reprend, avec l'aimable autorisation de l'éditeur, un article publié dans «ENERGIE NUCLEAIRE», Vol. 4, N° 5 - 1962, 343-351. Tout autre exemplaire de cet article doit être demandé à Les Publications Techniques Associées, 2, rue Saint-Dominique — Paris VII, France.

Questo estratto è destinato esclusivamente ad una diffusione limitata. Esso è stato riprodotto, per gentile concessione dell'Editore, da «ENERGIE NUCLEAIRE», Vol. 4, N° 5 - 1962, 343-351. Ulteriori copie dell'articolo debbono essere richieste a Les Publications Techniques Associées, 2, rue Saint-Dominique — Paris VII, France.

Deze overdruk is slechts voor beperkte verspreiding bestemd. Het artikel is met welwillende toestemming van de uitgever overgenomen uit „ENERGIE NUCLEAIRE“, Vol. 4, no. 5 - 1962, 343-351. Meer exemplaren kunnen besteld worden bij Les Publications Techniques Associées, 2, rue Saint-Dominique — Paris VII, France.

Stabilité thermique et radiolytique des terphényles

Étude des fluides organiques refroidisseurs-modérateurs de piles atomiques

Stabilité thermique et radiolytique des terphényles⁽¹⁾

par

A. HOULLIER

et

J.-R. PUIG

Laboratoire central de Recherches
de la Société Progil

Département de Physico-chimie du
Commissariat à l'Énergie Atomique

Les terphényles ont des propriétés physiques et chimiques favorables quant à leur emploi comme fluides modérateurs ou caloporteurs dans les réacteurs nucléaires.

On a étudié la stabilité thermique des terphényles dans le domaine de températures compris entre 416 et 525°C, et leur comportement sous rayonnement entre 300 et 400°C. Les essais ont été effectués en ampoules.

On examine en particulier le comportement thermique et radiolytique du para-terphényle que l'on compare ensuite avec celui des autres isomères et des produits commerciaux.

OBJET ET INTÉRÊT DE L'ÉTUDE

Depuis quelques années l'emploi des fluides organiques notamment des terphényles — comme agents modérateurs caloporteurs de réacteurs nucléaires suscite un réel intérêt de nombreux pays.

En dehors de leur bonne stabilité thermique et radiolytique, qui les place en tête des fluides organiques caloporteurs,

les terphényles présentent un certain nombre d'avantages :

- faible tension de vapeur à haute température permettant de travailler sous des pressions peu élevées ;
- action corrosive nulle vis-à-vis des matériaux usuels de construction ;
- faible teneur en impuretés minérales activables permettant un accès aisé des circuits hors pile.

¹⁾ Communication au XXXIII^e Congrès International de Chimie Industrielle, Toulouse-Bordeaux, 28 septembre - 8 octobre 1961.

Ces travaux, dont on présente ici les résultats partiels, sont réalisés par le Commissariat à l'Énergie Atomique et par la Société Progil en collaboration avec Euratom dans le cadre des contrats 12-ORG F et 015-60-12-ORG F passés par la Commission au programme ORGEL.

Les auteurs tiennent à remercier la Commission de l'Euratom qui leur a permis de communiquer les résultats de ces travaux au XXXIII^e Congrès de Chimie Industrielle de Bordeaux et de les publier dans la *Revue Nucléaire*.

Fabriquant et utilisant les fluides organiques de chauffage, la Société Progil s'est intéressée très tôt à l'emploi possible des terphényles dans les réacteurs nucléaires et elle mit sur pied un important programme de recherches dont les objectifs principaux étaient initialement :

- la mise au point de méthodes analytiques ;

— la transposition aux terphényles des connaissances technologiques acquises dans le domaine de l'utilisation des fluides de chauffage classiques ;

— l'examen de la stabilité thermique et radiolytique.

L'étude de ce dernier point, qui fait l'objet de notre communication, fut entreprise en collaboration avec le Département de Physico-Chimie du Commissariat à l'Énergie Atomique à Saclay.

CONDITIONS OPÉRATOIRES

Les essais de stabilité thermique et radiolytique des terphényles sont effectués en ampoules sur des produits parfaitement dégazés. Les produits étudiés sont soit les isomères purs (ortho, méta, para-terphényle), soit les mélanges commerciaux.

La pyrolyse est conduite dans des fours dont la température est réglée à $\pm 4^\circ\text{C}$.

La radiolyse se fait dans un convertisseur de la pile EL-2, à Saclay. Ce convertisseur est équipé intérieurement d'un four qui permet de maintenir les échantillons à une température constante.

Après traitement thermique ou radiolytique, les produits de décomposition sont analysés. Ces produits sont sensiblement

de même nature, quel que soit le traitement subi par l'échantillon. Nous pouvons les diviser en trois groupes :

- les gaz dont on mesure le volume formé. Leur composition (hydrogène, méthane, éthylène, éthane) est déterminée par chromatographie.
- les produits légers, notamment le benzène qui est récupéré pendant la récupération des gaz, et le diphényle.
- les produits lourds, dont la concentration est déterminée par microdistillation du produit décomposé.

Après avoir brièvement décrit nos conditions opératoires, nous traiterons successivement de la stabilité thermique et de la stabilité radiolytique des terphényles.

Nous examinerons en détail le comportement pyrolytique et radiolytique du para-terphényle. Nous essaierons ensuite de comparer le comportement des autres isomères et des produits commerciaux, que nous avons déjà étudiés, à celui du para-terphényle.

ÉTUDE DE LA STABILITÉ THERMIQUE DU PARA-TERPHÉNYLE

La stabilité thermique du para-terphényle a été étudiée dans le domaine de températures comprises entre 416 et 525°C . Les essais ont été conduits pendant des temps variables permettant de déterminer :

- 1^o) — les vitesses initiales de décomposition,
- 2^o) — l'évolution des produits de décomposition en fonction de la température et du temps.

Nous donnons pour trois températures : 446 , 461 et 473°C , les courbes représentant les quantités de gaz et de produits lourds formés en fonction du temps.

La quantité globale de gaz formés (*fig. 1*) est une fonction croissante du temps de pyrolyse. En début de pyrolyse les gaz sont presque exclusivement constitués par de l'hydrogène. Puis la concentration de ce dernier diminue alors que les quantités de méthane et d'hydrocarbures en C_2 , éthane surtout, augmentent considérablement (*fig. 2*).

Les « produits lourds » représentent en poids la majeure partie des produits de pyrolyse. Ces composés résultent, dans la phase initiale de la pyrolyse (ou de la radiolyse) des réactions de doublement des molécules de terphényle. Aux stades plus avancés ils sont constitués par des mélanges complexes.

Dans la phase actuelle de nos travaux, les analyses ont été limitées à la détermination des teneurs globales en produits lourds. La *figure 3* résume les résultats obtenus.

Enfin nous avons mis en évidence la formation d'ortho et de métaterphényle. La formation de ces isomères provient vraisemblablement de la recombinaison du diphényle et du

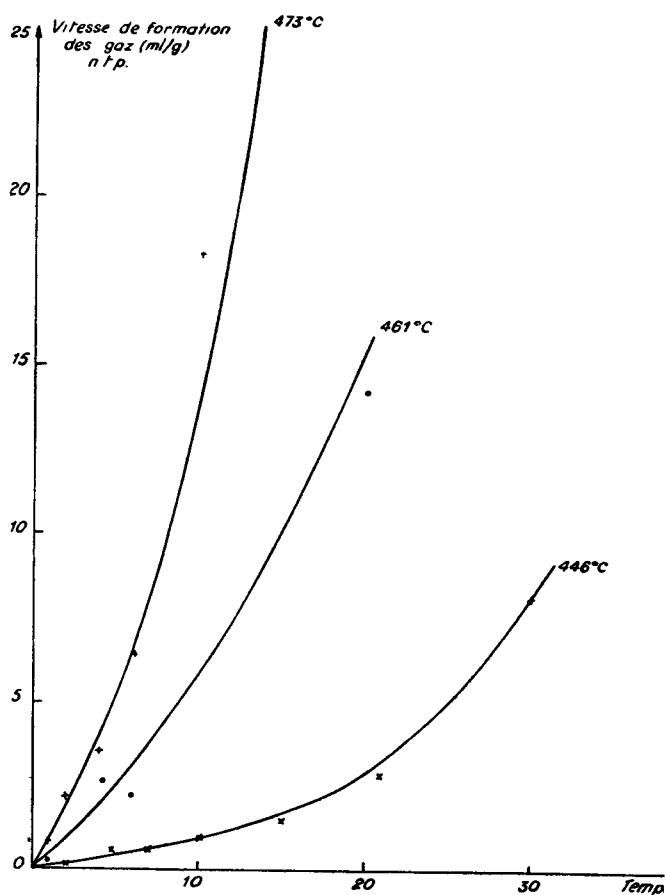


Fig. 1. — Para-terphényle. Formation des gaz à 446, 461 et 473°C .

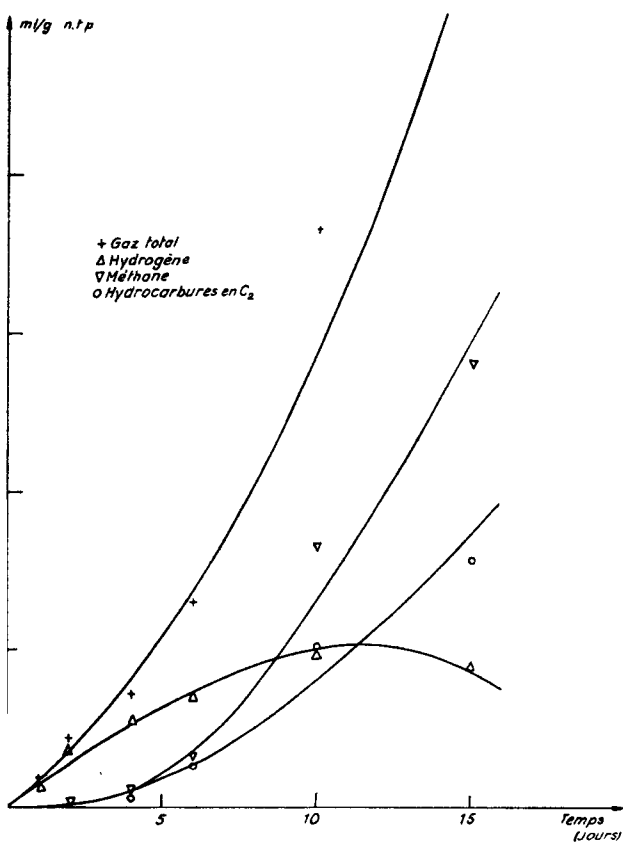
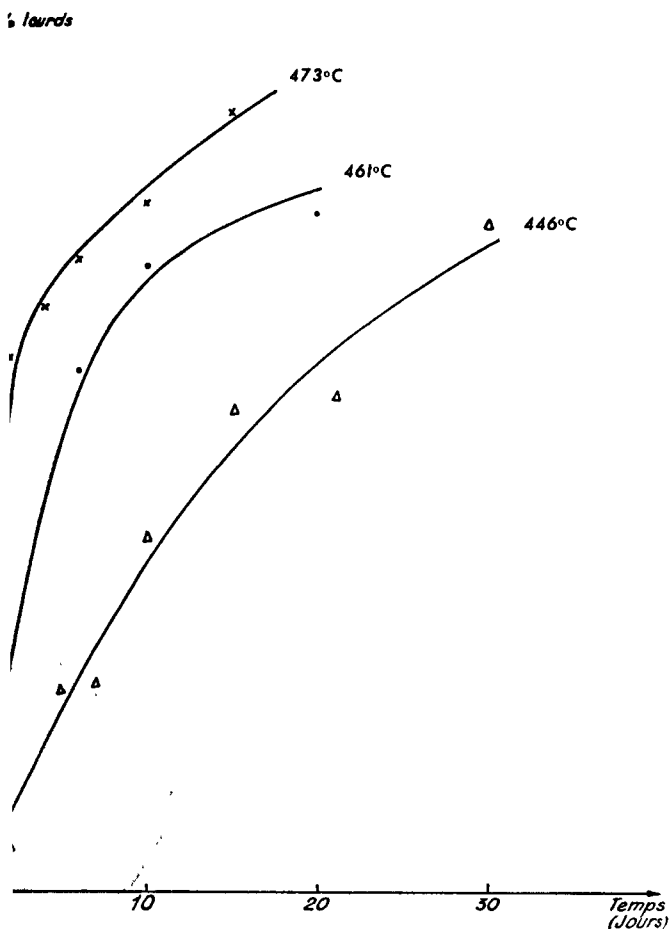


Fig. 2. — Para-terphényle. Formation des différents gaz à 473°C



3. Para-terphényle. Formation de produits lourds à 446, 461 et 473°C.

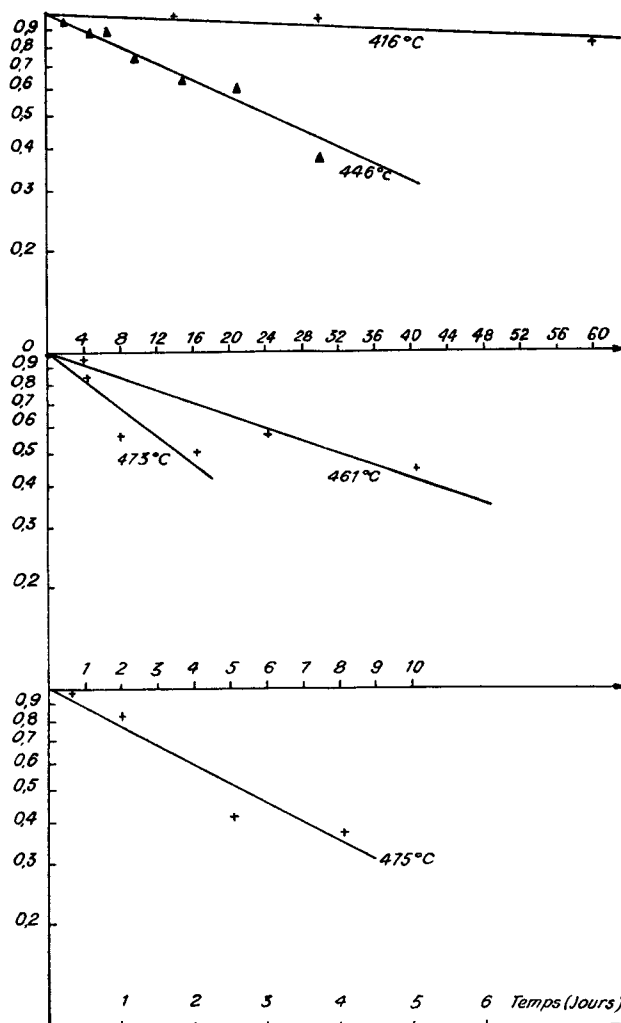


Fig. 4. — Para-terphényle. Ordre de la réaction.

benzène dont nous avons mentionné la formation, plutôt que d'une isomérisation du para-terphényle.

Notons enfin deux caractéristiques importantes des mélanges pyrolysés (ou radiolysés) :

- 1^o — Les produits lourds sont parfaitement solubles dans le terphényle. Nous sommes donc assurés de la parfaite homogénéité du fluide caloporteur et prévenus contre les risques de décantation qui seraient particulièrement gênants au point de vue hydraulique et thermique.
- 2^o — Le point de fusion du mélange terphényle-lourds diminue sensiblement et certains mélanges commerciaux initialement solides à la température ordinaire se transforment en liquides visqueux pour des teneurs en polymère approchant 30 %.

Cinétique de pyrolyse

L'interprétation graphique (fig. 4) de nos résultats montre que la vitesse de disparition du terphényle initial peut être représentée par :

$$v = \frac{-dC}{dt} = k_I C.$$

Cette relation exprime que la pyrolyse obéit à une cinétique de réaction du premier ordre et que la fraction C de terphényle résiduel au temps t peut être représentée par une relation de la forme :

$$C = C_0 e^{-k_1 t}$$

Nous avons pu vérifier que les variations de la constante de vitesse (fig. 5) suivaient la relation d'Arrhénius.

$$k_1 = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{R T}}$$

l'énergie d'activation correspondante étant de 74 ± 5 kcal/mole pour le para-terphényle.

Influence de divers paramètres

Au cours de nos essais, nous avons étudié l'influence de divers paramètres sur la pyrolyse : influence de l'oxygène, de parois métalliques, etc.

Des essais de pyrolyse effectués en présence d'une atmosphère d'oxygène contrôlée (la pression d'oxygène était respectivement fixée à 10^{-2} , 10^{-1} , 1, 10, 50 et 100 mm de Hg avant

l'essai) nous ont permis de constater que les formations de gaz et de produits lourds n'étaient pas sensiblement affectées tant que la pression d'oxygène restait inférieure à 10 mm de mercure.

Au-delà de cette valeur, la décomposition du produit est sensiblement augmentée. Les gaz contiennent du gaz carbonique.

L'étude de l'influence des autres facteurs :

- rapport volume terphényle/surface des ampoules,
 - pyrolyse en présence de certains métaux,
- a été ébauchée.

La nature des métaux semble avoir aussi des effets divers sur la stabilité thermique des terphényles.

Comparaison avec le comportement des autres isomères et des produits commerciaux

L'étude de la stabilité thermique des isomères ortho et méta d'une part, de certains produits commerciaux d'autre part, est actuellement en cours.

Des résultats préliminaires, fondés sur la formation de gaz, qui est la moins caractéristique, semblent indiquer que l'ortho et le métaterphényle ont une stabilité thermique plus faible que celle du paraterphényle. La stabilité du terphényle OM.1 qui est un produit commercial, se situerait entre celle du paraterphényle et celle des isomères ortho et méta.

Exemple :

- A 442°C en 14 j : 3,4 ml/g de gaz pour l'OM.2
- en 15 j. : 1,49 ml/g de gaz pour le para-terphényle
- en 15 j : 6,45 ml/g de gaz pour le méta-terphényle

Par contre, nous avons observé que la formation des produits lourds semblait indépendante de la composition chimique des mélanges commerciaux, qu'il s'agisse des terphényles OM.1, OM.2 et OM.P (tableau I).

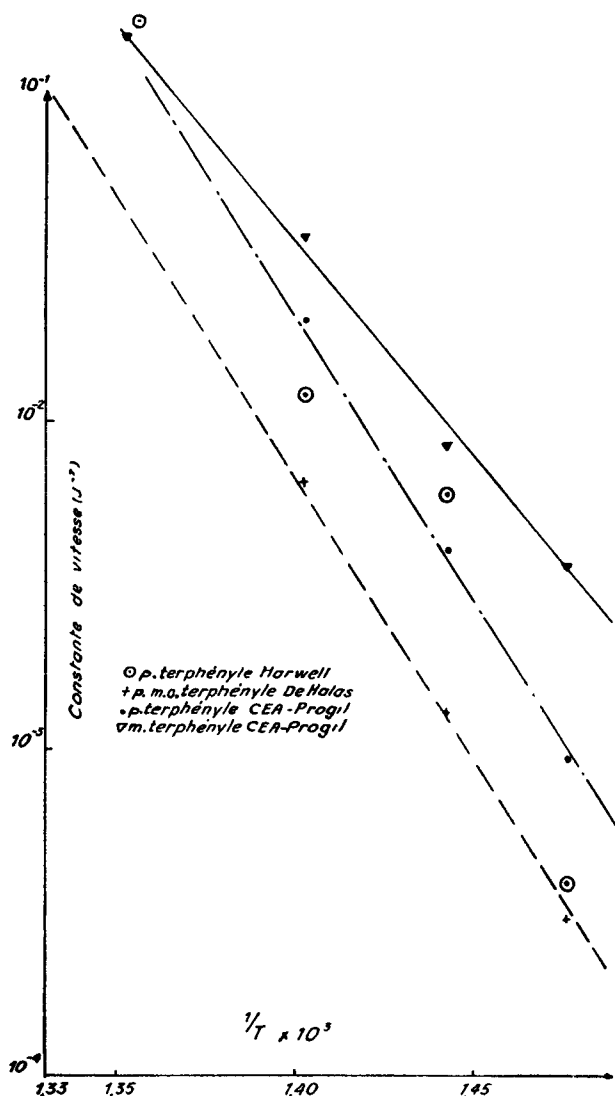


Fig. 5. — Constante de vitesse.

TABLEAU I

TEMPÉRA- TURE	TEMPS (JOURS)	% POLYMÈRE FORMÉ		
		OM. 1	OM. 2	OM.
426	6,7	7,3	7,5	8,3
426	13	20	19	17,2
432	4,5	12,6	14,3	12,2
432	9	—	31,2	27,6
432	14	42,3	44,7	42,5
438	5	18,8	20,5	17
450	3	—	20,7	21,3
	8	44,7	46,8	50,2

Nous avons trouvé que l'énergie d'activation du paraterphényle était la suivante :

- $67,3 \pm 3,3$ kcal/mole (formation des gaz),
- $63,9 \pm 5$ kcal/mole (formation de lourds).

TABLEAU II
Comparaison des constantes de vitesse

TEMPÉRATURE (°C)	K ₀ JOUR ⁻¹							
	NOS RÉSULTATS				HARWELL		DE HALAS	
	m-TERPHÉNYLE		p-TERPHÉNYLE		p-TERPHÉNYLE		p-m-o-TERPHÉNYLE	
400	3,6	10 ⁻³	9,38	10 ⁻⁴	3,9	10 ⁻⁴	3	10 ⁻⁴
420	8,4	10 ⁻³	4,08	10 ⁻³	6,0	10 ⁻³	1,3	10 ⁻³
440	3,6	10 ⁻²	2,06	10 ⁻³	1,2	10 ⁻²	6,48	10 ⁻³
466	1,44	10 ⁻¹	1,39	10 ⁻¹	1,67	10 ⁻¹	4,32	10 ⁻²

comparaison avec les résultats publiés à ce jour

Conclusion

Nous avons comparé nos résultats à ceux publiés à ce jour par HALAS [1], WILKINSON, BATES et BURNS [2] (tableau II p. 5).

Pour le para-terphényle nous constatons que :

les énergies d'activation trouvées sont en bon accord (70 kc, 72 kc, 74 kc) ;

les constantes de vitesse sont sensiblement identiques à celles données par WILKINSON (nos valeurs sont 3 fois plus grandes que celles publiées par de HALAS) ;

l'énergie d'activation du méta-terphényle est sensiblement plus faible que celle trouvée par de HALAS.

Bien que nos études sur la stabilité thermique des terphényles ne soient pas terminées, nous pouvons dire dès à présent que ces produits sont thermiquement stables en-dessous de 400°C. De plus, si on admet que dans une installation utilisant uniquement ces produits comme fluides caloporteurs, une partie seulement du circuit est à une température critique, on peut certainement échanger économiquement des calories en utilisant ces produits à des températures de l'ordre de 430-440°C.

Le problème de l'emploi des terphényles comme fluides de transfert thermique semble donc relativement aisé si on considère seulement l'aspect thermique. Nous allons voir maintenant quel est l'effet du rayonnement sur ces produits en abordant l'examen de leur stabilité radiolytique.

ÉTUDE DE LA STABILITÉ RADIOLYTIQUE

Les terphényles, comme tous les produits organiques, sont sensibles aux actions ionisantes des rayonnements.

Dans un réacteur nucléaire deux sortes d'interactions sont à considérer :

- L'interaction du rayonnement gamma qui agit surtout par effet Compton ;
- L'interaction des neutrons rapides avec l'hydrogène. Ces neutrons arrachent des protons de recul qui ont un pouvoir ionisant élevé.

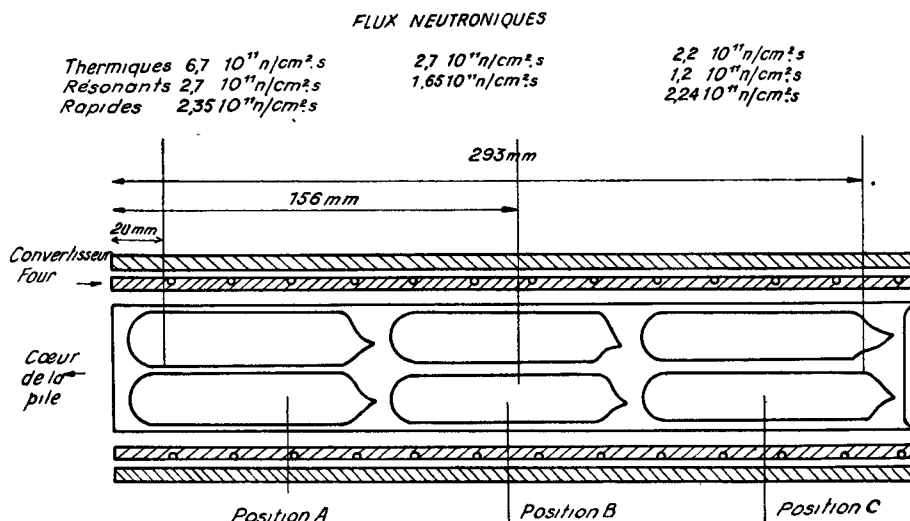


Fig. 6. — Disposition des ampoules dans le container à irradiation. Valeur des flux aux positions repérées.

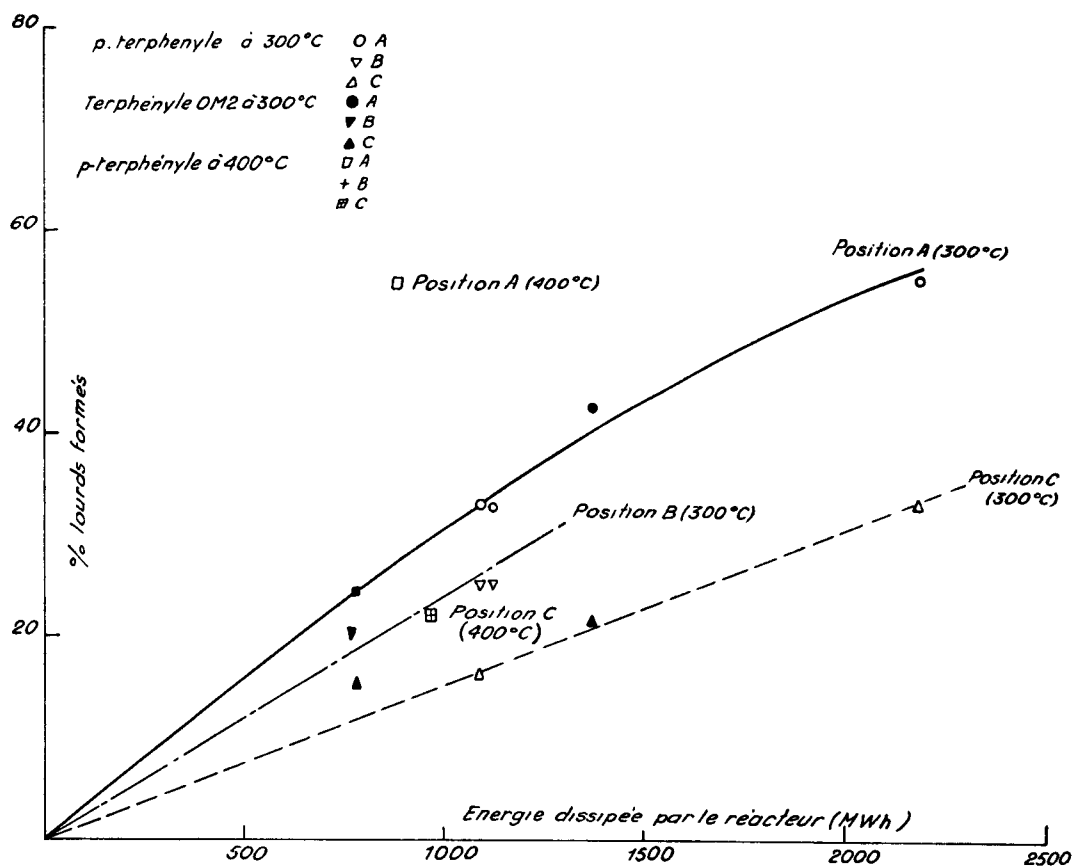


Fig. 7. — Radiolyse du para-terphényle et du terphényle OM 2. Formation de produits lourds à 300 et 400°C.

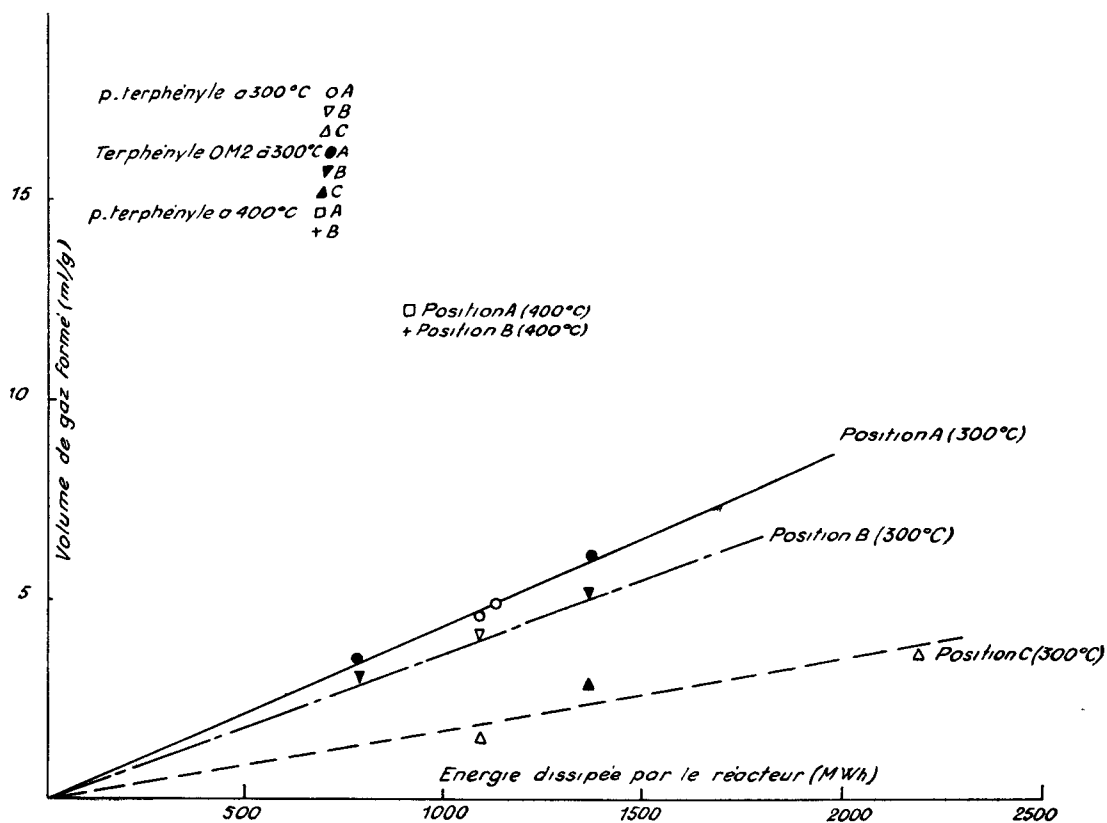


Fig. 8. — Radiolyse du para-terphényle et du terphényle OM 2. Formation de gaz à 300 et 400°C.

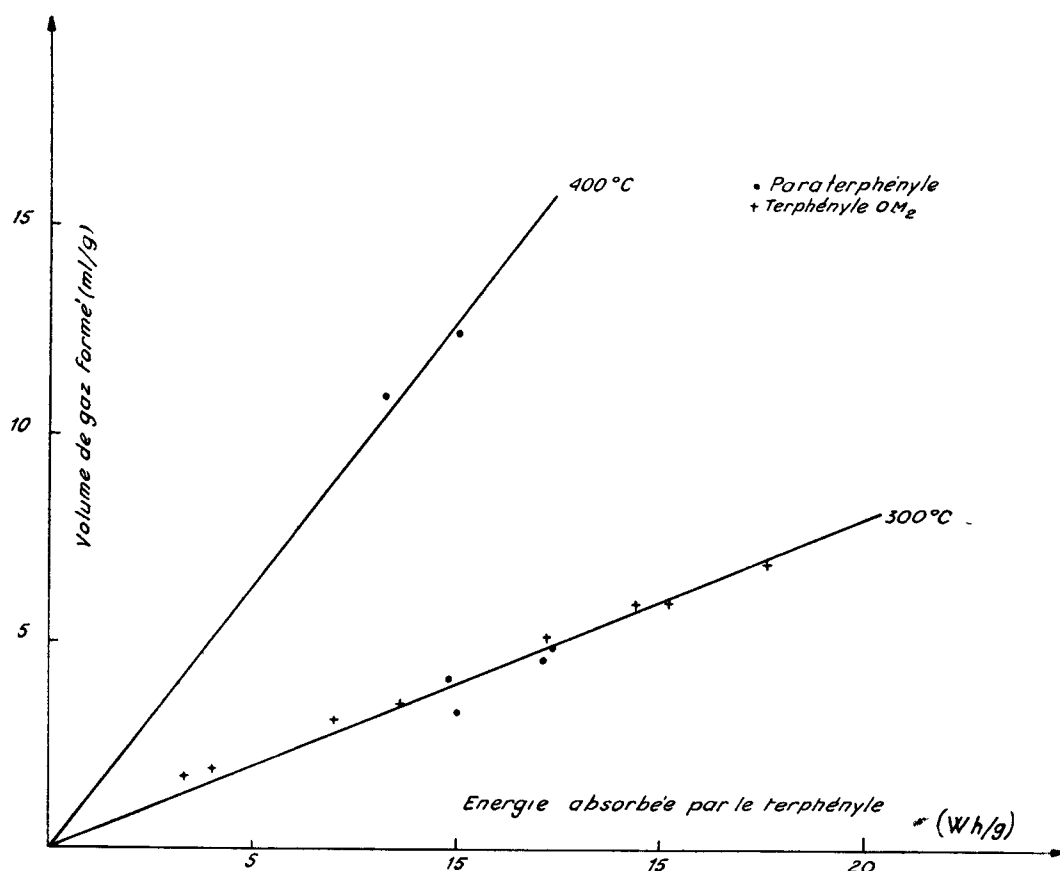


Fig. 9. — Radiolyse du para-terphényle et du terphényle OM 2. Formation de gaz à 300 et 400°C en fonction de la dose.

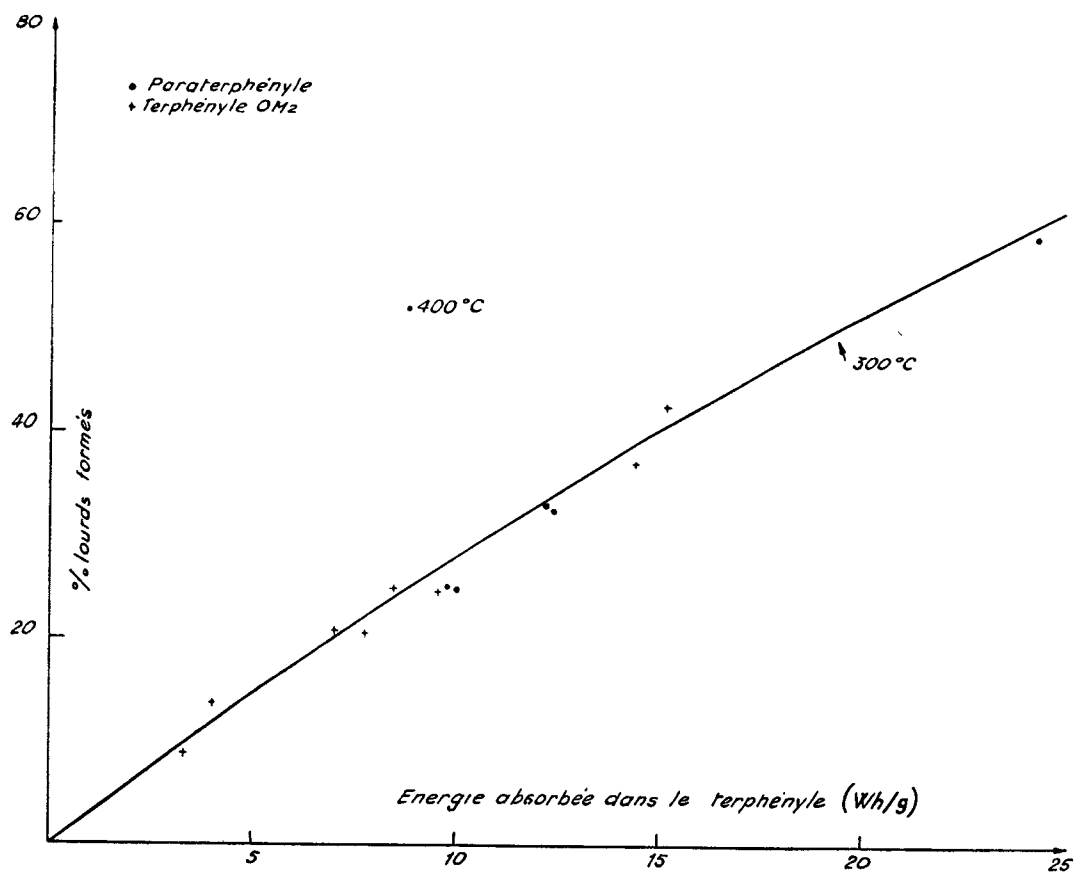


Fig. 10. — Radiolyse du para-terphényle et du terphényle OM 2. Formation de produits lourds à 300 et 400°C en fonction de la dose.

De tous les produits organiques, les composés aromatiques sont ceux qui présentent la meilleure stabilité vis-à-vis des rayonnements. Deux sortes de composés aromatiques ont été étudiées : les composés à noyaux accolés (naphthalène, anthracène, phénanthrène), et les composés en chaîne (diphényle, terphényles, polyphényles supérieurs). Les représentants de la première catégorie donnent en général des produits lourds de décomposition peu solubles. Au contraire, et comme nous l'avons déjà mentionné, les produits de décomposition des terphényles sont parfaitement solubles dans le terphényle non décomposé.

Dosimétrie

La stabilité radiolytique d'un produit se mesure par son facteur « G » de décomposition.

Ce facteur est défini par le nombre de molécules de produit irradié décomposées par 100 eV d'énergie absorbée.

Cette notion de facteur « G » nous amène donc à examiner le problème de la détermination de la dose absorbée par un échantillon irradié. Nous l'évoquons brièvement en disant que ce problème nous préoccupe au premier chef et qu'actuellement des mesures de dosimétrie chimique et calorimétrique sont en cours pour compléter les mesures de flux neutroniques (fig. 6) peu utilisables.

La dosimétrie chimique se fait avec du cyclohexane. Ce composé présente la propriété de se décomposer de la même manière quelle que soit la nature et l'énergie du rayonnement incident.

La dosimétrie par calorimétrie est basée sur l'échauffement d'un matériau donné soumis au rayonnement du réacteur. Cette technique présente, en dehors de sa bonne précision, l'avantage de séparer l'effet des rayons gamma et des neutrons rapides par le choix approprié des matériaux cibles.

Deux types de calorimètres peuvent être utilisés :

- Les calorimètres adiabatiques qui permettent de faire des mesures discontinues de dose absorbée, la pile fonctionnant à une puissance constante ;
- Les calorimètres isothermes, qui présentent l'avantage de faire du « monitoring » continu et évitent de tenir compte des variations de régime, toujours possibles, de la pile.

Radiolyse du para-terphényle et du terphényle OM 2

Nous avons fait un certain nombre d'essais de radiolyse du paraterphényle à 300 et 400°C. Les analyses des produits de

décomposition ont été faites comme nous l'avons déjà mentionné.

La détermination de la dose absorbée par nos échantillons étant en cours, nous indiquerons d'abord sur le schéma (1) représentant notre dispositif expérimental les flux neutroniques qui ont été mesurés.

Nous présentons nos résultats sous forme de courbes en fonction de la dose absorbée ; cette dose est exprimée en facteur k près par l'énergie libérée par le réacteur pendant la durée d'un essai (ce facteur k sera déterminé expérimentalement à partir des essais de dosimétrie qui sont actuellement en cours).

La figure 7 est relative à la formation de produits en fonction de la dose absorbée pour chacune des positions A, B et C des ampoules.

La figure 8 donne la formation de gaz dans les conditions d'essai.

Des déterminations récentes de dosimétrie, effectuées sur le cyclohexane et des verres doseurs du type MV 1, nous ont permis de calculer l'énergie absorbée par gramme de terphényle irradié. Nous avons trouvé que 1 000 MW/h correspond respectivement à 11 et 9 W-h/g pour les positions A et B.

Nous pouvons donc :

- d'une part, présenter les courbes de formation de polymère en fonction de la dose absorbée exprimée en W-h/g (fig. 9 et 10) ;
- d'autre part, donner une valeur expérimentale de $G_{\text{polymère}}$ et G_{gaz} lourds. Nous trouvons respectivement pour ces valeurs :

$$\begin{aligned} G_{\text{polymère}} &= 0,32 \text{ à } 0,34 \text{ à } 300^\circ\text{C} \\ G_{\text{gaz}} &\simeq 0,05 \text{ à } 300^\circ\text{C}. \end{aligned}$$

Ces résultats montrent que le para-terphényle et le terphényle OM.2 ont une stabilité radiolytique comparable à 300°C.

D'autre part, si on compare la décomposition du terphényle à 300 et 400°C, on constate que l'influence de la température est importante.

Conclusion

Ce rapide examen de la radiolyse souligne l'importance du phénomène sur la stabilité des terphényles et justifie l'importance du programme de recherches actuellement en cours.

Il ne nous paraît pas inutile de rappeler que la dosimétrie est à la base de l'interprétation des essais et que nous faisons de grands espoirs sur la calorimétrie pour nous permettre de déterminer la dose absorbée.

RÉFÉRENCES CITÉES

[1] DE HALAS - H. W. 56.769 : Kinetics of the decomposition of organic Reactor Coolants (juillet 1958).

[2] WILKINSON, BATES, BURNS ... AERE M 412 : The Radiation and thermal Stability of some Potential organic Moderator Coolants.

Part III Thermal Stability of para-terphenyl and Santow Harwell

SUMMARY

Research on the organic coolant-moderator fluids of atomic piles. Thermal and radiolytical stability of the terphenyls

The terphenyls have favorable physical and chemical properties in regard to their use as moderator or heat-transfer fluids in clear reactors.

The thermal stability of terphenyls in the temperature range from 416 to 525°C and their behaviour under radiation between 300 and 400°C have been studied. The tests were conducted in glass flasks.

The thermal and radiolytic behaviour of para-terphenyl is specially examined and is then compared to that of other isomers and commercial products.

KURZREFERAT

Untersuchung der als Kernreaktor-Kühl-Bremsmittel gebrauchten organischen Flüssigkeiten. Radiolytische und thermische Beständigkeit der Terphenyle

Die Terphenyle sind chemisch und physikalisch als Bremsmittel oder Wärmeträger in Kernreaktoren geeignet.

Die Wärmebeständigkeit der Terphenyle zwischen 416 und 525°C wird untersucht sowie deren Verhalten bei Bestrahlung zwischen 300 und 400°C. Die Versuche wurden in Ampullen ausgeführt.

Insbesondere wird die radiolytische und thermische Beständigkeit des Para-Terphenyls untersucht, die danach mit derjenigen der anderen Isomeren und der Handelsprodukte verglichen wird.



