

libre se situant vers 66% d'estérification et étant indépendant de la température ainsi que l'ont montré BERTHELOT et ST-GILLES en 1862². Nous avons trouvé le même équilibre sous 5000 atm et 60°. Il est d'un intérêt historique que BERTHELOT et ST-GILLES n'observèrent pas de modification d'équilibre jusqu'à 100 atm. La constance de cette valeur n'est pas surprenante eu égard à la similitude des volumes moléculaires des deux agents... Mais l'action de la pression est très marquée sur la vitesse de réaction en l'absence de catalyseurs, ce qui est important pour la pureté des substances obtenues. Ainsi à 6500 atm, le système passe à plus de la moitié de l'équilibre en une durée qui ne fournit qu'une estérification insignifiante à la pression atmosphérique.»

De nombreux autres exemples seraient à puiser dans les travaux de ce même laboratoire, NEWITT et ses collaborateurs ayant passé en revue et étudié des polymérisations d'oléfinés, des estérifications, des réactions de KNOEVENAGEL, des décompositions et entre autres celle du cyclo-pentadiène.

L'exemple de la polymérisation de l' α -méthylstyrène mérite également d'être signalé. Cette substance ne se polymérise pas sous la pression atmosphérique; sous 5000 atmosphères et 100°C, on obtient environ 85% d'une substance d'un poids moléculaire d'environ 5600, c'est-à-dire correspondant à une agrégation de 50 molécules environ. Sous 10000 atmosphères et les mêmes températures, on atteint les mêmes résultats mais avec des rendements de loin supérieurs: ainsi à 4000 atm, le rendement est de 26% en 96 heures, tandis qu'à 10000 atm, le rendement passe à 97% en 47 heures.

Après 1945, ce laboratoire poursuit partiellement des recherches dans ce domaine et je citerai plus spécialement l'étude présentée par J.A.LAMB et K.E.WEALE au Symposium on Physics and Chemistry of High Pressures, à Londres en 1962: ces auteurs ayant étudié, en particulier la polymérisation du méthylmétacrylate, observent un accroissement dans le passage de la vitesse de réaction de 0,55% par heure sous la pression atmosphérique à 28% par heure sous 4000 atmosphères.

De son côté, S.K.BATTACHARYA poursuit avec succès, à l'Indian Institute of Technology à Kharagpur, et ce depuis 1950, des études similaires portant sur des synthèses organiques variées, jusqu'à plusieurs milliers d'atmosphères.

A ces quelques exemples pourraient en être ajoutés d'autres: cela me paraît cependant superflu, ceux-ci permettant de tirer des conclusions sur l'intérêt qu'il y aurait à appliquer de tels résultats à l'échelle industrielle.

c) Travaux aux très hautes pressions (au delà de 20000 atm)

Le troisième domaine d'étude des réactions chimiques se situe à des pressions beaucoup plus élevées, commençant vers 30000 ou 40000 atmosphères.

Dans cette région de très hautes pressions, on effectue aussi bien des études sur des réactions bimoléculaires organiques classiques, par exemple celles faites par S.D.HAMANN à l'Université de Sydney jusqu'à 40000 atmosphères, que sur des réactions solides ou pseudo-liquides, du type de la synthèse du diamant réalisée par R.H.WENTORF, et des recherches dirigées par B.VODAR, à Bellevue au Laboratoire des hautes pressions du C.N.R.S.

Paradoxalement, les études de ce dernier groupe, du fait même de leur nouveauté, mais aussi de leur rendement économique sont celles qui reçoivent actuellement aux Etats-Unis le plus de supports financiers, leur transposition au stade industriel étant d'ailleurs immédiate.

Examen de la situation actuelle

Avant de tenter de tirer des directives de cet état de choses, il n'est peut être pas inutile d'en faire succinctement le point en se basant sur l'état actuel de la technique.

Chacun sait que les techniques des hautes pressions à l'échelle du laboratoire, et même dans certains cas, de l'usine pilote deviennent un peu plus aisées qu'il y a quelques années. On ne doit cependant pas se faire beaucoup d'illusions sur la facilité relative de réaliser des travaux en chimie dès que les pressions atteignent quelques milliers d'atmosphères, les températures quelques centaines de degrés et que l'on a à maintenir des gaz ou des liquides corrosifs. Et les difficultés ne feraient que s'accroître si l'on voulait transposer de telles réactions dans la grosse industrie.

C'est pourquoi des travaux tels que ceux de D.M.NEWITT qui continuent ses anciens élèves, et en particulier K.E.WEALE à Londres et S.K.BATTACHARYA aux Indes risquent de ne pas dépasser le stade du laboratoire.

C'est pourquoi même les recherches dans le domaine des réactions chimiques en phase gazeuse et liquide, sous quelques centaines de degrés et quelques milliers d'atmosphères seulement risquent le même sort.

C'est pourquoi la tendance actuelle est de considérer uniquement comme possibles, les travaux industriels ne dépassant pas 2000 ou 3000 atmosphères et de cantonner les réalisations dans des appareils de volumes réduits, dès que les conditions deviennent mécaniquement ou chimiquement plus sévères.

Sans doute est-ce là actuellement une sagesse nécessaire. Mais, on peut aussi penser que ce n'est pas ainsi que doit se préparer l'avenir.

Le déclin relatif des recherches sous hautes pressions en chimie que l'on a observé jusqu'en ces dernières années peut être attribué à cette difficulté d'applications industrielles, ce qui est absolument naturel dès que l'on s'attache à des recherches précisément orientées vers de telles applications.

² Ann. Chim. Physique 65 (1862) 385.

Aux Etats-Unis, la tendance n'a pas été – bien au contraire – de tenter d'obvier à ces difficultés en effectuant de véritables recherches sur l'appareillage chimique pour très hautes pressions. Mais d'autre part, on y a lancé et réalisé de nombreuses et difficiles recherches sous des pressions telles que leur emploi est forcément limité à des volumes réduits.

Les réflexions que je voudrais vous soumettre dérivent également de l'examen comparatif du coût de diverses recherches, en particulier des recherches nucléaires, des recherches spatiales, des recherches sur les hautes énergies avec celui des recherches qu'on devrait pouvoir réaliser dans le domaine de l'application des hautes pressions à l'industrie.

De la comparaison du coût de tels travaux, avec celui de leur intérêt final, tant scientifique qu'économique, il semble que l'on pourrait prouver que si les recherches aux pressions élevées sont des recherches coûteuses, les investissements que l'on y consacrerait, serviraient les intérêts de tous et seraient rapidement couverts par les bénéfices dus à l'application de leurs résultats.

Projets d'avenir – Conclusions

Si l'on adopte le classement des recherches en chimie sous pression élevée, tel que je vous l'ai proposé et si, en outre, on sépare les deux premiers groupes du troisième – ce qui paraît logique, les études et les applications aux très hautes pressions ressortissant à un domaine extrêmement particulier – on arrive aux conclusions suivantes :

L'application des hautes pressions en chimie est considérablement retardée et même dans certains cas, impossible à envisager, à cause du manque de renseignements techniques sur la construction de l'appareillage.

Les résultats acquis par de nombreux chercheurs depuis près de trente ans, et plus particulièrement au cours de ces dernières années – et le laboratoire du Professeur A. GUYER en est une brillante illustration – montrent que cette variable – la pression – qui peut être considérée comme une nouvelle dimension, n'est pas suffisamment connue de l'industrie, et n'est surtout pas appréciée à sa juste valeur. Et cependant, la littérature et aussi de spectaculaires réalisations montrent que sans l'emploi des hautes pressions, de nombreuses réactions ne sont pas réalisables ou le sont avec des rendements dérisoires.

Comment pourrait-on rénover et accélérer l'usage des hautes pressions, en se remémorant qu'en chimie, aussi bien que dans les autres domaines de la recherche et de l'industrie, l'époque de facilité est passée ?

Cette question je ne suis évidemment pas le seul à la poser.

Le fait même que l'Association Suisse des Chimistes ait, très heureusement choisi comme thème de ce symposium «La technique des hautes pressions en chimie», le fait aussi qu'une coïncidence significative fasse qu'en

l'espace de quelques mois des journées scientifiques soient consacrées à des sujets similaires et je citerai, outre l'actuel symposium :

- la « Bullied Memorial Lecture », de l'Université de Nottingham consacrée en juin de cette année à un exposé de W. R. D. MANNING avec comme sujet « High Pressure Engineering » ;
- la création d'un groupe de travail « Hochdruck » dans le cadre de la Verein Deutscher Ingenieure (VDI) à Essen, en septembre dernier ;
- la conférence que donnera le Professeur A. GUYER, au 10^e Anniversaire de la Fédération européenne de génie chimique, à Paris le 28 octobre et intitulée : « Quelques aspects de l'application des pressions élevées en Génie chimique » ;
- les conférences postuniversitaires sur « la Chimie sous hautes pressions » qui seront données sous les auspices de la Branche Belge de la Société de Chimie Industrielle et de l'Institut Belge des Hautes Pressions à Bruxelles en novembre,

tout semble prouver que de divers côtés se concrétise un même centre d'intérêt.

Il serait donc souhaitable, et c'est le vœu que je formule, que tous ceux qui, en Europe, ont en charge la destinée d'un laboratoire de chimie sous pressions élevées recherchent le moyen de *promouvoir des travaux sur la technique des hautes pressions*, travaux qui paraissent indispensables à une saine application des recherches dans ce domaine d'avenir.

Arrivé à ce point de la rédaction de mon exposé, je me suis aperçu que j'avais plutôt fait un plaidoyer qu'un exposé scientifique. Je me suis cependant décidé à vous le présenter, parce que j'ai eu l'impression qu'il méritait de l'être devant une telle audience.

Les conférences et les communications présentées à ce même Symposium fournissent déjà la réponse à certaines de mes questions. Mais je crois qu'il serait souhaitable que les problèmes que j'ai posés soient sinon complètement résolus dans un proche avenir, le soient du moins dans une large part.

Pour atteindre ce but, il est bon que mes propositions prennent un tour plus concret.

Comment interpréter « promouvoir des travaux sur la technique des hautes pressions » et vers quelles directions tenter de les guider ?

L'intérêt que l'industrie chimique a d'employer des pressions élevées m'apparaît se situer d'une part, dans l'extension des recherches à des pressions ne dépassant pas 5000 atmosphères et dans leur adaptation à l'échelle pilote et industrielle, d'autre part, l'application des travaux s'étalant de 5000 à 15000 ou 200000 atmosphères.

a) Pour les pressions ne dépassant pas 5000 atm, d'assez nombreuses possibilités techniques permettent d'envisager la réalisation de réacteurs déjà importants. Di-