

Extrait de "Industrie Chimique Belge", 32, Numéro spécial, tome I, 258-60, 1967.

## L'APPORT DES HAUTES PRESSIONS AU GENIE CHIMIQUE

L. DEFFET et F. FICKS

*Institut Belge des Hautes Pressions — Sterrebeek (Belgique)*

L'Institut Belge des Hautes Pressions a créé depuis quelques années une Section de recherche sur les réactions chimiques; les auteurs exposent les raisons de cette innovation et aussi les méthodes de travail qui sont appliquées en collaboration avec l'industrie. Ils décrivent ensuite, les principaux appareillages de recherche succinctement : autoclaves et réacteurs en discontinu, réacteurs en continu, méthode de détermination des solubilités des solides dans les liquides.

Les pressions élevées prennent une part de plus en plus importante dans les travaux de recherche et d'application en chimie, et principalement en chimie organique de synthèse.

L'Institut Belge des Hautes Pressions conscient de l'importance de ce problème, dès que les circonstances matérielles le lui ont permis, a conçu et réalisé une section pour l'étude des réactions chimiques.

Cet exposé fournira quelques renseignements sur les méthodes de travail en collaboration avec l'industrie chimique belge, et aussi des descriptions succinctes de l'appareillage de recherche utilisé.

### Réactions chimiques et synthèses hydrothermales.

Le but de cette section de travail est de mettre à la disposition de l'industrie chimique belge des laboratoires spécialement équipés pour la réalisation de toutes réactions en phases gazeuse et liquide, avec production de substances gazeuses, liquides ou solides.

Le domaine des pressions a été limité à 2000 bars et les températures primitivement prévues ne devaient pas dépasser 350 °C. Cependant, au cours des travaux, des températures nettement plus élevées ont dû être réalisées pour des pressions du même ordre. Les réacteurs ont des contenances de 250, 1000 et 5000 cm<sup>3</sup> et sont généralement du type à réactions discontinues. Un réacteur en continu vient cependant d'être mis en service, pour des débits de 100 à 500 cm<sup>3</sup> par heure.

L'introduction et le prélèvement de gaz en cours de réaction dans tous les types de réacteurs sont prévus et les gaz suivants sont utilisables : azote, hydrogène, oxyde de carbone, anhydride carbonique, éthylène, méthane. En outre, des réacteurs spéciaux ont été réalisés pour des fluorations de molécules complexes.

1. La collaboration avec l'industrie chimique se fait suivant un plan assez particulier qui mérite un certain développement.

Lors de la création en 1945, les promoteurs de l'I.B.H.P. définirent les grandes lignes de ses futures méthodes de travail. Parmi celles-ci, il fut décidé que l'Institut ne s'équiperait qu'en appareillages pour hautes pressions et que les examens exigeant d'autres techniques spécialisées et indépendants des travaux exécutés sous hautes pressions, s'effectueraient dans des laboratoires industriels ou universitaires.

Depuis 1946, nous avons suivi cette règle qui s'est avérée fort heureuse à divers points de vue. En effet, ce mode de travail en coopération directe avec d'autres spécialistes, a permis de réduire au maximum les frais de recherche et d'investissement, et aussi d'être assurés que les recherches effectuées avec l'industrie ne s'écarteraient pas de ses projets.

En 1962, nous avons eu la possibilité de commencer des travaux dans le domaine des réactions chimiques sur la base de cette modalité de travail qui s'était montrée très bénéfique dans d'autres domaines pour chacun des partenaires. De cette expérience, l'aspect véritable de ce mode de collaboration nous est encore mieux apparu.

Chacune des études en chimie de synthèse doit forcément s'accompagner d'un travail de recherche qui succinctement, peut se résumer comme suit : préparation des produits réagissants, préparation des catalyseurs sélectifs et spécifiques pour chacune des réactions, séparation des constituants des mélanges obtenus après la réaction sous pression, identification de chacun de ces constituants. Cette partie des travaux doit nécessairement se faire dans des laboratoires spécialisés, la méthode de travail de l'I.B.H.P. étant précisément basée sur une telle coopération. Le nombre de chercheurs et de techniciens attachés à de telles recherches dans les laboratoires industriels, varie assez nettement d'après le problème envisagé. Ainsi, des travaux sur l'hydrogénation de molécules complexes ne nécessitent que très peu de travaux préparatoires, l'usage des hautes pressions ne constituant qu'une petite partie du cycle de préparation et d'étude du produit de synthèse. Par contre, pour des travaux de polymérisation ou de fluoration, la partie « haute pression » est la cellule centrale de l'ensemble de la recherche, qui nécessite dès lors un travail presque continu du laboratoire chimique.

On peut ajouter que cette méthode s'est avérée non seulement extrêmement profitable, mais comme étant pratiquement la seule qui puisse conduire à des recherches réellement coopératives avec l'industrie chimique. En outre, les chercheurs des laboratoires industriels et les nôtres sont en contact permanent, ce qui accroît encore les possibilités d'atteindre les buts fixés et aussi de réaliser de véritables découvertes, ce qui reste toujours possible dans des recherches en chimie de synthèse.

Les travaux exécutés avec certaines sociétés industrielles ont généralement un caractère confidentiel, ce qui nous empêche de fournir des détails plus précis sur les réactions dont l'étude est actuellement en cours, ou qui ont déjà fourni des résultats.

2. Nous pouvons cependant donner quelques renseignements sur le programme de travail de cette section qui portait en premier lieu sur le calcul et la réalisation d'appareils divers destinés à l'étude d'hydrogénations, d'hydrodimérisations, de carboxylations, de polymérisations et de fluorations, sous des pressions pouvant atteindre, et parfois dépasser, des pressions de 2000 bars et des températures de 400 °C.

Le matériel de base existait à l'Institut, en particulier des compresseurs à gaz Corblin et Hofer pour 1000 bars, un compresseur à liquide pour 1000 bars, des surpresseurs jusqu'à 3000 et 6000 bars, des séparateurs pour 3000 bars.

L'appareillage à réaliser consistait donc en des réacteurs de 500 et 1000 cm<sup>3</sup>, certains d'entre eux devant être chemisés de manière à résister à des gaz et des liquides très corrosifs. En outre, il convenait d'équiper le nouveau laboratoire de surpresseurs, de séparateurs gaz-liquide et de réservoirs de décantation résistant à des pressions de 3000 bars, ainsi que toute la robinetterie et la tuyauterie adéquates, et aussi d'appareils de mesure des pressions et des températures.

L'équipement spécialisé consiste en des réacteurs en aciers spéciaux, ou chemisés d'alliages extrêmement résistants (monel, hastelloy, corrosist), de capacités s'étalant depuis 300 cm<sup>3</sup> jusqu'à



5 litres. Des agitateurs mécaniques, des fours et des systèmes de sécurité, ainsi que des cabines blindées complètent cet équipement.

3. Une importante société belge a entamé vers 1963 des recherches sur la synthèse de cristaux pour lasers et masers : cette étude a nécessité des autoclaves résistant à 2000 bars et 550 °C que nous avons réalisés dans notre atelier de mécanique.

Conjointement à cette recherche, nous poursuivons un programme de travail portant sur la détermination des solubilités de l'alumine et de composés minéraux similaires dans des solutions de carbonate sodique. Les premiers essais effectués ont pour but de déterminer les différentes solubilités de l'alumine en poudre dans un autoclave contenant une solution de carbonate sodique sous des pressions atteignant 2500 bars et des températures de l'ordre de 550 °C.

#### Appareillage de recherche.

Une partie importante de l'appareillage dont la description est donnée ci-après, a été réalisée dans nos propres ateliers, seules les pièces de trop grandes dimensions ayant été usinées par des firmes spécialisées.

Quatre salles blindées réservées aux hydrogénations, aux carboxylations, aux polymérisations, aux fluorations et aux essais sous pression d'hydrogène sulfuré ont été montées à l'intérieur de la partie du bâtiment prévue pour les réactions chimiques. Ces salles, de 2,50 m sur 3,50 m constituées de parois d'acier, sont adossées à des fenêtres de faible résistance, donnant vers un talus de 4 m de hauteur. Nous ne décrivons pas les divers systèmes de manœuvres ni les mesures qui ont été adoptées pour réduire au maximum les dangers dus aux explosions éventuelles, celles-ci étant classiques.

Nous signalons également que nous possédons un chromatographe Perkin-Elmer de manière à réaliser aisément l'analyse des produits de réactions exécutés sous hautes pressions.

#### Réactions chimiques en discontinu.

Le premier stade des expérimentations a lieu dans des autoclaves (a) appropriés aux conditions de température, de pression et de corrosion. Les réactions s'effectuent dans des salles blindées (A) pourvues du maximum de sécurité : salles à double paroi (o) munies d'un panneau faible, disques de sécurité pour une pression limite (f), détecteurs automatiques de gaz (g), commandes à distances, etc... (Fig. 1).

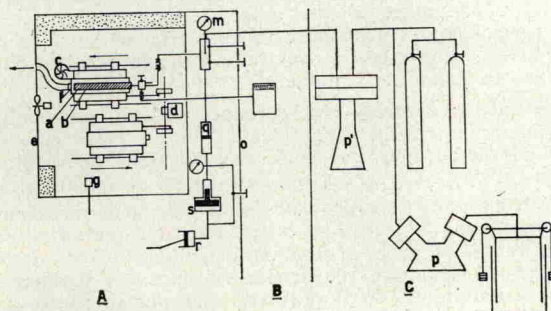


Fig. 1.

L'autoclave type (a) est détaillé à la fig. 1 b ; sa contenance est de 250 cm<sup>3</sup> ou 1 litre et suivant le cas, il est chemisé intérieurement par une gaine inerte à la corrosion (h).

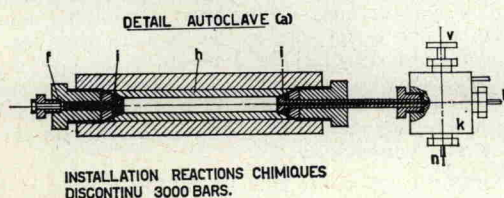


Fig. 1 b.

Deux joints Bridgman modifiés (i) obturent le cylindre. Une des extrémités est pourvue d'un disque de sécurité (f) qui se rompt au-delà des conditions limites imposées et permet ainsi l'échappement des gaz et liquides sous pression vers l'extérieur.

L'autre extrémité comporte un bloc (k) avec passage pour un thermocouple permettant la lecture de la température intérieure, ainsi que la régulation du four ou du refroidissement par turbine (c). La vanne (v) est destinée au remplissage de liquides et un raccord de tube spiralé souple (n) aboutit au manomètre (m) fixé sur une seconde paroi blindée (o).

La fig. 1 montre la disposition de l'autoclave (a) dans l'ensemble de l'installation. Une table d'agitation (d) comporte deux fours sur rails tubulaires (b) et deux turbines de refroidissement (c), elle dessert deux autoclaves à la fois. Nous avons ainsi mis au point un agitateur horizontal dont l'effet est optimal et dont la répartition de l'inertie allège la construction.

La phase liquide et d'éventuels catalyseurs sont préalablement introduits dans l'autoclave qui, relié aux appareils de compression et de contrôle par l'unique capillaire souple (n), est mis sous pression par commandes centralisées sur le panneau (o).

Une série de compresseurs à membrane (pp') nous permettent de comprimer tout gaz jusqu'à 1000 bars. Au-delà de cette pression, nous utilisons des séparateurs à piston (q) qui permettent d'élever la pression jusqu'à 3000 bars à l'aide de pompes à huile (r) et de multiplicateurs de pression (s).

Lors de l'utilisation de gaz toxiques (H<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>S, SF<sub>4</sub>, etc...) les circuits sont éprouvés à l'azote et constamment sous contrôle continu de détecteurs appropriés (g).

Actuellement l'installation est utilisée pour des fluorations par SF<sub>4</sub>, COF<sub>2</sub>, SbF<sub>3</sub>, HF, NaF, F<sub>2</sub> sur des dérivés aromatiques.

Le plus grand autoclave pourvu d'une agitation magnétique a une contenance de 5 litres normaux et peut être utilisé jusqu'à 500 °C et 2500 bars.

#### Réactions en continu pour gaz et liquides.

La figure 2 représente un ensemble destiné à étudier de plus près les réactions chimiques dont les résultats se sont avérés probants lors des recherches d'orientation en discontinu.

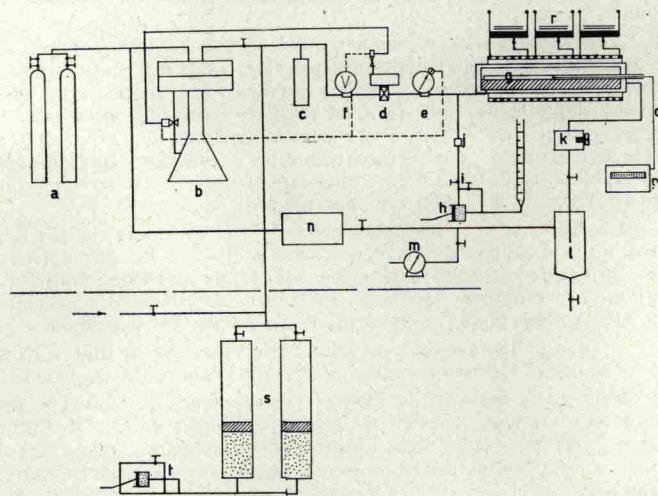


Fig. 2.

L'installation classique est constituée par une ou plusieurs sources de compression, d'un système de régulation de la pression, du réacteur et du collecteur. Celle-ci doit répondre, pour l'ensemble de l'appareillage, à la résistance à la corrosion dont les renseignements ont été fournis par l'étude préalable en discontinu.

Généralement, on renonce dans les recherches d'orientation à la recyclisation, celle-ci faisant partie du stade pilote proprement dit.

Il s'avère impératif d'utiliser un matériel simple et polyvalent de manière à pouvoir opérer des changements rapides si la réaction ou les opérations s'en trouvent améliorés. C'est ce principe