

OCT 25 1966

DEFF L62 0091

62 - 0091

L'apport des hautes pressions à l'industrie chimique

C.D.U. 66.083.2.

Louis DEFFET

Directeur de l'Institut Belge
des Hautes Pressions

L'emploi des pressions élevées dans l'industrie chimique permet de réaliser certaines synthèses et transformations soit plus rapidement, soit avec un meilleur rendement; ceci est l'exemple le mieux connu, celui des réactions chimiques dont l'état d'avancement et la vitesse sont influencés par l'élévation de la pression.

Mais, les hautes pressions jouent également un rôle important et souvent irremplaçable dans le cas des polymérisations et d'un certain nombre de réactions chimiques particulières.

Par ailleurs, et cet aspect est souvent négligé, l'apport des hautes pressions peut être primordial dans les phénomènes de transport et peut-être plus encore dans les équilibres entre phases.

Enfin, les pressions extrêmes et les pressions par ondes de choc sont des techniques dont l'intérêt industriel commence à apparaître.

INTRODUCTION.

Cet exposé présente un double but : servir d'introduction aux leçons de mes collègues M. L. Lialine et M. P. Hestermans ; faire le point sur les possibilités qu'offrent les hautes pressions à l'industrie chimique, d'accroître son champ d'action. Ces points méritent chacun un commentaire préliminaire.

Je n'ai pas traité le sujet choisi « l'apport des hautes pressions à l'industrie chimique », sur le plan de la technique actuelle que certains, sinon la plupart d'entre vous, connaissent certainement mieux que moi-même, mais sur celui des enseignements fournis par divers travaux de recherche et aussi, des possibilités d'avenir de son usage.

L'utilisation des hautes pressions dans l'industrie chimique peut, suivant le point de vue adopté, paraître intensif ou dérisoire. Intensif, parce qu'il n'est guère d'usine où certaines opérations ne soient faites avec l'usage de fluides comprimés ; dérisoire, si l'observateur est animé du désir de voir se développer, bien au-delà des limites actuelles, l'emploi des hautes pressions dans divers procédés de synthèse ou de transformation. Mais il est à craindre que ce point de vue manque d'objectivité ; aussi tenterai-je de le ramener à ses plus justes proportions.

Het aanwenden van hoge drukken maakt het mogelijk in de chemische industrie sommige syntheses en transformaties ofwel vlugger ofwel met een beters rendement uit te voeren. Het best gekende voorbeeld is dat van chemische reakties waarvan de omzettingsgraad en de snelheid beïnvloed worden door drukverhoging.

Maar hoge drukken spelen eveneens een belangrijke en vaak onvervangbare rol bij polymerisaties en bij een aantal bijzondere chemische reakties.

Bovendien kan de invloed van hoge drukken van doorslaggevend belang zijn bij transportproblemen en misschien meer nog bij faseevenwichten. Dit aspect wordt dikwijls verwaarloosd.

Tenslotte weze opgemerkt dat extreem hoge drukken en drukken voorgebracht door schokgolven technieken zijn waarvan het industrieel belang duidelijk begint te worden.

L'élévation de la pression, de même que l'élévation de la température, permettent d'obtenir des modifications souvent profondes de la matière, que celle-ci soit unitaire ou complexe. Il est normal que l'énergie calorifique ait été de loin beaucoup plus employée que la pression pour atteindre de tels résultats : la raison en est simple et logique et découle uniquement de la différence de facilité d'emploi entre ces deux techniques. Mais — laissant délibérément de côté l'action des catalyseurs — il est connu que certaines réactions chimiques sont industriellement, et économiquement irréalisables sans l'emploi des hautes pressions.

Les hautes pressions constituent donc une dimension supplémentaire dont on peut rechercher l'influence sur tous les phénomènes physiques ou chimiques. Même condensé aux phénomènes intéressants exclusivement l'industrie chimique, l'exposé de cette influence constituerait à lui seul un cours de plusieurs heures. D'une part, parce que l'industrie chimique forme elle-même un complexe extrêmement vaste ; d'autre part — et surtout — parce que l'apport des hautes pressions à cette industrie ne peut se limiter aux seuls exemples déjà classiques depuis longtemps, ceux des réactions chimiques.

Il m'est donc apparu qu'il convenait de faire un choix au risque de n'effleurer que certains pro-

blèmes et de ne pas tenter de les approfondir. Cet exposé portera donc plus sur une vision générale des possibilités d'usage des hautes pressions dans beaucoup de domaines de la chimie appliquée, que sur l'étude de certains de ces problèmes.

**

En ce qui concerne plus particulièrement la partie de mon exposé traitant des travaux réalisés actuellement par l'Institut Belge des Hautes Pressions, je dirai que ceux-ci ne se rapportent pas à des réactions chimiques sous pressions élevées, mais uniquement à l'influence de la pression sur des grandeurs thermodynamiques simples, et — mais ces études ne seront pas exposées ici — de l'action des hautes pressions sur la résistance des cylindres à parois minces et épaisses et de l'amélioration des méthodes de mesure des hautes pressions. Je donnerai cependant quelques indications sur l'étude de la corrosion fissurante des aciers par l'hydrogène, et sur les possibilités d'examen de réactions chimiques par la méthode des ondes de choc.

Je tenterai également de montrer pourquoi certaines grandeurs thermodynamiques sont utiles à définir sous des pressions atteignant quelques milliers d'atmosphères : ceci étayera en quelque sorte les exposés de mes collaborateurs.

**

Les champs d'action des hautes pressions dans suit :

- déplacement d'équilibre dans les systèmes homogènes et hétérogènes ;
- modification de la vitesse de réaction des systèmes chimiques ;
- nouvelles méthodes d'étude de problèmes anciens, domaine auquel on peut ajouter la recherche de nouveaux phénomènes et l'usage des hautes pressions comme moyens extrêmes d'actions physiques.

REACTIONS ET GRANDEURS THERMODYNAMIQUES.

Le premier grand chapitre traitant de l'action des hautes pressions était, et est souvent encore, celui des réactions chimiques. La raison en est évidente et historique : le déplacement de l'équilibre chimique découlant du principe de Le Chatelier a été à la base de toutes les grandes réalisations industrielles faisant appel aux pressions élevées — synthèses de l'ammoniac, du méthanol, de l'urée — en résumé, toutes les réactions pour lesquelles l'action de la pression est de modifier les constantes d'équilibre de la réaction (K) suivant les équations :

$$RT \frac{d \ln K_p}{dp} = -V^0$$

et

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{Q}{RT^2}$$

Par ailleurs, les vitesses de réaction varient également en fonction de la pression suivant la formule générale :

$$\ln (K_1/K_2) = (p_1 - p_2) \Delta V / RT,$$

dans laquelle ΔV est parfois appelé « volume d'activation », K_1 et K_2 étant les constantes des vitesses de réaction aux pressions p_1 et p_2 .

Au départ de ces formules simples, on peut déduire quels sont les rendements réels et les avantages d'utiliser l'action des hautes pressions. Cependant, une telle déduction est beaucoup plus complexe qu'elle n'apparaît à première vue, puisque ces formules ne s'appliquent qu'aux gaz ou aux liquides parfaits. Or, dans la majorité des cas, on ne connaît pas la variation des grandeurs thermodynamiques de base en fonction de la pression. Ceci conduit à certaines erreurs parfois fort importantes.

Un exemple de telles erreurs a été donné tout dernièrement par le Professeur B. F. Dodge aux Journées européennes de Génie chimique à Toulouse : on pourrait penser, par application du principe de Le Chatelier que la pression n'a aucun effet sur la réaction $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$. Or, cette conclusion n'est valable que pour la région de pressions relativement basses dans laquelle les gaz peuvent être considérés comme parfaits. En effet, à 400° C par exemple, la constante K_p — considérée comme indépendante de la pression — est pratiquement doublée lorsque l'on passe de la pression atmosphérique à 1.000 atmosphères.

Le principe de Le Chatelier ne peut donc être employé que qualitativement : pour obtenir des renseignements plus précis, il faut nécessairement connaître la variation de la fugacité en fonction de la pression. Ce calcul peut se faire à partir de déterminations expérimentales variées, dont finalement les plus simples sont celles des relations pression-volume-température-composition du système considéré. Je ne m'étendrai pas sur les façons de déterminer ces relations ni sur les méthodes de calcul appropriées, dont les détails vous seront fournis par ailleurs : mais je vous signalerai cependant qu'il est nécessaire mais suffisant de connaître soit les équations d'état (c'est-à-dire les relations $p.V.T.$) des constituants purs, soit la compressibilité du mélange, pour déduire l'influence de la pression sur l'équilibre chimique d'une quelconque réaction en phase gazeuse. Ceci n'est