

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 cm³ 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 cm³ 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 cm³, 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 cm³ 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).

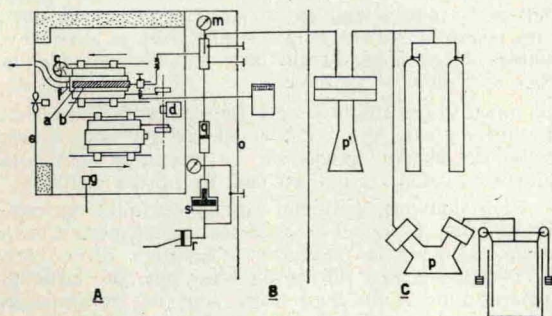


Fig. 1.

L'autoclave type (a) est détaillé à la fig. 1 b ; sa contenance est de 250 cm³ ou 1 litre et suivant le cas, il est chemisé intérieurement par une gaine inerte à la corrosion (h).

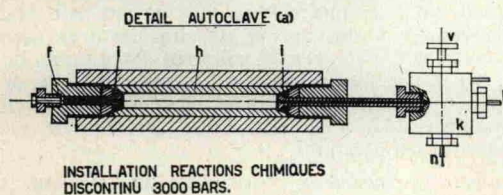


Fig. 1 b.

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 (H₂, CO, H₂S, SF₄, 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 SF₄, COF₂, SbF₃, HF, NaF, F₅ 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.

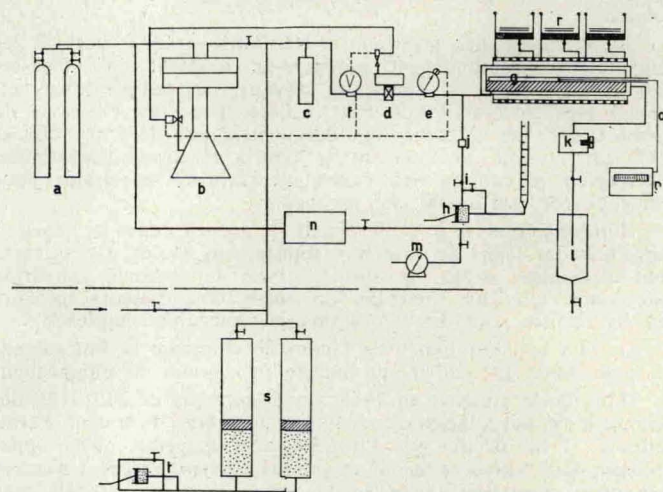


Fig. 2.

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

qui nous a permis de réaliser la quasi-totalité du matériel dans nos ateliers avec le minimum de temps et de dépenses.

L'exemple de la fig. 2 est destiné à l'étude de l'action de l'oxyde de carbone sur divers produits organiques en présence de différents catalyseurs.

La réaction a lieu dans un réacteur horizontal (g), la phase liquide occupant la moitié inférieure et la phase gazeuse la moitié supérieure du volume de 200 cm³. La longueur interne utile est de 1 m. Au centre, un tube permet le déplacement d'un thermocouple de façon que l'on puisse déterminer et enregistrer (p) la température axiale en tous points. Un four en 3 parties (r) permet d'agir sur la température de la réaction.

Le gaz a les fonctions de composant de la réaction, de régulateur et de transporteur. Stocké en bonbonnes, il est comprimé jusqu'à la pression déterminée par un compresseur à membrane (b) jusqu'à un maximum de 1000 bars.

La régulation s'effectue de la manière suivante : d'une chute de pression dans le réacteur, chute due à la réaction, à un balayage ou à un prélèvement, un manomètre à contacts de haute précision (e) de notre invention, commande la compression d'huile du compresseur à membrane (b). Lorsque, la pression est légèrement supérieure à celle de la consigne, un deuxième manomètre à contacts (f), permet l'ouverture d'une vanne électropneumatique jusqu'au rétablissement de la pression de consigne dans le circuit réacteur-collecteur. Le système stabilise la pression à $\pm 0,05$ bar dans l'ensemble de l'installation.

Le liquide contenant le catalyseur est injecté par une pompe (h). Le débit est réglé par le « by-pass » (i) et la quantité introduite est mesurée dans une burette graduée, alimentant la pompe. Une soupape antiretour (j) et un disque de rupture calibré (k) assurent la sécurité en cas de surpression.

Généralement, on effectue un léger balayage par une détente par le circuit (m), qui permet de mesurer également le passage du gaz sur un compteur.

Les produits de la réaction sont collectés dans le décanteur (i) à la base duquel on les prélève après détente au travers d'une vanne.

Le recyclage du gaz peut se faire après la purification (décarboxylation) dans le réservoir n.

Dans la partie inférieure de la figure 2, on remarque un circuit de sécurité en cas d'arrêt du compresseur. Il consiste en deux séparateurs à piston qu'il est possible de remplir indépendamment à 1000 bars. Cette réserve peut alimenter le cas échéant, l'installation en comprimant la partie inférieure des pistons avec de l'huile provenant d'une pompe (t).

Solubilités des solides dans les liquides.

Le but de ces essais est la détermination optimale de dissolution de l'alumine dans une solution de carbonate de soude 2 fois molaire.

L'appareil conçu spécialement pour le système précité, surtout en ce qui concerne la résistance à la corrosion sous pression, peut également servir à l'étude de nombreux autres systèmes, ainsi

qu'à l'étude rapide des compressibilités de liquides jusqu'à 550 °C et 2200 bars.

1. Pour l'étude des solubilités, une presse à piston comprime la solution de carbonate et maintient automatiquement la pression choisie dans un autoclave de 200 cm³ qui contient de l'alumine (fig. 3).

Un manomètre à contacts très précis permet de relever et de maintenir la pression à $\pm 0,5$ bar dans l'ensemble de l'appareillage.

La température est contrôlée à l'extérieur et à l'intérieur de l'autoclave à l'aide de thermocouples du type « thermocoax ». Avec un système de régulation approprié, nous obtenons des écarts inférieurs à 0,5 °C suivant des vérifications faites au potentiomètre de précision. Ayant fixé la température et la pression, une vanne située dans le bas de l'autoclave permet de prélever à tout instant des échantillons de solvant et de soluté et d'en déterminer les compositions.

La pression est immédiatement rétablie, ce qui permet d'obtenir rapidement des séries de résultats sans trop perturber l'état du système.

Ces mesures se font en l'absence d'agitation, elles se rapprochent ainsi des conditions dans lesquelles s'effectuent les synthèses hydrothermales. Les observations faites sur la température permettent cependant d'affirmer qu'il existe un courant de convection favorable à la vitesse de dissolution.

Afin d'éviter les précipitations de carbonate sous pression dans les tuyauteries et appareils extérieurs, ceux-ci ont été intégralement thermostatés à 40 °C.

Le volume des prélèvements peut être connu à une très grande précision ($\pm 0,005$ cm³) grâce à un compte-tours couplé au moteur de la presse d'injection.

2. Dans le but de réaliser une enceinte de synthèse hydrothermale à pression compensée, le même appareil a pu être utilisé pour l'étude des compressibilités du carbonate de soude. Une vérification a été effectuée avec de l'eau; elle montre la bonne concordance avec les travaux analogues faits aux Etats-Unis. Ce type d'appareil peut donc fournir très rapidement des données dans cet important domaine thermodynamique.

Conclusions.

Nous venons de montrer les raisons qui ont incité l'Institut Belge des Hautes Pressions à réaliser une section de recherches sur les réactions chimiques.

La réalisation de telles installations, même au stade du laboratoire soulève de très grandes difficultés. Celles-ci résultent principalement du fait que les chercheurs doivent encore concevoir et faire réaliser eux-mêmes presque tout l'appareillage de recherche à haute pression.

Nous avons souvent mentionné cet état de fait qui est évidemment très regrettable et aussi insisté sur l'intérêt qu'il y aurait de pouvoir s'adresser à des firmes sérieuses susceptibles de fabriquer du matériel directement utilisable (1), (2), (3).

Cet aspect du problème de la recherche sous hautes pressions nous a d'ailleurs amenés à entreprendre des travaux en collaboration avec le Centre National de Recherches Métallurgiques, le Centre de Recherches pour l'Industrie des Fabrications Métalliques et avec divers industriels belges pour mieux connaître et définir exactement le comportement sous haute pression des aciers, et plus particulièrement des enveloppes cylindriques. Les résultats de ces travaux, quoiqu'encore incomplets ont permis d'élaborer de nouvelles méthodes de calcul dont nous avons pu faire l'épreuve.

Aussi, formons-nous le souhait que les Sociétés belges qui depuis longtemps ont été mêlées à nos travaux aient bientôt la possibilité de réaliser de l'appareillage à haute pression pour la recherche et les applications industrielles.

Bibliographie.

- (1) L. DEFFET : *Industrie Chimique Belge*, 27, 335, (1962).
- (2) L. DEFFET : *Thermotecnica* (Milano), 17, 646, (1963).
- (3) L. DEFFET : *Chimia* (Aarau), 18, 89, (1964).

APPAREILLAGE SOLUBILITES
EN CONTINU 2000 ATM.

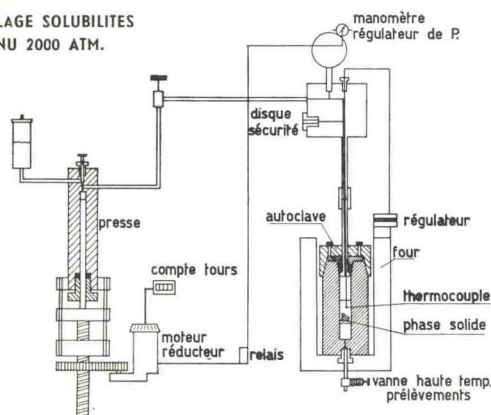


Fig. 3.