

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.

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 reacties 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 reacties.

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.

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.

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 :

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

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

qu'une des méthodes possibles. Une autre méthode « celle du diagramme double » due au Professeur E. Mertens de Wilmars, ne nécessite que la connaissance de la chaleur spécifique aux conditions normales, ainsi que la variation des entropies et des enthalpies en fonction de la pression, ces dernières grandeurs étant obtenues à partir des équations d'état des constituants.

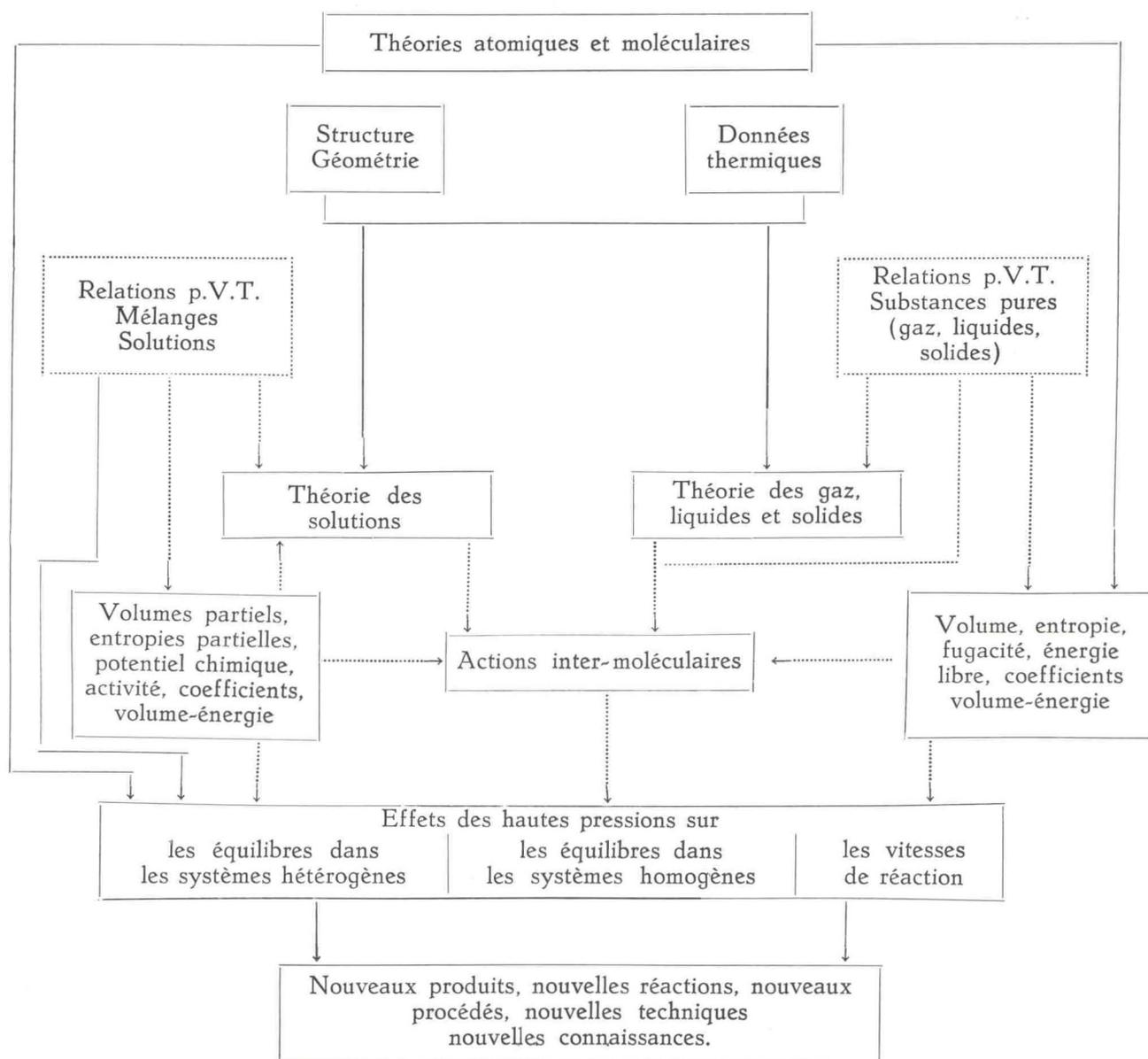
Mais la connaissance de la compressibilité des gaz n'est pas nécessaire uniquement pour la détermination de l'influence de la pression sur l'équilibre chimique. A la question classique : « ces déterminations apportent-elles à la chimie et à la

physico-chimie des éléments nouveaux ? », je donnerai une réponse s'inspirant de celle faite par R. L. Gibson au Symposium sur les réactions aux hautes pressions tenu en 1940 par l'American Chemical Society à Detroit.

Cette réponse peut être donnée sous forme du tableau 1 qui indique l'importance considérable que présentent ces déterminations dans la filiation des phénomènes physico-chimiques et chimiques sous pressions élevées.

On y remarque que les relations p.V.T. sont indispensables au calcul de grandeurs thermodynamiques importantes utilisables dans le génie

TABLEAU 1



chimique (volume, entropie, fugacité, énergie libre, coefficients volume-énergie). Ces relations sont également nécessaires au calcul de la compressibilité de mélanges gazeux, quoique les méthodes de calcul ne soient pas encore parfaitement au point pour de telles prévisions.

En ce qui concerne la connaissance des équilibres entre phases liquide-vapeur, il faut connaître ces relations p.V.T. tant pour la phase vapeur que pour la phase liquide. Ce domaine qui n'a encore été qu'effleuré par quelques expérimentateurs, présente certainement un intérêt très considérable pour l'industrie chimique.

*
**

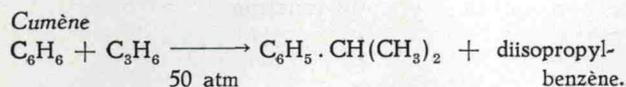
Quoiqu'il en soit, l'emploi des hautes pressions est devenu assez courant pour les réactions tant en milieu homogène — c'est-à-dire se passant dans une seule phase : gazeuse, liquide ou même solide — qu'en milieu hétérogène, réactions pour lesquelles deux ou trois phases sont présentes. Il faut cependant remarquer que certaines réactions considérées comme se réalisant en milieu homogène, s'effectuent en milieu hétérogène à cause de l'influence trop souvent négligée des parois. Dans un tel cas, on se trouve devant une réaction partiellement homogène (qui se passe au sein même de la masse de gaz ou de liquide) et partiellement hétérogène (au contact des parois).

Le nombre des réactions chimiques, étudiées sous pressions élevées, en milieux homogènes, pseudo-homogènes et hétérogènes s'accroît continuellement et il est certain que les laboratoires de recherche appliquée choisissent de préférence ce genre de travaux, dont les résultats peuvent être le plus directement et le plus rapidement employés à l'échelle industrielle.

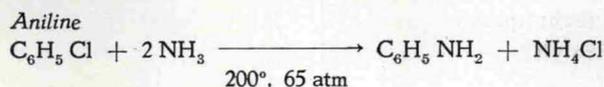
La liste suivante qui ne comporte qu'un nombre limité d'exemples des applications possibles des hautes pressions dans ce domaine, fournit des exemples caractéristiques de réactions chimiques réalisées actuellement sous des pressions variant de quelques dizaines à quelques milliers d'atmosphères. Elle permet de se rendre compte de l'importance croissante de cet usage.

TABLEAU 2

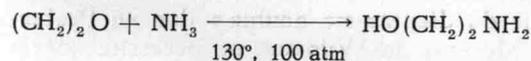
ALKYLATIONS.



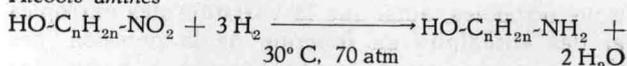
AMINATIONS.



Ethanolamine

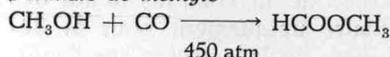


Alcools aminés



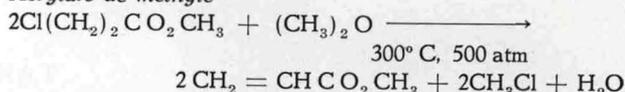
ESTERIFICATIONS.

Formiate de méthyle



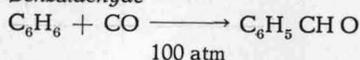
HALOGENATIONS.

Acrylate de méthyle



CARBOXYLATIONS.

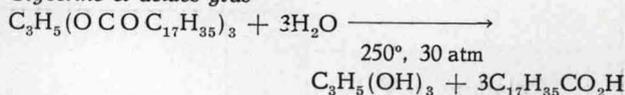
Benzaldéhyde



HYDROGENATIONS. Nombreux exemples connus.

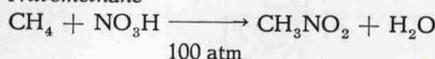
HYDROLYSES.

Glycérine et acides gras



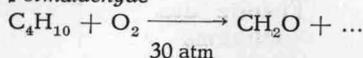
NITRATIONS.

Nitrométhane



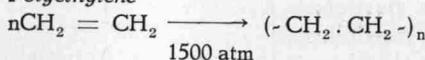
OXYDATIONS.

Formaldéhyde



POLYMERISATIONS

Polyéthylène



PYROLYSE. Cracking du pétrole.

*
**

Cependant, quoique les réactions chimiques représentent un domaine important de l'apport des hautes pressions à l'industrie chimique, il en est d'autres que l'on est tenté de considérer comme devant, dans l'avenir, présenter un intérêt tout aussi grand.

Le tableau donné au début de cet exposé a déjà indiqué l'intérêt de la connaissance des équations d'état des gaz, des liquides, des solides, purs et en mélanges pour la détermination des divers équilibres conduisant à de nouveaux produits ou à des procédés inédits.

Le domaine des équilibres entre phases dans les synthèses à deux ou plusieurs composants ne devrait être cité que pour mémoire puisque normalement de tels travaux doivent être réalisés conjointement à l'étude des réactions elles-mêmes ; il n'en est cependant que rarement ainsi, les études d'équilibre nécessitant des techniques fort difficiles. En outre, le domaine des phénomènes de transport présente également un intérêt certain pour l'industrie chimique.

PHENOMENES DE TRANSPORT.

La plupart des phénomènes de transport, et nous citerons en particulier les viscosités, les conductivités thermiques, les coefficients de diffusion, les conductivités électriques, sont des grandeurs affectées par la pression.

On sait que les propriétés se rattachant aux phénomènes de transport sont associées à des variations — ou gradients — qui existent d'un point à l'autre du système considéré.

Ainsi, par exemple, la viscosité est associée à un gradient de vitesse ; la conductivité thermique, à un gradient de température. Il résulte de l'existence de tels gradients, qu'il se produit des mouvements ou des « transports » d'une entité au travers du système. Ainsi, le gradient de vitesse donne lieu au transport d'un moment ; un gradient de température, à un transport d'énergie.

Il en résulte que si la pression a un effet considérable sur les propriétés de transport, cet effet ne peut guère être déterminé par calcul comme dans le cas de propriétés thermodynamiques.

L'établissement des diagrammes des variations de ces diverses propriétés de transport en fonction de la pression constitue donc un domaine de recherche dont l'importance est, du point de vue des applications industrielles, équivalent à celui des propriétés thermodynamiques lors du calcul et de la réalisation des opérations de génie chimique incluant des mises sous hautes pressions. Ces opérations unitaires (chemical engineering unit-operations) sont en fait de nature physique : chauffage, refroidissement, séparations entre composants ou entre phases, distillation, absorption, désorption, etc.

Leur définition, en fonction de la pression, peut être déduite des connaissances que l'on possède à la fois sur les grandeurs thermodynamiques et sur les propriétés de transport des fluides envisagés, ce qui nécessite ainsi que nous venons de le dire, d'examen et de déterminations préalables. Or, précisément, la plupart de ces déterminations n'ont pas encore été faites et c'est là une lacune des plus préjudiciables à l'application des hautes pressions à l'industrie chimique.

EQUILIBRES ENTRE PHASES.

Les équilibres entre phases liquides et phases solides et entre phases solides ont fait l'objet de

mes recherches dans le domaine des hautes pressions pendant près de dix ans sous la direction du Professeur J. Timmermans : notre intérêt se portait sur les variations des températures de fusion, ainsi que les températures de transformations polymorphiques de substances organiques. De tels travaux qui n'avaient pas comme but des applications industrielles conduisirent à découvrir de nombreuses modifications polymorphiques et à établir des correspondances entre les variations de la température de fusion sous l'influence de la pression et la constitution chimique. Si je cite ces travaux déjà anciens, c'est parce qu'ils furent à la base de la création du Centre de Recherches aux Hautes Pressions et ensuite de l'Institut Belge des Hautes Pressions. Il est bon également de souligner que ce sont des travaux similaires mais conduits à des pressions de 100.000 kg/cm² et des températures de 3.000° C qui permirent la synthèse du diamant à l'échelle industrielle.

Au point de vue de leur application à l'industrie chimique, ce sont les études entre phases liquides ou solides et phases gazeuses qui présentent le plus d'intérêt. Ainsi, les lois de la dissolution, et en particulier la loi de Henry, ne sont valables qu'à des pressions auxquelles on peut considérer les gaz comme parfaits. Dès que l'on s'éloigne de cette idéalité, il n'est cependant plus guère possible de se fier à cette loi : ainsi, par exemple, l'anhydride carbonique est 13 fois plus soluble dans le benzène que dans l'eau à la pression atmosphérique, tandis qu'à 50 atmosphères cette solubilité est d'environ 30 fois plus élevée.

Mais il existe des exemples encore plus frappants : ce sont ceux se rapportant à la solubilité de la phase solide d'un constituant dans la phase vapeur de l'autre constituant du système. Ainsi, pour le système éthylène-naphtalène, la concentration de naphtalène dans la vapeur est 12° C et seulement 100 atmosphères, environ 25.000 fois plus élevée que ne le voudrait la valeur idéale. Un autre exemple : dans le système CO₂-air, à -150° C et 200 atmosphères, la concentration d'anhydride carbonique dans l'air équivaut à près de 1.500 fois la concentration correspondant aux lois des gaz parfaits.

Quoique les travaux dans ce domaine ne soient guère nombreux, on pourrait multiplier les exemples qui tous indiquent que les lois valables aux pressions proches de la pression atmosphérique, deviennent rapidement inapplicables dès que la pression et la température s'élèvent. Je m'en voudrais cependant de ne pas vous citer les conclusions d'une étude de Barr, David et Dodge sur le calcul des compositions d'équilibre de mélanges d'hydrocarbures :

« La consistance thermodynamique des données concernant les équilibres d'un système binaire liquide-vapeur, peut, en principe, être vérifiée au moyen de l'équation de Gibbs-Duhem. Cette équation

tion est une relation rigoureuse fondée sur la thermodynamique. A l'usage, l'emploi de cette équation réclame le calcul de la fugacité des composants dans le mélange vapeur. Pour faire ceci rigoureusement, il est nécessaire de connaître des relations p.V.T. pour le mélange. Ces données manquent complètement pour tous les mélanges dignes d'intérêt. Il faut alors avoir recours à des lois empiriques pour ces calculs qui fournissent des approximations relativement satisfaisantes mais insuffisantes pour le but cherché. De plus ces méthodes donnent toutes des résultats différents, et il est impossible d'en choisir un comme étant le plus sûr. Ces conclusions s'appliquent spécialement au cas des pressions élevées où les déviations avec la loi des gaz parfaits deviennent de plus en plus marquées à mesure que la pression augmente ».

Des exemples plus curieux encore pourraient être puisés dans les travaux réalisés aux Etats-Unis et en U. R. S. S. sur les équilibres gaz-gaz, dont la miscibilité mutuelle varie dans des proportions considérables et inattendues lorsqu'on élève la pression. Ici toutefois nous entrons dans un domaine dont l'application n'apparaît pas comme immédiate, les pressions auxquelles se produisent ces aberrations dépassant souvent 2.000 atmosphères.

ASPECT DES APPLICATIONS DES HAUTES PRESSIONS DANS LE DOMAINE DE LA CHIMIE.

Les propriétés thermodynamiques et les phénomènes de transport ne constituent certes pas les seules grandeurs dont la connaissance sous pression peut aider l'application des hautes pressions dans l'industrie chimique. Toutefois, il ne faudrait pas s'imaginer non plus que la détermination de toutes ces grandeurs est indispensable pour que l'usage des pressions élevées s'étende dans ce domaine, si l'on se base sur ce qui se passe actuellement aux Etats-Unis.

Dans ce pays, à côté des recherches fondamentales orientées vers les applications industrielles, recherches axées sur la détermination des diverses grandeurs et propriétés dont je viens de traiter, de nombreux laboratoires, tant dans l'industrie que dans les instituts de recherche, s'équipent pour que les opérations sous hautes pressions deviennent une technique normale et intégrée dans les procédés habituels. Il est certain que cette façon d'agir n'est qu'un palliatif, ou un raccourci, dont les résultats ne sauraient que fournir des renseignements restreints. Mais, il est certainement préférable de réaliser de tels travaux plutôt que de négliger la possibilité d'emploi des pressions élevées.

Dans ce cas, il est cependant bon de déterminer l'influence de la pression sur la vitesse de réaction, ce qui peut se faire aisément à condition de ne pas vouloir définir cette influence de façon précise.

**

Il existe des domaines moins connus où l'usage des hautes pressions peut être fait dans le but de son application à l'industrie chimique.

L'un d'entre eux est celui des ondes de choc dont l'emploi est directement utilisable pour l'étude de réactions chimiques, l'autre est celui de la corrosion par un gaz à hautes température et pression. A vrai dire, ce dernier usage quoique d'une application presque immédiate à l'industrie chimique n'est intégré dans cet exposé que pour signaler l'importance de la corrosion fissurante des aciers par l'hydrogène et par des mélanges d'hydrogène et d'autres gaz. De tels travaux, que notre Institut a entrepris en collaboration avec l'industrie métallurgique belge, ont déjà conduit à indiquer quels étaient les meilleurs types d'acier à employer avec sécurité en présence d'hydrogène jusqu'à des pressions de 1.000 atm et des températures de 700° C, conditions dont la sévérité est loin d'être négligeable.

Mais l'autre domaine est certainement plus prometteur pour les chimistes.

Lorsqu'une onde de choc traverse un gaz, elle provoque simultanément une compression rapide du gaz qui pénètre dans l'onde et une brusque élévation de la température.

La méthode est avantageuse à plusieurs points de vue ; les températures accessibles sont extrêmement élevées et facilement contrôlables, puisqu'on peut, en faisant varier la vitesse de l'onde, provoquer des températures de plusieurs milliers de degrés. Cela permet d'étudier des réactions ne se réalisant pas à la température ordinaire : par exemple, la dissociation du N_2O_4 , la dissociation du méthane avec synthèse d'acétylène, les échanges d'énergie entre les divers degrés de liberté des molécules, les réactions de rupture de ponts hydrogène dans des vapeurs d'alcools ou d'acides organiques. Mais on peut aussi étudier des molécules ou des radicaux libres qui sont stables, ou qui apparaissent d'une manière transitoire, dans des gaz à très hautes températures. Ces molécules sont formées dans des conditions expérimentales plus simples (dans des gaz purs par exemple) que lorsqu'on les fait apparaître dans des flammes ou des explosions.

Un second avantage provient du fait que la compression et l'élévation de température se produisent pendant un temps extrêmement court. Au moment où l'onde le traverse, le gaz est brutalement porté à une autre température, mais sa composition chimique n'est pas modifiée. Ce n'est qu'ultérieurement que les concentrations s'ajustent vers leurs valeurs d'équilibre. Et l'on peut suivre, à condition de disposer d'instruments de détection très rapides, la vitesse de ces réactions, à partir de conditions initiales simples et connues.

On peut également utiliser des ondes de choc pour produire des quantités importantes de radicaux libres que l'on fait pénétrer dans une cham-

bre de grand volume contenant une autre substance. Ceci permet de mesurer la vitesse de réaction de ces radicaux avec cette substance à une température pratiquement égale à la température ambiante.

Bien qu'il existe déjà un assez grand nombre de travaux publiés sur l'utilisation des ondes de choc à des problèmes de cinétique chimique, on est encore loin d'avoir épuisé les ressources de cette technique, même dans son application aux problèmes simples.

J'ai tenu à fournir quelques renseignements sur cette méthode très moderne pour l'étude des réactions chimiques parce que son étude a été envisagée il y a trois ans environ, par l'I.R.S.I.A. et notre Institut. Seules des considérations d'ordre pratique ont fait que ces projets n'ont pas dépassé le stade de la préparation d'un programme et d'un budget de recherches. Je dois cependant signaler que leur mise en œuvre ne nécessiterait pas de mises de fonds trop importantes, celles-ci étant par ailleurs facilitées du fait que leurs techniques sont proches de celles employées pour les recherches sur les explosifs.

CONCLUSIONS.

Le but de cet exposé introductif était de signaler les voies qui s'engageant dans cette dimension supplémentaire qu'offrent les pressions élevées, permettent au chimiste de découvrir des procédés inédits de synthèse et de transformation.

Les techniques des hautes pressions se simplifient, ou du moins se normalisent et deviennent d'un emploi plus aisé pour chacun. Elles demeurent cependant assez différentes des méthodes classiques de laboratoire, mais déjà des appareillages complets peuvent être réalisés, qui permettent d'adjoindre au laboratoire de recherche habituel un département de travaux sous pressions modérément élevées.

Une autre possibilité est de réaliser des travaux sous contrat avec des organismes spécialisés, ce qui paraît être une voie plus normale pour des travaux d'orientation et de prospection.

Mais quelles que soient les méthodes de travail envisagées on peut prévoir, se basant sur l'évolution actuelle des recherches dans de grands pays, et en particulier aux Etats-Unis, que la chimie fera dans un avenir proche, un appel plus pressant et plus intensif aux hautes pressions. Quoique les travaux sur la catalyse aient dans ces dernières années pris un essor considérable, il paraît certain que l'action simultanée des catalyseurs et des hautes pressions demeurera, ou plutôt deviendra, de plus en plus nécessaire.

On pourrait penser — et si l'on se base sur les réalisations actuelles il serait logique de le faire — que l'industrie des hautes pressions exigeant des immobilisations considérables, est exclusivement

une industrie lourde. De ce fait, seules de grandes installations dont la production se maintient constamment près du taux maximal de production, paraîtraient devoir être rentables. Il semble cependant que l'on pourrait utiliser l'action des hautes pressions également pour des réalisations plus modestes : il est même vraisemblable que cet usage en est le plus normal, vers lequel les réalisateurs actuels devraient tendre.

En guise de conclusion de cet exposé je voudrais vous présenter un résumé de ce qui me paraît devoir être retenu de l'emploi des hautes pressions pour des applications chimiques, en commençant cependant par un aspect plus fondamental de leur intérêt et en faisant le rappel des travaux réalisés à l'Institut Belge des Hautes Pressions.

L'usage des hautes pressions permet de faire varier la distance entre les molécules, par action sur les forces d'interaction moléculaires. Les données obtenues à partir de telles recherches conduisent à obtenir des renseignements sur ces forces intermoléculaires. Les hautes pressions permettent également d'obtenir des densités exceptionnellement élevées de la matière, de modifier les structures électroniques ou de faire apparaître de nouvelles propriétés.

De telles recherches nécessitent des pressions de l'ordre de 100.000 kg/cm² et présentent, outre un intérêt scientifique indéniable, des possibilités d'applications pratiques par exemple pour les synthèses de substances minérales, telles que le diamant et la réalisation de semi-conducteurs.

Toutefois, les pressions nettement moins élevées, peuvent trouver un champ d'action étendu dans d'autres domaines de la recherche fondamentale et surtout dans celui de la recherche appliquée.

En ce qui concerne les propriétés des solides, ce sont surtout les nouvelles variétés allotropiques ou polymorphiques qui peuvent présenter de l'intérêt, tandis que pour les liquides, et surtout les gaz, ce sont les compressibilités, les équations d'état, les chaleurs spécifiques, les propriétés de transport, dont les variations sont les plus importantes à définir.

Certaines de ces questions ont été et sont encore étudiées dans les laboratoires de l'Institut :

a) Les propriétés polymorphiques des substances organiques ont fait l'objet des recherches du Professeur J. Timmermans et de moi-même depuis 1932 et ont été poursuivies avec la collaboration du Fonds National de la Recherche Scientifique d'abord, de l'I.R.S.I.A. ensuite, jusqu'à des pressions de 8.000 atmosphères.

b) Les modifications des propriétés thermodynamiques des gaz, purs ou en mélange, et principalement la détermination de leurs équations d'état (relations p.V.T.) sont étudiées depuis plusieurs années, grâce aux subsides de l'I.R.S.I.A. et à l'initiative du Professeur E. Mertens de Wilmars.

Ces études ont d'abord nécessité la création de toutes pièces d'un appareillage fort complexe qui actuellement permet la détermination des compressibilités et des chaleurs spécifiques des gaz jusqu'à 3.000 atm et 200° C, température qui sera bientôt portée à 500° C.

c) A ces travaux pourraient se rattacher l'étude des solubilités des solides dans les liquides, mais surtout des liquides et des solides dans les gaz, phénomènes pouvant présenter beaucoup d'intérêt pour certaines industries de synthèse.

De même, la viscosité des gaz et des liquides qui varie très considérablement avec la pression, peut-elle être une grandeur dont la connaissance à diverses pressions et températures est précieuse pour beaucoup d'applications industrielles.

d) Il existe un domaine tout aussi important, et du point de vue industriel sans doute nettement plus étendu : c'est celui des réactions chimiques, le terme réaction étant pris dans son sens le plus large et comprenant les polymérisations, les hydrogénations, les oxygénations, les carboxylations, les hydrogénolyses. Il semble certain que c'est dans ce domaine que les hautes pressions devraient trouver leur champ d'application le plus fructueux, que celui-ci soit étudié suivant les méthodes classiques ou par la méthode des ondes de choc.

e) Les synthèses et réactions en chimie organique ne nécessitant pas des pressions plus élevées que quelques milliers d'atmosphères, ou si elles les

The utilization of high pressures in the chemical industry enables to realize some syntheses and transformations, either more quickly or with a better yield. The best known example is the fact of the chemical reactions, the progress and speed of which are influenced by the increase of pressure.

But the high pressures also play an important and often irreplaceable part in the case of polymerizations and of a certain number of particular chemical reactions.

Furthermore- and this aspect is often neglected- the contribution of high pressures can be of prime importance in the transport phenomena and even more perhaps in the interphases equilibrium. Finally the extreme pressures and the pressures by impact-waves are techniques, the industrial interest of which begins to the apparent.

L'exposé ci-dessus faisait partie du cours post-universitaire sur les « Hautes Pressions » organisé les 18, 19 et 20 janvier 1962 par la Branche Belge de la Société de Chimie Industrielle (Paris) et sous les auspices de l'Institut Belge des Hautes Pressions.

Ce cours comportait également les exposés de :

M. L. LIALINE, Attaché de Recherches de l'IRSI à l'I.B.H.P. : « Compressibilité d'un gaz » et « Equilibres chimiques en phase gazeuse (diagramme double) » ;

M. P. HESTERMANS, Chef de travaux à l'I.B.H.P. : « Chaleurs spécifiques des gaz » et « Phénomènes de transport. Viscosité des gaz »,

qui font l'objet de publications séparées, pouvant être obtenues sur demande à l'Institut Belge des Hautes Pressions, Tir National, Bruxelles 4.

Ce cours comprenait aussi une séance de calcul ayant comme sujet l'application du diagramme double à la synthèse de l'ammoniac.

nécessitent, sont rejetées a priori par l'industrie pour des raisons aisées à comprendre, de coût et de difficulté de réalisation. Il n'en est pas de même pour des synthèses en chimie minérale, dont les plus connues de tous sont celles du diamant, du borazon, et d'autres composés des types « nitrures » ou « carbures ». Ces synthèses très particulières nécessitent des pressions et des températures très élevées, c'est-à-dire environ 100.000 atmosphères et 3.000° C ; il résulte que leur mise en œuvre exige des appareillages très particuliers.

La diversité des sujets examinés au cours de cet exposé d'introduction m'a empêché de traiter en détail l'apport des hautes pressions à l'industrie chimique. Le but était d'ailleurs de situer ce problème dans son ensemble, et de souligner quelles étaient les études qui paraissaient les plus utiles et les plus urgentes à réaliser.

Je tiens à rappeler une fois encore combien l'aide de l'Institut pour l'Encouragement de la Recherche Scientifique dans l'Industrie et l'Agriculture - I.R.S.I.A. nous a été non seulement précieuse, mais indispensable pour réaliser la plupart des travaux sous hautes pressions, en particulier dans le domaine de la thermodynamique expérimentale. Aussi, est-ce bien sincèrement qu'au nom de l'I.B.H.P. je remercie très vivement cette Institution de nous avoir accordé de nombreux subsides pour l'accomplissement de cette tâche.

Bei Anwendung von erhöhten Drucken erlaubt in der chemischen Industrie, gewisse Synthesen und Umwandlungen schneller oder mit höheren Ausbeuten auszuführen. Als bekannte Beispiele dienen die chemischen Reaktionen, deren Fortschrittsgrad und Geschwindigkeit durch Erhöhung des Druckes beeinflusst werden. Die hohen Drucken spielen jedoch ebenfalls eine wichtige und oft unersetzliche Rolle bei Polymerisationen und bei einer gewissen Anzahl von besonderen chemischen Reaktionen. Ein öfters verwahter Aspekt ist übrigens der, dass der Anteil der hohen Drucke bei Transporterscheinungen von ausschlaggebender Wichtigkeit sein kann und mehr noch vielleicht bei den Gleichgewichtszuständen zwischen Phasen. Extrem hohe Drucke schliesslich, sowie Drucke, hervorgerufen durch Schockwellen sind Techniken, deren industrielles Interesse sich abzeichnen beginnt.