

Appareillage et méthodes de recherches en chimie, sous hautes pressions

Par LOUIS DEFFET

Institut Belge des Hautes Pressions, Sterrebeek (Belgique)

Introduction

Un exposé comme celui que j'ai l'honneur et aussi le réel plaisir de faire à ce Colloque sur la technique des hautes pressions en chimie se doit normalement de fournir des renseignements nouveaux et inédits aux auditeurs.

J'ai cependant, cette fois, délibérément choisi de ne pas traiter des travaux réalisés dans nos laboratoires. Une des raisons peut en être trouvée dans le fait que notre Institut a assez peu d'expérience dans le domaine des réactions chimiques, quoiqu'une section nouvellement créée s'occupe spécialement de tels travaux.

L'étude des réactions chimiques sous hautes pressions est dans notre cas, l'aboutissement d'une déjà longue période de recherches dont l'exposé sortirait quelque peu du cadre de ce colloque. En effet, ces recherches ont eu pour objet, d'abord l'étude et la mise au point d'appareillage d'obtention, de maintien et de mesure des pressions s'étalant jusqu'à 10000 kg/cm²; ensuite, l'utilisation de ces appareils pour des déterminations de compressibilités, de chaleurs spécifiques et de viscosités de gaz, ces mesures ayant comme but l'utilisation des valeurs obtenues pour le calcul d'équilibres de réactions.

Les résultats de ces études ont déjà été présentés devant divers congrès et fait l'objet de quelques publications : il m'a semblé qu'il serait peu constructif de vous en faire à nouveau l'exposé.

Mais ces faits ne sont pas les seules raisons de ce choix : il m'est apparu qu'après quelque trente ans d'expérience dans certains domaines des pressions élevées, il serait plus profitable de tenter de dépeindre l'évolution des travaux sous haute pression en chimie et d'en tirer si possible quelques enseignements pour l'avenir.

Avant-propos

Le plus ancien emploi des hautes pressions en chimie paraît être celui qu'en fit DENYS PAPIN en 1681, vraisemblablement avec la collaboration de ROBERT BOYLE,

pour l'extraction de la moelle des os. Plus tard, cet appareil d'extraction sous pression évolua vers la machine à vapeur à piston. Depuis cette époque, on ne trouve que très peu de travaux tant industriels que scientifiques dans ce domaine; mais à partir de 1825, on voit paraître les premiers exposés de recherches, qui s'amplifient considérablement dès 1870. Vers cette époque également, commencent des réalisations industrielles qui vont conduire aux synthèses sous pression dont la plus connue et la plus répandue est celle de l'ammoniac.

Dès ce moment, mais surtout après 1918, l'industrie fait de plus en plus appel à l'action de la pression pour accroître le rendement de certaines réactions et pour en réaliser d'autres dont la vitesse de réaction est insignifiante à la pression atmosphérique. Les pressions atteignent, dans l'industrie, rapidement quinze cents atmosphères, mais ne dépassent ce niveau que dans des cas assez particuliers.

Quand en 1931, mon Maître, le Professeur JEAN TIMMERMANS, m'engage à entamer des recherches dans le domaine des pressions élevées, et plus particulièrement à étudier la variation des températures de fusion et de transformations polymorphiques de substances organiques, le nombre de laboratoires spécialisés est fort réduit et les pressions atteintes ne dépassent guère 3000 atmosphères. Seul le Professeur P.W. BRIDGMAN, à la Harvard University, réalise des pressions de l'ordre de 20000 atmosphères. Cependant à Londres, à l'Imperial College of Science and Technology, et ce dès 1932, le Professeur W.A. BONE réalise des études sur les gaz à pression élevée et sur leur combustion, en collaboration avec son futur successeur, le Professeur D.M. NEWITT qui commence ses nombreuses études sur les réactions chimiques de toute nature jusqu'à des pressions qui atteindront 20000 kg/cm². De ces études découleront d'ailleurs dans les laboratoires des Imperial Chemical Industries, les travaux sur la polymérisation de l'éthylène et la découverte du polythène, dont la réalisation industrielle s'effectuera cependant à des pressions nettement plus modestes.

On pouvait croire vers 1935 que la technique des hautes pressions s'améliorerait à un point tel que des pressions dépassant deux ou trois mille atmosphères deviendraient d'un usage sinon aisé, du moins rapidement possible dans l'industrie.

Telle était notre opinion lorsque nous créâmes le «Centre de Recherche aux Hautes Pressions» avec l'appui du Fonds National de la Recherche Scientifique et le concours de quelques industries belges. Tel fut aussi l'espoir de certains constructeurs, et en tout cas de J. BASSET qui est sans doute le seul à avoir conçu des appareils qui auraient pu être utilisés industriellement avant 1939 à des pressions de 10000 à 20000 atmosphères. Aux Etats-Unis, par contre, l'intérêt pour les hautes pressions n'apparaît réellement qu'après 1945 et surtout vers 1950. A ce moment, commencent les travaux aux très hautes pressions qui atteignent maintenant plusieurs centaines de kilobars et bientôt sans doute le mégabar.

De ce très bref et fort incomplet tableau, et aussi de tous les résultats de recherches que l'on trouvera dans quelques ouvrages spécialisés et dans de nombreux articles de revue, que retirer comme enseignements pour l'industrie chimique ?

Parmi les réflexions personnelles dont je voudrais vous faire part, certaines me sont venues depuis fort longtemps, d'autres plus récemment et elles me semblent marquer l'orientation de recherches que l'on aurait sans doute intérêt à suivre, pour faciliter les travaux en chimie sous pressions élevées.

Exposé du problème

Avant de poursuivre une idée, de la propager, d'en rechercher des applications pratiques, il convient d'en définir les limites.

On peut grouper les travaux en chimie sous pressions élevées, orientés vers des applications industrielles, en trois sections distinctes.

a) Travaux classiques (4000 atm au maximum)

Les travaux considérés comme les plus classiques s'étalent depuis quelques dizaines jusqu'à 2000, 3000 ou même 4000 atmosphères. Mais déjà dans cette première classe, la limite des pressions utilisées couramment dans l'industrie de synthèse ou de transformation ne dépasse guère 2000 atmosphères. Il me paraît presque superflu de vous rappeler les exemples bien connus de telles applications : ammoniac, méthanol, urée, polythène, hydrogénations, etc... tout en signalant cependant qu'à cet échelon de pression, des illustrations de cet emploi deviennent de plus en plus nombreuses.

D'autre part, et cependant, même pour des pressions relativement aussi modestes, et du fait de l'usage de catalyseurs de plus en plus actifs, diversifiés et spécialisés, on assiste souvent à une régression de l'emploi des hautes pressions ou tout au moins de leur niveau.

On peut déjà en déduire que ce n'est pas dans cette région classique des hautes pressions industrielles, qu'il faut chercher une expansion réelle de leur usage, tout au moins pour des réactions en régime continu et donnant naissance à des produits relativement peu coûteux.

Dans cette même gamme de pression, on peut cependant prévoir que leur usage est indispensable pour la réalisation de substances coûteuses, à produire en quantités assez réduites, et aussi pour la mise au point de réactions très particulières, dont la transposition à l'échelle industrielle s'avèrerait rentable.

On peut citer, dans ces domaines particuliers, la chimie de l'acétylène et du fluor, la réalisation de composés organiques à haute énergie ou de complexes organo-métalliques.

Quelques laboratoires s'intéressent particulièrement à de tels problèmes et se spécialisent dans ce domaine tant en Europe qu'aux Etats-Unis : la nouvelle section de recherches chimiques de l'Institut Belge des Hautes Pressions en est un exemple récent.

Les recherches de ce type conduisent naturellement à des applications industrielles ; toutefois, du fait même de leur conditions et de leurs buts, ces applications ne sont actuellement envisagées ou réalisées qu'à une échelle pilote, qui dans beaucoup de cas, correspond d'ailleurs à une échelle industrielle.

Nos connaissances actuelles sur la résistance des matériaux, ainsi que l'existence d'alliages spéciaux, permettent de résoudre la plupart des problèmes posés par la mise en œuvre de telles recherches, tout au moins jusqu'à des pressions de l'ordre de 3000 atmosphères et des températures ne dépassant pas 300 ou 400°C.

Mais ici déjà, dans certains cas et même au stade du laboratoire ou de l'échelle pilote, les problèmes techniques deviennent difficiles, et risquent parfois d'être insurmontables en raison de l'action extrêmement corrosive des substances mises en réaction.

b) Travaux aux pressions plus élevées (4000 à 20000 atm)

Ainsi que je le signalais dans l'avant-propos, les recherches s'étendant de 4000 à 15000 ou 20000 atmosphères ont débuté vers 1932. Elles ont généralement comme buts, moins l'étude de nouvelles réactions que l'examen de la possibilité d'accroître le rendement de réactions connues par augmentation de leur célérité.

Je m'en voudrais de ne pas citer presque intégralement un des premiers exemples publiés par NEWITT en 1937¹ parce qu'il me paraît précisément être l'un de ceux qui illustrent cette partie de l'exposé :

«Le système acide acétique et alcool éthylique qui conduit à l'acétate d'éthyle et l'eau est un exemple classique d'une réaction moléculaire réversible, l'équi-

¹ D. M. NEWITT, R. P. LINSTED, R. H. SAPIRO et E. J. BOORMAN avec avant-propos de W. A. BONE et J. F. THORPE, *J. Chem. Soc.* 1937, 876.

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'oléfines, des estérifications, des réactions de KNOEVENAGEL, des décompositions et entre autres celle du cyclopentadiène.

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 20 000 atm)

Le troisième domaine d'étude des réactions chimiques se situe à des pressions beaucoup plus élevées, commençant vers 30 000 ou 40 000 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 40 000 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 que 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 20000 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-

vers fabricants offrent, en effet, des compresseurs atteignant et même dépassant de telles pressions, et je ne crois pas me tromper en disant qu'en ce domaine, il existe d'excellentes réalisations suisses.

Dans un des chapitres des conférences données par W. R. D. MANNING à Nottingham, celui-ci fait le calcul d'un réacteur pour 5000 atm, d'une capacité de 350 pieds cubiques, soit environ 10 m³, le diamètre intérieur étant de 17" (42,5 cm) et la longueur de 8 pieds (2,45 m), ce qui n'est pas négligeable. Il n'en évalue cependant pas le coût, qui ne doit pas être négligeable non plus.

De divers côtés, on étudie systématiquement le comportement des cylindres à paroi épaisse et je citerai l'étude faite par notre Institut en collaboration avec le Centre National de Recherches Métallurgiques, qui a déjà fourni des renseignements pratiques des plus utiles.

On peut ajouter que des alliages de plus en plus inertes vis-à-vis des agents de corrosion peuvent être obtenus pour le chemisage de réacteurs à haute pression, et aussi que des aciers améliorés ont été mis au point pour résister à des hautes pressions d'hydrogène.

Il en résulte que, pour des pressions atteignant 5000 atmosphères, et des températures ne dépassant pas 350 °C, la plupart des questions techniques peuvent être résolues, tout au moins pour des réactions qui ne sont pas trop corrosives.

Il ne s'agit plus que d'une question de financement de la recherche ou de l'application industrielle de ses résultats.

Dans ce premier cas, il semble donc que les travaux techniques dont on peut souhaiter la promotion devraient

tendre à diminuer le coût de l'appareillage et à en améliorer la conception.

b) Pour ce qui est de l'application des recherches aux pressions plus élevées, d'énormes progrès restent à faire. C'est dans l'examen de la possibilité même de tels progrès techniques que se fixe actuellement l'idée de «promouvoir des travaux sur la technique des hautes pressions».

Un premier et d'ailleurs difficile examen, devrait conduire à poser les problèmes à résoudre pour que des réactions chimiques puissent être faites dans des volumes de quelques litres, sous des pressions dépassant 5000 atmosphères.

A ce moment, l'intérêt d'entamer ou de poursuivre des recherches dans cette gamme de pressions apparaîtrait plus clairement.

Pour concrétiser le vœu que j'ai formulé, je pense que c'est aux chimistes à réfléchir à ces problèmes techniques et à les poser clairement.

Je crois même que c'est nous qui, sans doute, devrions rechercher les moyens de faire subsidier les travaux nécessaires à la solution de ces problèmes, mais qui devrions certainement attirer l'attention des industries métallurgiques et de construction mécanique sur les questions qui se posent et sur leur intérêt.

Dans ces conditions, il n'est pas exclu d'espérer que les connaissances actuelles sur la résistance des matériaux et le mode de calcul des enveloppes à hautes pressions ne se développent suffisamment pour qu'une nouvelle région de hautes pressions soit offerte à nos investigations et à l'application de leurs résultats.