

50376
1970
195

50376
1970
195

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ES SCIENCES

Mention Sciences Appliquées

par

Bernard LEFRANCOIS

Ingénieur E.P.C.I.

Ingénieur à la Société Chimique des Charbonnages

Chargé d'un Enseignement à l'E.N.S.C.L.



CONTRIBUTION A LA MISE AU POINT D'UN NOUVEAU

PROCEDE DE PRODUCTION D'EAU LOURDE

Soutenue le 9 Juillet 1970 devant la commission d'examen

M. G. TRIDOT

Président

MM. M. LUCQUIN

Examineurs

J. M. LEROY

MM. G. CHAMPETIER

Membres Invités

H. GARDY



UNIVERSITE DE LILLE
FACULTE DES SCIENCES

DOYENS HONORAIRES

MM. H. LEFEBVRE, M. PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. ARNOUT, BROCHART, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, DEHEUVELS, DEHORNE, DOLLE, FLEURY, P. GERMAIN, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, MM. MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PAUTHENIER, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKY, CORDONNIER.

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie et Calcul Numérique
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Générale
M. BECART Maurice	I.U.T. Lille
M. BLOCH Vincent	Psychophysiologie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie Industrielle
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Mathématiques
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CORSIN Pierre	Paléobotanique
M. DECUYPER Marcël	Mathématiques
M. DEDECKER Paul	Mathématiques
M. le Doyen DEFRETIN René	Directeur du laboratoire de Biologie Maritime de Wimereux
M. DEHORS	Automatique
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Animale
M. FOURET René	Physique
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique des Fluides
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. LIEBAERT	I.U.T. Lille
M. MONTREUIL Jean	Chimie Biologique
M. MORIAMEZ Michel	I.U.T. Valenciennes
M. MARTINOT LAGARDE	Mécanique des Fluides
M. PEREZ Jean-Pierre	Physique
M. PHAM MAU QUAN	Mathématiques
M. POUZET Pierre	I.U.T. Lille
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Mathématiques
M. TILLIEU Jacques	Physique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Minérale Appliquée E.N.S.C.L.
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Animale
M. WATERLOT Gérard	Géologie et Minéralogie
M. WERTHEIMER Raymond	Physique

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. BENABOU Jean	Mathématiques
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. LEBRUN André	C.U.E.E.P.
M. PARREAU Michel	Mathématiques
M. SAVARD Jean	Chimie Générale
M. SCHALLER François	Biologie Animale
M. SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique
M. BODART Marcel	Biologie Végétale
M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique et Minérale 1er Cycle
M. DERCOURT Jean-Michel	Géologie et Minéralogie
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique
M. LINDER Robert	Biologie Végétale
Melle MARQUET Simone	Mathématiques
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Minérale Appliquée
M. PROUVOST Jean	Géologie et Minéralogie
M. VAILLANT Jean	Mathématiques

MAITRES DE CONFERENCES (et Chargés de Fonctions)

M. ABBAR	I.U.T. Amiens
M. AUBIN Thierry	Mathématiques Pures
M. BEGHIN Paul	Mécanique des Fluides
M. BILLARD Jean	Physique
M. BKOUCHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLET Pierre	Physique
M. BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BRIDOUX Michel	I.U.T. Béthune
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	Calcul Numérique
M. CHOQUET Marcel	I.U.T. Lille
M. CORTOIS Jean	Physique
M. COULON Jean-Paul	Electrotechnique
Mme DRAN Raymonde	Chimie Organique
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GRUSON Laurent	Mathématiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HERMAN Maurice	Physique
M. HUARD de la MARRE Pierre	Calcul Numérique
M. JOLY	Biologie Animale
Melle KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. LABLACHE COMBIER Alain	Chimie Générale
M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale

M. LANDAIS Jean	Chimie Organique
M. LAURENT François	Automatique
M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
Mme LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LEROY Jean-Marie	E.N.S.C.L.
M. LEROY Yves	I.U.T. Lille
M. LOUAGE Francis	Sciences Appliquées
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M. MAES Serge	Physique
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M. MESSELYN Jean	Physique
M. MIGEON Michel	Sciences Appliquées
M. MONSIGNY Michel	Chimie Biologique
M. MONTEL Marc	Physique
M. MONTUELLE Bernard	I.U.T. Lille
Mme MORIAMEZ BOULLET Claude	I.U.T. Valenciennes
M. NICOLE Jacques	E.N.S.C.L.
M. PANET Marius	Electrotechnique
M. PAQUET Jacques	Sciences Appliquées
M. PARSY Fernand	Mécanique des Fluides
M. PONSOLLE	C.S.U. Valenciennes
M. POVY Jean-Claude	Sciences Appliquées
M. RACZY	Radioélectricité
M. ROOS Philippe	I.U.T. Lille
M. ROY Jean-Claude	Psychophysiologie
M. SAADA Georges	Physique
M. SALMER Georges	Electronique
M. SMET Pierre	Physique
M. SEGUIER Guy	I.U.T. Béthune
M. THOMAS Daniel	C.S.U. Valenciennes
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale
Mme ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques

Ce travail a été effectué au laboratoire et à la station d'essais des Usines Chimiques de Mazingarbe.

Nous tenons à remercier Monsieur RICHARD et Monsieur BEDHOME, Directeurs Délégués aux Houillères du Bassin du Nord et du Pas de Calais, Monsieur BAUCHE, Directeur des Usines du Nord de la Société Chimique des Charbonnages, qui ont bien voulu me confier les recherches relatives à la mise au point d'un procédé original de production d'eau lourde.

Nous exprimons notre reconnaissance à Monsieur le Professeur TRIDOT, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, d'avoir accepté de parrainer nos travaux et de présider le jury de thèse.

Nos remerciements vont également à Monsieur le Professeur LUCQUIN et à Monsieur le Professeur LEROY, Directeur-adjoint de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, qui ont bien voulu examiner cet ouvrage et ont consenti à faire partie du jury.

Monsieur le Professeur CHAMPETIER, Membre de l'Institut, Directeur de l'Ecole Supérieure de Physique et Chimie Industrielles de la ville de Paris, dont nous fumes l'élève, et Monsieur le Professeur GARDY, Directeur de l'Institut de Génie Chimique de Toulouse, ont daigné s'intéresser à ces études: qu'il nous soit permis de leur en manifester notre gratitude.

Nous ne pouvons pas oublier nos collègues, Monsieur BOURGEOIS et Monsieur VANISCOTTE, qui nous ont aidé à résoudre certains problèmes difficiles: nous les prions de trouver ici un témoignage de notre amitié.

Depuis son identification en 1931, par UREY, le deutérium a trouvé de nombreuses utilisations.

S'il est employé couramment depuis sa découverte comme traceur en chimie et en biologie, pour élucider le mécanisme de réaction ou pour préciser certains métabolismes, il joue un rôle de plus en plus important en énergie nucléaire.

On sait en effet que l'eau lourde permet de tirer le meilleur rendement de la fission des noyaux d'uranium. Cette propriété a incité plusieurs pays à construire des piles modérées à l'eau lourde productrices d'énergie électrique: c'est ainsi que le programme nucléaire du Canada repose uniquement sur la filière "eau lourde". A coté de ces réacteurs de puissance qui demandent chacun plusieurs centaines de tonnes d'eau lourde, il faut citer les réacteurs de recherches, de plus en plus nombreux dans le monde.*

Nous voyons ainsi l'intérêt que présente la préparation de l'eau lourde.

Parmi les nombreux procédés de fabrication industrielle de l'eau lourde il est désormais reconnu que deux procédés seulement sont économiquement viables, ils utilisent tous deux des réactions d'échange isotopique: soit entre l'hydrogène sulfuré et l'eau, soit entre l'ammoniac et l'hydrogène.



Ce dernier échange isotopique est tel que, si on met en présence de l'ammoniac et de l'hydrogène**, le deutérium se concentre de préférence dans l'am-

* - Les autres applications, notamment les applications militaires ne conduisent qu'à des consommations très limitées d'eau lourde.

** - Tous deux à la teneur isotopique naturelle, voisine de 140 ppm.

moniac:



Le coefficient de partage ou "coefficient de séparation" est l'un des plus élevés que l'on connaisse: il est de 7 à -40°C . L'ammoniac étant liquide et l'hydrogène gazeux, la séparation entre les phases riche et pauvre en deutérium est facile. Cette réaction, découverte en 1950 par WILLMARTH et DAYTON, est catalysée par l'amidure de potassium que l'on peut dissoudre dans l'ammoniac. Les premières études françaises ont été réalisées dès 1957 par les Houillères du Nord et du Pas-de-Calais et le Commissariat à l'Energie Atomique et poursuivies à partir de 1961 avec l'aide des Sociétés de Construction Mécanique Procédés Sulzer et Air liquide.

On peut mettre en oeuvre l'échange "ammoniac-hydrogène" en vue de la production d'eau lourde selon deux variantes. Nous allons décrire la variante dite "monotherme" retenue par l'usine de Mazingarbe. Le schéma général est celui d'une distillation. L'échange isotopique est réalisé dans une colonne où le gaz de synthèse ($\text{N}_2 + 3 \text{H}_2$) lavé à contre courant par l'ammoniac, abandonne son deutérium à celui-ci. Le condenseur d'une distillation classique est remplacé ici par une synthèse d'ammoniac (c'est le coté "pauvre" de l'installation) et le bouilleur est remplacé par une dissociation d'ammoniac (coté "riche") qui permet la conversion de phase. Le gaz de synthèse se débarrasse de son deutérium dans la partie A (Fig.1) de la colonne d'échange, avant de former de l'ammoniac dans le réacteur de synthèse S. La plus grande partie de l'ammoniac produit peut être utilisé de façon classique: engrais,.... alors qu'une faible proportion sert à assurer le reflux liquide. L'ammoniac s'enrichit de haut en bas et est dissocié en C en azote et en hydrogène qui constituent le contre courant de gaz dans la partie B de la colonne d'échange. L'ammoniac enrichi est prélevé en D. Il subit ensuite un enrichissement final par distillation jusqu'au terme (ND_3) dans un atelier de finition. Le deutéro-ammoniac est dissocié, puis, par combustion, on obtient l'eau lourde.

Ce schéma très simple est compliqué par la présence du catalyseur, l'amidure de potassium. Celui-ci est en effet très sensible aux impuretés oxygénées et nous avons été amenés à traiter le gaz de synthèse dans un atelier d'épuration où les teneurs en oxygène, eau, oxyde de carbone, anhydride carbonique sont réduites en-dessous de la partie par million.

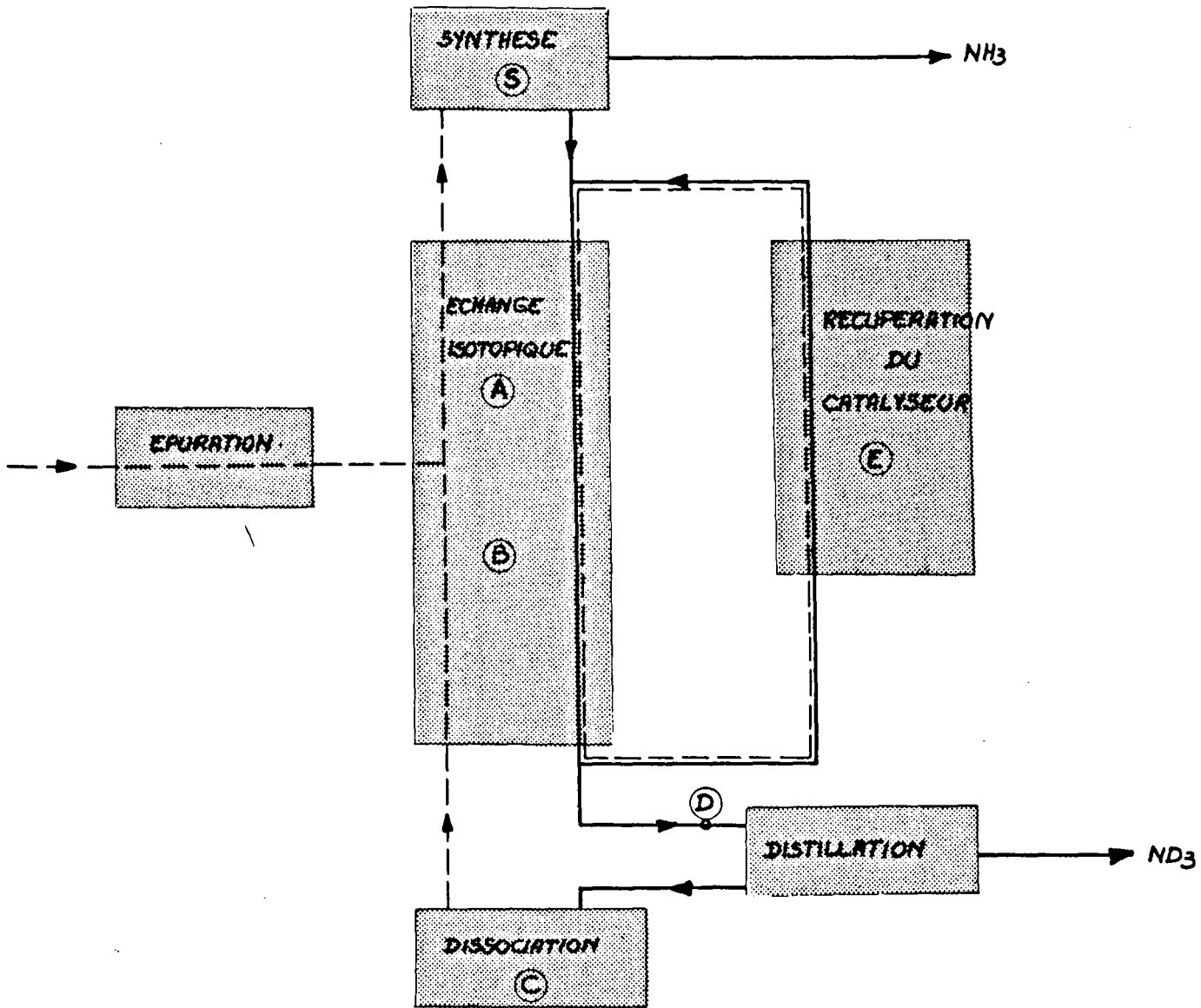
Enfin le catalyseur ne peut être dissocié, nous le séparons donc de

SCHEMA GENERAL DE L'USINE D'EAU LOURDE

DE MAZINGARBE

Figure 1

----- $N_2 + 3H_2$
————— NH_3
===== $NH_3 + NH_2K$



l'ammoniac par évaporation dans un atelier appelé "récupération du catalyseur"* (figuré en E) avant de l'envoyer vers la colonne d'échange isotopique. Nous venons ainsi d'énumérer les principaux ateliers de l'usine d'eau lourde de Mazingarbe: échange isotopique, épuration, récupération du catalyseur, dissociation de l'ammoniac, finition. Seul l'atelier d'échange isotopique fonctionne à une pression élevée (200 à 600 atm.). Les pressions de marche des ateliers de récupération de catalyseur, de dissociation d'ammoniac et de finition sont respectivement de 25, 60 et 1 atm.

La mise au point d'un nouveau procédé nécessite toujours des études fondamentales préliminaires. Dans le cas du procédé ammoniac-hydrogène celles-ci ont dû être très développées compte tenu des domaines de température et de pression (-50°C et plusieurs centaines d'atmosphères) envisagés et des fluides utilisés (hydrogène, ammoniac, amidure de potassium).

Nous exposerons dans un premier chapitre les résultats des études fondamentales portant notamment sur la composition des phases en présence et sur le coefficient de séparation de la réaction d'échange isotopique utilisée.

Nous montrerons ensuite (chapitre 2) les expériences et les calculs qui ont permis le dimensionnement des deux principaux ateliers: l'atelier d'échange isotopique et l'atelier de dissociation d'ammoniac.

Enfin, dans un troisième chapitre, nous examinerons comment, à partir des données précédentes, il est possible de calculer le schéma général de l'usine et d'en optimiser les principaux paramètres.

Ces études - et beaucoup d'autres - échelonnées entre 1957 et 1966, ont permis la construction de l'usine originale de Mazingarbe qui deviendra, nous l'espérons, l'ancêtre d'une nouvelle "filière" d'ateliers de production d'eau lourde.

Cette usine fonctionne très régulièrement depuis son démarrage qui a eu lieu en janvier 1968.

* - Le catalyseur s'est enrichi en deutérium dans la colonne A B . Il faut le débarrasser de celui-ci avant de l'envoyer dans la partie pauvre de l'échange, ceci est réalisé dans une tour T3 où il est mis en contact avec de l'ammoniac pauvre en deutérium (voir le chapitre "Calculs de schémas").

CHAPITRE I

ETUDES PRELIMINAIRES - CALCUL DE CONSTANTES

I - ETUDES PRELIMINAIRES - CALCUL DE CONSTANTES

A - Solubilité du mélange gazeux ($N_2 + 3 H_2$) dans l'ammoniac liquide

- 1 - Bibliographie
- 2 - Principe
- 3 - Appareil
- 4 - Mode opératoire
- 5 - Résultats
- 6 - Conclusions

B - Saturation en ammoniac du mélange gazeux ($N_2 + 3 H_2$) en présence d'ammoniac liquide

- 1 - Bibliographie
- 2 - Principe
- 3 - Appareil
- 4 - Mode opératoire
- 5 - Résultats
- 6 - Conclusions

C - Contribution à l'étude des facteurs de séparation du deutérium entre l'ammoniac et l'hydrogène

- 1 - Théorie et définition des facteurs de séparation effectifs
- 2 - Appareil
- 3 - Modes opératoires - Résultats
- 4 - Calcul des facteurs de séparation effectifs

D - Le système "Fréon 13 - Ammoniac" - Composition - Masse spécifique - Fugacités Coefficients d'activité

- 1 - Phase gazeuse
- 2 - Phase liquide
- 3 - Conclusion

E - Etudes annexes

- 1 - Viscosité de gaz sous haute pression - Corps purs
- 2 - Complément au diagramme "Entropie - Température" de l'ammoniac établi par DAVIES.

A - SOLUBILITE DU MELANGE GAZEUX (N₂ + 3 H₂) DANS L'AMMONIAC LIQUIDE

1 - BIBLIOGRAPHIE

Le but de cette étude est la détermination de la solubilité du mélange gazeux (N₂ + 3 H₂) dans l'ammoniac liquide entre -50 et + 50°C sous des pressions de 100, 300 et 500 kg/cm². La connaissance de la solubilité de l'hydrogène et de l'azote dans l'ammoniac est utile pour les calculs de bilans dans les usines d'ammoniac et d'eau lourde.

Plusieurs auteurs ont étudié la solubilité soit de l'hydrogène (1), (2), (3), (4) soit de l'azote (5), (6), (7), soit du mélange (N₂ + 3 H₂) (8), (9) dans l'ammoniac liquide. Aucune de ces études ne recouvre complètement le domaine que nous désirons explorer.

Les principales mesures portant sur la solubilité du mélange gazeux (N₂ + 3 H₂) sont dues à LARSON et BLACK (1925) (9) et MICHELS, SKELTON et DUMOULIN (1950) (8).

2 - PRINCIPE

La solubilité du gaz de synthèse dans l'ammoniac a été déterminée par une méthode dynamique. Le mélange gazeux (N₂ + 3 H₂) circule avec un débit constant dans un réacteur où il est finement dispersé dans une quantité donnée d'ammoniac.

L'ammoniac, évacué à intervalles de temps réguliers du réacteur par détente, est arrêté par barbotage dans l'acide sulfurique.

Le mélange gazeux dissous est ainsi libéré; son volume et sa composition sont alors mesurés.

3 - APPAREIL (Fig. 2 et 3)

Les appareils que nous décrivons sont constitués par du matériel "haute pression" (pression d'épreuve 800 kg/cm²). L'ammoniac est saturé en gaz (xN₂, yH₂) dans un tube cylindrique, A, d'une contenance de 1,200 L, plongé dans un bain, U, maintenu à la température désirée. Le gaz de synthèse (sous pression)

préalablement réchauffé ou refroidi par le serpentin S est dispersé dans l'ammoniac par une plaque en métal fritté P, tenue par un porte-plaque Q, vissé lui-même sur la tête du réacteur A.

La prise d'ammoniac, en vue de l'analyse de gaz dissous, se fait au pied du réacteur A, la détente étant assurée par le robinet E immergé dans le bain U. Un réservoir d'ammoniac C, d'une contenance de 20 l. peut être mis en communication, par le robinet r, avec le tube A.

Les gaz, après barbotage, sont chargés en ammoniac: un condenseur B maintenu entre -70 et -72°C par un bain réfrigérant, V, arrête la presque totalité de l'ammoniac entraîné.

Les mesures de température sont assurées:

- dans le réacteur, au sein de l'ammoniac, par un thermocouple fixe
- dans le bain U à différentes hauteurs, par un thermocouple mobile
- dans le bain V à différentes hauteurs, par un thermocouple mobile.

Deux manomètres P_1 et P_2 , l'un en aval du robinet X, l'autre en amont, donnent la pression de la source de gaz et la pression de fonctionnement à l'intérieur du tube A (pression de référence).

4 - MODE OPERATOIRE (Fig. 2, 3 et 4)

Le réservoir C, d'une contenance de 20 litres est rempli d'ammoniac liquide. On fait descendre par gravité une certaine quantité d'ammoniac de C en A par l'intermédiaire du robinet r. Cette quantité (en général 750 cm^3) est connue par un indicateur de niveau Y. La température désirée du bain U (eau ou alcool) est obtenue soit par un serpentin où l'on détend un liquide frigorigène pour les températures inférieures à la température ambiante, soit par une résistance électrique pour les températures supérieures à la température ambiante.

L'installation est alors mise sous pression avec le gaz de synthèse fourni par une source extérieure, à une pression constante supérieure à 500 kg/cm^2 .

La pression dans le réservoir A ($100, 300, 500\text{ kg/cm}$) et le débit gazeux de ($\text{N}_2 + 3\text{ H}_2$) sont obtenus par la manoeuvre des robinets X et X'. Le débit gazeux mesuré après détente en X' est de l'ordre de $3\text{ m}^3/\text{h}$.

Après un certain temps nécessaire à la saturation du liquide contenu dans A, en hydrogène et azote, l'ammoniac est évacué par l'intermédiaire d'un robinet E vers le système d'analyse Z (Fig. 4). Trois mesures sont faites à une heure d'intervalle, en maintenant un débit gazeux constant. Les valeurs ainsi

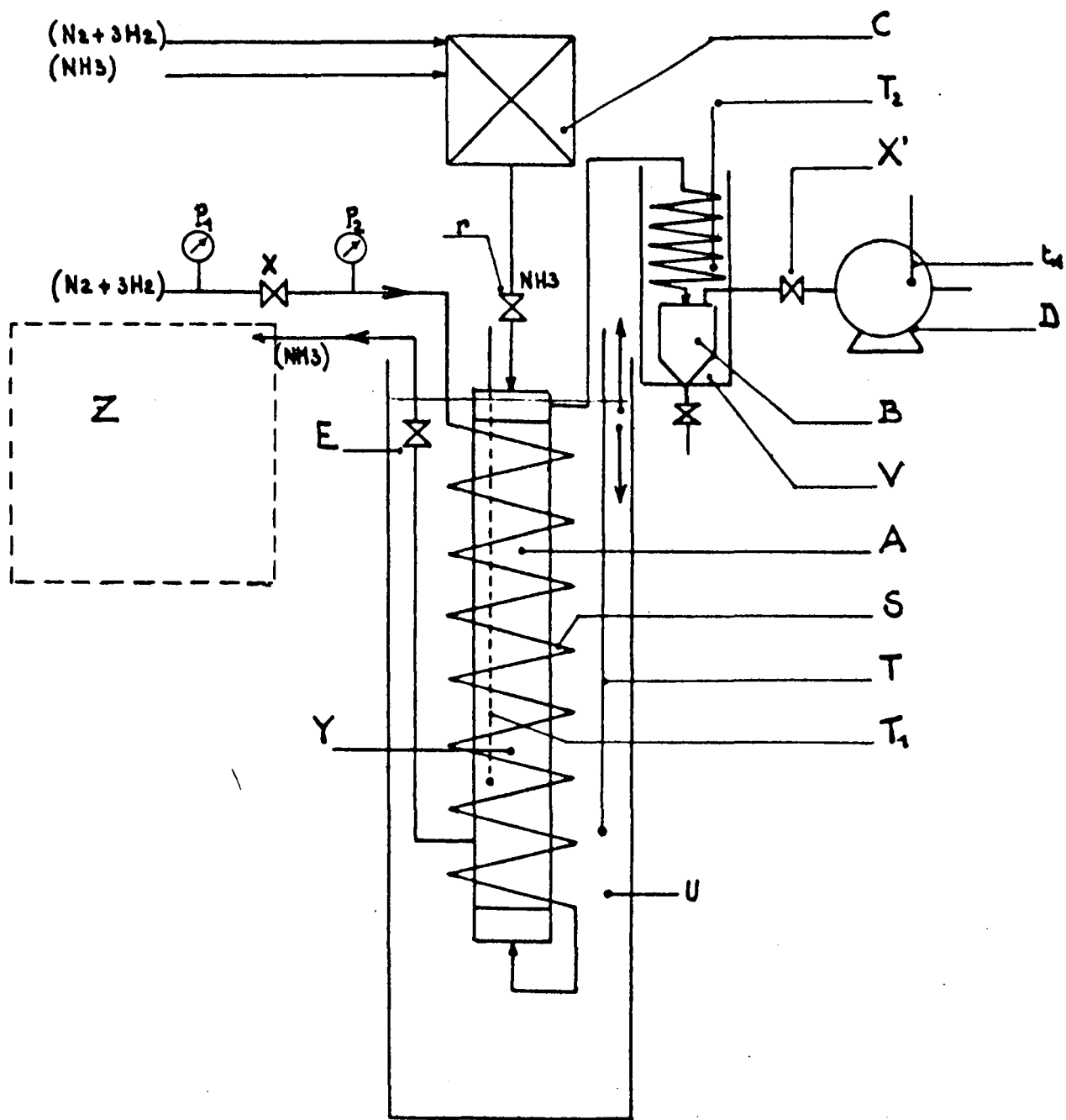


Fig. 2. - Schéma général de l'appareil.

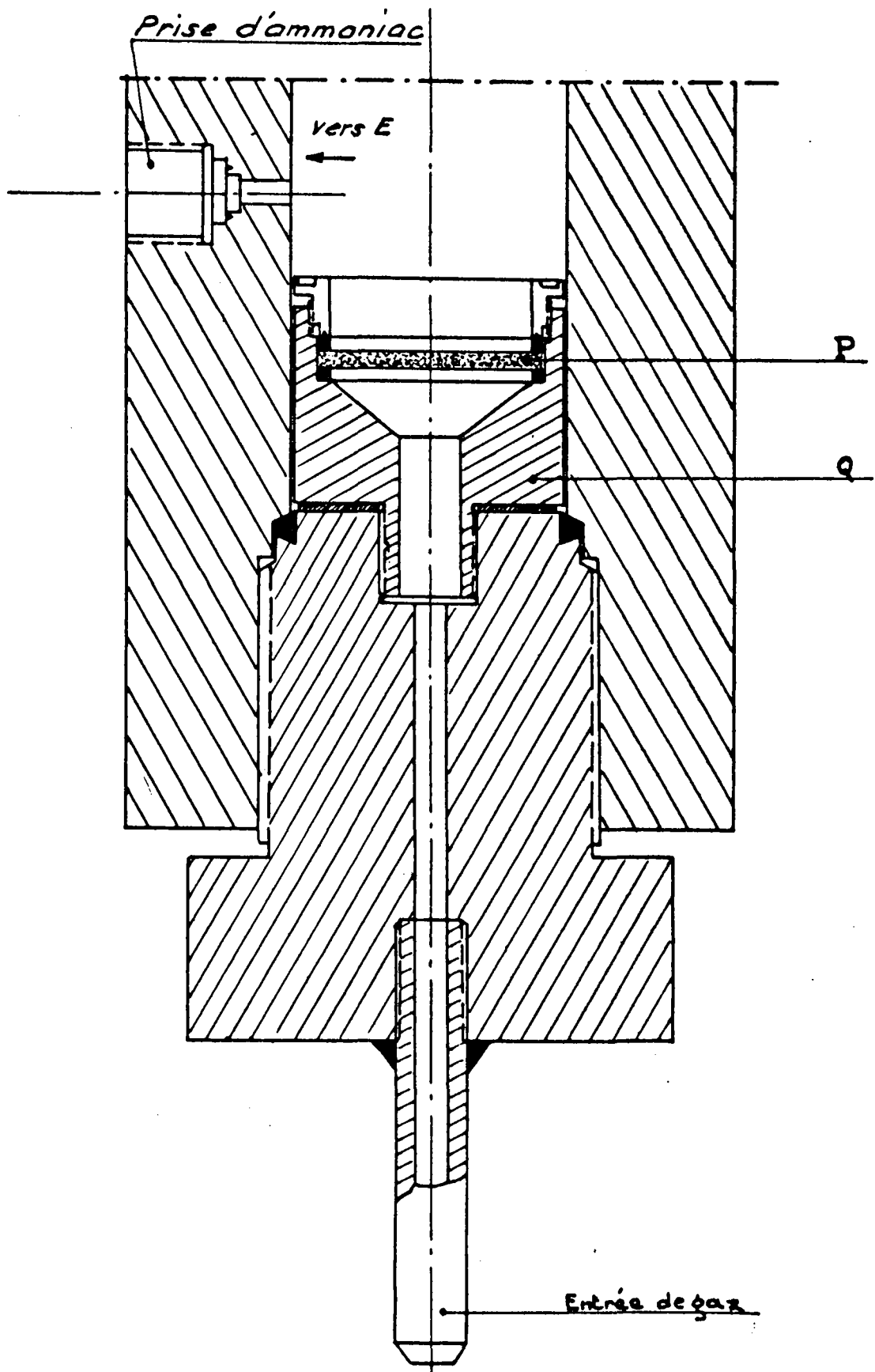


Fig. 3. — Tube A : système dispersif.

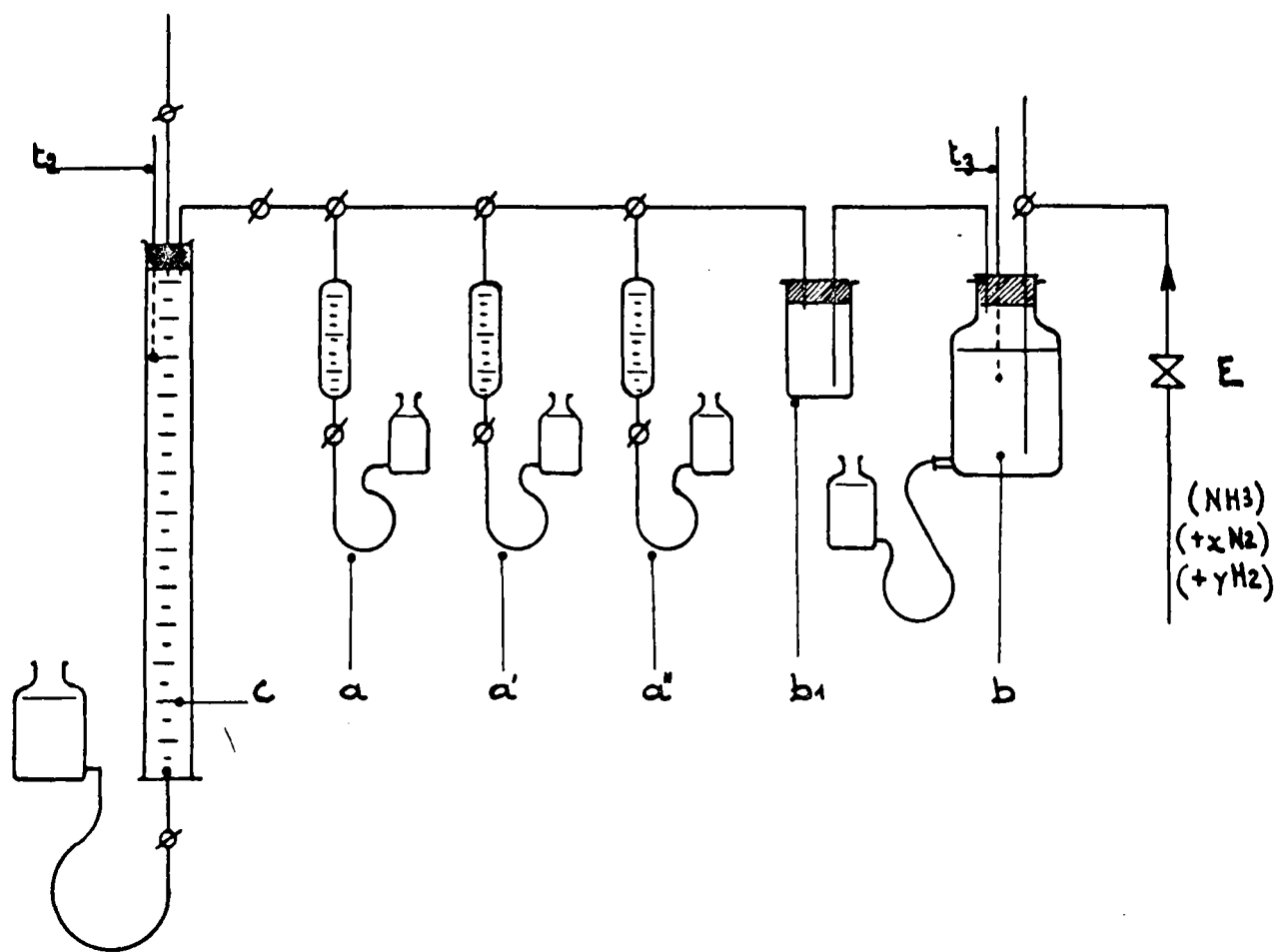


Fig. 4. — Ensemble Analyseur Z.

obtenues renseignent sur l'état de saturation ou de non saturation de l'ammoniac de A. La quantité d'ammoniac libéré en E est connue par neutralisation de l'acide sulfurique contenu dans le barboteur b. Le volume gazeux total est mesuré en c par déplacement et les analyses de composition sont faites à partir des ampoules a, a', a'', par chromatographie sur charbon actif, un prélèvement étant réalisé en c pour une vérification à l'appareil d'Orsat. La grande contenance de c permet la réalisation de plusieurs expériences après évacuation d'une grande quantité d'ammoniac en b.

Nous avons dû obvier aux principales sources d'erreurs suivantes:

- Solubilité de l'azote et de l'hydrogène dans le mélange eau - acide sulfurique.

Il est facile de s'assurer, soit en plaçant un deuxième barboteur, soit en présaturant le mélange eau - acide sulfurique par le gaz de synthèse que cette solubilité n'entraînait aucune erreur appréciable sur la détermination des volumes et compositions.

- Saturation incomplète de l'ammoniac en gaz.

Plusieurs mesures après un barbotage de longue durée nous renseignent sur la saturation ou la non saturation de l'ammoniac contenu en A.

- Non homogénéité du bain U.

L'homogénéisation du bain est assurée par insuflation de gaz inerte (N_2), ou par un agitateur à palettes. Cette homogénéisation est contrôlée en déplaçant le thermocouple T.

- Rentrée d'air dans l'appareil d'analyse;

La mesure du volume se faisant par déplacement de liquide, le mesureur c est en légère dépression. Les éventuelles rentrées d'air sont décelées par la teneur en oxygène du gaz recueilli.

5 - RESULTATS

Les volumes dissous à différentes températures (-50° à $+50^\circ C$) et différentes pressions (100 à 500 kg/cm²) sont exprimés dans le tableau 1 en cm³ de gaz ($N_2 + 3 H_2$), dans les conditions normales de température et de pression (T.P.N), par gramme d'ammoniac.

Température (°C±0,5)	Pression kg/cm ² ± 10	Volume de gaz T.P.N dans 1g de NH ₃ (cm ³)	100 moles(N ₂ +3H ₂)	log ₁₀ 100 moles(N ₂ +3H ₂)	Nombre de mesures
			mole NH ₃	mole NH ₃	
+50	500	69,80	5,293	0,7237	2
+40	500	58,80	4,460	0,6492	2
	300	36,30	2,750	0,4393	2
	100	12,30	0,933	-0,0302	2
+10	500	31,10	2,359	0,3727	6
	300	22,55	1,710	0,2330	9
	100	8,85	0,671	-0,1733	4
0	500	28,45	2,158	0,3340	4
-10	500	24,55	1,862	0,2699	4
-20	500	19,65	1,490	0,1732	9
	300	13,75	1,043	0,0182	9
	100	5,25	0,398	-0,4002	9
-30	500	17,50	1,327	0,1228	6
-40	500	14,35	1,088	0,0366	4
-50	500	10,85	0,821	-0,085	6
	300	6,95	0,527	-0,2782	8
	100	2,70	0,204	-0,6904	4
-60	500	9,15	0,693	-0,1588	4
-70	500	7,05	0,534	-0,2720	4

TABLEAU 1

Solubilité du mélange (N₂ + 3 H₂) dans l'ammoniac liquide

Le rapport $\frac{100 \text{ moles } (N_2 + 3 H_2)}{\text{mole } NH_3}$ * a également été calculé en prenant pour volumes moléculaires de l'azote et de l'hydrogène à 0°C et sous une pression de 760 mm de mercure: 22,404 litres et 22,428 litres.

Ces résultats sont représentés sur les figures 5, 6 et 7. Les valeurs de solubilité peuvent se mettre sous la forme:

$$\log_{10}x = a + bt + ct^2 + dt^3$$

où x représente le rapport $\frac{100 \text{ moles } (N_2 + 3H_2)}{\text{mole } NH_3}$

t est la température exprimée en degrés centésimaux, et

a, b, c, d sont des constantes dont la valeur est donnée dans le tableau 2.

Pression	a	b	c	d
100 kg/cm ² ± 10	-0,240	7,17.10 ⁻³	-4,27.10 ⁻⁵	-1,26.10 ⁻⁷
300 kg/cm ² ± 10	0,1659	6,84.10 ⁻³	-1,82.10 ⁻⁵	4,51.10 ⁻⁷
500 kg/cm ² ± 10	0,339	7,36.10 ⁻³	-3,36.10 ⁻⁶	2,30.10 ⁻⁷

TABLEAU 2

La composition du gaz dissous a été mesurée avec un appareil d'Orsat et par chromatographie sur charbon actif. L'erreur maximum est de ±0,5%. Les tableaux 3, 4 et 5 montrent que la composition du gaz dissous varie peu avec la température et que la teneur en hydrogène croît avec la pression.

* - Le volume moléculaire moyen est calculé en supposant que le gaz dissous est à la composition (N₂ + 3 H₂). Nous verrons qu'en réalité la composition peut légèrement varier. L'erreur ainsi commise est négligeable.

Température (°C ± 0,5%)	N ₂ (% ± 0,5)	H ₂ (% ± 0,5)	Nombre de mesures
-20	20,4	79,6	3
+10	22,4	77,6	6
+20	23,6	76,4	5
+40	24,0	76	4

TABLEAU 3 - Pression: 500 kg/cm² ± 10

Température (°C ± 0,5%)	N ₂ (% ± 0,5)	H ₂ (% ± 0,5)	Nombre de mesures
-50	20,9	79,1	5
+20	25,3	74,7	4
+40	25,7	74,3	4

TABLEAU 4 - Pression: 300 kg/cm² ± 10

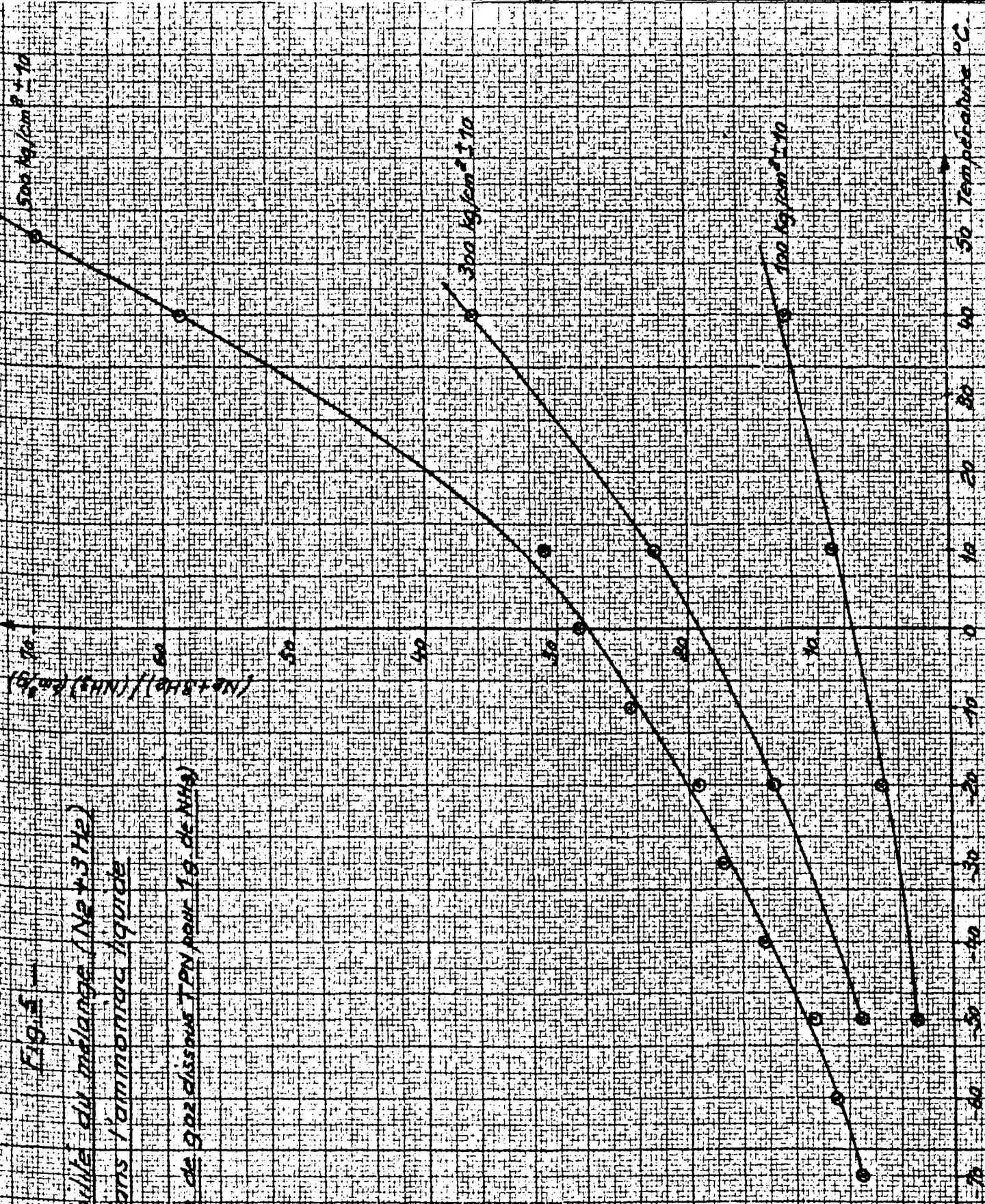
Température (°C ± 0,5%)	N ₂ (% ± 0,5)	H ₂ (% ± 0,5)	Nombre de mesures
-50	28,9	71,1	3
-20	28,8	71,2	3
+20	28,6	71,4	4
+40	29,4	70,6	3

TABLEAU 5 - Pression: 100 kg/cm² ± 10

FIG. 5

Solubilité du mélange $(\text{N}_2 + 3\text{H}_2)$
dans l'ammoniac liquide

(Volume de gaz dissous TPN pour 1 g de NH_3)



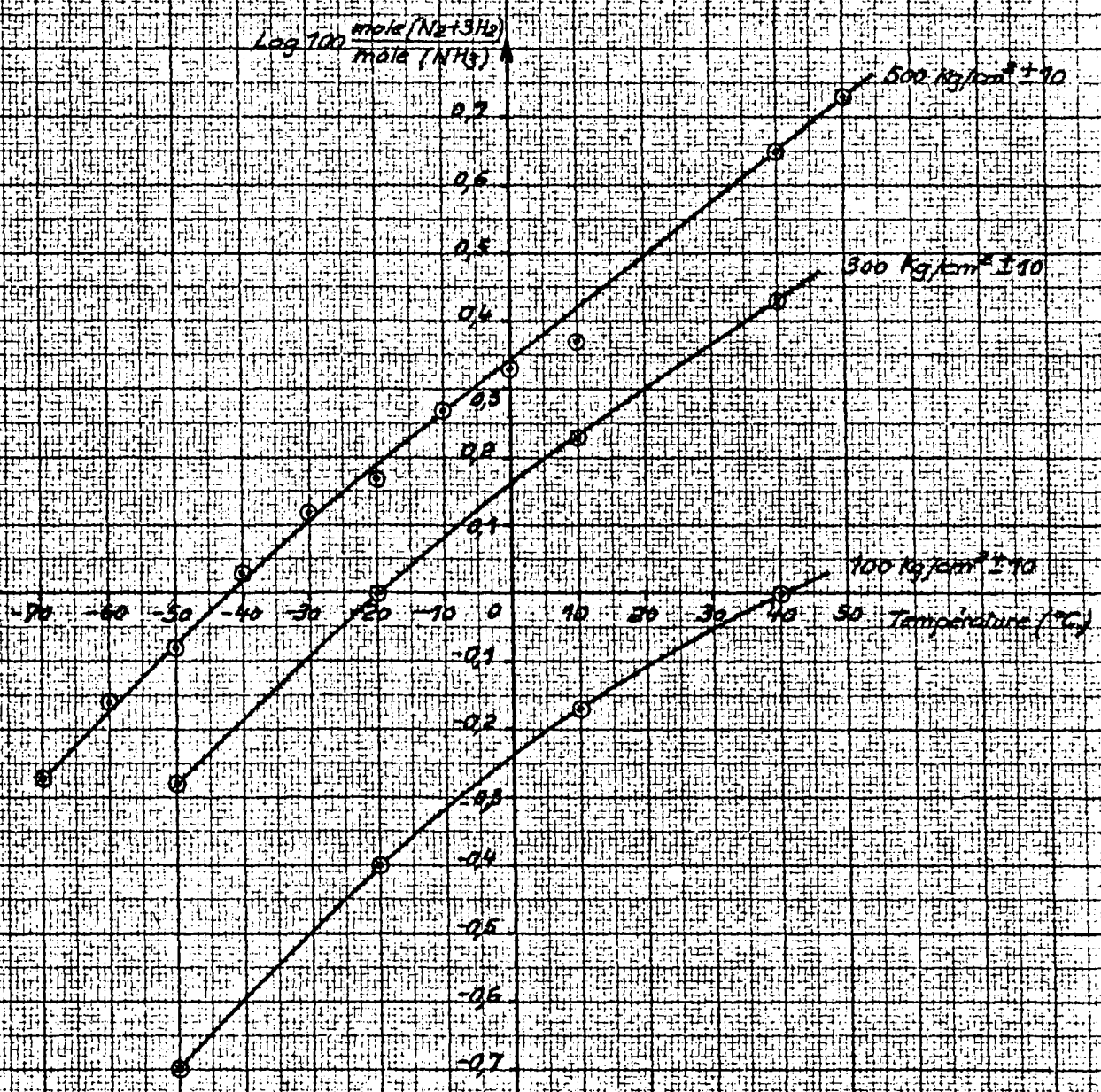


Fig. 7. — Courbes de solubilité en fonction de la température (rapport molaire)

Température (°C)	Pression totale	100 moles (N ₂ + 3 H ₂) mole NH ₃		
		MICHELS SKELTON et DUMOULIN (1950)	LARSON et BLACK (1924)	La présente étude (1959)
-25	100 atm.	-	0,35	-
	100 kg/cm ²	-	-	0,36 interpolation
-20	100 atm.	-	0,39	-
	100 kg/cm ²	-	-	0,39
0	100 atm.	-	0,57	-
	102 atm.	0,56	-	-
	100 kg/cm ²	-	-	0,56 interpolation
	292,8 atm.	1,38	-	-
	300 kg/cm ²	-	-	1,46 interpolation
	487,4 atm.	2,01	-	-
+22	500 kg/cm ²	-	-	2,15
	100 atm.	-	0,81	-
+24,5	100 kg/cm ²	-	-	0,78 interpolation
	102,1 atm.	0,43	-	-
	100 kg/cm ²	-	-	0,80 interpolation
	294,6 atm.	1,91	-	-
	300 kg/cm ²	-	-	2,15 interpolation
	487,4 atm.	3,13	-	-
	500 kg/cm ²	-	-	3,28 interpolation

TABEAU 6

6 - CONCLUSIONS

La figure 6 réunit les résultats de LARSON et BLACK; ceux de MICHELS, SKELTON et DUMOULIN et ceux de LEFRANCOIS.

Les études de LARSON et BLACK et les nôtres conduisent à des valeurs identiques alors que MICHELS, SKELTON et DUMOULIN donnent des volumes dissous plus faibles.

Le tableau 6 présente les valeurs obtenues dans les trois études pour des domaines (température et pression) très voisins.

La composition du gaz dissous dans l'ammoniac a été donnée par LARSON et BLACK pour 50, 100, et 150kg/cm². Le tableau 7 permet de comparer les résultats à partir de la teneur en azote exprimée en pour cent. Les valeurs sont très peu différentes.

En conclusion les valeurs présentées dans cette étude aussi bien pour les volumes dissous, que pour la composition du gaz dissous, sont en accord avec les résultats antérieurs.

Pression totale	Température					
	-50°C	-25°C	-20°C	0°C	+20°C	+22°C
100 atm. LARSON et BLACK	-	29%	-	30,1%	-	30%
100 kg/cm ² La présente étude	28,9%	-	28,8%	-	28,6%	-

TABLEAU 7

B - SATURATION EN AMMONIAC DU MELANGE GAZEUX ($N_2 + 3 H_2$) EN PRESENCE
D'AMMONIAC LIQUIDE A 200 - 300 - 500 kg/cm² ET ENTRE -70 ET +60°C

1 - BIBLIOGRAPHIE

Les teneurs en ammoniac du gaz de synthèse ($N_2 + 3 H_2$) saturé sont utiles à connaître en vue de l'établissement des bilans d'usine d'eau lourde et des calculs des facteurs de séparation isotopique entre l'ammoniac et l'hydrogène (voir études suivantes : "contribution à l'étude des facteurs de séparation du deutérium entre l'ammoniac et l'hydrogène" et "Calculs de schémas").

La bibliographie, réunie par NIELSEN (10) se réduit essentiellement aux travaux de LARSON et BLACK (11) d'une part, et de MICHELS, SKELTON, et DUMOULIN (12) d'autre part.

Les conditions expérimentales varient: pour LARSON et BLACK de 50 à 1.000 atm. et de -20°C à +18,7°C; pour MICHELS, SKELTON et DUMOULIN de 25,2 à 786,7 atm. et de 0°C à 121,8°C.

Ces deux études donnent des résultats divergents et aucune d'elles ne recouvre le domaine températures - pressions que nous désirons expérimenter: 200, 300, 500 kg/cm² et -70°C à +60°C.

2 - PRINCIPE

Les concentrations en ammoniac du gaz de synthèse ($N_2 + 3 H_2$) sont déterminées par une méthode dynamique. La méthode utilisée consiste à faire circuler un débit constant de mélange gazeux ($N_2 + 3 H_2$), dans un barboteur, (porté à une température supérieure à la température de saturation désirée) où il est finement dispersé dans une quantité connue d'ammoniac, puis dans un condenseur porté à une température inférieure à la température du barboteur. Le mélange gazeux abandonne dans ce condenseur l'excès d'ammoniac dont il était chargé.

La quantité d'ammoniac contenue dans le gaz après la condensation est mesurée par absorption dans l'acide sulfurique. On détermine ensuite le volume de gaz de synthèse par passage dans un compteur.

3 - APPAREIL (Fig. 8)

Nous avons utilisé les appareils "haute pression" déjà décrits dans le paragraphe "Saturation en ammoniac du gaz de synthèse".

Comme précédemment, le gaz de synthèse ($N_2 + 3 H_2$), amené à la température du bain U par le serpentin S est dispersé dans l'ammoniac liquide grâce à une plaque en métal fritté P.

Le gaz passe ensuite dans le condenseur B constitué d'un serpentin terminé par un séparateur F.

Une tuyauterie de liaison G munie d'un robinet X' amène le gaz venant du séparateur F dans un absorbeur D_1 contenant une solution d'acide sulfurique.

Un second absorbeur D_2 , identique au premier et placé à la suite de celui-ci complète, s'il y a lieu, l'absorption d'ammoniac. Le gaz débarrassé de l'ammoniac qu'il contenait est alors envoyé dans un compteur E.

Les températures du barboteur A et du condenseur B sont maintenues constantes par les bains liquides U et V (eau ou alcool isobutylique selon la température d'étude).

Dans le cas où la température du condenseur B est supérieure à la température ambiante on maintient la tuyauterie de liaison G à une température nettement supérieure à la température de condensation désirée par un chauffage électrique. La température du réacteur A est connue par l'emploi d'un thermocouple fixe plongé dans l'ammoniac et d'un thermocouple mobile placé dans le bain U.

La mesure de la température du condenseur B a été l'objet d'un soin particulier: deux thermocouples sont mis l'un à la partie haute, l'autre à la partie basse du bain V et trois thermomètres mobiles plongés également dans le bain V permettent de contrôler en permanence l'homogénéité de celui-ci.

Il est vérifié que la température de la tuyauterie de liaison G est nettement supérieure à la température du condenseur B. L'uniformité des températures dans les bains U et V est obtenue par deux agitateurs à palettes.

4 - MODE OPERATOIRE

Les bains U et V sont, dans un premier temps, amenés à la température désirée.

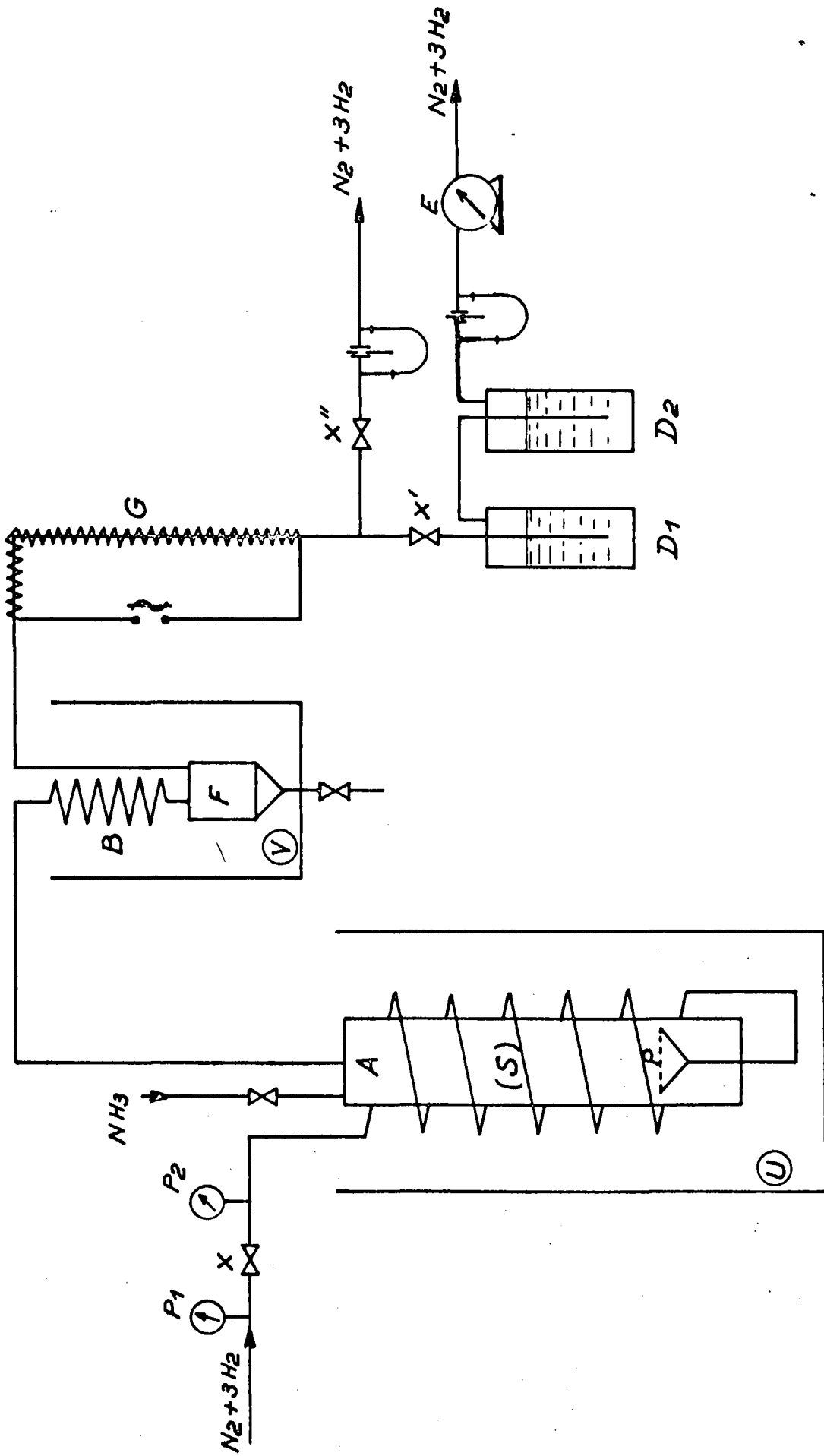


Fig. 8. - Appareil de saturation.

Le bain U du barboteur doit être placé à une température supérieure de 20°C à la température du condenseur. Le gaz sortant de A sera donc sursaturé en ammoniac par rapport à la température du condenseur.

L'ammoniac est introduit par gravité dans le barboteur A (600 cm³ environ).

L'installation est ensuite mise en pression. La mise en régime du débit gazeux, pour une pression P fixée dans l'installation, se fait par la manoeuvre des robinets X et X'', le robinet X' étant fermé.

Lorsque la purge du volume de l'installation est terminée, le robinet X'' est fermé, tandis que le robinet X' est ouvert. Le gaz (10 litres environ en 20 minutes) passe alors dans les absorbeurs D₁ et D₂ remplis d'une solution décimale d'acide sulfurique. Un dosage en retour de l'excès d'acide sulfurique permet de connaître la quantité d'ammoniac contenue dans un certain volume de gaz déterminé grâce au compteur E. La mesure, après essais, de l'ammoniac restant dans le réacteur A et le condenseur B permet une bonne estimation de la quantité d'ammoniac utilisée pour la saturation du gaz.

5 - RESULTATS (Fig. 9)

Les teneurs en ammoniac du gaz de synthèse à 200, 300 et 500 kg/cm² sont exprimées dans les tableaux 8, 9 et 10 en molécules d'ammoniac par mètre cube de gaz (N₂ + 3 H₂) dans les conditions normales de température et de pression (T.P.N.).

Température (°C ± 0,5)	Mole NH ₃ /m ³ T.P.N.	100 $\frac{\text{mole NH}_3}{\text{mole (N}_2+3\text{H}_2)}$	Nombre de mesures
+20	3,360	7,52	2
+10	2,289	5,12	3
0	1,627	3,64	5
-20	0,697	1,56	8
-35	0,352	0,79	6
-50	0,180	0,40	4

TABEAU 8 - Pression totale 200 kg/cm² ± 10

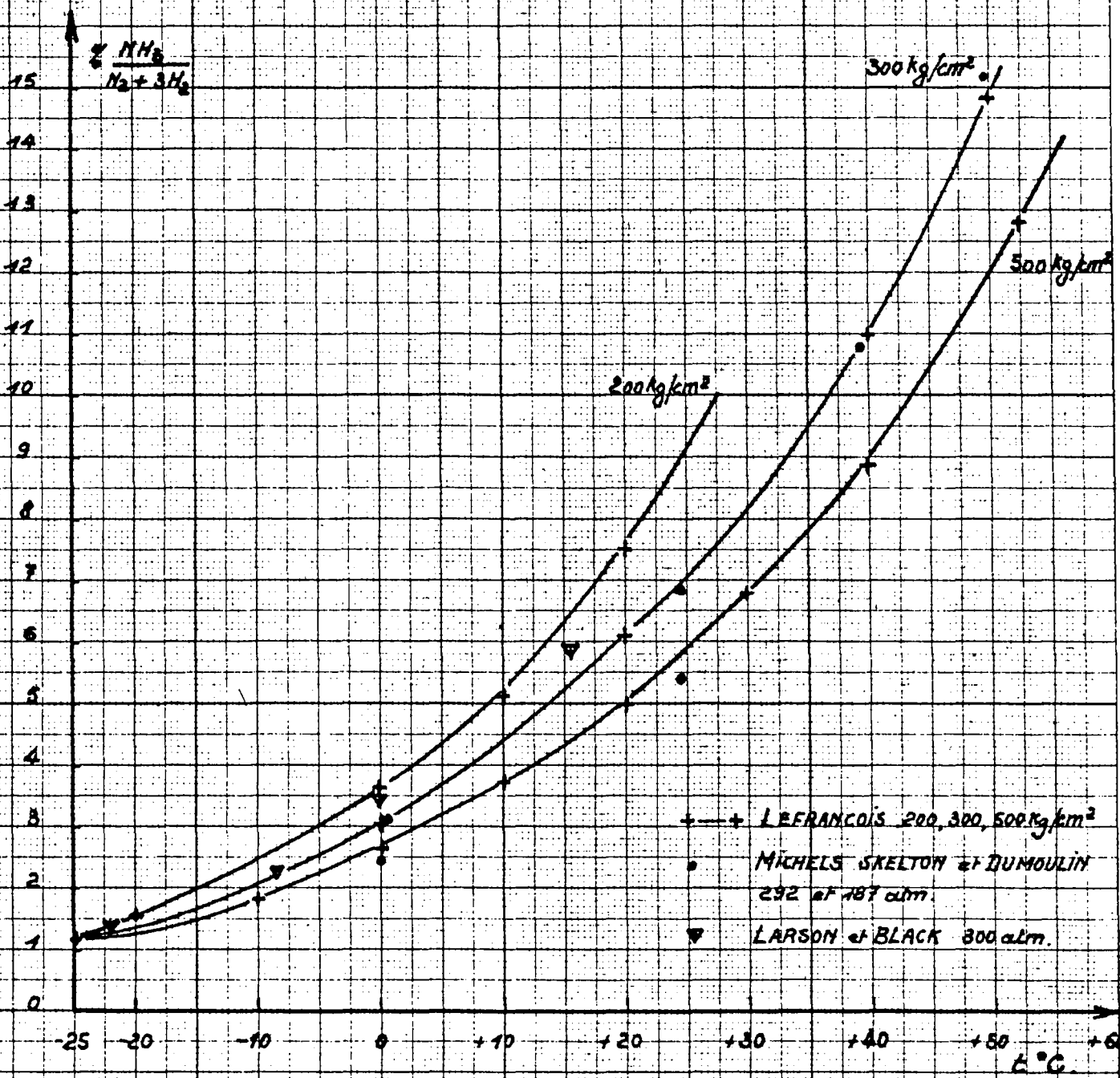
Température (°C ± 0,5)	Mole NH ₃ /m ³ T.P.N.	100 $\frac{\text{mole NH}_3}{\text{mole (N}_2+3\text{H}_2)}$	Nombre de mesures
+50	6,630	14,84	2
+40	4,910	10,99	2
+20	2,729	6,11	2
0	1,371	3,07	2
-25	0,527	1,18	2
-50	0,179	0,40	2
-69±1,5	0,0672	0,15	6

TABLEAU 9 - Pression totale 300kg/cm² ± 10

Température (°C ± 0,5)	Mole NH ₃ /m ³ T.P.N.	100 $\frac{\text{mole NH}_3}{\text{mole (N}_2+3\text{H}_2)}$	Nombre de mesures
+62,5	7,611	17,00	2
+52,5	5,723	12,80	9
+40	3,974	8,90	2
+30	3,046	6,82	2
+20	2,248	5,03	2
+10	1,674	3,75	2
0	1,192	2,67	2
-10	0,832	1,86	2
-20	0,547	1,30	2
-32	0,366	0,82	2
-40	0,255	0,57	6
-50	0,161	0,36	16
-69±1,5	0,055	0,12	7

TABLEAU 10 - Pression totale 500 kg/cm² ± 20

Fig. 9. SATURATION RESULTS.



Nous avons également calculé le rapport: $100 \frac{\text{mole NH}_3}{\text{mole (N}_2+3\text{H}_2)}$ en prenant pour volumes moléculaires de l'azote et de l'hydrogène à 0°C et 760 mm de mercure 22,404 et 22,428 litres.

Nos résultats, représentés sur la figure 9, peuvent se mettre sous la forme:

$$\log_{10} y = a + bt + ct^2 + dt^3$$

où y représente le rapport $100 \frac{\text{mole NH}_3}{\text{mole (N}_2+3\text{H}_2)}$, t étant la température exprimée en degrés Celsius et a, b, c et d des constantes dont les valeurs à 200, 300 et 500 kg/cm² sont données par le tableau 11.

Pression totale kg/cm ²	a	b	c	d
200 ± 10	0,5530	0,0170	-4,20.10 ⁻⁵	3,00.10 ⁻⁸
300 ± 10	0,4900	0,0157	-4,52.10 ⁻⁵	5,10.10 ⁻⁸
500 ± 20	0,4255	0,0145	-4,75.10 ⁻⁵	3,26.10 ⁻⁷

TABLEAU 11

6 - CONCLUSIONS

La figure 9 réunit les résultats des travaux de LARSON et BLACK, MICHELS, SKELTON et DUMOULIN et LEFRANCOIS. *

Nos résultats s'accordent assez bien aux mesures de SKELTON, MICHELS et DUMOULIN, notamment aux environs de 300 kg/cm² où l'erreur est de l'ordre de 2,5% (6% à 500 kg/cm²). Ils divergent fortement des valeurs données par LARSON et BLACK : pour une pression de 300 atm. l'écart peut alors atteindre 10%.

* - en supposant que LARSON et BLACK, MICHELS, SKELTON et DUMOULIN aient exprimé les teneurs en ammoniac par le rapport : $\frac{\text{mole (NH}_3)}{\text{mole (N}_2+3\text{H}_2) + \text{mole (NH}_3)}$

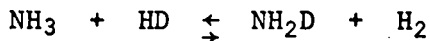
C - CONTRIBUTION A L'ETUDE DES FACTEURS DE SEPARATION DU DEUTERIUM
ENTRE L'AMMONIAC ET L'HYDROGENE.

1 - THEORIE ET DEFINITION DES FACTEURS DE SEPARATION EFFECTIFS *

Le facteur de séparation entre une phase liquide et une phase gazeuse s'écrit:

$$\alpha = \frac{\left(\frac{D}{H}\right)_{\text{liquide}}}{\left(\frac{D}{H}\right)_{\text{gaz}}} \quad **$$

Dans le cas le plus général, la phase gazeuse contient du liquide sous forme de vapeur, alors que la phase liquide contient du gaz dissous. Il devient ainsi intéressant de calculer deux facteurs de séparation selon que l'on considère les phases pures ou non. Nous appellerons facteur de séparation "effectif s.d." le coefficient tenant compte de la vaporisation et de la dissolution, et facteur de séparation "liquide - gaz" le coefficient ne faisant intervenir que les phases pures. Dans le cas de la réaction d'échange



nous aurons:

$$\alpha_{\text{eff.s.d.}} = \frac{(D/H)_{\text{liquide}}}{(D/H)_{\text{gaz}}} = \frac{(D/H)_{\text{liq.}}}{(D/H)_{\text{g.}}} \quad (1)$$

avec

$$(D/H)_{\text{liq.}} = \frac{(\text{NH}_2\text{D})_{\text{liq.}} + (\text{HD})_{\text{dissous}}}{3 (\text{NH}_3)_{\text{liq.}} + 2 (\text{H}_2)_{\text{dissous}}} \quad (2)$$

et

$$(D/H)_{\text{g.}} = \frac{(\text{HD})_{\text{g.}} + (\text{NH}_2\text{D})_{\text{g.}}}{2 (\text{H}_2)_{\text{g.}} + 3 (\text{NH}_3)_{\text{g.}}} \quad (3)$$

pour des faibles concentrations en NH_2D .

* - Pour cette première partie, voir le rapport CEA. SIS. GC/58.8/RD/JP Lerat et Dirian

** - $(D/H)_{\text{liq.}}$ représentant le rapport entre le nombre d'atomes de deutérium et le nombre d'atomes d'hydrogène dans la phase liquide.

Si la saturation du gaz de synthèse ($N_2 + 3 H_2$) en ammoniac est exprimée en molécules d'ammoniac par molécule de mélange:

$$\frac{(NH_3)g}{\frac{1}{4}\{(N_2) + (3H_2)\}g} = y \quad (4)$$

nous pouvons écrire:

$$\frac{(NH_3)g}{(H_2)g} = \frac{4}{3} y \quad (5)$$

en tenant compte de (2), (3) et (5) l'équation (1) devient:

$$\alpha_{\text{eff.s.d.}} = \frac{2(H_2)g (1 + 2y)}{\{(HD)g + (NH_2D)g\}} \cdot \frac{(NH_2D)liq. + (HD)diss.}{3(NH_3)liq. + 2(H_2)diss.} \quad (6)$$

Le facteur de séparation entre l'hydrogène gazeux et l'ammoniac vapeur est égal, par définition à:

$$\alpha_g = \frac{(D/H)(NH_3)vap.}{(D/H)(H_2)gaz} = 2 \frac{(NH_2D)g}{3(NH_3)g} \cdot \frac{(H_2)g}{(HD)g} \quad (7)$$

en tenant compte de (5):

$$\alpha_g = \frac{1}{2y} \cdot \frac{(NH_2D)g}{(HD)g} \quad (8)$$

et en portant cette valeur dans (6):

$$\alpha_{\text{eff.s.d.}} = \frac{2(H_2)g (1 + 2y)}{\{1 + 2y\alpha_g\}(HD)g} \cdot \frac{(NH_2D)liq. + (HD)diss.}{3(NH_3)liq. + 2(H_2)diss.} \quad (9)$$

Le facteur de séparation (liquide - gaz) s'écrit:

$$\alpha_{\text{liq.gaz}} = \frac{(D/H)(NH_3)liq.}{(D/H)(H_2)g} = \frac{2(H_2)g}{3(NH_3)liq.} \cdot \frac{(NH_2D)liq.}{(HD)g} \quad (10)$$

On peut supposer que le facteur de séparation entre l'ammoniac liquide et l'hydrogène dissous est égal à $\alpha_{\text{liq.-gaz}}$ d'où:

$$\alpha_{\text{liq.gaz}} = \frac{(D/H)(NH_3)liq.}{(D/H)(H_2)diss.} = 2 \frac{(H_2)diss.}{(HD)diss.} \cdot \frac{(NH_2D)liq.}{3(NH_3)liq.} \quad (11)$$

La solubilité de l'hydrogène peut être définie par:

$$s = \frac{(H_2)diss.}{(NH_3)liq.} \quad (12)$$

en portant dans (11):

$$\alpha_{\text{liq.gaz}} = 2 \frac{(\text{NH}_2\text{D})_{\text{liq.}}}{3(\text{HD})_{\text{diss.}}} s \quad (13)$$

en égalant les équations (13) et (10):

$$\frac{(\text{HD})_{\text{diss.}}}{(\text{HD})_{\text{g}}} = s \frac{(\text{NH}_3)_{\text{liq.}}}{(\text{H}_2)_{\text{g}}} \quad (14)$$

l'équation (9) peut encore s'écrire:

$$\alpha_{\text{eff.s.d.}} = 2 \frac{(1 + 2y)}{\{1 + 2y\alpha_g\}} \cdot \frac{\frac{(\text{NH}_2\text{D})_{\text{liq.}}}{(\text{HD})_{\text{g}}} + \frac{(\text{HD})_{\text{diss.}}}{(\text{HD})_{\text{g}}}}{3 \frac{(\text{NH}_3)_{\text{liq.}}}{(\text{H}_2)_{\text{g}}} + 2 \frac{(\text{H}_2)_{\text{diss.}}}{(\text{H}_2)_{\text{g}}}} \quad (15)$$

et en utilisant (14):

$$\alpha_{\text{eff.s.d.}} = 2 \frac{(1 + 2y)}{\{1 + 2y\alpha_g\}} \cdot \frac{\frac{(\text{NH}_2\text{D})_{\text{liq.}}}{(\text{HD})_{\text{g}}} + s \frac{(\text{NH}_3)_{\text{liq.}}}{(\text{H}_2)_{\text{g}}}}{3 \frac{(\text{NH}_3)_{\text{liq.}}}{(\text{H}_2)_{\text{g}}} + 2 \frac{(\text{H}_2)_{\text{diss.}}}{(\text{H}_2)_{\text{g}}}} \quad (16)$$

en tenant compte de (12):

$$\alpha_{\text{eff.s.d.}} = 2 \frac{(1 + 2y)}{\{1 + 2y\alpha_g\}} \cdot \frac{\frac{(\text{NH}_2\text{D})_{\text{liq.}}}{(\text{HD})_{\text{g}}} + s \frac{(\text{NH}_3)_{\text{liq.}}}{(\text{H}_2)_{\text{g}}}}{3 \frac{(\text{NH}_3)_{\text{liq.}}}{(\text{H}_2)_{\text{g}}} + 2s \frac{(\text{NH}_3)_{\text{liq.}}}{(\text{H}_2)_{\text{g}}}} \quad (17)$$

d'après (10):

$$\frac{(\text{NH}_2\text{D})_{\text{liq.}}}{(\text{HD})_{\text{g}}} = \frac{3\alpha_{\text{liq.-gaz}} (\text{NH}_3)_{\text{liq.}}}{2(\text{H}_2)_{\text{g}}}$$

en portant dans (17) on trouve:

$$\alpha_{\text{eff.s.d.}} = \frac{(1 + 2y)}{\{1 + 2y\alpha_g\}} \cdot \frac{(3\alpha_{\text{liq.-gaz}} + 2s)}{(3 + 2s)} \quad (18)$$

si α_d est le facteur de séparation entre l'ammoniac liquide et sa vapeur pendant la vaporisation, on peut écrire:

$$\alpha_g = \frac{\alpha_{\text{liq.-gaz}}}{\alpha_d} \quad (19)$$

La formule (18) devient alors:

$$\alpha_{\text{eff.s.d.}} = \frac{(1 + 2y)}{(1 + 2y \frac{\alpha_{\text{liq.-gaz}}}{\alpha_{\text{d}}})} \cdot \frac{(3\alpha_{\text{liq.-gaz}} + 2s)}{(3 + 2s)} \quad (20)$$

On peut définir un facteur de séparation $\alpha_{\text{eff.s.}}$ ne tenant compte que de la saturation du gaz:

$$\alpha_{\text{eff.s.}} = \alpha_{\text{liq.-gaz}} \frac{(1 + 2y)}{(1 + 2y\alpha_{\text{g}})} \quad (21)$$

2 - APPAREIL

L'appareil décrit ici a permis la mesure ou le calcul de tous les coefficients de l'équation (20).

Il se compose essentiellement d'un réservoir A (Fig.10) dans lequel sont mis en contact l'ammoniac et le gaz de synthèse. Ce réservoir d'une contenance de 1 litre est plongé dans un bain d'huile de 400 litres chauffé par une résistance électrique R.

La température du bain d'huile est rendue homogène soit par un agitateur C soit par la rotation de A autour d'un axe transversal OO'. La rotation assure également un bon contact entre l'ammoniac et le gaz de synthèse enfermés dans A. On maintient la température constante grâce à un thermomètre à contact t_1 , l'uniformité de la température étant vérifiée par les thermomètres t_2 et t_3 .

3 - MODES OPERATOIRES - RESULTATS

- Mesures de solubilité

Le réservoir A est rempli d'ammoniac liquide et de gaz de synthèse ($N_2 + 3 H_2$), anhydres, jusqu'à la pression désirée.

Le bain d'huile B est alors mis en température et homogénéisé par la rotation du réservoir A. Après 4 heures de rotation, celui-ci est immobilisé pour permettre la prise d'échantillons de liquide. L'agitateur auxiliaire est mis en route pendant la durée du prélèvement.

L'ammoniac est détendu par le robinet x maintenu sous le niveau du bain d'huile pour éviter des dégazages partiels, puis neutralisé par une solution décimormale d'acide sulfurique. Le volume de gaz dissous est mesuré par déplacement de liquide.

Quatre détermination sont ainsi faites pour chaque température après une purge de la conduite 1m qui peut contenir soit de l'ammoniac non saturé en gaz, soit des bulles de gaz.

On s'assure pendant les prélèvements que la pression à l'intérieur de A varie de moins de 10 kg/cm². Les valeurs obtenues par cette méthode, que l'on peut qualifier de "statique", sont à comparer à celles obtenues à l'aide d'une méthode "dynamique", publiées en 1960 (13). Comme on peut le voir dans le tableau 12, les nouveaux résultats complètent les précédents et les confirment.

Nous avons représenté sur la figure 11 les résultats publiés par LARSON et BLACK (14), MICHELS, SKELTON et DUMOULIN (15) BOLSHAKOV (16), LEFRANCOIS et VANISCOTTE (13). Ces résultats sont très proches les uns des autres.

Température (°C)	Pression (kg/cm ²)	Volume de gaz TPN dans 1g de NH ₃ (cm ²) ₄	$100 \frac{\text{moles (N}_2+3\text{H}_2)}{\text{moles NH}_3}$	Nombre de mesures	Origine
+50	500	69,80	5,293	2	méthode dynamique 1960
+40	500	58,80	4,460	2	méthode dynamique 1960
+35	500	55,40	4,200	4	méthode statique 1963
+30	500	49,20	3,740	4	méthode statique 1963
+25	500	44,31	3,360	4	méthode statique 1963
+20	500	41,02	3,110	4	méthode statique 1963
+10	500	31,10	2,360	6	méthode dynamique 1960
0	500	28,45	2,158	4	méthode dynamique 1960
-10	500	24,55	1,862	4	méthode dynamique 1960

TABLEAU 12

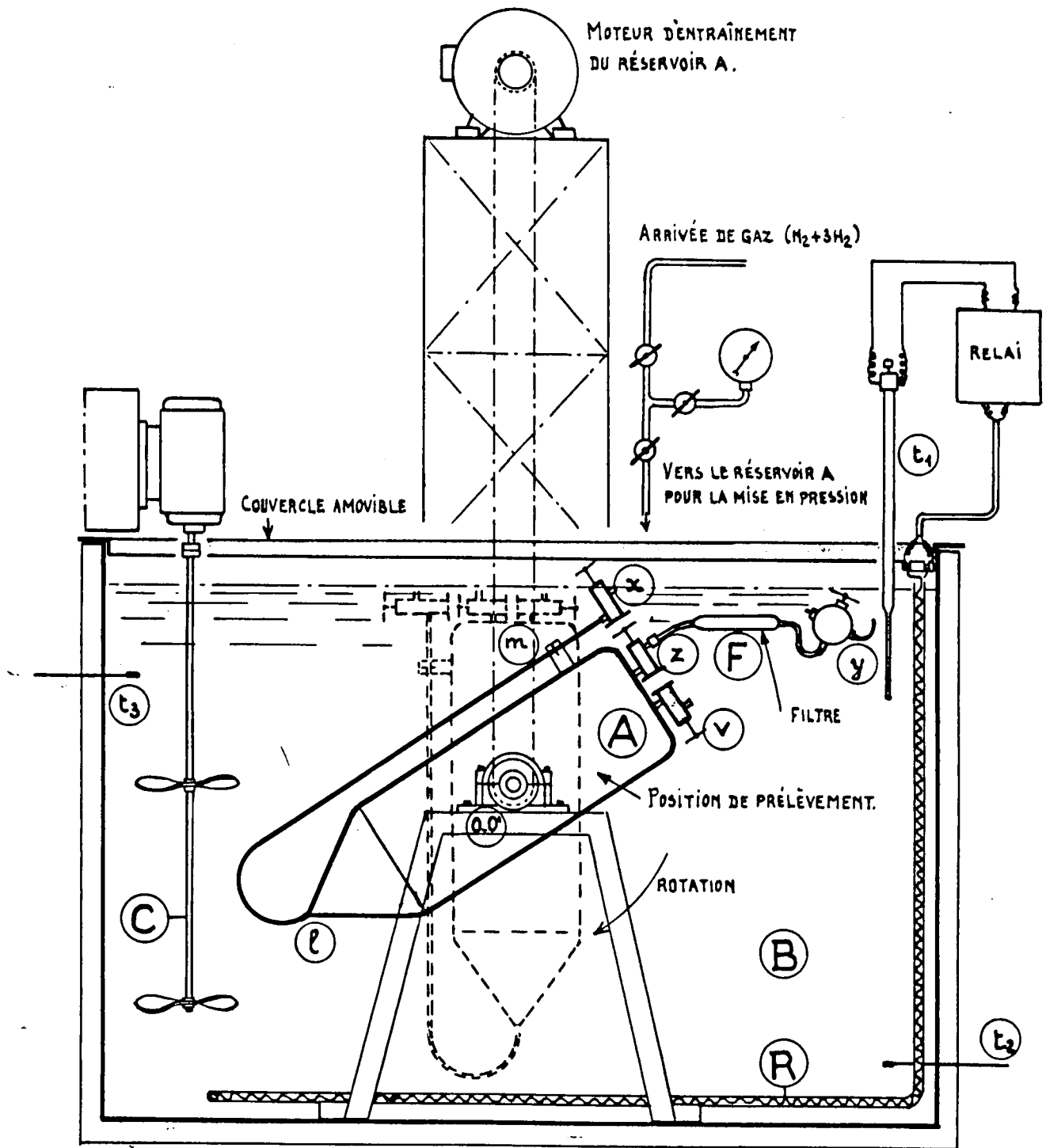


Fig. 10 - Schéma de l'appareil.

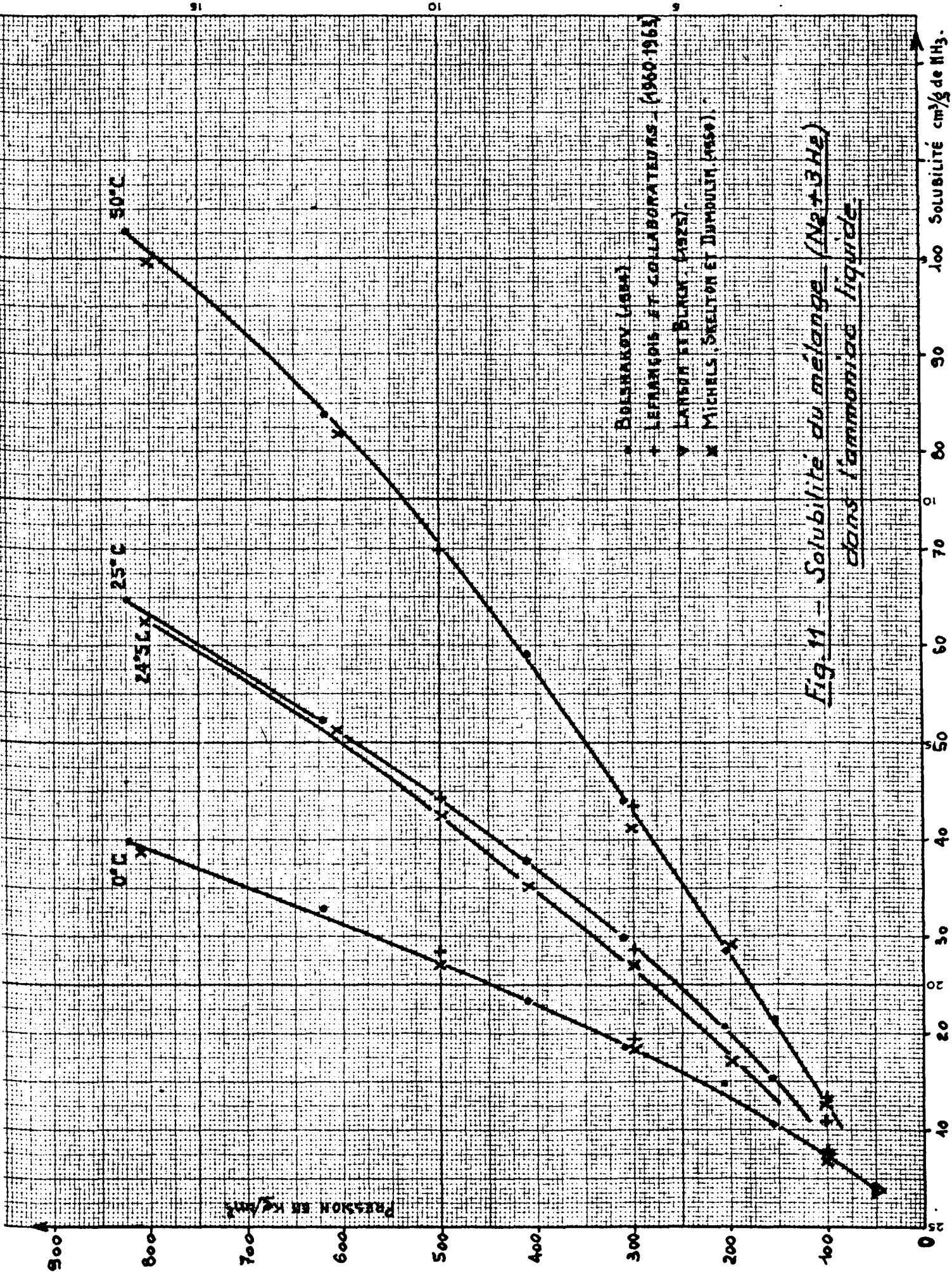


Fig. 11 - Solubilité du mélange (Ne + 3He) dans l'ammoniac liquide

- BESHAROV (1964)
- + LEFRANÇOIS ET COLLABORATEURS - (1960-1963)
- ∇ LANGRIS ET BURTON (1975)
- × MICHELS, SKELTON ET DUMOULIN (1960)

- Composition du gaz dissous

La bibliographie donne très peu de résultats sur la composition du gaz dissous. LARSON et BLACK présentent des valeurs entre 50 et 150 atm., alors que BOLSHAKOV donne des mesures de 100 à 800 atm.

Bien que les comparaisons soient difficiles, on peut dire que les pourcentages d'hydrogène dans le gaz dissous trouvés par BOLSHAKOV sont inférieurs à ceux de LEFRANCOIS (tableau 13) d'environ 2% à 500 et 300 atm. Pour une pression de 100 atm., les valeurs de LARSON et BLACK diffèrent de celles de LEFRANCOIS au plus de 1,5%. L'allure générale du phénomène prouve que le gaz dissous s'enrichit en hydrogène lorsque la pression totale croît.

Température (°C)	H ₂ % (p = 500 kg/cm ²)	H ₂ % (p = 300 kg/cm ²)
-50	-	79,1
-20	79,6	-
+10	77,6	-
+20	76,4	74,7
+40	76	74,3

TABLEAU 13

- Mesures de saturation

Le remplissage, les mises en pression et température ont déjà été décrites précédemment (mesure de solubilité).

Le prélèvement a lieu dans la phase gazeuse par le robinet z. Le robinet z est surmonté d'un filtre F en laine de verre placé dans une enveloppe haute pression terminée par un robinet très sensible y. Les deux robinets z et y ainsi que le filtre F sont maintenus à l'intérieur du bain d'huile. La détente se produit uniquement par le robinet y. Le filtre F arrête les éventuelles vésicules de liquide qui pourraient rester en suspension dans la phase gazeuse.

Le volume de gaz détendu est mesuré par déplacement de liquide, après avoir barboté dans une solution décimolaire d'acide sulfurique, ce qui permet

on s'aperçoit que nos résultats sont inférieurs à ceux de LARSON et BLACK de 10% environ et qu'ils diffèrent de ceux de MICHELS, SKELTON et DUMOULIN de 6% au maximum. *

- Mesures du facteur de séparation α_d entre l'ammoniac liquide et sa vapeur pendant la vaporisation.

On introduit dans le réservoir A de l'ammoniac liquide à une teneur isotopique de l'ordre de 450 p.p.m. et l'on produit une surpression avec du gaz de synthèse ($N_2 + 3 H_2$) parfaitement sec (cette surpression permet de détendre la phase gazeuse sans condensation de liquide dans le robinet y). On assure alors une bonne homogénéisation dans le bain d'huile B et un bon contact des phases dans le réservoir A par rotation de celui-ci.

Après plusieurs heures d'agitation, le réservoir A est immobilisé, l'agitateur C est mis en service et les prélèvements commencent.

L'ammoniac liquide est détendu par le robinet x et recueilli dans une ampoule placée dans de l'azote liquide.

L'ammoniac de la phase gazeuse est prélevé par le robinet y et piégé dans un serpentin refroidi par de l'azote liquide. On vérifie que le piégeage est complet en faisant barboter le gaz de synthèse dans de l'acide sulfurique.

Les teneurs isotopiques de l'ammoniac liquide et de l'ammoniac de saturation sont mesurées par spectrométrie de masse. ** Leur rapport fournit le coefficient de séparation α_d . Les mesures ont été faites à +25°C et +40°C. Nous présentons dans le tableau 15 les moyennes obtenues.

T \pm 1/10 (°C)	α_d	Nombre de mesures
+25	1,022	3
+40	1,015	3

TABLEAU 15

* - Conclusions déjà écrites dans le paragraphe "Saturation"

** - Spectromètre prêté par le Commissariat à l'Energie Atomique.

Ces mesures ont été réalisées avec des pressions de gaz de synthèse de 100, 300 et 500 kg/cm²: la présence de celui-ci est pratiquement sans influence sur les valeurs de α_d .

Les résultats publiés, qu'ils s'appuient sur des mesures des tensions de vapeur de NH₃ et ND₃ (20), (21) ou des mesures isotopiques (22) ne sont, pour la plupart, valables qu'à basse température. Seul GROTH (23) et ses collaborateurs indiquent des valeurs à 0 et 20°C.

On peut dire qu'il existe un bon accord entre toutes les mesures faites au-dessous de -30°C. Compte tenu de ces valeurs et de nos résultats nous avons été conduits à adopter, entre -50°C et +40°C la relation suivante:

$$\log_{10} \alpha_d = \frac{12,444}{T} - 0,0337 \quad (22)$$

où T est la température absolue.

Le tableau 16 montre les écarts des valeurs obtenues par les différents auteurs cités.

L'écart maximum entre les valeurs calculées par l'équation (20) et les mesures est de $\pm 0,003$.

Température (°C)	KIRSHENBAUM et UREY	TAYLOR et JUNKERS	GROTH	LEFRANCOIS (équation 22)	Nos résultats (valeurs expér. ^{les})
-50	1,053	1,053	-	1,052	-
-33,5	1,042	1,044	-	1,043	-
0	-	-	1,024	1,027	-
+20	-	-	1,019	1,020	-
+25	-	-	-	1,019	1,022
+40	-	-	-	1,014	1,015

TABLEAU 16

- Mesures du facteur de séparation α_g entre l'ammoniac vapeur et l'hydrogène gazeux pour la réaction d'équilibre :



On introduit dans le réservoir A de l'ammoniac liquide contenant une faible quantité * d'amidure de potassium qui joue le rôle de catalyseur, puis on élève la pression avec du gaz de synthèse ($\text{N}_2 + 3 \text{H}_2$) jusqu'à 500 kg/cm²

Le prélèvement a lieu dans la phase gazeuse par détente dans le robinet y.

L'ammoniac est piégé dans un serpentín plongé dans l'azote liquide et le gaz est prélevé, à intervalles de temps réguliers, dans des ampoules.

On vérifie d'abord que, pour un débit gazeux déterminé de l'ordre de 20 litres à l'heure, tout l'ammoniac de saturation est piégé dans le serpentín. A cet effet, on fait barboter le gaz refroidi dans de l'acide sulfurique décinormal. La quantité d'ammoniac résiduel ainsi mesurée représente moins de 0,5% de l'ammoniac piégé.

Le mode opératoire est sensiblement identique à celui décrit dans le chapitre "Mesures de saturation"; il faut remarquer qu'un soin tout particulier est pris pour maintenir la température constante et homogène.

Il est préférable de mesurer le facteur de séparation dans la phase gazeuse car la séparation du catalyseur de la phase liquide est délicate et peut provoquer des effets isotopiques parasites.

Les échantillons sont prélevés après un temps de contact de 6 heures. Les teneurs en deutérium du gaz et de l'ammoniac sont mesurées grâce à un spectromètre de masse. Pour chaque mesure la mise en température a été établie en partant alternativement de températures inférieures et de températures supérieures.

Le facteur de séparation a été mesuré entre 25 et 45°C. Nous présentons dans le tableau 17 les moyennes obtenues.

L'écart pour une même température, entre les différentes valeurs mesurées de α_g est inférieur à 1/100.

L'application de la méthode des moindres carrés conduit à l'expression:

* - Concentration de 4% en poids.

T ± 1/100 (°C)	αg	Nombre de mesures
25	3,598	10
30	3,434	10
35	3,368	10
40	3,296	10
45	3,186	10

TABLEAU 17 .

$$\log_{10} \alpha_g = \frac{226}{T} - 0,2066 \quad (\text{Fig.14}) \quad (23)$$

où T représente la température absolue.

De très nombreuses déterminations du facteur de séparation αg ont été publiées.

Elles ont été:

- soit calculées à partir des données spectrographiques des molécules comme l'ont fait KIMBALL et STOCKMAYER (24), VARSHAVSKY et WEISBERG (25);
- soit mesurées: par BIGELEISEN et ses collaborateurs (26), HERRICK et SABI (27) DIRIAN, RAVOIRE et GRANDCOLLOT (28). *

Nous avons réuni dans le tableau 18 les valeurs expérimentales ou les valeurs issues d'une équation établie expérimentalement.

Nos résultats sont voisins des autres résultats expérimentaux (Fig.13)

Il faut cependant noter que nos valeurs sont supérieures à celles publiées par BIGELEISEN et DIRIAN pour les basses températures (écarts respectifs de 1,25% et 3,85% à -70°C) et inférieures au-dessus de 100°C (écarts respectifs de 1,6% et 2,67% à +200°C)

* - Par l'intermédiaire de α liq.-gaz sauf pour une température: +23,4°C.

VARIATIONS DE α_g EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE

α_g

- KIMBALL ET STOCKMAYER
- VARSHAWSKY ET WEISSBERG
- HERRICK ET SABI
- x-x BIBELISEN ET COL.
- o-o DIRIAN ET COL.
- + Nos résultats

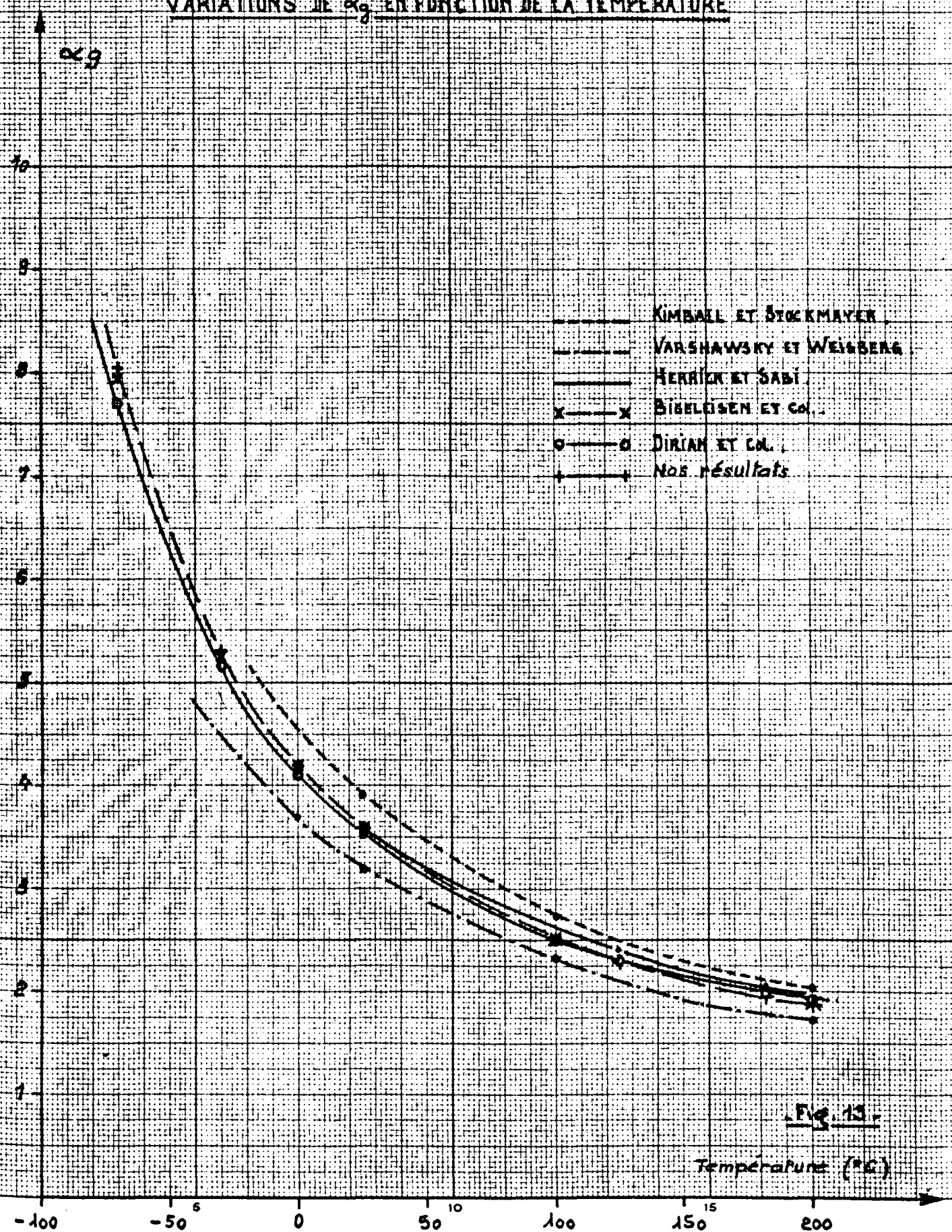
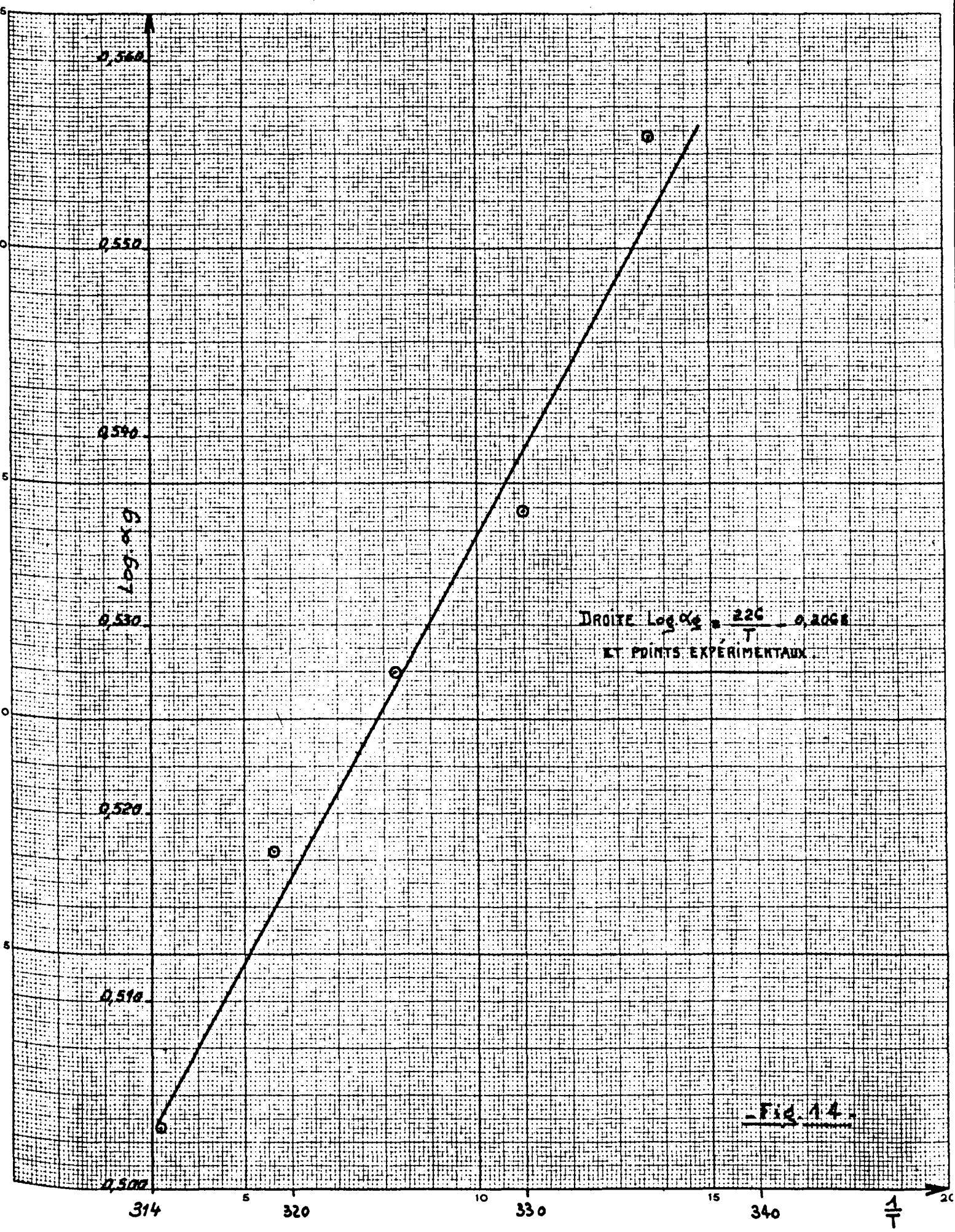


Fig. 13

Température (°C)



- Fig. 14 -

Température (°C)	HERRICK et SABI	BIGELEISEN et collab.	DIRIAN et collab.	LEFRANCOIS
-70	-	7,95	7,74	8,05
-30	-	5,26	5,16	5,28
0	-	4,18	4,11	4,18
+25	3,59	3,57	3,52	3,56
+100	-	2,53	2,52	2,51
+125	2,42	-	2,32	2,30
+182	2,06	-	2,00	1,95
+200	-	1,90	1,92	1,87

TABLEAU 18

Enfin, pour des températures voisines de notre domaine expérimental (0, 25 et 100°C), nos résultats se confondent pratiquement avec ceux de BIGELEISEN.

L'écart avec les résultats de HERRICK et SABI peut atteindre 5,5%.

Remarquons que nos mesures ont été effectuées sous une pression de 500 kg/cm² et que, en toute logique, il faudrait tenir compte de l'influence de la pression sur la constante d'équilibre - donc sur α_g . Comme l'ont montré récemment DIRIAN et ses collaborateurs, cette influence se traduit par une variation de α_g de 0,5% environ.

4 - CALCUL DES FACTEURS DE SEPARATION EFFECTIFS

Nous avons calculé dans les tableaux 19 et 20 les deux facteurs de séparation effectifs $\alpha_{eff.s.d.}$ et $\alpha_{eff.s.}$ d'après les relations établies au § 1 de cette étude:

$$\alpha_{eff.s.d.} = \frac{1 + 2y}{1 + 2y\alpha_g} \cdot \frac{3\alpha_{liq.-gaz} + 2s}{3 + 2s} \quad (18)$$

et

$$\alpha_{\text{eff. s.}} = \frac{\alpha_{\text{liq.-gaz}} (1 + 2y)}{1 + 2y\alpha_{\text{g}}} \quad (21)$$

pour des pressions de 500 à 300 kg/cm², les températures variant de 5 en 5°C entre -30 et +30°C.

Les valeurs de α_d et α_g tirées des équations (22) et (23) ont été utilisées dans ce calcul. Pour exprimer la saturation du gaz en ammoniac, les relations publiées par LEFRANCOIS en 1960 (17) ont été conservées:

à 500 kg/cm²:

$$\log_{10} y = 0,4255 + 0,0145t - 4,75 \cdot 10^{-5} t^2 + 3,26 \cdot 10^{-7} t^3 \quad (24)$$

à 300 kg/cm²:

$$\log_{10} y = 0,4900 + 0,0157t - 4,52 \cdot 10^{-5} t^2 + 5,10 \cdot 10^{-8} t^3 \quad (25)$$

où t est la température exprimée en degrés Celsius et

$$y = 100 \frac{\text{moles (NH}_3\text{)}}{\text{moles (N}_2\text{ + 3 H}_2\text{)}}$$

Les nouvelles mesures de solubilité étant en bon accord avec les résultats antérieurs, les formules établies en 1960 (13) ont également été reprises:

à 500 kg/cm²:

$$\log_{10} x = 0,3390 + 7,36 \cdot 10^{-3} t - 3,36 \cdot 10^{-6} t^2 + 2,30 \cdot 10^{-7} t^3 \quad (26)$$

à 300 kg/cm²:

$$\log_{10} x = 0,1659 + 6,84 \cdot 10^{-3} t - 1,82 \cdot 10^{-5} t^2 + 4,51 \cdot 10^{-7} t^3 \quad (27)$$

dans lesquelles t représente la température exprimée en degrés Celsius et

$$x = \frac{100 \text{ moles} \cdot (\text{N}_2 + 3 \text{ H}_2)}{\text{moles (NH}_3\text{)}}$$

Enfin, la composition du gaz dissous, qui intervient pour le calcul de s , défini précédemment, a été obtenue à partir des données publiées récemment (13).

Température (°C)	α _g	α _d	α _{liq-gaz}	y	s	coeff. saturation & dissolution	coeff. saturation	Différences tubulaires pour α							
								28	27	26	25				
-30	5,282	1,041	5,498	0,869	0,01028	5,10	5,12	28	27	26	25				
-25	5,060	1,039	5,257	1,067	0,01124	4,82	4,85	1	5,6	1	5,4	1	5,2	1	5
								2	11,2	2	10,8	2	10,4	2	10
-20	4,854	1,036	5,028	1,299	0,01227	4,55	4,58	3	16,8	3	16,2	3	15,6	3	15
								4	22,4	4	21,6	4	20,8	4	20
-15	4,664	1,033	4,817	1,571	0,01334	4,30	4,33	24	23	22	21				
-10	4,490	1,031	4,629	1,886	0,01450	4,08	4,11	1	4,8	1	4,6	1	4,4	1	4,2
								2	9,6	2	9,2	2	8,8	2	8,4
- 5	4,326	1,029	4,451	2,248	0,01573	3,86	3,89	3	14,4	3	13,8	3	13,2	3	12,6
								4	19,2	4	18,4	4	17,6	4	16,8
0	4,176	1,027	4,288	2,664	0,01706	3,66	3,70	20	19	18	17				
+ 5	4,035	1,025	4,135	3,139	0,01847	3,47	3,51	1	4	1	3,8	1	3,6	1	3,4
								2	8	2	7,6	2	7,2	2	6,8
+10	3,904	1,023	3,993	3,682	0,02003	3,30	3,33	3	12	3	11,4	3	10,8	3	10,2
								4	16	4	15,2	4	14,4	4	13,6
+15	3,781	1,022	3,864	4,299	0,02171	3,13	3,17	16	15	14	13				
+20	3,667	1,020	3,740	5,001	0,02357	2,98	3,01	1	3,2	1	3	1	2,8	1	2,6
								2	6,4	2	6	2	5,6	2	5,2
+25	3,559	1,019	3,626	5,799	0,02561	2,83	2,86	3	9,6	3	9	3	8,4	3	7,8
								4	12,8	4	12	4	11,2	4	10,4
+30	3,458	1,017	3,516	6,708	0,02786	2,69	2,73								

TABLEAU 19

Facteurs de séparation entre l'ammoniac et l'hydrogène (-30 à +30°C)

Mélange (N₂ + 3 H₂) à 500 kg/cm²

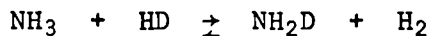
Température	α_g	α_d	$\alpha_{liq-gaz}$	γ	s	coeff. saturation & dissolution	coeff. saturation	Différences tubulaires pour α							
-30	5,282	1,041	5,498	0,948	0,00665	5,07	5,09	28	27	26	25				
-25	5,060	1,039	5,257	1,171	0,00735	4,79	4,81	1	5,6	1	5,4	1	5,2	1	5
								2	11,2	2	10,8	2	10,4	2	10
-20	4,854	1,036	5,029	1,437	0,00806	4,52	4,54	3	16,8	3	16,2	3	15,6	3	15
								4	22,4	4	21,6	4	20,8	4	20
-15	4,664	1,033	4,818	1,755	0,00880	4,27	4,29	24	23	22	21				
-10	4,490	1,031	4,629	2,130	0,00956	4,03	4,05	1	4,8	1	4,6	1	4,4	1	4,2
								2	9,6	2	9,2	2	8,8	2	8,4
- 5	4,326	1,029	4,451	2,573	0,01035	3,81	3,83	3	14,4	3	13,8	3	13,2	3	12,6
								4	19,2	4	18,4	4	17,6	4	16,8
0	4,176	1,027	4,288	3,090	0,01117	3,60	3,62	20	19	18	17				
+ 5	4,035	1,025	4,136	3,693	0,01203	3,40	3,42	1	4	1	3,8	1	3,6	1	3,4
								2	8	2	7,6	2	7,2	2	6,8
+10	3,904	1,023	3,994	4,391	0,01294	3,21	3,24	3	12	3	11,4	3	10,8	3	10,2
								4	16	4	15,2	4	14,4	4	13,6
+15	3,781	1,022	3,864	5,194	0,01391	3,04	3,06	16	15	14	13				
+20	3,667	1,020	3,740	6,114	0,01496	2,88	2,90	1	3,2	1	3	1	2,8	1	2,6
								2	6,4	2	6	2	5,6	2	5,2
+25	3,559	1,019	3,626	7,162	0,01610	2,72	2,75	3	9,6	3	9	3	8,4	3	7,8
								4	12,8	4	12	4	11,2	4	10,4
+30	3,458	1,017	3,517	8,350	0,01736	2,58	2,60								

TABLEAU 20

Facteurs de séparation entre l'ammoniac et l'hydrogène (-30 à +30°C)
Mélange (N₂ + 3 H₂) à 300 kg/cm²

D - LE SYSTEME FREON 13 - AMMONIAC

On sait que le procédé de production d'eau lourde par échange isotopique entre l'ammoniac et l'hydrogène repose sur la réaction suivante entre un gaz, l'hydrogène, et un liquide, l'ammoniac:



Industriellement cette réaction est produite à des pressions de 200 à 600 bar et l'hydrogène est accompagné d'azote, dans la proportion du gaz de synthèse de l'ammoniac ($\text{N}_2 + 3 \text{H}_2$).

Les systèmes de contact entre gaz et liquide mis en oeuvre sont difficilement observables étant données les fortes pressions utilisées. Il faut remarquer également qu'à ces pressions le rapport entre les masses spécifiques du gaz et du liquide est élevé, de l'ordre de 1/4.

Il nous a semblé intéressant de pouvoir étudier visuellement le comportement hydrodynamique de ces systèmes de contact dans ces conditions inhabituelles, les observations et mesures n'ayant été faites jusqu'ici qu'à pression atmosphérique, c'est à dire pour des rapports de masses spécifiques ($\frac{\text{gaz}}{\text{liquide}}$) de l'ordre de quelques pour mille. Nous avons donc à trouver un couple (liquide - gaz) dont le rapport des masses spécifiques soit voisin de 1/4 pour des conditions de pression et de température qui permettent facilement une étude visuelle du comportement hydrodynamique.

Nous avons adopté le couple Fréon 13 - Ammoniac.

Le présent travail a pour but principal l'étude des compositions et masses spécifiques des phases gazeuse et liquide du système Fréon 13 - Ammoniac.

Le domaine des conditions de mesures est présenté sur la figure 15. Pratiquement, nous avons fait varier les températures entre 15 et 30°C, et les pressions de 5 à 36 atmosphères. Pour la grande majorité des mesures, la phase gazeuse est en équilibre avec de l'ammoniac liquide. Seuls les points (1), (2) et (3) représentent la phase gazeuse seule (sans équilibre avec la phase liquide).

1 - PHASE GAZEUSE

- Principe et Théorie

Une certaine quantité d'ammoniac liquide est enfermée dans un réservoir en présence de fréon. La composition de la phase gazeuse est déterminée par simple détente, piégeage de l'ammoniac dans l'acide sulfurique et mesure du volume du fréon libéré.

Le calcul de la masse spécifique est un peu plus compliqué. Nous en donnons ci-après le détail.

Supposons un réservoir contenant V_2 centimètres cubes de liquide d'une masse spécifique d_2 et v_1 centimètres cubes de fréon (mesurés à T.P.N.) contenant g molécules d'ammoniac par centimètre cube.

Le nombre total L de molécules d'ammoniac contenues dans le réservoir s'écrit, la masse moléculaire de l'ammoniac étant de 17,03:

$$\frac{V_2 d_2 (1 - \alpha)}{17,03} + v_1 g = L \quad (1)$$

α représentant la proportion de fréon dissous dans le mélange liquide (en grammes de fréon par gramme de mélange liquide).

Si l est le nombre de centimètres cubes de fréon dissous (T.P.N.) par molécule d'ammoniac liquide, le volume total G du fréon contenu dans le réservoir est égal à:

$$v_1 + \frac{V_2 d_2}{17,03} (1 - \alpha) l = G \quad (2)$$

V étant le volume total du réservoir nous avons:

$$V - V_2 = V_1 \quad (3)$$

où V_1 est le volume de la phase gazeuse sous pression.

Enfin, si d_1 est la masse spécifique du fréon (T.P.N.), la masse spécifique de la phase gazeuse sous pression s'écrit:

$$\rho = \frac{v_1 d_1 + v_1 g \cdot 17,03}{V_1} \quad (4)$$

soit, en tenant compte de (3):

$$\rho = \frac{v_1 (d_1 + 17,03 g)}{V - V_2} \quad (5)$$

Essayons d'exprimer la masse spécifique en fonction des grandeurs mesurables l, g, L, G, V, d_1 et d_2 . De l'équation (2) nous tirons:

$$v_1 = G - \frac{V_2 d_2 (1 - \alpha)}{17,03} l \quad (6)$$

Portons cette valeur de v_1 dans l'équation (1), il vient:

$$(1 - \alpha) \frac{V_2 d_2}{17,03} + \left\{ G - \frac{V_2 d_2}{17,03} l (1 - \alpha) \right\} g = L \quad (7)$$

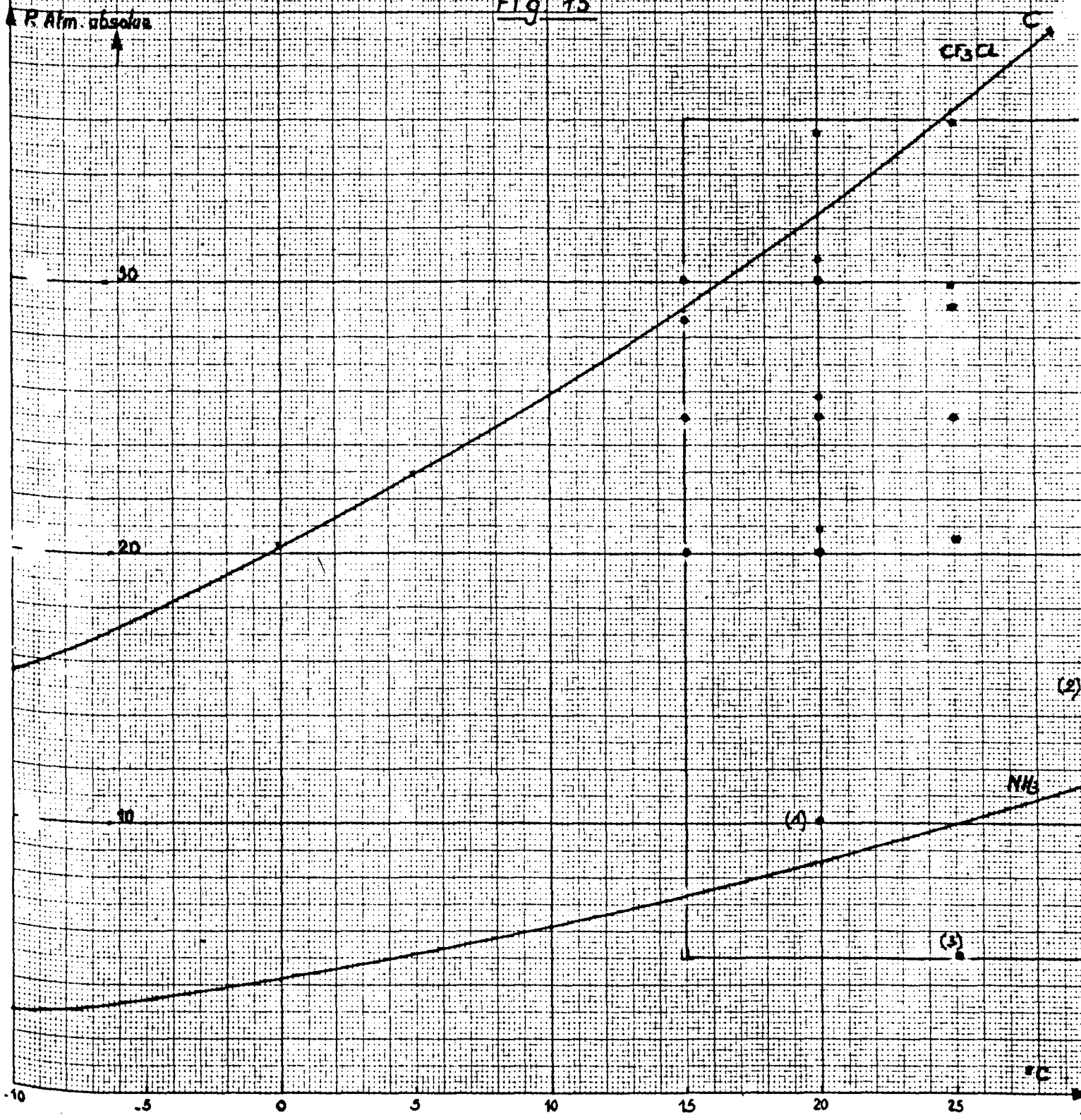
d'où:

COURBES D'EQUILIBRE LIQUIDE GAZ POUR NH₃ ET CF₃CL

DOMAINE DES MESURES

• Points expérimentaux de détermination de teneur du mélange
CF₃CL - NH₃ -

Fig. 15



$$V_2 = \frac{(L - gG)}{(1 - lg)} \cdot \frac{17,03}{d_2(1 - \alpha)} \quad (8)$$

En remplaçant V_2 par l'expression (8) dans l'équation (6) nous trouvons:

$$v_1 = G - \frac{1}{1 - lg} (L - gG) \quad (9)$$

Les équations (8) et (9) donnent les valeurs de v_1 et V_2 qui peuvent être portées dans l'équation (5):

$$\rho = \frac{G(1 - lg) - 1(L - gG) (d_1 + 17,03 g)d_2(1 - \alpha)}{(1 - \alpha)V(1 - lg)d_2 - (L - gG) 17,03} \quad (10)$$

et:

$$\rho = \frac{(G - 1L)(d_1 + 17,03 g)d_2(1 - \alpha)}{(1 - \alpha)V(1 - lg)d_2 - (L - gG) 17,03} \quad (11)$$

Toutes les lettres du second membre de l'équation (11) représentent des valeurs mesurables. On pourra se contenter, en première approximation, de prendre $d_2(1 - \alpha)$ * égal à la masse spécifique de l'ammoniac seul sous sa tension de vapeur.

Nous avons utilisé, dans un deuxième temps, un réservoir à deux compartiments séparables, ce qui permet d'isoler les deux phases. La détente complète de chaque compartiment, contenant soit uniquement du gaz, soit uniquement du liquide, facilite le calcul des résultats.

Si nous considérons la détente de la phase gazeuse contenue dans l'un des deux compartiments, nous avons, par simple mesure de volume, v_1 , le nombre de centimètres cubes de fréon contenu dans ce compartiment et par dosage de l'ammoniac g . La masse spécifique de la phase gazeuse est alors:

$$\rho = \frac{v_1(d_1 + 17,03 g)}{v} \quad (12)$$

v étant le volume du compartiment étudié, en centimètres cubes.

- Matériel

Les premières expériences ont été réalisées avec un réservoir cylindrique simple (I) (Fig.16) d'une capacité de 90 cm³ dont l'une des parois planes est munie d'un voyant. Un manomètre (0 - 50 atm.) permet de connaître la pression à moins de 0,1 atm. et deux robinets permettent l'introduction et (ou) l'évacuation des fluides. Ce réservoir peut tourner autour d'un axe $y y'$.

* ce calcul montre que l'on commet ainsi une erreur de l'ordre de 1%

Nous avons construit dans un deuxième temps un réservoir (II) (Fig. 17 et 18) à deux compartiments A et B isolables par trois robinets indépendants c, c' et d. Le robinet central d est surmonté d'une cheminée e qui facilite la remontée du gaz du compartiment B vers le compartiment A. Dans la tête de celui-ci une plaque en métal fritté permet d'assurer un bon contact entre le gaz et le liquide. Le réservoir (II) est encore muni de deux robinets D et E pour l'introduction et l'évacuation des fluides et d'un manomètre (0 - 50 atm.) M. Il est capable de tourner autour d'un axe x x'. L'utilisation du réservoir (II) permet, comme nous l'avons vu au chapitre précédent, un calcul plus rapide de la masse spécifique que l'emploi du réservoir (I).

Ces deux réservoirs peuvent être placés dans un bain d'eau maintenu à une température fixée au 1/10 de degré près et agité en permanence. Ils sont réalisés, ainsi que tous les matériels annexes, en acier inoxydable 18/8, ils peuvent résister à une pression intérieure de 50 atmosphères.

Nous utiliserons le même appareil d'analyse pour l'étude des phases liquide et gazeuse (Fig 19). L'ampoule de mesure du volume de fréon libéré est graduée en cm^3 pour les mesures en phase gazeuse et au 1/10 de cm^3 pour les mesures en phase liquide. Les manomètres et thermomètre sont vérifiés avant et après chaque série d'essais.

L'ensemble constitué par le réservoir (II), le bain d'eau et l'appareil d'analyse est représenté sur la figure 19. Nous ajouterons que les mesures ont été réalisées avec de l'ammoniac et du fréon 13 d'une pureté supérieure à 99,8%.

- Mode opératoire .

- Composition de la phase gazeuse

Les mesures ont été effectuées à l'aide du réservoir (I), par détente partielle de la phase gazeuse.

Après avoir introduit une certaine quantité d'ammoniac dans le réservoir (I), nous augmentons la pression par l'arrivée de fréon 13. Une rotation de plusieurs minutes du réservoir autour de son axe y y' assure un bon contact entre les phases. Le prélèvement du mélange gazeux fait varier la pression de moins de 0,1 atm. Le gaz après détente doit passer (voir figure 19, appareil d'analyse) à travers une solution d'acide sulfurique décimale qui retient l'ammoniac. Le volume de fréon 13 libéré est alors mesuré par déplacement de la même solution d'acide sulfurique. Ce volume est mesuré à la pression atmosphérique;

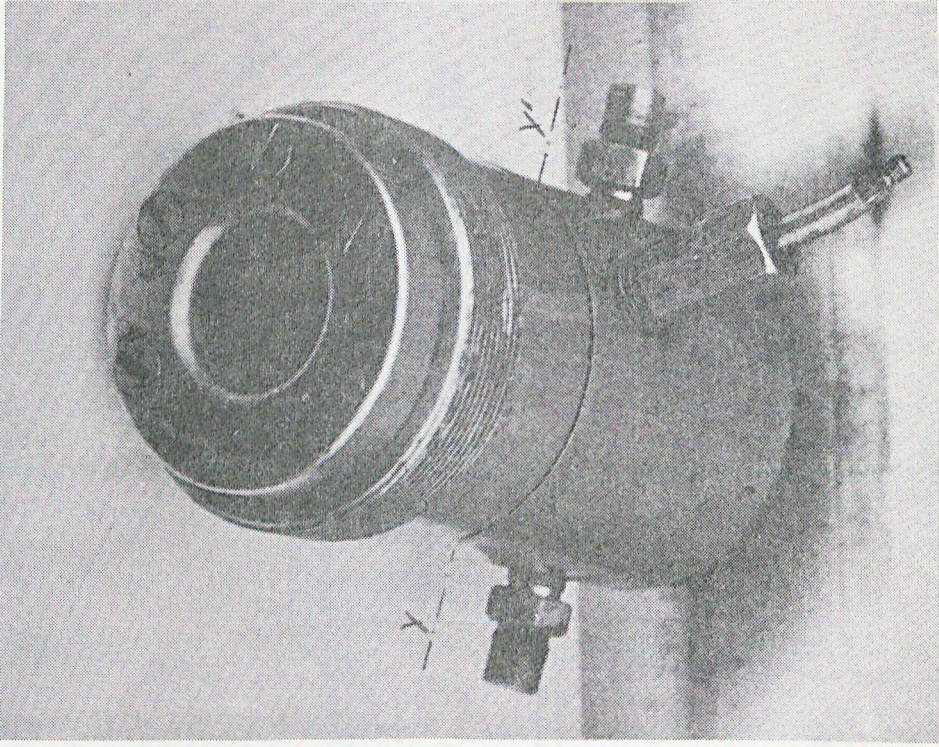


Figure 16

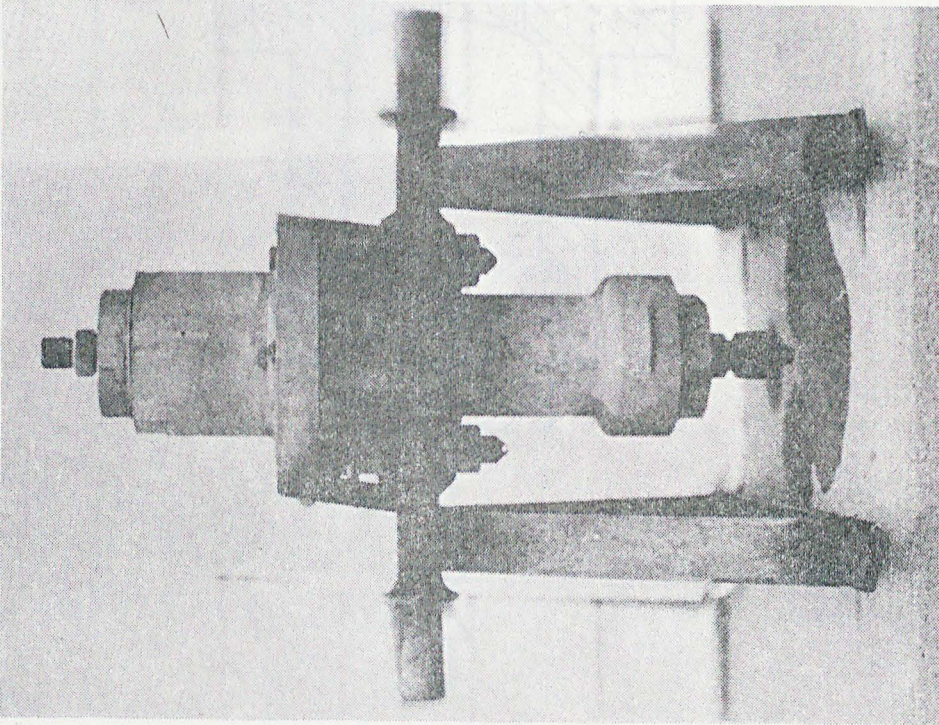


Figure 17

RESERVOIR II

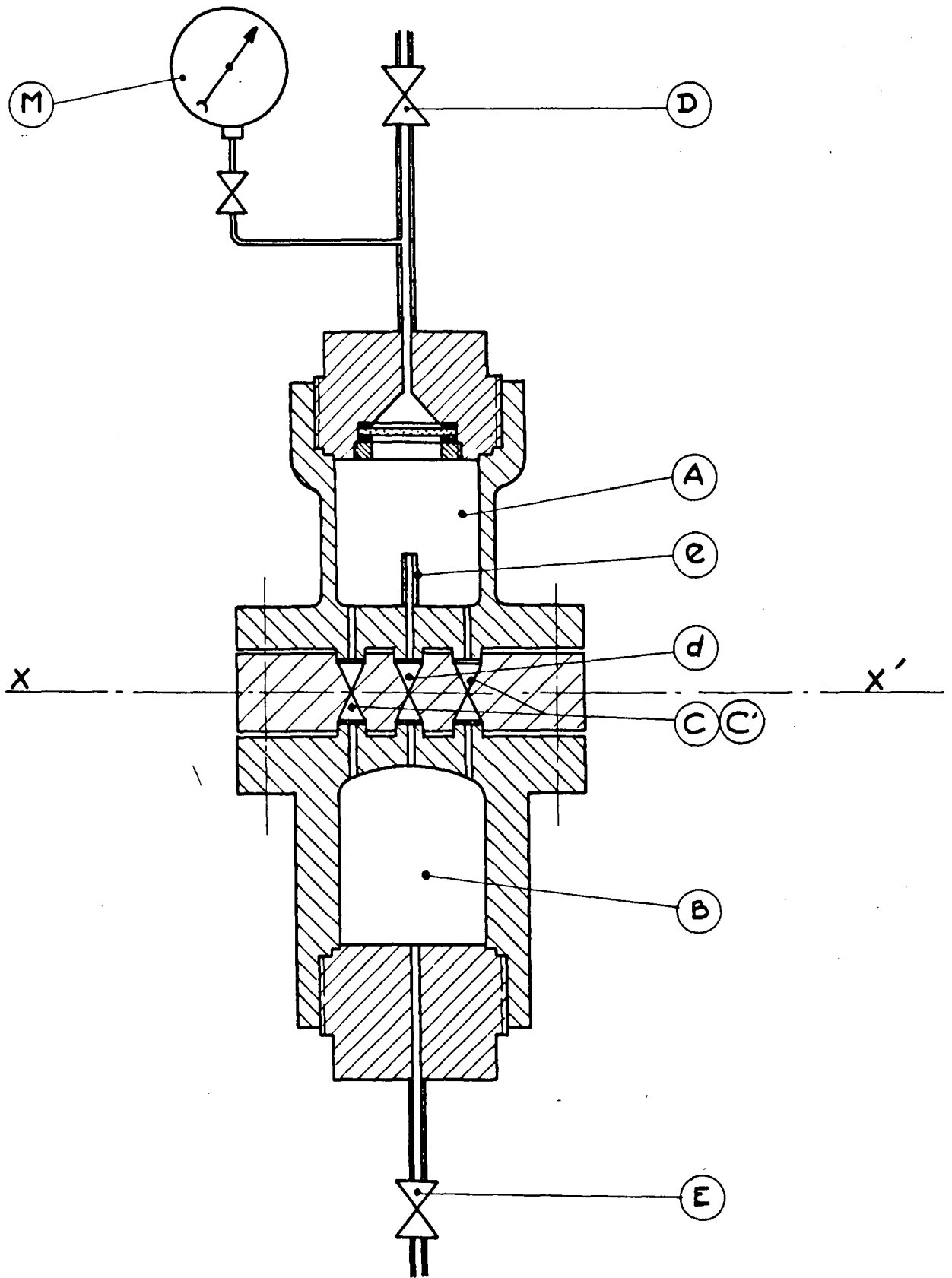


Fig. 18

ENSEMBLE DE MESURE

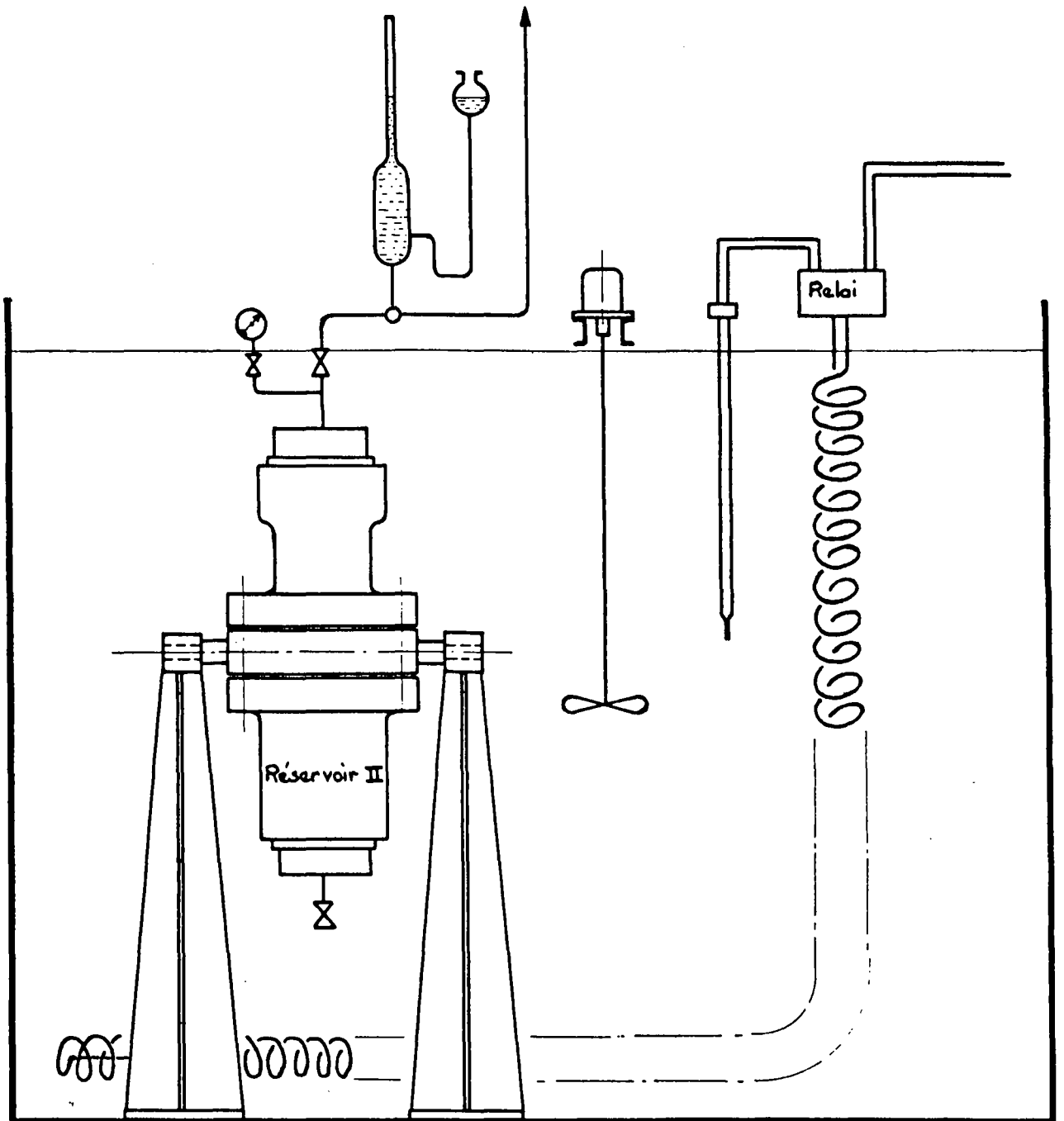


Fig. 19

un dosage en retour, après rinçage de l'appareil d'analyse donne la quantité d'ammoniac retenue.

- Masse spécifique de la phase gazeuse.

La masse spécifique a été mesurée, comme nous l'avons déjà écrit, soit en utilisant le réservoir (I), soit en utilisant le réservoir (II). Nous indiquons ici le mode opératoire mis au point en employant le réservoir (II).

Le réservoir (II) est chargé d'une quantité d'ammoniac liquide dont le volume est inférieur (la moitié environ) au volume du compartiment A. Le fréon est introduit par le robinet D, le compartiment A étant en position basse. Le mélange liquide - gaz est agité par rotation de quelques minutes autour de l'axe $x' x$. On laisse ensuite, pendant 1 heure, le liquide redescendre dans le compartiment A. Les deux compartiments sont isolés grâce aux robinets c et d. On peut alors commencer l'analyse de la phase gazeuse après détente dans le robinet E.

Le mode opératoire utilisé avec le réservoir (I), est pratiquement identique au mode opératoire décrit dans le paragraphe intitulé: composition de la phase gazeuse.

Sources d'erreur.

Les erreurs de pression et de température peuvent être limitées à 0,1 atm. et 0,1°C en vérifiant les manomètres et thermomètre avant et après essais.

Le volume des compartiments de réservoir a été calculé en détendant une certaine quantité d'azote enfermée dans ceux-ci. Les facteurs de compressibilité de l'azote retenus pour le calcul ont été mesurés par BARTLETT (29), la dispersion des résultats est de $\pm 0,5 \text{ cm}^3$ pour un volume de l'ordre de 90 cm^3 . Différentes pressions d'azote ont été essayées, 15, 20, 30 atm., mais il est facile de montrer que les déformations du réservoir, dues à la pression,* n'entraînent que des variations négligeables du volume.

Il a été tenu compte de la saturation du gaz recueilli (en vapeur d'eau) et de la solubilité du fréon dans l'eau.

Enfin nous nous sommes assurés de l'homogénéité des mélanges gazeux réalisés en faisant plusieurs analyses du même mélange.

Remarque:

Lorsqu'on veut mesurer la composition ou la masse spécifique d'un gaz

* - selon les formules de LAME

non saturé en ammoniac, le gaz ne pouvant être toujours en contact avec le liquide, il existe des risques évidents de non homogénéité. Des essais préalables nous ont montré que l'homogénéité ne peut être obtenue, dans ce cas, qu'après une attente de 16 heures.

- Résultats

- Composition de la phase gazeuse.

Les résultats de nos mesures sont résumés par le tableau 21 et la figure 20. (Il s'agit de la phase gazeuse en équilibre avec de l'ammoniac liquide). Ils ont été calculés en prenant pour volumes moléculaires respectifs de l'ammoniac et du fréon: 22.080 cm³ et 22.375 cm³ et des masses moléculaires de 17,03 et 104,45. Les compositions sont exprimées en fraction molaire d'ammoniac n₂, les températures en degrés Kelvin et les pressions en atmosphères (pression absolue)

288,2°K

Pression atm.	30,0	27,8	25,2	20,3
NH ₃ n ₂	0,271	0,280	0,310	0,374

293,2°K

Pression atm.	35,3	20,7	30,0	25,8	25,2	21,10	20,3
NH ₃ n ₂	0,267	0,294	0,303	0,350	0,360	0,431	0,442

298,2°K

Pression atm.	35,8	29,8	29,0	25,2	20,8
NH ₃ n ₂	0,310	0,359	0,366	0,424	0,500

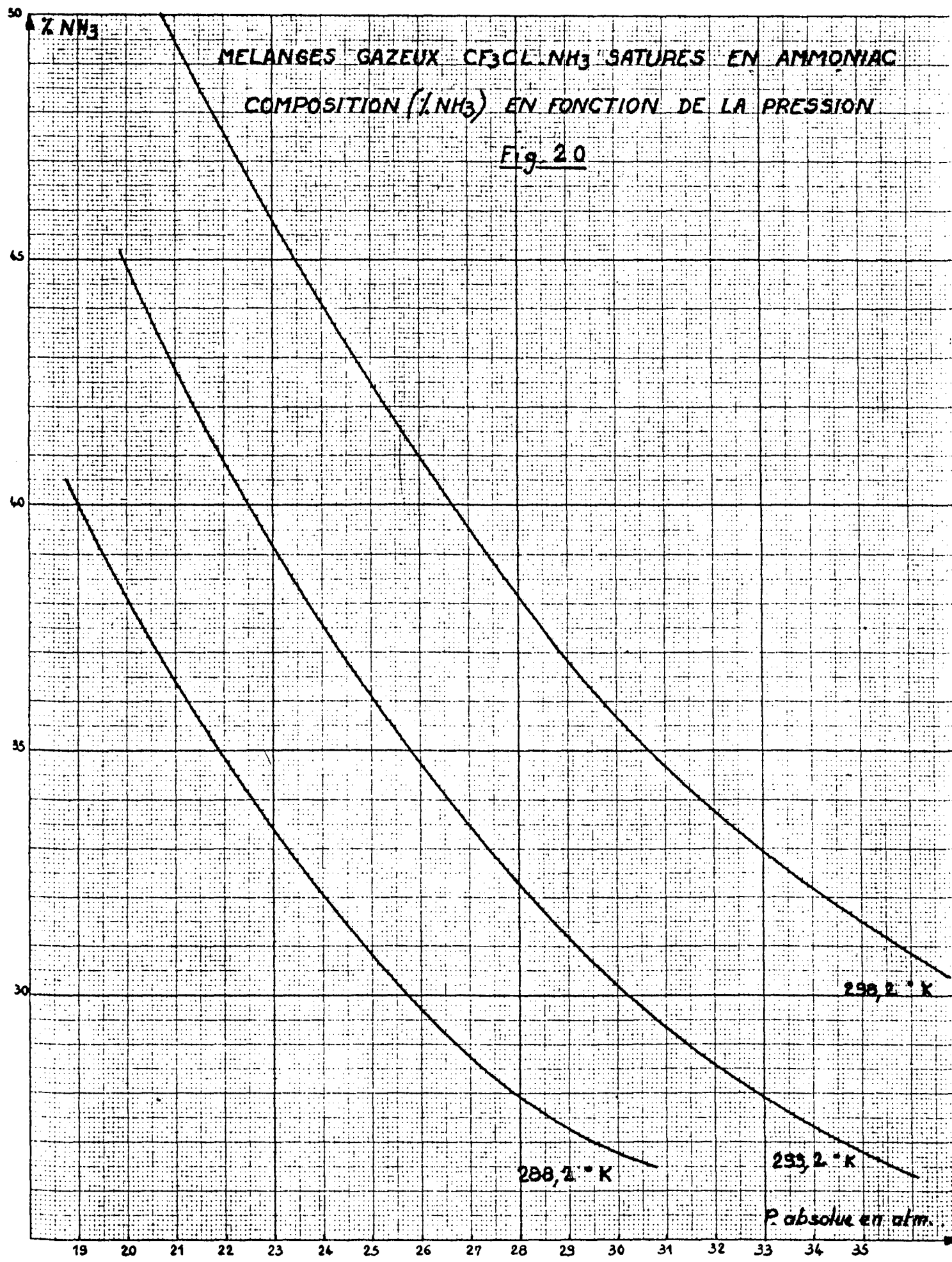
TABLEAU 21

- Masse spécifique de la phase gazeuse

Nous avons utilisé les deux méthodes, réservoir simple et réservoir à deux compartiments, pour mesurer la masse spécifique de la phase gazeuse, en utilisant les relations (11) et (12) du chapitre "Principe". Les résultats sont identiques, comme le montre le tableau 22, quelle que soit la méthode employée.

MELANGES GAZEUX CF_3Cl-NH_3 SATURES EN AMMONIAC
COMPOSITION (% NH_3) EN FONCTION DE LA PRESSION

Fig. 20



Pression absolue atmosphères	Masses spécifiques kg/m ³		
	298,2°K	293,2°K	288,2°K
34,8	175	196	-
34,8	168	192	-
34,8	168		
31,9	147	-	-
30,0	124	140	160
30,0	-	140	161
29,1	117	-	-
25,2	89	99	114
25,2	87	100 *	114 *
25,2	87	-	-
25,1	87 *	-	-
20,3	61 *	68	77
20,3	61	68	77

TABLEAU 22

Ces résultats expérimentaux peuvent être représentés par les formules suivantes, si ρ est la masse spécifique en kg/m³:

$$\rho = 48 - 3,40P + 0,238P^2 \quad (13)$$

à 288,2°, P variant de 20 à 30 atm.

$$\rho = 45 - 3,25P + 0,217P^2 \quad (14)$$

à 293,2°, P variant de 20 à 35 atm.

$$\rho = 44 - 2,95P + 0,187P^2 \quad (15)$$

à 298,2°, P variant de 20 à 35 atm.

* - les valeurs marquées * sont obtenues avec le réservoir (I)

Pression abs. atm.	Températures °K											
	298,2				293,2				288,2			
	n ₂ NH ₃	n ₁ CF ₃ Cl	ρkg/m ³	V cc/mole	n ₂ NH ₃	n ₁ CF ₃ Cl	ρkg/m ³	V cc/mole	n ₂ NH ₃	n ₁ CF ₃ Cl	ρkg/m ³	V cc/mole
35,8	0,310	0,690	179*	433	-	-	-	-	-	-	-	-
35,3	-	-	-	-	0,267	0,733	199,5*	407	-	-	-	-
34,8	-	-	170	-	-	-	194	-	-	-	-	-
31,9	-	-	147	-	-	-	-	-	-	-	-	-
30,7	-	-	-	-	0,294	0,706	147,3*	535	-	-	-	-
30,0	-	-	124	-	0,303	0,697	140	555	0,271	0,729	160,5	503
29,8	0,359	0,641	123	594	-	-	-	-	-	-	-	-
29,1	-	-	117	-	-	-	-	-	-	-	-	-
29,0	0,366	0,634	117*	619	-	-	-	-	-	-	-	-
27,8	-	-	-	-	-	-	-	-	0,280	0,720	138,8*	576
25,8	-	-	-	-	0,350	0,650	103,8*	712	-	-	-	-
25,2	0,424	0,576	87,7	768	0,360	0,640	99,5	740	0,310	0,690	114	679
25,1	-	-	87	-	-	-	-	-	-	-	-	-
21,1	-	-	-	-	0,431	0,569	72,2*	925	-	-	-	-
20,8	0,500	0,500	62*	980	-	-	-	-	-	-	-	-
20,3	-	-	61	-	0,442	0,558	68	967	0,374	0,626	77	932

TABLEAU 23 : Phase gazeuse - Points expérimentaux - CF₃Cl - NH₃

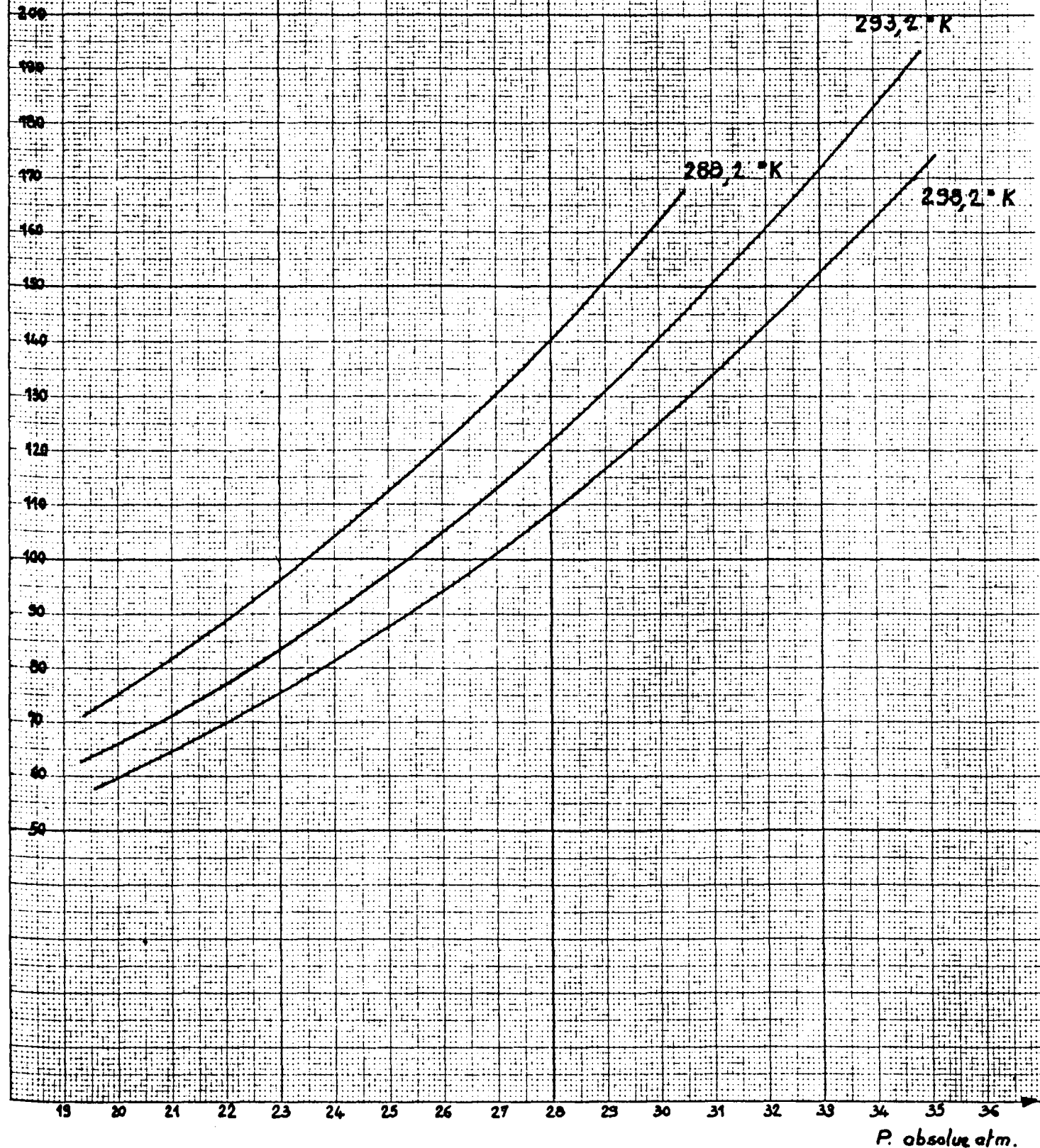
Mélanges CF₃Cl - NH₃ en présence d'ammoniac liquide. (Fig. 21 et 22)

* - Les astérisques correspondent à des valeurs de masse spécifique interpolées à partir de points expérimentaux.

MELANGES GAZEUX CF_3Cl - NH_3 SATURES EN AMMONIAC
MASSE SPECIFIQUE EN FONCTION DE LA PRESSION
POUR DIFFERENTES TEMPERATURES

Fig. 21 -

ρ kg/m³



P . absolute atm.

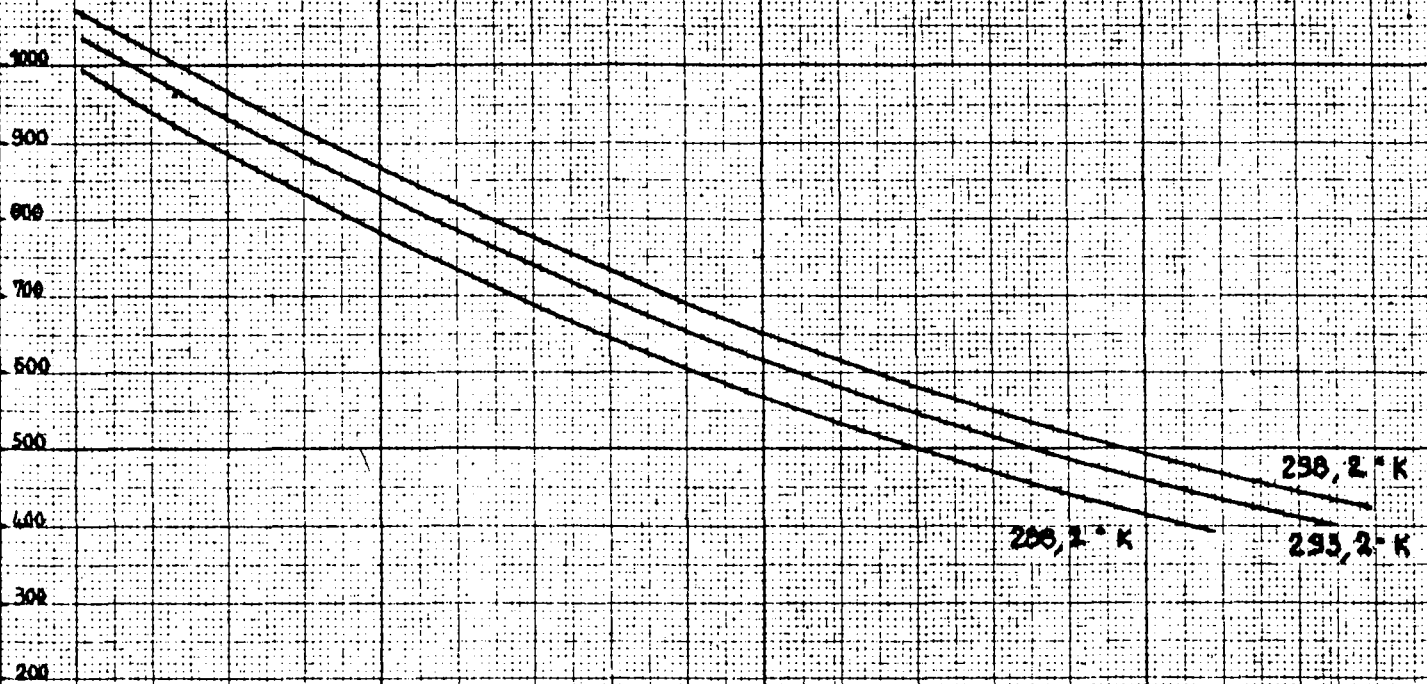
MELANGES GAZEUX CF_3Cl-NH_3 SATURES EN AMMONIAC

VOLUME MOLECULAIRE EN FONCTION DE LA PRESSION

POUR DIFFERENTES TEMPERATURES

Fig. 22

V cm³/mole



P absolue en atm

19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36

Pression abs. atm.	Températures °K											
	303,2				298,2				293,2			
	n ₂ NH ₃	n ₁ CF ₃ Cl	ρkg/m ³	V cc/mole	n ₂ NH ₃	n ₁ CF ₃ Cl	ρkg/m ³	V cc/mole	n ₂ NH ₃	n ₁ CF ₃ Cl	ρkg/m ³	V cc/mole
5,9	-	-	-	-	0,229	0,771	19,84	42,49	-	-	-	-
10,8	-	-	-	-	-	-	-	-	0,226	0,774	40,95	2068
10,8	-	-	-	-	-	-	-	-	0,222	0,778	42,62	1995
15,7	0,133	0,867	66,96	1386	-	-	-	-	-	-	-	-
15,7	0,147	0,853	66,01	1387	-	-	-	-	-	-	-	-

TABLEAU 23 (suite)

Mélanges CF₃Cl non saturés en ammoniac

Cette étude permet donc de choisir pression et température pour que les mélanges gazeux fréon 13 - ammoniac, saturés en ammoniac, puissent présenter la même masse spécifique que le gaz de synthèse (N₂ + 3 H₂) sous haute pression (200, 300, 350, 400, 500 atm.) et à basse température (243°K). La figure 23 donne les correspondances utiles. Outre ces résultats qui correspondent à une phase gazeuse en équilibre avec de l'ammoniac liquide, nous avons également mesuré les masses spécifiques de mélanges ammoniac - fréon en l'absence d'ammoniac liquide à 5,9, 10,8 et 15,7 atmosphères.

- Equations d'état

Nous avons essayé de trouver une équation d'état représentative du mélange gazeux Fréon 13 - ammoniac. Le facteur de compressibilité, l'équation de Viriel et l'équation de Van der Waals seront successivement examinés. Le tableau 23 donne les résultats de toutes les mesures de masse spécifique et de composition. Le volume moléculaire moyen est exprimé en centimètre cube par mole.

- Facteur de compressibilité

Les facteurs de compressibilité (définis par $Z = \frac{PV}{RT}$) du fréon 13 et de l'ammoniac sont représentés, ainsi que les facteurs de compressibilité des mélanges gazeux fréon 13 - ammoniac saturés en ammoniac, sur la figure 24. On peut constater que les facteurs de compressibilité du mélange sont plus élevés

que ceux du fréon seul.

Il est possible de prévoir le facteur de compressibilité des mélanges en cherchant les constantes pseudo critiques de ceux-ci par la méthode de Kay et en utilisant les courbes moyennes dressées par OBERT et NELSON (29)* (Fig.25). C'est ainsi, par exemple, que nous calculerons le facteur de compressibilité d'un mélange 50% - 50% à 298,2°K et 20,8 atm.

Les constantes pseudo critiques sont, d'après Kay:

$$T_{CM} = n_1 T_{C1} + n_2 T_{C2}$$

$$P_{CM} = n_1 P_{C1} + n_2 P_{C2}$$

T_{C1} , T_{C2} , P_{C1} , P_{C2} étant les température et pression critiques des constituants (1) et (2).

Nous savons que pour le fréon:

$$T_{C1} = 302^\circ\text{K}, \quad P_{C1} = 38,6 \text{ atm.}$$

et pour l'ammoniac:

$$T_{C2} = 405^\circ\text{K}, \quad P_{C2} = 111,5 \text{ atm.}$$

On peut calculer $T_{CM} = 353,5^\circ\text{K}$ et $P_{CM} = 75,45 \text{ atm.}$

On en déduit les coordonnées réduites du mélange :

$$T_{RM} = 0,845 \quad P_{RM} = 0,269$$

Les courbes de OBERT et NELSON (Fig.25) permettent d'obtenir $Z_M = 0,81$
L'expérimentation donne $Z = 0,837$.

Seules quelques valeurs du facteur de compressibilité sont ainsi calculables, car dans la majorité des cas, les coordonnées réduites sont telles que nous nous trouvons dans un domaine où la plupart des corps sont liquides.

Pour les mélanges gazeux non saturés en ammoniac nous avons également calculé Z_M de cette manière. L'écart avec le coefficient de compressibilité mesuré est assez faible:

à 5,92 atm. et 298°K, Z mesuré = 0,955 et Z expérimental = 0,940

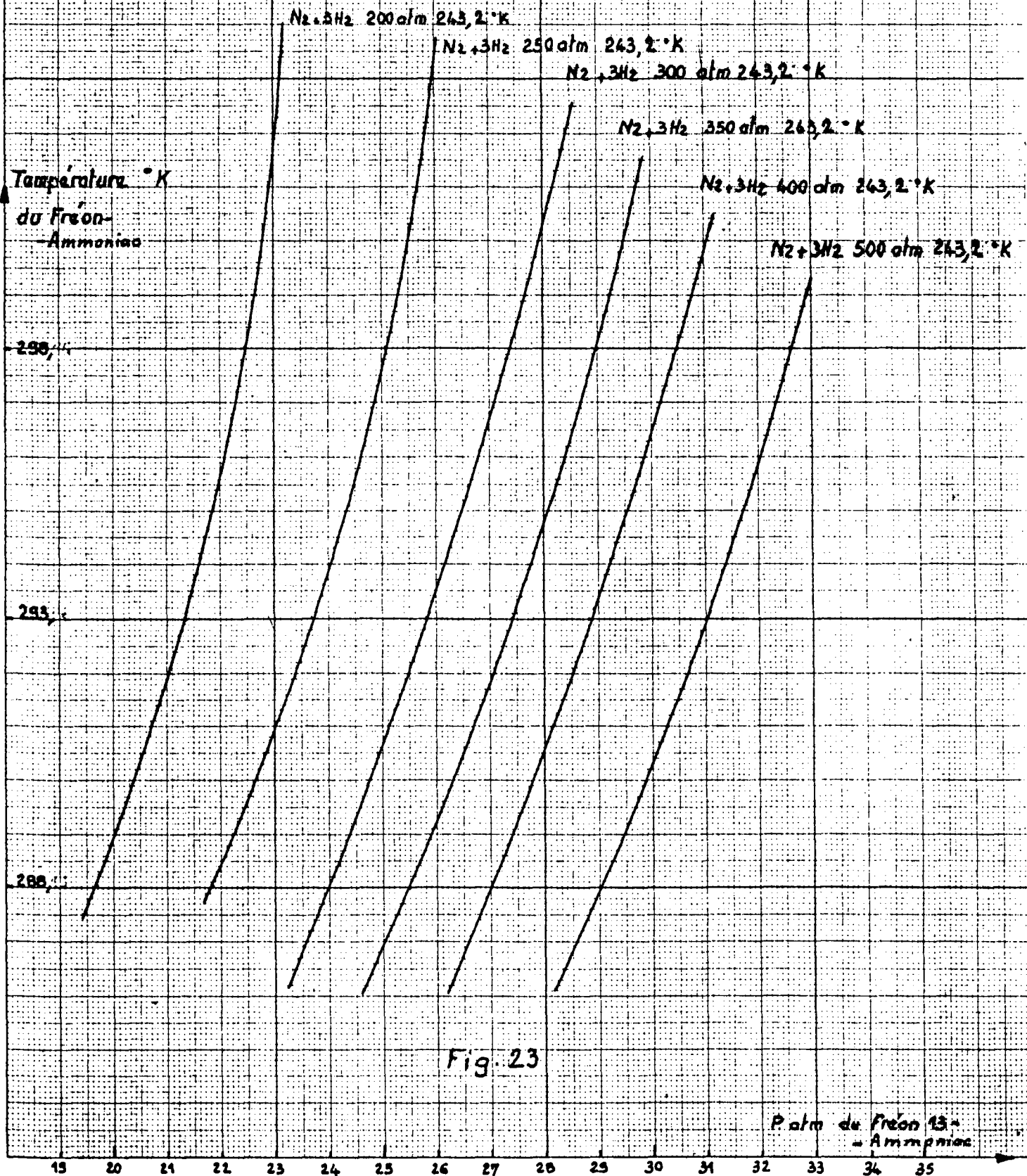
à 10,86atm. et 293°K, Z mesuré = 0,901 et Z expérimental = 0,888

* - Pour l'utilisation de ces courbes et des autres courbes générales suivantes nous n'avons pas tenu compte de la correction due au fait que les facteurs de compressibilité critiques ne sont pas égaux à 0,270. Ces corrections sont négligeables.

CORRESPONDANCES ENTRE LES MASSES SPECIFIQUES

DU SYSTEME GAZEUX CF_3Cl-NH_3 ET DU GAZ DE SYNTHESE N_2+3H_2

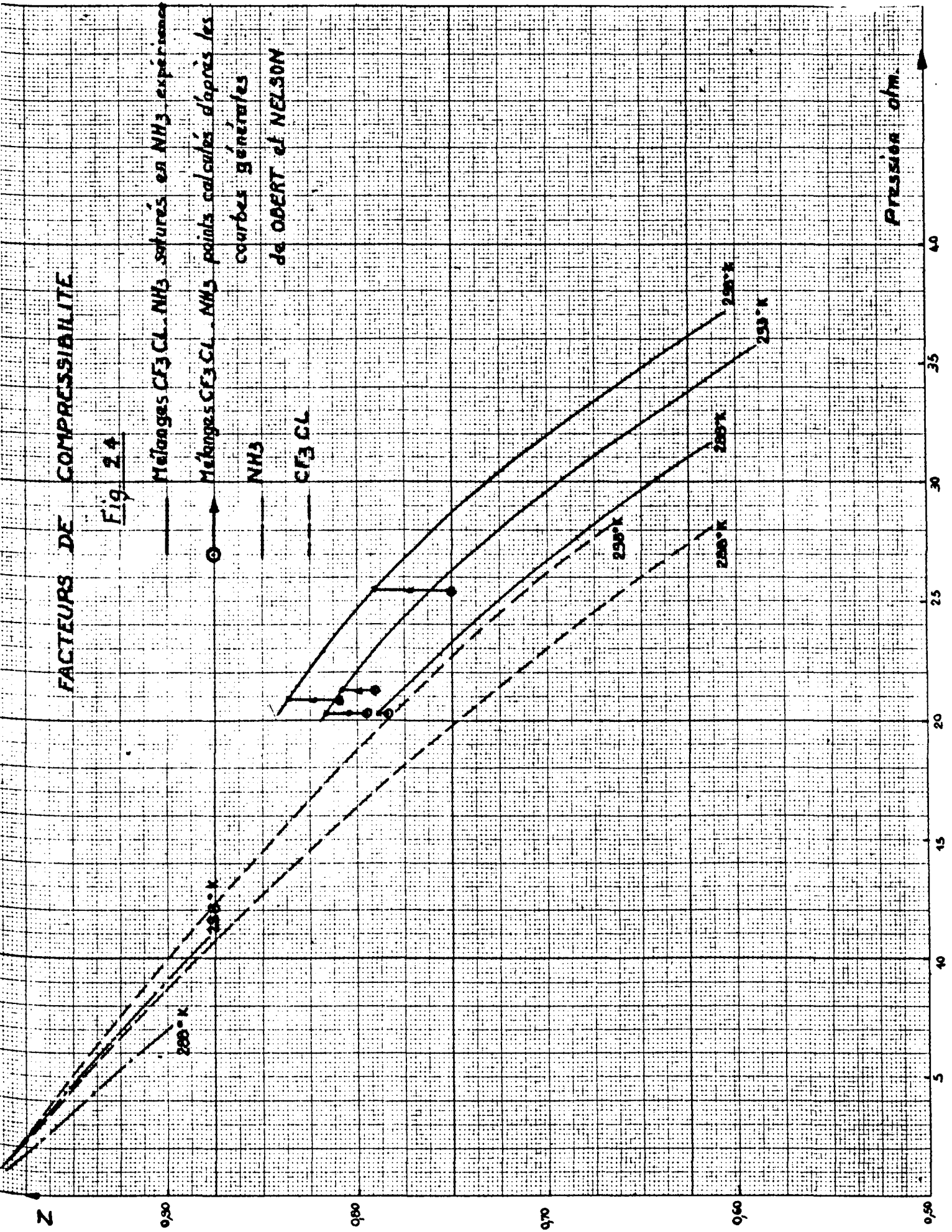
(d'après BARTLETT et Coll. JACS 1930.50 p. 1275)



FACTEURS DE COMPRESSIBILITE

Fig. 24

Mélanges CF_3Cl-NH_3 saturés en NH_3 expérimentaux
 Mélanges CF_3Cl-NH_3 points calculés d'après les courbes générales de ODERT et NELSON
 NH_3
 CF_3Cl



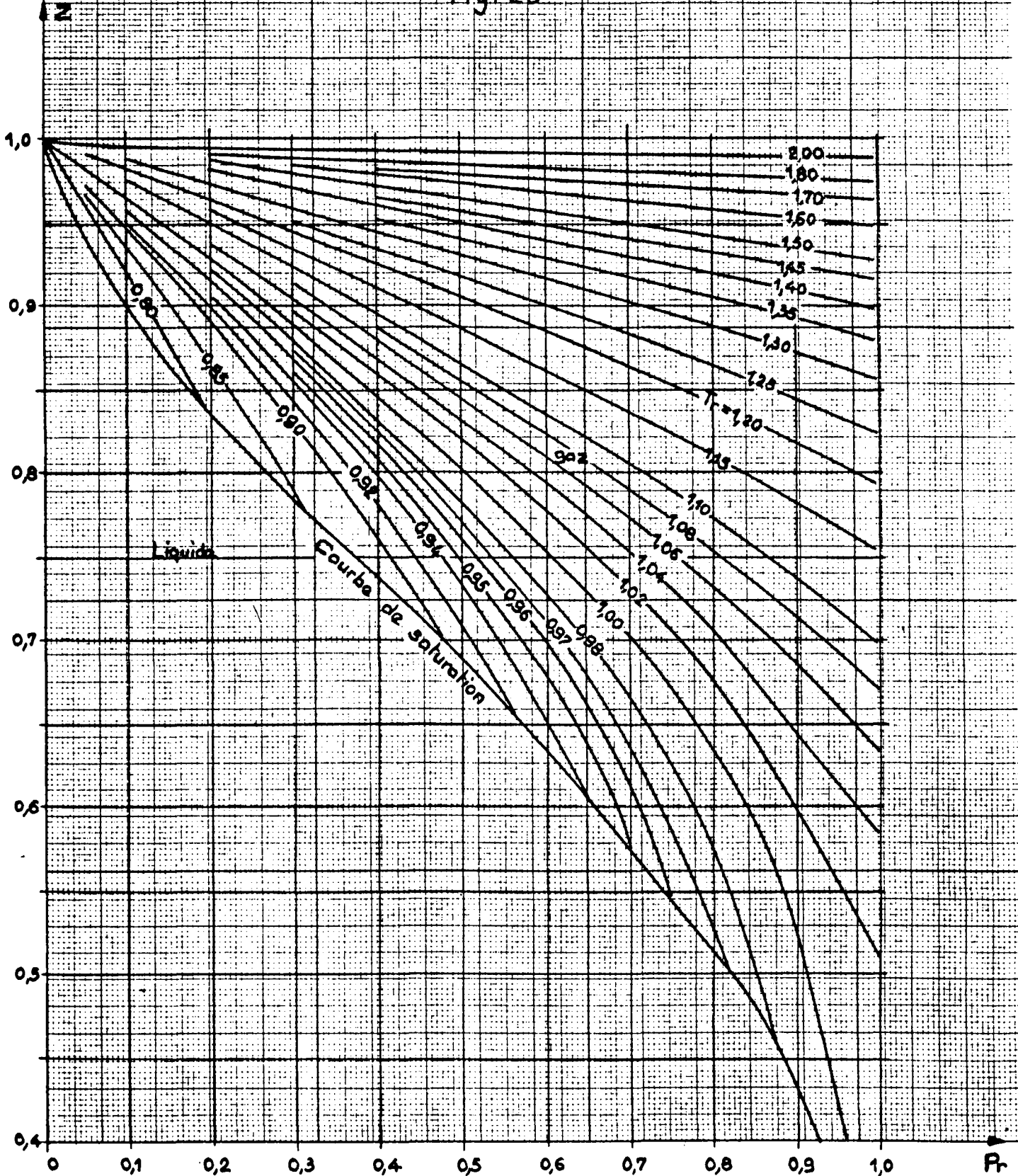
Pression atm.

FACTEURS DE COMPRESSIBILITE

COURBES GENERALES

d'après OBERT et NELSON ($Z_c = 0,27$)

Fig. 25



- Equation de Kamerlingh-Onnes

Nous avons pensé appliquer pour le mélange fréon 13 - ammoniac, l'équation de Kamerlingh-Onnes limitée au second viriel:

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} \quad (18)$$

le terme B étant, comme l'avait écrit Beattie, fonction de la température et de la composition du gaz:

$$B = \sum n_i B_{oi} - \frac{\sum n_i c_i}{T^3} - \frac{(\sum n_i \sqrt{A_{oi}})^2}{\sum n_i RT} \quad (19)$$

B_{oi} , c_i , A_{oi} sont des constantes caractéristiques de chaque corps (Equation de Beattie Bridgeman).

Malheureusement le simple tracé des courbes donnant B en fonction de la pression, à une température donnée, pour l'ammoniac et le fréon montre qu'un développement limité au second viriel ne donne pas une équation représentative des corps étudiés. (Fig. 26) Nous avons donc abandonné cette voie, la détermination des autres coefficients du viriel n'étant pas possible étant donné le nombre limité de nos mesures faites sur le mélange fréon 13 - ammoniac.

- Equation de Van der Waals

L'équation de Van der Waals, qui s'écrit:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

permet en général, avec ses deux constantes caractéristiques de chaque corps, une bonne représentation des gaz dans des domaines limités.

Pour l'ammoniac nous avons retenu pour les constantes a et b, les valeurs communément admises: (31)

$$a = 4,18 \cdot 10^6 \text{ atm (cm}^3/\text{mole)}^2 \quad b = 37,2 \text{ cm}^3/\text{mole}$$

en vérifiant cependant leur validité dans le domaine pression - température qui nous intéresse. Pour cela nous avons calculé à l'aide de l'équation de Van der Waals des pressions et comparé celles ci aux valeurs exposées par F.DIN (32) et MEYERS et JESSUP (33). Les résultats, qui montrent une bonne concordance, sont résumés dans le tableau 24

Pour le fréon, nous n'avons trouvé, dans la bibliographie, aucune valeur de a ou b. L'estimation à partir des pression et température critiques

$$a = \frac{27}{64} R^2 \frac{T_c^2}{p_c} \quad b = \frac{RT_c}{8p_c}$$

ne donnant pas de bons résultats, nous avons calculé a et b en utilisant les

Volume moléculaire cc/mole	Température (°K)	P mesurée atm.	P calculée atm.	Sources
5109	298,16	4,55	4,66	Meyers et Jessup
4659	300,00	5,00	5,13	F.Din
3406	323,16	7,33	7,51	Meyers et Jessup
2402	320,00	10,00	10,35	F.Din
1514	320,00	15,00	14,83	F.Din

TABLEAU 24

les résultats expérimentaux de ALBRIGHT (34). Pour le domaine "Pression - Température" que nous étudions, on trouve:

$$a = 8,42 \cdot 10^6 \text{ atm (cm}^3/\text{mole)}^2 \quad b = 120 \text{ cm}^3/\text{mole}$$

moyenne des couples de valeurs (a et b) obtenues en résolvant des systèmes de deux équations à deux inconnues. La vérification faite comme précédemment montre un excellent accord entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées (Tableau 25)

Valeur moléculaire cc/mole	Température (°K)	P mesurée atm.	P calculée atm.	Sources
11802	299,86	2,04	2,03	Albright
4282	-	5,44	5,46	-
1567	-	13,60	13,58	-
520	288,75	27,20	27,20	-
1108	-	17,01	17,00	-
862	-	20,42	20,38	-

TABLEAU 25

CALCUL DE $B = \left(\frac{PY}{RT} - 1 \right) V$ POUR LE FREON 13
 ET L'AMMONIAC A DIFFERENTES TEMPERATURES

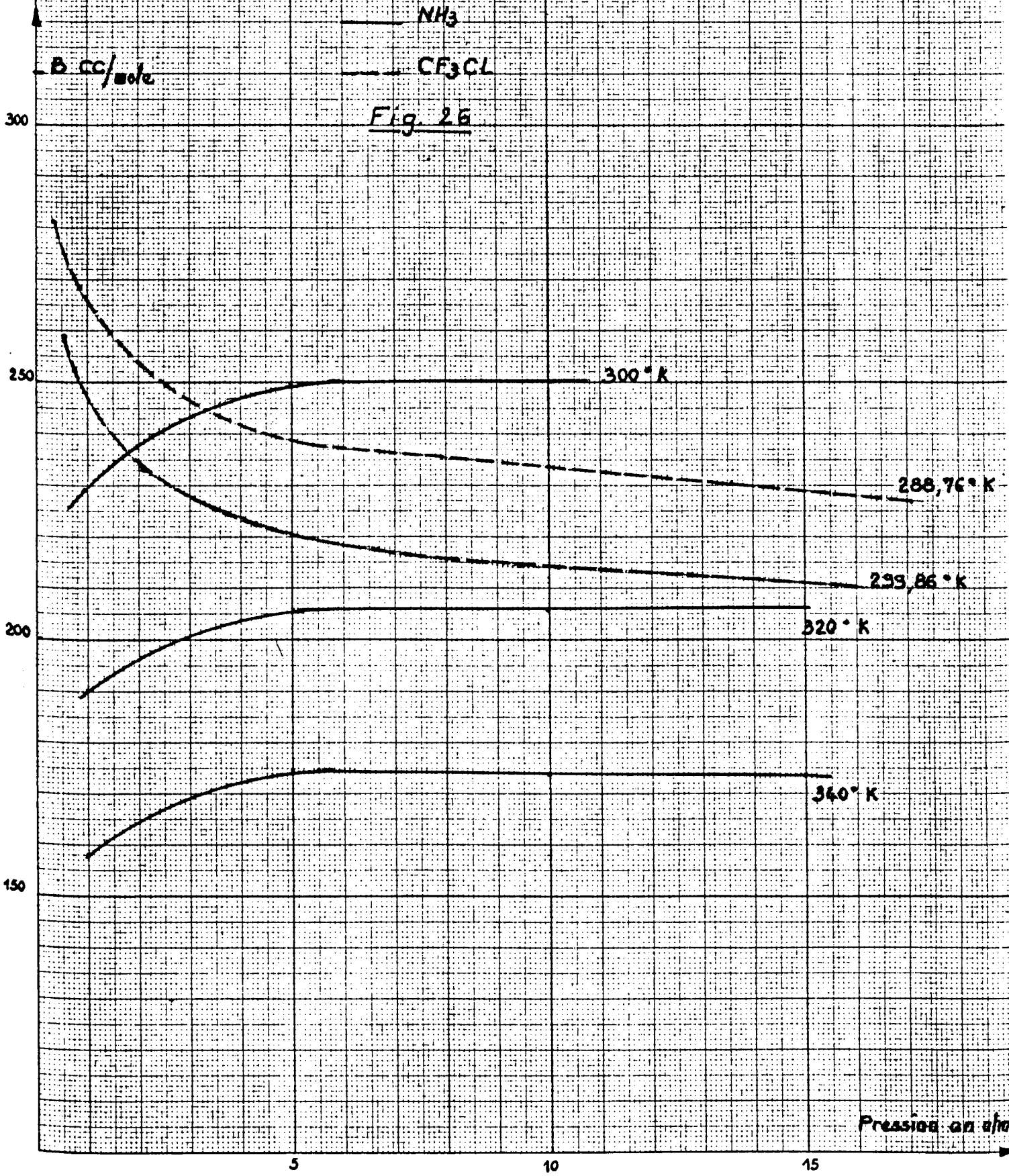


Fig. 26

Les constantes a_m et b_m d'un mélange de deux gaz peuvent être liées aux constantes a_1, a_2, b_1 et b_2 des constituants (1) et (2) par les relations:

$$a_m^{1/2} = n_1 a_1^{1/2} + n_2 a_2^{1/2} \quad (20)$$

$$b_m = n_1 b_1 + n_2 b_2 \quad (21)$$

n_1 et n_2 étant les fractions molaires de (1) et (2) dans le mélange.

Lorentz a proposé une autre expression pour b_m :

$$b_m = n_1^2 b_1 + n_2^2 b_2 + 1/4 n_1 n_2 (b_1^{1/3} + b_2^{1/3})^3 \quad (22)$$

Nous avons tenté l'application de ces relations au mélange fréon - ammoniac. Si l'accord est excellent (tableau 26) entre valeurs calculées et valeurs mesurées en appliquant les deux premières expressions, il est moins bon en appliquant la relation de Lorentz.

Volume moléculaire cc/mole	n_2 ammoniac	Pression calc atm. b Lorentz	Température °K	Pression calc atm. b linéaire	Pression* mesurée atm.
840	0,35	21,79	288,2	21,97	21,9
710	0,35	25,16	293,2	25,43	25,7
560	0,35	30,11	298,2	30,58	30,6
660	0,30	25,54	288,2	25,78	25,7
540	0,30	29,66	293,2	30,04	30,0
850	0,40	22,28	293,2	22,46	22,7
710	0,40	26,00	298,2	26,26	26,6
1010	0,40	19,08	288,2	19,20	19,2
950	0,45	20,30	293,2	20,63	20,1
840	0,45	23,16	298,2	23,35	23,5
2068,7	0,226	10,50	293,2	10,51	10,9
4249	0,229	5,88	298,2	5,90	5,9
1422	0,147	15,42	303,2	15,45	15,7
1386	0,133	15,37	303,2	15,40	15,7
2037	0,222	10,85	293,2	10,87	10,9

TABLEAU 26

* - ou par interpolation des valeurs mesurées - voir tableaux du § Résultats

Nous retiendrons donc pour la suite des calculs que le mélange gazeux fréon 13 - ammoniac peut être représenté par l'équation de Van der Waals dans un domaine assez étendu (5 - 35,80 atm.; 288 - 303°K) en appliquant les relations:

$$a_m^{1/2} = n_1 a_1^{1/2} + n_2 a_2^{1/2} \quad (20)$$

$$b_m = n_1 b_1 + n_2 b_2 \quad (21)$$

- Fugacités

- Equation de Van der Waals.

On peut calculer les fugacités de l'ammoniac et du fréon 13 en s'appuyant sur l'équation de Van der Waals et les relations (20) et (21).

L'équation de Van der Waals:

$$\left(P + \frac{a_m}{V^2}\right)(V - b_m) = RT \quad (23)$$

devient alors:

$$\{V^2P + (n_1 a_1^{1/2} + n_2 a_2^{1/2})^2\} \{V - n_1 b_1 - n_2 b_2\} = (n_1 + n_2) RTV^2 \quad (24)$$

Dérivons par rapport à n_1 , la pression, la température et n_2 restant constantes:

$$\begin{aligned} & \{2VP \left(\frac{\delta V}{\delta n_1}\right)_{PTn_2} + 2(n_1 a_1^{1/2} + n_2 a_2^{1/2}) a_1^{1/2}\} \{V - n_1 b_1 - n_2 b_2\} + \\ & \left\{ \left(\frac{\delta V}{\delta n_1}\right)_{PTn_2} - b_1 \right\} \{V^2P + (n_1 a_1^{1/2} + n_2 a_2^{1/2})^2\} = \\ & = 2RTV \left(\frac{\delta V}{\delta n_1}\right)_{PTn_2} (n_1 + n_2) + V^2RT \end{aligned} \quad (25)$$

$\left(\frac{\delta V}{\delta n_1}\right)_{PTn_2}$ est le volume moléculaire partiel du constituant (1); écrivons le \bar{V}_1 ; l'équation (25) devient: *

$$\begin{aligned} & \bar{V}_1 \{2VP(V - n_1 b_1 - n_2 b_2) + V^2P + (n_1 a_1^{1/2} + n_2 a_2^{1/2})^2 - 2RTV\} = \\ & = - 2(n_1 a_1^{1/2} + n_2 a_2^{1/2}) a_1^{1/2} \{V - n_1 b_1 - n_2 b_2\} + b_1 \{V^2P + (n_1 a_1^{1/2} + n_2 a_2^{1/2})^2\} + V^2RT \end{aligned} \quad (26)$$

ou encore:

$$\bar{V}_1 = \frac{b_1 \{V^2P + (n_1 a_1^{1/2} + n_2 a_2^{1/2})^2\} - 2a_1^{1/2} (n_1 a_1^{1/2} + n_2 a_2^{1/2}) \{V - n_1 b_1 - n_2 b_2\} + V^2RT}{2VP(V - n_1 b_1 - n_2 b_2) + V^2P + (n_1 a_1^{1/2} + n_2 a_2^{1/2})^2 - 2RTV}$$

(27)

L'équation (27) permet de calculer le volume moléculaire partiel du constituant (1) connaissant les constantes a_1, b_1, a_2, b_2 , la composition du mélange, c'est à dire n_1 et n_2 , la température T , la pression P et le volume V du mélange qui est donné lui-même par l'équation (24).

De la même façon on peut écrire, pour le constituant (2):

$$\bar{V}_2 = \frac{b_2\{V^2P + (n_1a_1^{1/2} + n_2a_2^{1/2})^2\} - 2a_2^{1/2}(n_1a_1^{1/2} + n_2a_2^{1/2})\{V - n_1b_1 - n_2b_2\} + V^2RT}{2VP(V - n_1b_1 - n_2b_2) + V^2P + (n_1a_1^{1/2} + n_2a_2^{1/2})^2 - 2RTV} \quad (28)$$

La fugacité est donnée par la relation (35)

$$\text{Log} \frac{f_1}{n_1P} = \frac{1}{RT} \int_0^P \left(\bar{V}_1 - \frac{RT}{P} \right) dp \quad (29)$$

Cette relation permet donc de calculer facilement la fugacité des constituants d'un mélange gazeux, en s'aidant des équations (24), (27) et (28).

Nous avons entrepris ce calcul pour tous les points expérimentaux pour lesquels la composition du gaz a été mesurée, le volume étant connu par des interpolations faites sur les courbes de la figure 22. Les résultats sont exposés dans le tableau 27.

Il existe aussi des méthodes générales pour le calcul des fugacités des constituants d'un mélange gazeux, notamment la méthode de Lewis et la méthode de Joffe.

- Méthode de Lewis.

La méthode de Lewis consiste à écrire que la fugacité d'un constituant d'un mélange gazeux peut se calculer par l'équation:

$$f_1 = f_1^P \cdot n_1 \quad (30)$$

f_1^P étant la fugacité du corps 1 supposé à la pression P totale du mélange. f_1^P peut être estimé avec une bonne précision, en fonction des coordonnées réduites, grace aux courbes moyennes établies par NEWTON, puis HOUGEN, WATSON et RAGATZ (36) (Fig. 27). Nous avons fait ce calcul pour le fréon et nous en donnons ci-dessous un exemple.

Considérons le mélange de composition molaire $n_1 = 0,706$ à une pression de 30,7 atm. et à une température de 293,2°K. Les température et pression critiques du fréon sont: 302°K et 38,6 atm. Nous calculons la pression réduite:

$$PR = \frac{30,7}{38,6} = 0,794$$

et la température réduite:

$$T_R = \frac{293,2}{302} = 0,970$$

Les courbes de Newton donnent:

$$\frac{f_1^P}{P} = 0,71$$

d'où, en tenant compte de l'équation (30):

$$f_1 = 15,37 \text{ atmosphères}$$

Le calcul a été recommencé pour toutes les déterminations expérimentales des compositions, les résultats sont réunis sur le tableau 27.

Si le calcul est possible, à de rares exception près, pour le fréon, il n'en est pas de même pour l'ammoniac: tous les points représentatifs de nos expériences portés dans le réseau $f_1^P/P = f(\text{PRTR})$ de Newton, se trouvent dans un domaine qui est en général le domaine des liquides. Il est donc impossible de calculer par cette méthode et, dans notre cas, les fugacités de l'ammoniac.

- Méthode de Joffe

Joffe a développé (37) une méthode qui, partant de la définition des constantes pseudo critiques de Kay et de la définition du volume moléculaire partiel, conduit à l'utilisation de graphiques généraux moyens, établis pour un grand nombre de corps.

Le calcul repose sur la relation:

$$\text{Log } f_1 = \text{Log } n_1 f_M + \frac{T_{CM} - T_{c1}}{RT} \cdot \frac{H_M^* - H_M^P}{T_{CM}} + \frac{P_{CM} - P_{c1}}{P_{CM}} (Z_M - 1) \quad (31)$$

Dans cette expression les lettres ont la signification suivante:

f_M : fugacité du mélange d'après les courbes, déjà vues, de Newton (Fig.27)

T_{CM} : température pseudo critique du mélange, calculée selon la méthode de Kay:

$$T_{CM} = n_1 T_{c1} + n_2 T_{c2}$$

P_{CM} : pression pseudo critique du mélange, calculée selon la méthode de Kay:

$$P_{CM} = n_1 P_{c1} + n_2 P_{c2}$$

Z_M : facteur de compressibilité du mélange, calculé en fonction des coordonnées réduites du mélange grace aux courbes de Obert et Nelson (30) (Fig.25)

H_M^* : enthalpie du mélange à pression nulle ou très faible (de l'ordre de 1 atm.)

H_M^P : enthalpie du mélange à la pression P totale du mélange.

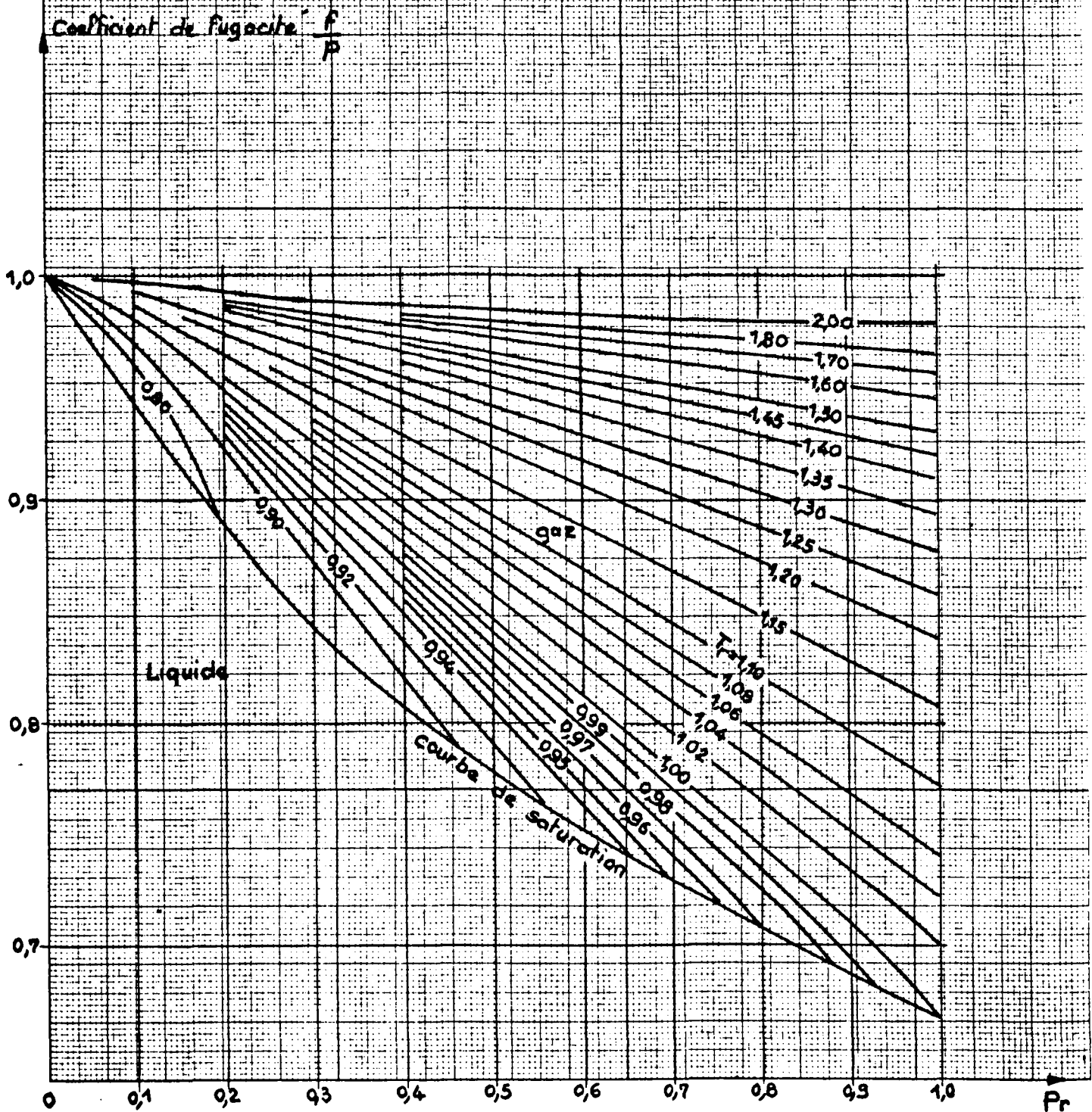
COEFFICIENTS DE FUGACITÉ

COURBES GÉNÉRALES

d'après HOUGEN - WATSON - RAGATZ

$$Z_c = 0,27$$

Fig. 27



La quantité $\frac{H_M^* - H_M^P}{T_{CM}}$ est obtenue en fonction des coordonnées réduites du mélange à partir des courbes moyennes de Hougen, Watson et Ragatz (38). (Fig.28)

Donnons un exemple du calcul de fugacité du fréon 13:

Soit un mélange gazeux fréon - ammoniac de composition connue:

$$n_1 = 0,374 \quad n_2 = 0,626$$

considéré à 288,2°K et sous une pression de 20,3 atm.

Les constantes pseudo critiques se calculent facilement, connaissant les pressions et températures critiques des constituants:

$$T_{CM} = 340^\circ K \quad P_{CM} = 66,36 \text{ atm.}$$

d'où les valeurs réduites pour le mélange:

$$T_{RM} = \frac{T}{T_{CM}} = 0,846$$

$$P_{RM} = \frac{P}{P_{CM}} = 0,306$$

La figure 25 donne $Z_M = 0,785$ et les figures 27 et 28 fournissent respectivement:

$$\frac{f_M}{P} = 0,840 \quad \text{et} \quad \frac{H_M^* - H_M^P}{T_{CM}} = 1,125 \text{ cal/mole } ^\circ C$$

Nous calculons également :

$$\frac{P_{CM} - P_{C1}}{P_{CM}} = 0,406 \quad \text{et} \quad \frac{T_{CM} - T_{C1}}{RT} = 0,0673$$

L'application de la relation (31) donne :

$$f_1 = 10,56 \text{ atmosphères}$$

Comme pour l'application de la méthode de Lewis il arrive que le point représentatif (T_R et P_R) du mélange gazeux se trouve dans une zone où, en général les corps sont liquides; dans ce cas le calcul est naturellement impossible.

- Discussion des résultats

Le tableau 27 et la figure 29 réunissent les résultats des trois méthodes de calcul, la méthode utilisant l'équation de Van der Waals donne naturellement les résultats qui doivent servir de référence. Nous constatons que l'accord est généralement bon entre les résultats de toutes les méthodes: l'écart maximum est de 4,8%. Il semble que la méthode de Lewis soit préférable, pour le système étudié, à la méthode de Joffe.

Pres. abs. atm.	n ₁ fréon	n ₂ ammoniac	T °K	Pres. part. fr.13 atm.	Fugacité fréon 13 atm			Pres. part. amm. atm.	Fugacité ammoniac atm.		
					Van d W	Lewis	Joffe		Van d W	Lewis	Joffe
35,8	0,690	0,310	298,2	24,70	17,09	-	-	11,10	9,20	-	-
29,8	0,641	0,359	298,2	19,10	14,25	14,23	-	10,70	9,17	-	-
29,0	0,634	0,366	298,2	18,40	13,85	13,88	-	10,63	9,14	-	-
25,2	0,576	0,424	298,2	14,49	11,42	11,41	11,71	10,67	9,34	-	-
20,8	0,500	0,500	298,2	10,41	8,61	8,50	8,76	10,41	9,33	-	9,07
35,3	0,733	0,267	293,2	25,87	17,57	-	-	9,43	7,81	-	-
30,7	0,706	0,294	293,2	21,65	15,68	15,37	-	9,02	7,69	-	-
30,0	0,697	0,303	293,2	20,91	15,26	15,01	-	9,09	7,88	-	-
25,8	0,650	0,350	293,2	16,80	12,92	12,84	-	9,04	7,76	-	-
25,2	0,640	0,360	293,2	16,10	12,50	12,20	-	9,06	7,93	-	-
21,1	0,569	0,431	293,2	12,00	9,78	9,77	10,00	9,09	8,14	-	7,77
20,3	0,558	0,442	293,2	11,33	9,32	9,25	9,63	8,98	8,07	-	7,78
30,0	0,729	0,271	288,2	21,87	15,65	-	-	8,13	6,93	-	-
27,8	0,720	0,280	288,2	19,99	14,76	-	-	7,78	6,72	-	-
25,2	0,690	0,310	288,2	17,36	13,27	13,02	-	7,80	6,81	-	-
20,3	0,626	0,374	288,2	12,72	10,33	10,23	10,56	7,60	6,80	-	6,50

TABLEAU 27

FUGACITES DU FREON 13 ET DE L'AMMONIAC

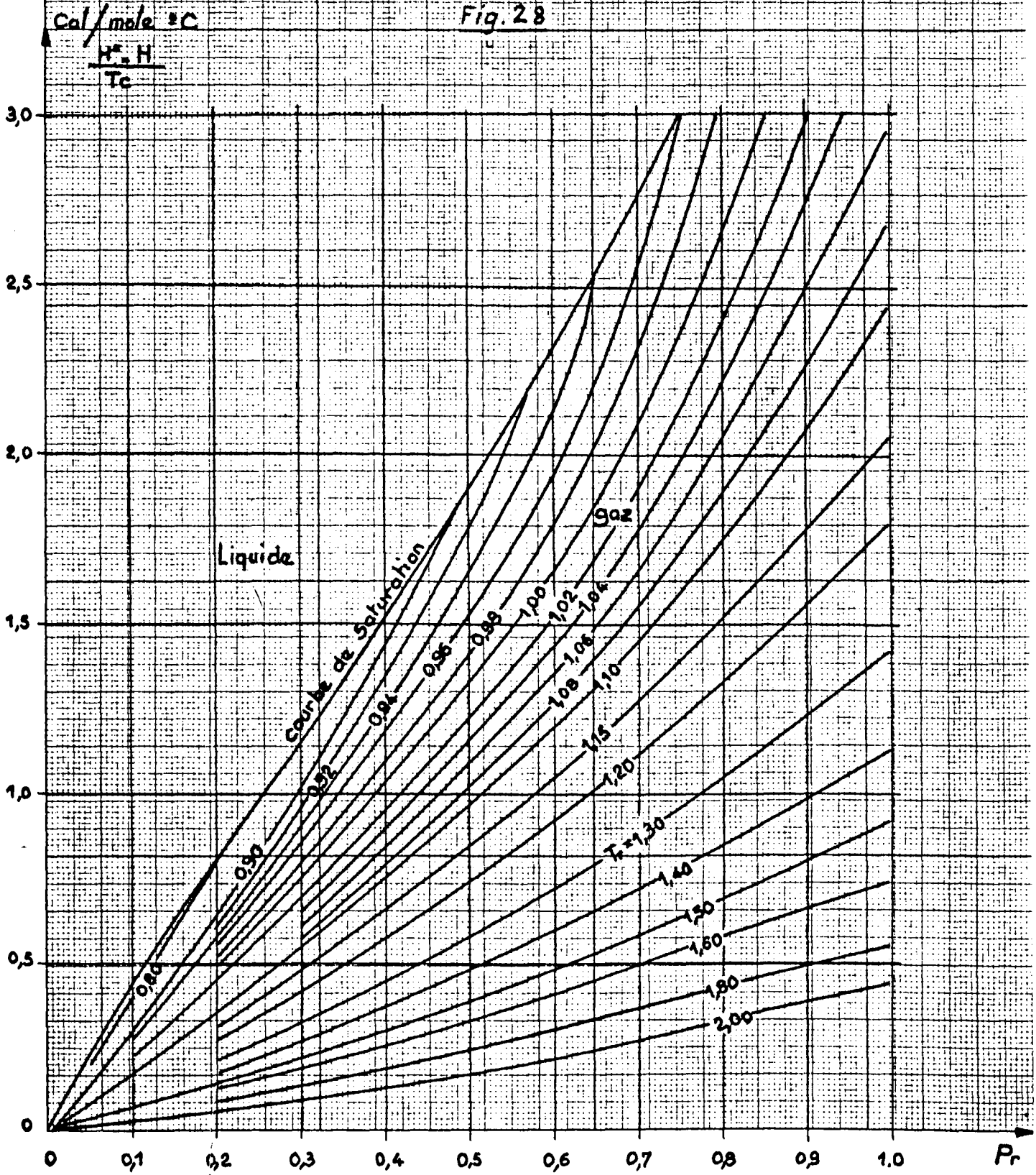
VARIATIONS D'ENTHALPIE AVEC LA PRESSION

COURBES GENERALES

d'après HOUGEN WATSON RAGATZ

$Z_c = 0,27$

Fig. 28



25

FUGACITES DU FREON ET DE L'AMMONIAC

DANS LE MELANGE GAZEUX CF_3Cl-NH_3 SATURE EN AMMONIAC à $293,16^\circ K$

Pression partielle
ou fugacité

CF_3Cl

NH_3

Fig. 29

Pression partielle
de CF_3Cl

20

CF_3Cl méthode de
VAN DER WAALS
fugacité

15

CF_3Cl méthode
de LEWIS-RANDALL - fugacité

10

CF_3Cl méthode de JOFFE - fugacité

Pression partielle NH_3

NH_3 méthode de JOFFE - fugacité

NH_3 méthode de
VAN DER WAALS
fugacité

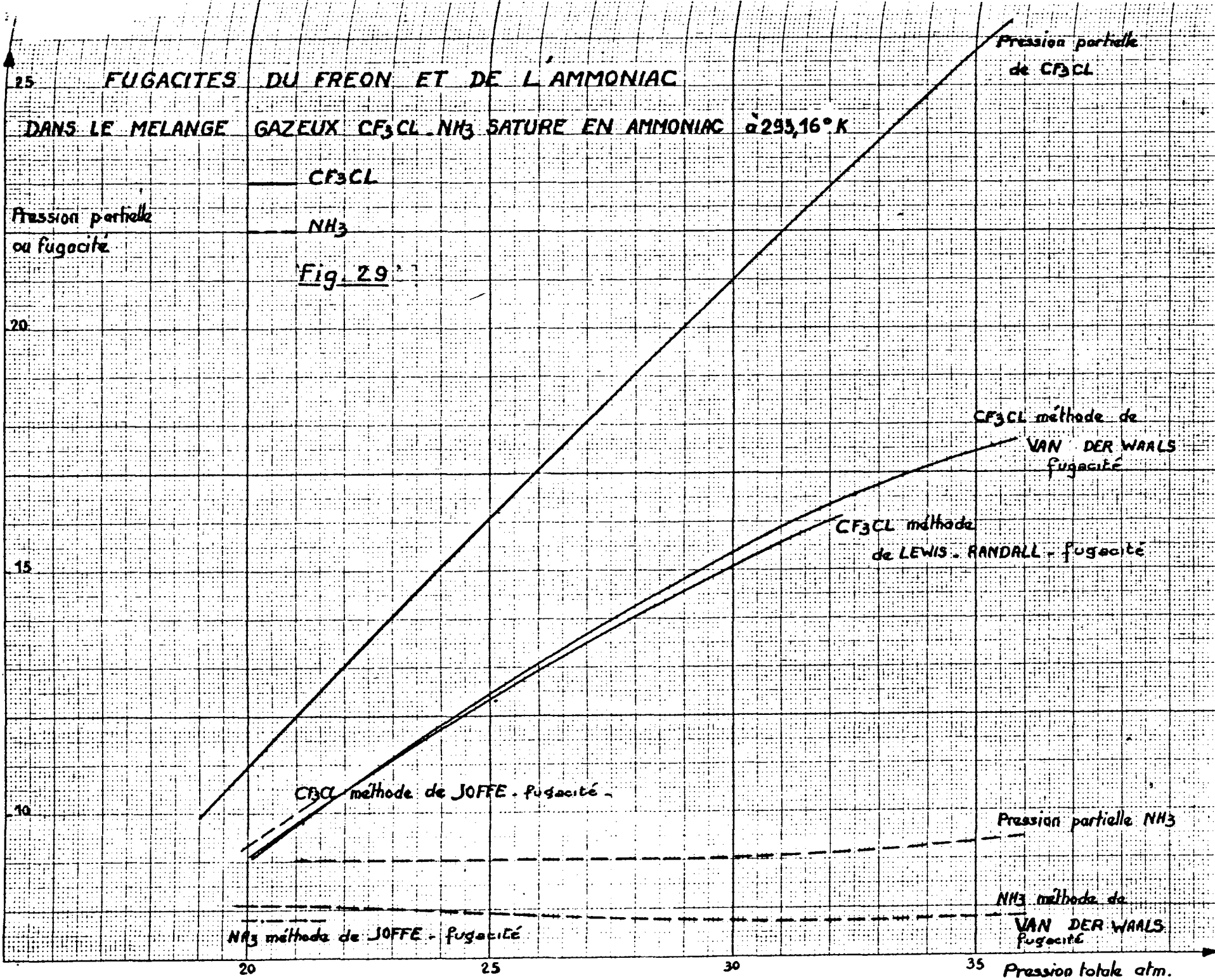
20

25

30

35

Pression totale atm.



2 - PHASE LIQUIDE

- Principe, matériel et mode opératoire

- Composition de la phase liquide.

Les mesures ont été effectuées avec le réservoir I. Celui-ci est chargé partiellement d'ammoniac liquide et amené à la pression désirée par introduction de fréon. Un bon contact entre les phases est obtenu par rotation du réservoir autour de l'axe yy' (Fig.16), rotation opérée dans un bain maintenu à température constante à $\pm 0,1^\circ\text{K}$ près.

La composition de la phase liquide s'obtient après détente du liquide, dosage de l'ammoniac par l'acide sulfurique N/10 et mesure du volume de fréon libéré avec le même appareil que celui utilisé pour la composition de la phase gazeuse; seule l'ampoule graduée a été remplacée, pour permettre une meilleure précision dans la mesure des volumes (graduation de 1/10cc). On s'assure pour chaque mesure que le prélèvement fait varier la pression de moins de 1/10 d'atmosphère.

- Masse spécifique de la phase liquide.

Le réservoir II à deux compartiments permet d'isoler un volume connu ($88,20\text{ cm}^3$) de la phase liquide préalablement mise en équilibre avec la phase gazeuse. Après détente et mesure des quantités d'ammoniac et de fréon contenues dans ce volume connu, on calcule la masse spécifique du liquide.

Le réservoir II (Fig.18) est d'abord chargé d'un volume d'ammoniac légèrement supérieur au volume du compartiment B. Le fréon 13 est alors introduit par le robinet D, le compartiment A se trouvant en position basse, la plaque frittée assure une bonne dispersion du fréon 13 dans l'ammoniac. On fait alors tourner le réservoir II autour de l'axe $x'x$ de manière à atteindre l'équilibre entre les deux phases en présence.

On laisse ensuite, par gravité, s'accumuler la phase liquide dans le compartiment B, placé en position basse. Les deux compartiments sont isolés par fermeture des robinets du bloc C. La phase liquide est détendue par le robinet E et analysée selon la méthode habituelle (voir paragraphe: composition de la phase gazeuse et composition de la phase liquide).

- Résultats

- Composition de la phase liquide.

La figure 30 donne les points expérimentaux. La composition de la phase liquide est exprimée par le nombre l de centimètres cubes de fréon 13 (mesuré dans les conditions normales de température et de pression) dissous dans une molécule gramme d'ammoniac. Dans le domaine étudié, la solubilité du fréon 13 dans l'ammoniac peut être représentée par les relations suivantes:

$$\text{à } 288,2^{\circ}\text{K, } l = -88,3 + 16,5 P \quad (32)$$

$$\text{à } 293,2^{\circ}\text{K, } l = -198 + 21,4 P \quad (33)$$

$$\text{à } 298,2^{\circ}\text{K, } l = -275 + 24,1 P \quad (34)$$

La figure 20 nous montre que, selon la pression considérée, le dégazage de la phase liquide peut être obtenu, soit par augmentation, soit par diminution de la température.

- Masse spécifique de la phase liquide.

Au cours de la mesure on vérifie que le rapport fréon - ammoniac correspond bien à la composition de la phase liquide que nous avons calculée grace aux mesures précédentes.

Pour des températures comprises entre 290 et 298°K et des pressions allant de 23 à 35 atmosphères, nous avons trouvé que la masse spécifique variait très peu. On peut admettre dans ce domaine que $l_e = 648 \pm 6 \text{kg/m}^3$.

- Calcul des coefficients d'activité du fréon 13

On sait que le coefficient d'activité d'un constituant i peut se calculer par les relations:

$$\gamma_i = \frac{P_i}{x_i P_i^{\circ}} \quad (35)$$

ou

$$\gamma_i = \frac{n_i P}{x_i P_i^{\circ}} \quad (36)$$

dans lesquelles n_i est la fraction molaire du corps i dans la phase gazeuse, x_i sa fraction molaire dans la phase liquide, P_i sa pression partielle, P la pression totale et P_i° la pression de vapeur du constituant i pris seul à la température considérée. Il est naturellement préférable, lorsqu'on connaît les fugacités de calculer le coefficient d'activité par l'expression:

600

$\text{cm}^3/\text{mole de NH}_3$

SOLUBILITE DU FREON 13 DANS L'AMMONIAC

- Points à 298,2 °K
- Points à 293,2 °K
- ◊ Points à 288,2 °K

Fig. 30

500

600

300

200

288,2 °K

293,2 °K

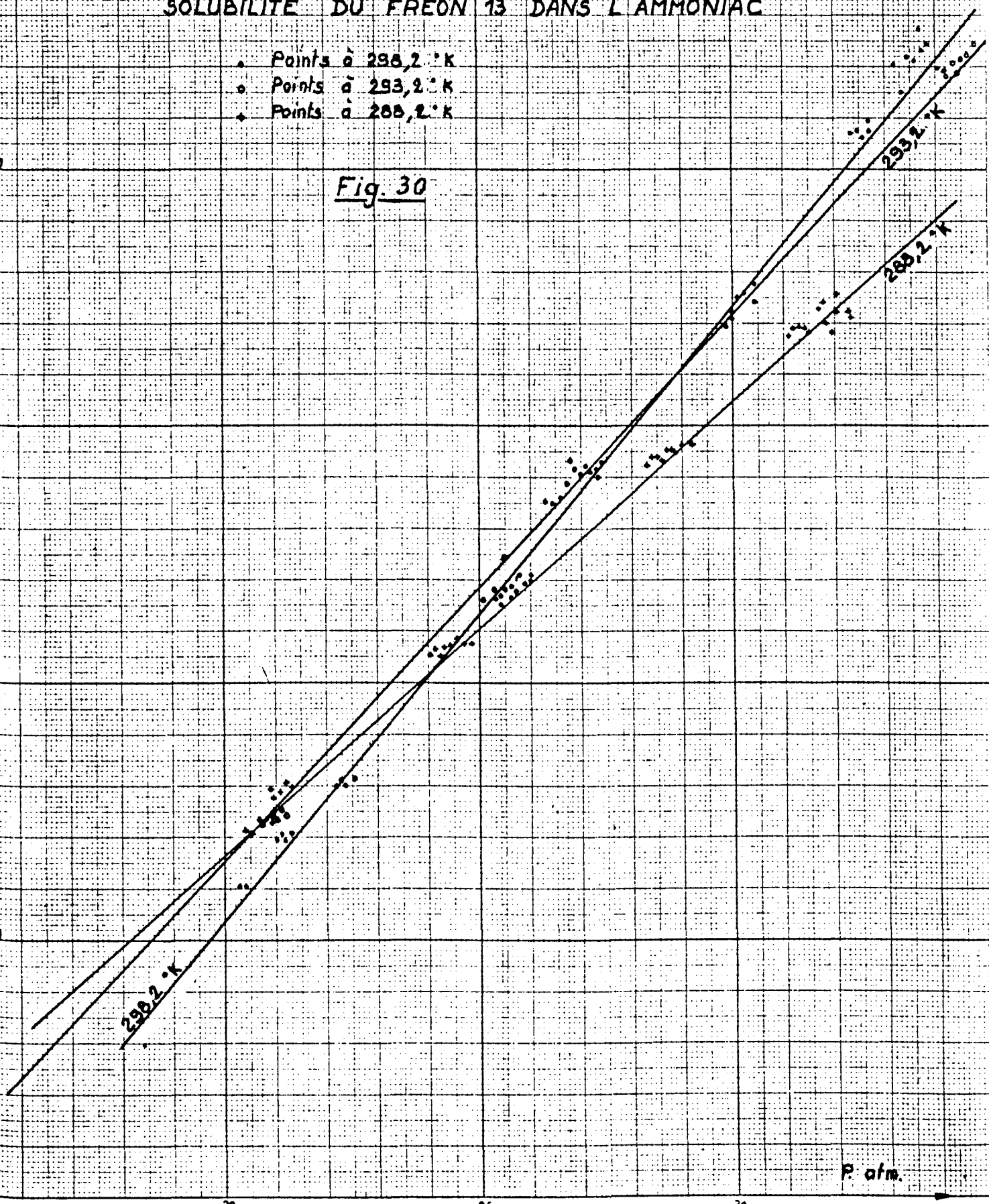
298,2 °K

P. atm.

20

25

30



$$\gamma_i = \frac{f_i}{x_i f_i^{\circ}} \quad (37)$$

f_i étant la fugacité du constituant i dans le mélange gazeux et f_i° la fugacité du constituant i pris seul à la température considérée.

L'application de la relation (36) ne pose, dans notre cas, aucun problème; nous connaissons en effet la composition des deux phases et les courbes de pression de vapeur du fréon et de l'ammoniac.

L'équation (37) peut être également utilisée; nous avons en effet calculé la fugacité du fréon 13 dans le mélange gazeux fréon 13 - ammoniac en appliquant soit la formule de Van der Waals, soit la méthode de Lewis ou la méthode de Joffe (en définitive, nous avons retenu l'application de la formule de Van der Waals). La détermination de f_i° ne pose pas de problème si nous calculons à partir des tables de ALBRIGHT (34) l'expression:

$$RT \text{ Log } \frac{f_i^{\circ}}{P_i^{\circ}} = \int_0^{P_i^{\circ}} \left(V - \frac{RT}{P} \right) dp \quad (38)$$

L'intégration graphique a été faite à partir de la figure 31.

Les coefficients d'activité calculés ainsi à partir, soit de la relation (36), soit de la relation (37), sont présentés dans le tableau 28.

On s'aperçoit qu'il est possible de commettre une erreur importante, qui peut atteindre 12%, en calculant le coefficient d'activité à partir des pressions et non des fugacités.

3 - CONCLUSION

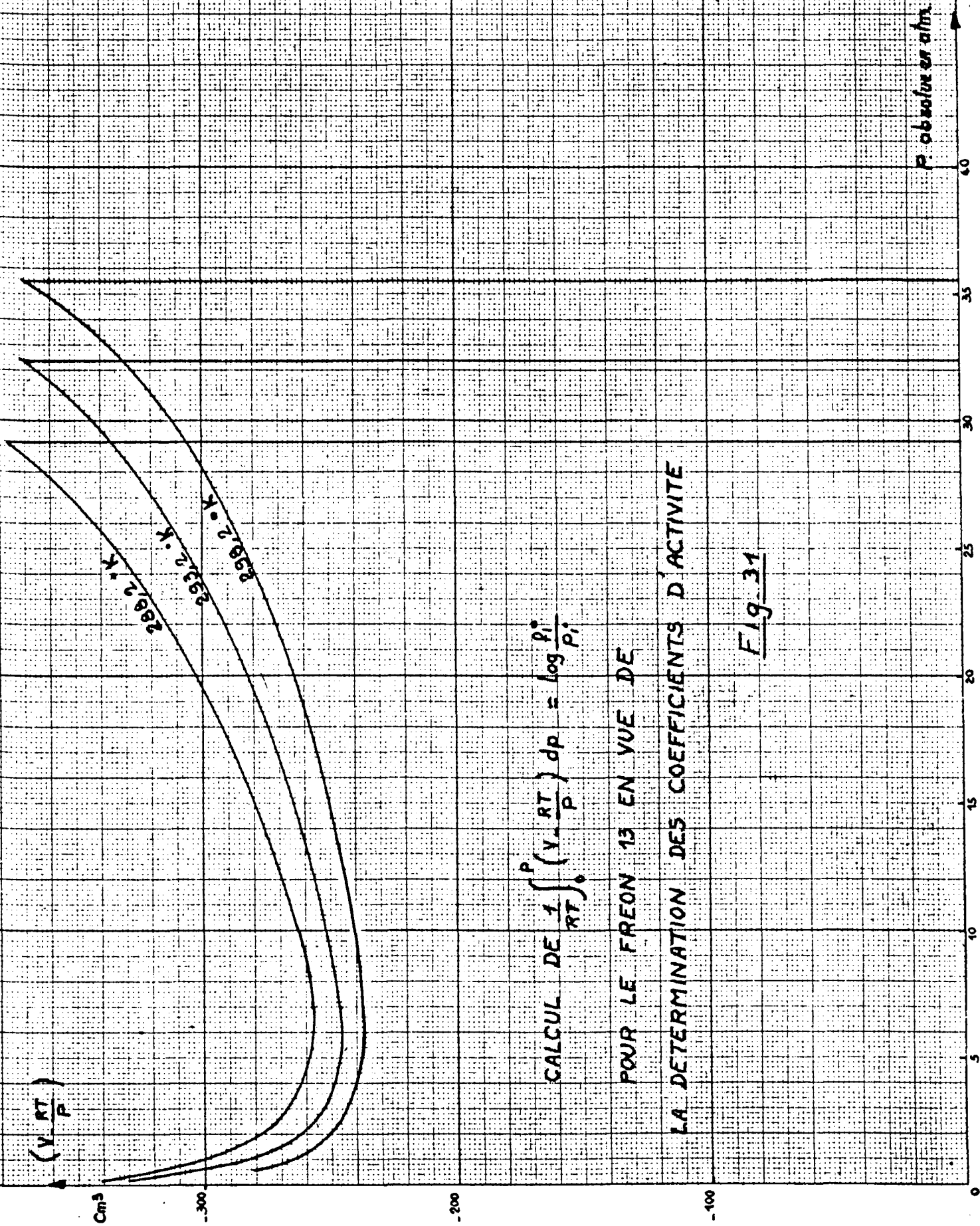
Il a été relativement facile de trouver les pressions et températures du mélange fréon - ammoniac donnant une masse spécifique de la phase gazeuse égale à celle du gaz de synthèse d'ammoniac ($N_2 + 3 H_2$) sous haute pression et basse température (200 - 500 atm., 243°K). Nous avons montré au cours de l'étude que le mélange gazeux fréon 13 - ammoniac pouvait être représenté avec une bonne précision par l'équation de Van der Waals, malgré la polarité de ses constituants.

Les calculs de fugacité, effectués par les méthodes générales de Joffe et Lewis donnent de bons résultats alors que la détermination des coefficients d'activité par utilisation des pressions partielles entraîne, dans la majorité des cas, une erreur importante.

Température °K	Pression abs.atm.	n_1 CF ₃ Cl	x_i CF ₃ Cl	$\gamma_i = \frac{P_i}{x_i P_i^s}$	$\gamma_i = \frac{f_i}{x_i f_i^s}$
298,2	35,8	0,690	0,0262	26,37	27,02
"	29,8	0,641	0,0194	27,33	30,43
"	29,0	0,634	0,0185	27,62	31,01
293,2	35,3	0,733	0,0248	32,38	31,95
"	30,7	0,706	0,0203	33,09	34,84
"	30,0	0,697	0,0197	32,93	34,94
288,2	30,0	0,729	0,0181	41,88	42,39
"	27,8	0,720	0,0164	42,21	44,13

TABLEAU 28

Coefficients d'activité du Fréon 13 pour des pressions supérieures à 27 atmosphères.



$$\text{CALCUL DE } \frac{1}{RT} \int_0^P \left(Y \frac{RT}{P} \right) dp = \log \frac{P_i^*}{P_i}$$

POUR LE FREON 13 EN VUE DE
LA DETERMINATION DES COEFFICIENTS D'ACTIVITE

Fig. 31

SYMBOLES UTILISES

V	Volumes	
v	Volumes	
d ₁	Masse spécifique du fréon (TNP) gazeux	
d ₂	Masse spécifique du liquide	
l	Nombre de centimètres cubes de fréon (TNP) dissous par molécule-gramme d'ammoniac - phase liquide	
g	Nombre de molécules d'ammoniac par centimètre cube de fréon (TNP) phase gazeuse	
L	Nombre total de molécules d'ammoniac	
G	Volume total de fréon	
n ₁	Fraction molaire du fréon dans la phase gazeuse	
n ₂	Fraction molaire de l'ammoniac dans la phase gazeuse	
ρ	Masse spécifique du mélange gazeux Fréon 13 - ammoniac	
P	Pression	
R	Constante des gaz	
B	Second viriel	
T	Température absolue	
Boi } Ci } Aoi }	Constantes de l'équation de Beattie Bridgeman	
Z		Facteur de compressibilité $Z = \frac{PV}{RT}$
T _{CM}		Température critique du mélange gazeux
P _{CM}	Pression critique du mélange gazeux	
P _c	Pression critique	
T _c	Température critique	
a } b }	Constantes de l'équation de Van der Waals $(P + \frac{a}{V})(V - b) = RT$	
\bar{V}_1		Volume moléculaire partiel du constituant 1 (Fréon 13)
f	Fugacité	
P _R	Pression réduite $P_R = P/P_c$	
T _R	Température réduite $T_R = T/T_c$	
H	Enthalpie	
x ₁	Fraction molaire du fréon dans la phase liquide	
α	Proportion de fréon dissous dans le mélange liquide	

E - ETUDES ANNEXES

1 - VISCOSITE DES GAZ SOUS HAUTE PRESSION - CORPS PURS

Il existe deux méthodes principales pour calculer la viscosité des gaz sous haute pression:

- D'une part l'utilisation des courbes purement expérimentales tracées par COMINGS, MAYLAND et EGLY (39). Le nombre de valeurs expérimentales utilisables est très réduit.

- D'autre part l'application des relations d'ENSKOG (40). Ces relations, malgré de récents efforts (41), ne sont pas générales et demandent des calculs préalables pour chaque application.

Le but du présent travail est de montrer que l'on peut trouver facilement - à partir des facteurs de compressibilité (dont les tables de valeurs moyennes en fonction des coordonnées réduites offrent un catalogue très complet) - des courbes générales qui rendent compte, avec une approximation raisonnable, des quelques résultats expérimentaux connus aujourd'hui.

On sait que la pression cinétique et la viscosité trouvent une explication cohérente grâce à la théorie cinétique des gaz.

La pression cinétique et la viscosité mettent toutes deux en jeu des variations de quantité de mouvement:

- la pression cinétique n'est autre que la variation de quantité de mouvement des molécules frappant un plan imaginaire tracé à l'intérieur d'un gaz.

- la viscosité est due au transport d'une quantité de mouvement (quantité de mouvement des molécules) à travers un plan imaginaire tracé à l'intérieur d'un gaz lorsque les vitesses moléculaires absolues diffèrent en moyenne de part et d'autre de ce même plan.*

* - A cause de l'existence dans le gaz d'un gradient de vitesse, les molécules possèdent par exemple en moyenne au-dessus du plan, une quantité de mouvement supérieure à celle des molécules placées au-dessous. La somme algébrique de ces quantités de mouvement mesure la force de frottement intérieur qui est proportionnelle à la viscosité.

La pression cinétique et la viscosité ayant une même origine, il est normal de les traiter par la même méthode analytique.

BEATTIE et BRIDGEMAN (42) ont établi que la pression cinétique pouvait se mettre sous la forme:

$$p_K \text{ réel} = \rho RT (1 + r) \quad (1)$$

d'où, tenant compte de la loi des gaz parfaits: *

$$p_K \text{ réel} = p_K \text{ parfait} (1 + r) \quad (2)$$

r étant une fonction de la densité et du covolume.

BOYD (43) a substitué, dans l'expression précédente, les viscosités aux pressions:

$$\eta_p \text{ réel} = \eta_p \text{ parfait} (1 + r) \quad (3)$$

En remarquant que, pour un gaz parfait, la pression n'a aucune influence sur la viscosité, et qu'à basse pression (par exemple 1 atmosphère) la viscosité du gaz réel η_0 et du gaz parfait η_{parfait} sont égales. **

$$\eta_p = \eta_0 (1 + r) \quad (4)$$

Cette relation a été vérifiée expérimentalement par BOYD (43) sur l'azote jusqu'à une pression de 188 atmosphères. L'écart entre les valeurs calculées et les valeurs mesurées n'est que de quelques "pour cent".

La comparaison entre les équations (2) et (4) donne:

$$\frac{\eta_p}{\eta_0} = \frac{p_K \text{ réel}}{p_K \text{ parfait}} \quad (5)$$

Toute équation d'état d'un gaz peut se mettre sous la forme:

$$p = p \text{ cinétique} - p \text{ cohésive} \quad (6)$$

On sait d'autre part que:

$$p = T \left(\frac{\delta p}{\delta T} \right)_v - \left(\frac{\delta E}{\delta v} \right)_T \quad (7)$$

On peut considérer que $T \left(\frac{\delta E}{\delta T} \right)_v$ représente la pression cinétique:

* - On démontre plus loin que la pression p d'un gaz parfait est égale à sa pression cinétique.

** - η_p réel et η_p représentent la viscosité d'un gaz réel à la pression p. Nous avons employé le signe η_p réel dans l'équation (3) pour souligner l'analogie entre les équations (2) et (3).

$$T \left(\frac{\delta p}{\delta T} \right)_v = p_K \text{ réel} \quad (8)$$

Pour un gaz parfait, nous remarquerons que la pression cinétique est égale à la pression, en effet si

$$p_i V = RT \quad (9)$$

$$T \left(\frac{\delta p}{\delta T} \right) = \frac{RT}{v} \quad (10)$$

d'où:

$$T \left(\frac{\delta p}{\delta T} \right)_v = (p_i)_v \quad (11)$$

$(p_i)_v$ étant la pression du gaz supposé parfait, s'il occupait le même volume (v) que le gaz réel.

La relation (5) devient donc, en tenant compte de (8) et de (11):

$$\frac{\eta_p}{\eta_0} = \frac{T \left(\frac{\delta p}{\delta T} \right)_v}{(p_i)_v} \quad (12)$$

Rappelons que $\frac{\eta_p}{\eta_0}$ représente, pour un gaz réel, le rapport des viscosités à une même température: η_p à la pression p , η_0 à une pression faible de l'ordre, par exemple, d'une atmosphère.

Essayons de calculer $T \left(\frac{\delta p}{\delta T} \right)_v$ en fonction des valeurs réduites T_R et P_R :

Par définition:

$$p = P_R P_C \quad (13)$$

$$T = T_R T_C \quad (14)$$

Il vient:

$$p_K \text{ réel} = T_R P_C \left(\frac{\delta P_R}{\delta T_R} \right)_v \quad (15)$$

Il faut calculer $\left(\frac{\delta P_R}{\delta T_R} \right)_v$ à volume constant. Pour un gaz donné il est possible de calculer cette expression à volume pseudo réduit constant V'_R puisqu'on a par définition:

$$V'_R = \frac{V P_C}{R T_C} \quad (16)$$

Nous avons vu que $p_i = \frac{RT}{V}$, en portant dans cette équation V en fonction de V'_R nous trouvons:

$$P_i = \frac{RT}{RT_C} \cdot \frac{P_C}{V'_R} \quad (17)$$

en tenant compte de la définition de la température réduite (14):

$$P_i = T_R \frac{P_C}{V'_R} \quad (18)$$

d'où, d'après les équations (12) et (15):

$$\frac{\eta_P}{\eta_0} = V'_R \frac{(\delta P_R)}{(\delta T_R)_{V'_R}} \quad (19)$$

Les courbes générales de OBERT et NELSON (44) donnent facilement les valeurs de la quantité $V'_R \frac{(\delta P_R)}{(\delta T_R)_{V'_R}}$. En effet la mesure de la pente des courbes

$V'_R = \text{cte}$ tracées dans le plan $(T_R \cdot P_R)$ permet de calculer l'expression $V'_R \frac{(\delta P_R)}{(\delta T_R)_{V'_R}}$

d'où, d'après (19), $\frac{\eta_P}{\eta_0}$ pour chaque couple de coordonnées réduites (T_R) et (P_R)

On peut donc construire des courbes générales donnant le rapport $\frac{\eta_P}{\eta_0}$ en fonction des coordonnées réduites (T_R) et (P_R) .

Ce calcul n'a pas encore été tenté, à notre connaissance, pour expliquer les variations de la viscosité avec la pression.

LYDERSEN, GREENKORN et HOUGEN (45) ont amélioré les travaux de NELSON et OBERT en écrivant que le facteur de compressibilité était en réalité une fonction de trois variables:

$$Z = f(T_R \cdot P_R \cdot Z_C)$$

Nous nous sommes servi des tables de LYDERSEN et ses collaborateurs pour $Z_C = 0,27$.

Le tableau 29 montre une partie des valeurs utilisées

Les courbes générales ainsi tracées sont proches des courbes expérimentales dues à COMINGS, MAYLAND et EGLY (Fig.32).

L'allure générale est identique: la viscosité varie très peu avec la pression lorsque les températures réduites sont élevées.

Au contraire, les variations sont très grandes lorsqu'on se rapproche de la température critique.

P_R	2,4		2,6		2,8	
Z_C	0,27		0,27		0,27	
T_R	Z	V'_R	Z	V'_R	Z	V'_R
1,10	0,413	0,190	0,431	0,182	0,450	0,177
1,12	0,432	0,201	0,448	0,193	0,468	0,188
1,14	0,456	0,216	0,466	0,204	0,484	0,198
1,16	0,488	0,236	0,488	0,218	0,504	0,208
1,18	0,521	0,256	0,518	0,235	0,529	0,224
1,20	0,550	0,275	0,540	0,250	0,554	0,237

TABLEAU 29

Les courbes issues de nos relations donnent toujours des valeurs de viscosité inférieures aux valeurs expérimentales de COMINGS et ses collaborateurs.

Bien que nous nous soyons limité au seul cas $Z_C = 0,27$, on peut voir sur la figure 32 que les écarts sont de l'ordre de 6% pour des températures réduites inférieures à 1,50. Les écarts peuvent atteindre 18% pour des températures réduites voisines de 1,10.

Nous donnons ci-dessous (tableau 30) les viscosités calculées à partir de nos courbes et les viscosités expérimentales pour différents corps purs.

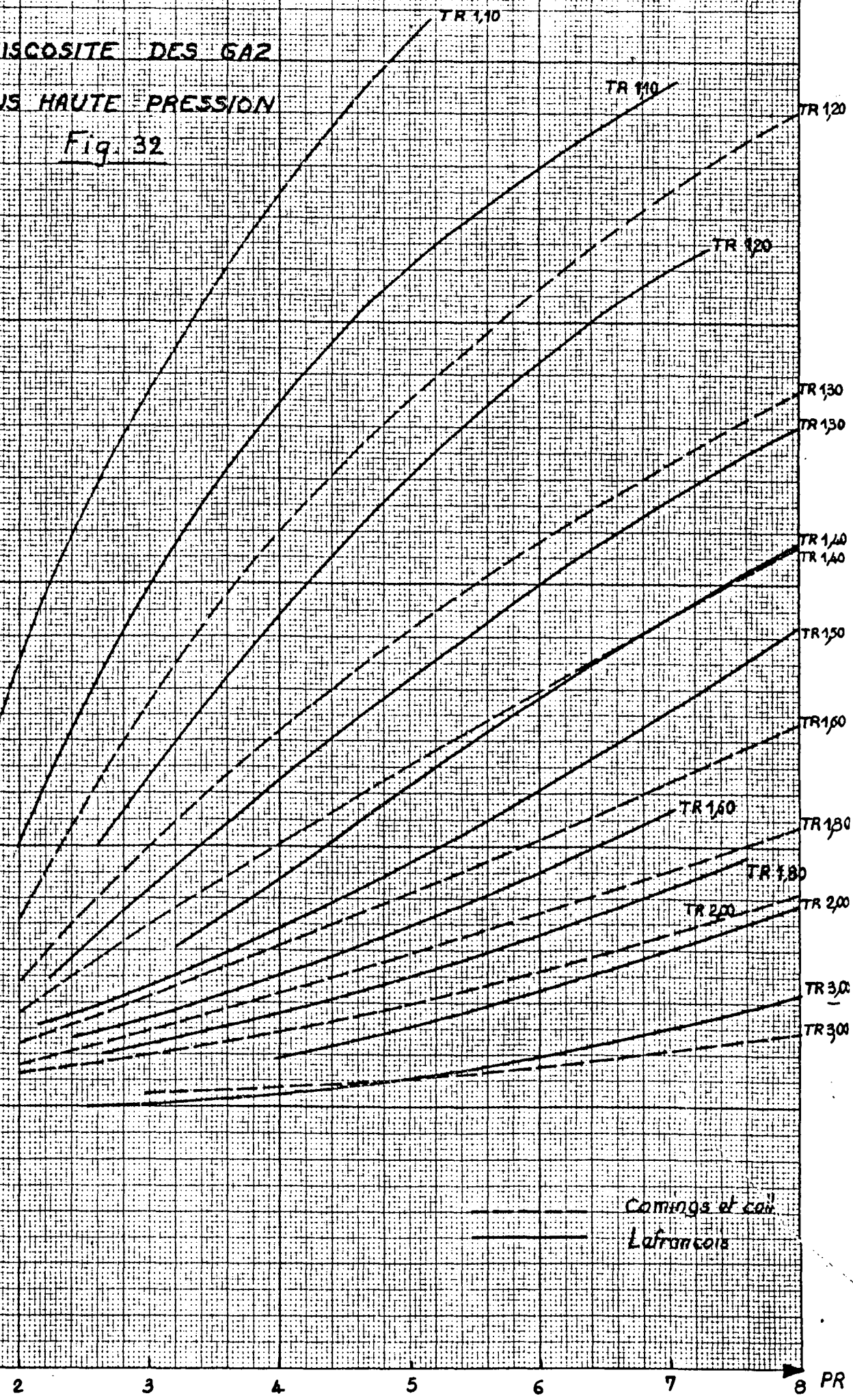
La méthode de calcul exposée permet donc, en s'appuyant sur les très nombreuses mesures du facteur de compressibilité, de confirmer et de généraliser les courbes expérimentales de COMINGS, MAYLAND et EGLY.

VISCOSITE DES GAZ
SOUS HAUTE PRESSION

Fig. 32

$\frac{\eta_p}{\eta_0}$

6
3,5
3
2,5
2
1,5
1



Comings et al.
Lafrancois

8 PR

Corps	Z_C	P_R	T_R	$\frac{\eta_p}{\eta_0}$ calc.	$\frac{\eta_p}{\eta_0}$ exp.	$\Delta\%$ exp-calc	Source expér.
C_2H_4	0,276	2,40	1,30	1,58	1,62	2,47	(47)
N_2	0,291	3,12	2,57	1,06	1,11	4,50	(46)
A	0,291	2,37	2,15	1,08	1,15	6,08	(51)
CO_2	0,275	5,50	1,15	4,05	4,57	11,37	(48)
CH_4	0,288	6,81	1,95	1,56	1,61	3,10	(49)
C_3H_8	-	4,05	1,15	3,33	3,69	9,75	(50)

TABLEAU 30

SYMBOLES EMPLOYES

- η viscosité absolue
- P_K pression cinétique
- E énergie interne
- T Température absolue
- R constante des gaz parfaits
- Z facteur de compressibilité
- Z_C facteur de compressibilité critique
- V'_R volume pseudo réduit
- T_R température réduite
- P_R pression réduite
- P_C pression critique
- T_C température critique
- v volume
- ρ densité
- r fonction du covolume et de la densité

2 - ENTHALPIE DE L'AMMONIAC LIQUIDE AU DESSOUS DE 300°K ET POUR DES PRESSIONS SUPERIEURES A 10 ATMOSPHERES

Les diagrammes thermodynamiques de l'ammoniac ne donnent aucune valeur de l'enthalpie pour des températures inférieures à 300°K et des pressions supérieures à la pression de vapeur. Nous avons vu dans l'introduction que si l'atelier d'échange isotopique fonctionnait à une pression élevée, entre 200 et 400 atmosphères, l'atelier de dégazage était maintenu à une pression basse, de l'ordre de 25 atmosphères. Il y a donc une détente de l'ammoniac, que l'on peut considérer à enthalpie constante, entre ces deux ateliers. Les diagrammes thermodynamiques étant incomplets dans le domaine température - pression qui nous intéresse, nous avons essayé de calculer les enthalpies dans le but de connaître la température finale de l'ammoniac après détente. On sait que WATSON (52) a défini, pour les liquides, un facteur d'expansion ω qui est lié aux températures réduites, pressions réduites et facteur de compressibilité par la relation:

$$\omega = \frac{P_R}{R Z T_R}$$

ω est une fonction générale de T_R et P_R , comme le montre la figure 33.

Ce facteur d'expansion est tel que si ρ est la masse spécifique, on doit avoir:

$$\frac{\rho}{\omega} = \frac{P_C}{T_C} M$$

T_C et P_C étant les température et pression critiques et M la masse moléculaire.

Pour un corps donné, $\frac{\rho}{\omega}$ doit être constant quelles que soient la température et la pression.

WATSON (52) a également montré que la quantité $\frac{\rho}{\omega P_C} (H_C - H)_T$ était une fonction des coordonnées réduites T_R et P_R . Dans cette dernière relation, H représente l'enthalpie à la pression P et à la température T alors que H_C représente l'enthalpie à la pression critique et à la température T .

Les courbes générales:

$$\frac{\rho}{\omega P_C} (H_C - H)_T = f(T_R \cdot P_R)$$

sont tracées sur la figure 34.

Nous avons tout d'abord tenté de vérifier la constance pour l'ammoniac de la quantité $\frac{\rho}{\omega}$ pour des valeurs de ρ données par DIN (53) et des valeurs de ω obtenues par la figure 33.

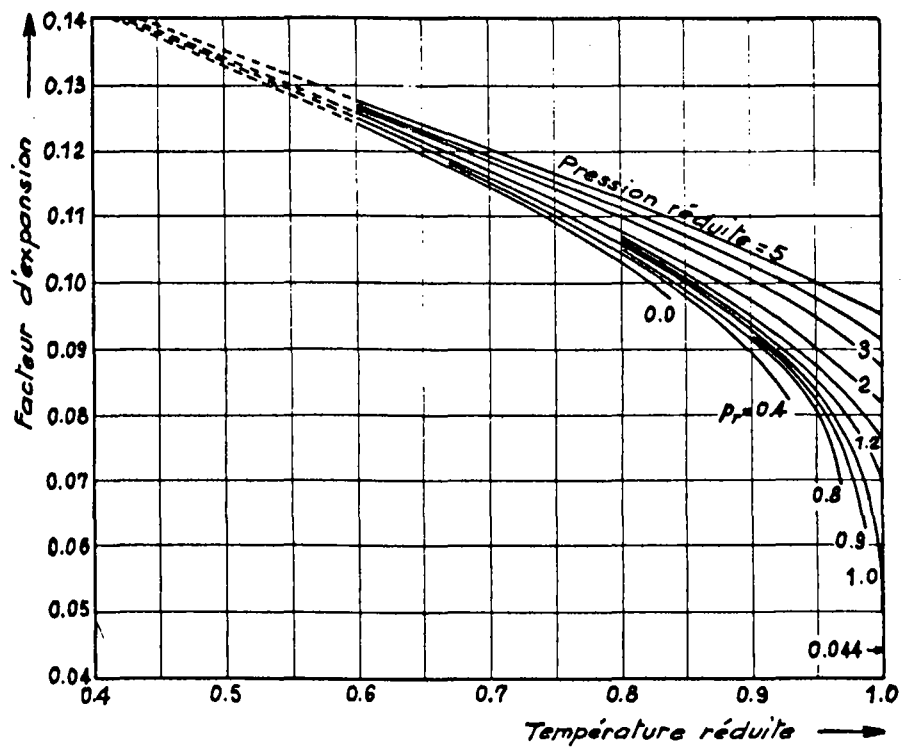


Fig.33 - Facteur d'expansion des liquides d'après Watson.

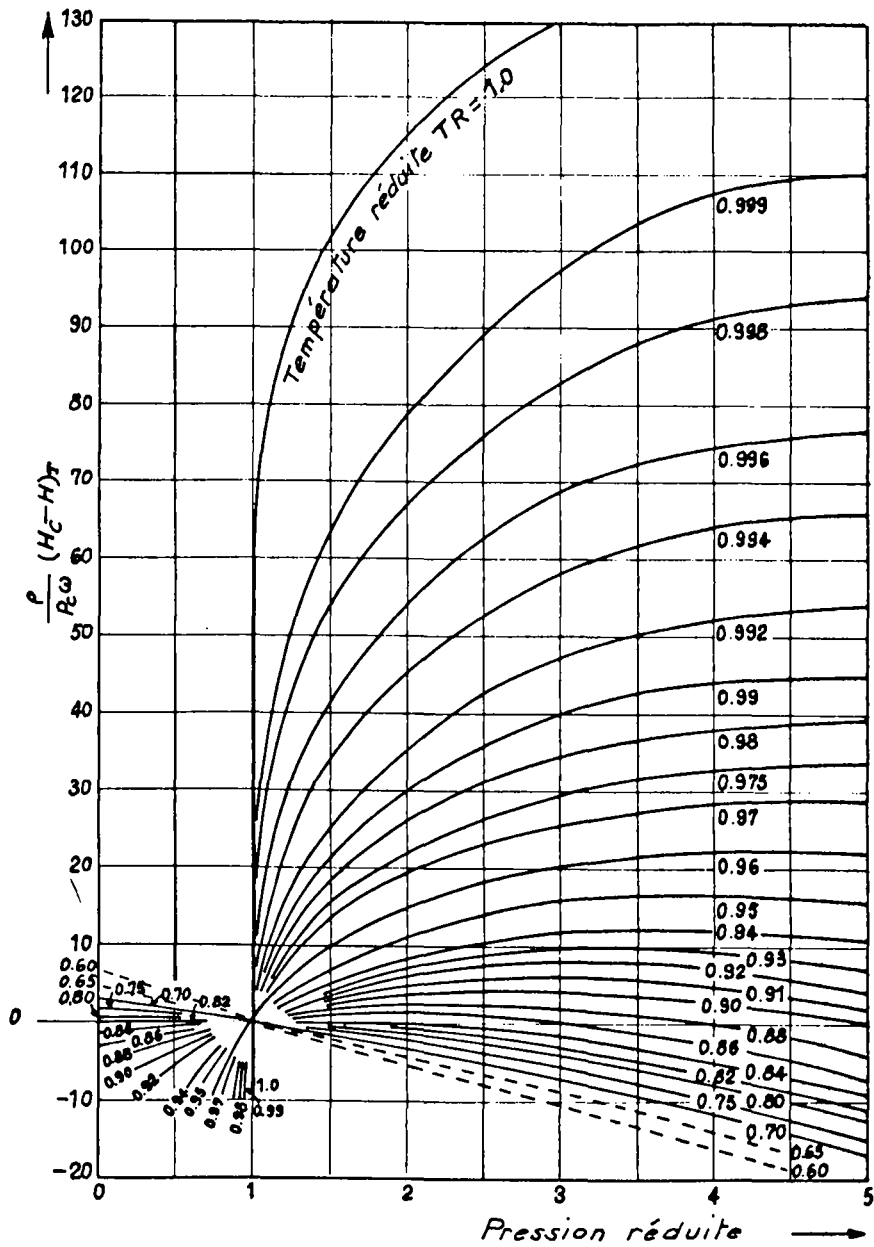


Fig.34 - Enthalpie des liquides
d'après Watson.

T °K	272	291	310	320	350	380
P atm.	200	500	550	60	300	550
T _R	0,671	0,718	0,765	0,790	0,863	0,938
P _R	1,79	4,48	4,93	0,54	2,69	4,93
ω mole °K/cm ³ atm	0,119	0,118	0,116	0,106	0,103	0,101
ρ g/cm ³	0,655	0,655	0,630	0,574	0,557	0,545
$\frac{\rho}{\omega}$ g atm/mole °K	5,45	5,55	5,43	5,41	5,40	5,40

TABLEAU 31

Le tableau 31 montre qu'en effet $\frac{\rho}{\omega}$ varie peu; nous avons adopté la valeur moyenne:

$$\frac{\rho}{\omega} \approx 5,43 \text{ g atm/mole } ^\circ\text{K}$$

Les courbes de la figure 34 donnent le moyen de calculer H_c connaissant H à faible pression et à une température donnée. Toujours à la même température la valeur de H_c trouvée permet alors de calculer H pour des pressions élevées.

Nous avons appliqué cette méthode dans un domaine connu pour vérifier son efficacité.

C'est ainsi que pour T = 352°K et P = 40 atm., on trouve H = 323,53 cal/g (fig. 35). La figure 34 donne (pour T_R = 0,87 et P_R = 0,36)

$$\frac{\rho_1}{P_c \omega_1} (H_c - H)_T = 2,5 \text{ cm}^3 \text{ atm/mole } ^\circ\text{K}$$

En prenant la valeur moyenne précédemment calculée de $\frac{\rho}{\omega}$ (5,43 g atm/mole °K) on trouve H_c = 322,3 cal/g.

Cette dernière valeur nous permet de calculer l'enthalpie à 352°K et à des pressions plus élevées. Par exemple à 500 atmosphères (P_R = 4,48 , T_R = 0,87) on trouve H = 324 cal/g ou 5520 cal/mole. Sur le diagramme de Davies (Fig.35) le point (P = 500 atm. , H = 5520 cal/mole) correspond à une température

T	303,8°K	291	277,5	265*	252*	237,5*
T_R	0,750	0,718	0,685	0,654	0,622	0,586
P_1 atm	12	8	5	3	1,8	0,9
P_{R1}	0,107	0,071	0,044	0,027	0,016	0,008
$\frac{\rho_1}{P_c \omega_1} (H_c - H_1)$	+1,5	+2	+3,5	+4,5	+5,4	+6,5
$(H_c - H_1)$ cal/g	0,75	0,98	1,71	2,21	2,65	3,20
H_1 cal/g	264,70	249,55	234,87	220,19	205,52	190,83
H_c cal/g	265,45	250,53	236,58	222,40	208,17	194,03
P_2 atm	200	200	200	200	200	200
P_{R2}	1,793	1,793	1,793	1,793	1,793	1,793
$\frac{\rho_1}{P_c \omega_1} (H_c - H_2)$	-2	-2,5	-3,0	-3,5	-4,0	-5,0
$(H_c - H_2)$ cal/g	-0,98	-1,22	-1,47	-1,71	-1,96	-2,45
H_2 cal/g cal/mole	266,43 4537	251,75 4287	238,05 4054	224,11 3816	210,13 3578	196,48 3346
P_3 atm	500	500	500	500	500	500
P_{R3}	4,484	4,484	4,484	4,484	4,484	4,484
$\frac{\rho_1}{P_c \omega_1} (H_c - H_3)$	-13,0	-13,5	-15,0	-16,5	-18,0	-20,0
$(H_c - H_3)$ cal/g	-6,38	-6,62	-7,36	-8,10	-8,83	-9,82
H_3 cal/g cal/mole	272,81 4645	257,15 4380	243,94 4154	230,50 3925	217,00 3695	203,85 3471

TABLEAU 32

Enthalpie de l'ammoniac

* - Extrapolation des courbes générales de Watson de la figure 34

Fig. 35 - AMMONIAC.

Température - Entropie

Pressions - atmosphères - P

Enthalpie - cal/mole - H

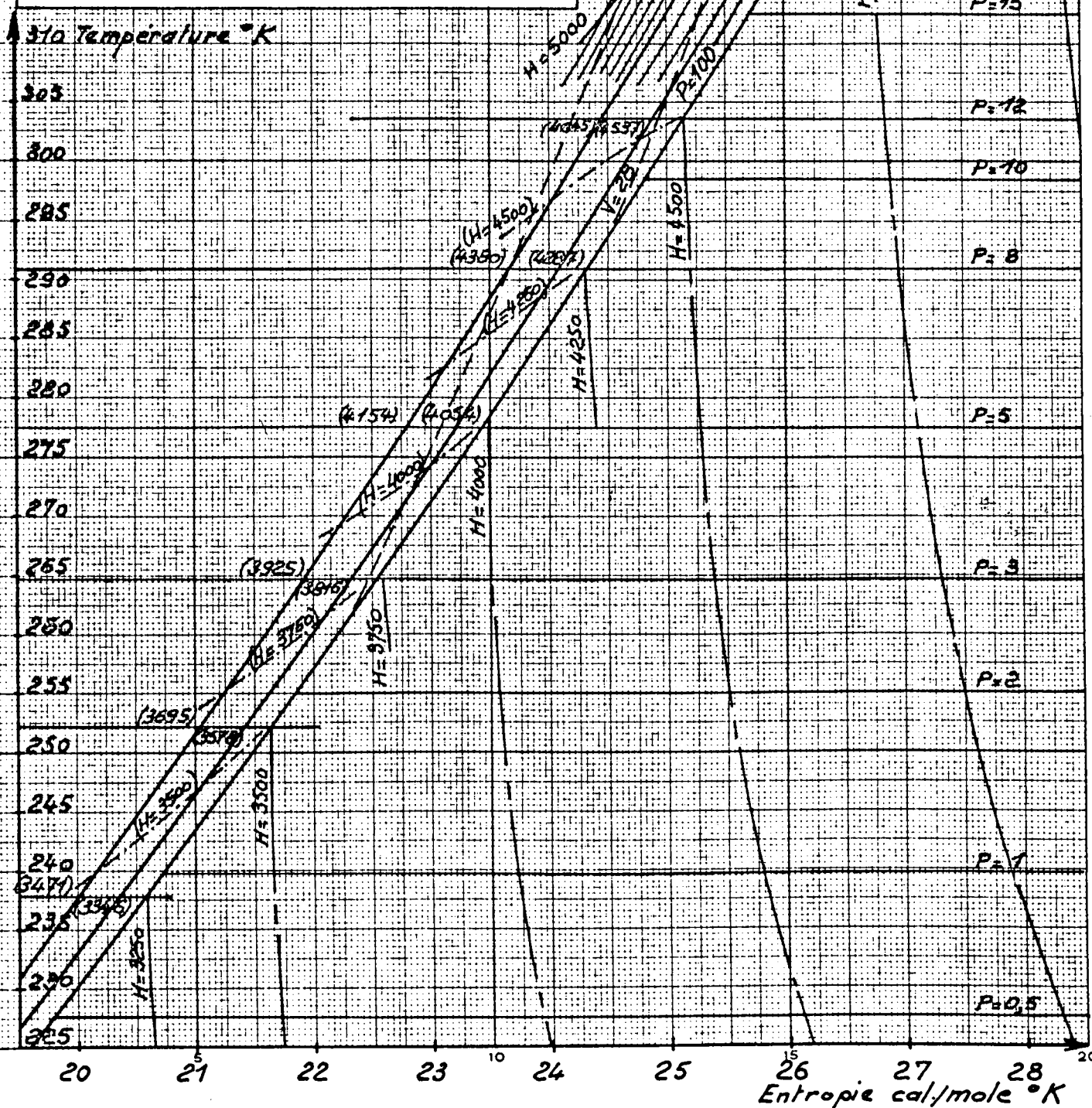
Volume - cm³/mole - V

d'après DAVIES

(3925) - enthalpie cal/mole -

- valeur calculée -

(H=3500) enthalpie - courbes
obtenues par calcul.



de 353,5°K, d'où une erreur de 1,5°K. En répétant cette vérification au point 328°K - 500 atm.) on trouve une erreur inférieure à 1°K. Nous avons donc jugé que la méthode était applicable pour tracer les courbes d'égale enthalpie man-quantés.

En nous aidant des points connus (Fig.35) sur la courbe de saturation nous avons calculé les différentes enthalpies H_c correspondant à des températures comprises entre 303 et 237°K. Ces valeurs de H_c nous ont permis de calculer les enthalpies aux mêmes températures et à des pressions de 200 et 500 atm. Le détail des calculs est montré dans le tableau 32.

Les enthalpies ainsi calculées ont été portées sur la figure 35, (chif-fres entre parenthèses). Des interpolations graphiques nous facilitent alors le tracé des courbes d'enthalpie constante et complètent le diagramme de Davies.

Des mesures de température ont été faites en usine, elles montrent (tableau 33) une assez bonne correspondance avec les valeurs calculées.

Pression atm.	Température avant détente mesure °K ± 1°K	Température après détente mesure °K ± 1°K	Température après détente calculée °K
300	244	252	252
300	243	251	251
300	277	281	283
280	276	280	282
390	261	270	268
390	261,5	271	268,5
400	270	279	278
375	271,5	279,5	278,5
330	271	278	277,5

TABEAU 33

Détente d'ammoniac à 25 atmosphères. Variations de température

CHAPITRE II

ECHANGE ISOTOPIQUE ET DISSOCIATION D'AMMONIAC

A - Echange isotopique

- 1 - Matériel
- 2 - Mode opératoire
- 3 - Calcul d'efficacité
- 4 - Plateaux perforés
 - Submergence
 - Débit de gaz
 - Température
 - Diamètre des perforations
- 5 - Hélices
 - Volume de liquide introduit
 - Débit de gaz
 - Vitesse de rotation
 - Température
 - Concentration en catalyseur
- 6 - Ejecteurs
 - Volume de liquide introduit
 - Débit de gaz
 - Température
 - Concentration en catalyseur
- 7 - Conclusions

B - Dissociation d'ammoniac

- 1 - Catalyseur
 - Equation de Temkin Pyzhev
 - Matériel, - Mode opératoire
 - Résultats
- 2 - Transfert de chaleur
 - Bibliographie
 - Appareil
 - Résultats
 - Equation générale
- 3 - Calcul d'un réacteur industriel
 - Conditions de fonctionnement
 - Calcul des constantes physiques
 - Equations
 - Résultats

A - ECHANGE ISOTOPIQUE - MESURE DES EFFICACITES

Nous allons montrer dans cette courte étude comment ont été expérimentés les différents systèmes de contact susceptibles d'être utilisés dans les tours d'échange isotopique d'une usine d'eau lourde ($\text{NH}_3 - \text{H}_2$).

Nous donnerons la méthode de calcul de l'efficacité, les principales caractéristiques des systèmes essayés et les raisons de notre choix définitif.

1 - MATERIEL

L'installation est schématisée figure 36

Le gaz de synthèse, sous haute pression, est envoyé dans un premier réacteur A (diamètre intérieur 40 mm - Longueur utile 1 m.) où il se sature en ammoniac puis dans un deuxième réacteur B (diamètre intérieur 40 mm - longueur utile 1 m.) où a lieu l'échange isotopique. Ces deux réacteurs sont maintenus à la même température par deux bains liquides U et V.

Un condenseur C permet, si on le désire, d'éliminer l'ammoniac contenu dans le gaz ayant réagi. Le débit gazeux est mesuré, après détente à l'atmosphère, à l'aide d'un compteur, Le réglage approximatif étant réalisé par un débitmètre à diaphragme.

Des couples thermoélectriques permettent de connaître la température dans les bains U et V et à l'intérieur des réacteurs A et B.

Des manomètres situés sur les réacteurs A et B donnent la pression de fonctionnement du pilote.

2 - MODE OPERATOIRE - CONDITIONS EXPERIMENTALES

Après un balayage de l'installation avec de l'azote, les bains U et V sont amenés à la température désirée. On introduit alors l'ammoniac dans le saturateur A et une solution d'amidure de potassium dans l'ammoniac dans le réacteur B.

La mise sous pression du gaz de synthèse ($\text{N}_2 + 3 \text{H}_2$) s'effectue pour chaque réacteur par arrivée de gaz aux deux extrémités (robinets d'équilibrage)

afin de ne pas utiliser une quantité appréciable de liquide à la saturation du gaz.

La pression d'essai étant obtenue, et les robinets d'équilibrage fermés, la manoeuvre de robinets situés en amont et en aval du pilote assure un débit constant de gaz pour une pression fixée du réacteur d'échange B.

Nous avons fait varier le débit gazeux de 12 à 100 m³/h. (TPN). Le réacteur B contenait 200 à 800 cm³ de liquide (ammoniac + amidure de potassium) dont la concentration en catalyseur était en général de 58g par kilogramme d'ammoniac. La pression était toujours de 500 kg/cm².

Le domaine de température exploré va de -50°C à +15°C. Lorsque la température du réacteur B est inférieure à -30°C il est inutile de saturer le gaz avant échange isotopique.

La teneur isotopique du liquide contenu dans le réacteur B était mesurée avant et après essai par un spectromètre de masse.

3 - CALCUL D'EFFICACITE

G.DIRIAN (54) a calculé l'efficacité de Murphree d'un système de dispersion (à partir de teneurs isotopiques de l'ammoniac et du gaz de synthèse) essayé dans les conditions opératoires que nous venons de définir pour un gaz entrant dans le réacteur d'échange non saturé en ammoniac.

Nous donnons ici une variante de ce calcul pour un gaz entrant saturé en ammoniac.

La réaction d'échange isotopique étant (55) du premier ordre on peut écrire:

$$\frac{dX}{dt} = H (\alpha N'_f - X) \quad (1)$$

où X est le nombre d'atomes de deutérium par atome d'hydrogène dans l'ammoniac liquide,

α le facteur de séparation effectif défini au chapitre I,

N'_f le nombre d'atomes de deutérium par atome d'hydrogène dans le gaz, à l'entrée du réacteur, saturé en ammoniac de teneur isotopique N_f ,

H une fonction dont la valeur sera calculée plus loin.

Le bilan de saturation du gaz entrant peut s'explicitier par:

$$2 G N_f + 4 G y_\theta \frac{N_f}{\alpha d} = (2 G + 4 G y_\theta) N'_f \quad (2)$$

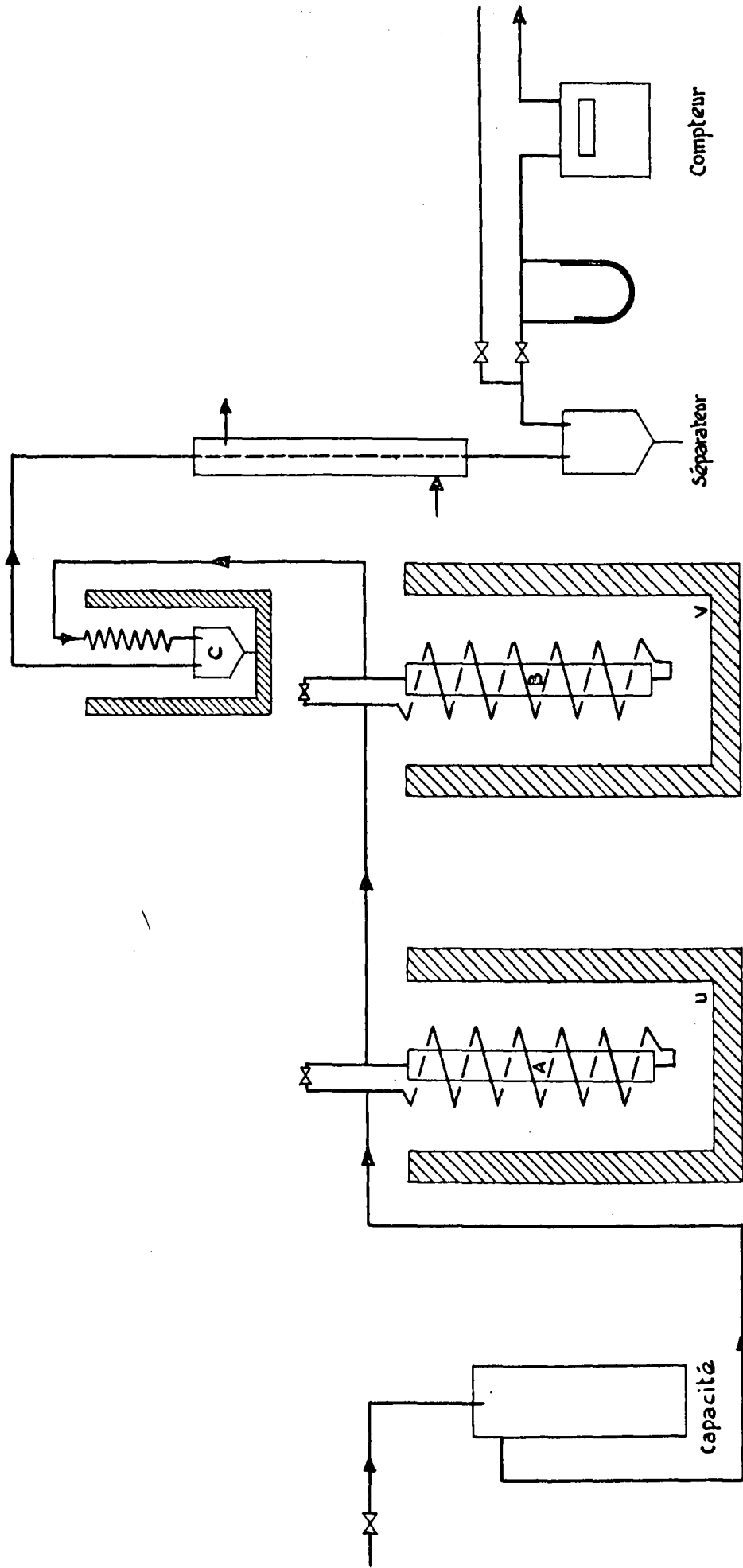


Figure 36

PILOTE D'ÉCHANGE ISOTOPIQUE

Dans cette relation

G est le nombre de molécules grammes d'hydrogène sous forme gazeuse, passant par unité de temps, à l'entrée du réacteur.

y_θ est la teneur en ammoniac de la phase gazeuse exprimée par le rapport $\frac{\text{mole } \text{NH}_3}{\text{mole } (\text{N}_2 + 3\text{H}_2)}$,

N_f est le nombre d'atomes de deutérium par atome d'hydrogène dans le gaz ($\text{N}_2 + 3 \text{H}_2$) sec,

αd est le facteur de séparation entre l'ammoniac liquide et sa vapeur.

αd est voisin de 1 et y_θ très petit, on peut donc avancer que $N_f' = N_f$ (3) et l'équation (1) devient:

$$\frac{dX}{dt} = H (\alpha N_f - X) \quad (4)$$

Si N_t est le nombre d'atomes de deutérium par atome d'hydrogène, à la sortie du réacteur dans la phase gazeuse sèche à un temps t quelconque, et N_0 le nombre de molécules d'ammoniac présentes au temps initial, écrivons le bilan en deutérium:

$$2 GN_f dt + 4 Gy_\theta \frac{N_f}{\alpha dt} - 2 GN_t dt - 4 Gy_\theta \frac{X}{\alpha dt} = 3 L_0 dX \quad (5)$$

ou en simplifiant:

$$2 G(N_f - N_t) dt + 4 G \frac{y_\theta}{\alpha d} (N_f - X) dt = 3 L_0 dX \quad (6)$$

La comparaison des équations (4) et (6) donne:

$$H (\alpha N_f - X) = \frac{3G}{L_0} \left\{ (N_f - N_t) + \frac{2y_\theta}{\alpha d} (N_f - X) \right\}$$

d'où:

$$H = \frac{2G}{3L_0} \frac{(N_f - N_t) + \frac{2y_\theta}{\alpha d} (N_f - X)}{\alpha N_f - X} \quad (7)$$

H doit être constant dans le temps, à l'instant initial nous avons:

$$X = N_f + \phi \quad \text{et} \quad N_t = N_0$$

(ϕ représentant le préenrichissement du liquide, inévitable, dû à la mise sous pression)

Au temps $t = 0$, H prend donc la valeur suivante:

$$H = \frac{2G}{3L_0} \frac{(N_f - N_0) - \frac{2y_\theta}{\alpha d} \phi}{N_f (\alpha - 1) - \phi} \quad (8)$$

Portons cette valeur dans l'équation (4):

$$\frac{dX}{dt} = \frac{2G}{3L_0} \left[\frac{(N_f - N_0) - \frac{2y_\theta}{\alpha d} \phi}{N_f(\alpha - 1) - \phi} (\alpha N_f - X) \right] \quad (9)$$

Intégrons entre 0 et t :

$$\int_0^t \frac{dX}{\alpha N_f - X} = \int_0^t \frac{2G}{3L_0} \frac{(N_f - N_0) - \frac{2y_\theta}{\alpha d} \phi}{N_f(\alpha - 1) - \phi} dt$$

et

$$- \text{Log } A (\alpha N_f - X) = \frac{2G}{3L_0} \frac{(N_f - N_0) - \frac{2y_\theta}{\alpha d} \phi}{N_f(\alpha - 1) - \phi} t \quad (10)$$

pour $t = 0$ on doit trouver $X = N_f + \phi$ d'où

$$A = \frac{1}{N_f(\alpha - 1) - \phi} \quad (11)$$

En tenant compte de (11) l'équation (10) devient :

$$- \text{Log} \frac{(\alpha N_f - X)}{N_f(\alpha - 1) - \phi} = \frac{2G}{3L_0} \frac{(N_f - N_0) - \frac{2y_\theta}{\alpha d} \phi}{N_f(\alpha - 1) - \phi} t \quad (12)$$

L'efficacité de Murphree calculée pour le gaz humide est égale à :

$$E_G = \frac{N'_f - N'_t}{N'_f - N'_t+} \quad \text{avec } N'_t+ = \frac{X}{\alpha} \quad (13)$$

En tenant compte de (3) il vient :

$$E_G = \frac{N_f - N'_t}{N_f - \frac{X}{\alpha}} \quad (14)$$

On peut écrire pour N'_t une relation identique à la relation (2)

$$N'_t (2G + 4Gy_\theta) = 2GN_t + 4Gy_\theta \frac{X}{\alpha d} \quad (15)$$

Le facteur αd peut être confondu avec l'unité d'où :

$$N'_t = \frac{N_t + 2y_\theta X}{1 + 2y_\theta} \quad (16)$$

L'équation (14) devient, en tenant compte de l'équation (16):

$$E_G = \frac{(N_f - N_t) + 2y_\theta(N_f - X)}{1 + 2y_\theta} \frac{\alpha}{\alpha N_f - X} \quad (17)$$

Les équations (7) et (8) donnent:

$$(N_f - N_t) + 2y_\theta(N_f - X) = \frac{(\alpha N_f - X) \{(N_f - N_0) - 2y_\theta \phi\}}{N_f(\alpha - 1) - \phi} \quad (18)$$

Cette dernière équation (18) permet de réécrire l'équation (17):

$$E_G = \frac{(N_f - N_0) - 2y_\theta \phi}{N_f(\alpha - 1) - \phi} \frac{\alpha}{1 + 2y_\theta} \quad (19)$$

La relation (12) rend possible l'élimination de N_0 . L'efficacité sera donc calculée, pour un gaz entrant saturé en ammoniac, par l'expression:

$$E_G = -\frac{3}{2} \frac{L_0}{Gt} \frac{\alpha}{1 + 2y_\theta} \text{Log} \frac{(\alpha N_f - X)}{N_f(\alpha - 1) - \phi} \quad (20)$$

Pour un gaz entrant non saturé en ammoniac, et un préenrichissement ϕ nul, G.DIRIAN et ses collaborateurs ont trouvé:

$$E_G = \frac{2y_\theta \alpha}{1 - 2y_\theta(\alpha - 1)} \frac{\text{Log} \frac{(\alpha N_f - X) \{1 - 2y_\theta(\alpha - 1)\}}{N_f(1 + 2y_\theta)(\alpha - 1)}}{\text{Log} \left(1 - \frac{4}{3} \frac{G}{L_0} y_\theta t\right)} \quad (21)$$

Dans ce dernier cas, il est facile de calculer l'erreur $\frac{\Delta E_G}{E_G}$ maxima que l'on peut commettre en mesurant l'efficacité comme nous venons de le décrire. Nous avons fait ce calcul pour une température de -50°C , une pression de 500kg/cm^2 , un volume de gaz utilisé de 24m^3 en supposant les erreurs suivantes: sur le débit de gaz: $\pm 2\%$, sur le volume de liquide introduit: $\pm 25\text{cm}^3$, sur la température d'échange: $\pm 1^\circ\text{C}$, sur l'enrichissement de l'ammoniac en deutérium: $\pm 1\%$, sur la teneur du gaz en deutérium: $\pm 1\text{ppm}$.

Nous avons construit la courbe $\left(\frac{\Delta E_G}{E_G}\right)$ en fonction de l'enrichissement X pour des volumes d'ammoniac introduit de 400, 600 et 800cm^3 .

On constate (Fig.37) que l'erreur sera minimum pour des enrichissements en deutérium compris entre 300 et 550 ppm. La quantité de gaz utilisé ayant une

influence très faible (entre 12 et 24m³l'erreur sur E_G varie de moins de 0,5%), le problème sera, pour une efficacité et un débit donnés, de préciser le temps d'expérience pour que l'enrichissement reste dans les limites précédemment définies.

4 - PLATEAUX PERFORES

Nous avons essayé des plateaux perforés dont le rapport surface libre/surface totale variait de 0,050 à 0,055. Les centres des trous étaient distants entre eux de trois fois leur diamètre.

Les quatre plaques perforées utilisées avaient des trous de 0,5 - 1 - 2 et 4 millimètres de diamètre. Une plaque en métal fritté dont le diamètre moyen des trous était de 25 microns a également été essayée. Le montage à l'intérieur du réacteur d'échange est présenté sur la figure 38.

On a étudié successivement l'influence du débit, l'influence de la submergence, l'influence de la température sur l'efficacité.

- Influence de la submergence

Nous avons choisi trois submergences, à l'état de repos (liquide clair): 12, 27 et 43 centimètres. Des mesures de niveau faites sous haute pression nous permettent d'affirmer que, pour les conditions opératoires choisies: débits voisins de 45m³/h. (TPN), température de -50°C, pression de 500 kg/cm², teneur en catalyseur de 58g/kg, les submergences sont multipliées par deux environ pendant le fonctionnement d'un plateau.

Le tableau 34 et la figure 39 nous montrent que, quel que soit le système envisagé, l'efficacité varie approximativement de façon linéaire avec la submergence.

- Influence du débit de gaz

Sous une pression de 500kg/cm² à une température de -50°C, pour une submergence de 27cm, avec une concentration en catalyseur de 58g/kg, nous avons constaté pour une plaque frittée et pour une plaque perforée de trous de 2mm, la constance de l'efficacité quand le débit varie de 22 à 75m³/h. Le tableau 35 et la figure 40 montrent les résultats obtenus.

- Influence de la température

L'efficacité a été mesurée pour une plaque perforée de trous de 4mm entre -50°C et +15°C. Les résultats présentés sur le tableau 36 et la figure 41 peuvent être mis sous la forme:

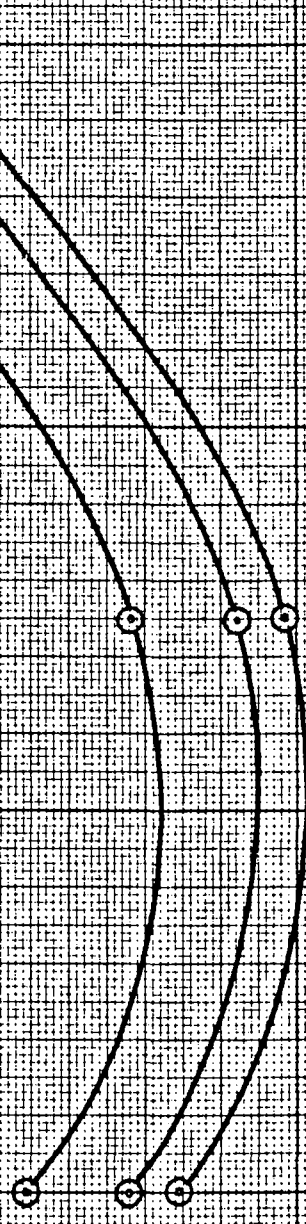
$\frac{\Delta E_G}{E_G}$ %

VARIATIONS DE ΔE_G EN FONCTION DE X

$L_0 = 400 \text{ cc}$ $G_T = 24 \text{ ms}$ $\frac{\Delta G_T}{G_T} = \pm 2\%$ $\Delta L_0 = \pm 25 \text{ cc}$ $T = 1.7\%$
 600 cc $T_c = 96 \text{ cc}$ $\Delta N = \pm 1 \text{ ppm}$ $\Delta X = \pm 1\%$
 800 cc

Figure 37

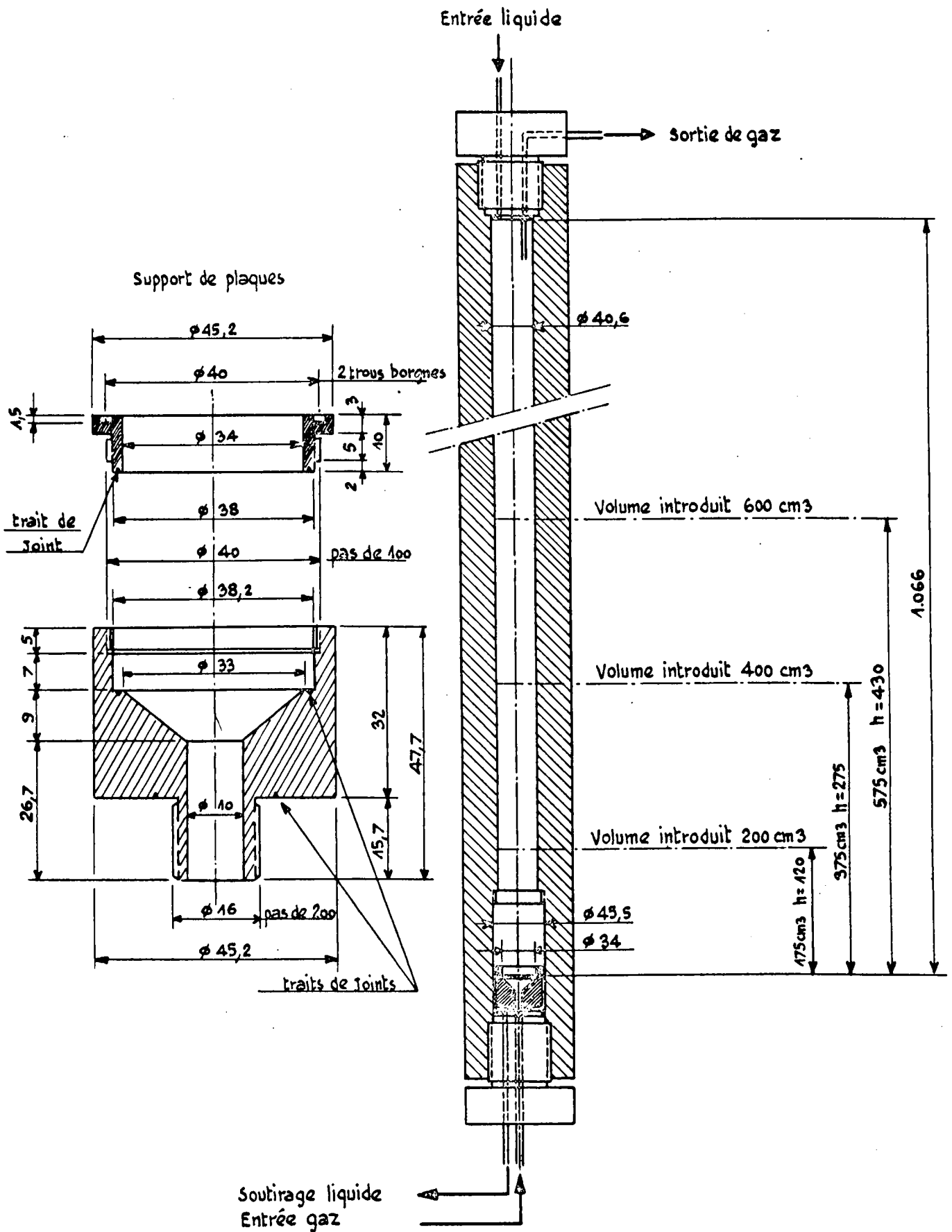
$L_0 = 400 \text{ cm}^3$
 $L_0 = 600 \text{ cm}^3$
 $L_0 = 800 \text{ cm}^3$



X ppm

PLATEAUX PERFORES

Figure 38



PLATEAUX PERFORES VARIATION DE L'EFFICACITE

AVEC LA SUBMERSION

-50°C. KNH_2 50 g/kg plaque frittée 27

500 K/cm² trous ϕ 0,5 mm.

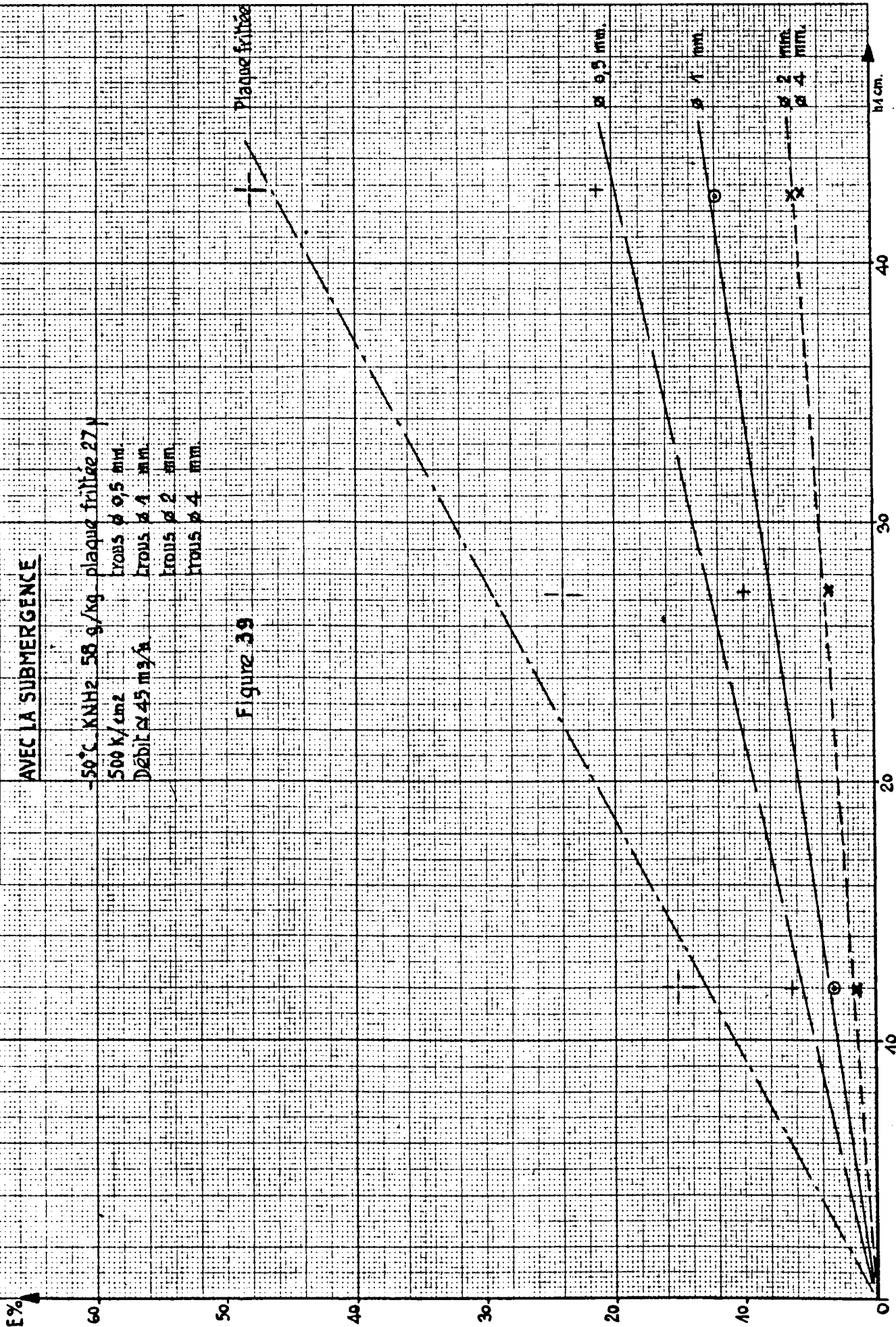
Débit \times 45 m³/h. trous ϕ 4 mm.

trous ϕ 2 mm.

trous ϕ 4 mm.

Figure 39

Plaque frittée



PLATEAUX PERFORES. VARIATIONS DE L'EFFICACITE AVEC LE DEBIT

50°C Submergence 27 cm Pression 500 X/cm² 38 gr/kg

Figure 40

Plaque traitée 25 μ

Trous ø 2 mm.

ε%

30

25

20

15

10

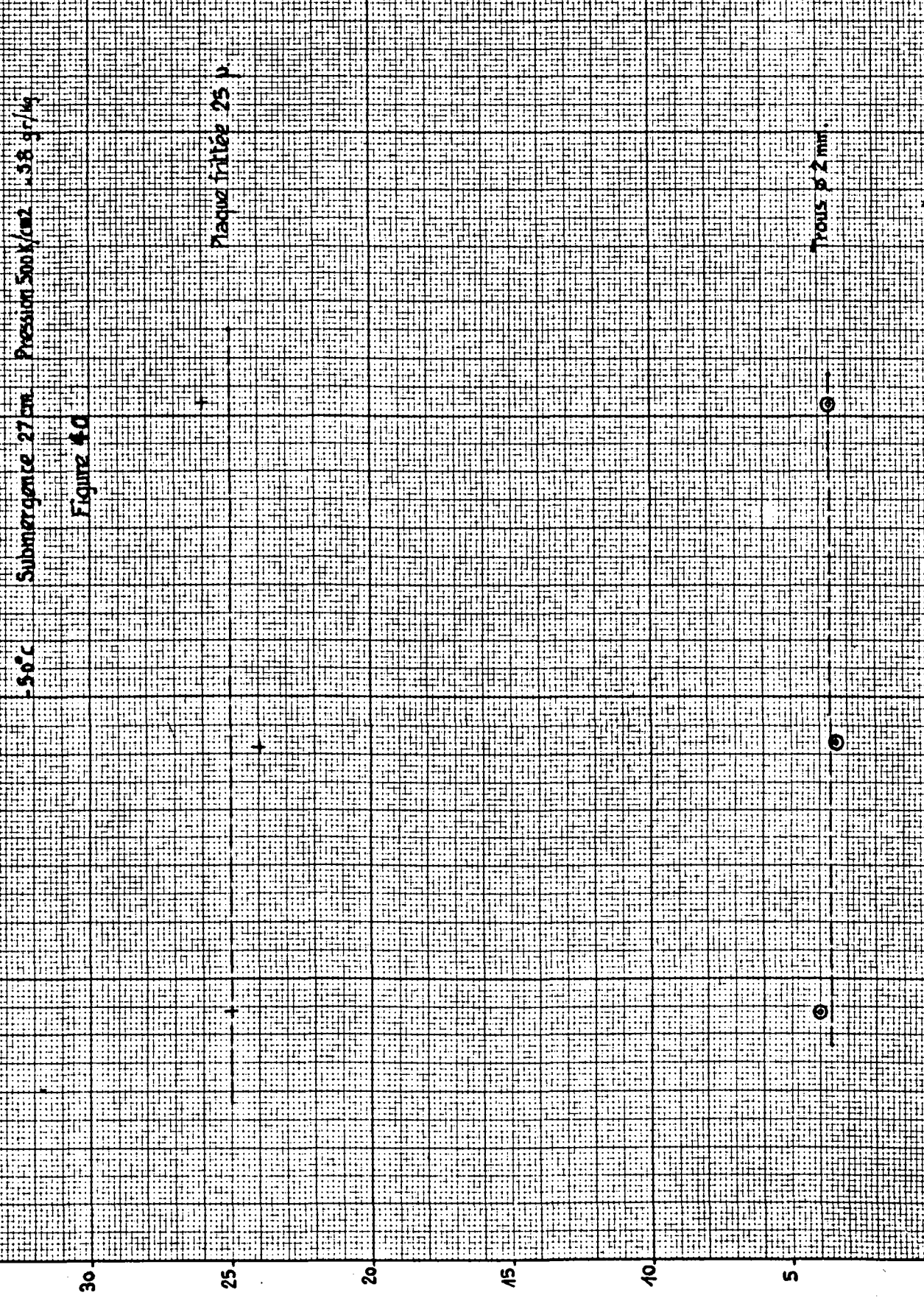
5

25

50

75

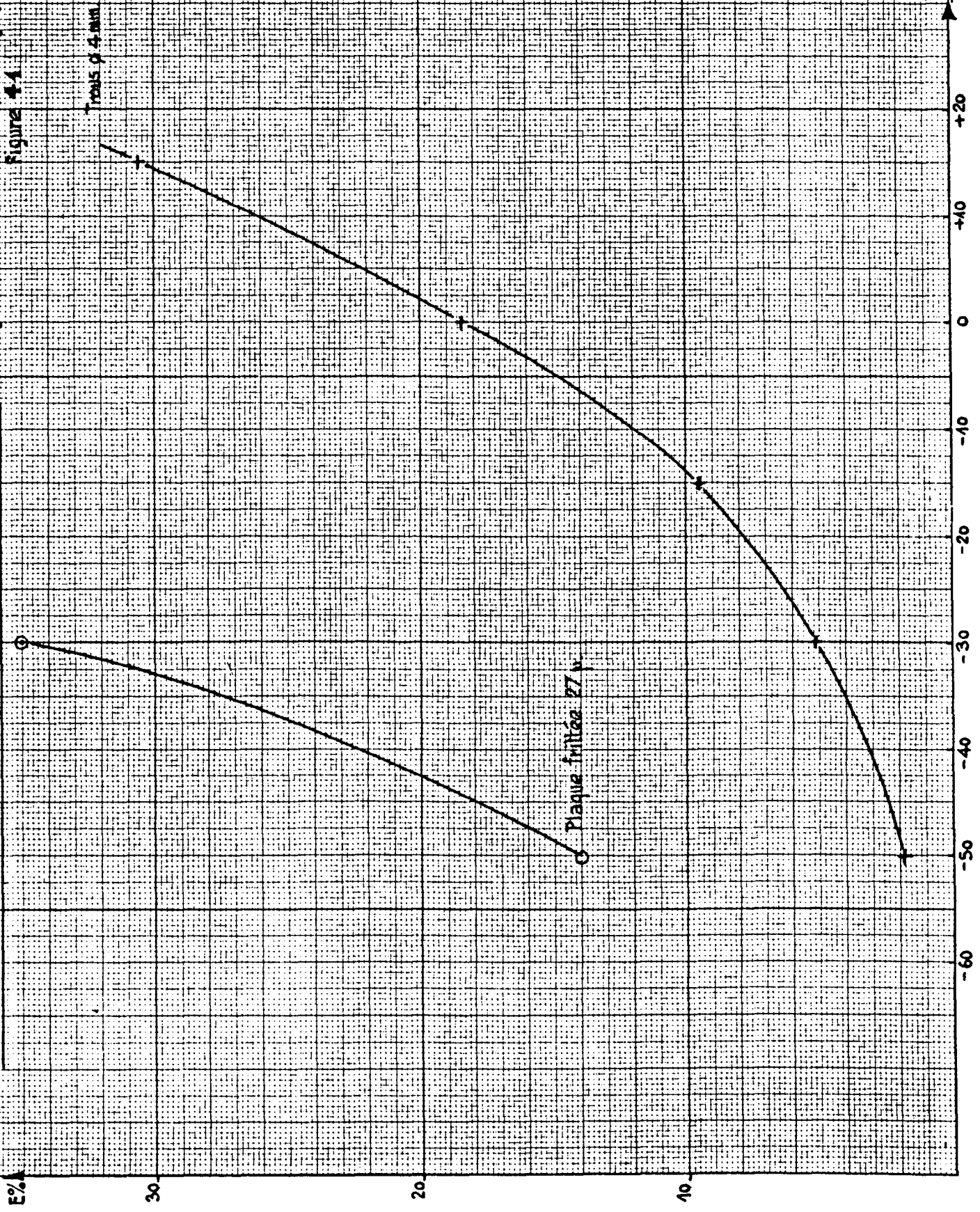
Débit m³/h. TPN



PLATEAUX PERFORES: VARIATIONS DE L'EFFICACITE AVEC LA TEMPERATURE

500 kg/cm² 45 m³/h²1 cabanysow 580/kg 3.3.12 cm

Figure 4-1



Système de dispersion	Débit m ³ /h.TPN	Submergence cm	Efficacité %
Plaque frittée 25 μ	44,4	43	48
	45,9	27,5	24
	45,8	27,5	24
	44,4	12,0	15
Trous Ø 0,5mm	45,6	43	21
	46	27,5	10
	46	12,0	6,2
Trous Ø 1mm	46,7	43	11,7
	45,9	12	3,2
Trous Ø 2mm	45,3	43	6
	45,9	27,5	3,4
	45,3	12	1,8
Trous Ø 4mm	45,4	43	6
	45,6	27,5	3,2
	45,8	12	1,8

TABLEAU 34 500kg/cm² - catalyseur 58g/kg - -50°C

Système de dispersion	Débit m ³ /h TPN	Efficacité %
Plaque frittée	22,2	25,2
	45,8	24,0
	75,0	26,0
Trous Ø 2mm	22,5	4,0
	45,9	3,4
	76,0	3,6

TABLEAU 35 500kg/cm² - -50°C - catalyseur 58g/kg - h = 27cm

$$- \log (1 - E_G) = k e^{-E/RT}$$

L'énergie E peut être calculée pour tous les points expérimentaux pris deux à deux. On trouve ainsi

$$E = 6.000 \pm 400 \text{ cal/mole}$$

Entre -50°C et -30°C nous obtenons avec une plaque frittée une valeur peu différente : 5.680 cal/mole.

Système de dispersion	Température °C	Efficacité %
Plaque frittée 25 μ	-50	14
	-30	35
Trous \varnothing 2mm	-50	1,8
	-30	5
	-15	9,5
	0	18,5
	+15	30,6

TABLEAU 36

Pression 500kg/cm^2 - Débit: $45\text{m}^3/\text{h}$ TPN ± 1 - Catalyseur: 58g/kg - h = 12cm

- Influence du diamètre des perforations

Le tableau 34 permet de comparer les efficacités pour différents diamètres de perforation, les autres conditions étant identiques. On s'aperçoit que l'efficacité (Fig. 42) varie très rapidement lorsque les perforations sont inférieures à 2 mm. L'efficacité est constante entre des trous de 2 mm de diamètre et des trous de 4 mm de diamètre: on peut penser que le volume des bulles est alors indépendant du diamètre des orifices.

5 - HELICES

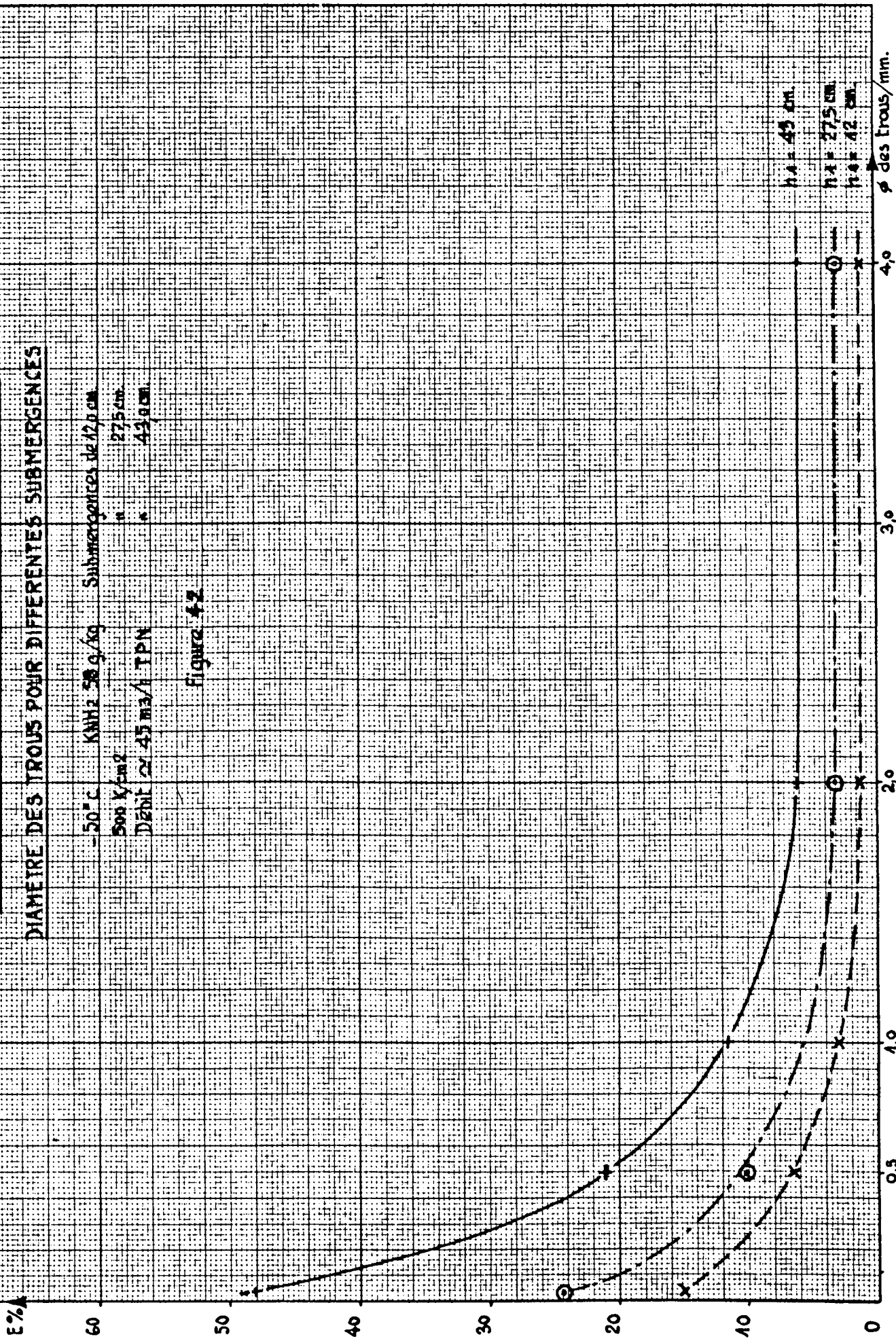
Plusieurs turbines ou hélices ont été expérimentées sur le pilote. Nous présentons ici les résultats obtenus avec un ensemble de deux hélices à 2 pales.

PLATEAUX PERFORES. VARIATION DE L'EFFICACITE AVEC LE

DIAMETRE DES TROUS POUR DIFFERENTES SUBMERSIONS

50° C 500 g/kg 50 KMHZ Submersions de 120 cm
 275 cm
 420 cm
 Débit de 45 m³/TPN

Figure 42



120 cm
 275 cm
 420 cm

φ des trous/mm.

Les hélices sont mues par un moteur électrique logé dans la partie supérieure du réacteur B; il fonctionne donc dans le gaz de synthèse sous haute pression. Ce moteur a été placé le plus loin possible des hélices afin que d'éventuels entrainements ne risquent pas de le détériorer. (Fig. 43: détail du montage)

Des déflecteurs F sont destinés à empêcher la formation d'un "vortex" dans le liquide.

Le gaz arrive sous les hélices par un ajutage de 4 mm de diamètre.

L'influence des différents paramètres suivants a été étudiée:

- volume de liquide introduit
- débit de gaz
- température
- vitesse de rotation
- concentration en catalyseur

- Volume de liquide introduit

Nous ne parlons pas ici de submergence car nous ne connaissons pas, comme dans le cas des plateaux perforés, le gonflement du liquide lorsque la turbine est en fonctionnement et que le gaz passe.

Le tableau 37 et la figure 44 nous montrent que l'efficacité varie régulièrement avec la quantité de liquide introduit.

Volume de liquide introduit cm ³	Débit m ³ /h TPN	Efficacité %
400	42,6	39
400	44,4	33
600	44,9	46
600	44,9	48
800	46,2	59
800	44,2	59

TABLEAU 37

Pression: 500kg/cm² - débit: 45m³/h - catalyseur: 58g/kg - Température: -50°C
6800 - 7200 t/mn

- Débit de gaz

L'efficacité semble varier très rapidement avec le débit gazeux comme le montre le tableau 38: elle passe de 93 à 36% quand le débit passe de 44 à 13 m³/h. (TPN)

Volume de liquide introduit cm ³	Débit m ³ /h TPN	Efficacité %
400	42,6	39
400	44,4	33
400	13,4	93

TABLEAU 38

Pression: 500 kg/cm² - catalyseur: 58 g/kg - 6800 - 7200 t/mn - température: -50°C

- Vitesse de rotation

Nous avons fait varier la vitesse de rotation de 5000 à 7000 t/mn. Le tableau 39 et la figure 45 montrent que l'efficacité varie régulièrement entre 5000 et 7000 t/mn.

Débit m ³ /h TPN	Vitesse de rotation t/mn	Efficacité %
45,7	5000 ± 200	35
45,7	6000 ± 200	47
46,2	6800 ± 200	59
44,2	6900 ± 200	59

TABLEAU 39

Pression: 500 kg/cm² - Température: -50°C - liquide: 800 cm - catalyseur: 58g/kg

- Température

Des expériences ont été réalisées à -30°C et -50°C. Si les résultats peuvent être mis comme précédemment sous la forme:

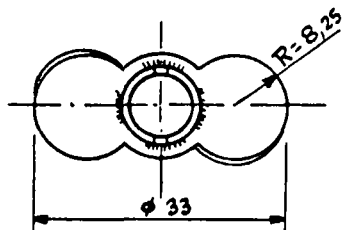
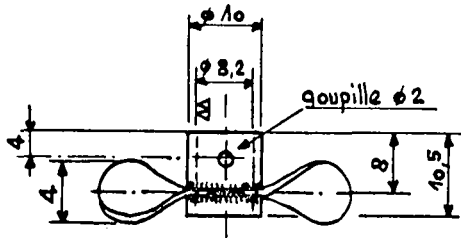
$$- \text{Log} (1 - E_G) = k_e^{-E/RT}$$

Entrée de gaz

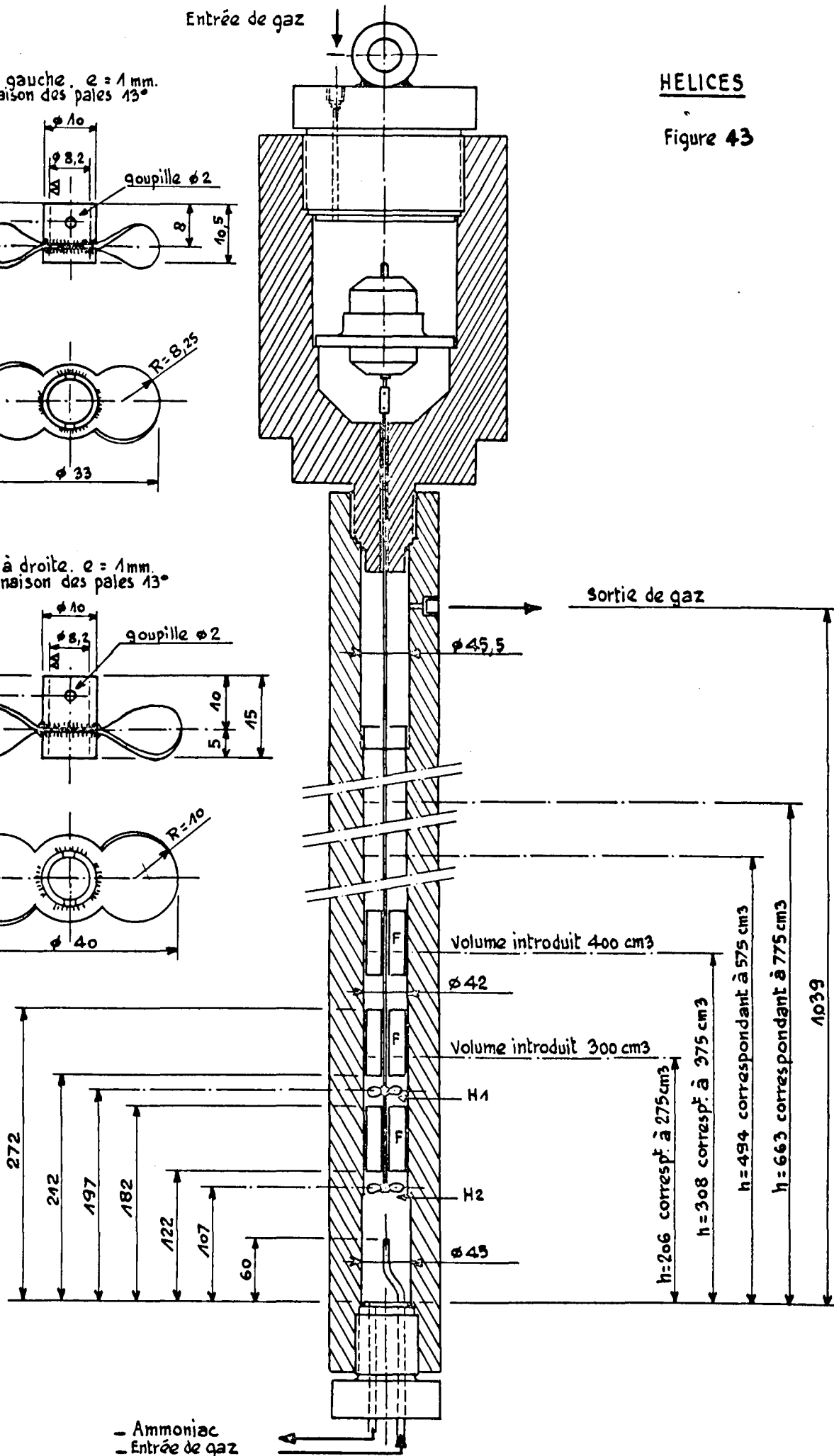
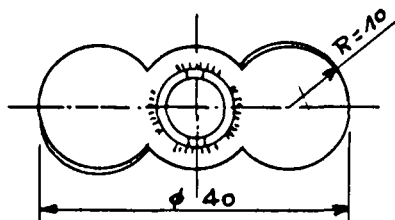
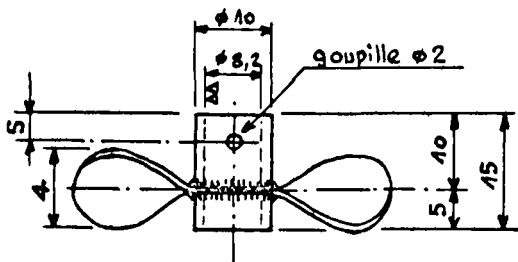
HELICES

Figure 43

H1 - Pas à gauche, $e = 1\text{ mm}$.
Inclinaison des pales 13°



H2 - Pas à droite, $e = 1\text{ mm}$.
Inclinaison des pales 13°



sortie de gaz

Volumé introduit 400 cm³

Volumé introduit 300 cm³

$h = 206$ corresp. à 275 cm³

$h = 308$ corresp. à 375 cm³

$h = 494$ correspondant à 575 cm³

$h = 663$ correspondant à 775 cm³

1039

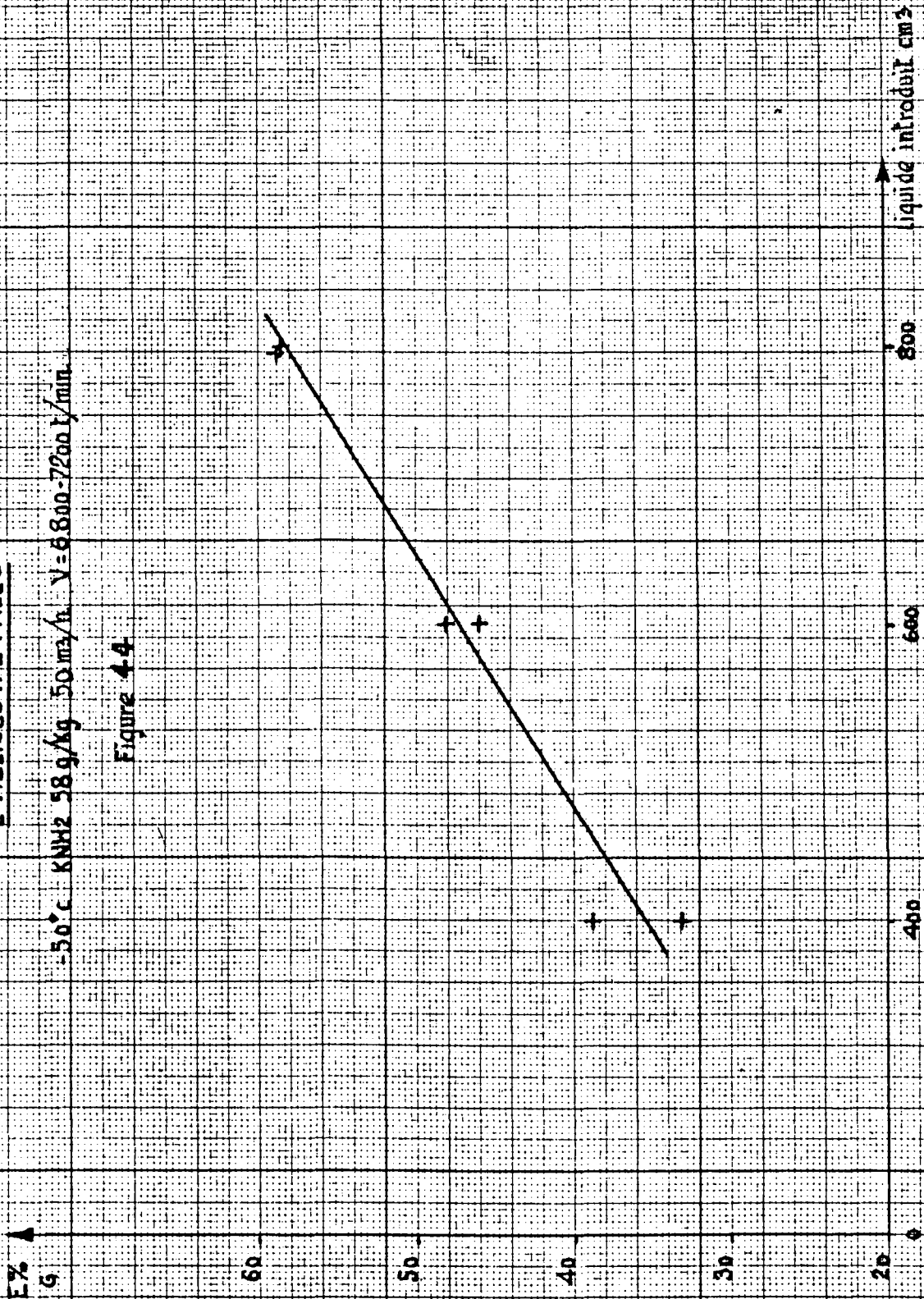
- Ammoniac
- Entrée de gaz

INFLUENCE DU VOLUME DE LIQUIDE

2 HELICES A 2 PALES

-50°C KNH₂ 58g/kg 50 m³/h V = 6800-7200 l/min.

Figure 44

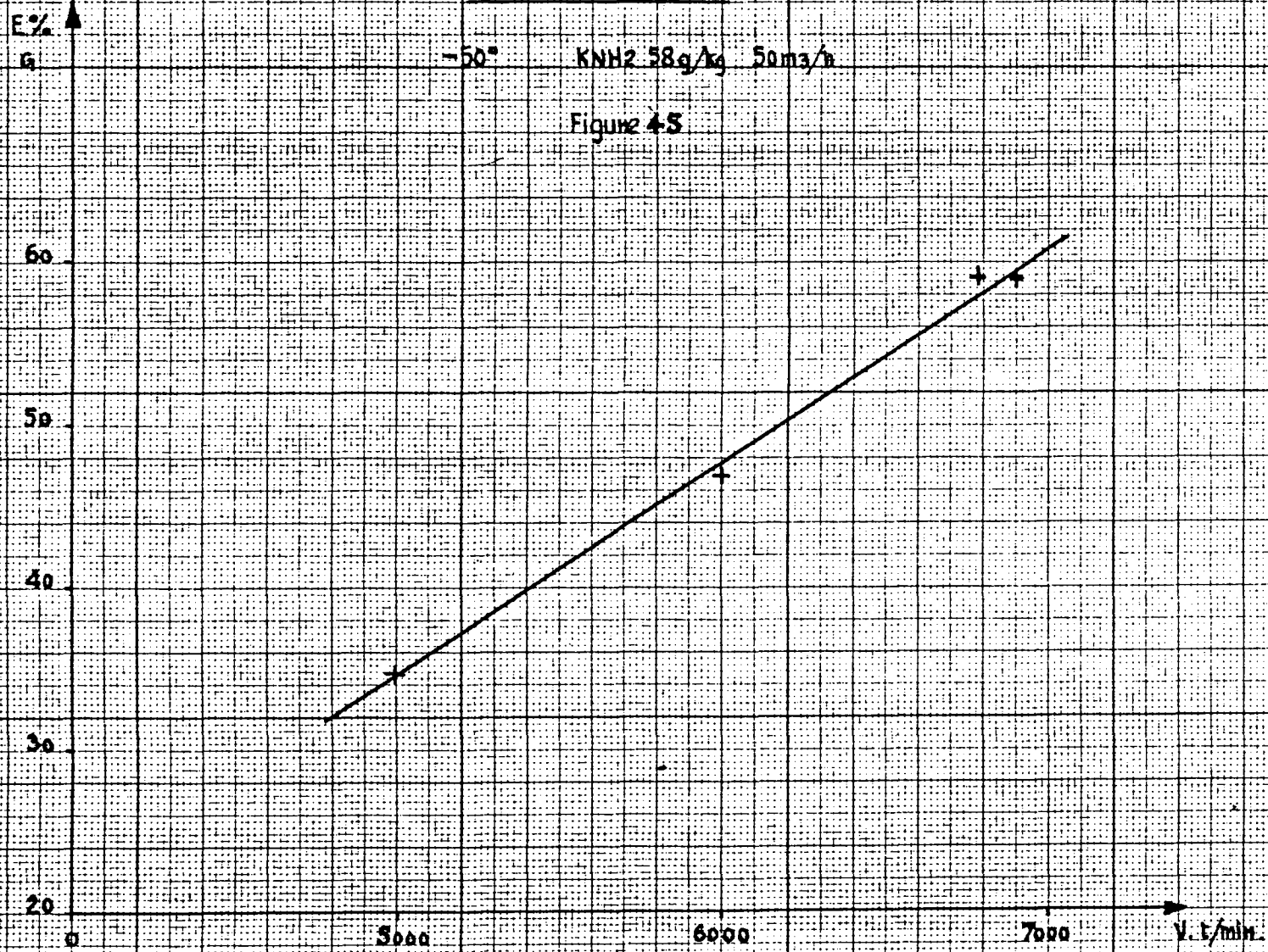


INFLUENCE DE LA VITESSE DE ROTATION SUR L'EFFICACITE

2 HELICES A 2 PALES

-50° KNH2 58g/kg 50m³/h

Figure 45



on trouve une valeur moyenne de E de 5200 cal/mole.

Débit m ³ /h TPN	Température °C	Efficacité %
42,6	-50	39
44,4	-50	33
43,6	-30	70
43,5	-30	65

TABLEAU 40

Pression: 500 kg/cm² - Catalyseur: 58g/kg - Liquide: 400 cm³- Vitesse: 6800 - 7200 t/mn.

- Concentration en catalyseur

Les essais comparatifs ont été effectués à -50°C pour des débits voisins de 45 m³/h TPN.

Trois concentrations en catalyseur ont été expérimentées: 30, 58 et 145 g/kg. On constate que le logarithme de (1 - E_G) est approximativement proportionnel à la racine carrée de la concentration.

Concentration en catalyseur g/kg	Débit m ³ /h TPN	Efficacité %
145	45	43
58	42,6	39
58	44,4	33
30	45,1	27
30	44,6	26

TABLEAU 41

Pression: 500kg/cm²- Température: -50°C - Vitesse: 6800 - 7200 t/mn -
Liquide: 400 cm³ - Débit: 45 m³/h.

6 - EJECTEURS *

Le principe des éjecteurs est le suivant: le gaz en passant dans une buse b (Fig. 46) aspire le liquide et forme avec celui-ci une émulsion dans le convergent-divergent d. Cette émulsion, favorable à l'échange isotopique, remplit une chambre de réaction c avant d'être détruite par un séparateur centrifuge S.

Le nombre de variables d'études d'un éjecteur est naturellement très grand. Nous donnons ici les résultats pour un éjecteur de caractéristiques suivantes:

diamètre de la buse b: 1,3 mm

diamètre du convergent-divergent: 3 mm

volume de la chambre de réaction: 360 cm³

L'éjecteur est vissé sur la tête inférieure du réacteur d'échange.

Nous allons étudier l'influence des différents facteurs suivants sur l'efficacité:

Volume de liquide introduit

Débit de gaz

Température

Concentration en catalyseur

- Volume de liquide introduit

Cette influence a été étudiée à différentes températures (-15, -30, -50°C)

Le tableau 42 donne les résultats obtenus à -15°C. On constate que l'efficacité devient constante lorsqu'on introduit un volume de liquide supérieur à 275 cm³ (Fig. 47). On peut penser qu'au dessous de 275 cm³, le liquide ne permet pas un remplissage total de la chambre: l'éjecteur n'est pas "amorcé".

- Débit de gaz

Nous présentons dans le tableau 43 ci-après les variations d'efficacité en fonction du débit de gaz passant dans la buse, pour une pression de 500kg/cm² une température de -30°C et une concentration en catalyseur de 58 g/kg. Le volume de liquide introduit pour toutes les expériences est de 375 cm³.

* - Construits par la Société de Construction Mécanique. Procédés Sulzer

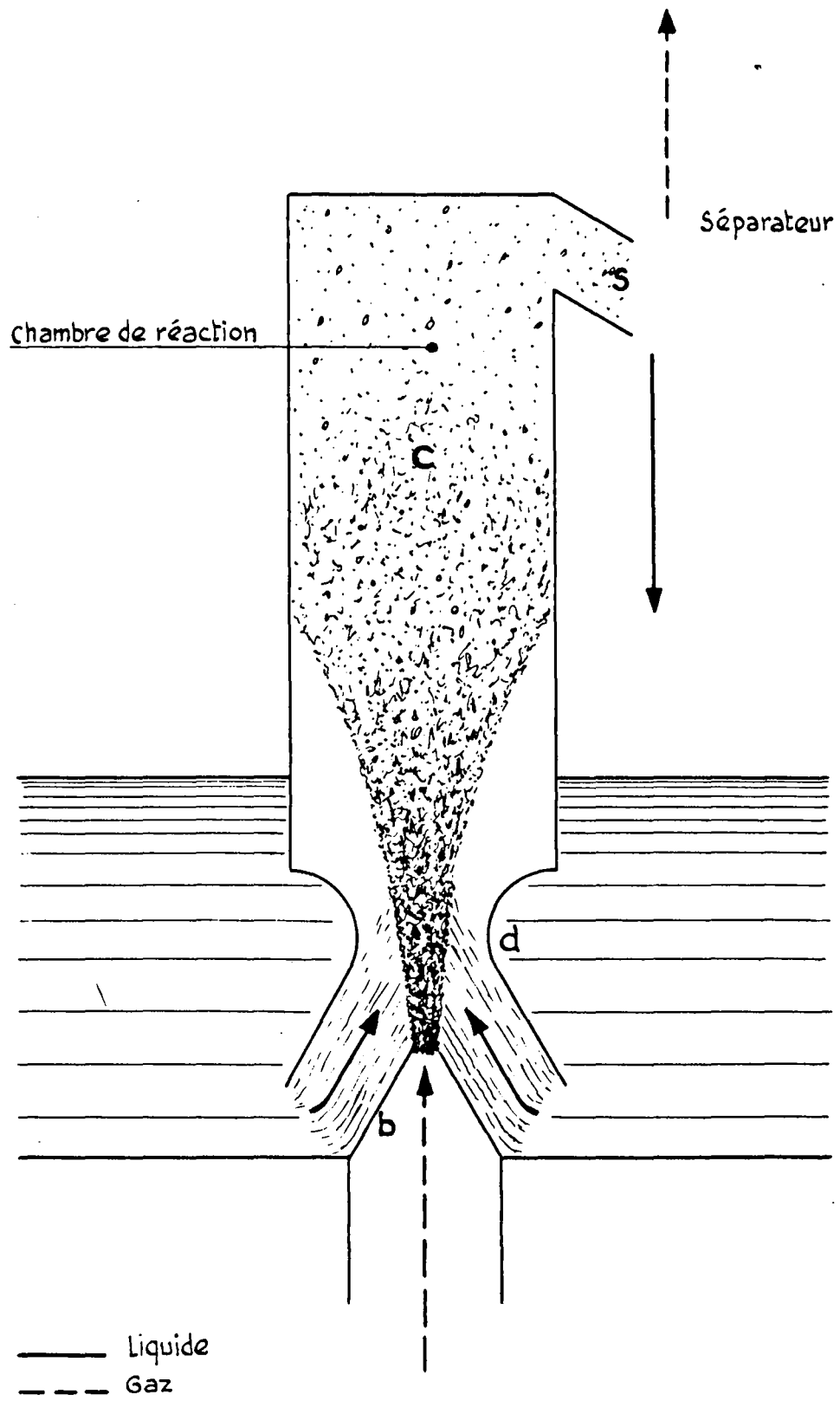
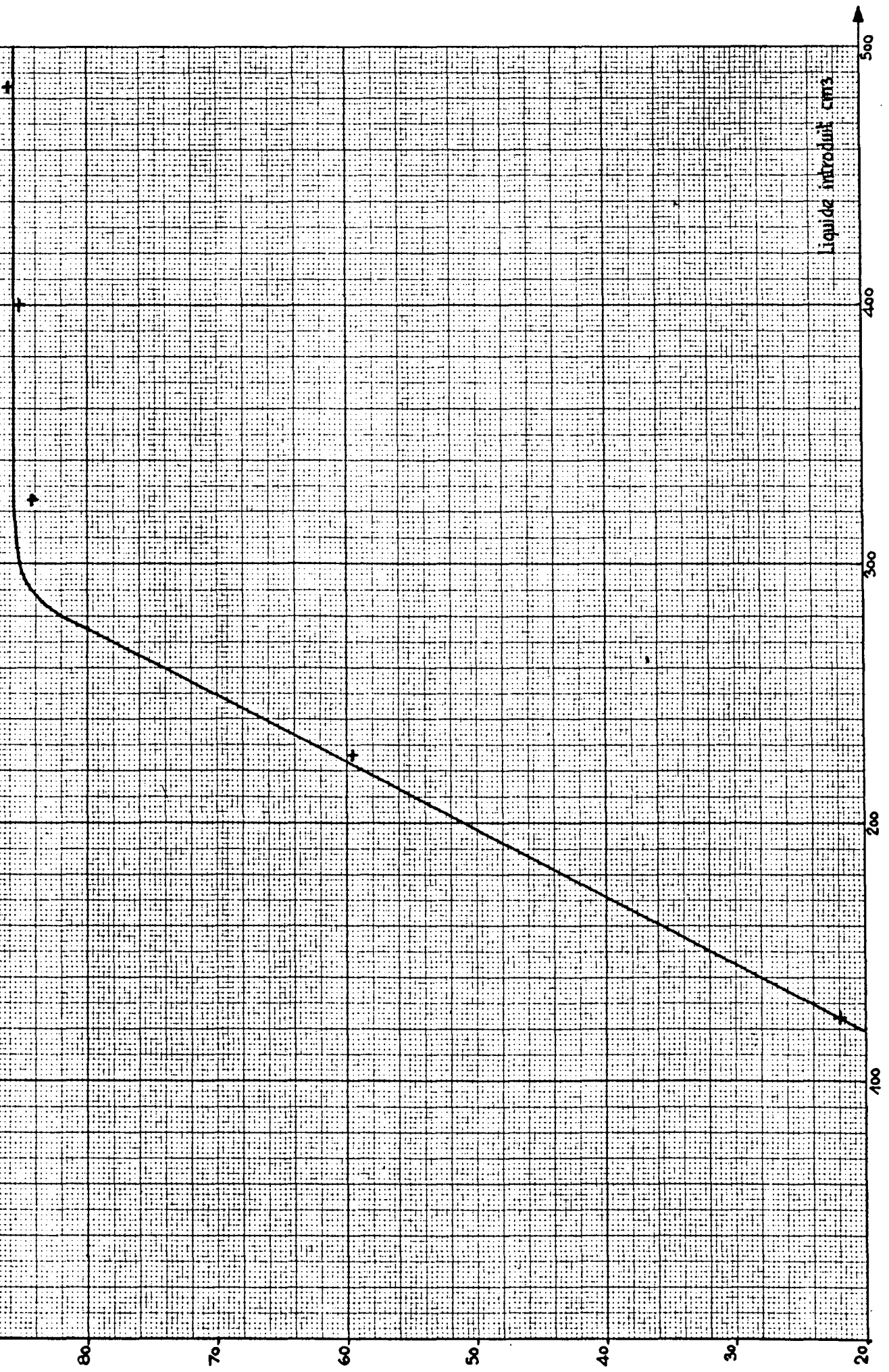


Figure 46

EJECTEUR

EJECTEUR - VARIATIONS DE L'EFFICACITE EN FONCTION DU VOLUME DE LIQUIDE
500 kg/cm², -45°C, 58 g/kg de catalyseur, débit de 50 ± 2 ml/h, TPN
chambre de 160 cm³

Figure 47



Liquide introduit cm³

Liquide introduit cm ³	Efficacité % moyenne	Nombre de mesures
125	21,5	2
225	59,7	7
275	89	4
325	84	2
400	85,5	4
475	86	2

TABLEAU 42

500 kg/cm² - -15°C - 58 g/kg de catalyseur - débit 50 ± 2 m³/h. TPN

Débit m ³ /h TPN	Efficacité % moyenne	Nombre de mesures
12,1	21,5	2
25,0	44	3
37,2	54	1
50,0	61	4
61,9	59	2
75	55	1
86,6	55,6	3
99,8	52	2

TABLEAU 43

500 kg/cm² - -30°C - 58 g/kg - 375 cm³ de liquide

Les résultats (Fig. 48) peuvent s'expliquer de la façon suivante:

La partie AB correspond à une mauvaise utilisation de la chambre de réaction: l'émulsion n'est pas stable dans toute la chambre.

La partie BC correspond à un bon remplissage de la chambre par une

émulsion approximativement homogène mais l'efficacité diminue car le temps de contact dans la chambre devient trop court.

- Température

Nous avons mesuré l'efficacité à trois températures différentes: -15, -30, -50°C, à une pression de 500 kg/cm², pour un débit de 50m³/h, une concentration en catalyseur de 58 g/kg et un volume de liquide introduit de 475 cm³. (Tableau 44).

Température °C	Efficacité % moyenne	Nombre de mesures
-15	86,5	2
-30	68,3	3
-50	24	2

TABLEAU 44 : 500kg/cm², 50m³/hTPN, 58g/kg, 475cm³ de liquide

On peut écrire comme pour les autres systèmes de dispersion:

$$-\text{Log}(1 - E_G) = k e^{-E/RT}$$

L'énergie moyenne trouvée est de 6280 cal/mole

- Concentration en catalyseur

Nous ne disposons que de deux séries d'expériences réalisées avec des concentrations en catalyseur de 58 et 145 g/kg; néanmoins elles vérifient la loi précédemment établie:

$$\text{Log}(1 - E_G) = k' \sqrt{C}$$

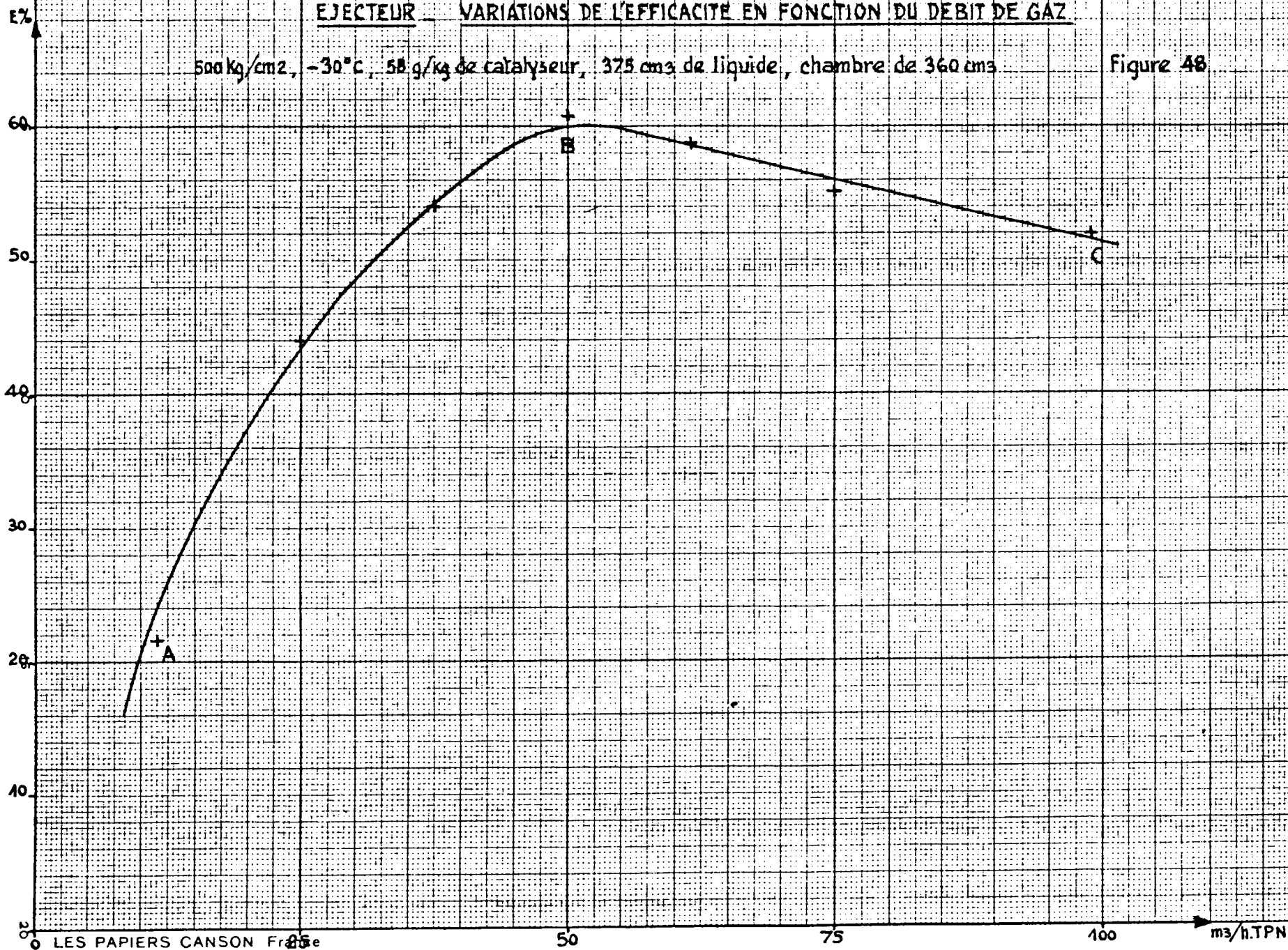
Concentration en catalyseur	Efficacité % moyenne	Nombre de mesures
58 g/kg	61	4
145 g/kg	76	3

TABLEAU 45 : 500 kg/cm², -50°C, 375 cm³ de liquide, 50 m³/h TPN

EJECTEUR — VARIATIONS DE L'EFFICACITE EN FONCTION DU DEBIT DE GAZ

500 kg/cm², -30°C, 58 g/kg de catalyseur, 375 cm³ de liquide, chambre de 360 cm³

Figure 48



7 - CONCLUSIONS

L'examen rapide des efficacités mesurées montre que les différents systèmes étudiés se classent, à basse température, en deux groupes bien distincts:

- les plateaux perforés dont les efficacités sont inférieures à 20% par mètre (-50°C - $45\text{m}^3/\text{h}$ TPN - 58 g/kg - $500\text{kg}/\text{cm}^2$)

- les éjecteur, turbine et plaque frittée dont les efficacités sont supérieures à 50% par mètre (-50°C - $45\text{m}^3/\text{h}$ TPN - 58 g/kg - $500\text{kg}/\text{cm}^2$)

Le choix d'un système de dispersion en vue de la réalisation industrielle de l'échange isotopique dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont:

- hauteur du plateau théorique
- prix du plateau théorique
- possibilités d'extrapolation à partir d'expérimentations réalisables
- possibilités de bouchage par les impuretés toujours existantes dans les solutions d'amidure de potassium (potasse).

L'éjecteur a été choisi car il permettait des extrapolations relativement faciles, présentait une faible hauteur de plateau théorique et était peu sensible au bouchage.

Néanmoins les essais que nous venons d'exposer ne permettent pas une extrapolation directe à l'échelle industrielle: une étape intermédiaire est nécessaire.

Nous avons donc construit un pilote de grande taille permettant d'expérimenter des systèmes de dispersion à des débits de $5000\text{Nm}^3/\text{h}$, pour des pressions variant de 100 à $500\text{ kg}/\text{cm}^2$ et à des températures comprises entre $+20$ et -25°C (Fig. 49).

Cette unité dont le schéma est pratiquement identique au schéma du petit pilote qui vient d'être décrit, permet cependant des mesures soit avec un lit de liquide fixe (mesure sur les éjecteurs), soit avec un débit de liquide en circuit ouvert, ce qui rend possible l'expérimentation de systèmes fonctionnant à contre courant, comme les plateaux perforés.

Nous avons pu confirmer les lois trouvées sur le petit pilote (notamment les variations de l'efficacité avec la température et la concentration en catalyseur), montrer l'influence de la pression sur les efficacités* et préciser

* - pour les éjecteurs et dans certaines conditions on peut écrire:

$\log(1 - E) = kP$ P étant la pression

les dimensions et les formes optimales des éjecteurs.

Nous avons pu mesurer ainsi les efficacités d'éjecteurs à l'échelle 1 dans les conditions de fonctionnement de la future usine.

Le problème de l'extrapolation a été résolu en plaçant sur chaque plateau définitif d'échange, plusieurs éjecteurs, chaque éjecteur traitant un débit gazeux de $3500 \text{ Nm}^3/\text{h}$.

La connaissance des efficacités permet de calculer les teneurs isotopiques aux extrémités des tours d'échange par application des formules de Colburn (voir chapitre III "Calculs des schémas").

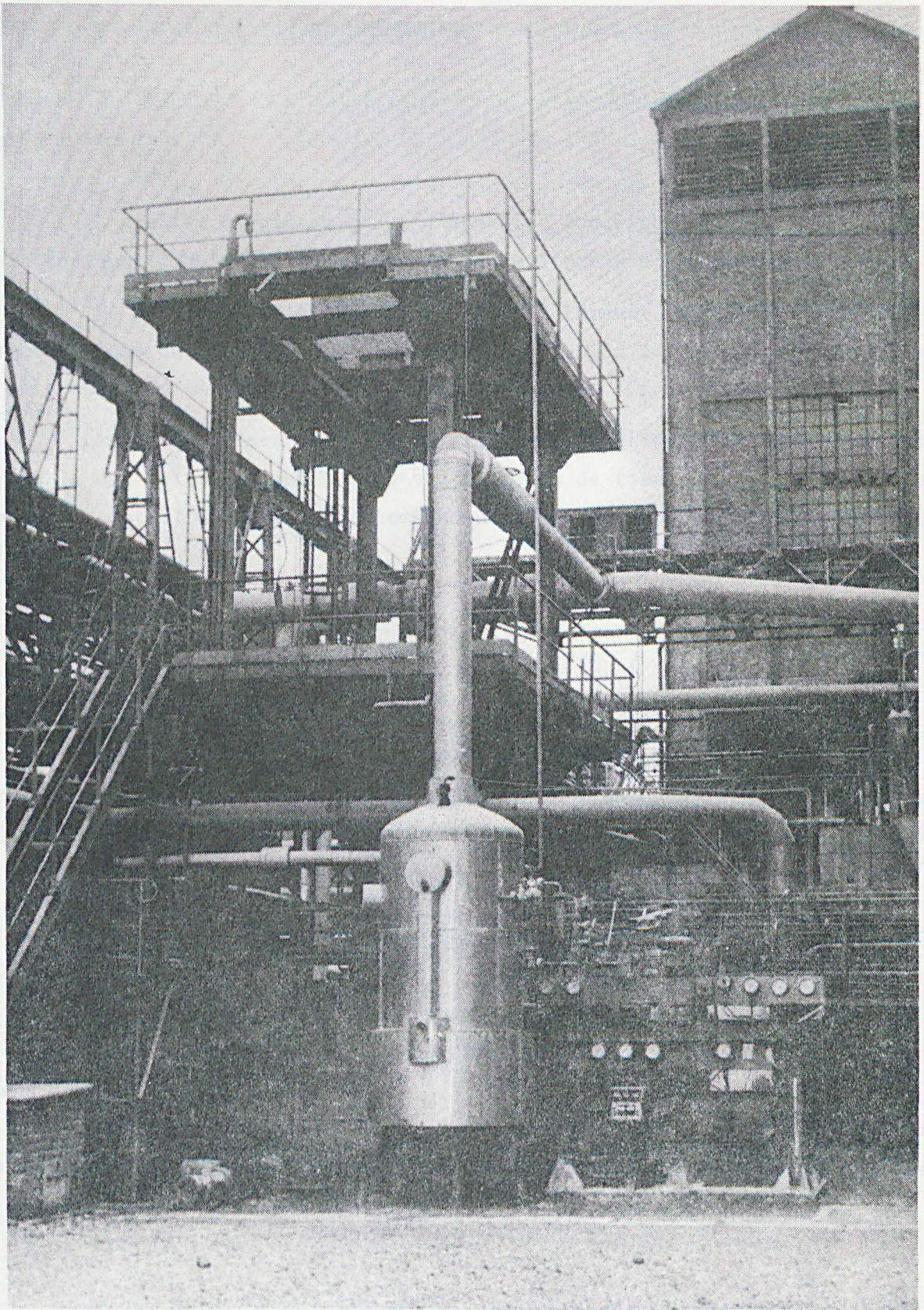


Figure 49

B - DISSOCIATION DE L'AMMONIAC

L'atelier de dissociation d'ammoniac constitue, après l'atelier d'échange isotopique, l'unité la plus importante de l'usine d'eau lourde.

Le but de cette étude est de montrer comment, à partir des quelques expérimentations décrites, il est possible de calculer les profils de températures et de teneurs en ammoniac à l'intérieur du four de dissociation.

Après avoir précisé les coefficients cinétiques du catalyseur retenu et établi une relation donnant les coefficients de transfert de chaleur, nous montrerons le détail du calcul des températures et des teneurs pour un four industriel.

1- CATALYSEUR

- Equation de Temkin-Pyzhev

On sait que l'équation de Temkin-Pyzhev (56) rend compte de façon très satisfaisante de la cinétique de la synthèse de l'ammoniac sur les catalyseurs courants. Cette équation s'écrit:

$$\frac{dP_{NH_3}}{dt} = k_1 P_{N_2} \left(\frac{P_{H_2}^3}{P_{NH_3}^2} \right)^\alpha - k_2 \left(\frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3} \right)^\beta \quad (1)$$

P_{H_2} , P_{N_2} , P_{NH_3} étant les pressions partielles de l'hydrogène, de l'azote et de l'ammoniac, et α et β deux constantes telles que $\alpha + \beta = 1$. On prend communément $\alpha = 0,75$, $\beta = 0,25$.

k_1 et k_2 sont deux "constantes" relatives à la synthèse de l'ammoniac et à sa dissociation. NIELSEN et KJAER (57) ont transformé cette relation de manière à ne faire apparaître que les fractions molaires en ammoniac Z et Z_e :

$$r = F_0(0,75)^{0,75} \frac{\rho_0 k}{G P^{0,25}} \cdot \frac{1 + Z}{Z^{1,75} (1 - Z)^{0,75}} \left[\frac{Z_e^2 (1 - Z)^4}{(1 - Z_e)^4} - Z^2 \right] \quad (2)$$

Dans cette expression:

r représente le nombre de kmoles d'ammoniac formées ou décomposées, par mètre cube de catalyseur et par heure.

F_0 est le nombre de kmoles de gaz, supposé complètement dissocié en azote et hydrogène, passant sur une section de un mètre carré de catalyseur en une heure.

ρ_0 est la masse spécifique du gaz supposé complètement dissocié, et mesurée à 0°C et sous une atmosphère.

G désigne le débit exprimé en kilogrammes de gaz par mètre carré de section de catalyseur et par heure.

Z est la fraction molaire de l'ammoniac, Z_e , la fraction molaire à l'équilibre

P représente la pression totale, exprimée en atmosphères

k appelée "constante de vitesse" dépend du catalyseur, de la pression*, de la température, des impuretés du gaz.

Elle peut se mettre sous la forme:

$$k = \frac{k_0}{T} e^{-E/RT} \quad (3)$$

Nous allons, pour un catalyseur, une pression et un gaz donnés, déterminer k_0 et E .

- Matériel - Mode opératoire (Fig. 50 et 51)

On désire mesurer la vitesse r pour un gaz contenant de l'ordre de 50% d'ammoniac en volume. La source d'ammoniac est un évaporateur E placé dans un bain d'huile maintenu à température constante. L'ammoniac vaporisé passe sur un premier four F_1 dont la seule fonction est de fournir un gaz contenant environ 50% d'ammoniac. Ce four contient 350 cm³ de catalyseur.

Le mélange ammoniac - hydrogène - azote est ensuite admis sur le four d'étude F_2 qui contient:

- une couche de préchauffage de 48 cm³ d'alumine
- une couche de catalyse de 24 cm³ de catalyseur mélangés à 16cm³ d'alumine.

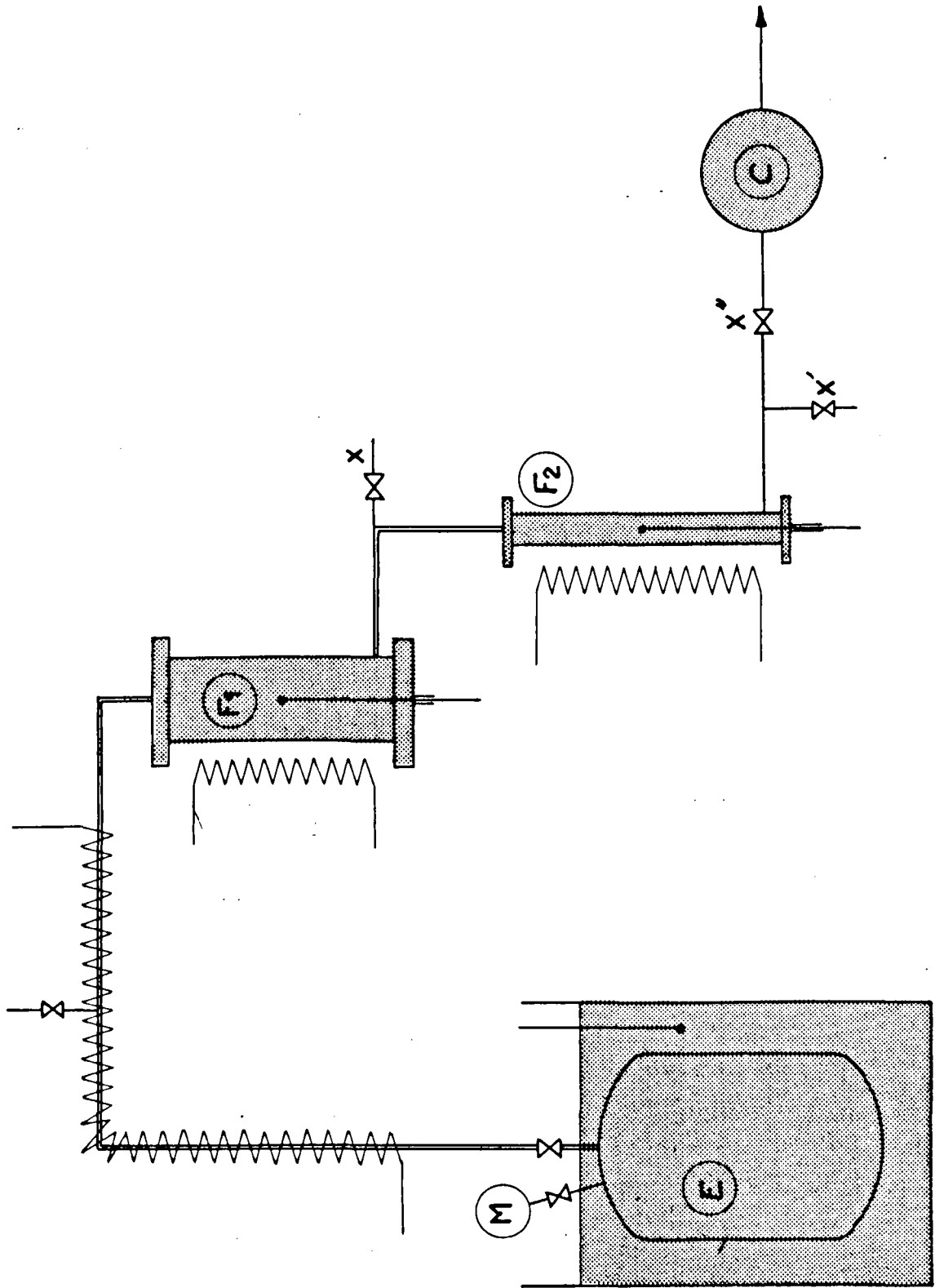
La dilution avec de l'alumine permet d'obtenir plus facilement une température constante sur le catalyseur. Une gaine centrale contient un thermocouple dont le déplacement permet de connaître le profil de température à l'intérieur du four.

Des analyses d'ammoniac sont faites à l'entrée et à la sortie du four F_2 grace aux prises d'analyses x et x' . (barbotage dans une solution décimale d'acide sulfurique). Le débit total de gaz est mesuré par le compteur C .

* - k varie très peu avec la pression.

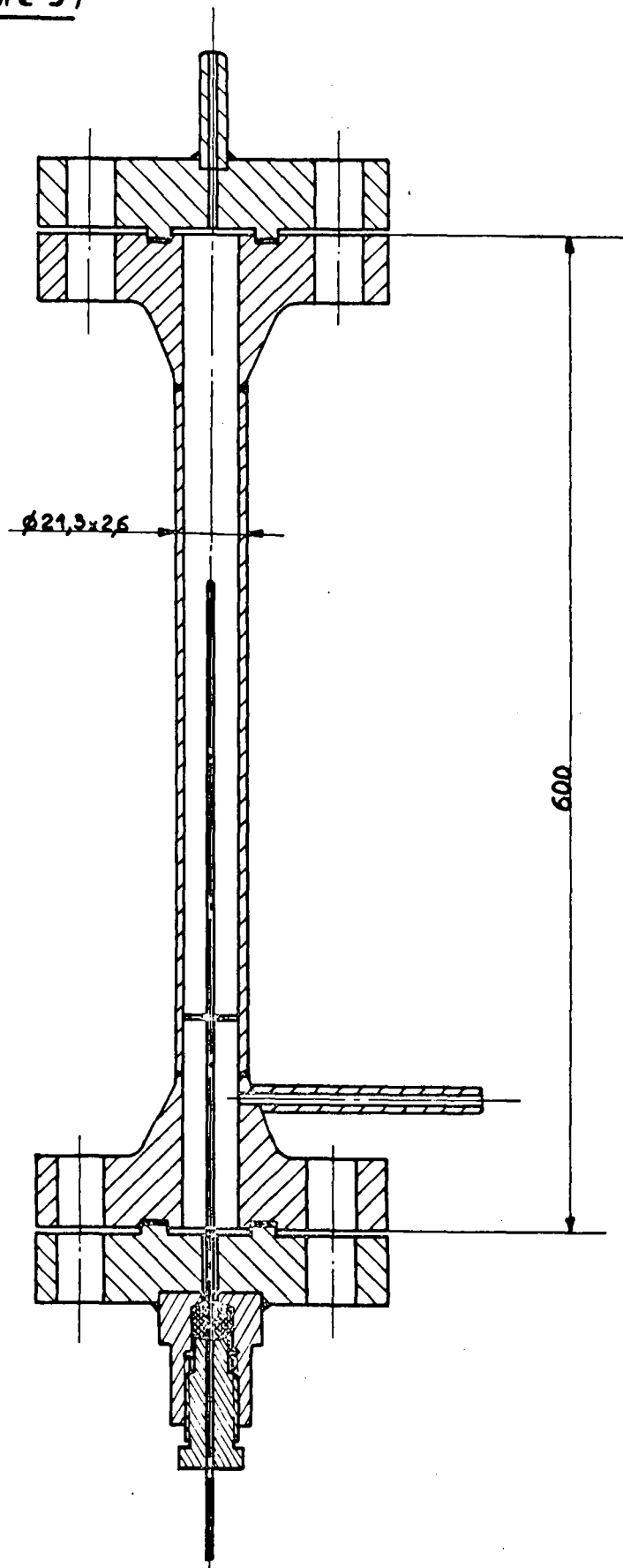
CATALYSEUR - ENSEMBLE

Figure 50



CATALYSEUR . FOUR F₂

Figure 51



La pression est maintenue dans l'ensemble évaporateur - fours par le robinet x".

- Résultats

Nous exposons dans le tableau 46 les résultats de quelques expériences réalisées à des températures et pressions différentes pour le catalyseur "KMIR" de la société Topsoe. (diamètre équivalent 1,5 mm)

Essai n°	Température °C	Pression atm.	Débit total en NH ₃ l/h TPN	Teneur entrée NH ₃ % Vol Z ₁	Teneur sortie NH ₃ % Vol Z ₂
1	480	44	476	54,10	30,72
2	480	45	472	53,25	29,01
3	450	43	496	48,11	39,50
4	450	43	499	46,61	38,62
5	505	46	458	57,10	17,87
6	490	45	500	56,23	29,47
7	490	46	495	52,60	26,25
8	490	46	483	52,30	24,80
9	480	20,6	474	48,00	24,00
10	480	20,6	469	45,75	22,13

TABLEAU 46

On sait que k varie très peu avec la pression. On peut donc supposer que seule l'influence de la température intervient dans les essais numérotés de 1 à 8.

Cherchons quel est le nombre de molécules d'ammoniac dissociées, quand un mélange (N₂ + 3 H₂) - NH₃ passe d'une concentration Z₁ à une concentration Z₂ en ammoniac.

Si γ est le nombre total de molécules, en supposant tout le gaz dissocié en hydrogène et azote, nous avons:

$$2(\text{NH}_3)_1 + (\text{N}_2 + 3 \text{H}_2)_1 = \gamma \quad (4)$$

$$2(\text{NH}_3)_2 + (\text{N}_2 + 3 \text{H}_2)_2 = \gamma \quad (5)$$

$(\text{NH}_3)_1$, $(\text{N}_2 + 3\text{H}_2)_1$, $(\text{NH}_3)_2$, $(\text{N}_2 + 3\text{H}_2)_2$ étant le nombre de molécules à l'état (1) et à l'état (2) (états pour lesquels les concentrations en ammoniac sont Z_1 et Z_2).

Nous avons par définition:

$$Z_1 = \frac{(\text{NH}_3)_1}{(\text{N}_2 + 3\text{H}_2)_1 + (\text{NH}_3)_1} \quad (6)$$

et

$$Z_2 = \frac{(\text{NH}_3)_2}{(\text{N}_2 + 3\text{H}_2)_2 + (\text{NH}_3)_2} \quad (7)$$

On peut remplacer dans ces équations $(\text{N}_2 + 3\text{H}_2)_1$ et $(\text{N}_2 + 3\text{H}_2)_2$ par leurs valeurs tirées de (4) et (5). Ceci nous conduit à:

$$(\text{NH}_3)_1 = \frac{Z_1 \gamma}{1 + Z_1} \quad (8)$$

$$(\text{NH}_3)_2 = \frac{Z_2 \gamma}{1 + Z_2} \quad (9)$$

D'où le nombre de molécules d'ammoniac dissociées:

$$\begin{aligned} (\text{NH}_3)_1 - (\text{NH}_3)_2 &= \gamma \left[\frac{Z_1}{1 + Z_1} - \frac{Z_2}{1 + Z_2} \right] \\ (\text{NH}_3)_1 - (\text{NH}_3)_2 &= \gamma \Delta \left[\frac{Z}{1 + Z} \right] \end{aligned} \quad (10)$$

Pour une couche de catalyseur de volume dv maintenu à température constante nous aurons donc:

$$r(Z)dv = \gamma' \frac{dZ}{(1 + Z)^2} \quad (11)$$

(γ' étant exprimée en kmoles)

d'où:

$$\int_{Z_2}^{Z_1} \frac{\gamma' dZ}{(1 + Z)^2 r(Z)} = \text{volume du catalyseur} \quad (12)$$

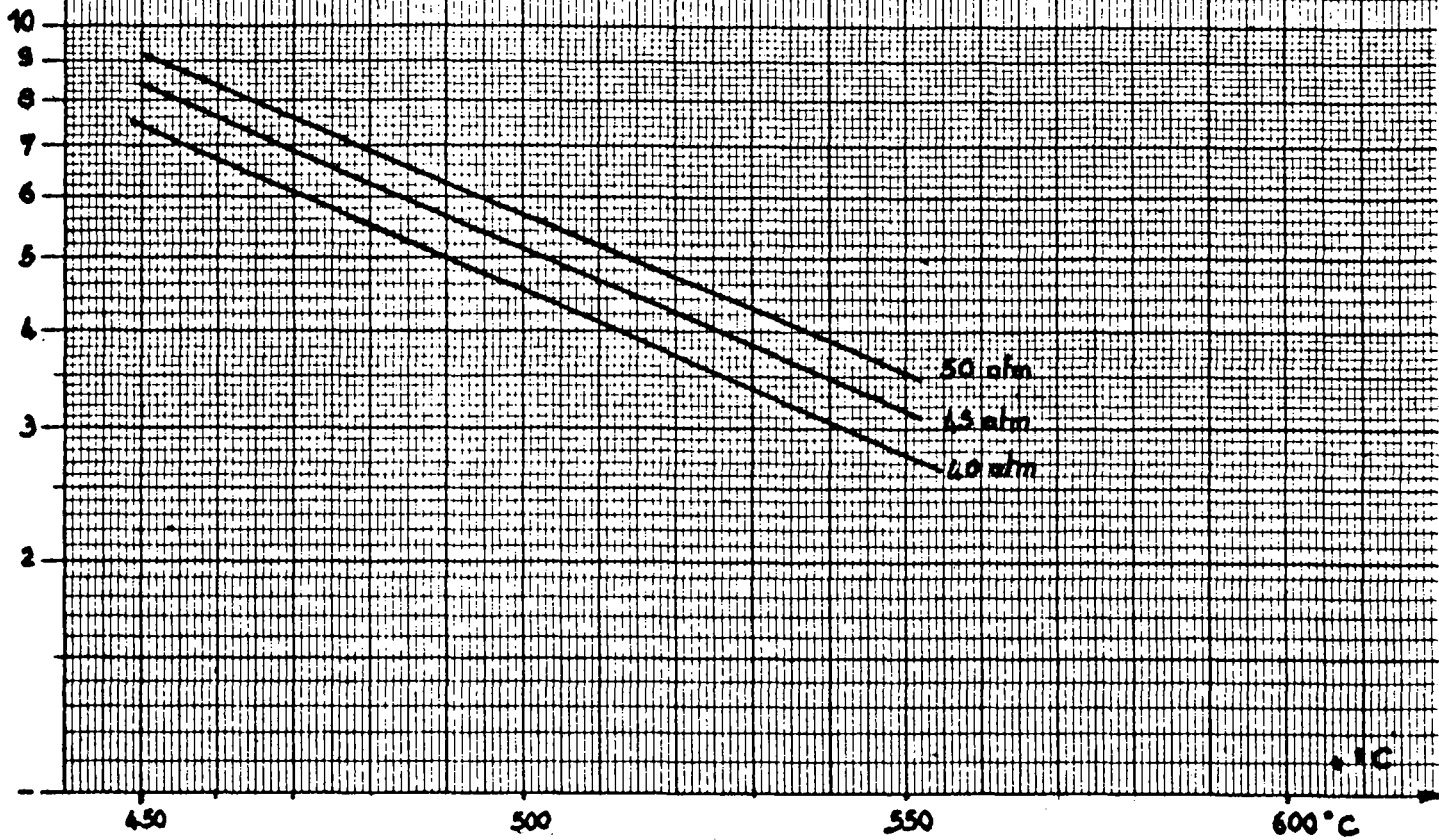
Cette équation permet de calculer, pour une température et une pression données, la valeur de k . C'est ainsi que nous avons dépouillé les résultats du tableau 46. Les fractions molaires à l'équilibre (Z_e) qui interviennent dans le calcul de $r(Z)$ sont tirées des tableaux de KJAER (59) (Fig. 52).

Nous trouvons pour k les valeurs suivantes:

CATALYSEUR

Figura 52

20% NH₃



Expérience n°	Température °C	Pression atm	k atm ^{0,25} /h
1	480	44	11170
2	480	45	12133
3	450	43	3862
4	450	43	3852
5	505	46	25390
6	490	45	13300
7	490	46	15900
8	490	46	16600
9	480	20,6	12740
10	480	20,6	14040

TABLEAU 47

Nous avons porté sur la figure 53 le logarithme des valeurs moyennes de k en fonction de $1/T$ (expériences de 1 à 8). L'alignement des points nous permet de calculer $E = 38637$ cal/mole. Entre 43 et 46 atmosphères on peut donc écrire:

$$k = \frac{1080}{T} 10^{15} e^{-\frac{19250}{T}} \quad (13)$$

Les expériences (9) et (10) nous montrent que k est très faiblement influencé par la pression, comme l'avait déjà signalé NIELSEN(58) *.

2 - TRANSFERT DE CHALEUR

- Bibliographie

Le transfert de chaleur entre la paroi d'un tube rempli de garnissage et le gaz circulant à travers ce garnissage a été étudié par de nombreux auteurs (60), (61), (62), (63), (64)....

* - Si on compare les résultats des expériences 1-2 et 9-10, on trouve que k varie comme $P^{-0,18}$

Les formules proposées conduisent à des valeurs du coefficient de transfert, qui, pour les mêmes conditions opératoires, peuvent varier de un à deux.

Nous retiendrons, à titre de comparaison, les travaux de LEVA (62), (63) et de MAEDA (64) qui s'appuient sur un grand nombre de déterminations expérimentales et qui donnent, pour le facteur de transfert, des expressions de la forme:

$$\text{Nu} = a(\text{R}'e)^\alpha \quad (14)$$

Nu étant le nombre de Nusselt, R'e le nombre de Reynolds (relatif au diamètre du garnissage) et a un facteur de forme qui est, pour les deux auteurs, une fonction exponentielle du rapport des diamètres du garnissage et du tube le contenant $\left(\frac{D_p}{D_t}\right)$.

Il faut remarquer que LEVA et MAEDA ont utilisé pour leurs expérimentations des gaz dont le nombre de Prandtl est voisin de 0,70 (azote, air, anhydride carbonique). Il serait imprudent, comme l'a souligné LEVA (62), d'appliquer ces relations au gaz de synthèse d'ammoniac ($\text{N}_2 + 3\text{H}_2$) dont le nombre de Prandtl est voisin de 0,40. C'est la raison pour laquelle nous avons essayé de mettre au point une relation plus générale, qui tient compte du nombre de Prandtl.

- Appareil

La figure 54 montre les détails de l'appareil utilisé. Le gaz, à la température ambiante, est envoyé dans un tube A de 2,5 cm de diamètre intérieur rempli de garnissage sur une hauteur de 31,5 cm (à l'exception de 5 essais pour lesquels on a pris 15,7 cm), puis son débit est mesuré grâce au compteur C. Le tube A est entouré d'un tube concentrique B et dans l'espace annulaire ainsi formé circule de l'eau distillée chaude (entre 80 et 100°C), à contre courant du gaz. La circulation de l'eau est assurée par une pompe centrifuge P (débit de l'ordre de 600 litres à l'heure). La température de l'eau est maintenue constante par un bain à thermostat D chauffé électriquement. Les deux diamètres de l'espace annulaire sont de 3 et 5 cm. Les circuits de gaz et d'eau sont réalisés en acier inoxydable.

Deux groupes de trois thermocouples sont placés à quelques millimètres du garnissage, à l'entrée et à la sortie du gaz.

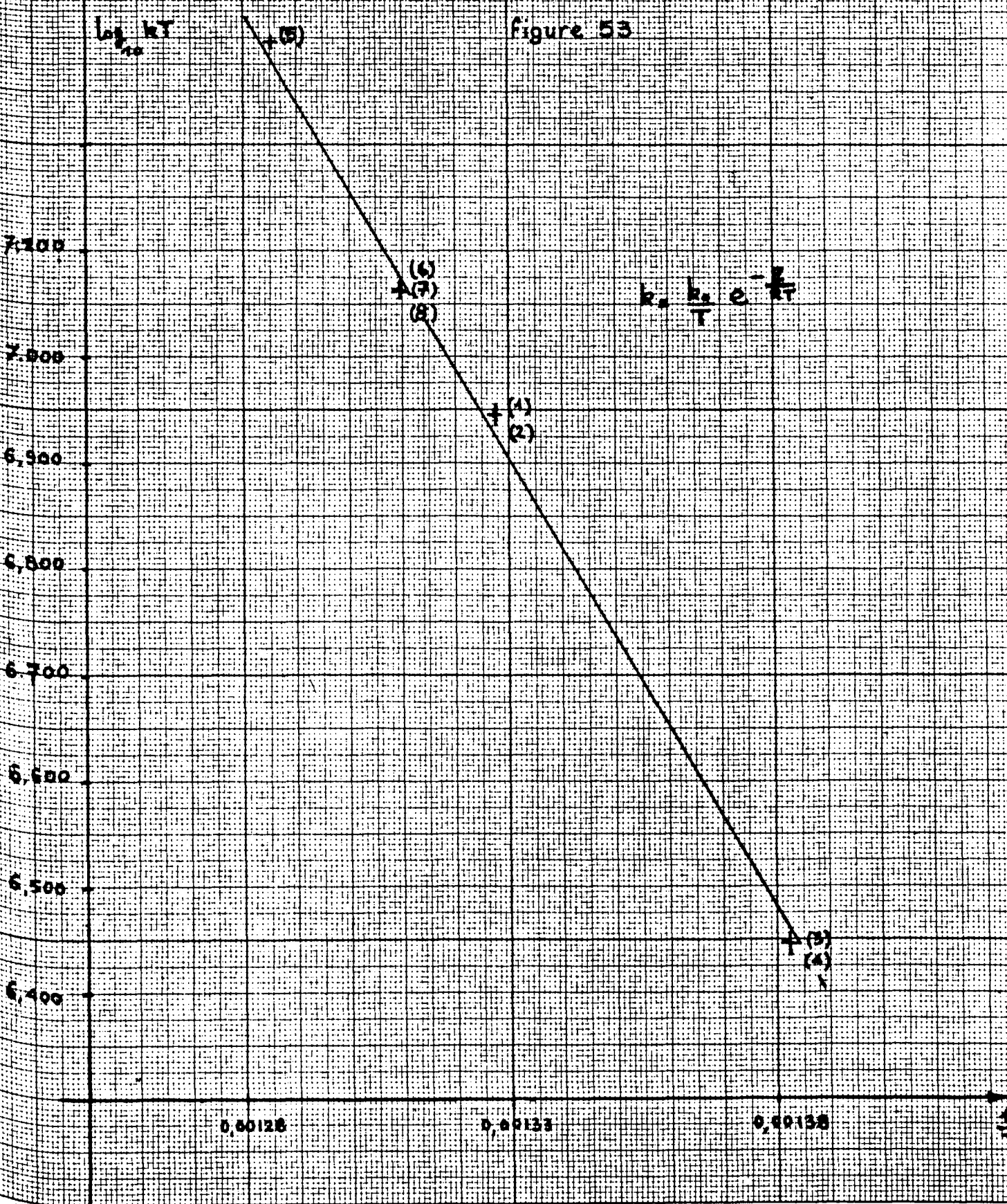
Quatre thermocouples sont également montés dans l'espace annulaire, à différentes hauteurs. Nous avons expérimenté 4 garnissages: des sphères en verre de 2, 3 et 4 mm de diamètre et un catalyseur de synthèse d'ammoniac d'un diamètre équivalent de 1,5 mm. Les essais ont été réalisés avec trois gaz différents: l'azote, l'anhydride carbonique et le gaz de synthèse ($\text{N}_2 + 3\text{H}_2$)

CATALYSEUR DE SYNTHÈSE D'AMMONIAC

Figure 53

$\log_{10} kT$

$$k = \frac{k_0}{T} e^{-\frac{E}{RT}}$$



0,00128

0,00133

0,00138

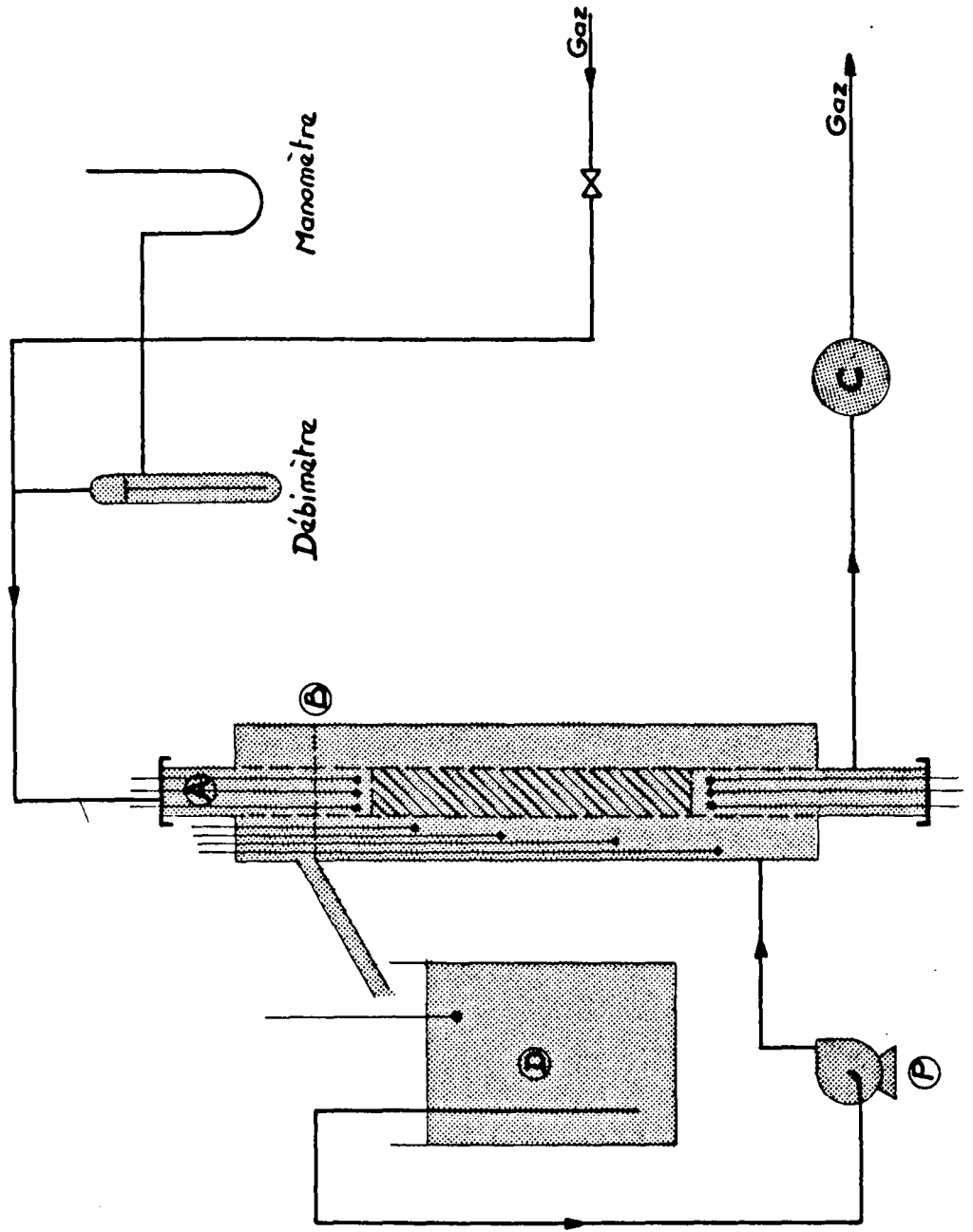
5

10

15

TRANSFERT DE CHALEUR

Figure 54



- Résultats

Nous mesurons avec l'appareil décrit précédemment le coefficient de transmission global entre l'eau et le gaz. Pour connaître le coefficient paroi - gaz qui nous intéresse, nous devons faire une correction pour tenir compte du coefficient de transmission eau - paroi. Ce dernier coefficient a été calculé par la formule de MONRAD (65). Les constantes physiques des fluides ont été prises à leur température moyenne. On trouve aisément la chaleur spécifique, la viscosité et la conductivité thermique de l'azote et de l'anhydride carbonique dans des ouvrages généraux (66). Nous avons calculé la viscosité et la conductivité thermique du mélange ($N_2 + 3H_2$) par les méthodes de HERNING (67) et BROKAW (68). Ces méthodes ont été contrôlées grâce à des valeurs expérimentales dues à IWASAKI (69) et IBBS (70).

Le coefficient de transfert a été calculé en prenant la moyenne logarithmique des écarts de température, il correspond à la surface intérieure du tube contenant le garnissage.

Le tableau 48 montre le dépouillement des résultats. Les températures retenues sont les moyennes des températures fournies par les thermocouples. La température de l'eau peut être considérée constante sur toute la longueur de l'espace annulaire.

- Equation générale

Nous avons voulu introduire le nombre de Prandtl, qui avait été négligé par LEVA et MAEDA, dans l'expression du transfert de chaleur:

$$Nu = a(R'e)^\alpha (Pr)^\beta$$

ou encore:

$$\frac{U \cdot Dt}{\lambda} = a \left(\frac{Dp \cdot G}{\mu} \right)^\alpha \left(\frac{Cp \cdot \mu}{\lambda} \right)^\beta \quad (15)$$

Pour un gaz et un garnissage fixés et une température moyenne de gaz constante à $\pm 3^\circ C$, des variations de débit permettront de connaître l'influence du nombre de Reynolds $R'e$ sur le coefficient de transfert U , car alors le nombre de Prandtl et la conductivité thermique du gaz ne varient pratiquement pas d'une expérience à l'autre. Si on porte sur un graphique le logarithme de U en fonction du logarithme de $R'e$ on s'aperçoit que les différentes droites obtenues (Fig. 53) ont une pente voisine de 0,70, qui sera la valeur adoptée pour α .

On peut remarquer que les droites précédentes se confondent pratiquement si on porte désormais le logarithme non de U mais de $\frac{U}{\lambda(Pr)}$ en fonction de

log R'e (Fig.56). Des essais effectués en prenant des puissances diverses du nombre de Prandtl augmentent l'écart entre les droites. Nous prendrons $\beta = 1$.

Nous avons supposé, comme LEVA et MAEDA, que le coefficient α variait comme $e^{-x D_p / D t}$. Nous avons utilisé pour déterminer le coefficient x des sphères de verre de trois diamètres différents: 4,3 et 2 mm que nous avons expérimenté avec de l'azote et de l'anhydride carbonique. Les résultats sont représentés sur la figure 57. Nous trouvons ainsi une valeur moyenne de x de 4,4, les valeurs extrêmes étant 3,9 et 5,0. Nous nous sommes également assurés que le coefficient de transfert ne variait pratiquement pas avec la hauteur du garnissage: il est constant quand on passe de 15,7 à 31,5 cm. (Fig. 58)

En conclusion, on peut admettre l'équation suivante:

$$\frac{U D t}{\lambda} = 5,59 e^{-4,4 \frac{D_p}{D t}} \left(\frac{D_p G}{\mu} \right)^{0,70} \left(\frac{C_p \mu}{\lambda} \right) \quad (16)$$

Il est possible d'appliquer cette relation à un catalyseur de synthèse d'ammoniac d'un diamètre équivalent de 1,5 mm (diamètre d'une sphère ayant le volume moyen d'une particule de catalyseur).

La figure 59 montre les points expérimentaux obtenus avec du gaz de synthèse d'ammoniac ($N_2 + 3H_2$) ainsi que les valeurs calculées à partir des relations de LEVA, MAEDA et LEFRANCOIS.

On constate que le coefficient de transfert est en moyenne de 15% supérieur aux résultats attendus par application de notre relation. Nous pensons que cet écart est dû au facteur de forme qui ne tient pas compte de l'état de surface du catalyseur.

COEFFICIENT DE TRANSFERT

Figure 55

* N₂ à 3 Hz
^ CO₂
o N₂ } sphères φ 2 mm

$10^5 \times h$ en cal/sec cm² °C

2000

1000

900

800

700

600

500

400

300

200

100

100

200

300

400

500

600

700

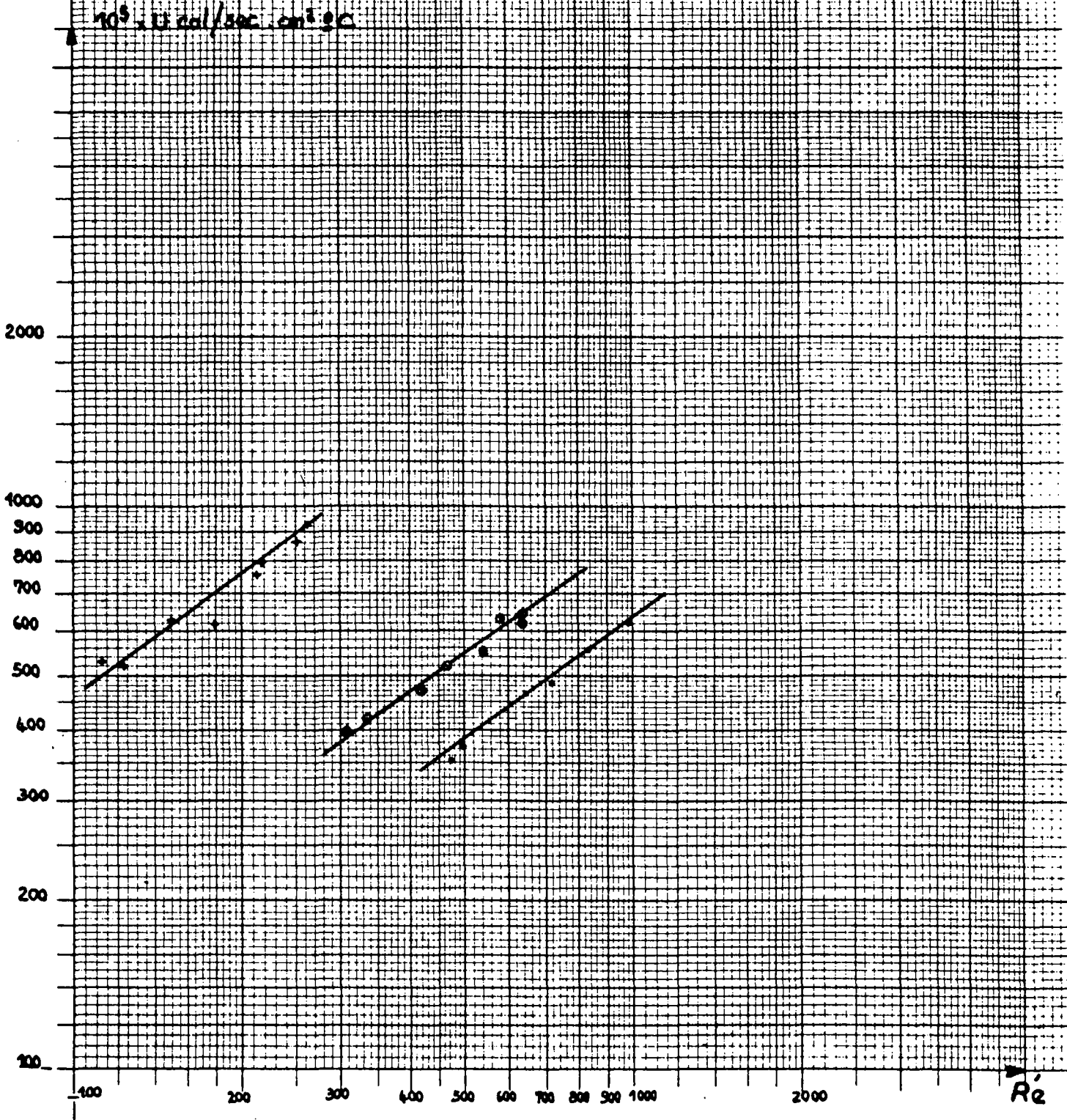
800

900

1000

2000

Re

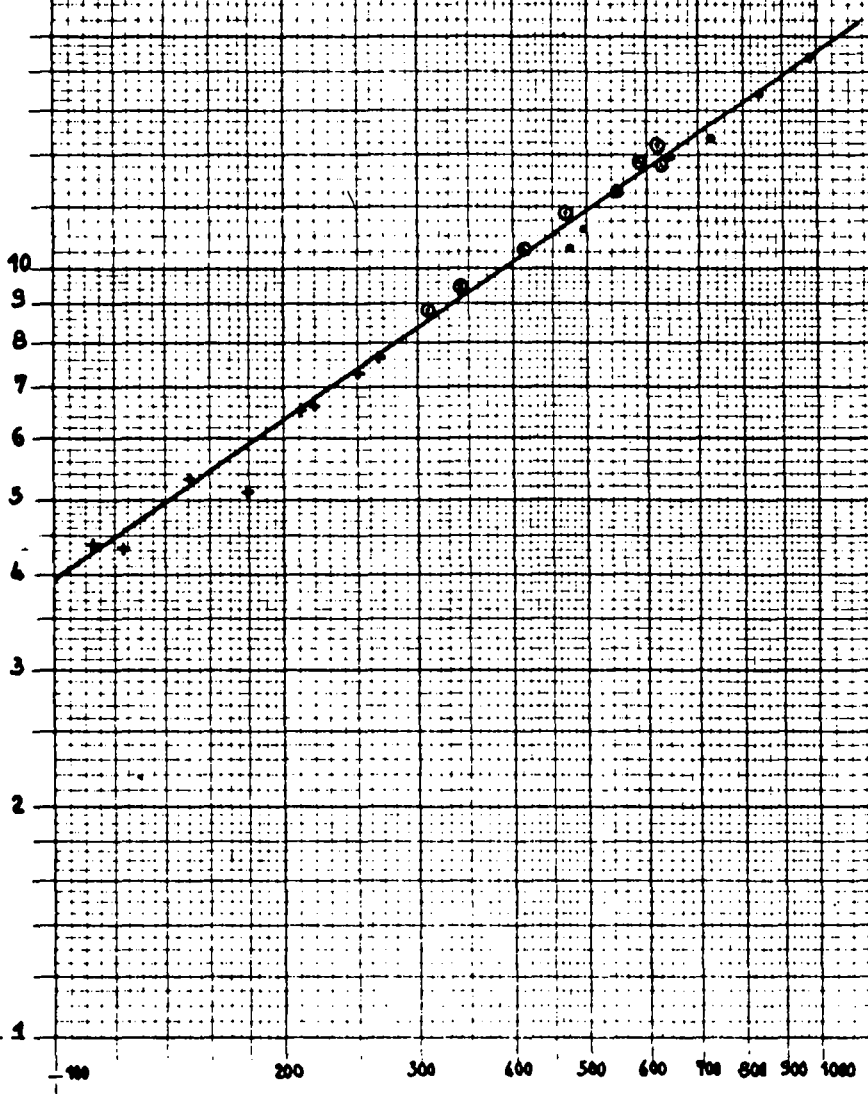


COEFFICIENT DE TRANSFERT

Figure 56

\star $N_2 + 3H_2$
 \blacktriangle CO_2
 \circ N_2 } Sphères ϕ 2mm

$\frac{U}{\lambda Pr}$



Re

COEFFICIENT DE TRANSFERT

Figure 57

- N₂ sphères φ 3mm
- N₂ sphères φ 2mm
- N₂ sphères φ 4mm
- CO₂ sphères φ 2mm
- CO₂ sphères φ 4mm

$10^3 \times U$ cal/sec. cm² °C

2000

1000
900
800
700
600
500
400
300
200
100

-100

200

300

400

500

600

700

800

900

1000

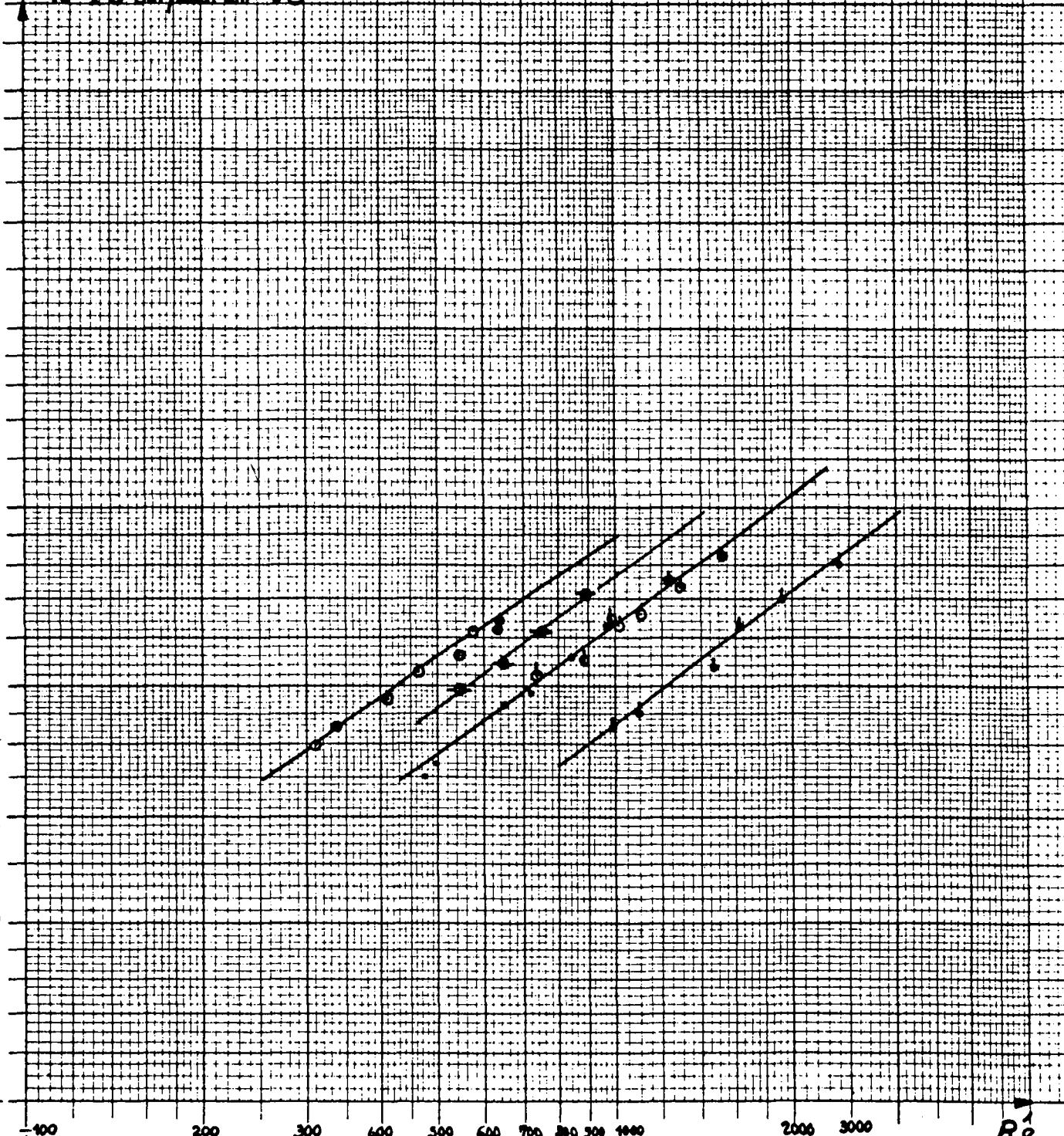
1100

1200

1300

1400

R_2



TRANSFERT DE CHALEUR

Figure 58

$10^5 U \text{ cal/cm}^2 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{sec}$

▲ Azala hauteur 315 mm

○ Azala hauteur 157 mm

sphères ϕ 2 mm

2000

1000

900

800

700

600

500

400

300

200

100

200

300

400

500

600

700

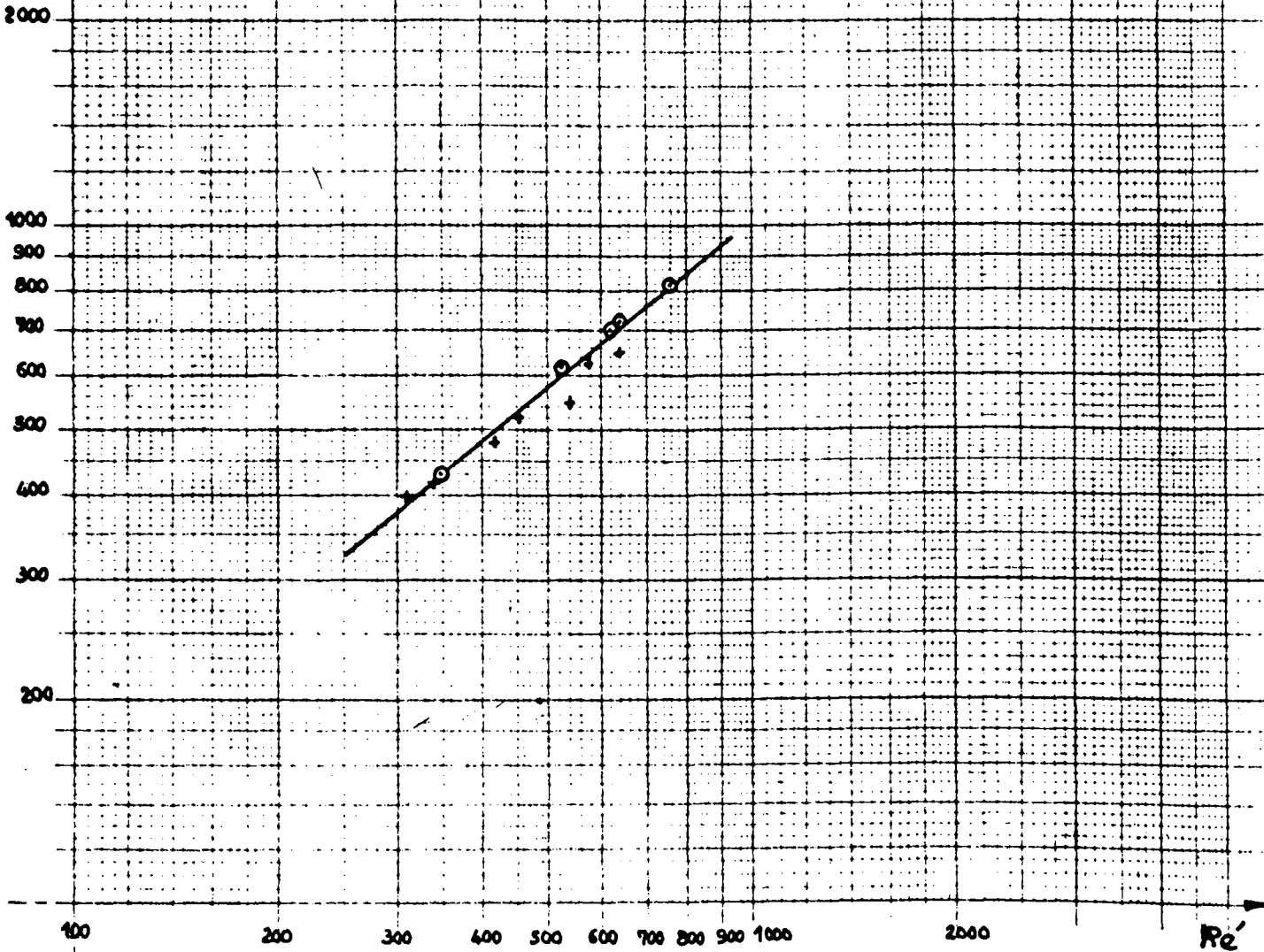
800

900

1000

2000

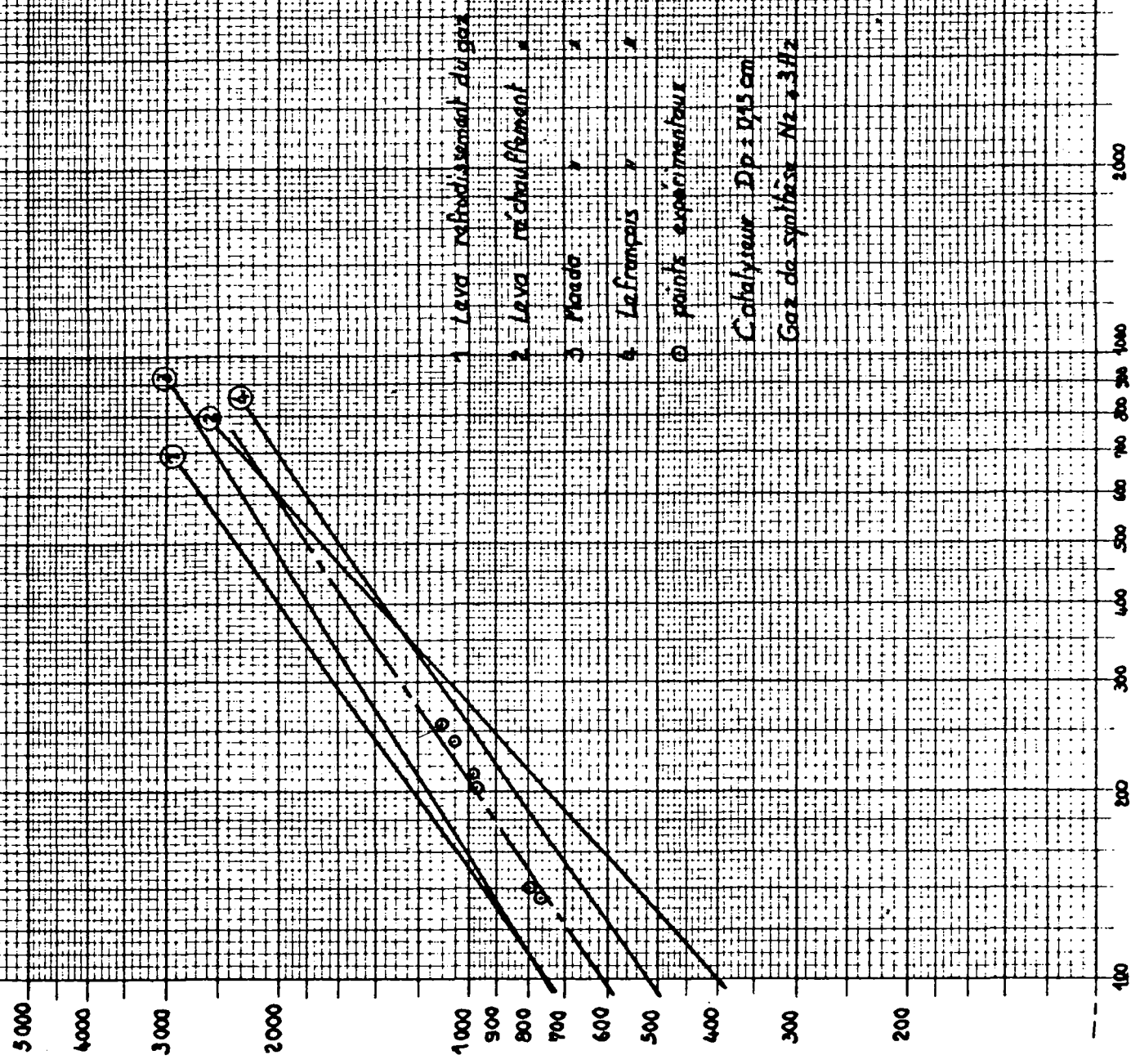
Re'



TRANSFERT DE CHALEUR

Figure 59

$10^5 U \text{ cal/cm}^2 \text{ } ^\circ\text{C sec}$



- 1 Leva refroidissement du gaz
 - 2 Leva réchauffement
 - 3 Morda
 - 4 Lafrancois
 - pointe expérimentateur
- Catalyseur $D_p = 0,15 \text{ cm}$
Gaz de synthèse $\text{N}_2 + 3\text{H}_2$

Fluide	Essai n°	G g/sec cm ²	Dp G μ	t ₁ °C	t ₂ °C	t _e °C	q cal/sec	Δt °C	U cal/cm ² °C sec
N ₂	1	0,295	309	30,0	82,0	87,0	18,7	21,4	0,00395
	2	0,403	421	28,5	80,0	87,0	24,8	24,3	0,00472
	3	0,524	549	27,5	77,5	86,5	31,3	26,6	0,00557
	4	0,612	640	27,0	76,0	87,0	37,5	28,8	0,00616
	5	0,325	340	29,5	84,0	89,5	21,2	22,8	0,00425
	6	0,446	467	28,5	82,0	89,5	28,5	25,7	0,00520
	7	0,558	584	27,0	80,0	89,0	35,4	27,5	0,00617
	8	0,613	641	27,0	80,0	90,5	38,8	29,5	0,00633
CO ₂	9	0,383	473	23,0	78,5	86,5	21,0	26,8	0,00351
	10	0,578	722	18,0	76,0	87,0	33,2	31,6	0,00487
	11	0,785	981	12,0	73,0	87,0	47,3	36,4	0,00624
	12	0,670	837	16,0	74,5	86,5	38,8	33,1	0,00554
	13	0,521	651	20,0	77,0	86,5	29,4	29,3	0,00463
	14	0,400	496	23,5	79,0	87	21,9	26,8	0,00368
N ₂ +3H ₂	15	0,133	178	28,0	83,0	87,5	29,6	23,0	0,00616
	16	0,197	263	26,0	80,0	86,5	42,9	24,2	0,00723
	17	0,0927	123	28,5	85,5	88	21,0	19,0	0,00520
	18	0,163	218	27,0	81,5	87	35,9	22,8	0,00788
	19	0,085	113	34,0	86,5	88,5	17,9	15,9	0,00530
	20	0,122	150	33,0	85,0	89,0	25,6	19,7	0,00625
	21	0,162	216	32,0	83,0	88,5	33,2	21,9	0,00752
	22	0,188	250	31,0	82,0	88,0	38,6	22,7	0,00859

TABLEAU 48

Garnissage: sphères en verre, diamètre 2mm - hauteur de garnissage: 315 mm

Fluide	Essai n°	G g/sec cm ²	$\frac{Dp}{G}$ μ	t ₁ °C	t ₂ °C	t _e °C	q cal/sec	Δt °C	U cal/cm ² °C sec
N ₂	23	0,567	894	30,0	80,0	88,0	33,8	22,9	0,00725
	24	0,414	653	32,0	83,0	88,5	25,2	21,9	0,00542
	25	0,350	552	33,0	84,6	89,0	21,6	20,3	0,00494
	26	0,490	773	30,5	81,6	88,0	29,9	23,3	0,00615

Garnissage: sphères en verre, diamètre 3mm - hauteur de garnissage: 315 mm

N ₂	27	0,418	879	29,0	84,2	90,0	27,6	23,5	0,00555
	28	0,472	993	28,5	83,5	89,0	30,9	23,0	0,00649
	29	0,727	1530	26,0	79,5	89,0	46,6	28,3	0,00829
	30	0,477	1000	28,0	83,2	89,5	31,5	24,2	0,00623
	31	0,351	740	30,0	84,8	89,0	23,0	20,8	0,00516
	32	0,528	1110	28,0	82,0	89,0	34,1	25,0	0,00661
	33	0,619	1300	27,0	80,5	89,0	39,6	27,0	0,00723
	34	0,585	1230	27,5	82,0	89,0	38,1	25,1	0,00753
CO ₂	35	0,773	1930	11,0	76,0	88,5	49,5	35,7	0,00684
	36	0,648	1620	12,0	76,3	88,0	41,1	31,4	0,00629
	37	0,444	1110	22,0	81,3	88,5	26,0	26,7	0,00447
	38	0,951	2430	30,0	71,8	87,7	64,1	41	0,00800
	39	0,576	1430	19,5	80,5	90,0	34,7	30,5	0,00534
	40	0,409	1000	26,5	84,3	90,5	23,4	24,8	0,00432

Garnissage: sphères en verre, diamètre 4 mm - hauteur du garnissage: 315 mm

TABLEAU 48 (suite)

Fluide	Essai n°	G g/sec cm ²	Dp G μ	t ₁ °C	t ₂ °C	t _e °C	q cal/sec	Δt °C	U cal/cm ² °C sec
N ₂	41	0,330	347	35,0	75,0	90,5	15,8	31,4	0,00432
	42	0,742	761	27,0	65,0	90,0	33,6	41,0	0,00833
	43	0,499	526	30,0	70,0	90,5	23,8	37,0	0,00623
	44	0,612	642	28,0	67,5	90,0	29,3	39,4	0,00738
	45	0,599	630	28,0	67,5	90,0	28,5	39,4	0,00717

Garnissage: sphères en verre, diamètre 2mm - hauteur de garnissage: 157 mm.

N ₂ + 3H ₂	46	0,260	260	29,0	79,0	87,0	52,5	25,2	0,01129
	47	0,135	135	35,0	85,0	88,0	27,1	17,5	0,00773
	48	0,217	218	30,0	80,5	87,0	43,6	23,2	0,00984
	49	0,207	206	32,0	82,0	88,0	41,6	22,4	0,00969
	50	0,142	140	34,0	83,6	87,0	28,5	18,0	0,00793
	51	0,244	240	30,0	79,1	87,0	48,2	25,0	0,01018
	52	0,170	168	30,8	82,8	87,0	35,4	20,0	0,00911

Garnissage: catalyseur diamètre équivalent 1,5mm - hauteur de garnissage: 315 mm

TABLEAU 48 (suite)

SYMBOLES UTILISES

- U Coefficient de transfert entre la paroi et le gaz cal/sec cm² °C
- Dp Diamètre du garnissage - cm - (ou diamètre équivalent)
- Dt Diamètre du tube contenant le garnissage - cm
- μ Viscosité en micropoises
- G Débit masse en g/sec cm²
- λ Conductivité thermique cal/sec cm² °C/cm
- Cp Chaleur spécifique à pression constante cal/g
- Nu Nombre de Nusselt = $\frac{U Dt}{\lambda}$

R'e	Nombre de Reynolds relatif au diamètre du garnissage	= $\frac{D_p G}{\mu}$
Pr	Nombre de Prandtl	= $\frac{C_p \mu}{\lambda}$
t ₁	Température moyenne d'entrée du gaz sur le garnissage	°C
t ₂	Température moyenne de sortie du gaz sur le garnissage	°C
t _e	Température moyenne de l'eau dans l'espace annulaire	°C
q	Quantité de chaleur échangée	cal/sec
Δt	moyenne logarithmique des écarts de température	°C

3 - CALCUL D'UN REACTEUR INDUSTRIEL

- Conditions de fonctionnement

Nous désirons dissocier l'ammoniac présent dans un mélange (N₂ + 3H₂) - (NH₃) dans un four multitubulaire du même type que les fours de reforming classiques.

Chaque tube de ce four, (diamètre intérieur de 6 cm) contenant le catalyseur que nous venons d'étudier, doit traiter 250 kilogrammes de gaz par jour.

Il faut, pour des raisons métallurgiques, maintenir la température de la paroi intérieure des tubes, constante et égale à 928°K.

La température initiale du gaz est de 758°K. La pression est de 50 atm. et le gaz à traiter contient, en volume:

- 50 % d'ammoniac
- 37,5 % d'hydrogène
- 12,5 % d'azote

On cherche à connaître l'évolution des teneurs et des températures le long d'un tube ainsi que la longueur nécessaire pour que le gaz résiduel ne contienne plus que 4 % d'ammoniac (en volume).

- Calcul des constantes physiques

La température et la composition du gaz variant d'un point à un autre du four, il est nécessaire de calculer sa chaleur spécifique et sa viscosité en fonction de la fraction molaire d'ammoniac Z et de la température absolue T.

- Chaleur spécifique à pression constante

Nous utiliserons les formules mises au point par K.K. KELLEY (71):

Pour l'hydrogène:

$$C_p = 6,62 + 0,00081 T \text{ (en cal/°C mole)}$$

Pour l'azote:

$$C_p = 6,50 + 0,00100 T \text{ (en cal/}^\circ\text{C mole)}$$

Pour l'ammoniac:

$$C_p = 6,70 + 0,00630 T \text{ (en cal/}^\circ\text{C mole)}$$

En écrivant l'additivité des chaleurs spécifiques, on trouve pour le mélange gazeux:

$$C_p = \frac{0,12 Z + 0,00545 ZT + 0,00085 T + 6,58}{8,5(Z + 1)} \text{ en cal/g }^\circ\text{C}$$

- Viscosité

Les viscosités de l'ammoniac, de l'hydrogène et de l'azote qu'on peut trouver dans les recueils généraux (72) permettent de calculer, par la méthode de HERNING (67) et ZIPPERER la viscosité des mélanges. On écrit en effet:

$$\mu = \frac{\sum x_i \mu_i (M_i)^{1/2}}{\sum x_i (M_i)^{1/2}}$$

μ étant la viscosité du mélange gazeux, x_i , μ_i , M_i les fractions molaires, les viscosités et les masses moléculaires des constituants. On obtient ainsi les viscosités pour différents mélanges entre 700 et 880°K comme le montre le tableau 49.

Les résultats peuvent se mettre sous la forme:

$$\mu = 91,0 - 129 Z + (0,221 + 0,184 Z) T \quad (\mu \text{ en micropoises})$$

- Correction de pression

Toutes les constantes ont été calculées à la pression atmosphérique. Les corrections de pression peuvent être appréciées en utilisant les courbes générales de COMINGS (39) qui expriment le rapport de viscosités en fonction des coordonnées réduites. L'examen de ces courbes montre que, pour une pression de 50 atmosphères, les corrections sont inférieures à 3%. Nous les avons négligées.

- Fraction molaire de l'ammoniac à l'équilibre (Z_e)

La fraction molaire de l'ammoniac à l'équilibre (Z_e) intervient dans le calcul de la vitesse de réaction. Nous avons utilisé les tableaux publiés par KJAER (59). A 50 atmosphères, on peut établir la relation suivante:

$$Z_e = \frac{e^{-0,009387T + 8,990}}{100}$$

- Equations - Bilan calorifique - Bilan matière

Ecrivons l'équilibre thermique d'une couche de catalyseur d'épaisseur dx.

La quantité de chaleur passant à travers la paroi est utilisée pour la réaction de dissociation et pour réchauffer ou refroidir le gaz:

$$\pi Dt U(t_0 - T)dx = - \frac{\pi}{4} D^2_t dx r.H + g Cp dt \quad (17)$$

Dt est le diamètre du tube contenant le catalyseur en mètres, H est la chaleur de réaction en kcal/kmole, g est le débit exprimé en kg par heure, t_0 la température constante de la paroi en °K, T la température du gaz en °K.

Les significations de r, U et Cp ont été vues précédemment.

Nous avons négligé dans ce bilan la chaleur transmise par conduction dans le sens longitudinal.

L'équation précédente devient après simplification:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\pi Dt}{g Cp} \left\{ U (t_0 - T) + Dt \frac{r H}{4} \right\} \quad (18)$$

Le bilan matière est donné par l'équation (11):

$$r dv = \gamma' \frac{dz}{(1 + Z)^2} \quad (11)$$

qui peut encore s'écrire:

$$\frac{dz}{dx} = (1 + Z)^2 r. \frac{\pi Dt^2}{4\gamma'} \quad (19)$$

- Résultats

Les équations (18) et (19) permettent de calculer par la méthode de Runge-Kutta le profil des températures et des teneurs en ammoniac le long d'un tube de four.

Pour les conditions opératoires qui nous intéressent, ces équations s'écrivent:

$$\frac{dt}{dx} = \frac{0,018087}{Cp} \{ U (t_0 - T) + 195 r \} \quad (20)$$

$$\frac{dz}{dx} = + 0,0023107 (1 + Z)^2 r \quad (21)$$

U, r, Cp et μ sont calculés comme nous l'avons expliqué dans les précédents paragraphes:

$$r = \frac{14,59}{T} 10^{15} e^{-\frac{19250}{T}} \times \frac{1+Z}{Z^{1,5}(1-Z)^{0,75}} \left[\frac{Ze^2}{(1-Ze)^4} (1-Z)^4 - Z^2 \right] \quad (22)$$

$$Ze = \frac{e^{-0,009387 T + 8,99}}{100} \quad (23)$$

$$U = 1850 Cp \mu^{0,30} \quad (24)$$

$$Cp = \frac{0,12 Z + 0,00545 ZT + 0,00085 T + 6,58}{8,5 (Z + 1)} \quad (25)$$

$$10^6 \cdot \mu = 91,0 - 129 Z + (0,221 + 0,184 Z) T \quad (26)$$

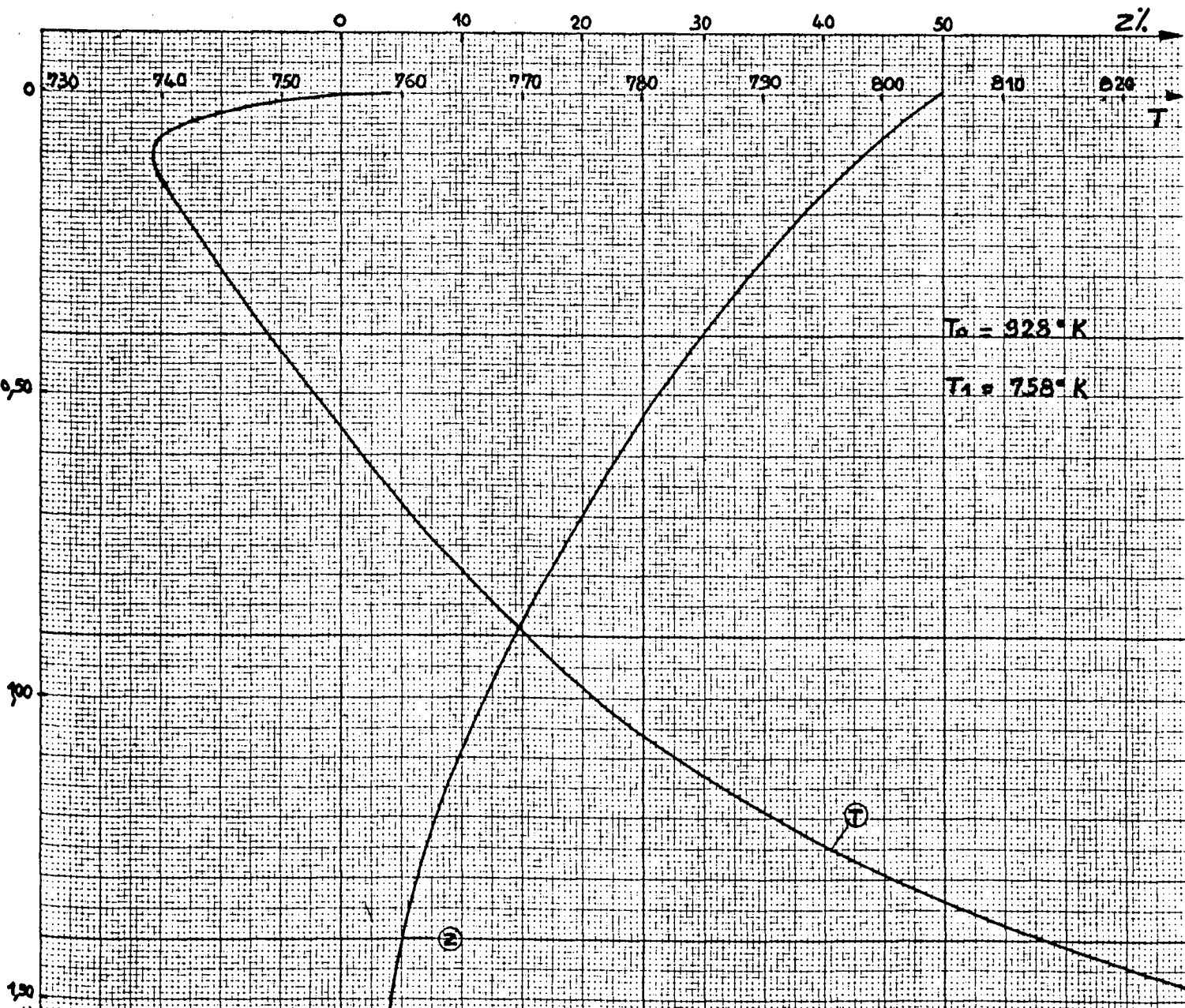
La figure 60 ci-jointe, donne les résultats du calcul. La teneur de 4% en ammoniac est atteinte pour 1,50m de catalyseur.

L'équation (19) permet, lorsqu'on connaît le profil de températures dans un four et la teneur Z en sortie, de calculer k. Pour un tube de 8 cm de diamètre alimenté par 43,3 kg/h de gaz (Z entrée = 0,488) et garni du catalyseur déjà étudié (mais de 4 - 6 mm) nous trouvons la teneur mesurée en sortie pour une valeur de k comprise entre 1 et 1,2 fois la valeur mesurée au laboratoire (Fig. 61).

T °K	700	720	740	760	780	800	820	840	860	880
μ_1	244	252	259	266	273	280	288	295	303	310
μ_2	158	160	163	166	169	172	175	178	181	184
μ_3	317	324	330	336	340	345	350	355	360	365
Z=X ₁ =0,500 X ₂ =0,375 X ₃ =0,125	244,8	251,6	257,8	263,9	269,7	275,6	282,2	288,1	294,7	300,6
Z=0,450 X ₂ =0,412 X ₃ =0,137	244,9	251,6	257,6	263,7	269,2	275,1	281,4	287,2	293,6	299,4
Z =0,400 X ₂ =0,450 X ₃ =0,150	245,0	251,5	257,5	263,4	268,8	274,4	280,6	286,3	292,4	298,1
Z =0,350 X ₂ =0,487 X ₃ =0,162	245,2	251,5	257,3	263,1	268,3	273,8	279,8	285,3	291,3	296,8
Z =0,300 X ₂ =0,525 X ₃ =0,175	245,3	251,4	257,1	262,7	267,8	273,1	278,9	284,2	290,0	295,3
Z =0,250 X ₂ =0,562 X ₃ =0,187	245,4	251,4	256,9	262,4	267,2	272,4	277,9	283,1	288,6	293,8
Z =0,200 X ₂ =0,600 X ₃ =0,200	245,6	251,3	256,7	262,0	266,6	271,6	276,9	281,9	287,2	292,1
Z =0,150 X ₂ =0,637 X ₃ =0,212	247,7	251,2	256,5	261,7	266,0	270,8	275,8	280,6	285,6	290,4
Z =0,100 X ₂ =0,675 X ₃ =0,225	245,9	251,2	256,2	261,3	265,4	269,9	274,7	279,2	284,0	288,6
Z =0,050 X ₂ =0,712 X ₃ =0,237	246,0	251,1	256,0	260,8	264,7	269,0	273,4	277,8	282,2	286,6

TABLEAU 49 - Calcul des Viscosités (en micropoises)

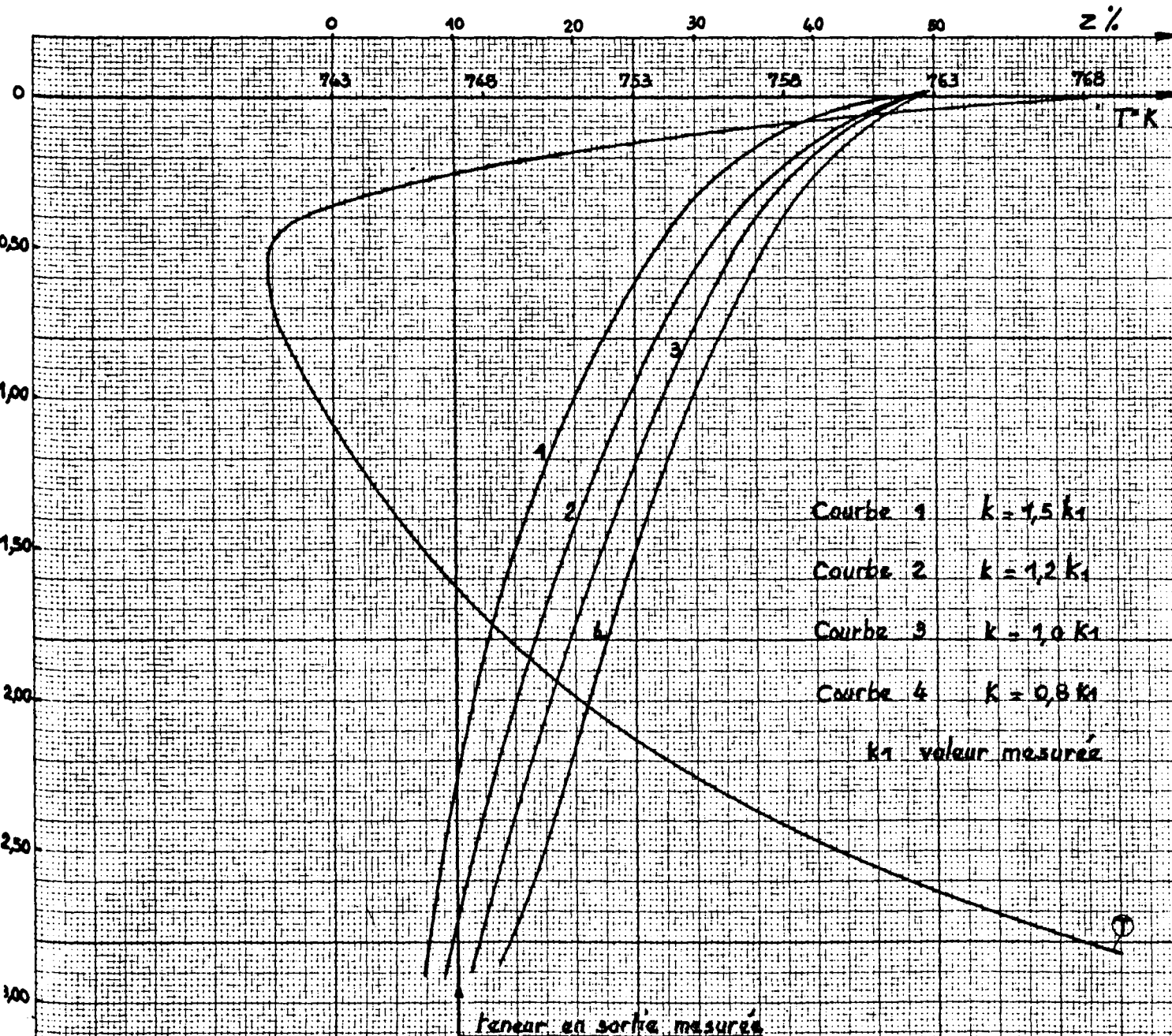
$$\mu = \frac{\sum x_i \mu_i (M_i)^{1/2}}{\sum x_i (M_i)^{1/2}}$$



PROFIL DE TEMPERATURES
 REACTEUR INDUSTRIEL ϕ 6 cm

Figure 60

z en metre



TENEUR EN AMMONIAC POUR
DIFFERENTES VITESSES DE REACTION

REACTEUR INDUSTRIEL $\phi 8\text{cm}$

Figure 61

CHAPITRE III

CALCULS DE SCHEMAS

A - Equations principales

- 1 - équations de bilans
- 2 - équations donnant le nombre de plateaux

B - Calculs - données et variables - domaines de variations

- f_1 , Q_W , $Q_V - Q_W$, Q_P , f_3 et f_4 , P , T , f_6

C - Calcul des constantes nécessaires

- 1 - saturation du gaz de synthèse en ammoniac
- 2 - solubilité du gaz de synthèse dans l'ammoniac
- 3 - facteur de séparation α_d
- 4 - facteur de séparation α_{lg}
- 5 - facteur de séparation effectif α_{eff}
- 6 - efficacités d'échange isotopique

D - Résultats

- 1 - influence de la température sur le nombre de plateaux réels de T_1
- 2 - variations du nombre de plateaux réels de T_1 et T_2 en fonction du
- 3 débit du cracking pour différentes extractions
- 4 - Variations du nombre de plateaux réels de T_1 et T_2 en fonction du
- 5 débit du cracking pour différentes concentrations en catalyseur
- 6 - variations du nombre de plateaux réels de T_1 et T_2 en fonction du
- 7 débit du cracking pour différentes pressions
- 8 - variations du nombre de plateaux réels de T_1 et T_2 en fonction du
- 9 débit du cracking pour différents enrichissements Q_P
- 10 - variations autour de la tour T_3

E - Calcul annexe: variation de température dans les tours d'échange isotopique

- 1 - équations bilans matière et chaleur
- 2 - équations d'échange isotopique

F - Essai d'optimisation - Méthode de calcul

- 1 - paramètres
- 2 - investissements
- 3 - frais d'exploitation
- 4 - prix de revient - optimisation

G - Variations des conditions de fonctionnement

- 1 - équations
- 2 - variations du débit f_1
- 3 - variations de la pression
- 4 - variations de la température
- 5 - variations du débit d'alimentation
- 6 - erreurs sur l'efficacité
- 7 - conclusions

CALCULS DE SCHEMAS *

Le schéma général de l'usine ayant été décrit dans ses grandes lignes au cours de l'introduction, les différentes constantes et les efficacités d'échange isotopique ayant été mesurées ou calculées comme nous l'avons montré aux chapitres 1 et 2, les calculs de procédé sont désormais abordables. Nous allons en donner un exemple dans le présent chapitre.

Reprenons le schéma général (Fig.62). Les principaux ateliers sont les suivants:

- Epuration et saturation en ammoniac du gaz de synthèse: tour T_4
- Echange isotopique: tour d'extraction T_1
tour de concentration T_2
- Recyclage du catalyseur tour de récupération de catalyseur: T_3 **
- Atelier de cracking dans lequel l'ammoniac, débarrassé de son catalyseur est dissocié: C
- Atelier de finition où l'enrichissement primaire, obtenu par échange isotopique, est poursuivi au cours d'une distillation d'ammoniac jusqu'à des teneurs en ND_3 voisines de l'unité (99,8 - 100 %): F
- Synthèse d'ammoniac qui assure le reflux liquide dans les tours d'échange isotopique T_1 et T_2 : S

* - Les premiers schémas d'usine "Monotherme" ont été réalisés en France par le Commissariat à l'Energie Atomique dès 1957. Cet organisme a pris une part prépondérante dans la mise au point des calculs de procédé.

** - Le catalyseur d'échange isotopique, dissous dans l'ammoniac, ne peut être dissocié dans l'atelier de cracking. Il y a lieu de le séparer de l'ammoniac, afin de pouvoir le recycler en haut de la tour d'extraction T_1 . Dans ce but, les solutions sortant des tours d'échange isotopique (débit $f_1(1 - f_3 + f_4)$) sont concentrées en amidure de potassium par évaporation (débit f_1f_4).

L'amidure et l'ammoniac des solutions concentrées ainsi obtenues sont enrichis en deutérium et provoqueraient un "court-circuit" isotopique si on les introduisait directement au sommet de la tour T_1 (coté pauvre en deutérium de l'usine). Un échange isotopique entre les solutions concentrées et l'ammoniac pauvre (débit f_1f_3) venant de la synthèse d'ammoniac est réalisé dans la tour T_3 . Il permet d'appauvrir les solutions concentrées jusqu'à une teneur inférieure à la teneur naturelle (140 ppm)

A - EQUATIONS PRINCIPALES (Fig. 62)

Le débit d'entrée du gaz est supposé égal à 1. Les différents débits f_1 , f_6 et g sont donc des fractions du débit d'entrée. Les débits f_3 et f_4 sont des fractions du débit f_1 .

Le débit g correspond à l'ammoniac de saturation du gaz. Nous avons admis qu'il existait une fuite inévitable sur la partie du circuit riche: f_6 . Tous les débits sont comptés en atomes d'hydrogène. Dans la phase liquide il faut tenir compte de la présence de l'amidure de potassium NH_2K . Les teneurs isotopiques sont figurées par les lettres Q_D , Q_i , Q_P , Q_R Elles expriment le rapport teneur isotopique au point considéré / teneur isotopique du gaz d'entrée.

1 - Equations de bilan

Equation de saturation

$$1 + gQ_W = (1 + g)Q_D \quad (1)$$

Equation de production

$$1 = Q_W (1 - f_6) + f_6Q_R + f_1(Q_S - Q_R) \quad (2)$$

Equation tour T_3

$$f_1f_3Q_W + f_1f_4Q_S = f_1f_4Q_V + f_1f_3Q_C \quad (3)$$

Equation tour T_2

$$f_1(1 - f_3 + f_4)Q_i + (f_1 - f_6)Q_R = (f_1 - f_6)Q_D + f_1(1 - f_3 + f_4)Q_P \quad (4)$$

Equation tour T_1

$$f_1(1 - f_3 + f_4)Q_Z + (1 + g + f_1 - f_6)Q_D = f_1(1 - f_3 + f_4)Q_i + (1 + g + f_1 - f_6)Q_W \quad (5)$$

Equation point A

$$f_1(1 - f_3)Q_W + f_1f_4Q_V = f_1(1 - f_3 + f_4)Q_Z \quad (6)$$

On peut se donner les teneurs suivantes:

- Q_P enrichissement primaire de l'ammoniac après échange isotopique
- Q_W teneur isotopique du gaz après extraction du deutérium
- $Q_V - Q_W$ écart entre les deux teneurs liquide et gaz au pied de la tour T_3

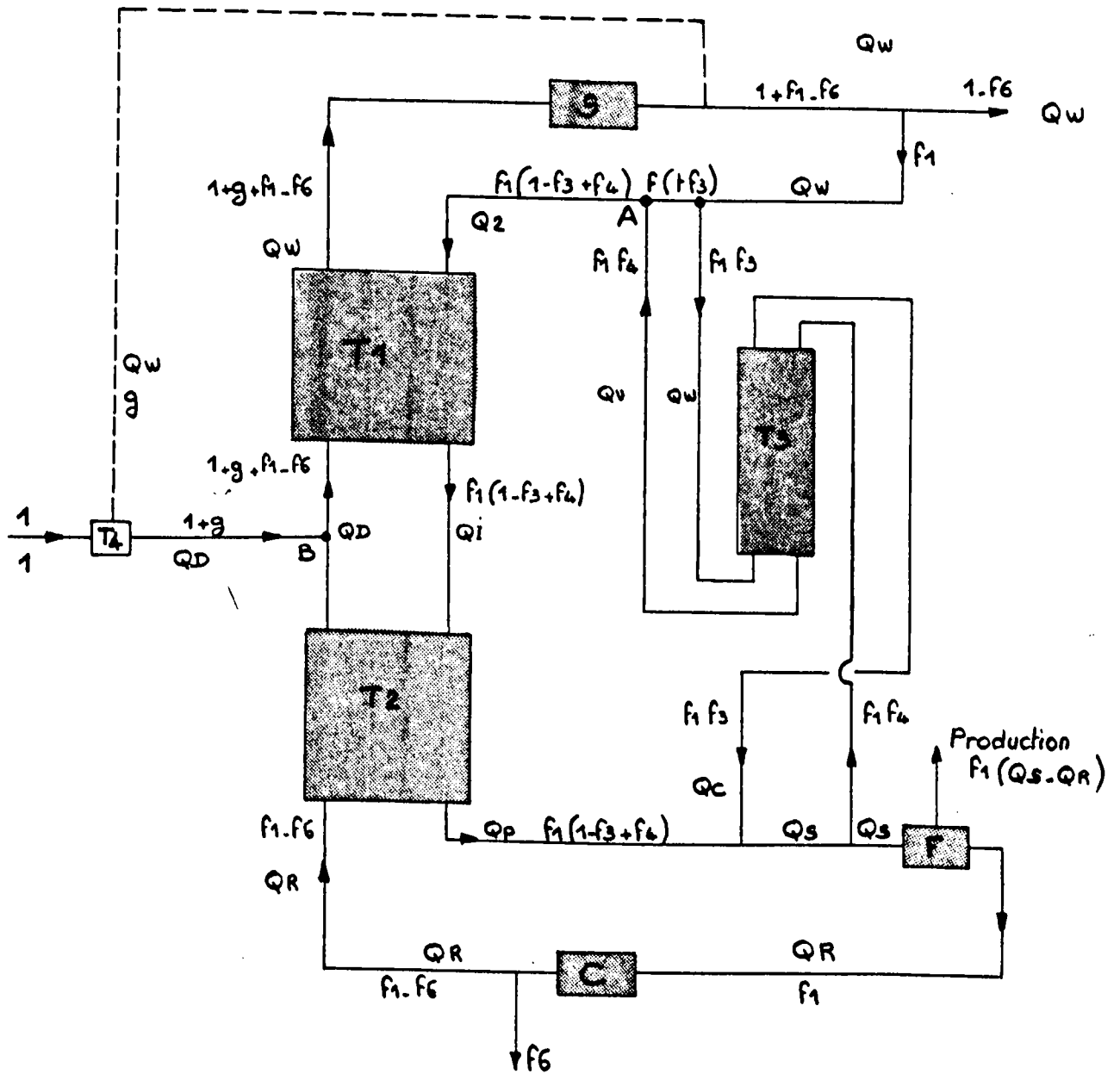
Les six inconnues sont alors Q_C , Q_D , Q_i , Q_R , Q_S et Q_Z

La résolution du système des six équations précédentes donne:

$$Q_D = \frac{1 + g Q_W}{1 + g} \quad (7)$$

SCHEMA GENERAL . NH₃ . H₂

Figure 62



$$Q_Z = \frac{(1 - f_3)Q_W + f_4Q_V}{1 - f_3 + f_4} \quad (8)$$

$$Q_S = -f_4Q_V + f_3Q_W + (1 - f_3 + f_4)Q_P \quad (9)$$

$$Q_R = \frac{Q_W(1 - f_6 + f_1f_3) - f_1f_4Q_V + f_1(1 - f_3 + f_4)Q_P - 1}{f_1 - f_6} \quad (10)$$

$$Q_i = \frac{Q_W(-f_1f_3 + \frac{gf_1 + f_6 - 1 - g}{1 + g}) + f_1f_4Q_V + 1 + \frac{f_1 - f_6}{1 + g}}{f_1(1 - f_3 + f_4)} \quad (11)$$

$$Q_C = \frac{f_4}{f_3} (1 - f_3 + f_4)Q_P + (1 + f_4)Q_W - \frac{f_4}{f_3} (1 + f_4)Q_V \quad (12)$$

2- Equations donnant le nombre de plateaux

Supposons qu'aucun effet thermique ne se manifeste dans les tours d'échange isotopique; l'application des formules de Colburn donne directement, pour le nombre de plateaux théoriques:

tour T₁:

$$NT_1 = \frac{\log\left\{\left(\frac{Q_i - Q_Z}{\alpha Q_W - Q_Z}\right)\left(\frac{f_1(1 - f_3 + f_4)\alpha}{1 + g + f_1 - f_6} - 1\right) + 1\right\}}{\log\left\{\frac{f_1(1 - f_3 + f_4)\alpha}{1 + g + f_1 - f_6}\right\}} \quad (13)$$

tour T₂:

$$NT_2 = \frac{\log\left\{\left(\frac{Q_P - Q_i}{\alpha Q_D - Q_i}\right)\left(\frac{f_1(1 - f_3 + f_4)\alpha}{f_1 - f_6} - 1\right) + 1\right\}}{\log\left\{\frac{f_1(1 - f_3 + f_4)\alpha}{f_1 - f_6}\right\}} \quad (14)$$

Les débits tenant compte pour chaque phase, de l'ammoniac et du gaz de synthèse, α représente ici le facteur de séparation effectif, tel qu'il a été défini au chapitre 1.

En réalité nous avons négligé dans nos bilans le gaz dissous dans l'ammoniac: son influence sur le nombre des plateaux est très faible.

Pour la tour T₃

$$NT_3 = \frac{\log\left\{\left(\frac{Q_S - Q_V}{Q_V - Q_W}\right) \left(1 - \frac{f_4}{f_3}\right) + 1\right\}}{\frac{f_4}{-\log \frac{f_4}{f_3}}} \quad (15)$$

La formulation du nombre de plateaux théoriques de la tour T₃ est un peu différente de celle des tours T₁ et T₂, car, contrairement à celles-ci, le liquide s'appauvrit au profit du gaz, au lieu de s'enrichir. Le facteur de séparation à utiliser dans la tour T₃ est le facteur de distillation α_d défini au chapitre 1, nous l'avons pris égal à 1 pour simplifier les calculs. (il est en réalité de 1,027 à 0°C et de 1,015 à 40°C)

Le nombre de plateaux réels s'obtient également en appliquant les formules de Colburn dans lesquelles E_G est l'efficacité de plateau de Murphree coté gaz. Rappelons que cette efficacité est définie par:

$$E_G = \frac{y_0 - y_n}{\frac{x_n}{\alpha} - y_n} \quad (\text{voir Fig. 63 pour la signification des lettres})$$

Elle a été mesurée comme nous l'avons montré dans le chapitre 2: elle varie avec la température, la pression, la concentration en catalyseur. Elle peut être considérée constante dans un certain domaine de débits.

Dans ces conditions le nombre de plateaux réels peut s'écrire:

pour la tour T₁:

$$N_{R1} = NT_1 \cdot \frac{\log\left\{\frac{f_1(1 - f_3 + f_4)\alpha}{1 + g + f_1 - f_6}\right\}}{-\log\left\{1 - E_G\left(1 - \frac{1 + g + f_1 - f_6}{f_1(1 - f_3 + f_4)\alpha}\right)\right\}} \quad (16)$$

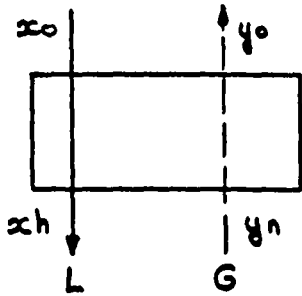
pour la tour T₂:

$$N_{R2} = NT_2 \cdot \frac{\log\left\{\frac{f_1(1 - f_3 + f_4)\alpha}{f_1 - f_6}\right\}}{-\log\left\{1 - E_G\left(1 - \frac{f_1 - f_6}{f_1(1 - f_3 + f_4)\alpha}\right)\right\}} \quad (17)$$

pour la tour T₃:

$$N_{R3} = NT_3 \cdot \frac{-\log\left\{\frac{f_4}{f_3}\right\}}{-\log\left\{1 - E_G\left(1 - \frac{f_3}{f_4}\right)\right\}} \quad (18)$$

L'efficacité de plateau, ou efficacité de Murphree est le rapport de la différence des concentrations de la phase considérée entre la sortie et l'entrée du plateau, à l'écart que l'on obtiendrait entre les concentrations si les deux phases sortaient à l'équilibre.

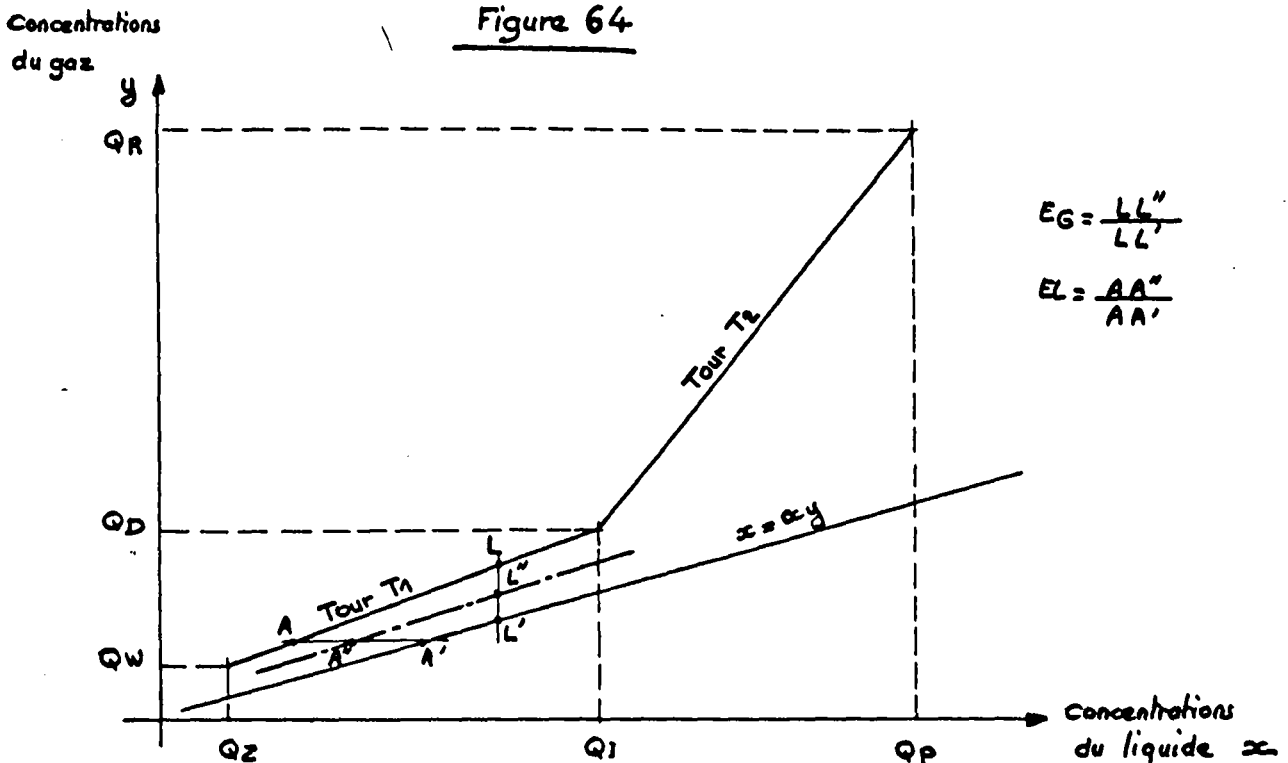


Exemples : $E_L = \frac{x_n - x_0}{x_0 - x_0}$ = Efficacité de Murphree calculée sur le liquide

$E_G = \frac{y_0 - y_n}{\frac{x_n - y_n}{\alpha} - y_n}$ = Efficacité de Murphree calculée sur le gaz

DIAGRAMME DE MAC CABE - THIELE

Figure 64



Remarquons que le nombre de plateaux (réels et théoriques) peut s'obtenir graphiquement en traçant les diagrammes de Mac Cabe - Thiele. Pour les tours T_1 et T_2 la droite opératoire est au-dessus de la droite d'équilibre $x = \alpha y$. C'est le contraire pour la tour T_3 .

On passe du nombre de plateaux théoriques au nombre de plateaux réels en remplaçant la droite d'équilibre par une droite "d'efficacité" telle que $E_G = \frac{LL''}{LL'}$ (voir figure 64).

B - CALCUL "MACHINE" - DONNEES ET VARIABLES - DOMAINES DE VARIATIONS

Les données sont: f_1 , Q_W , $Q_V - Q_W$, Q_P , f_3 et f_4 , E_G , α , g et f_6 .

Nous calculons, grace aux équations (7), (8), (9), (10), (11) et (12) les teneurs Q_C , Q_D , Q_i , Q_R , Q_S et Q_Z . Les équations (13), (14), (15), (16), (17) et (18) permettent de connaître le nombre de plateaux théoriques et le nombre de plateaux réels des tours d'échange isotopique, c'est à dire pratiquement, le dimensionnement de ces tours.

- f_1 .

Il est facile de montrer par des considérations économiques simples que seules les valeurs de f_1 comprises entre 0,200 et 0,300 sont intéressantes: au-dessous de 0,200, le nombre de plateaux de T_1 devient prohibitif, alors que des valeurs supérieures à 0,300 entraîneraient des frais énergétiques importants pour la dissociation de l'ammoniac et pour la recompression du gaz au pied de la tour T_2 .

- Q_W .

Nous avons fait varier Q_W entre 0,100 et 0,300 car en-dessous de 0,100 le nombre de plateaux de T_1 devient très grand et au-dessus de 0,300 la quantité de gaz à traiter, pour une production donnée d'eau lourde (proportionnelle à $1 - Q_W$), est telle que les frais d'exploitation et les investissements (épuration, compression, diamètre des tours) croissent rapidement.

-Approche au pied de la tour T_3 : $(Q_V - Q_W)$

Nous verrons que cette donnée a peu d'importance sur le nombre de plateaux de T_1 , nous avons fait varier $(Q_V - Q_W)$ entre 0,100 et 0,300.

-Enrichissement primaire Q_P

Théoriquement il y a intérêt à accroître Q_P^* mais les fuites inévitables

* - Le facteur de séparation de l'échange isotopique NH_3-H_2 étant beaucoup plus grand que le facteur de séparation de la distillation de l'ammoniac.

sur le circuit "riche en deutérium" nous ont fait limiter cette teneur à 100 ou 200 N (N: teneur naturelle du gaz d'alimentation)

-débits f_3 et f_4 .

On a fixé, dans un premier temps, le rapport liquide/gaz c'est à dire f_4/f_3 à 0,85, puis dans un programme annexe, nous avons vérifié que f_4/f_3 devait rester compris entre 0,80 et 0,90 (voir les résultats du dépouillement).

D'autre part, les concentrations en catalyseurs sont limitées:

- dans le circuit "primaire" (tours T_1 et T_2) par les variations de l'efficacité en fonction de la concentration, car au-dessus de 55g d'amidure de potassium par kilogramme d'ammoniac l'augmentation d'efficacité risque, à notre sens, d'être compensée par des ennuis d'exploitation.

- dans le circuit "amidure concentré" de la tour T_3 par la solubilité de l'amidure de potassium. Par prudence et en vue d'éviter tout bouchage nous avons limité la concentration de ce circuit à 250g par kilogramme d'ammoniac. (En réalité, la solubilité de l'amidure seul *, à 0°C est de 1250g par kilogramme d'ammoniac).

On a effectué le calcul pour deux concentrations du circuit primaire: 35g/kg et 55g/kg.

Si C_1 et C_2 sont les concentrations des circuits (T_1, T_2) et (T_3) exprimées en atomes d'hydrogène de l'amidure (NH_2K) par atome d'hydrogène du mélange ($NH_3 + NH_2K$), la conservation du catalyseur entre les deux circuits s'écrit:

$$C_1(1 - f_3 + f_4)f_1 = C_2f_1f_4$$

ou encore en posant

$$\frac{C_2}{C_1} = x \quad \text{et} \quad \frac{f_4}{f_3} = \phi$$

$$C_1\{1 - (1 - \phi)f_3\} = C_2\phi f_3$$

d'où:

$$f_3 = \frac{1}{\phi(x - 1) + 1}$$

. pour 55g/kg d'amidure de potassium dans le circuit de T_1 et T_2 les valeurs de f_3 et f_4 sont données par le tableau 50.

. pour 35g/kg d'amidure de potassium dans le circuit de T_1 et T_2 les valeurs de f_3 et f_4 apparaissent sur le tableau 51.

* - Industriellement d'autres sels peuvent accompagner l'amidure.

ϕ	0,70	0,75	0,80	0,85	0,90
f_3	0,29760	0,28339	0,27040	<u>0,25867</u>	0,24786
f_4	0,20832	0,21254	0,21632	<u>0,21986</u>	0,22307

TABLEAU 50

ϕ	0,70	0,75	0,80	0,85	0,90
f_3	0,19637	0,18571	0,17615	<u>0,16752</u>	0,15970
f_4	0,13745	0,13928	0,14092	<u>0,14239</u>	0,14373

TABLEAU 51

-Pressions

La plupart des synthèses d'ammoniac actuelles ont des pressions de fonctionnement comprises entre 220 et 400 bars, c'est le domaine d'étude que nous avons choisi.

-Températures des tours d'échange isotopique

Nous avons limité le domaine d'étude à l'intervalle (-10°C, -40°C). La limite inférieure correspond à la plus basse température permise par un circuit frigorifique à ammoniac et à des aciers de construction faiblement alliés, alors que la limite supérieure ne peut être justifiée qu'après quelques essais préliminaires. Il existe pour le système de dispersion choisi, une température optimale, dans la majorité des cas inférieure à -10°C, qui correspond à un nombre minimum de plateaux réels des tours T₁ et T₂.

-E_G, α et g

Toutes ces données sont fonction de la pression et de la température; elles seront calculées dans le paragraphe suivant.

-f₆

qui représente une fuite sur la partie riche en deutérium a été supposé constant et égal à 2/1000 du débit traité dans l'atelier de cracking.

En résumé, nous avons calculé les enrichissements et les nombres de plateaux pour les valeurs suivantes des données: (Tableau 52)

f_1	Q_W	$Q_V - Q_W$	f_3	f_4	Q_P	Pressions bar	Températures °C
0,200	0,150	0,100	<u>0,16753</u>	<u>0,14240</u>	100	220	- 10
			<u>0,25866</u>	<u>0,21986</u>			- 15
0,225	0,200		0,29760	0,20832		280	- 20
0,250		0,200	0,27040	0,20832	200		- 25
0,275	0,250		0,24786	0,22307		340	- 30
			0,19637	0,13745			- 35
0,300	0,300		0,17615	0,14092		400	- 40
		0,300	0,15970	0,14373			

TABLEAU 52

Toutes les combinaisons possibles (6720 cas) entre ces données ont été calculées pour les valeurs soulignées de f_3 et f_4 (qui correspondent à $f_4/f_3 = 0,85$) et des concentrations en amidure de potassium dans les tours (T_1, T_2) de 35 et 55 g par kilogramme d'ammoniac). Pour les autres valeurs de f_3 et f_4 un nombre limité de cas extrêmes a été examiné (72 cas).

C - CALCUL DES CONSTANTES NECESSAIRES

1 - Saturation du gaz de synthèse en ammoniac

L'interpolation des résultats expérimentaux exposés au chapitre 1 permet de tracer les courbes de saturation à 220, 280; 340 et 400 bars (Fig. 65).

Nous avons, par définition:

$$g = 2 \frac{\text{moles NH}_3}{\text{moles (N}_2 + 3\text{H}_2)} = 2 y$$

Le tableau 53 donne les valeurs de g utilisées

2 - Solubilité du gaz de synthèse dans l'ammoniac

L'application de relations de la forme:

SATURATION DU GAZ DE SYNTHÈSE EN AMMONIAC

220 b 280 b 340 b 400 b

40°C 10°C

Figure 65

2

↑
 $\frac{\% (NH_3)}{N_2 + 3H_2}$

1,5

1

0,5

1,50

220 b

280 b

340 b

400 b

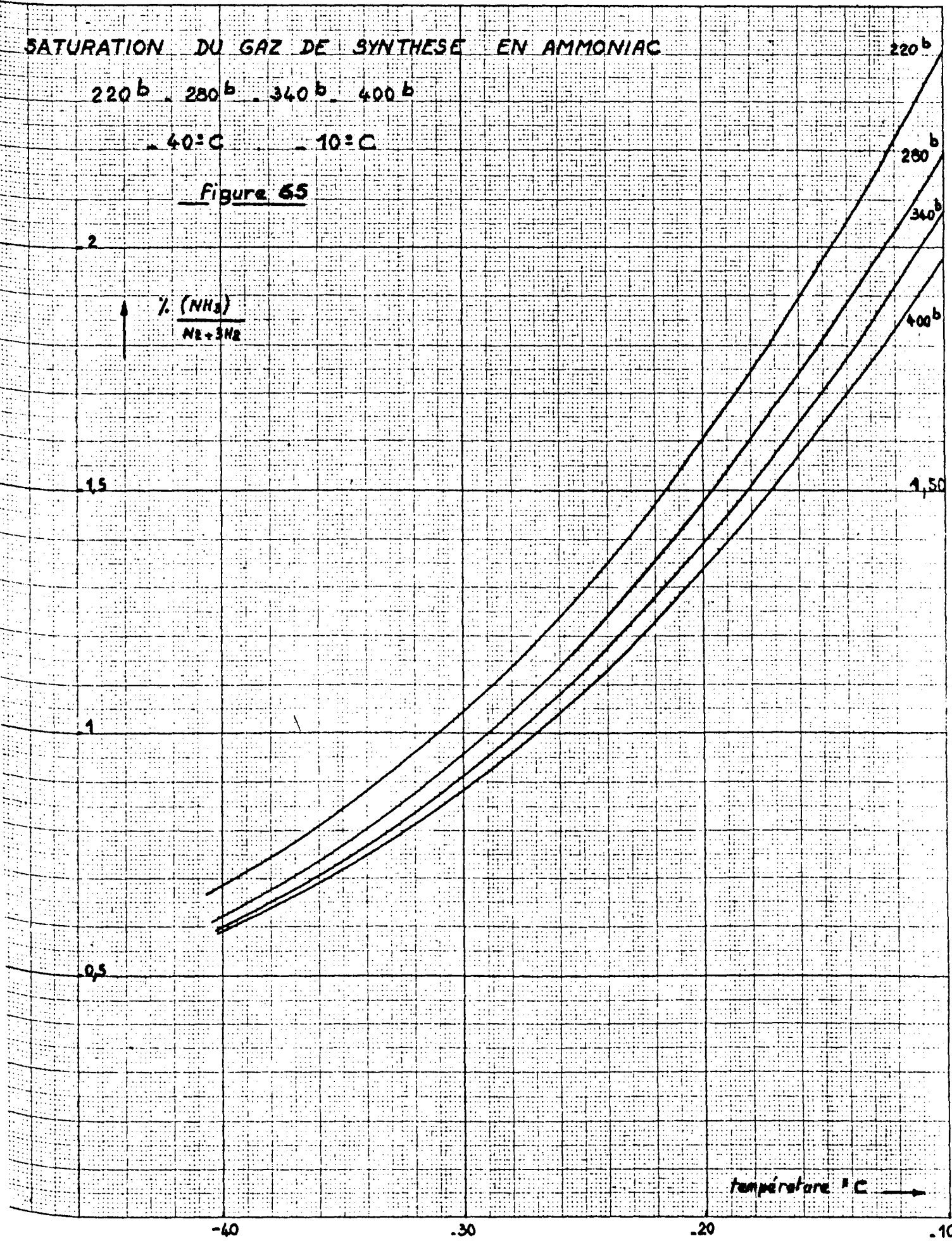
température °C →

-40

-30

-20

-10



Pression bar Température °C	220	280	340	400
- 10	0,0480	0,0438	0,0414	0,0396
- 15	0,0394	0,0362	0,0342	0,0328
- 20	0,0320	0,0294	0,0278	0,0268
- 25	0,0258	0,0238	0,0226	0,0216
- 30	0,0208	0,0190	0,0180	0,0176
- 35	0,0168	0,0152	0,0148	0,0144
- 40	0,0136	0,0124	0,0120	0,0118

TABLEAU 53

$$\log_{10}x = a + bt + ct^2 + dt^3 *$$

avec les valeurs de a, b, c et d exposées au chapitre 1, permet de calculer les valeurs de la solubilité entre -40°C et -10°C à des pressions de 100, 300 et 500 kg/cm². L'interpolation graphique donne ensuite les valeurs utilisées pour des pressions intermédiaires.

On passe de $x = 100 \frac{\text{moles } (N_2 + 3H_2)}{\text{mole } NH_3}$ à $s = \frac{\text{moles } (H_2)}{\text{mole } NH_3}$ en supposant que le gaz dissous a pour composition (N₂ + 3H₂), ce qui, nous l'avons prouvé, est proche de la réalité.

Les valeurs de s retenues pour le calcul sont rassemblées dans le tableau 54 (Fig. 66)

3 - Facteur de séparation α_d entre l'ammoniac liquide et sa vapeur

Nous avons appliqué la relation du chapitre 1:

$$\log_{10} \alpha_d = \frac{12,444}{T} - 0,0337$$

4 - Facteur de séparation α_{lg} entre l'ammoniac liquide et l'hydrogène

Il a été vu que le facteur de séparation entre l'ammoniac vapeur et l'hydrogène gazeux α_g pouvait se mettre sous la forme:

* - t étant la température exprimée en °C

Pression bar Température °C	220	280	340	400
- 10	0,0071	0,0089	0,0107	0,0123
- 15	0,0065	0,0082	0,0099	0,0112
- 20	0,0060	0,0075	0,0091	0,0104
- 25	0,0054	0,0068	0,0083	0,0095
- 30	0,0048	0,0062	0,0076	0,0087
- 35	0,0044	0,0065	0,0068	0,0079
- 40	0,0039	0,0050	0,0061	0,0071

TABLEAU 54

$$\log_{10} \alpha_g = \frac{226}{T} - 0,2066$$

On sait d'autre part que $\alpha_{lg} = \alpha_d \cdot \alpha_g$, d'où le tableau des résultats suivants;

Température °C	α_d	α_g	α_{lg}
- 10	1,031	4,490	4,629
- 15	1,033	4,664	4,817
- 20	1,036	4,854	5,028
- 25	1,039	5,060	5,257
- 30	1,041	5,282	5,507
- 35	1,043	5,532	5,770
- 40	1,046	5,800	6,067

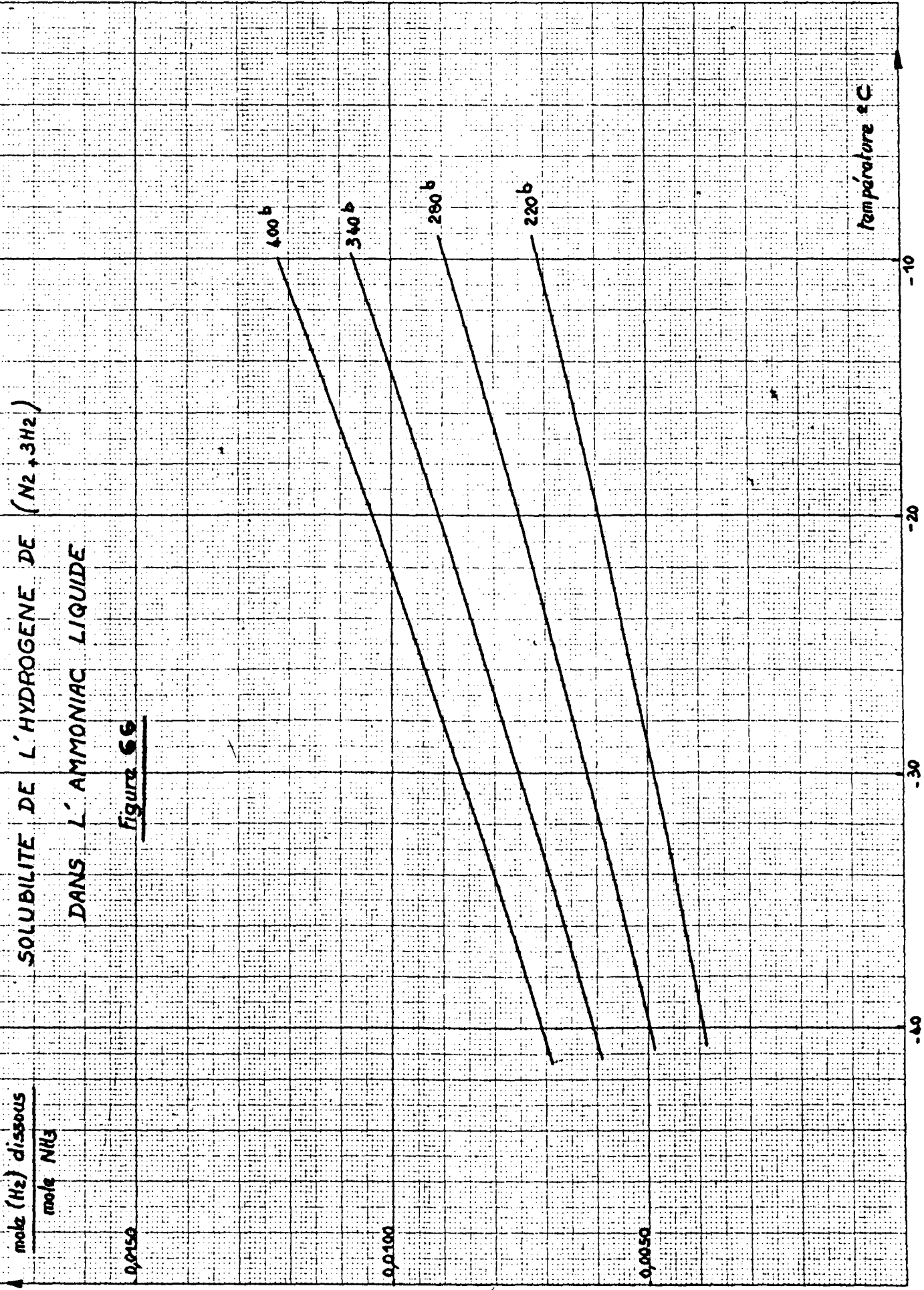
TABLEAU 55

5 - Facteur de séparation effectif

Nous avons calculé le facteur de séparation effectif, α_{effsd} par la relation établie au chapitre 2:

SOLUBILITE DE L'HYDROGENE DE ($N_2 + 3H_2$)
 DANS L'AMMONIAC LIQUIDE

Figure 66



$$\alpha_{\text{effsd}} = \frac{1 + 2y}{1 + 2y\alpha_g} \cdot \frac{3\alpha_{1g} + 2s}{3 + 2s}$$

Nous aurions tout aussi bien pu prendre plus simplement le facteur de séparation qui ne fait intervenir que la saturation:

$$\alpha_{\text{effs}} = \frac{\alpha_{1g} (1 + 2y)}{1 + 2y\alpha_g}$$

la différence entre α_{effsd} et α_{effs} étant au plus de 0,03.

Les résultats de ce dernier calcul sont donnés ci-dessous. (Fig. 67)

Pression bar				
	220	280	340	400
Température °C	α_{effsd}			
- 10	3,984	4,027	4,051	4,069
- 15	4,224	4,262	4,284	4,300
- 20	4,482	4,516	4,537	4,549
- 25	4,757	4,788	4,804	4,818
- 30	5,051	5,081	5,097	5,102
- 35	5,354	5,387	5,392	5,398
- 40	5,687	5,714	5,720	5,723

TABEAU 56

6 - Efficacités d'échange isotopique

Prenons un système de dispersion du gaz de synthèse dans l'ammoniac dont l'efficacité d'échange isotopique ("efficacité Murphree" calculée sur le gaz, E_G , mesurée comme nous l'avons expliqué au chapitre 2) varie comme suit avec la température: (conditions 220 bar - concentration en catalyseur: 35g/kg d'ammoniac)

Température	-10°C	-15°C	-20°C	-25°C	-30°C	-35°C	-40°C
E_G	0,500	0,430	0,360	0,300	0,245	0,200	0,160

TABEAU 57

Il a été établi expérimentalement que cette efficacité était liée à la concentration en catalyseur par la loi:

$$\log(1 - E_G) = k\sqrt{c}$$

Nous avons également montré que le logarithme de (1 - E) pouvait être considéré, entre certaines limites de débit, comme proportionnel à la solubilité de l'hydrogène dans l'ammoniac:

$$-\log(1 - E_G) = k'S \neq k''P$$

Ces deux dernières relations permettent de calculer les efficacités pour deux concentrations de catalyseur: 35 et 55g/kg et quatre pressions: 220, 280, 340 et 400 bar.

Les valeurs de E_G retenues pour le calcul sont les suivantes: (voir figures 68 et 69)

concentration en catalyseur de: 35g/kg					concentration en catalyseur de: 55g/kg			
Pres. bar	220	280	340	400	220	280	340	400
Temp. °C								
-10	0,500	0,592	0,650	0,701	0,580	0,663	0,730	0,778
-15	0,430	0,504	0,575	0,626	0,495	0,577	0,646	0,690
-20	0,360	0,424	0,489	0,538	0,423	0,494	0,563	0,612
-25	0,300	0,360	0,420	0,465	0,360	0,429	0,496	0,543
-30	0,245	0,306	0,360	0,401	0,300	0,366	0,428	0,475
-35	0,200	0,243	0,290	0,330	0,240	0,290	0,345	0,389
-40	0,160	0,200	0,240	0,272	0,196	0,243	0,288	0,327

TABLEAU 58

FACTEUR DE SEPARATION EFFECTIF α_{sd}

Figure 67

280 b
220 b
140 b

Temperature °C

-40

-30

-20

-10

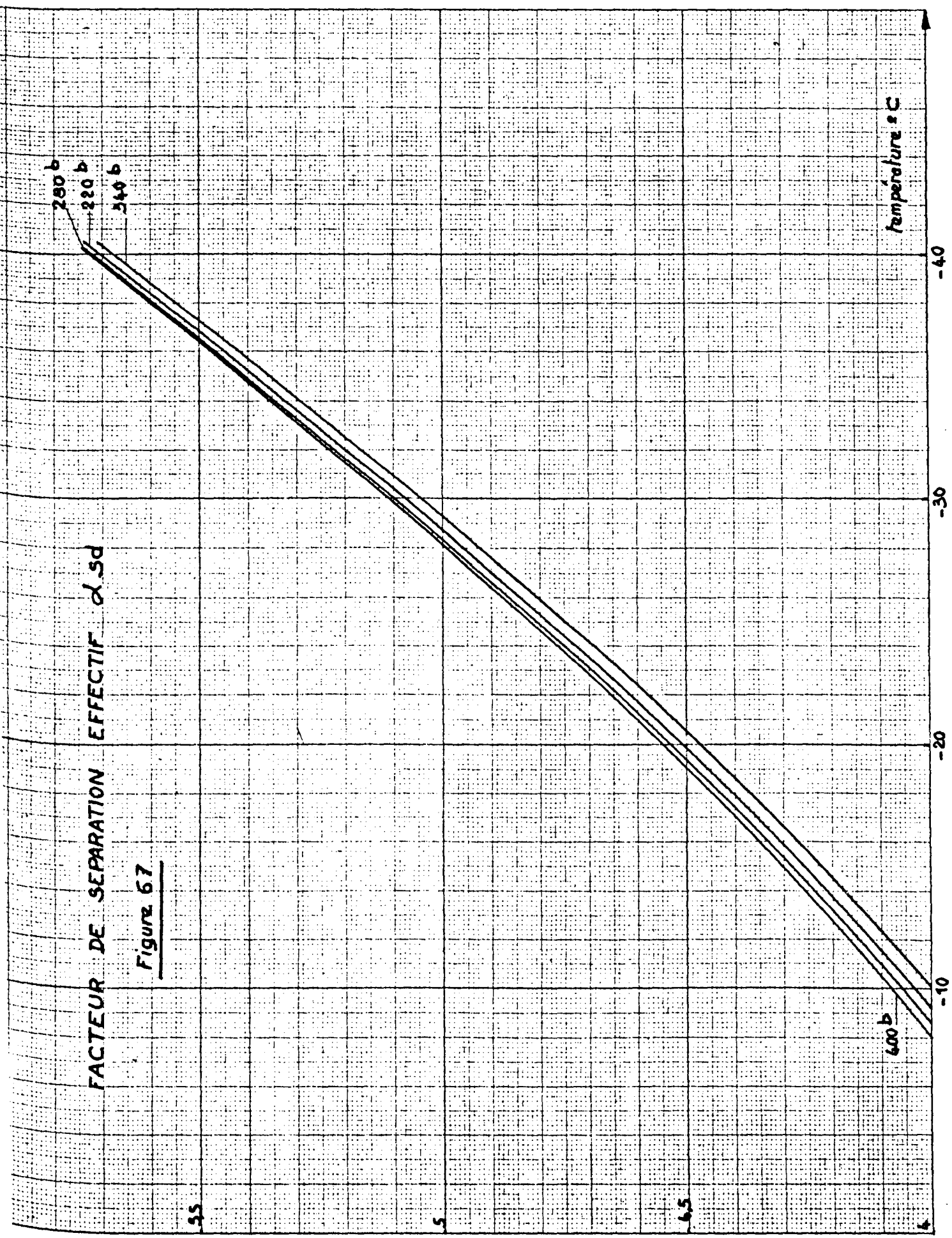
600 b

55

5

65

4



E.G.

EFFICACITE D'UN SYSTEME DE DISPERSION EN FONCTION
DE LA TEMPERATURE
CONCENTRATION EN CATALYSEUR 35g/Kg

Figure 68

400b

340b

280b

280b

70

60

50

40

30

20

10

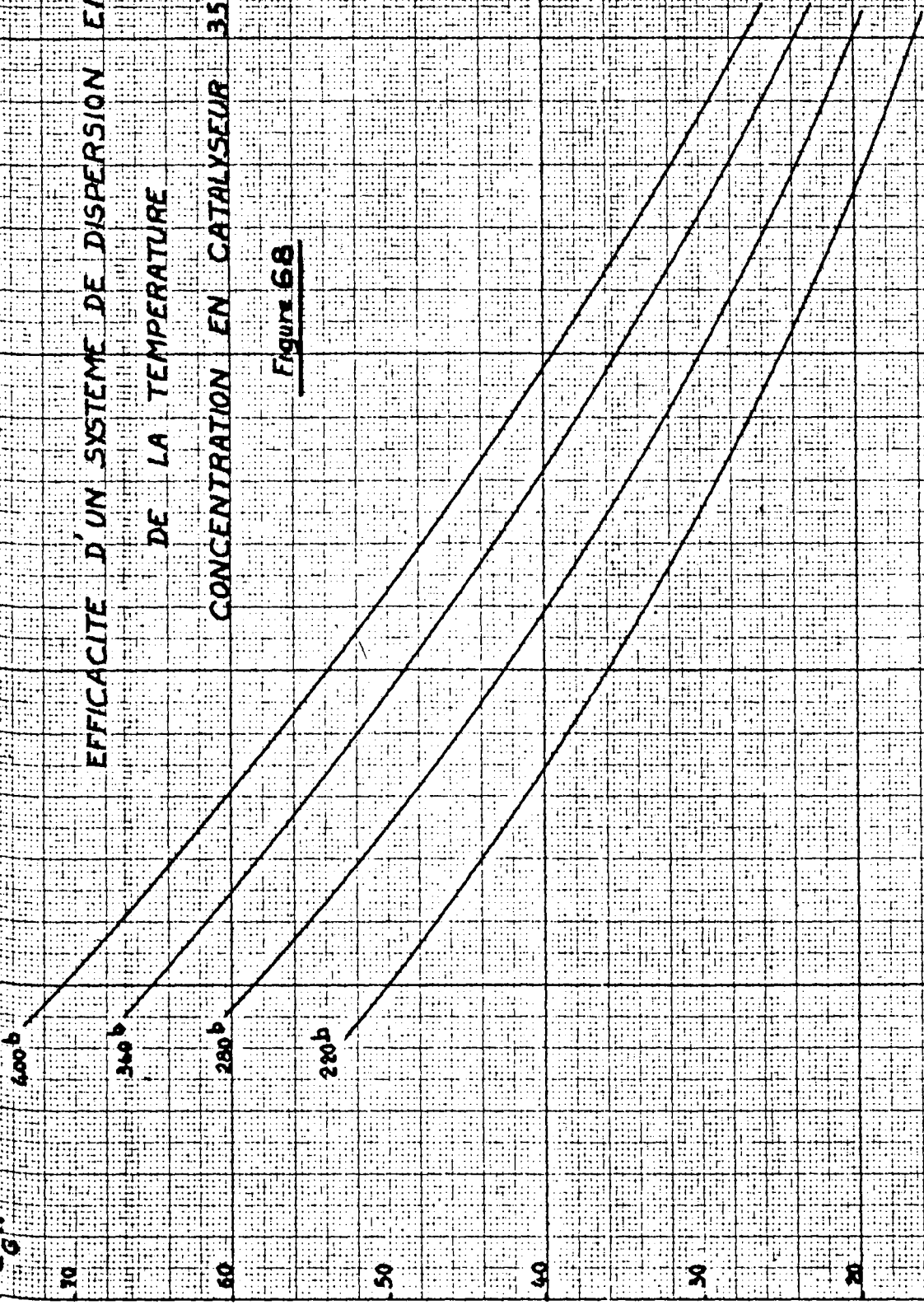
Temperature °C

-10

-20

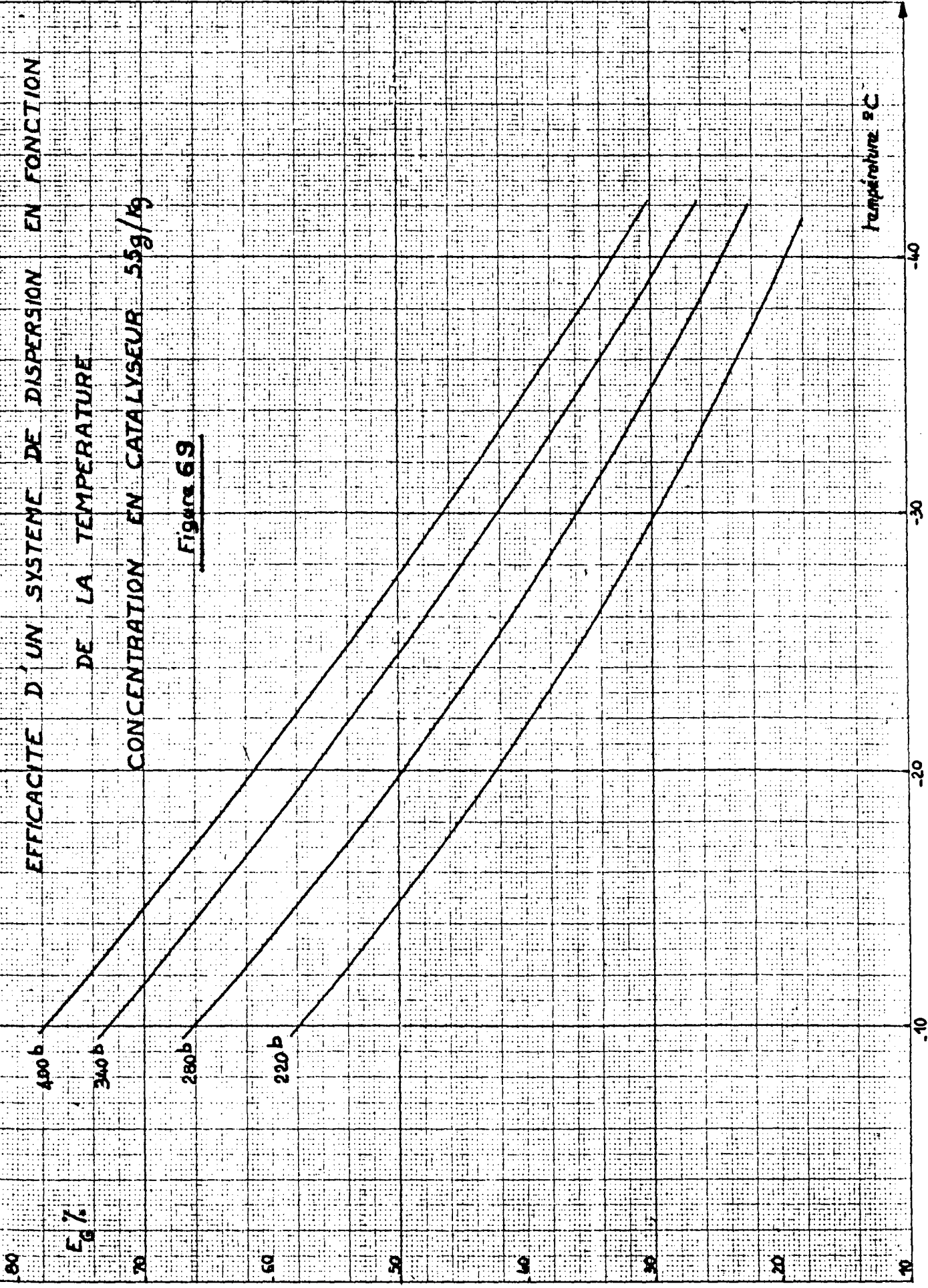
-30

-40



EFFICACITE D'UN SYSTEME DE DISPERSION EN FONCTION
DE LA TEMPERATURE
CONCENTRATION EN CATALYSEUR 55g/kg

Figure 69



D - RESULTATS

Si le calcul des enrichissements Q est toujours possible grace aux équations (1) à (6), le calcul du nombre de plateaux théoriques ou réels, suppose que les droites opératoires ne coupent pas les droites d'équilibre (figure 3, diagramme de Mac Cabe et Thiele). Etant données les valeurs du facteur de séparation et la gamme des débits essayés, dans le cas présent, la seule condition de calcul du nombre de plateaux s'écrit: $Q_i < \alpha Q_D$ *

En remplaçant Q_i et Q_D par leurs valeurs en fonction des données, on trouve:

$$f_1 > \frac{(Q_W - 1)}{\left\{ -Q_W f_3 + \frac{g}{1+g} + f_4 Q_V + \frac{1}{1+g} - \alpha \left(\frac{1+gQ_W}{1+g} \right) (1 - f_3 + f_4) \right\}}$$

Pour des valeurs de $(Q_V - Q_W)$ et $f_3 f_4$ imposées et une pression fixée, on peut dire que dans le système f_1, t, Q_W , il existe une surface d'équation:

$$f_1 = \frac{(Q_W - 1)}{\left\{ -Q_W f_3 + \frac{g}{1+g} + f_4 Q_V + \frac{1}{1+g} - \alpha \left(\frac{1+gQ_W}{1+g} \right) (1 - f_3 + f_4) \right\}} \quad (19)$$

qui limite les domaines "possible" et "impossible".

Nous avons calculé les traces de cette surface dans le plan $(f_1 - t)$ pour différentes valeurs de Q_W (Fig.70) avec $(Q_V - Q_W) = 0,300 - f_3 = 0,1675 - f_4 = 0,1424$ - Pression: 220 bar

Au-dessus de la surface $Q_i = \alpha Q_D$ nous avons le domaine des cas possibles et au-dessous, le domaine des impossibilités. Les intersections de cette surface avec le plan $(f_1 - t)$ pour différents Q_W peuvent se calculer rapidement dans le cas présent par l'équation simplifiée:

$$f_1 = \frac{1 - Q_W}{\alpha(1-g)0,975 - 1,04}$$

* - les autres conditions (par exemple $Q_2 < \alpha Q_W$) sont toujours vérifiées

Les courbes annexées à cette étude montrent les principaux résultats du dépouillement des différents cas envisagés.

1- Influence de la température sur le nombre de plateaux réels de la tour T₁. (Fig. 71, 72, 73)

Les courbes présentent un minimum, ce qui n'est pas surprenant: les variations du facteur de séparation α et l'efficacité de Murphree E_G étant inverses en fonction de la température (Fig. 71), il existe une température optimale de fonctionnement pour la tour T₁.

Nous avons en effet:

$$N_{R1} = \frac{\log \left\{ \left(\frac{Q_i - Q_Z}{\alpha Q_W - Q_Z} \right) \left(\frac{f_1(1 - f_3 + f_4)\alpha}{1 + g + f_1 - f_6} - 1 \right) + 1 \right\}}{-\log \left\{ 1 - E_G \left(1 - \frac{1 + g + f_1 - f_6}{f_1(1 - f_3 + f_4)\alpha} \right) \right\}} \quad (20)$$

Si on remplace Q_i et Q_Z par leurs valeurs, selon les équations (11) et (8), il vient:

$$Q_i - Q_Z = \frac{(1 + g + f_1 - f_6)(1 - Q_W)}{f_1(1 + g)(1 - f_3 + f_4)} \quad (21)$$

et

$$\alpha Q_W - Q_Z = \frac{\alpha Q_W(1 - f_3 + f_4) - (1 - f_3)Q_W - f_4 Q_V}{(1 - f_3 + f_4)} \quad (22)$$

d'où:

$$N_{R1} = \frac{\log \left\{ \left(\frac{(1+g+f_1-f_6)}{f_1(1+g)} \cdot \frac{(1-Q_W)}{\alpha Q_W(1-f_3+f_4) - (1-f_3)Q_W - f_4 Q_V} \right) \left(\frac{f_1(1-f_3+f_4)\alpha}{1+g+f_1-f_6} - 1 \right) + 1 \right\}}{-\log \left\{ 1 - E_G \left(1 - \frac{1+g+f_1-f_6}{f_1(1-f_3+f_4)\alpha} \right) \right\}} \quad (23)$$

nous pouvons calculer $\frac{dN_{R1}}{dt}$, et chercher les valeurs de t pour lesquelles la dérivée s'annule, en se donnant Q_W , Q_V , les débits et la pression. Il est nécessaire pour mener à bien ce calcul d'explicitier α , g et E_G en fonction de la température. Celui-ci a été entrepris pour une pression de 220 bar. A cette pression g , α et E_G peuvent se mettre sous les formes suivantes:

$$g = 1,134 - 0,01009T + 2,266 \cdot 10^{-5} T^2$$

SURFACE $Q_i = \alpha Q_D$

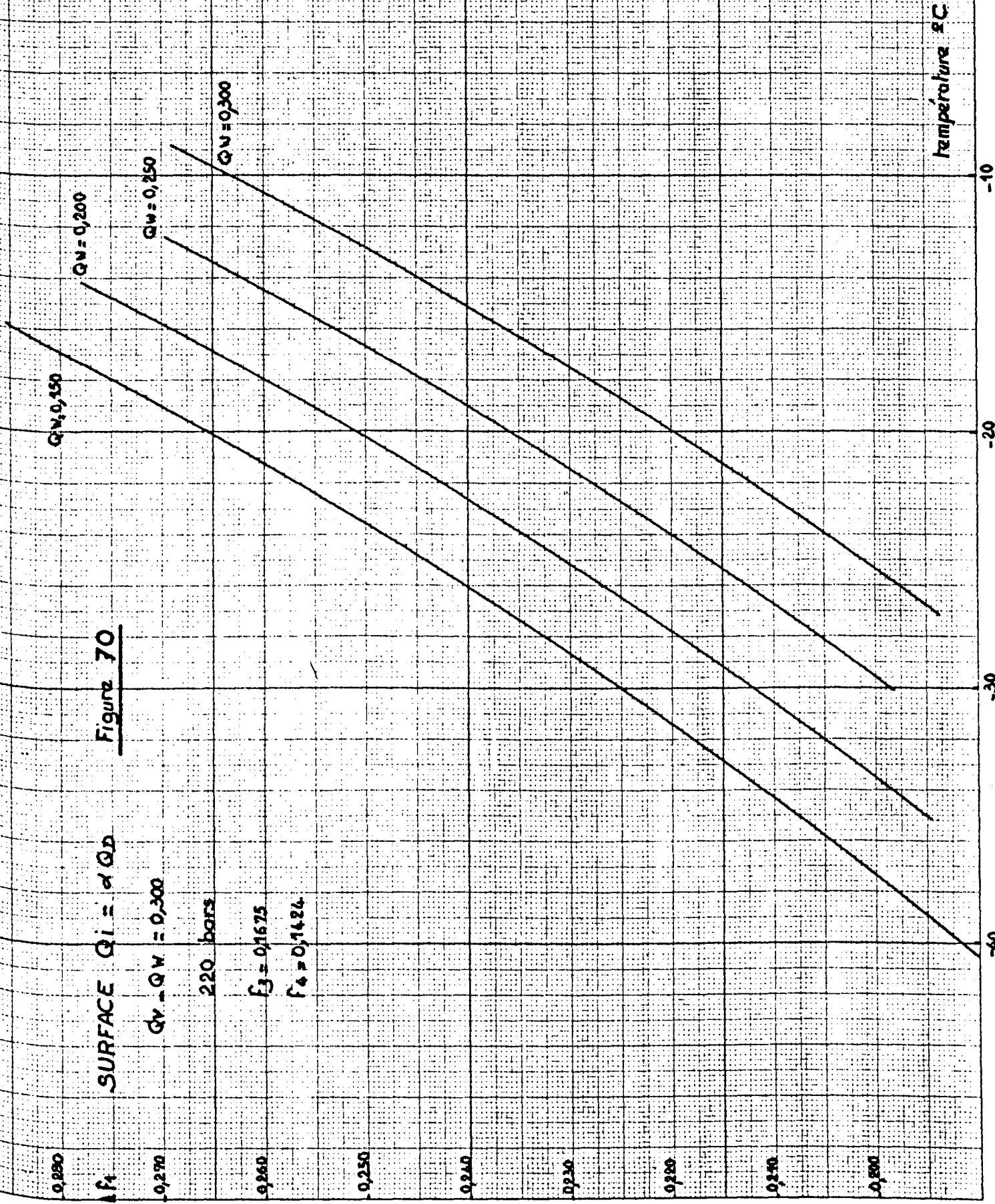
$Q_V = Q_W = 0,300$

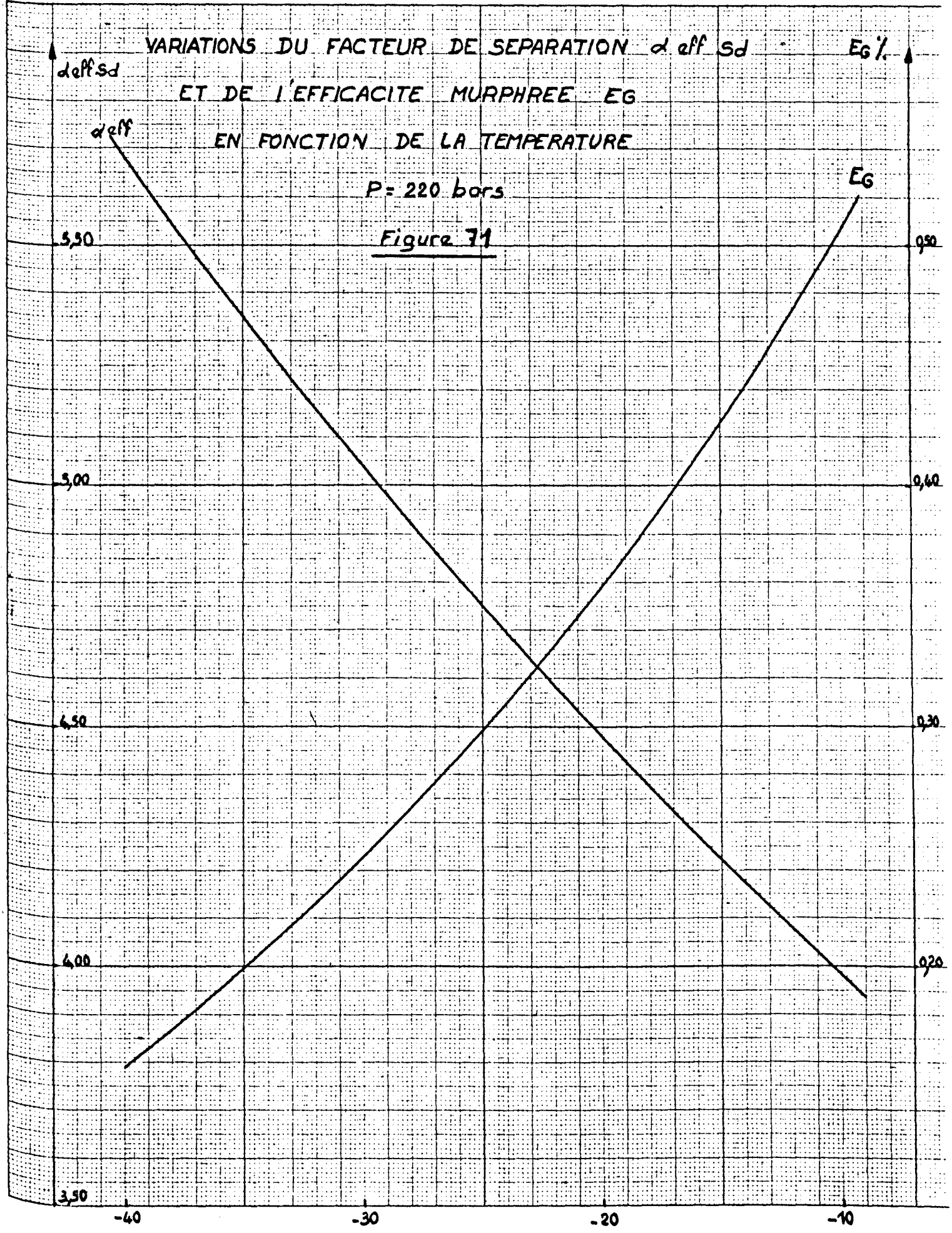
220 bars

$F_3 = 0,1675$

$F_4 = 0,1424$

Figure 70

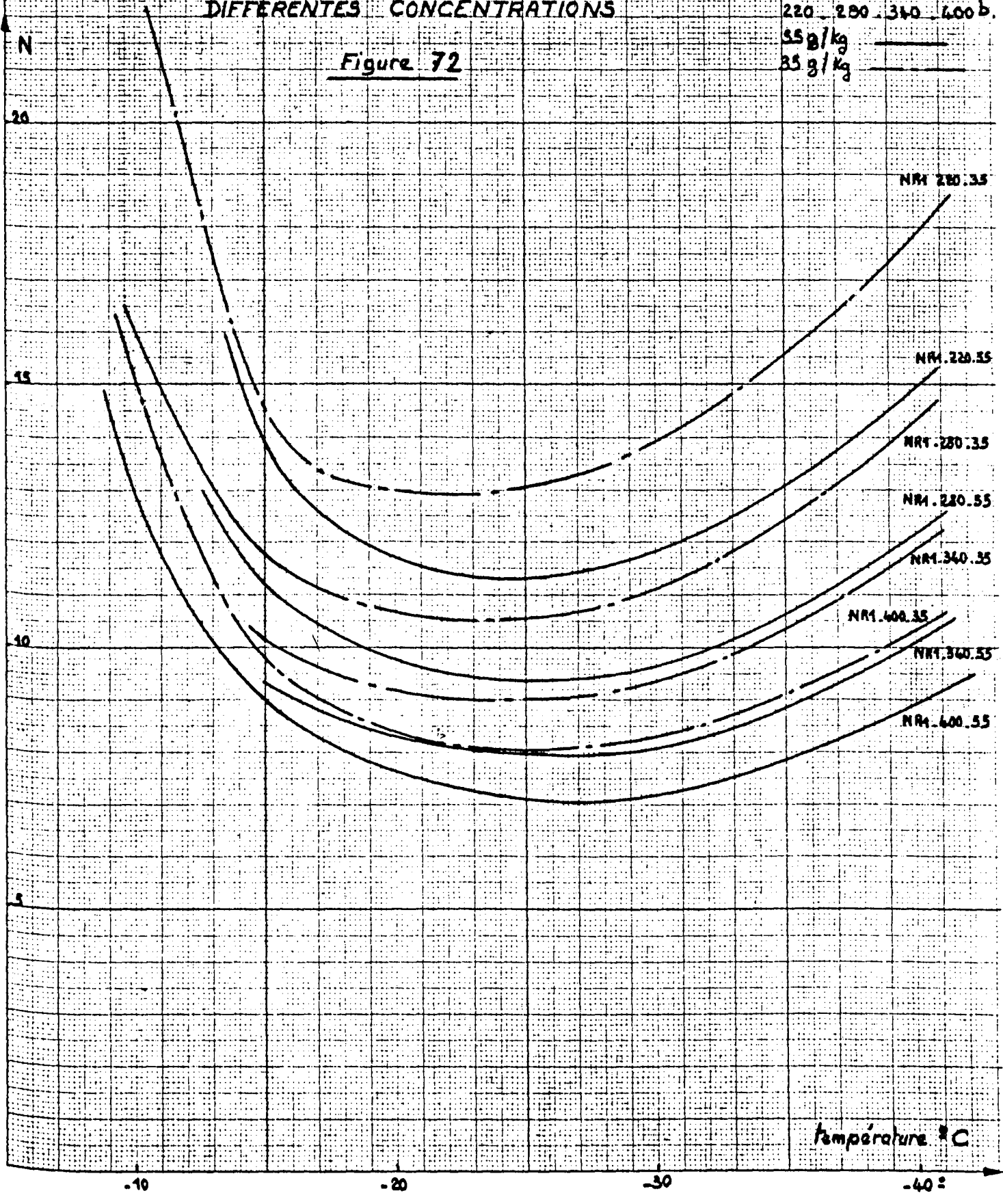




NOMBRE DE PLATEAUX REELS DE T1
 EN FONCTION DE LA TEMPERATURE
 DIFFERENTES CONCENTRATIONS

$F_1 = 0,275$
 $Q_w = 0,250$
 $Q_v - Q_w = 0,100$
 $Q_p = 200$
 220 280 340 400 b.
 55 g/kg
 85 g/kg

Figure 72



température °C

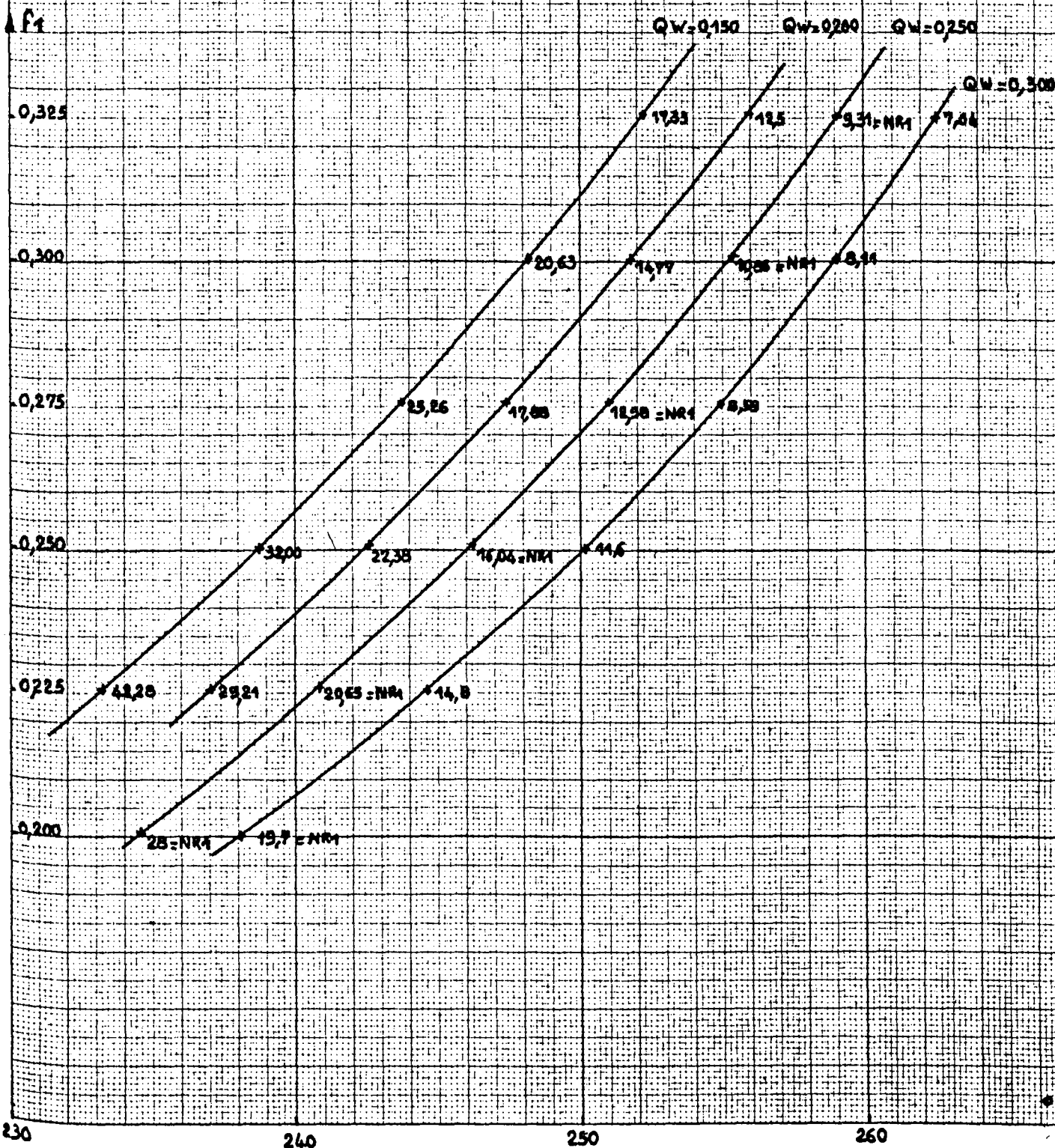
NR1 MINIMUM

$Q_w = 0,250 \dots 0,150 \dots 0,300$

$Q_v = Q_w = 0,100$

$P = 220 \text{ bars}$

Figure 73



$$\log_e \alpha = \frac{718,1}{T} - 1,34$$

et

$$-\log_e (1 - E_G) = e^{-2840/T + 10,429}$$

Les figures 72 et 73 donnent les températures optimales en fonction de f_1 pour différents Q_W et Q_V , f_3 et f_4 étant fixés, comme dans la majorité des cas, respectivement à 0,16752 et 0,14239.

2- Variations du nombre de plateaux réels de T_1 et T_2 en fonction du débit de cracking pour différentes extractions

Les variations de N_{R_1} et N_{R_2} ont été étudiées (Fig. 74, 75, 76, 77 et 78), en fonction de f_1 pour trois températures: -10°C , -40°C et -25°C , les autres conditions étant identiques. L'examen des courbes et du diagramme de Mac Cabe et Thiele (Fig. 64) montre que, pour un même Q_W , plus le débit f_1 est petit, plus on est proche de la droite d'équilibre et plus une faible variation du débit entraîne une grande variation du nombre de plateaux réels.

On peut remarquer également que pour une même extraction, les courbes $N_R = f(f_1)$ accusent des pentes analogues pour des débits d'autant plus faibles que la température est plus basse. Ceci est dû au fait que les droites opératoires et d'équilibre se rapprochent lorsque la température augmente.

3 - Variations du nombre de plateaux réels de T_1 et T_2 en fonction du débit de cracking pour différentes concentrations en catalyseur (Fig. 79 et 80)

Nous avons étudié ces variations pour deux pressions: 220 et 400 bar, et pour deux températures: -15°C et -40°C . Le gain sur le nombre de plateaux réels est de l'ordre de 10 - 15% quand on passe de 35 à 55g/kg

4 - Variations du nombre de plateaux réels de T_1 et T_2 en fonction du débit de cracking pour différentes pressions (Fig. 81)

L'influence de la pression est très sensible; la variation du nombre de plateaux réels pour la tour T_1 , qui est la tour la plus importante, peut atteindre 40%*. Le prix des enveloppes "haute pression" étant relativement faible devant le prix des aménagements intérieurs des tours, cette constatation montre que la pression de fonctionnement d'une usine d'eau lourde doit être aussi élevée que la pression de l'unité de synthèse d'ammoniac qui lui est associée.

* - entre 220 et 400 bar.

5 - Variations du nombre de plateaux réels des tours T₁ et T₂ en fonction du débit de cracking pour différents enrichissements (Fig. 82)

Seul varie le nombre de plateaux de la tour T₂, la variation de celui-ci peut atteindre 10% quand on passe de Q_p = 100 à Q_p = 200. En définitive le choix de Q_p dépend essentiellement de l'estimation des fuites, technologiquement inévitables sur le circuit riche en deutérium: tour T₃, cracking, finition.

6 - Variations autour de la tour T₃ (Fig. 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91)

Nous avons envisagé des variations de Q_w, Q_v et du rapport liquide/gaz dans cette tour, soit f₄/f₃. Les figures 83, 84 et 85 montrent que dans des domaines très larges (température -25°C, -40°C, pression 280 et 400 bar) les variations de Q_v ont très peu d'importance sur le nombre de plateaux de T₁ et T₂, quelle que soit la valeur de Q_w (de Q_w = 0,150 à Q_w = 0,300)

Le nombre de plateaux théoriques de la tour T₃ n'est en réalité fonction que de (Q_v - Q_w) (Fig. 86 et 87) comme le montre la relation 15

$$N_{T_3} = \frac{\log \left\{ \left(\frac{Q_S - Q_V}{Q_V - Q_W} \right) \left(1 - \frac{f_4}{f_3} \right) + 1 \right\}}{- \log \frac{f_4}{f_3}} \quad (15)$$

En effet pour le domaine étudié Q_s est toujours beaucoup plus grand que Q_v et on peut remplacer Q_s - Q_v par (1 - f₃ + f₄)Q_p dans l'équation(15) comme le permet l'équation (9).

Enfin il est intéressant d'examiner quelle pourrait être l'influence du rapport liquide/gaz dans la tour T₃ sur le nombre de plateaux de T₁, T₂ et T₃. Les figures 88, 89, 90 et 91, tracées pour des conditions très variables, nous incitent à conclure, vus les prix relatifs des tours, que le rapport f₄/f₃ doit être compris entre 0,80 et 0,90. Au-dessous de 0,80 les tours T₁ et T₂ souffrent de l'insuffisance de T₃, au-dessus de 0,90, le nombre de plateaux théoriques de la tour T₃ devient prohibitif pour une très faible diminution du nombre de plateaux de T₁ et T₂. Le choix initial de f₁/f₃ paraît donc justifié.

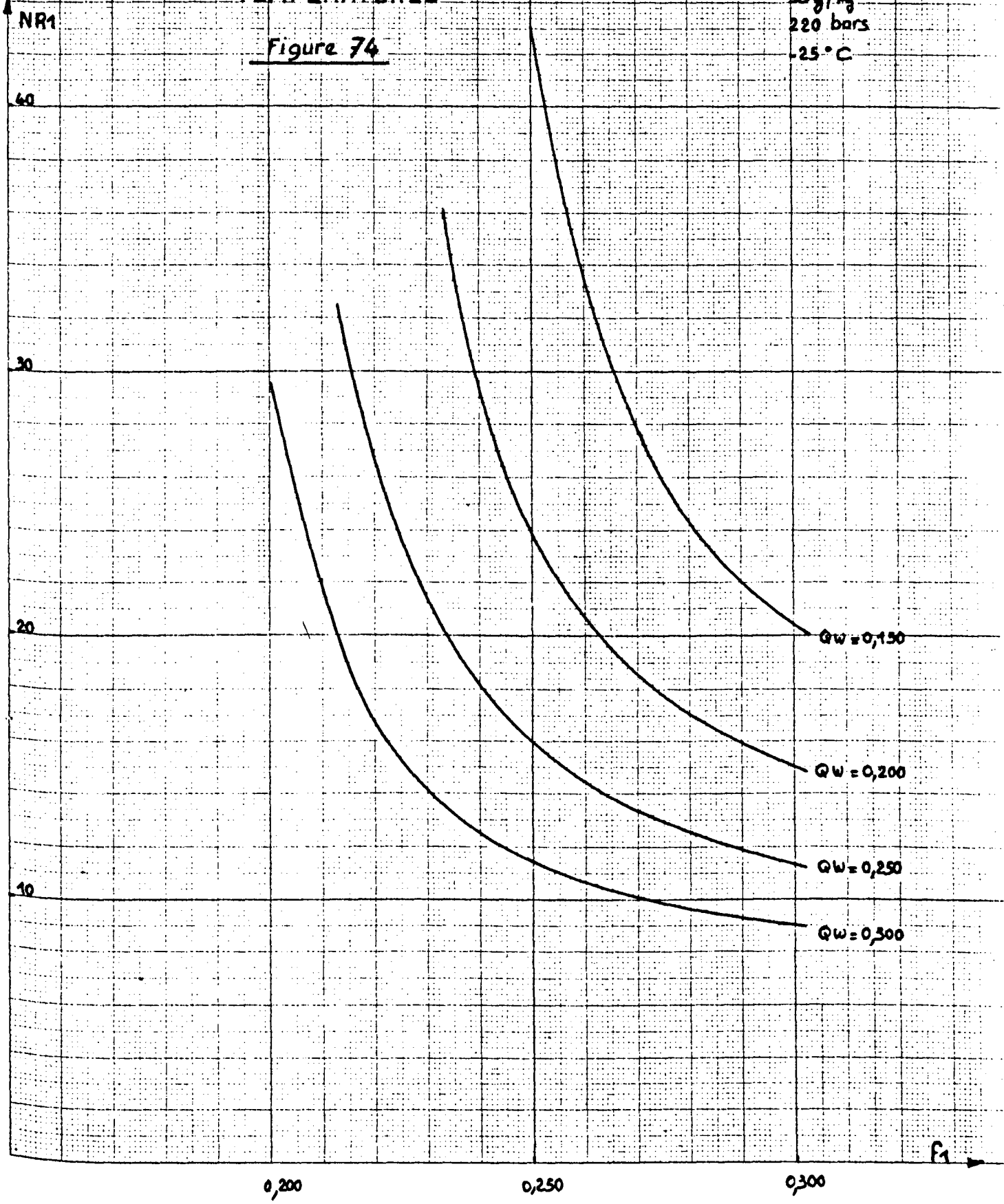
E - VARIATIONS DE TEMPERATURE DANS LES TOURS D'ECHANGE ISOTOPIQUE

Nous avons supposé, dans les calculs précédents, qu'il n'existait aucun effet thermique dans les tours d'échange isotopique. En réalité l'utilisation

NOMBRE DE PLATEAUX REELS DE T1 EN FONCTION
DU DEBIT DU CRACKING POUR DIFFERENTES
TEMPERATURES

$Q_V \cdot Q_W = 0,100$
 $Q_P = 100$
 35 g/kg
 220 bars
 -25°C

Figure 74



NOMBRE DE PLATEAUX REELS DE LA TOUR T₂ EN FONCTION
DU DEBIT DU CRACKING POUR DIFFERENTES

EXTRACTIONS

Figure 75

$Q_V \cdot Q_W = 0,100$

$Q_p = 100$

35 g/kg

220 bars

25°C

NR₂

40

30

20

10

$Q_W = 0,150$

$Q_W = 0,200$

$Q_W = 0,250$

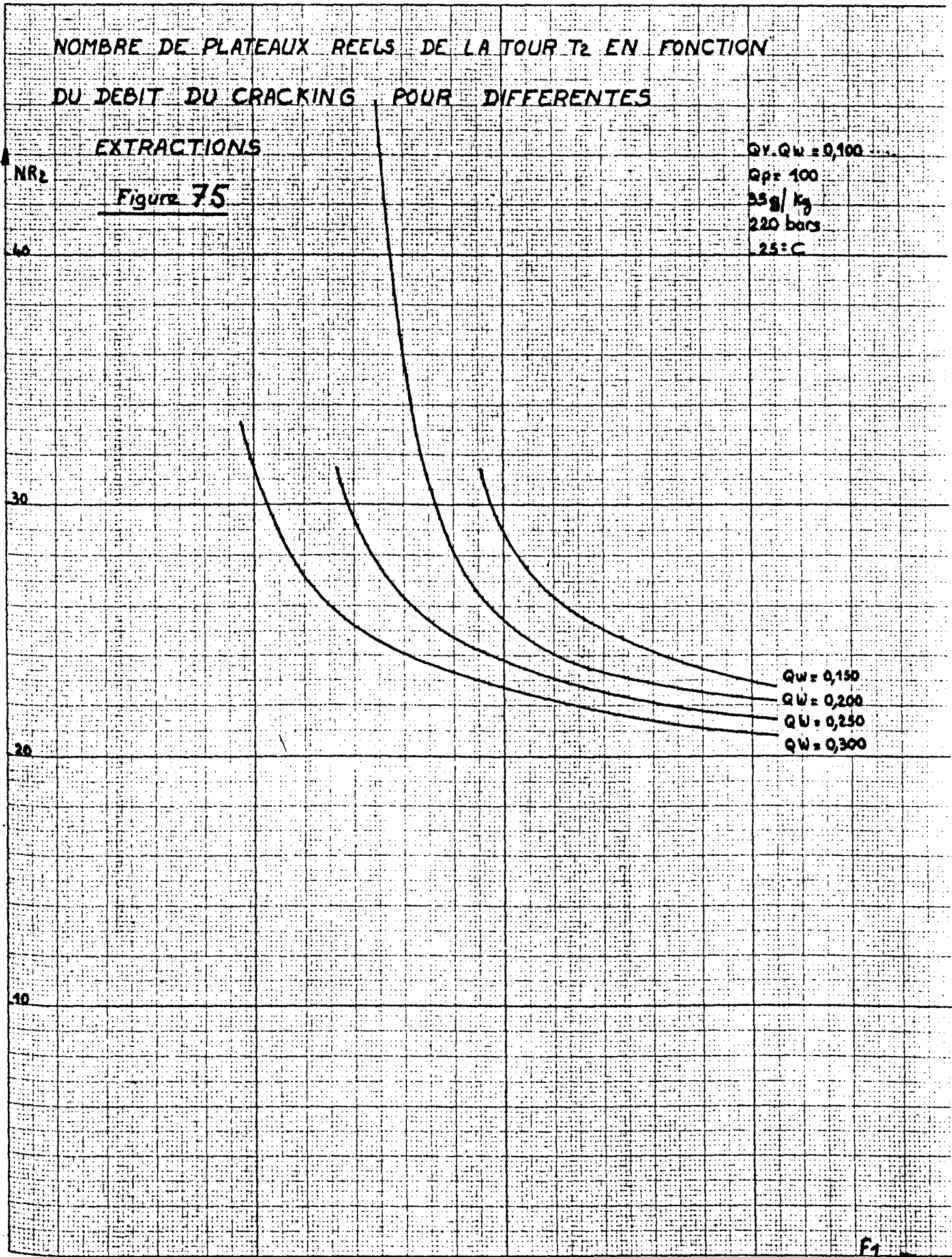
$Q_W = 0,300$

0,200

0,250

0,300

F₁



NOMBRE DE PLATEAUX REELS DE LA TOUR T1 EN FONCTION
DU DEBIT DU CRACKING POUR DIFFERENTES

EXTRACTIONS

Figure 76

$Q_v \cdot Q_w = 100$
 $Q_p = 100$
 $35g/kg$
 220 bars
 $40^\circ C$

NR1

40

30

20

10

$Q_w = 0,150$

$Q_w = 0,200$

$Q_w = 0,250$

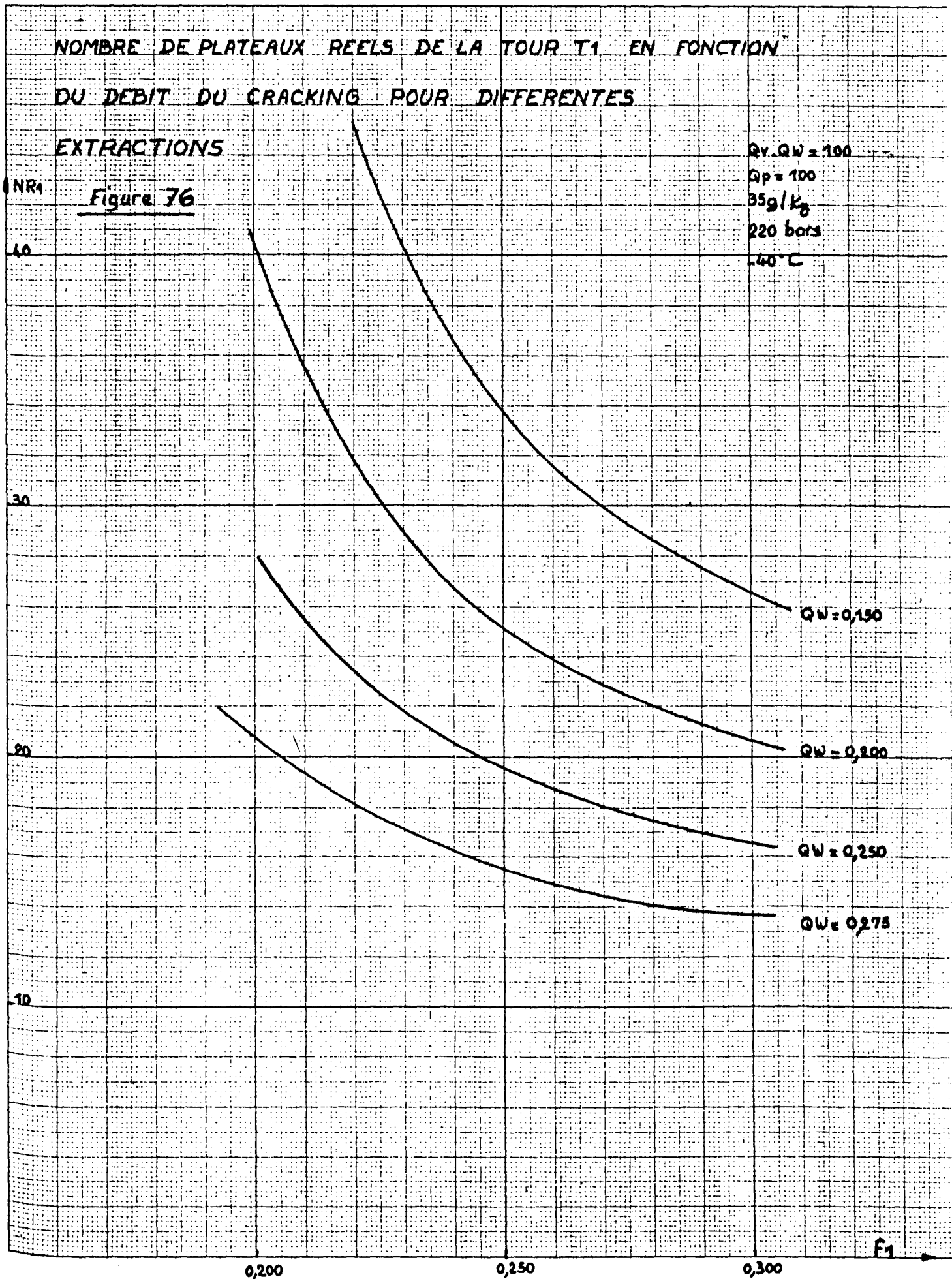
$Q_w = 0,275$

0,200

0,250

0,300

F1

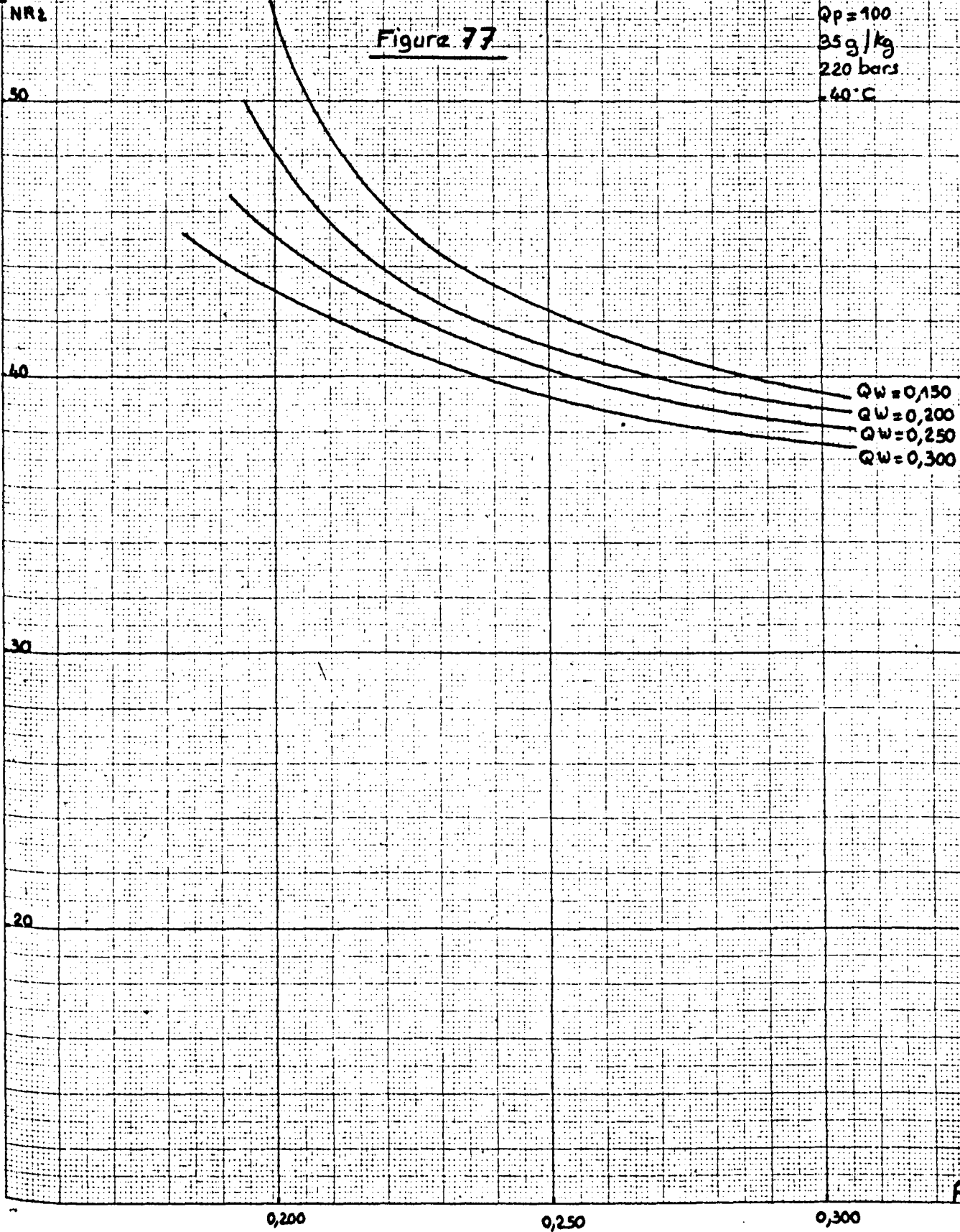


NOMBRE DE PLATEAUX REELS DE LA TOUR T2 EN FONCTION
DU DEBIT DU CRACKING POUR DIFFERENTES

TEMPERATURES

Figure 77

$Q_v \cdot Q_w = 0,100$
 $Q_p = 100$
35 g/kg
220 bars
40°C



NOMBRE DE PLATEAUX REELS DE LA TOUR T1 ET DE LA TOUR T2 EN FONCTION
DU DEBIT DU CRACKING POUR DIFFERENTES EXTRACTIONS

Figure 78

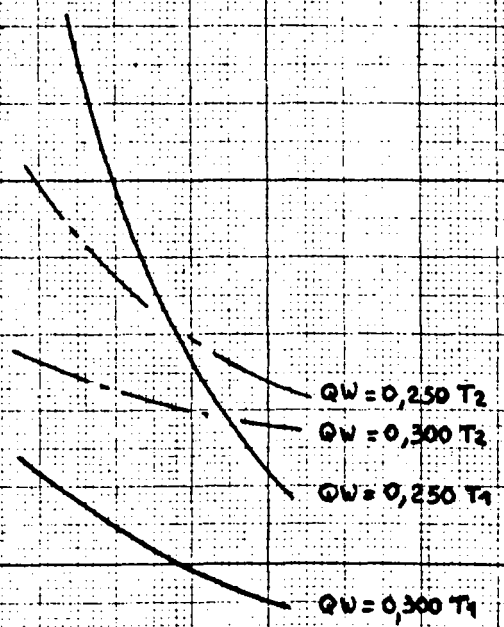
NR1 NR2

$QV-QW = 0,100$
 $QP = 100$
35g/kg
220 bars
-10 °C

30

20

10



0,200

0,250

0,300

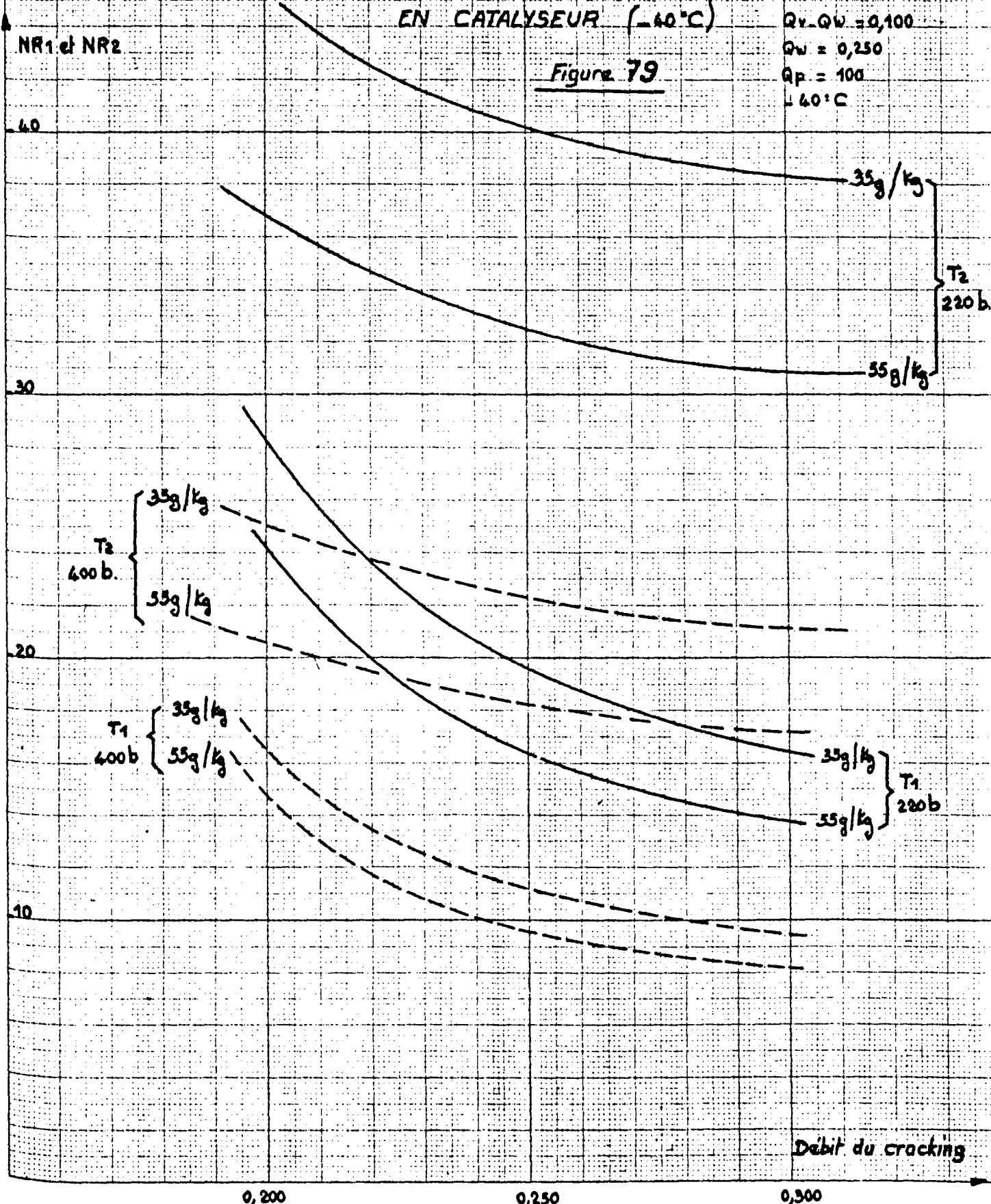
F1

NOMBRE DE PLATEAUX DE T₁ ET T₂ EN FONCTION DU DEBIT.
 DU CRACKING POUR DIFFERENTES CONCENTRATIONS

EN CATALYSEUR (-40°C)

$Q_v - Q_w = 0,100$
 $Q_w = 0,250$
 $Q_p = 100$
 -40°C

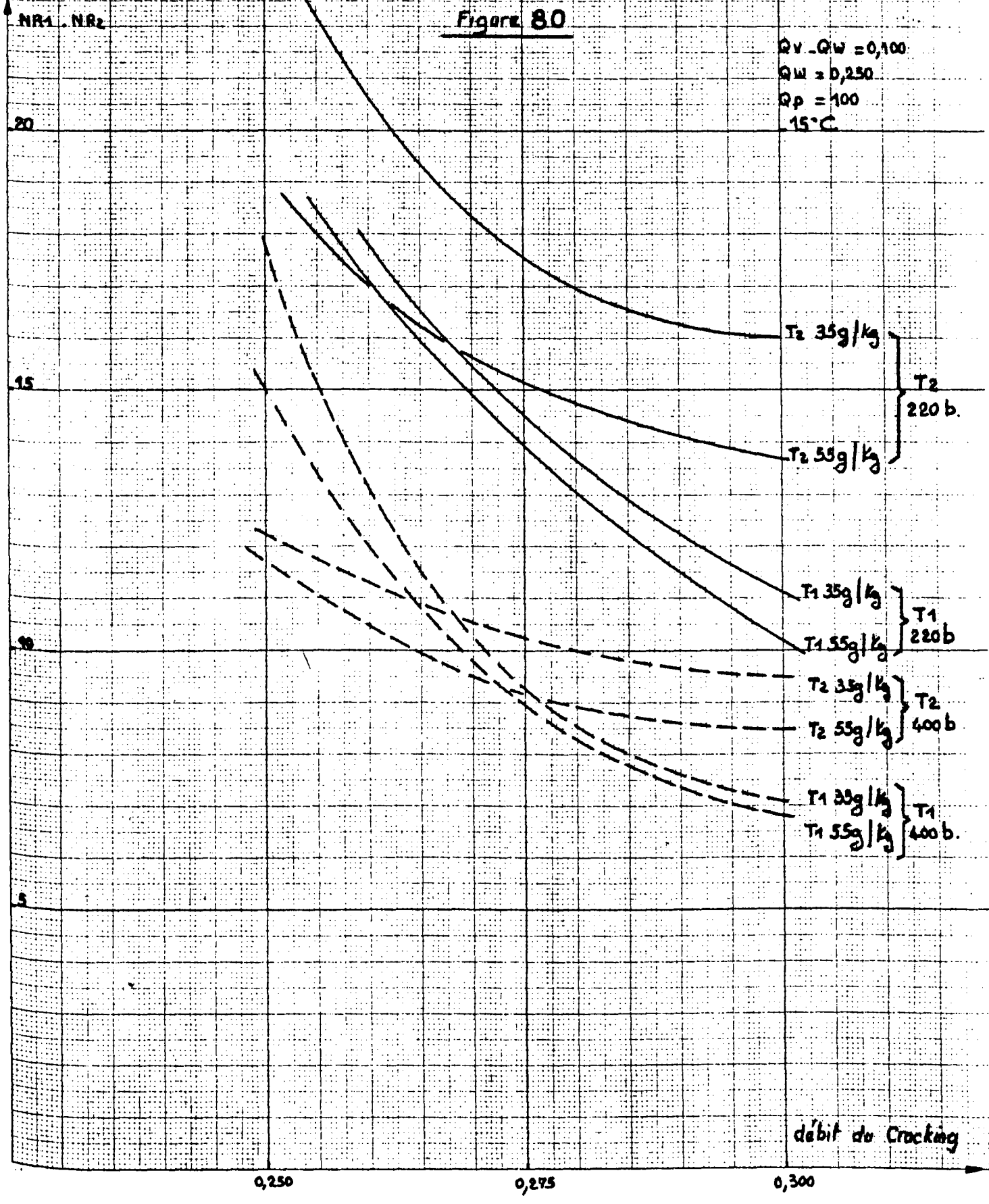
Figure 79



NOMBRE DE PLATEAUX REELS DE T₁ ET T₂ EN FONCTION DU DEBIT
DU CRACKING POUR DIFFERENTES CONCENTRATIONS EN CATALYSEUR/15°C

Figure 80

$Q_v - Q_w = 0,100$
 $Q_w = 0,250$
 $Q_p = 100$
 $15^\circ C$



débit de Cracking

NOMBRE DE PLATEAUX REELS DE T₁ ET T₂ EN FONCTION DU DEBIT
DU CRACKING POUR DIFFERENTES PRESSIONS

Figure 81

Q_w = 0,300
200 N
30°C
35 g/kg
Q_v · Q_w = 0,100
— T₁
- - - T₂

NR1 NR2

40

30

20

10

T₂ 220 b

T₂ 280 b

T₂ 340 b

T₂ 400 b

T₁ 220 b

T₁ 280 b

T₁ 340 b

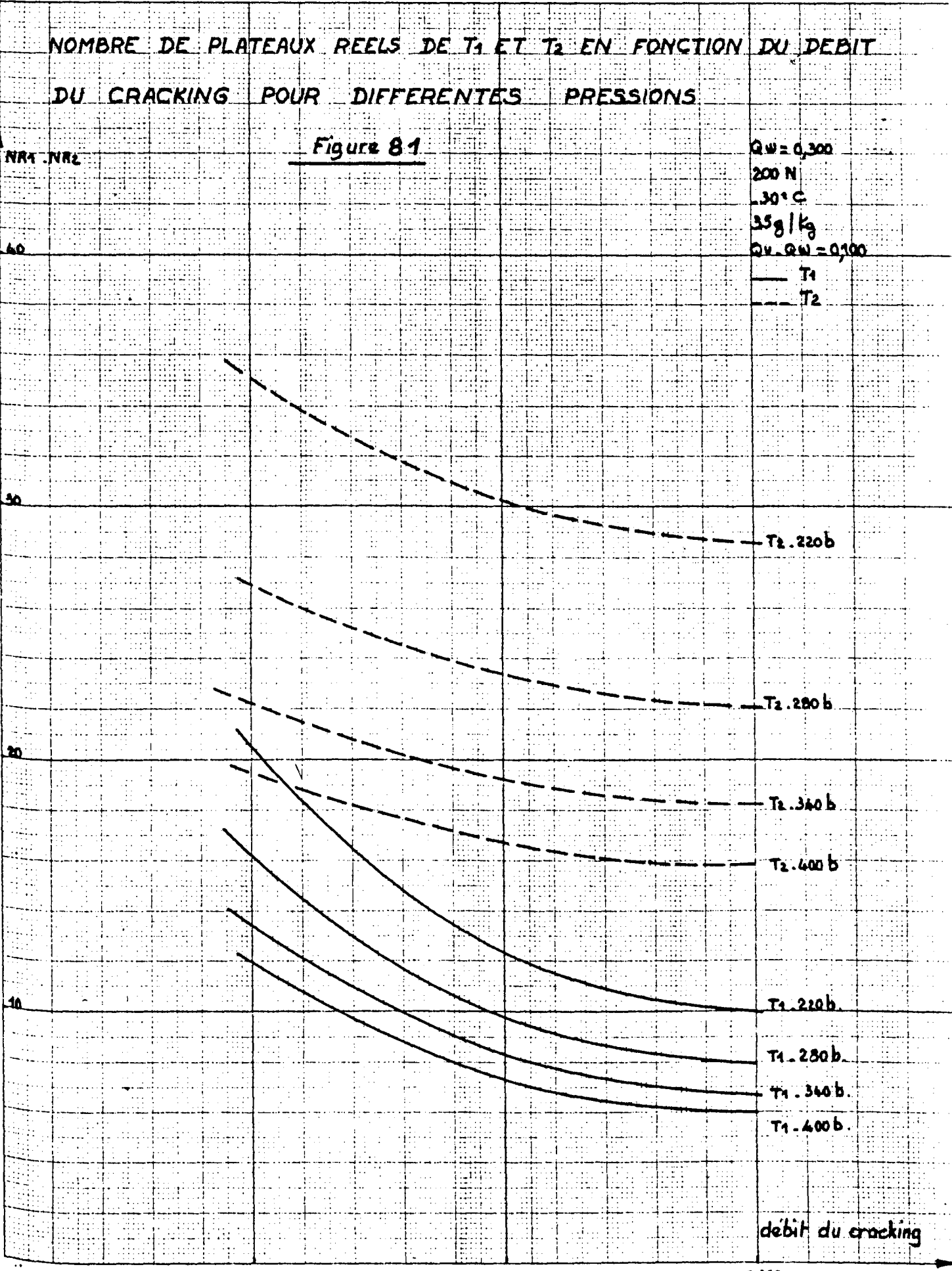
T₁ 400 b

debit du cracking

0,200

0,250

0,300



NOMBRE DE PLATEAUX REELS DE T₁ ET T₂ EN FONCTION DU DÉBIT
DU CRACKING POUR DIFFÉRENTS ENRICHISSEMENTS Q_p

Figure 82

NR₁ NR₂

Q_w = 0,250
-25°C
35 g/kg
Q_v - Q_w = 0,100
—— 400 b
- - - 280 b

25

20

15

10

Q_p = 200

Q_p = 100

T₂
280 b

Q_p = 200

Q_p = 100

T₂
400 b

Q_p = 200

Q_p = 100

T₁ 280 b

Q_p = 100

et 200

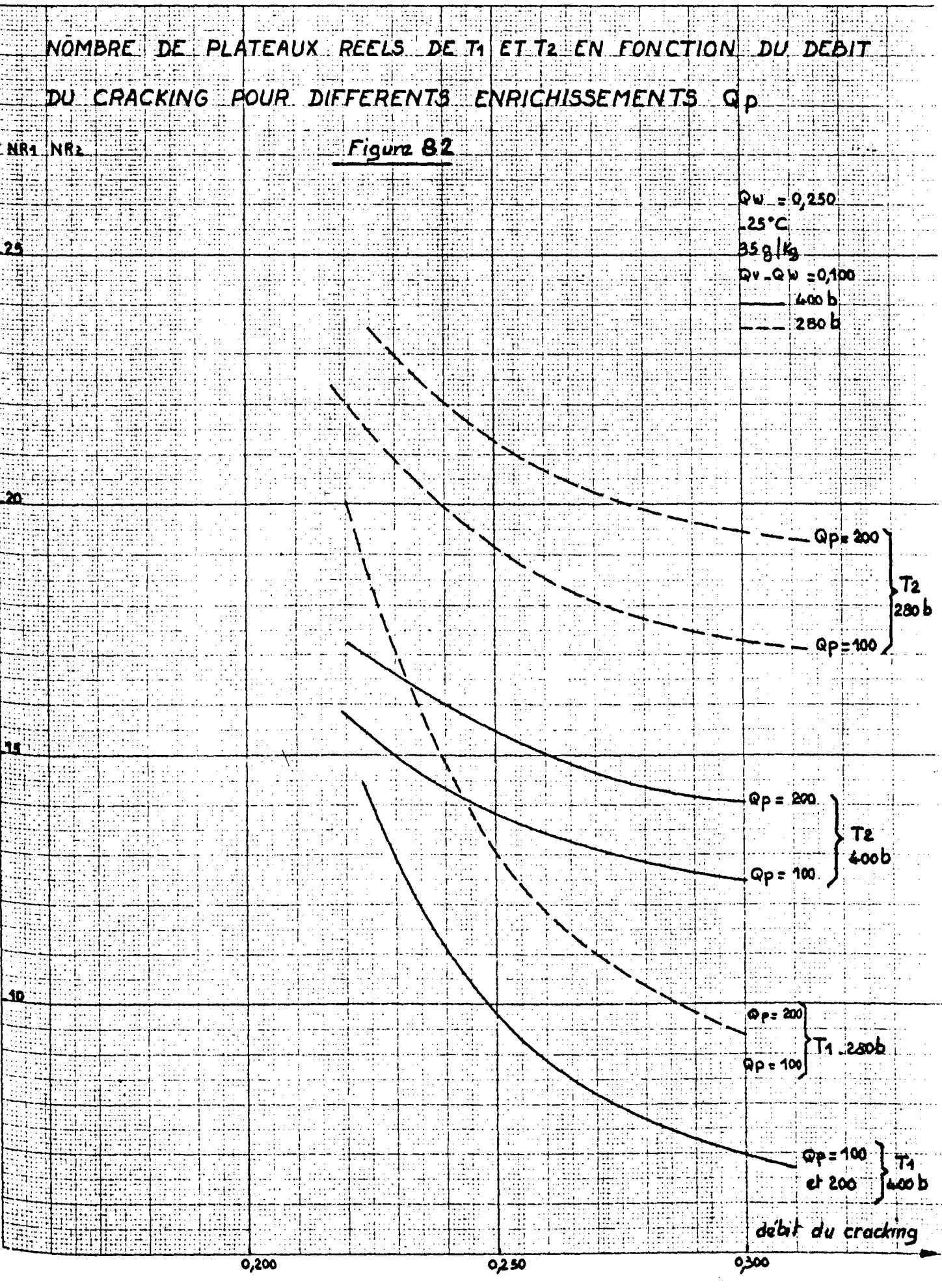
T₁
400 b

débit du cracking

0,200

0,250

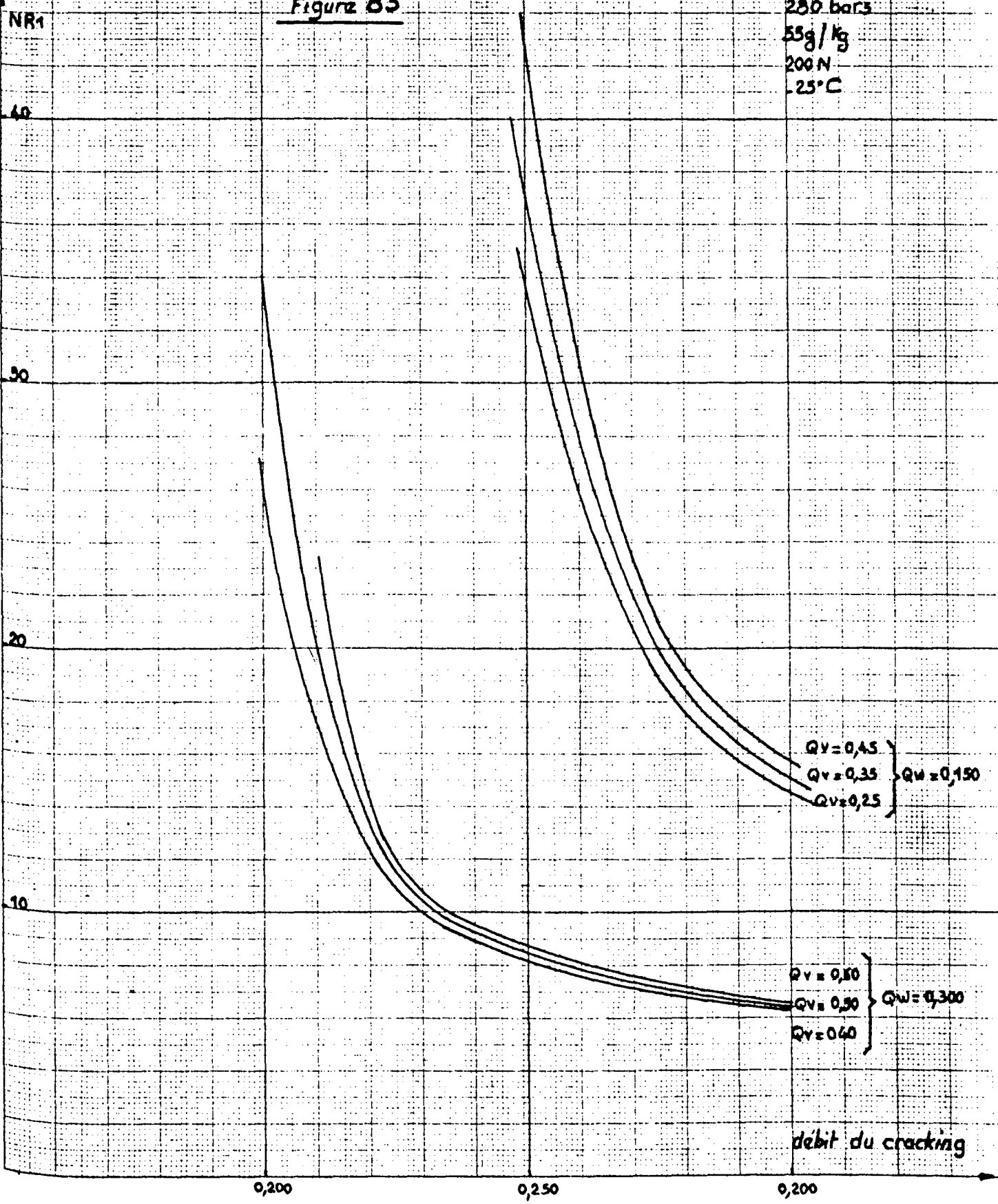
0,300



NOMBRE DE PLATEAUX REELS DE T1 EN FONCTION DU DEBIT
DU CRACKING POUR DIFFERENTES VALEURS DE QV

Figure 83

280 bars
55g/Kg
200 N
-25°C



QV = 0,45 }
QV = 0,35 } QW = 0,150
QV = 0,25 }

QV = 0,50 }
QV = 0,30 } QW = 0,300
QV = 0,40 }

debit du cracking

0,200

0,250

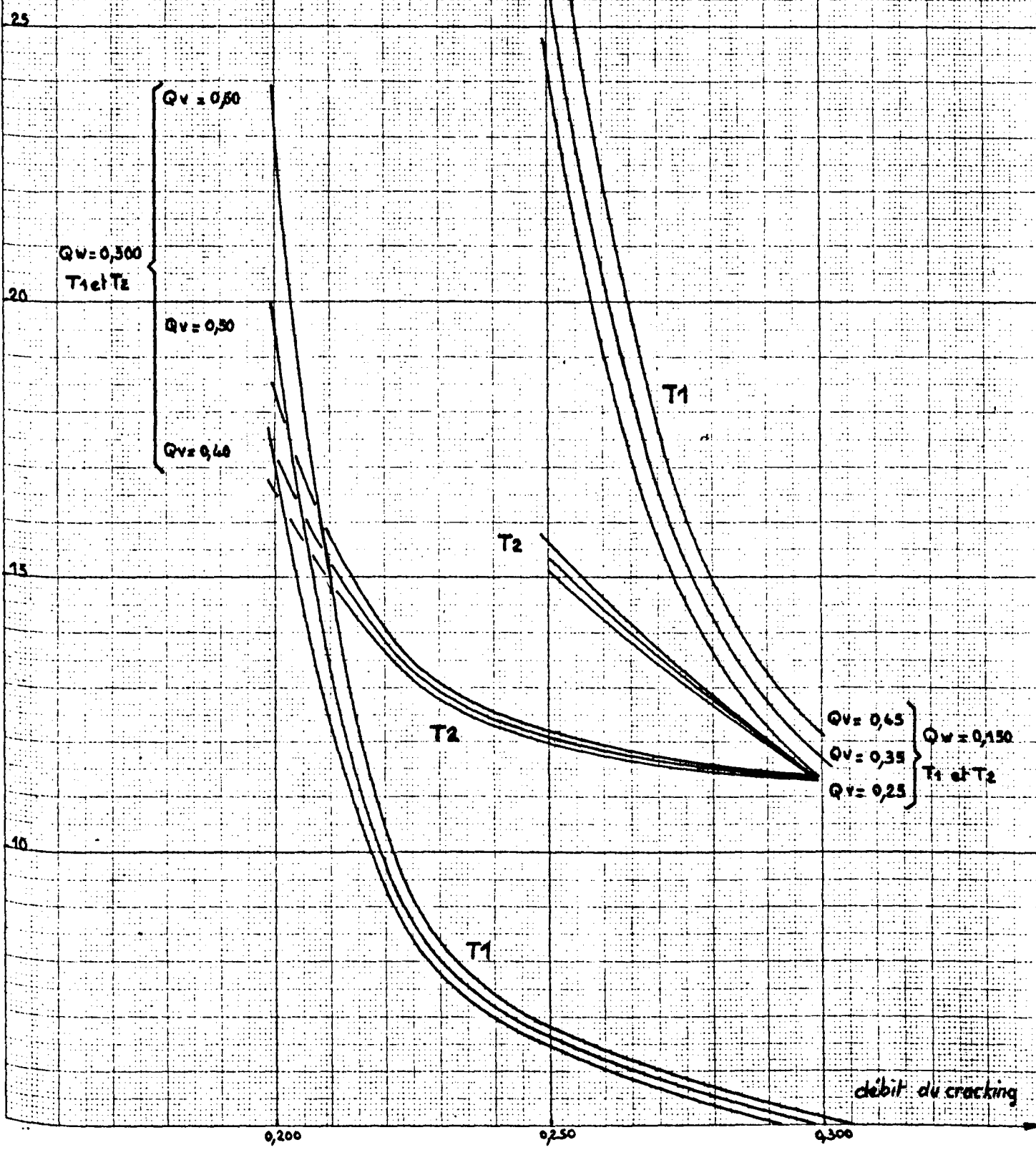
0,200

NOMBRE DE PLATEAUX REELS DE T1 et T2 EN FONCTION DU DEBIT
 DU CRACKING POUR
 DIFFERENTES VALEURS DE QV

400 bars
 55g/kg
 200 N
 -25°C

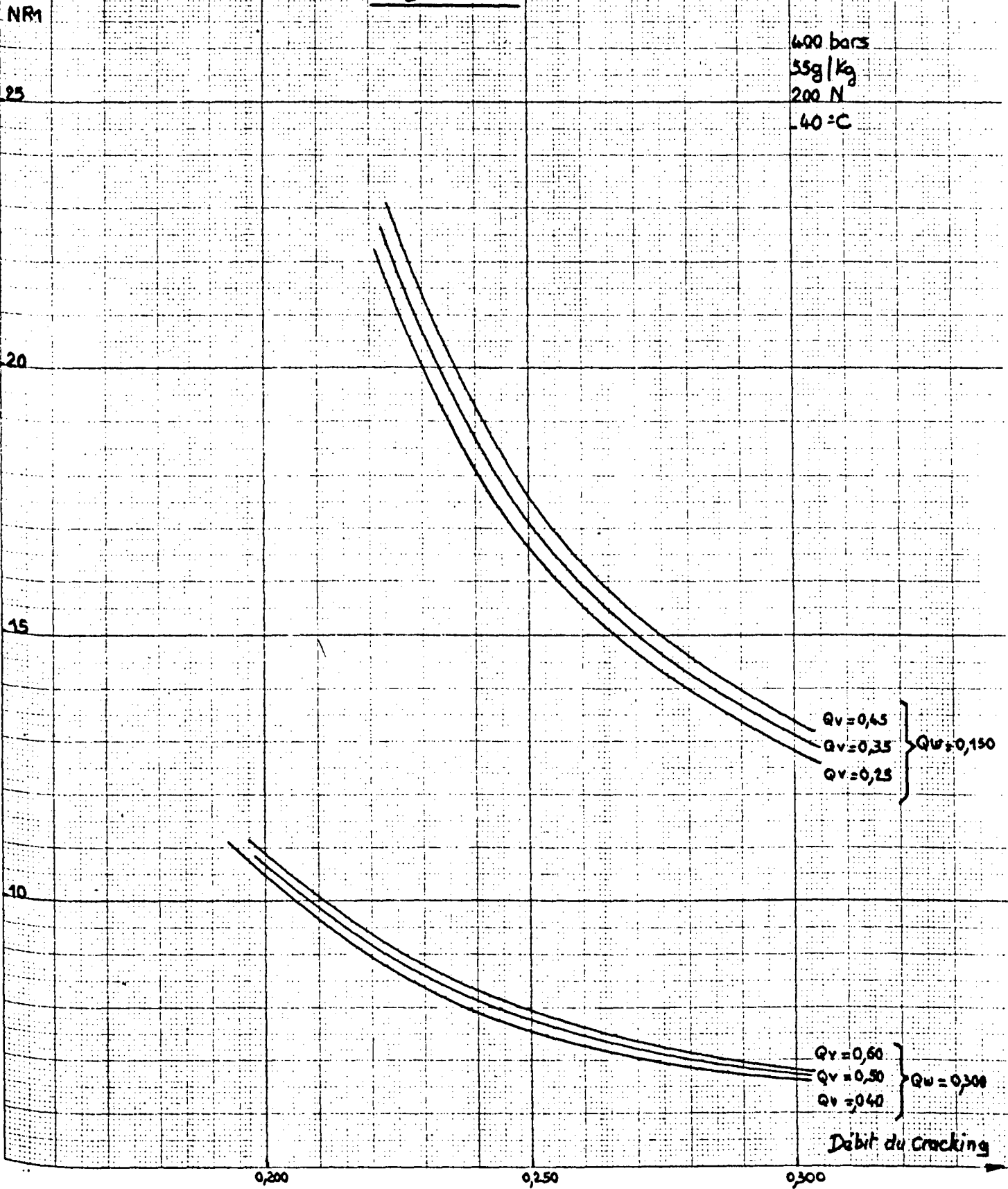
Figure 84

NR1, NR2



NOMBRE DE PLATEAUX REELS DE T₁ EN FONCTION DU DEBIT
DU CRACKING POUR DIFFERENTES VALEURS DE Q_V

Figure 85



NOMBRES DE PLATEAUX THEORIQUES DE T3

EN FONCTION DE Q_V

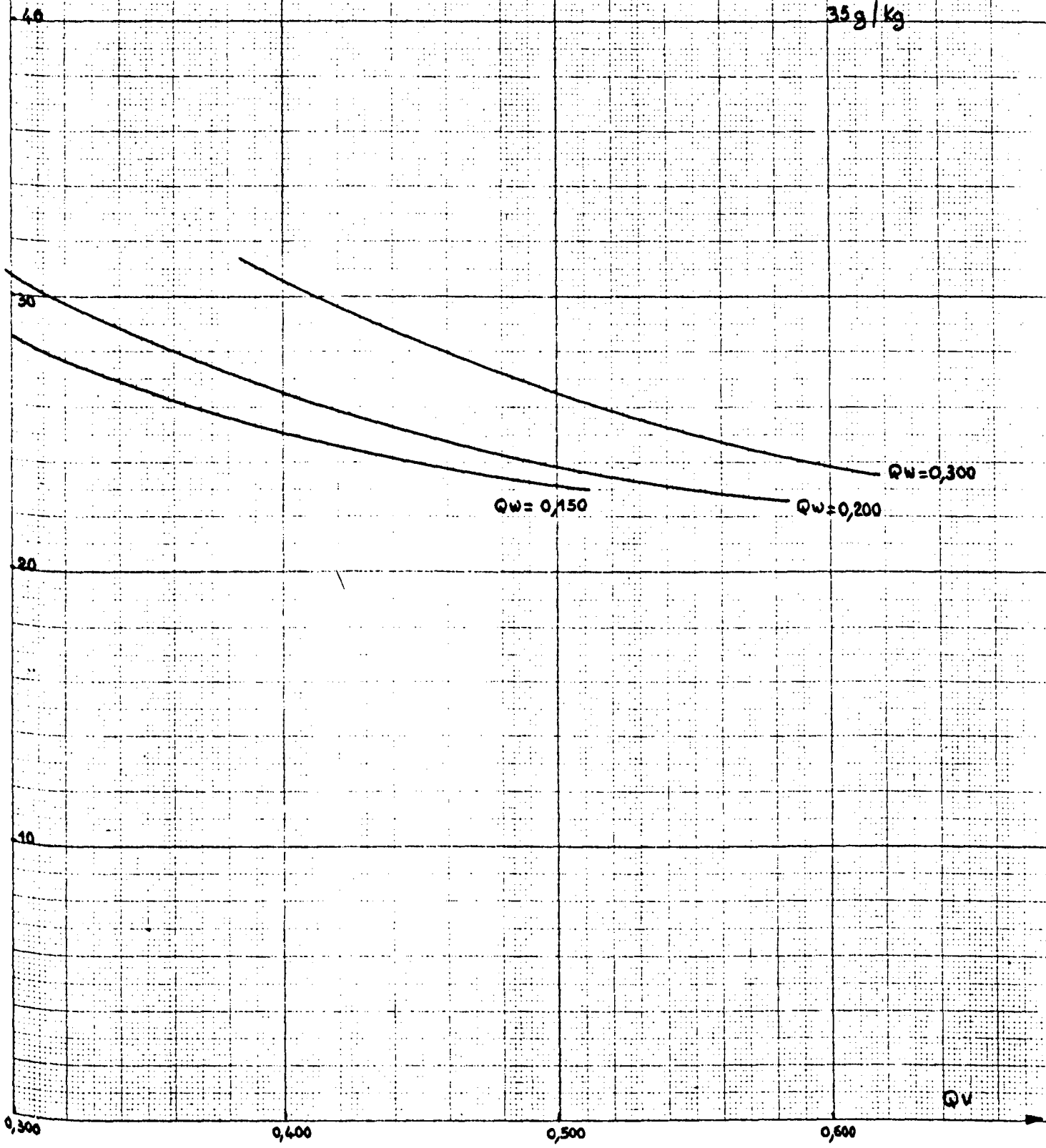
Figure 86

220 bars

-40°C

$Q_p = 100$

35 g/kg

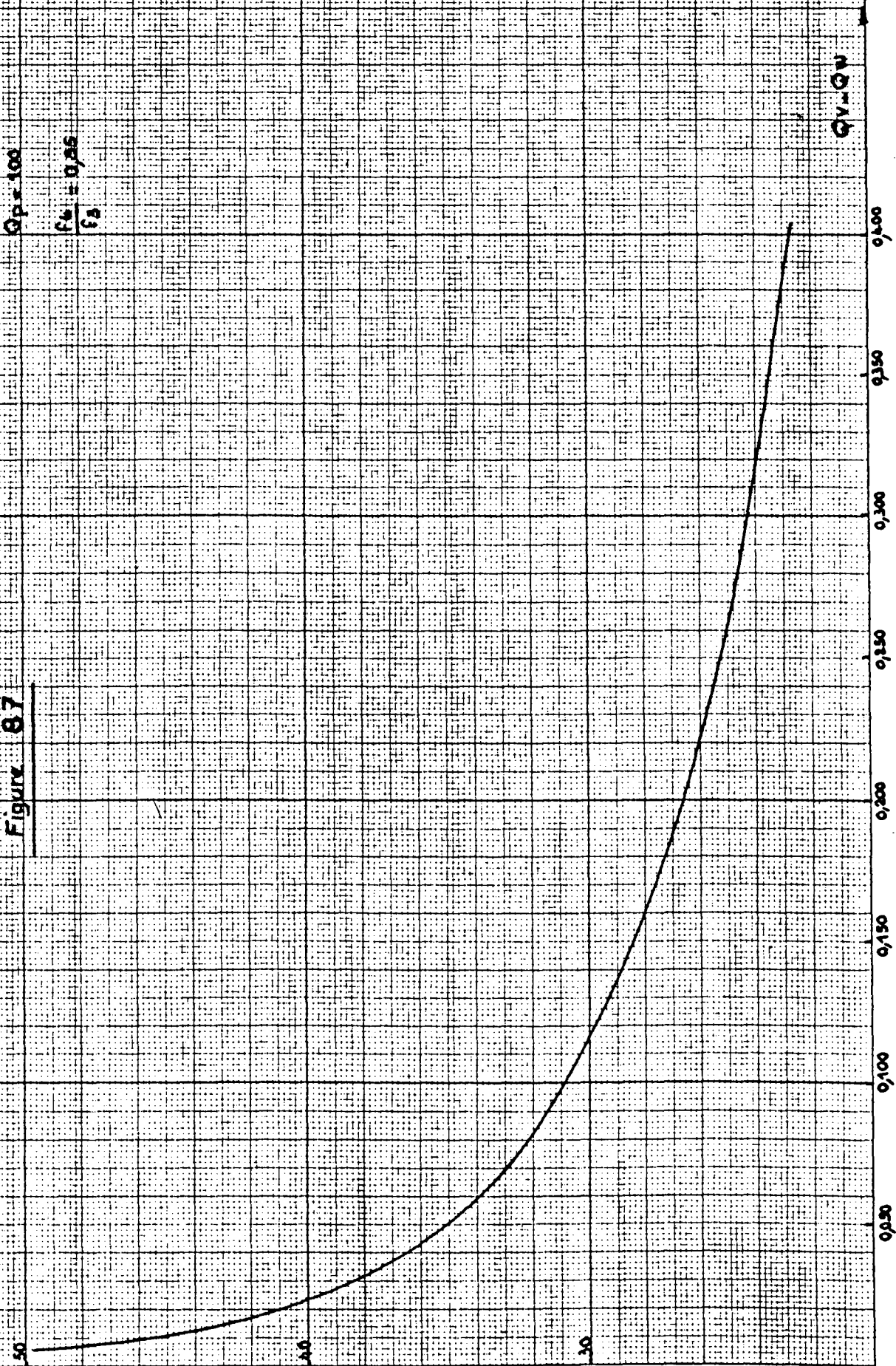


NTS
NOMBRE DE PLATEAUX THEORIQUES DE LA TOUR T3
EN FONCTION DE QV-QW

$Q_p = 100$

$$\frac{F_4}{F_3} = 0,86$$

Figure 87

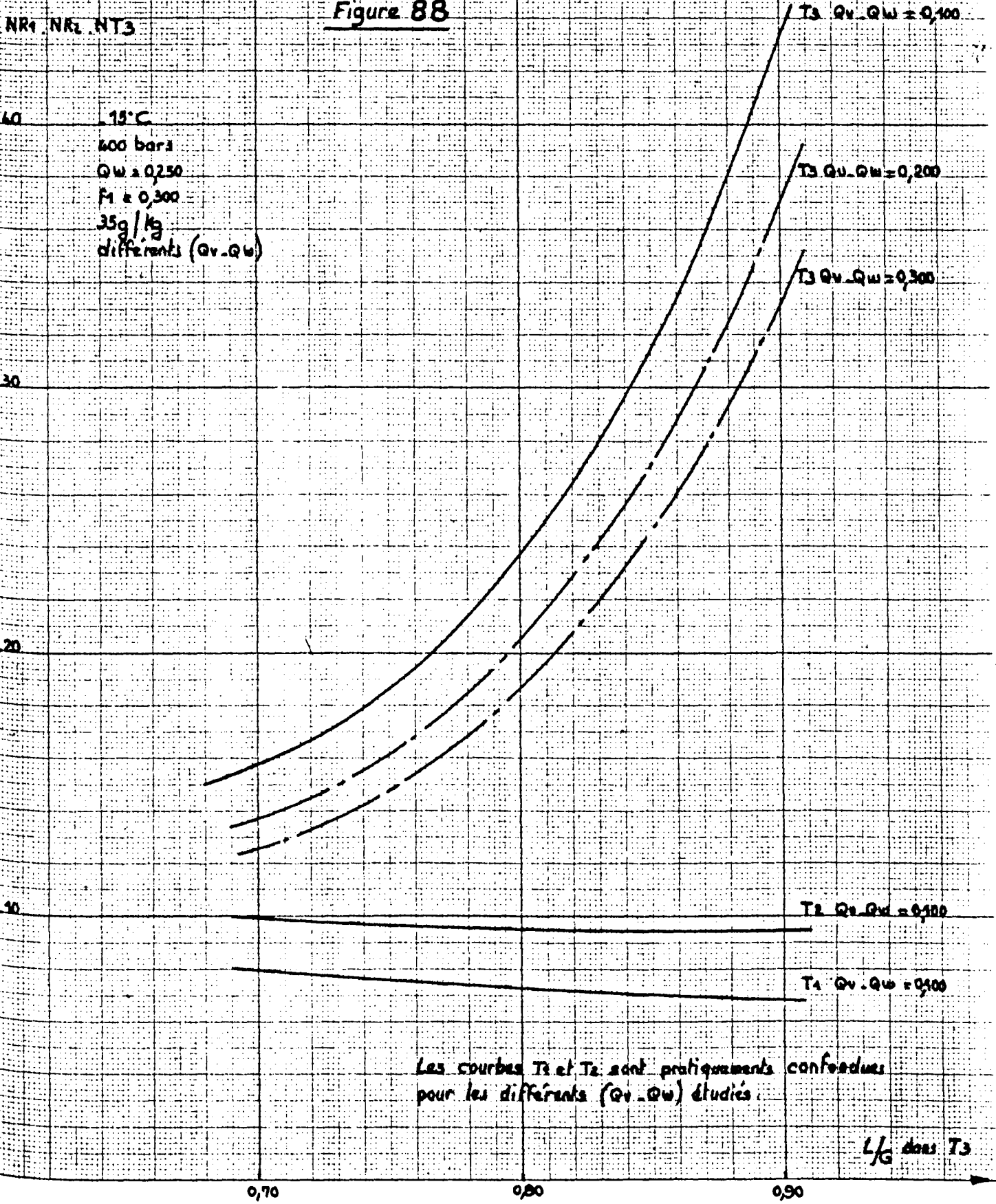


VARIATIONS DU NOMBRE DE PLATEAUX DE T_1, T_2, T_3
 EN FONCTION DU RAPPORT LIQUIDE/GAZ DANS T_3

Figure 88

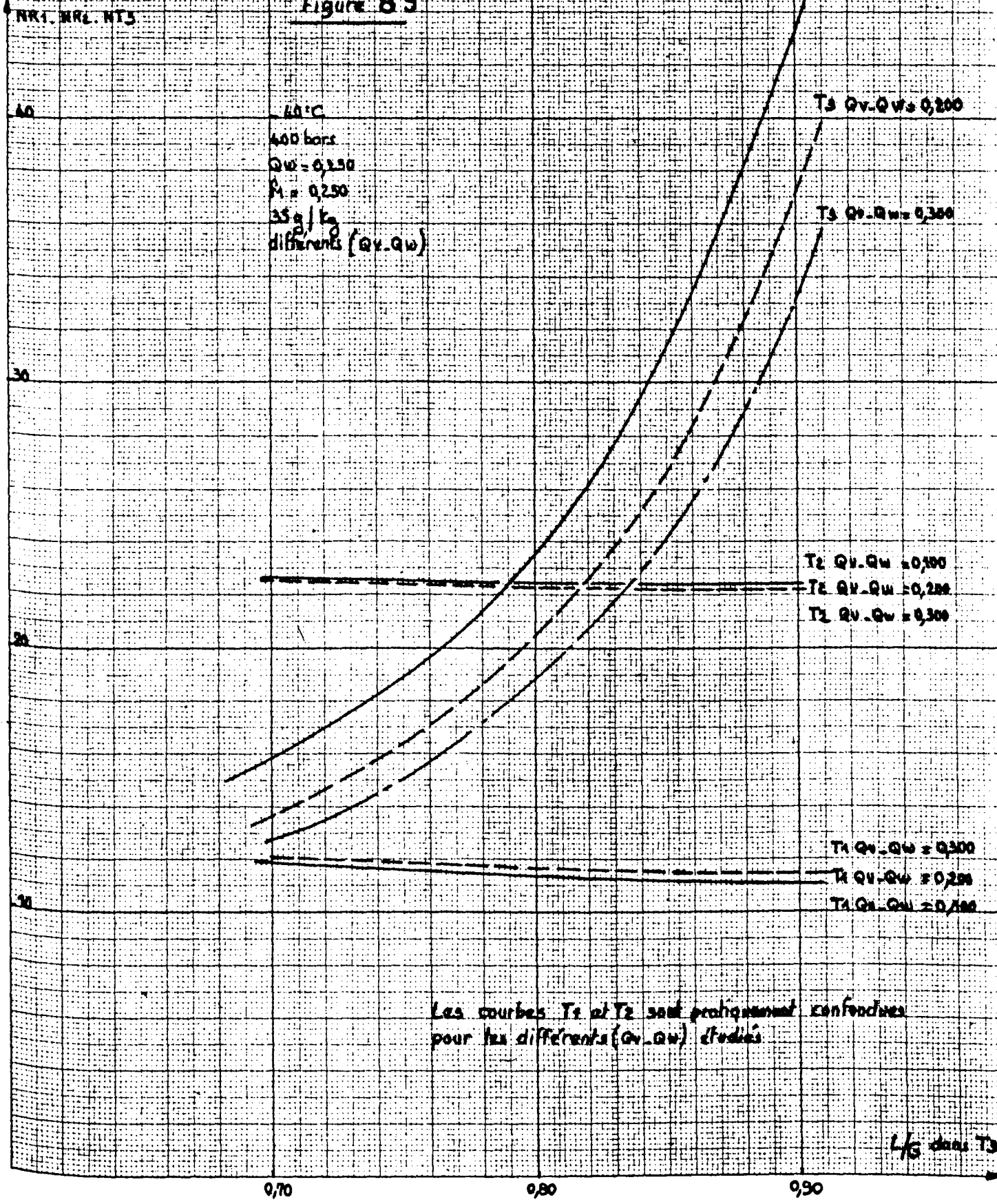
NR_1, NR_2, NT_3

15°C
 600 bars
 $Q_v = 0,250$
 $F_1 = 0,300$
 35g/kg
 différents (Q_v, Q_w)



VARIATIONS DU NOMBRE DE PLATEAUX DE T_1, T_2, T_3
 EN FONCTION DU RAPPORT LIQUIDE/GAZ DANS T_3

Figure 8.9

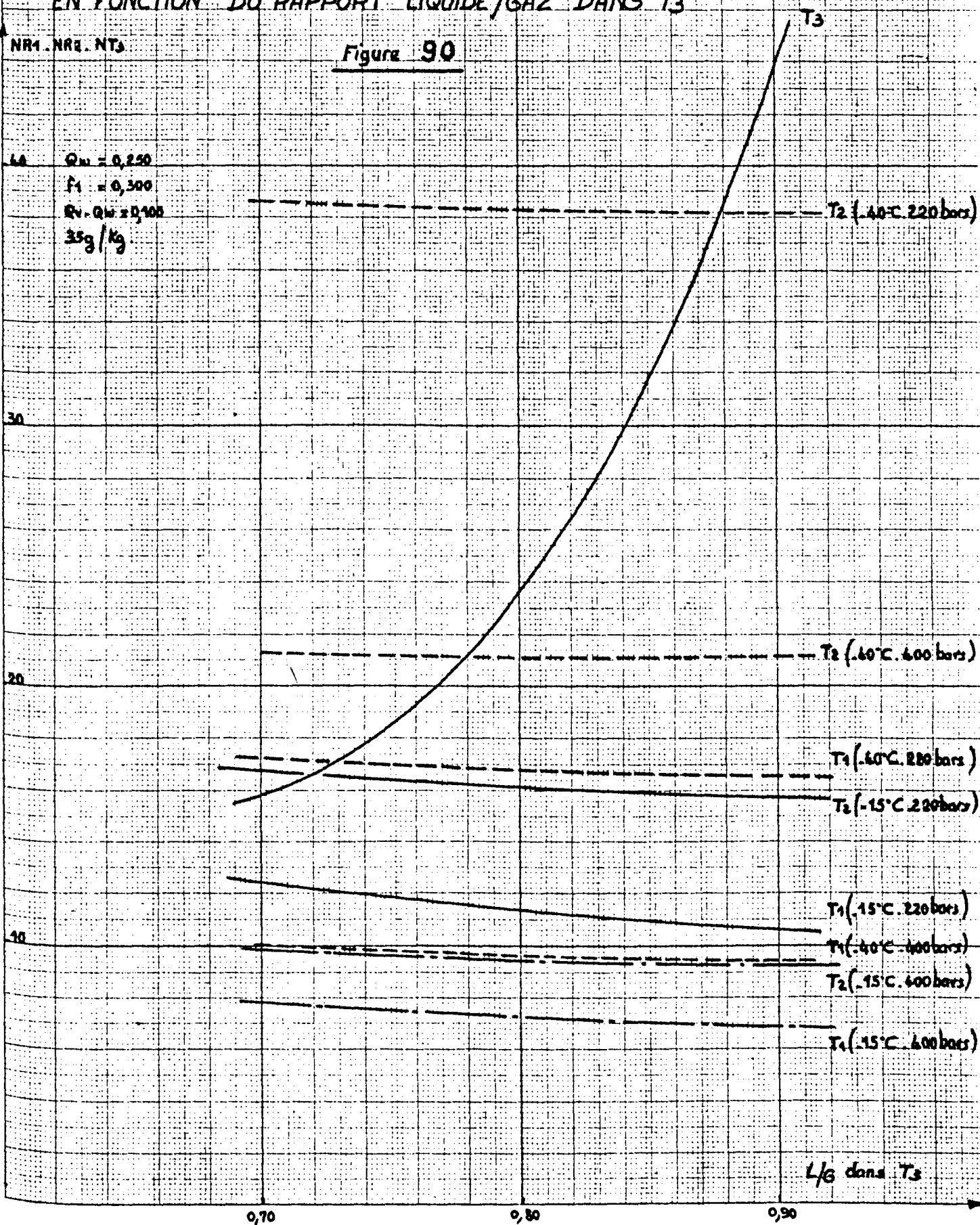


VARIATIONS DU NOMBRE DE PLATEAUX DE T_1, T_2, T_3
 EN FONCTION DU RAPPORT LIQUIDE/GAZ DANS T_3

Figure 90

NR1. NRE. NT3

$Q_{W1} = 0,250$
 $F_1 = 0,300$
 $R_1 - Q_{W1} = 0,100$
 $35g/kg$



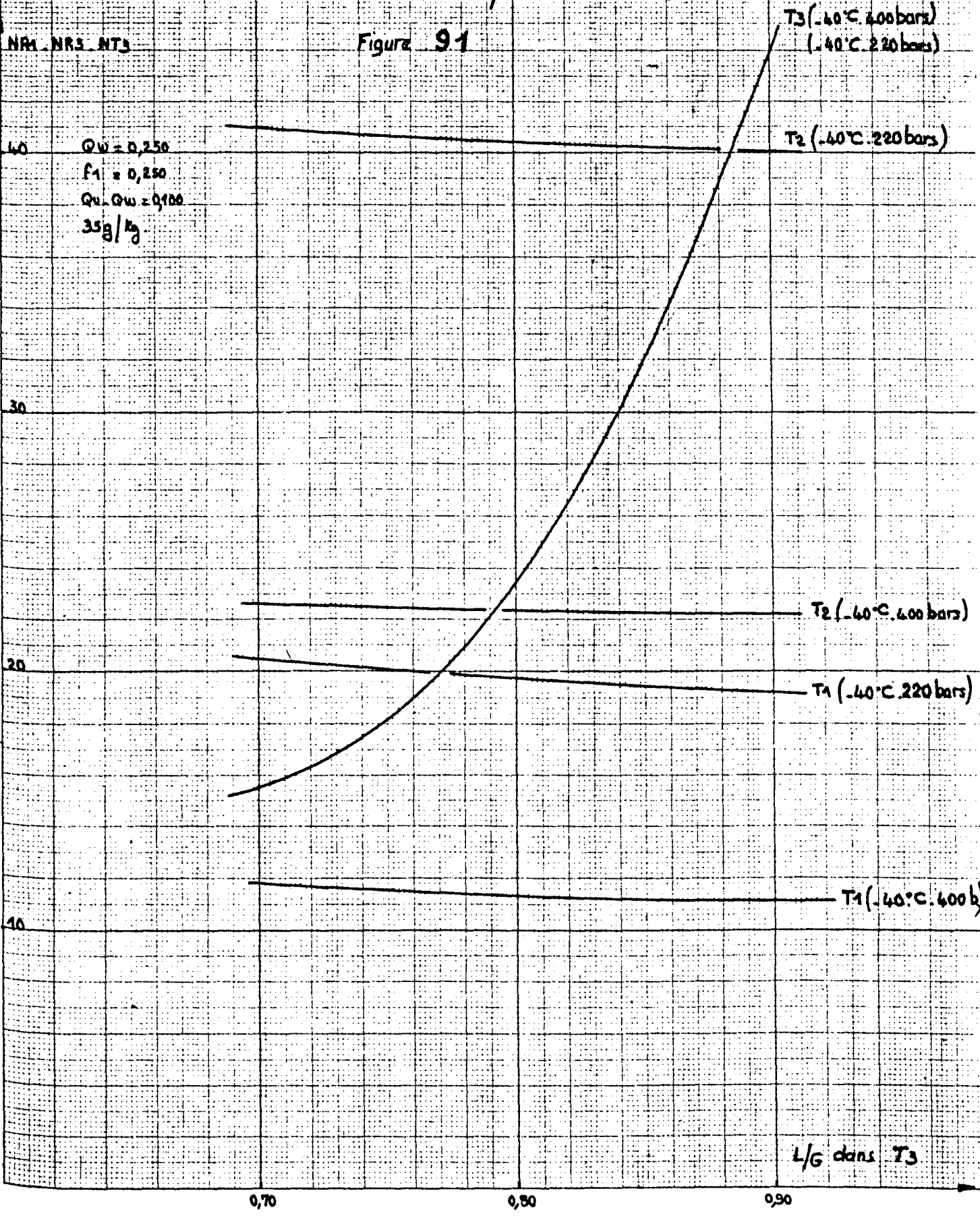
L/G dans T_3

VARIATIONS DU NOMBRE DE PLATEAUX DES TOURS T₁, T₂, T₃,
 EN FONCTION DU RAPPORT LIQUIDE / GAZ DANS T₃

Figure 91

N₁ N₂ N₃

$Q_w = 0,250$
 $f_1 = 0,250$
 $Q_v \cdot Q_w = 0,100$
 $35g/kg$



L/G dans T₃

0,70

0,80

0,90

d'éjecteurs impose la présence de pompes * qui constituent, sur chaque plateau d'échange, une source de chaleur. Les températures sont donc variables d'un plateau à l'autre, nous avons calculé les profils de température le long d'une tour pour différentes conditions.

1 - Equations - Bilans matière et chaleur

Considérons les différents plateaux d'une tour, telle qu'elle est symbolisée sur la figure 92. Si une quantité de chaleur M est dégagée sur chaque plateau, il y a vaporisation ou condensation d'ammoniac et les débits L et G varient d'un plateau à un autre.

Si H_0 , H'_0 et H''_0 sont les enthalpies du gaz et du liquide définies à une température de référence, et C_p , C'_p et C''_p les chaleurs spécifiques des fluides (supposées constantes dans un faible domaine de températures: de l'ordre de 10°C), le bilan calorifique du premier plateau 21 s'écrit:

$$M + G_1(H_0 + C_p \Delta t_{10}) + L_2(H'_0 + C'_p \Delta t_{32}) = L_1(H'_0 + C'_p \Delta t_{21}) + G_2(H''_0 + C''_p \Delta t_{21}) \quad (1)$$

il y a vaporisation ou condensation d'une quantité $G_1(t_{21} - t_{10})$ d'ammoniac c'est à dire que:

$$L_1(H'_0 + C'_p \Delta t_{21}) = L_2(H'_0 + C'_p \Delta t_{21}) - G_1(t_{21} - t_{10})(H'_0 + C'_p \Delta t_{21})$$

et

$$G_2(H''_0 + C''_p \Delta t_{21}) = G_1(H_0 + C_p \Delta t_{21}) + G_1(t_{21} - t_{10})(H'_0 + C'_p \Delta t_{21} + \Delta h_{21})$$

Δh_{21} étant la chaleur de vaporisation de l'ammoniac. En tenant compte de ces deux dernières équations, l'équation 1 devient:

$$M + G_1 C_p (t_{10} - t_{21}) - G_1 (t_{21} - t_{10}) \Delta h_{21} + L_2 C'_p (t_{32} - t_{21}) = 0 \quad (2)$$

qui est l'équation du bilan calorifique, le bilan matière étant donné par les équations (3) et (4):

$$G_2 = G_1 + G_1 (t_{21} - t_{10}) \quad (3)$$

$$L_1 = L_2 - G_1 (t_{21} - t_{10}) \quad (4)$$

* - La perte de charge des éjecteurs ne peut être compensée par une hauteur de liquide, comme c'est le cas dans les plateaux perforés classiques.

De la même manière, nous pouvons écrire pour le plateau suivant, le plateau 32:

$$M + G_2 C_p (t_{21} - t_{32}) - G_2 l (t_{32} - t_{21}) \Delta h_{32} + L_3 C'_p (t_{43} - t_{32}) = 0$$

$$G_3 = G_2 + G_2 l (t_{32} - t_{21})$$

$$L_2 = L_3 - G_2 l (t_{32} - t_{21})$$

et ainsi jusqu'au plateau de tête de colonne.

Il faut remarquer que le facteur de saturation l ne peut être considéré comme constant que si les variations de températures sont faibles (inférieures à 10°C). En réalité le facteur l varie d'un plateau à l'autre. Nous supposons également la chaleur de vaporisation constante:

$$\Delta h_{21} = \Delta h_{32} = \Delta h_{54} = \Delta h = \text{constante}$$

Notons aussi que le calcul précédent suppose que les fluides sortent de chaque plateau à la même température (Fig. 92).

- Application

Nous avons appliqué les équations précédentes à une colonne de 7 plateaux; les débits d'entrée des fluides G_1 et L_8 étant connus, ainsi que leurs températures t_{10} et t_{98} .

Nous disposons ainsi de 21 équations à 21 inconnues qui sont:

les températures des plateaux $t_{21}, t_{32}, t_{43}, t_{54}, t_{65}, t_{76}, t_{87}$

les débits $L_7, L_6, L_5, L_4, L_3, L_2, L_1$

$G_2, G_3, G_4, G_5, G_6, G_7, G_8$

Les données sont les suivantes:

pression: 220 bar

$t_{10} = t_{98} = 248^\circ\text{K}$

$l = 0,00150 \text{ kg}/^\circ\text{C}$

$C_p = 0,900 \text{ Kcal/kg } ^\circ\text{C}$ (gaz de synthèse ($\text{N}_2 + 3\text{H}_2$) saturé d'ammoniac à 220 bar et aux environs de 248°K)

$C'_p = 1,020 \text{ Kcal/kg } ^\circ\text{C}$ (ammoniac à 220 bar et aux environs de 248°K)

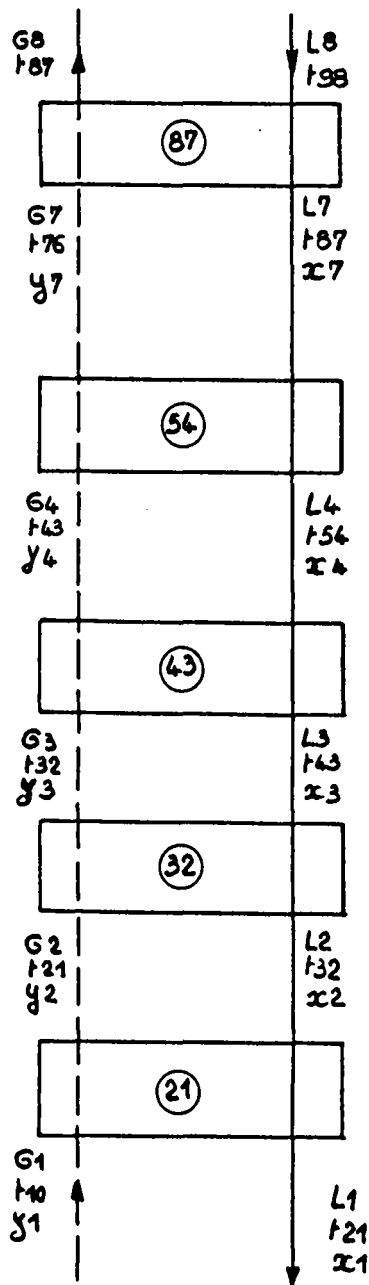
$\Delta h = 310 \text{ Kcal/kg}$ (chaleur de vaporisation de NH_3 à 220 bar et aux environs de 248°K)

$L_8 = 4200 \text{ kg/h}$

Nous avons fait varier le débit de gaz G_1 de 4200 à 10200 kg/h et la quantité de chaleur M dégagée sur chaque plateau de 860 à 6020 Kcal/heure. Les profils de températures sont tracés sur les figures 93 et 94. Il existe un plateau de température maxima, les calories dégagées étant repoussées vers ce plateau par

ECHAUFFEMENT DANS LES TOURS D'ECHANGE ISOTOPIQUE

Figure 92



L_1, L_2, L_3 , débits de liquide

G_1, G_2, G_3 débits du gaz

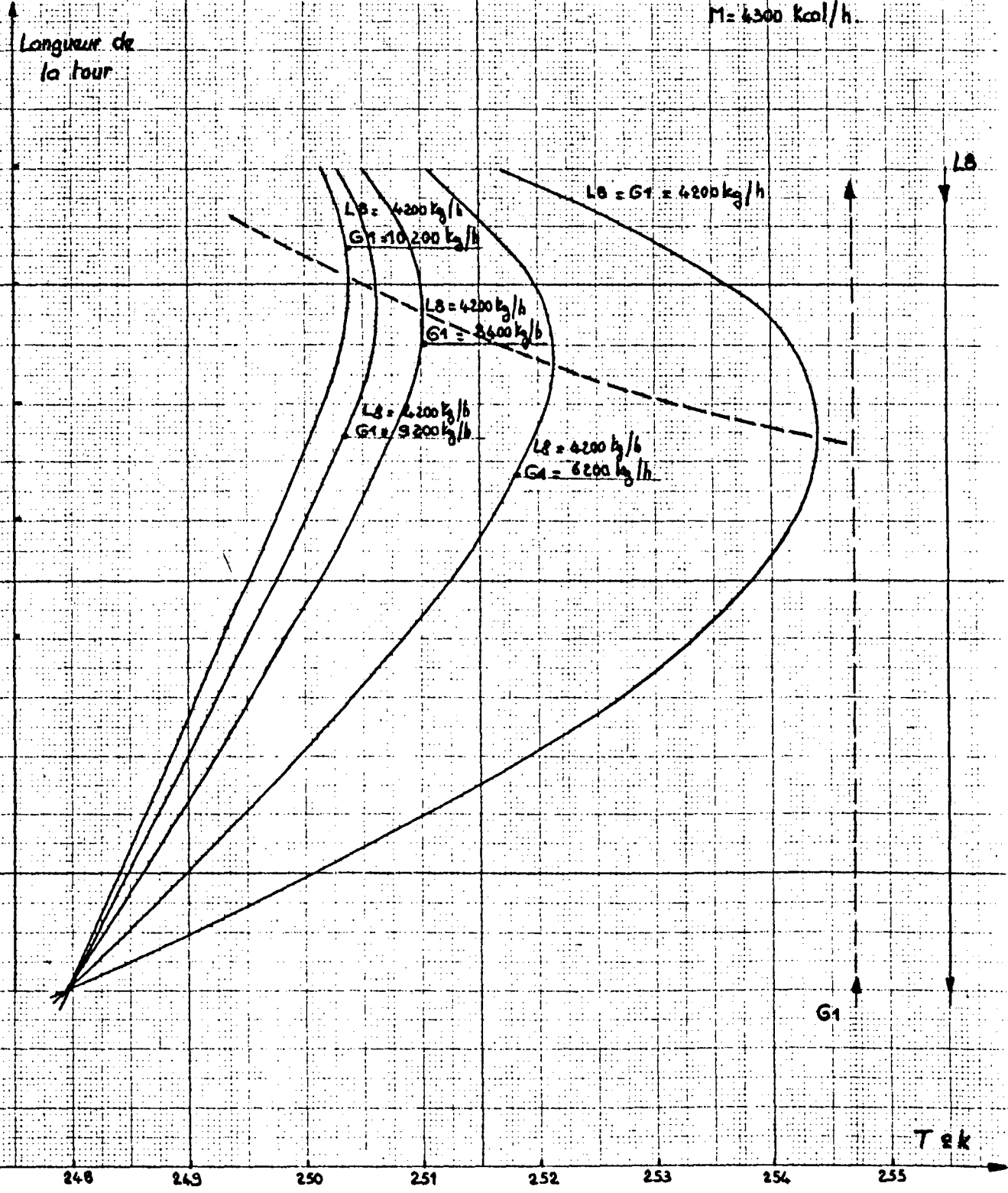
t_{10}, t_{21} températures °K

x, y teneurs isotopiques

PROFILS DE TEMPERATURE
DANS UNE TOUR D'ECHANGE NH₃-H₂
POUR DIFFERENTS DEBITS

Figure 93

P = 220 bars
 M = 4300 kcal/h.

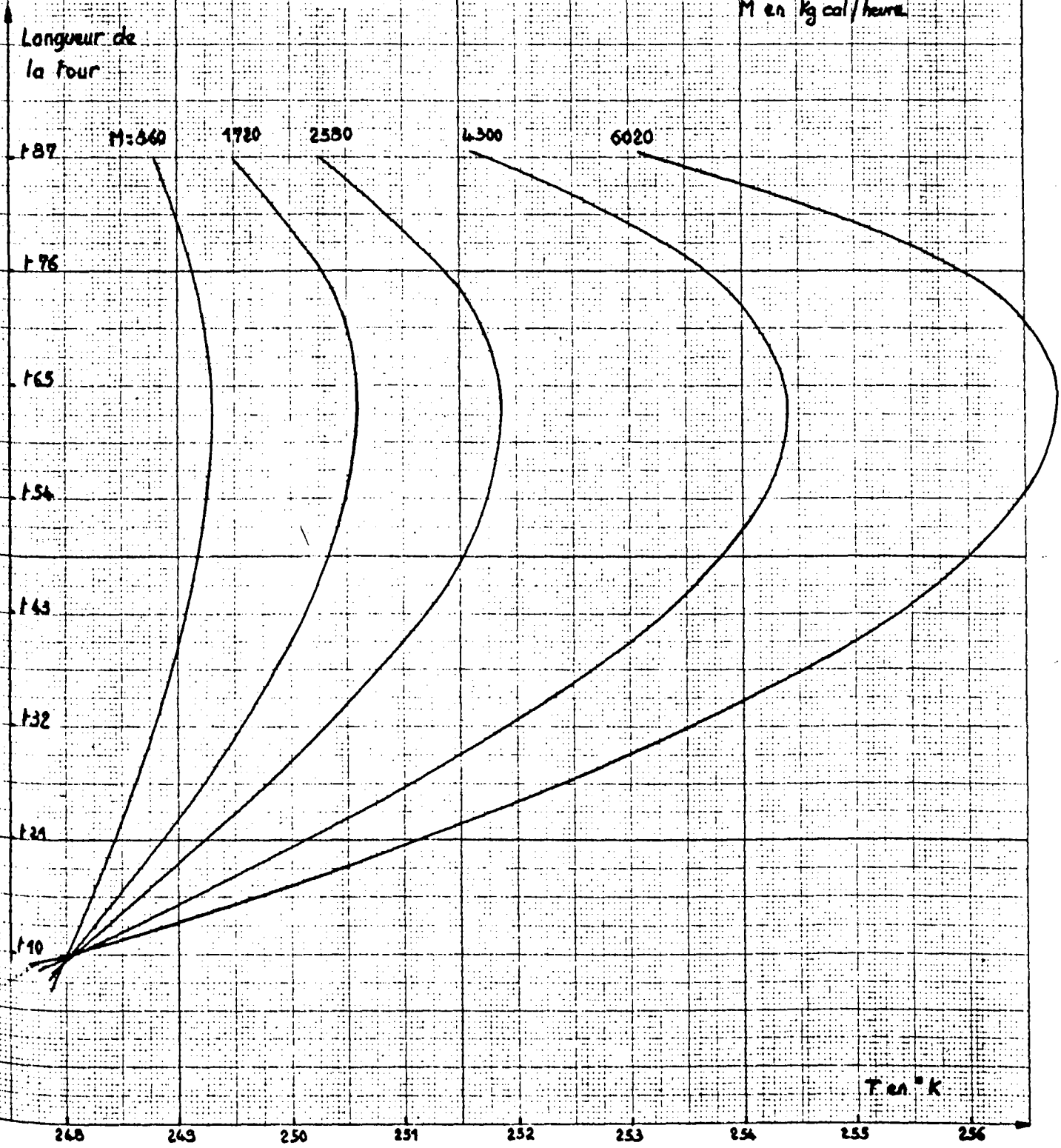


PROFILS DE TEMPERATURE
 DANS UNE TOUR D'ECHANGE $NH_3.H_2$

POUR DIFFERENTES QUANTITES DE CHALEUR DEGAGEES
 SUR CHAQUE PLATEAU

Figure 94

$P = 220$ bars
 $L = G = 6200$ kg/h
 M en Kcal/heure



les deux fluides entrants. Si, à débit liquide constant, on fait croître le débit gazeux on constate un abaissement de l'échauffement et un déplacement du maximum de température dans le sens de circulation du fluide prépondérant. Enfin, pour des débits égaux $L_g = G_1 = 4200 \text{ kg/h}$ et $M = 4300 \text{ Kcal/h}$ nous avons fait varier le nombre de plateaux entre 5 et 10. (Fig. 95). L'accroissement de température passe alors de $3,5^\circ\text{C}$ à 11°C .

2 - Equations d'échange isotopique

La température variant de plateau à plateau comme nous venons de le voir, il devient nécessaire, dans certaines conditions (par exemple, pour une colonne de 7 plateaux, lorsque $L_g = G_1 = 4200 \text{ kg/h}$ et $M > 860 \text{ Kcal/h}$) de calculer les enrichissements dans les colonnes d'échange isotopique plateau par plateau et non plus globalement.

Reprenons la colonne symbolisée sur la figure 28

L'efficacité de Murphree, calculée sur le gaz humide pour le plateau 21 est égale à:

$$E_{21} = \frac{y_1 - y_2}{y_1 - \frac{x_1}{\alpha_{21}}} \quad (5)$$

x et y étant les teneurs isotopiques (Fig. 92) et α_{21} le facteur de séparation effectif

Le bilan isotopique du plateau 21 s'écrit:

$$G_1 y_1 + L_2 x_2 = L_1 x_1 + G_2 y_2 \quad (6)$$

On peut également faire le calcul en considérant le gaz sec et en utilisant le facteur de séparation α_{1g}

- Application

Nous avons repris l'exemple précédent d'une colonne de 7 plateaux, pour laquelle $M = 4300$, $t_{98} = t_{10} = 248^\circ\text{K}$, pression 220b, $L_g = G_1 = 4200 \text{ kg/h}$

Nous donnons $x_1 = 100$ et $y_1 = 96$

Les équations (5) et (6) répétées pour chaque plateau constituent un système de 14 équations à 14 inconnues. En effet les débits G et L sont connus grâce au calcul précédent et le profil de température nous permet de calculer, pour chaque plateau, le coefficient de séparation effectif et l'efficacité correspondante. Les 14 inconnues sont donc les teneurs: $x_2, x_3, \dots, x_8; y_2, y_3, \dots, y_8$.

Nous avons porté sur la figure 96 les teneurs ainsi calculées et celles obtenues pour une température constante de 248°K dans la tour, les autres conditions étant identiques.

Les valeurs de α_{eff} et E_G retenues pour le calcul sont les suivantes:

N° plateau	21	32	43	54	65	76	87
α_{eff}	4,68	4,57	4,50	4,46	4,45	4,48	4,59
E_G	0,328	0,354	0,372	0,385	0,388	0,377	0,350
T°K	250,09	251,9	253,30	254,20	254,40	253,66	251,68

TABLEAU 59

On peut calculer, par la formule de Colburn, en supposant une température constante dans la tour de 248°K, quel serait le nombre de plateaux nécessaires pour obtenir les teneurs en haut de la tour, (calculées comme nous venons de le montrer). On a ainsi une idée de l'erreur commise en supposant les températures constantes.

Pour l'application présente on trouve 8,2 plateaux au lieu de 7. Nous avons pris ici un cas extrême; dans la plupart des cas réels, l'erreur faite en adoptant le calcul global, est inférieure à un plateau réel.

F - ESSAI D'OPTIMISATION - METHODE DE CALCUL

1 - Paramètres

Nous avons vu que la définition d'un schéma nécessitait le choix d'un grand nombre de paramètres. Il est cependant facile de montrer que la plupart de ces paramètres peuvent être fixés a priori. En effet:

- L'enrichissement primaire Q_p est une fonction des fuites inévitables sur le circuit riche en deutérium de l'usine d'eau lourde. Nous faisons un choix raisonnable en prenant pour Q_p une valeur de cent fois la teneur naturelle. En réalité ce choix ne peut s'avérer justifié qu'après plusieurs années de fonctionnement.

- La pression de fonctionnement de l'usine d'eau lourde doit être

PROFILS DE TEMPERATURE

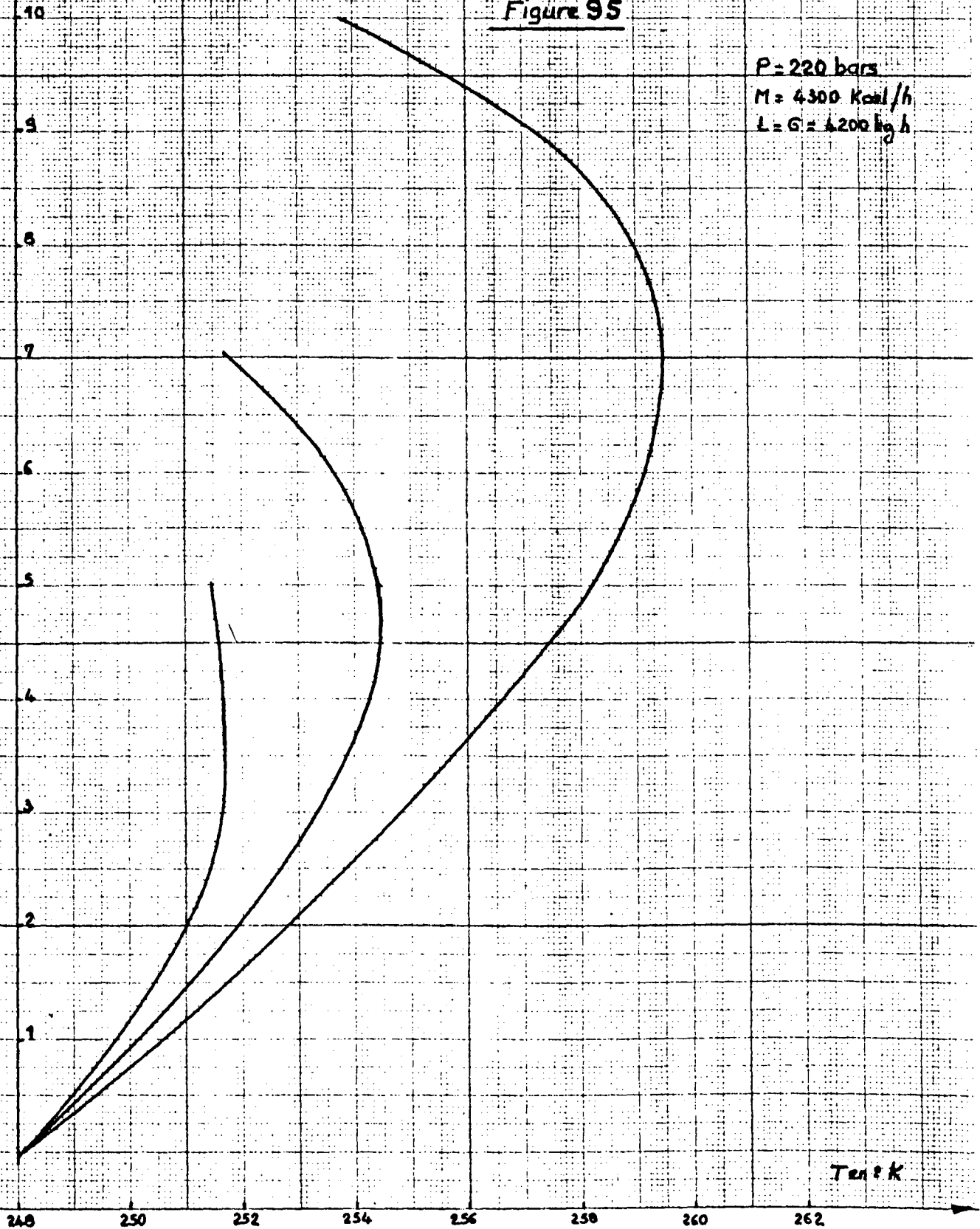
DANS UNE TOUR D'ECHANGE NH₃ - H₂

POUR DIFFERENTES LONGUEURS DE TOUR 5, 7, 10 PLATEAUX

Longueur de la Tour
Plateaux

Figure 95

$P = 220$ bars
 $M = 4300$ Kcal/h
 $L = G = 6200$ kg/h



Temp K

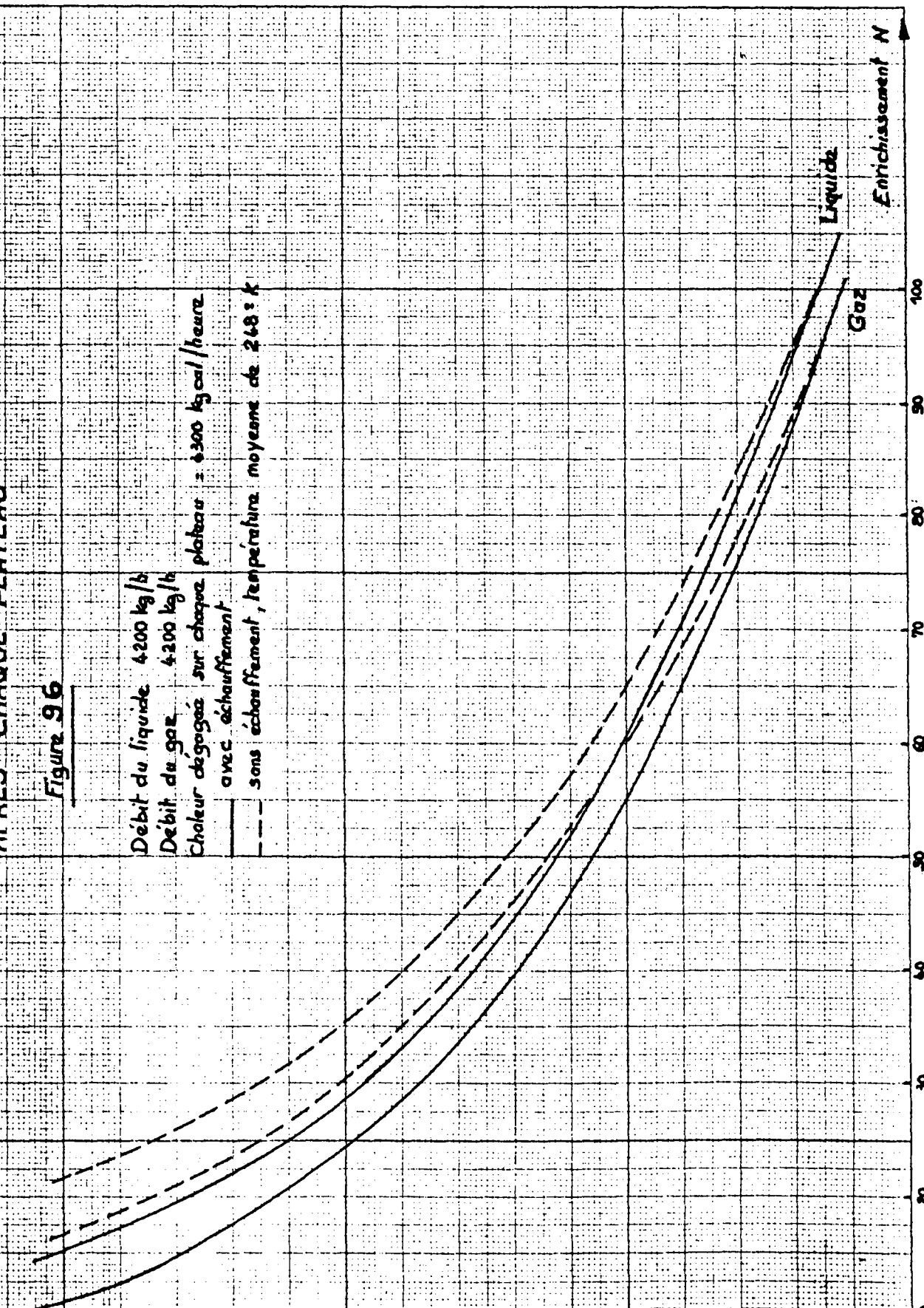
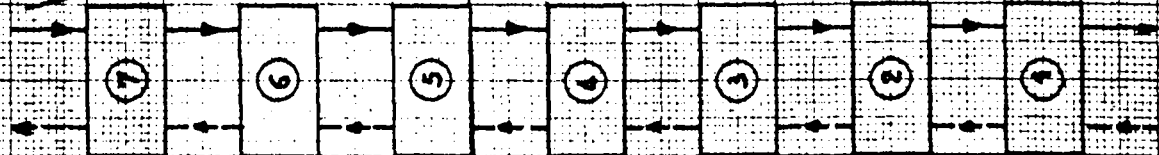
TOUR D'ENRICHISSEMENT ISOTOPIQUES DU GAZ ET DU LIQUIDE

APRES CHAQUE PLATEAU

Figure 96

Débit du liquide 4200 kg/h
 Débit du gaz 4200 kg/h
 Chaleur dégagée sur chaque plateau = 4300 kcal/heure
 avec échangeur
 sans échangeur, température moyenne de 248°K

Plateaux



Liquide

Gaz

Enrichissement N

100

50

20

40

30

20

10

aussi proche que possible de la pression de synthèse de l'ammoniac^{*}, ceci ressort très clairement du paragraphe D et de la figure 20.

Compte tenu des pertes de charge de l'usine d'eau lourde et des différents appareils de liaison, nous prendrons une pression de fonctionnement de 220 bar pour une usine de synthèse travaillant à 200 bar.

- Le rapport des débits f_3 et f_4 dépend, nous l'avons vu, du prix relatif des plateaux des tours T_1 , T_2 , T_3 . Cette comparaison nous impose, dans tous les cas envisagés, de prendre le rapport f_4/f_3 compris entre 0,80 et 0,90. Nous nous donnerons $f_4/f_3 = 0,85$. La valeur absolue de f_3 et f_4 dépend des concentrations admissibles en amidure de potassium dans les deux circuits: échange isotopique (tours T_1 et T_2) et récupération de catalyseur (tour T_3). On ne peut faire un choix qu'après une longue pratique du fonctionnement des circuits contenant l'amidure de potassium. Notre expérience nous conduit à fixer les concentrations en amidure, respectivement à 35g/kg et 250g/kg. Ceci impose $f_3 = 0,16753$ et $f_4 = 0,1420$ (voir paragraphes D et B)

2 - Investissements

Supposons que l'on puisse mettre le prix d'un plateau de tour d'échange sous la forme: $(A + B \cdot \text{débit})$; nous aurons, pour la tour T_1 :

$$A + B(1 + g + f_1 - f_6)$$

et pour la tour T_2 :

$$A + B(f_1 - f_6)$$

ou encore:

$$\{A + B(1 + f_1)\} \quad \text{et} \quad \{A + Bf_1\}$$

car on peut, en première approximation, négliger f_6 et g .

Nous supposerons également que le prix d'un plateau de la tour T_3 peut se mettre sous la forme: $a + bf_1$ ^{**};

Pour l'atelier d'échange isotopique et la tour T_3 , on écrit donc que les investissements susceptibles de varier avec f_1 sont égaux à:

$$N_{R_1} \{A + B(1 + f_1)\} + N_{R_2} \{A + Bf_1\} + N_{R_3} \{a + bf_1\}$$

* - dans le cas général où la synthèse est préexistante. S'il est nécessaire de construire un ensemble "usine d'eau lourde + usine d'ammoniac" une optimisation globale nous semble souhaitable.

** - les concentrations et f_3/f_4 étant fixés.

Ces investissements, ramenés au kilogramme d'eau lourde seront égaux à:

$$\frac{(N_{R_1} + N_{R_2})(Bf_1 + A) + N_{R_3}(a + bf_1) + N_{R_1} B}{k_1(1 - Q_W)}$$

où le terme k_1 tient compte d'un certain pourcentage de fuites et du coefficient d'utilisation de l'usine. Si on prend en considération les amortissements et charges financières, la relation précédente devient:

$$\frac{\bar{A}}{k_1(1 - Q_W)} \{ (N_{R_1} + N_{R_2})(Bf_1 + A) + N_{R_3}(a + bf_1) + N_{R_1} B \}$$

La taille des ateliers de récupération de catalyseur, de dissociation d'ammoniac ainsi que les dimensions de certaines pompes et compresseurs varient également avec le débit f_1 .

Le prix de ces ateliers et machines peut être considéré comme proportionnel à: $f_1^{0,70}$.

La part investissements correspondante sera donc, ramenée au kilogramme d'eau lourde, égale à:

$$\frac{\bar{A}}{k_1(1 - Q_W)} \cdot E \cdot f_1^{0,70}$$

Enfin, il existe des investissements C indépendants de f_1 (épuration du gaz, génie civil), qui interviendront dans le prix de revient sous la forme:

$$\frac{\bar{A} C}{k_1(1 - Q_W)}$$

Au total, nous aurons pour les amortissements et charges financières:

$$\frac{\bar{A}}{k_1(1 - Q_W)} \{ (N_{R_1} + N_{R_2})(Bf_1 + A) + N_{R_3}(a + bf_1) + N_{R_1} B + E f_1^{0,70} + C \}$$

3 - Frais d'exploitation

Les deux principales consommations variant avec le débit f_1 sont dues au compresseurs de gaz craqué et à l'atelier de dissociation d'ammoniac.

Si W est le nombre de Kwh utilisés à élever chaque tonne de gaz de la pression de l'atelier de dissociation à la pression de l'atelier d'échange et si P_e est le prix de Kwh, les frais de compression, ramenés au kilogramme d'eau

lourde fabriquée, s'écrivent:

$$\frac{Wf_1P_e}{k_2(1 - Q_W)}$$

où le terme k_2 tient compte des fuites sur le circuit riche en deutérium et du coefficient d'utilisation de l'usine.

La quantité de chaleur consommée dans le four de dissociation est approximativement proportionnelle au débit f_1 . Si Q est le nombre de thermies nécessaires pour dissocier une tonne d'ammoniac, P_c le prix de la thermie et ϕ la proportion d'ammoniac dissocié dans le four (il reste de l'ammoniac résiduel dont la teneur en poids peut varier entre 4 et 20%), les frais de chauffage, ramenés au kilogramme d'eau lourde ont pour expression:

$$\frac{f_1 \phi Q P_c}{k_2(1 - Q_W)}$$

Il existe des frais d'exploitation qui sont indépendants de f_1 : ce sont essentiellement les frais de personnel, les dépenses d'utilités, de catalyseur, d'épuration, etc..... Ils peuvent être représentés par la relation:

$$\frac{D}{k_2(1 - Q_W)}$$

Si nous faisons la somme des frais d'exploitation, nous trouvons:

$$\frac{f_1}{(1 - Q_W)k_2} \{W P_e + \phi Q P_c\} + \frac{D}{k_2(1 - Q_W)}$$

4- Prix de revient - Optimisation - Choix de f_1 et Q_W

Le prix de revient du kilogramme d'eau lourde est égal à la somme des termes explicités ci-dessus:

$$F = \frac{\bar{A}}{k_1(1 - Q_W)} \{(N_{R_1} + N_{R_2})(A + Bf_1) + N_{R_1}B + N_{R_3}(a + bf_1) + E(f_1)^{0,70} + C\} + \frac{f_1}{(1 - Q_W)k_2} \{WP_e + \phi Q P_c\} + \frac{D}{k_2(1 - Q_W)}$$

On peut chercher, comme nous l'avons fait pour N_{R_1} , au paragraphe D, la température pour laquelle la fonction:

$$f = N_{R_1} \{A + B(A + f_1)\} + N_{R_2} \{A + Bf_1\}^*$$

est minimum et calculer les valeurs de N_{R_1} et N_{R_2} qui correspondent à ce minimum, Q_W , Q_V et f_1 étant fixés.

Nous savons que le nombre de plateaux théoriques de la tour T_3 ne dépend que de $(Q_V - Q_W)$, il en est de même du nombre de plateaux réels N_{R_3} , puisque nous avons fixé le rapport f_4/f_3 .

A chaque valeur de Q_W , Q_V et f correspondent donc des nombres de plateaux N_{R_1} , N_{R_2} , N_{R_3} et il est possible de tracer la fonction F en fonction de f_1 , Q_W et Q_V .

Dans le cas général, on construira les courbes $F = f(f_1, Q_W)$ pour différentes valeurs de Q_V , ce qui permettra de déceler le minimum minimorum de la fonction F .

Pour des valeurs A_1 , B_1 , C_1 , D_1 , E_1 , a_1 , b_1 correspondant à une usine greffée sur une unité d'ammoniac de 1500T/j, on s'aperçoit que le minimum de F est tel que $0,05 < (Q_V - Q_W) < 0,400$ et qu'à l'intérieur de ces limites, le choix de Q_V a peu d'importance.

Lorsque $(Q_V - Q_W)$ est inférieur à 0,050, le nombre de plateaux de la tour T_3 devient très grand et ne compense plus la diminution du nombre de plateaux de T_1 et T_2 .

Si $(Q_V - Q_W)$ est supérieur à 0,400, le nombre de plateaux de la tour T_3 décroît lentement et l'augmentation du nombre de plateaux de T_1 et T_2 devient prépondérante (Fig. 87)

La température de l'échange isotopique, le débit de cracking f_1 , la teneur du gaz sortant de l'usine après extraction du deutérium, Q_W , sont les trois paramètres importants de l'usine.

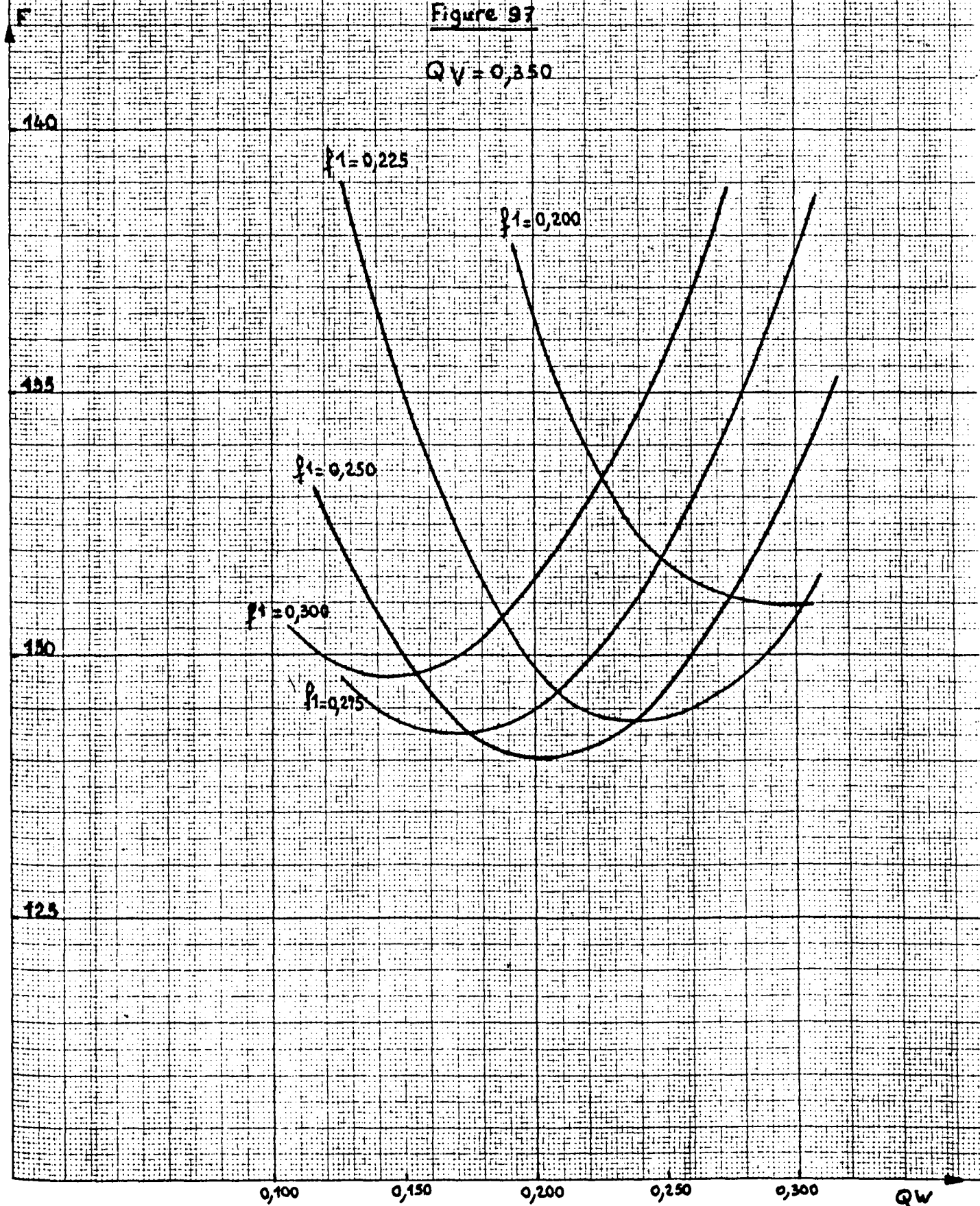
La figure 97 donne un exemple de détermination du minimum de la fonction F . On trouve, dans ce cas particulier: $f_1 = 0,250$, $Q_W = 0,200$, $T = 243^\circ\text{K}$, $Q_V = 0,350$ (pression 220 bar, $Q_p = 100$, $f_4/f_3 = 0,85$)

* - f groupe les seuls termes qui, dans la fonction prix de revient, varient avec la température. (on néglige ainsi les variations de consommation des machines frigorifiques avec la température de l'échange isotopique.)

VARIATIONS DE LA FONCTION F
AVEC LE DEBIT DE CRACKING ET L'EXTRACTION

Figure 97

$QV = 0,350$



G - VARIATIONS DES CONDITIONS DE FONCTIONNEMENT

1 - Equations

Tous les paramètres ayant été choisis et le schéma étant complètement défini, comme nous venons de l'expliquer, on peut se demander quelles sont les conséquences sur la production des variations inévitables de température, de pression, de débit ou d'efficacité. Les réponses à ces questions permettront d'apprécier les difficultés de réglage de l'usine d'eau lourde.

Reprenons le schéma général de la figure 62. Nous pouvons écrire les 11 équations suivantes, en remarquant qu'il y a lieu ici de faire apparaître autour du point B non pas une seule teneur Q_D comme précédemment, mais trois teneurs Q_D , Q_F et Q_E ainsi qu'il est indiqué sur la figure 98.

(1) équation de saturation:

$$(1 + g)Q_D - gQ_W = 1$$

(2) équation de production:

$$Q_W(1 - f_6) + f_1Q_S + (f_6 - f_1)Q_R = 1$$

(3) Tour T_3

$$f_1f_3Q_W + f_1f_4Q_S - f_1f_4Q_V - f_1f_3Q_C = 0$$

(4) Tour T_2

$$f_1(1 - f_3 + f_4)Q_i + (f_1 - f_6)Q_R - (f_1 - f_6)Q_F - f_1(1 - f_3 + f_4)Q_P = 0$$

(5) Tour T_1

$$f_1(1 - f_3 + f_4)Q_Z + (1 + g + f_1 - f_6)Q_E - f_1(1 - f_3 + f_4)Q_i - (1 + g + f_1 - f_6)Q_W = 0$$

(6) Point A

$$f_1(1 - f_3)Q_W + f_1f_4Q_V - f_1(1 - f_3 + f_4)Q_Z = 0$$

(7) Point B

$$(1 + g)Q_D + (f_1 - f_6)Q_F - (1 + g + f_1 - f_6)Q_E = 0$$

(8) Finition

$$Q_R = 0,9679 Q_S$$

On suppose une finition par distillation d'ammoniac sans section d'appauvrissement

(9) Nombre de plateaux de la tour T_1

$$\alpha Q_W \{ (A\alpha)^{N_{T_1}} - 1 \} - Q_Z \{ (A\alpha)^{N_{T_1}} - A\alpha \} - Q_i (A\alpha - 1) = 0 \quad *$$

* - relations classiques de Colburn

(10) Nombre de plateaux de la tour T₂:

$$\alpha Q_F \{ (B\alpha)^{N_{T_2}} - 1 \} - Q_i \{ (B\alpha)^{N_{T_2}} - B\alpha \} - Q_P (B\alpha - 1) = 0 \quad *$$

(11) Nombre de plateaux de la tour T₃:

$$Q_V \{ C^{-N_{T_3}} - C \} - Q_W \{ C^{-N_{T_3}} - 1 \} - Q_S (1 - C) = 0 \quad *$$

Les nombres de plateaux théoriques N_{T_1} , N_{T_2} sont liés aux nombres de plateaux réels (qui seuls sont fixés quand l'usine est construite), par les relations⁺:

$$N_{T_1} = N_{R_1} \cdot \frac{-\text{Log}\{1 - E_G(1 - 1/A\alpha)\}}{\text{Log } A\alpha}$$

$$N_{T_2} = N_{R_2} \cdot \frac{-\text{Log}\{1 - E_G(1 - 1/B\alpha)\}}{\text{Log } B\alpha}$$

où A, B et C ont pour valeurs:

$$A = \frac{f_1(1 - f_3 + f_4)}{1 + g + f_1 - f_6}$$

$$B = \frac{f_1(1 - f_3 + f_4)}{f_1 - f_6}$$

$$C = \frac{f_4}{f_3}$$

Rappelons que la discussion du chapitre F nous avait conduit à choisir:

$$P = 220 \text{ bar}; T = 243^\circ\text{K}; Q_P = 100; Q_V - Q_W = 0,150; Q_W = 0,200; f_1 = 0,250; f_4 = 0,14240; f_3 = 0,16753; N_{R_1} = 23; N_{R_2} = 27; N_{T_3} = 28.$$

La température et la pression étant fixées, nous avons:

$$\alpha = 5,051 \quad E_G = 0,245 \quad g = 0,0208$$

* _ relations classiques de Colburn

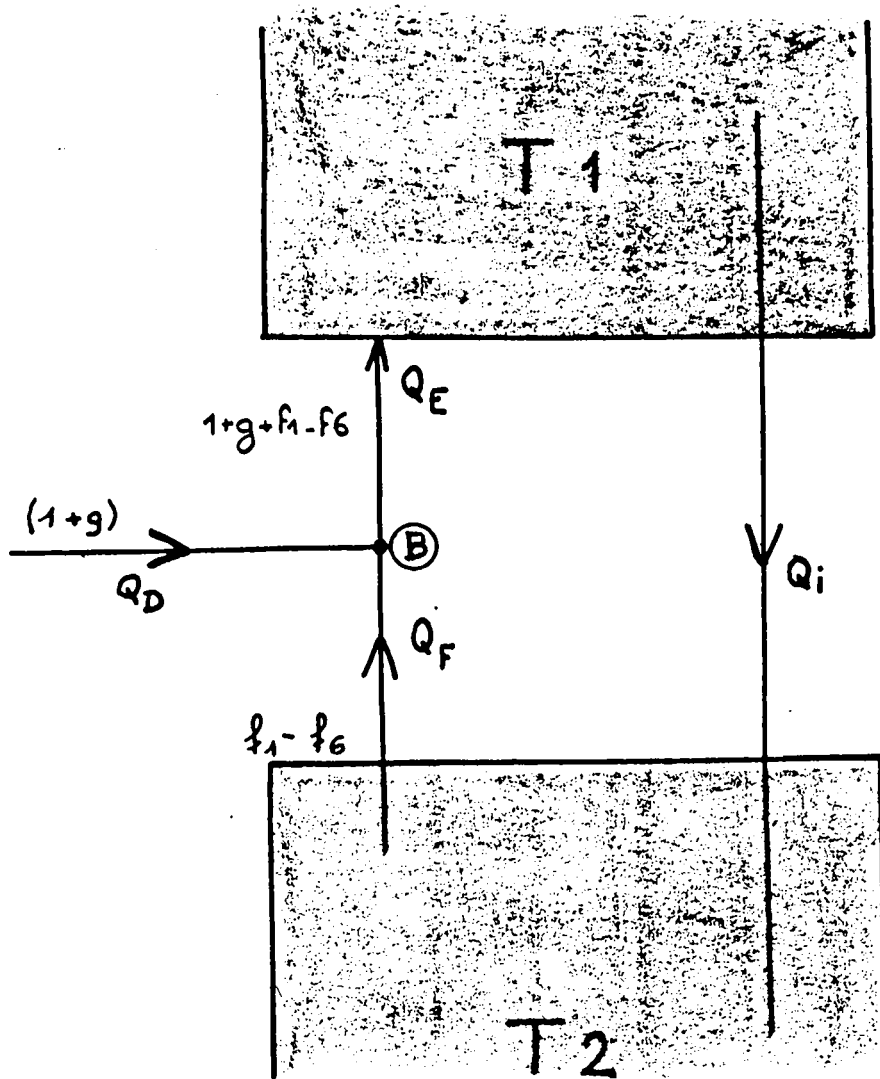


Figure n° 98

2 - Variations du débit f_1

Le débit de cracking f_1 représente le paramètre le plus facile à faire varier au cours de l'exploitation. Les 11 équations précédentes permettent le calcul des 11 teneurs: $Q_D, Q_W, Q_S, Q_V, Q_C, Q_Z, Q_P, Q_i, Q_R, Q_E, Q_F$, donc le calcul de la production qui est égale à $f_1(Q_S - Q_R)$, pour chaque valeur de f_1 .

Nous avons fait varier f_1 de $\pm 8\%$ autour de la valeur du schéma $f_1=0,250$. La figure 99 montre que la production varie alors de $\pm 4\%$. Les calculs ont été effectués pour différents débits de fuites $f_6 = 0,00050, 0,00020$ et $0,00010$.

3 - Variations de la pression

L'usine d'eau lourde subit les variations de pression imposées par l'unité de synthèse d'ammoniac. Aux variations rapides dûes aux modifications de débit, s'ajoute une lente augmentation de pression occasionnée par le vieillissement du catalyseur de synthèse d'ammoniac.

Autour de la pression du schéma (220 bar) nous avons envisagé des pressions de fonctionnement de 170, 190, 230, 250 et 270 bar. Pour ces pressions et une température de 243°K , α, E_G et g prennent les valeurs données par le tableau 60

P bar	170	190	210	220	230	250	270
α	5,003	5,024	5,041	5,051	5,056	5,067	5,077
g	0,0229	0,0220	0,0211	0,0208	0,0204	0,0198	0,0192
E_G	0,198	0,216	0,235	0,245	0,254	0,273	0,292

TABLEAU 60

La production pour chaque pression est fournie par la figure 100 pour trois taux de fuite différents $f_6 = 0,00050, 0,00020$ et $0,00010$. Entre 170 et 270 bar - ce qui est une modification relativement très importante de la pression - la production ne varie que de 8%.

4 - Variations de température

A pression constante (220 bar), il est possible de modifier la température des tours d'échange. Nous envisageons ici la modification de température des deux tours d'échange en même temps.* Si on fait varier les températures de

* - Il est possible de maintenir les tours T_1 et T_2 à deux températures différentes. On peut montrer que ceci est avantageux. Brevet français n°73200. Inventeurs: BOURGEOIS, LEHMAN, LEFRANCOIS.

-22°C à -40°C, α , E_G et g prendrons les valeurs suivantes:

T°C	-22	-25	-28	-30	-32	-35	-38	-40
α	4,59	4,76	4,92	5,05	5,16	5,35	5,54	5,68
E_G	0,335	0,300	0,265	0,245	0,225	0,200	0,174	0,152
g	0,0293	0,0258	0,0227	0,0208	0,0190	0,0168	0,0146	0,0135

TABLEAU 61

Les productions correspondantes sont portées sur la figure 101. On s'aperçoit que des variations de $\pm 5^\circ\text{C}$ autour de la valeur du schéma n'entraînent que des variations de production de -2%. En pratique il est possible de maintenir la température des tours d'échange constante à $\pm 2^\circ\text{C}$ près.

5 - Variations du débit d'alimentation

L'usine d'eau lourde est tributaire de la fabrication de gaz de synthèse: elle devra donc s'adapter aux inévitables fluctuations de débit de toute unité industrielle.

Nous avons calculé la variation de production * entre 50% et 120% du débit nominal d'alimentation. Le cas "50%" correspond à l'arrêt de l'une des deux chaînes habituelles ** de production de gaz. Le cas "120%" représente la majoration de débit que l'on peut attendre de la marge de garantie classique des constructeurs d'usines. On s'aperçoit (Fig. 102) que près du débit nominal, une variation du débit du gaz d'alimentation de 10% entraîne une variation de production de l'ordre de 5%.

6 - Variations de l'efficacité des plateaux

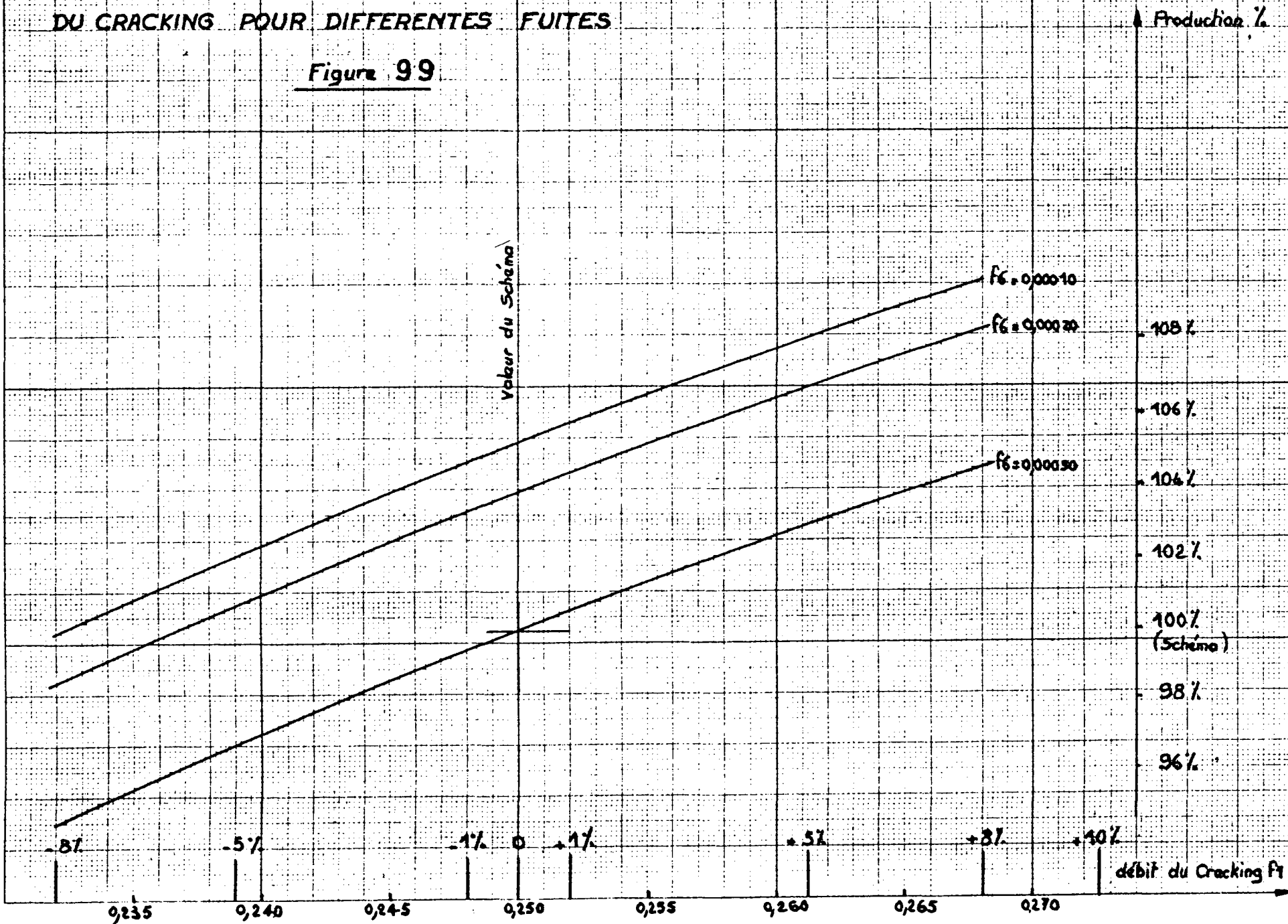
L'efficacité des plateaux d'échange est connue expérimentalement comme nous l'avons expliqué précédemment. A toute détermination expérimentale correspond une certaine erreur. On peut donc se demander ce que deviendra la production si on a commis, par exemple, une erreur de $\pm 15\%$, en mesurant les efficacités d'échange. La figure 103 nous indique que la production variera faiblement: de

* - on suppose l'efficacité du système d'échange constante en fonction du débit

** - pour des anciennes synthèses d'ammoniac. Les nouvelles synthèses sont en effet construites avec une seule "ligne" de production.

VARIATIONS DE LA PRODUCTION EN FONCTION DU DEBIT
DU CRACKING POUR DIFFERENTES FUTES

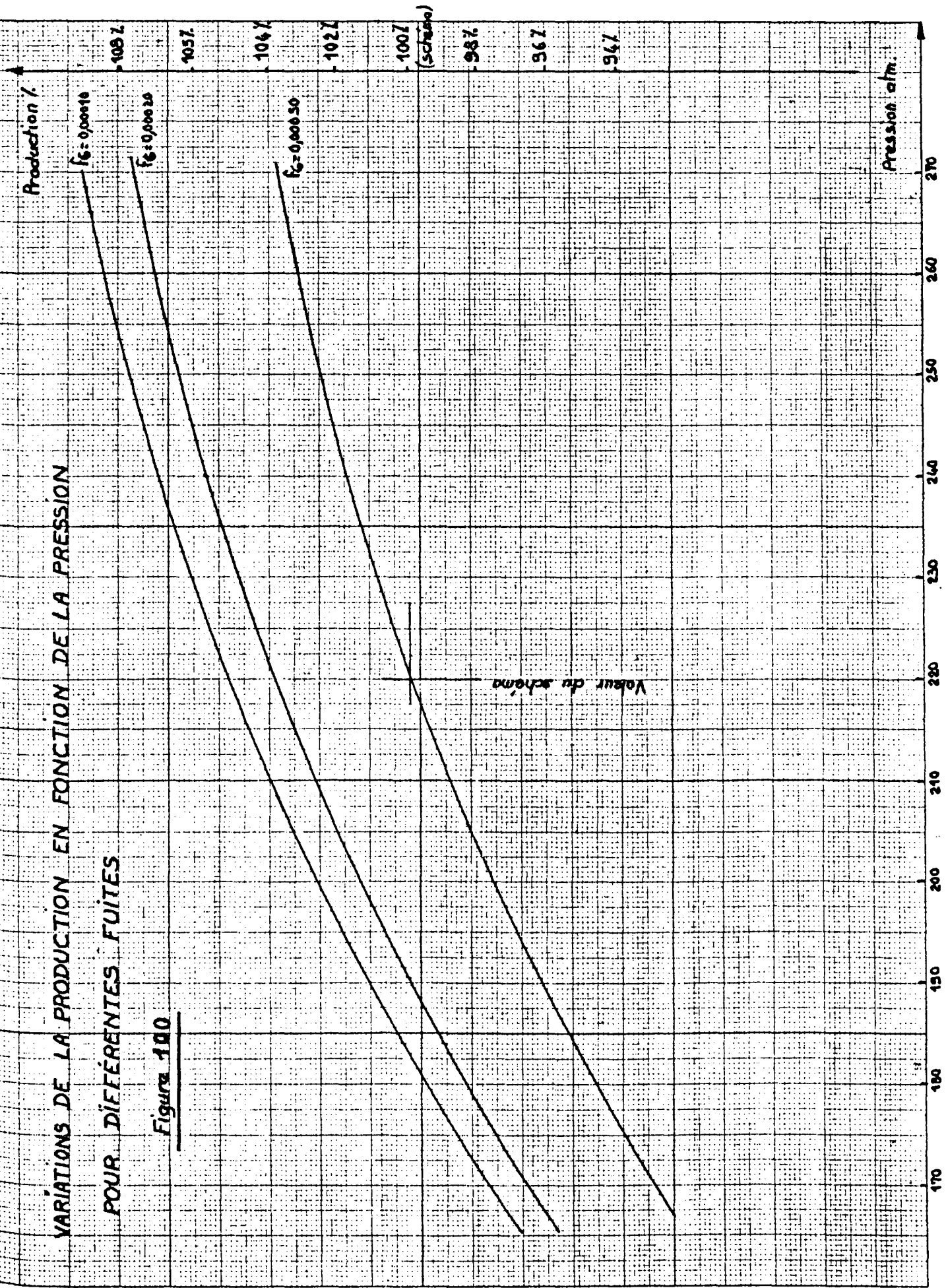
Figure 99



VARIATIONS DE LA PRODUCTION EN FONCTION DE LA PRESSION

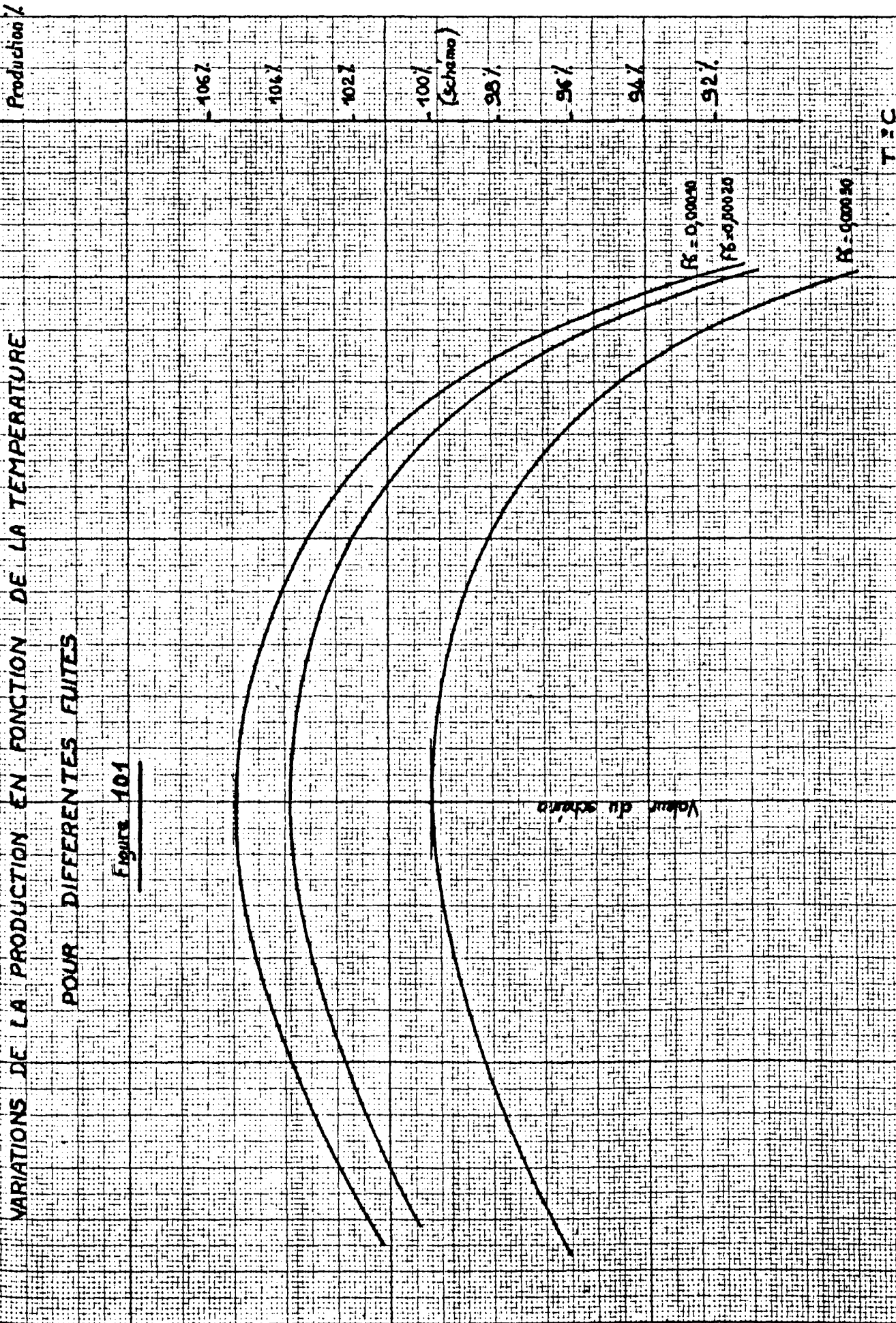
POUR DIFFÉRENTES FUITES

Figure 100



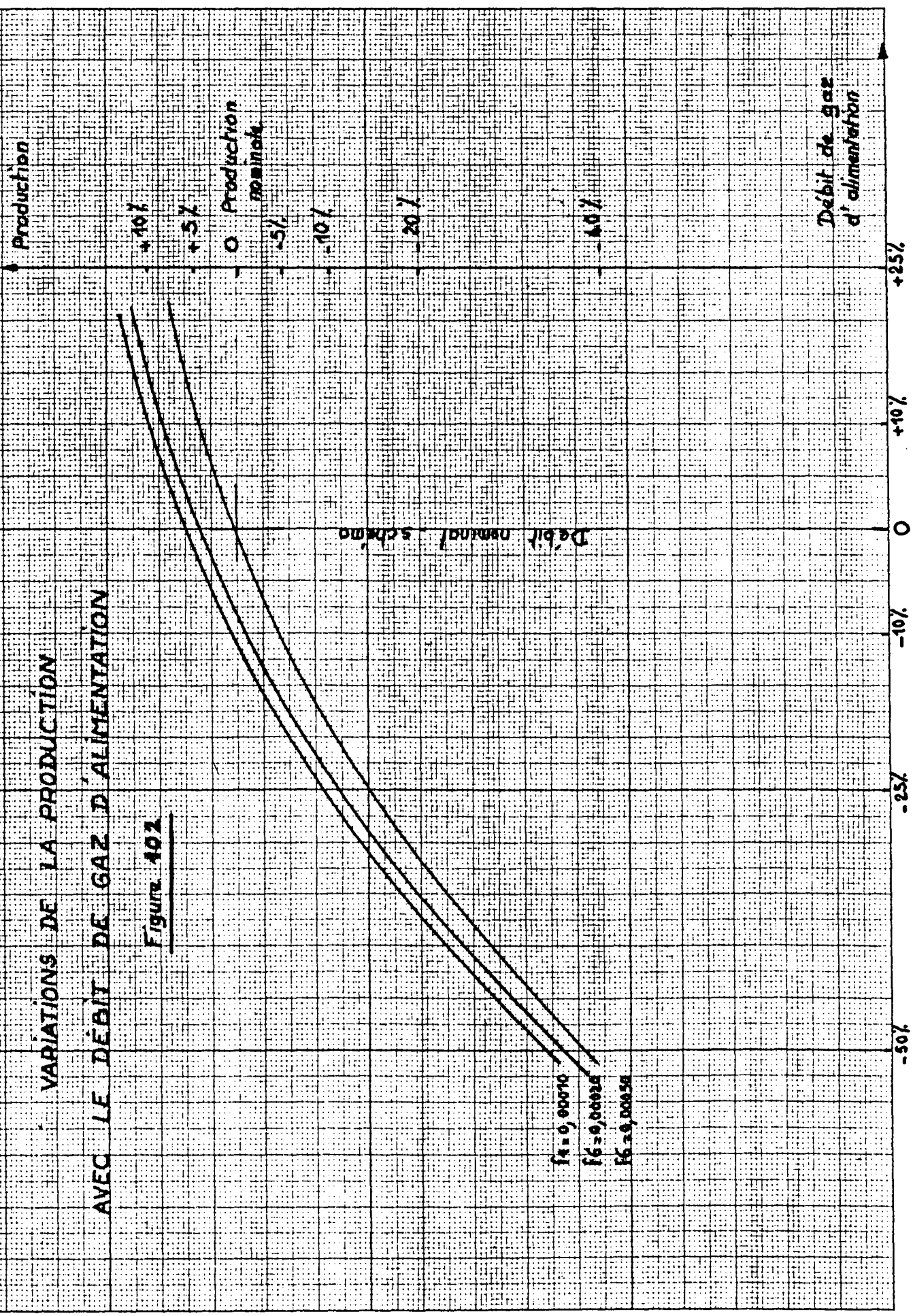
VARIATIONS DE LA PRODUCTION EN FONCTION DE LA TEMPERATURE
 POUR DIFFERENTES FUITES

Figure 101



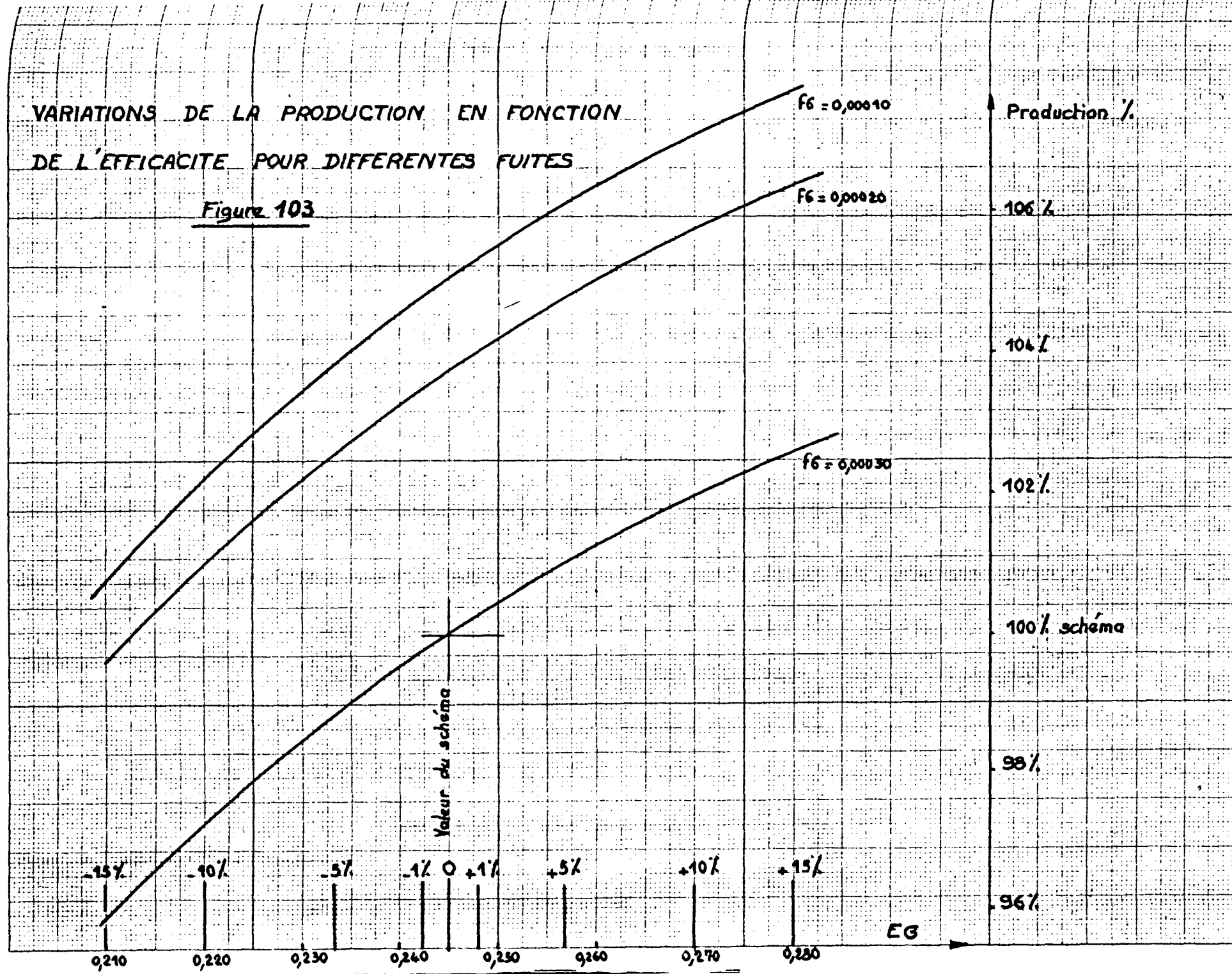
VARIATIONS DE LA PRODUCTION
 AVEC LE DÉBIT DE GAZ D'ALIMENTATION

Figure 101



VARIATIONS DE LA PRODUCTION EN FONCTION
DE L'EFFICACITE POUR DIFFERENTES FUITES

Figure 103



96 à 103% (pour une fuite f de 0,00050). Nous avons ainsi calculé les productions pour des variations d'efficacité de $\pm 1\%$, $\pm 5\%$, $\pm 10\%$, $\pm 15\%$ autour de la valeur du schéma $E_G = 0,245$ (production 100%)

7 - Conclusion

On peut déduire de la courte étude ci-dessus qu'une usine d'eau lourde de type monotherme ne doit pas poser de difficiles problèmes de réglage. Il est en effet possible de maintenir industriellement la plupart des paramètres dans des domaines assez étroits: pression ± 20 bar, température $\pm 2^\circ\text{C}$, débit $\pm 2\%$. Nous avons montré que les variations de production correspondantes sont toujours inférieures à $\pm 2\%$. Enfin, une grosse erreur sur la prévision des efficacités des plateaux d'échange n'a qu'un effet très limité sur la production.

C O N C L U S I O N

Les résultats des études exposées dans ce recueil ont servi de base à la première définition d'une usine d'eau lourde reposant sur l'échange ammoniac - hydrogène.

Nous avons montré l'importance des mesures de constantes: la plus grande partie de ce travail leur est consacrée. Les expériences d'échange isotopique et de dissociation d'ammoniac ont permis de choisir un système de contact et de vérifier la cinétique de décomposition de l'ammoniac. Enfin, les calculs de schémas mettent en évidence les paramètres importants et rendent possible un essai d'optimisation.

Ces résultats ont dû être complétés au cours d'une seconde étape* de mise au point, pendant laquelle des unités-pilotes de grande taille ont été édifiées et exploitées (pilote d'échange isotopique, pilote de dissociation d'ammoniac, bancs d'essais de pompes). C'est ainsi que les dimensions définitives des différents ateliers furent arrêtées grâce à des mesures faites sur des éléments réalisés à l'échelle un, nous libérant ainsi de tout souci d'extrapolation.

Dans la même période, les grands problèmes technologiques posés par l'utilisation des hautes pressions et l'emploi de l'amidure de potassium trouvèrent une solution industrielle. Citons à ce sujet les pompes des étages d'échange isotopique qui doivent travailler, sans défaillance, dans des conditions pénibles** : elles furent l'objet de plus de dix mille heures d'essais variés.

Tous ces efforts ont abouti à la construction de l'usine de Mazingarbe (1964 - 1967). Le démarrage qui s'est effectué dans un temps extrêmement court (un mois) et la marche quasi continue de l'usine depuis le mois de janvier 1968 ont apporté au procédé une incontestable consécration industrielle.

Mais les solutions apportées ne sont pas définitives: les idées sont loin d'être épuisées et les études continuent dans des domaines très divers.

* - contemporaine de la construction de l'usine.

** - sous une pression de 400 kg/cm^2 , à -25°C et noyées dans une solution d'amidure de potassium dans l'ammoniac.

Les usines de type "monotherme" peuvent bénéficier de quelques modifications comme l'accroissement de la pression de l'unité de dissociation d'ammoniac ou la réalisation de l'échange isotopique à deux pressions et deux températures différentes *. Ces modifications ont déjà été retenues pour l'usine d'eau lourde de Baroda ** qui est en cours de construction.

L'amélioration des systèmes de contact entre l'ammoniac et l'hydrogène demeure la préoccupation majeure des promoteurs; l'approfondissement de nos connaissances sur le comportement hydrodynamique des systèmes de contact devait amener une réduction des dimensions ou tout au moins une simplification du matériel utilisé.

La mise au point de nouveaux catalyseurs, l'influence de certains adjuvants susceptibles d'augmenter la vitesse de réaction, font partie des études fondamentales qui méritent d'être poursuivies.

On peut aussi mettre en oeuvre le procédé dans une usine de type "bitherme" dont le schéma repose sur les variations du facteur de séparation avec la température. Un pilote a été construit dans le but d'explorer cette voie nouvelle. ***

La dépendance de telles usines vis à vis des synthèses d'ammoniac ne semble pas de nature à gêner leur développement car la production d'ammoniac est en forte expansion. Nous assistons, en effet, depuis quelques années à la construction d'unités d'une capacité de 1000 tonnes par jour et nous espérons que les unités de 1500, voire même 2000 tonnes/jour se multiplieront prochainement, permettant ainsi l'édification d'usines d'eau lourde de 90 à 120 tonnes par an. Si le marché de l'ammoniac venait un jour à se saturer, ce qui est peu probable dans l'immédiat, le procédé ammoniac - hydrogène devrait s'adapter à cette nouvelle situation, en profitant, par exemple, de l'échange eau - hydrogène. L'eau remplacerait alors l'hydrogène comme source de deutérium.

Ces possibilités d'améliorations et d'adaptation justifient la poursuite d'un important programme de recherches.

* -brevet français N° 110 501

** - Indes - 65T/an

*** - au Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - SCHLUBACH et BALLAUF F., Ber. Dtsch. Chem. Ges., 54, 1921, p.2825
- 2 - IPAT'EV et THEODOROVICH V.P., Zh. Obshch. Khim, 2, n° 4 - 5, 1932, p.305
- 3 - WIEBE R. et TREMEARNE T.H., J. Am. Chem. Soc., 56, 1934, p.2357
- 4 - WIEBE R. et GADDY V.L., J. Am. Chem. Soc., 59, 1937, p.1984
- 5 - WIEBE R. et TREMEARNE Th., J. Am. Chem. Soc., 55, 1933, p. 975
- 6 - DAVIS D.S., Ind. Eng. Chem., 33, 1941, p. 1454
- 7 - CUPPLES H.L., J. Am. Chem. Soc., 51, 1929, p. 1026
- 8 - MICHELS A. SKELTON G. et DUMOULIN E., Physica, 16, n° 11 - 12, 1950, p. 831
- 9 - LARSON et BLACK, C.A.J. Am. Chem. Soc., 47, 1925, p.1015
- 10 - NIELSEN, An investigation on promoted iron catalysts for the synthesis of ammonia, 1956, p. 23 - 24
- 11 - T.LARSON et A.BLACK, J. Am. Chem. Soc., 47, 1925, p.1016
- 12 - A.MICHELS, G.F.SKELTON et E.DUMOULIN, Physica, 16, n° 11 -12, 1950, p.831
- 13 - LEFRANCOIS et VANISCOTTE, Génie Chim. (Chim. et Ind.), 83, n°5, 1960, p.139
- 14 - LARSON et BLACK, Ind. Eng. Chem., 17, 1925, p.715
- 15 - MICHELS, SKELTON et DUMOULIN, Physica, 16, n° 11 - 12, 1950, p.831
- 16 - BOLSHAKOV, Trudy nauch. Issled. Proekt. Inst. S.S.S.R., 4, 1954, p.12
- 17 - LEFRANCOIS et VANISCOTTE, Chaleur et Industrie, 419, 1960, p. 183
- 18 - LARSON et BLACK, J. Am. Chem. Soc., 47, 1925, p.1015
- 19 - MICHELS, SKELTON et DUMOULIN, Physica, 16, n° 11 - 12, 1950, p.831
- 20 - TAYLOR et JUNKERS, J. Am. Chem. Soc., 55, 1933, p. 5057
- 21 - KIRSHENBAUM et UREY, J. Chem. Phys., 10, 1942, p. 706
- 22 - PETERSON et BENEDICT, Mit Report, 1960, NYO 2347
- 23 - GROTH, IHLE et MURRENHOF, Angew. Chem., 68, 1956, p. 606
- 24 - KIMBALL et STOCKMAYER, SAM Report, 100 XR, 1942, p.1657
- 25 - VARSHAVSKY et WEISBERG, Zh. fiz. Khim., 29, 1955, p.523
- 26 - BIGELEISEN, PERLMAN et ELLIOT, J. Chem. Phys., 21, 1953, p.70
- 27 - HERRICK et SABI, SAM Report 1943 A, p.765
- 28 - RAVOIRE, GRANDCOLLOT et DIRIAN, J. Chim. Phys., 60, n° 1 - 2, 1963, p.130
- 29 - BARTLETT, CUPPLES et TREMEARNE, J. Am. Chem. Soc., 50, 1928, p.1275
- 30 - OBERT et NELSON, Generalized compressibility Charts. Chemical Engineering, July 1954, p.203
- 31 - GLASSTONE, "Thermodynamics for Chemists" Nostrand Cy. New-York, 1947
- 32 - DIN, Thermodynamic fonction of gases, Tome 1, 1956
- 33 - MEYERS et JESSUP, Annual meeting American Society of refrigerating engineers,

- 34 - ALBRIGHT, Thermodynamic properties of Fréon 13. Thèse Université de Michigan, 1949
- 35 - ENSCHWILLER, Chimie Physique, Tome 1, PUF 1959, p.203
- 36 - NEWTON, Ind. Eng. Chem., 27, 1935, p.32
HOUGEN, WATSON et RAGATZ, Chem. Proc. Princ. Charts Liley Inc. New-York, 1964
- 37 - JOFFE, Ind. Eng. Chem., 40, 1948, p.1738
- 38 - HOUGEN, WATSON et RAGATZ, Chem. Proc. Princ. Charts Liley Inc. New-York, 1964
- 39 - COMINGS E.W., MAYLAND B.J., et EGLY R.S., Univ. Illinois, Eng. Expt. Sta. Bull. 1944, p.354\
- 40 - ENSKOG, DAVID, Kgl. Svenska Vetenskapsakad. Handl., 63, n°4, 1922
- 41 - DAVID A., LENNERT et G. THODOS, I et EC Fundamentals, 4, n°2, 1965, p.139
- 42 - BEATTIE et BRIDGEMAN, Proc. Am. Acad. Sci., 63, 1928, p.229
- 43 - BOYD Jr., Physical Review, 35, 1930, p.1284
- 44 - NELSON L.C. et OBERT E.F., Mech. Eng., 76, 1954, p.280
- 45 - LYDERSEN A.L., GREENKORN R.A. et HOUGEN O.A., Univ. of Wisc. Eng. Expt., Sta. Rept., 1955, p. 4
- 46 - MICHELS A. et GIBSON R.C., Proc. Roy. Soc. (London), A 134, 1931, p.288
- 47 - COMINGS E.W. et NATHAN M.F., Ind. Eng. Chem., 39, n°8, 1947, p.964
- 48 - MICHELS A., BOTZEN A., SCHUURMAN W., Physica, 23, 1957, p.75
- 49 - COMINGS E.W., MAYLAND B.J. et EGLY R.S., Univ. Illinois, Eng. Expt. Sta. Bull., 1944, p.354
- 50 - SMITH A.S. et BROWN G.G., Ind. Eng. Chem., 35, 1943, p.705
- 51 - MICHELS A., SCHIPPERS A.C.J., RINTOUL W.H., Physica, 19, 1953, p.1011
- 52 - WATSON, Thermodynamics of the liquid state, Ind. Eng. Chem., 35, n°4, 1943, p.398
- 53 - DIN, Thermodynamic fonctions of gases, Vol. 1, Butterworths Scientific Publications, Londres 1956
- 54 - DIRIAN G., Examen des essais entrepris à Mazingarbe, Rapport CEA 1958
- 55 - DIRIAN et Coll., Cinétique et Mécanisme de l'échange du deutérium entre ammoniac liquide et hydrogène en présence d'amidure de potassium J. Chim. Phys., Février 1963, p. 139
- BIGELEISEN et coll., Proceedings of the international symposium on isotope separation, Amsterdam, 1957, p.133
- 56 - TEMKIN M.I. et PYZHEV V., Acta Physics Chim. U.R.S.S., 12, 1940, p.327
- 57 - NIELSEN A., An Investigation on promoted iron catalysts for the synthesis of ammonia, 3ème édition, 5, 1968, p.79
- 58 - NIELSEN A., An investigation on promoted iron catalysts for the synthesis of ammonia, 3ème édition, 5, 1968, p.101

- 59 - KJAER J., Calculation of ammonia converters on an electronic digital computer, 3, 1963, p.16
- 60 - CHU Y.C. et STORROW J.A., Chem. Eng. Sci., 1, 1952, p.230
- 61 - VERSCHOOR H. et SCHUIT G.C.A., Appl. Sci. Res., A 2, 1950, p.97
- 62 - LEVA M., Ind. Eng. Chem., 39, 1947, p.857
- 63 - LEVA M.; WEINTRAUB M., GRUMMER M. et CLARCK E.L., Ind. Eng. Chem.,
40, 1948, p. 747
- 64 - MAEDA S., Technol. Repts., Tohoku Univ., 16, n°2, p.1
- 65 - MONRAD CC. et PELTON J.F., Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., 38, 1942; p.593
- 66 - PERRY Ed., Chem. Eng. Hand. 1950, p. 219, 371, 461
HODGMAN Ed. Hand. Chem. Phys., 1961-62, p. 2219, 2220
LANGE Ed., Hand. Chem., 1949, p. 1626 - 1628
- 67 - HERNING F. et ZIPPERER L., Gas und Wasserföch, 79, 1936, p.49
- 68 - BROKAW R.S., Ind. Eng. Chem., 47, 1955, p.2398
- 69 - IWASAKI, The Science reports of the research institutes, Tohoku Univ.
A 6, 1954, p.297
- 70 - IBBS et HIRST, Proc. Roy. Soc. (London) A 123, 1929, p.134
- 71 - KELLEY K.K., U.S. Bur. Mines Bull., 371, 1934
- 72 - HODGMAN M.S., Hand. Chem. Phys., 43ème édition, 1961, p.2218

TABLE DES MATIERES

Introduction.....	page	1
Chapitre I+ Etudes préliminaires - Calcul de constantes.....	"	5
A - Solubilité du mélange gazeux (N ₂ + 3 H ₂) dans l'ammoniac liquide		
1 - Bibliographie.....	"	7
2 - Principe.....	"	7
3 - Appareil.....	"	7
4 - Mode opératoire.....	"	8
5 - Résultats.....	"	9
6 - Conclusions.....	"	14
B - Saturation en ammoniac du mélange gazeux (N ₂ + 3 H ₂) en présence d'ammoniac liquide à 200 - 300 - 500kg/cm ² et entre -70 et +60°C		
1 - Bibliographie.....	"	15
2 - Principe.....	"	15
3 - Appareil.....	"	16
4 - Mode opératoire.....	"	16
5 - Résultats.....	"	17
6 - Conclusions.....	"	19
C - Contribution à l'étude des facteurs de séparation du deutérium entre l'ammoniac et l'hydrogène		
1 - Théorie et définition des facteurs de séparation effectifs.....	"	20
2 - Appareil.....	"	23
3 - Modes opératoires, Résultats.....	"	23
4 - Calcul des facteurs de séparation effectifs.....	"	31
D - Le système Fréon 13 - ammoniac		
1 - Phase gazeuse.....	"	35
2 - Phase liquide.....	"	53
3 - Conclusion.....	"	55
E - Etudes annexes		
1 - Viscosité des gaz sous haute pression Corps purs.....	"	58
2 - Enthalpie de l'ammoniac liquide au dessous de 300°K et pour des pressions supérieures à 10atm.	"	64

Chapitre 2: Echange isotopique et dissociation d'ammoniac.....	page	69
A - Echange isotopique, mesure des efficacités		
1 - Matériel.....	"	71
2 - Mode opératoire, Conditions expérimentales.....	"	71
3 - Calcul d'efficacité.....	"	72
4 - Plateaux perforés.....	"	76
5 - Hélices.....	"	78
6 - Ejecteurs.....	"	82
7 - Conclusions.....	"	85
B - Dissociation d'ammoniac		
1 - Catalyseur.....	"	87
2 - Transfert de chaleur.....	"	91
3 - Calcul d'un réacteur industriel.....	"	98
Chapitre 3: Calculs de schémas.....	"	103
A - Equations principales		
1 - Equations de bilan.....	"	106
2 - Equations donnant le nombre de plateaux.....	"	107
B - Calcul "Machine" - Données et variables - Domaines de variations.....	"	109
C - Calcul des constantes nécessaires		
1 - Saturation du gaz de synthèse en ammoniac.....	"	112
2 - Solubilité du gaz de synthèse dans l'ammoniac....	"	112
3 - Facteur de séparation α_d entre l'ammoniac liquide et sa vapeur.....	"	113
4 - Facteur de séparation α_{lg} entre l'ammoniac liquide et l'hydrogène.....	"	113
5 - Facteur de séparation effectif.....	"	114
6 - Efficacités d'échange isotopique.....	"	115
D - Résultats.....	"	117
1 - Influence de la température sur le nombre de plateaux réels de la tour T_1	"	118
2 - Variations du nombre de plateaux réels de T_1 et T_2 en fonction du débit de cracking pour différentes extractions.....	"	119
3 - Variations du nombre de plateaux réels de T_1 et T_2 en fonction du débit de cracking pour différentes concentrations en catalyseur.....	"	119

4 - Variations du nombre de plateaux réels de T_1 et T_2 en fonction du débit de cracking pour différentes pressions.....	page 119
5 - Variations du nombre de plateaux réels de T_1 et T_2 en fonction du débit de cracking pour différents enrichissements.....	" 120
6 - Variations autour de la tour T_3	" 120
E - Variations de température dans les tours d'échange isotopique.....	" 120
1 - Equations - Bilans matière et chaleur.....	" 121
2 - Equations d'échange isotopique.....	" 123
F - Essai d'optimisation - Méthode de calcul	
1 - Paramètres.....	" 124
2 - Investissements.....	" 125
3 - Frais d'exploitation.....	" 126
4 - Prix de revient - Optimisation - Choix de f_1 et Q_w	" 127
G - Variations des conditions de fonctionnement	
1 - Equations.....	" 129
2 - Variations du débit f_1	" 131
3 - Variations de la pression.....	" 131
4 - Variations de température.....	" 131
5 - Variations du débit d'alimentation.....	" 132
6 - Variations de l'efficacité des plateaux.....	" 132
7 - Conclusion.....	" 133
Conclusion.....	" 135
Bibliographie.....	" 139

