le cnam le Cnum

Conditions d’utilisation des contenus du Conservatoire numérique

1. Le Conservatoire numérique communément appelé le Cnum constitue une base de données, produite par le Conservatoire national des arts et métiers et protégée au sens des articles L341-1 et suivants du code de la propriété intellectuelle. La conception graphique du présent site a été réalisée par Eclydre.
2. Les contenus accessibles sur le site du Cnum sont majoritairement des reproductions numériques d’œuvres tombées dans le domaine public, provenant des collections patrimoniales imprimées du Cnam. Leur réutilisation s’inscrit dans le cadre de la loi nº 78-753 du 17 juillet 1978 :
    - la réutilisation non commerciale de ces contenus est libre et gratuite dans le respect de la législation en vigueur ; la mention de source doit être maintenue (Cnum - Conservatoire numérique des Arts et Métiers - https://cnum.cnam.fr)
    - la réutilisation commerciale de ces contenus doit faire l’objet d’une licence. Est entendue par réutilisation commerciale la revente de contenus sous forme de produits élaborés ou de fourniture de service.
3. Certains documents sont soumis à un régime de réutilisation particulier :
    - les reproductions de documents protégés par le droit d’auteur, uniquement consultables dans l’enceinte de la bibliothèque centrale du Cnam. Ces reproductions ne peuvent être réutilisées, sauf dans le cadre de la copie privée, sans l’autorisation préalable du titulaire des droits.
4. Pour obtenir la reproduction numérique d’un document du Cnum en haute définition, contacter cnum(at)cnam.fr
5. L’utilisateur s’engage à respecter les présentes conditions d’utilisation ainsi que la législation en vigueur. En cas de non respect de ces dispositions, il est notamment passible d’une amende prévue par la loi du 17 juillet 1978.
6. Les présentes conditions d’utilisation des contenus du Cnum sont régies par la loi française. En cas de réutilisation prévue dans un autre pays, il appartient à chaque utilisateur de vérifier la conformité de son projet avec le droit de ce pays.

NOTICE BIBLIOGRAPHIQUE

Auteur(s)	Conservatoire national des arts et métiers (France ; 1794-....)
Auteur(s) secondaire(s)	Bachalard, G. (19..-....) ; Riou, Marcel (19..-....) ; Benoit, Jean (19..-....) ; Dubrisay, René (1880-1960)
Titre	Dix ans d'évolution des industries chimiques : 1939-1949 : conférences d'actualités scientifiques, année 1949 (2ème série)
Adresse	[Lieu inconnu] : L'industrie chimique, 1949
Collation	1 vol. (88 p.) : ill. ; 25 cm
Nombre de vues	92
Cote	CNAM-BIB Br 2149
Sujet(s)	Entreprises innovantes Industries chimiques Recherche industrielle
Thématique(s)	Histoire du Cnam Matériaux
Typologie	Ouvrage
Langue	Français
Date de mise en ligne	29/10/2026
Date de génération du PDF	29/10/2026
Recherche plein texte	Disponible
Notice complète	https://www.sudoc.fr/273831674
Permalien	https://cnum.cnam.fr/redir?BR2149

Br. 2149

CONSERVATOIRE NATIONAL DES ARTS-ET-MÉTIERS

CONFÉRENCES
D'ACTUALITÉS SCIENTIFIQUES
Année 1949 (2ème Série)

DIX ANS D'ÉVOLUTION des INDUSTRIES CHIMIQUES 1939-1949

BIBLIOTHÈQUE DES ARTS ET MÉTIERS

René DUBRISAY : Caractères de l'évolution de la chimie appliquée Influence des progrès de la thermodynamique.

G. BACHALARD : Les matières premières et les tendances de l'industrie chimique moderne des produits minéraux.

Jean BENOIT : Les matériaux de la chimie organique de synthèse.

Marcel RIOU : Le caoutchouc synthétique.

Extrait de

L'INDUSTRIE CHIMIQUE

(Septembre à décembre 1949)

Br. 2149

CONSERVATOIRE NATIONAL DES ARTS-ET-MÉTIERS

CONFÉRENCES
D'ACTUALITÉS SCIENTIFIQUES
Année 1949 (2ème Série)

DIX ANS D'ÉVOLUTION des INDUSTRIES CHIMIQUES 1939-1949

CONSERVATOIRE NAL DES ARTS ET MÉTIERS Bibliothèque

René DUBRISAY : Caractères de l'évolution de la chimie appliquée Influence des progrès de la thermodynamique.

G. BACHALARD : Les matières premières et les tendances de l'industrie chimique moderne des produits minéraux.

Jean BENOIT : Les matériaux de la chimie organique de synthèse.

Marcel RIOU : Le caoutchouc synthétique.

Extrait de
L'INDUSTRIE CHIMIQUE
(Septembre à décembre 1949)

Caractères de l'évotution de la chimie appliquée de 1939-1949 - Influence des progrés de la thermodynamique.

par
René DUBRISAY,
Professeur à l'Ecole Polytechnique
et au Conservatoire National des Arts-et-Métiers,
Directeur à l'Ecole des Hautes Etudes

Il est devenu banal de rappeler que les grands cataclysmes mondiaux entraînent toujours — pour quelque peu compenser les ruines et les désastres qu'ils occasionnent — d'indiscutables progrès scientifiques et techniques. La chose est spécialement frappante dans le domaine des applications de la chimie. Les guerres de la Révolution et de l'Empire ont amené la création de l'industrie sucrière européenne, et aussi de la fabrication de la soude par le procédé Leblanc, qui devait, à son tour, au cours du XIXe siècle, entraîner la fondation de ce que l'on a appelé « la grande industrie chimique ».

La première guerre mondiale a provoqué la réalisation de la synthèse de l'ammoniac et des divers produits azotés à partir de l'azote de l'air.

En ce qui concerne le dernier conflit, il faut évidemment citer d'abord l'apparition de l'énergie atomique. Il n'en sera toutefois pas fait mention dans le cycle actuel de conférences : c'est qu'il s'agit ici d'un domaine qui ressort de la physique plutôt que de la chimie, du moins dans la classification actuelle des disciplines scientifiques : mais c'est surtout que la question a fait, il y a deux ans, l'objet d'une très belle série d'exposés. Pour la même raison, nous ne parlons pas des progrès de la biochimie appliquée. Retenons, par contre, que si la dernière guerre n'a entraîné dans le domaine de l'Industrie minérale que des modifications limitées, elle a été marquée par la transformation radicale et le prodigieux développement des industries de synthèse organique, et, ceci, dans les domaines les plus variés : carburants et huiles de graissage, caoutchouc, matières plastiques, textiles artificiels, etc...

Cette transformation de l'industrie organique, par rapport à ce qu'elle était au XIXe siècle se manifeste tout d'abord, si l'on peut dire, quantitativement. La préparation des parfums artificiels et des médicaments synthétiques comportait, en effet, des fabrications de qualité, mais de faible tonnage. La situation était, sans doute, différente en ce qui concerne les textiles artificiels et les matières colorantes : cependant, en 1939, la production des colorants de synthèse ne dépassait guère pour le monde entier 150.000 tonnes. Or, actuellement, pour les plastiques artificiels, la fabrication est de l'ordre de 400.000 tonnes.

Pour le caoutchouc artificiel, le plan américain prévoyait en 1942, une production de 800.000 tonnes : il en sortait 1 million en 1945, chiffre voisin de la production de caoutchouc naturel avant la guerre.

En ce qui concerne les carburants, la production allemande était en 1938 d'environ 1 million de tonnes — et la capacité de fabrication prévue pour la fin de la guerre s'élevait à 5 ou 6 millions. En raison des bombardement alliés, ce chiffre n'a jamais été atteint, mais il a été largement dépassé aux Etats-Unis. Dans ce domaine, en 1947, le rapport du secrétaire d'Etat à l'Intérieur prévoyait l'équipement d'usines assez puissantes pour fournir 300.000 tonnes par jour.

Tout ceci revient à dire que l'industrie organique est passée dans la catégorie des Industries lourdes, ce qui suffirait à en modifier profondément le caractère ; nous y reviendrons plus loin.

Un autre aspect de l'évolution que nous voulons décrire, c'est l'importance prise par les synthèses totales. Au cours du XIXe *siècle, l'industrie organique se bornait à transformer* des matières organiques en d'autres matières organiques, plus utiles ou plus précieuses. Aujourd'hui, le rêve de Berthelot est réalisé, et l'industrie chimique fabrique couramment les produits les plus variés en partant des éléments eux-mêmes : carbone, hydrogène, oxygène, chlore, etc.., en passant par l'intermédiaire de l'oxyde de carbone ou de l'acétylène.

Ceci ne veut pas dire que les synthèses partielles aient perdu tout intérêt : mais ici encore un changement profond s'est produit. Alors qu'au XIXe siècle on partait presque exclusivement des composés de la série aromatique, et, en fait des dérivés des goudrons de houille, on s'adresse aujourd'hui, de plus en plus aux dérivés aliphatiques: cellulose sous toutes ses formes, produits du raffinage des pétroles, etc...

Ces transformations et ces développements n'ont pu se réaliser que grâce à l'application des découvertes de laboratoire dans le domaine organique, c'est-à-dire qu'ils restent dominés par les noms de Berthelot, de Wurtz, de Kekule, de Friedel et Craft, — pour ne citer que les morts. Plus près de nous, il convient d'y ajouter ceux de Sabatier et Senderens, de Fischer et de tous ceux qui ont étudié spécialement la catalyse dans le domaine organique. Mais, on l'a dit bien souvent, il reste beaucoup à faire quand il s'agit de transformer à l'échelle industrielle une réaction découverte au laboratoire : et c'est pourquoi des progrès réalisés dans d'autres domaines ont été nécessaires pour aboutir aux résultats que nous venons d'exposer sommairement.

Tout d'abord se sont posées des questions purement techniques, technique générale comme dans toutes les industries lourdes (transports, manutentions, etc...), techniques spéciales à l'industrie chimique, en particulier : construction d'appareillage comportant la possibilité d'utiliser des matériaux résistant aux produits mis en œuvre — et il convient de signaler ici les services rendus par tous ceux qui ont étudié la corrosion métallique.

On ne peut négliger non plus l'importance des développements de la physique industrielle, dans l'utilisation des calories — et plus généralement dans ce que l'on peut appeler « le rendement énergétique » d'une fabrication. Mais un autre rendement doit dans l'espèce être considéré : c'est le rendement chimique, c'est-à-dire le rapport entre la quantité de produits utiles fabriqués et la masse des matières premières mises en œuvre. C'est là une question qui, de tous temps, a préoccupé les chimistes et spécialement les chimistes organiciens. Pendant longtemps, ils n'avaient pour la résoudre que l'expérience — quand ce n'était pas l'empirisme. Il était, en effet,

difficile, parfois même impossible de réaliser au laboratoire des expérences correspondant exactement *aux conditions* de la fabrication industrielle.

A la vérité, dès la fin du XIXe siècle, on pouvait être guidé par la thermodynamique, spécifiquement par les lois de Le Chatelier et Van T'Hoff, en ce qui concerne les réactions réversibles. On sait quelles en ont été les conséquences pour la réalisation de la synthèse de l'ammoniaque. Dès 1900, Henry Le Chatelier avait précisé les conditions dans lesquelles il fallait se placer pour mener à bien cette synthèse : pression aussi élevée que possible, température aussi basse que possible — ce qui suppose l'emploi d'un catalyseur. Le Chatelier avait même précisé que ce catalyseur devait être cherché parmi les composés du fer, Faute de ressources il n'avait pu poursuivre la réalisation de ces principes. Haber a été plus heureux, et on sait quelles en ont été les conséquences économiques et politiques.

Cependant, les renseignements que fournissait l'application des lois du déplacement de l'équilibre étaient purement qualitatifs. On savait bien que l'accroissement de pression améliorait le rendement de la réaction: mais cette amélioration était-elle suffisante pour payer les dépenses résultant des complications entraînées dans l'appareillage ? Industriellement parlant, il était intéressant de pouvoir répondre à cette question fondamentale, donc, de chiffrer, par exemple, l'accroissement de rendement que l'on peut attendre d'une augmentation donnée de pression et ceci sans recourir à des expériences forcément coûteuses. C'est ce qui est aujourd'hui possible grâce à l'application des équations de l'équilibre chimique.

On s'appuie pour cela sur les deux théorèmes suivants :

1° L'introduction d'un catalyseur peut modifier la vitesse avec laquelle un équilibre s'établit, mais en aucun cas la valeur des paramètres qui définissent l'état d'équilibre.

En réalité, l'application de ce théorème exige des précautions. On doit d'abord définir nettement ce que l'on entend par catalyseur, et vérifier que le ou les agents catalytiques qui interviennent répondent rigoureusement à cette définition ;

2° Si l'on considère un système de corps $A_1, A_2, A_3 \ldots A_k$ susceptibles de réagir chimiquement suivant l'équation réversible.

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots\ldots \rightleftarrows \nu_K A_K + \ldots\ldots$$

à chaque équation chimique correspond l'équation algébrique:

$$\nu_1 \varphi_1 + \nu_2 \varphi_2 + \ldots\ldots = \nu_K \varphi_K + \ldots\ldots \qquad (1)$$

$\varphi_1 \varphi_2 \ldots \varphi_k$ désignant les « potentiels chimiques » correspondant aux corps réagissants.

Ceci découle du principe de CARNOT. Si l'on considère pour le système de corps $A_1 A_2 \ldots A^k \ldots$ la fonction dite potentiel thermodynamique du système que l'on définit par la réaction :

$$\Phi = U - TS + PV$$

U désignant l'énergie interne du système, S son entropie, T sa température absolue et P sa pression ou plus généralement :

$$\Phi = H - TS$$

H désignant l'enthalpie du système (qui, pour les systèmes thermoélastiques se réduit à U+PV), le système est en équilibre si Φ est minimum.

D'autre part, pour un ensemble homogène, Φ est fonction homogène et de degré 1 des masses des corps constituant le système étudié. On a donc d'après le théorème d'EULER :

$$(2) \quad \Phi = m_1 \frac{\partial \Phi}{\partial m_1} + m_2 \frac{\partial \Phi}{\partial m_2} + \ldots\ldots \quad m_K \frac{\partial \Phi}{\partial m_K} + \ldots\ldots$$

$$\text{ou} : \Phi = \varphi_1 m_1 + \varphi_2 m_2 + \ldots\ldots$$

$$\varphi_1 = \frac{\partial \Phi}{\partial m_1} \qquad \varphi_2 = \frac{\partial \Phi}{\partial m_2} \ldots\ldots$$

$\varphi_1\ \varphi_2 \ldots \varphi_K \ldots$ sont fonctions homogènes et de degré O des masses des corps constituant le système, c'est-à-dire fonctions des concentrations des différents corps, de la température et de la pression. Si l'on évalue pour chaque corps sa masse en molécule gramme, la condition de minimum de la fonction se traduit précisément par la relation exprimée par l'équation algébrique (1).

De la relation (2) il résulte que chaque fonction Φ est égale au potentiel thermodynamique rapporté à une molécule gramme du corps correspondant.

Rappelons enfin que si l'on considère un mélange de plusieurs gaz parfaits ,on a pour chacun d'entre eux :

$$\varphi_K = f_K(T) + RT \operatorname{Log} p_K \text{ ou } \varphi_K = f_K(T, P) + RT \operatorname{Log} c_K$$

p_K désignant la pression partielle du gaz, c_K sa concentration, P la pression totale.

De même, si l'on considère une solution assez diluée, on peut poser pour le potentiel chimique du corps dissous :

$$\varphi = f(T) + RT \operatorname{Log} c$$

Pour les solides et les liquides constituant à eux seuls une phase, on peut écrire au moins en première approximation :

$$\varphi = f(T)$$

Equation différentielle de l'équilibre chimique. Applications

De l'équation algébrique :

$$(1) \qquad \nu_1 \varphi_1 + \nu_2 \varphi_2 + \ldots\ldots = \nu_K \varphi_K + \ldots\ldots$$

correspondant à l'équation chimique :

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots\ldots \rightleftarrows \nu_K \varphi_K + \ldots\ldots$$

On peut tirer l'équation différentielle :

$$(3) \qquad \frac{L\,dT}{T} - \Delta V dP + \Sigma \upsilon \frac{\partial \varphi}{\partial c} dc = 0$$

dans laquelle L désigne la quantité de chaleur à fournir au système pour le faire passer de l'état représenté par le premier membre :

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots\ldots$$

au second :

$$\nu_K A_K + \ldots\ldots$$

c'est-à-dire au signe près la chaleur de réaction, Δv la variation de volume correspondant, P la pression.

Si les corps réagissants sont tous des gaz parfaits, l'équation (3) peut être mise sous la forme :

$$\frac{L\,dT}{T} - RT\,r\frac{dP}{P} + RT\,\Sigma\nu\frac{dc}{c} = 0$$

ou encore :

$$(3') \qquad \frac{L\,dT}{RT^2} - r\frac{dP}{P} + \Sigma\nu\frac{c}{c} = 0$$

n désignant la différence entre le nombre des molécules gazeuses figurant aux deux membres de l'équation chimique. Si à côté de gaz parfaits interviennent des solides ou des liquides, l'équation reste valable, le signe ε ne s'appliquant qu'aux gaz.

Si l'on représente par Kc la constante de la loi d'action de masses dans des conditions données de température et de pression.

soit :

$$K_c = \frac{C_1^{\nu_1}\,C_2^{\nu_2}}{C_K^{\nu_K}\ldots}$$

on a :

$$(3') \int \frac{L}{RT^2}\,dT - n\,\mathrm{Log}\,P + \mathrm{Log}\,K_c = A$$

Deux cas sont alors à distinguer :

1° L peut être regardé comme indépendant de la température et de la pression : l'intégration conduit alors à la relation :

$$-\frac{L}{RT} - n\,\mathrm{Log}\,P + \mathrm{Log}\,K_c = A$$

Dans le cas des réactions entre gaz parfaits, on peut d'après la règle de KIRCHOFF regarder la chaleur de réaction comme constante si le nombre des molécules des corps réagissants est le même dans les deux membres de l'équation chimique. C'est le cas de la synthèse du bioxyde d'azote suivant la réaction $N_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,NO$ appliquée à la fabrication de l'acide nitrique par le procédé norvégien. L'équation devient :

$$-\frac{L}{RT} + \mathrm{Log}\,K_c = A \quad \text{avec} \quad K_c = \frac{[NO]^2}{[N_2][O_2]}$$

et si l'on connaît L il suffit de faire une détermination expérimentale dans des conditions données de température et de pression pour pouvoir, dans des conditions quelconques, déterminer la valeur de la constante K_c. Nous donnons ci-dessous, d'après ETIENNE, l'application de ce calcul.

Si l'on part de 100 molécules de mélange d'azote et d'oxygène et que l'on désigne par a et b les proportions primitives des deux gaz, par x la quantité de bioxyde formé, on a :

$$[NO] = x \quad [N_2] = a - \frac{x}{2} \quad [O_2] = b - \frac{x}{2} \text{ avec } a + b = 100$$

d'où :

$$K = \frac{x^2}{\left(a - \frac{x}{2}\right)\left(b - \frac{x}{2}\right)} \text{ ou sensiblement } K = \frac{x^2}{ab}$$

Si l'on part d'air atmosphérique $a = 79{,}2$, $b = 21{,}8$ d'où $K = \frac{x_2}{1646}$ et en tenant compte de la valeur de L, l'équation devient :

$$\frac{4725}{T} + \log x = A$$

Une seule expérience faite à une température choisie permet de déterminer A. On peut alors calculer x à une température quelconque. Voici pour diverses températures la comparaison entre les valeurs calculées et mesurées, la constante ayant été déterminée par une mesure à 1922° centigrades.

Température (centigrades)	X Calculé	X Mesuré
1538	0,35	0,37
1604	0,42	0,42
1922	»	0,97
2307	2,04	2,05
2402	2,35	2,23

2° Supposons, ce qui est le cas général, que la chaleur de réaction dépende de la température à laquelle la réaction s'accomplit. On peut, en fonction de la chaleur mesurée à la bombe, calculer sa valeur à une température quelconque si l'on connaît les chaleurs spécifiques des différents corps réagissants ainsi que des produits de la réaction (formule de KIRCHOFF). Mais, en général, on opère de façon différente : on pose $L = L_0 + aT + bT_2$ et on peut alors écrire :

$$\int \frac{L}{RT^2}\, dT = \int \frac{L_0}{RT^2}\, dT + \frac{a}{R}\int \frac{dT}{T} + \frac{b}{R}\int dT =$$

$$-\frac{L_0}{RT} + \alpha \operatorname{Log} T + \beta T + \gamma$$

L'équation (3') devient alors (3'')

$$-\frac{L_0}{RT} + \alpha \operatorname{Log} T + \beta T + \gamma - n \operatorname{Log} P + \operatorname{Log} K_c = A$$

et il suffit, si l'on connaît L_0, de trois expériences pour déterminer les constantes α, β et A-γ ; il devient alors possible de déterminer K dans des conditions quelconques de température et de pression.

Si les gaz réagissants ne sont pas des gaz parfaits, on écrit l'équation d'équilibre :

$$-\frac{L_0}{RT} + \alpha \operatorname{Log} T + \beta T + \gamma - n \operatorname{Log} P + \operatorname{Log} K_c = A$$

en admettant que certains des coefficients α, β, etc... dépendent de la pression. Il convient alors de faire des déterminations expérimentales à des températures différentes sous différentes pressions. (Voir plus loin synthèse de l'ammoniac).

Applications numériques

I. — *Réaction.* — $H_2O + CO \rightleftarrows CO_2 + H_2 + 10^{cl}$ (JACQUE). La loi d'action de masses donne :

$$\frac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O]} = K_c$$

et ici :

$$\text{Log } K_c = \frac{2232}{T} + 0{,}083 \text{ Log } T + 0{,}00022\, T + 2508$$

TABLEAU I.

T (centigrades)	K_c
227	169
427	10,80
527	4,5
727	1,48
1227	0,382

Pour préparer de l'hydrogène, on part du gaz des gazogènes dont la composition moyenne est :

H	34
CO_2	37
CO	4
N	25

A un volume 100 de ce mélange, on ajoute 100 n de vapeur d'eau ; soit y la proportion de gaz CO qui subsiste. On a :

$$[H_2] \ldots\ldots = 34 + 37 - y = \ldots 71 - y$$
$$[CO_2] \ldots\ldots = 4 + 37 - y = \ldots 41 - y$$
$$[H_2O] \ldots\ldots = 100\, n - (37 - y)$$

$$K_c = \frac{(41 - y)(71 - y)}{y\,[100\, n - 37 + y]}$$

et si y est petit $41 \times 71 = K_c\ (100\, n - 37)$.

d'où pour y :

	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$
$t = 427$	2,8	1,37	0,91	0,67
$t = 527$	7,0	3,35	2,20	1,64

En pratique, on travaille vers 500° avec $n = 2$ ou 3, y est voisin de 2 %.

2° *Synthèse de l'alcool méthylique* (AUDIBERT).

$$2\, H_2 + CO \leftrightarrows HCH_2OH + 27{,}2 \text{ c.}$$

On a intérêt, d'après les lois du déplacement de l'équilibre, à travailler à basse température et sous forte pression. Cherchons à chiffrer cette conclusion.

On a ici :
$$\frac{[HCH_2OH]}{[H_2]_2[CO]} = K_c$$

avec :
$$\frac{\partial \text{Log } K_c}{\partial T} = -\frac{L}{RT^2} \qquad \frac{\partial \text{Log } K_c}{\partial P} = \frac{2}{P}$$

Posons $L = L_0 + aT$ $\text{Log } K_c = \frac{L_0}{RT} - \text{Log } T + \text{Log } P + A$

Si l'on est parti des gaz en proportions stoechiométriques et que l'on appelle x le taux des corps ayant réagi, il vient :

$$\frac{(1-x)^3}{x} = K_c$$

d'où l'on tire :

Valeurs de x	Températures Correspondantes P = 1	Températures Correspondantes P = 100
0,90	46°	147°
0,80	76°	180°
0,70	92°	208°
0,60	101°	226°
0,50	111°	240°
0,40	120°	258°
0,30	130°	276°
0,20	139°	298°
0,10	160°	329°

En pratique, on ne connaît pas de catalyseur permettant de travailler au-dessous de 230°-250°. On voit donc que le rendement est inadmissible à la pression ordinaire, et médiocre encore sous 100 atmosphères. On opère pratiquement sous 150 à 200 atmosphères.

3° *Synthèse de l'ammoniac*

Aux pressions élevées, l'ammoniac ne suit plus les lois des gaz parfaits. LARSEN a développé l'expression de la chaleur de réaction jusqu'au terme en T_3, ce qui le conduit à écrire pour la constante de la loi d'action de masses :

$$\text{Log } K_c = \frac{2074.8}{T} - 2,4943 \text{ Log } T - \gamma T + 0,1856 \times 10^{-6} T^2 + \delta$$

γ et δ dépendent de la pression

En supposant que l'on mette en œuvre l'azote et l'hydrogène en proportions stoechiométriques, on a pour les taux d'ammoniac formés dans diverses conditions de température et de pression :

T	P = 100	P = 300	P = 600	P = 1000
200°	81,54	89,94	95,37	98,29
400°	25,12	47,00	65,20	79,82
500°	10,61	26,44	42,15	57,47
600°	4,52	13,77	23,10	31,43
700°	2,18	7,26	12,60	12,87

Comme on ne peut travailler au-dessous de 500°, on voit l'intérêt que présente l'emploi des hyperpressions.

Il en serait autrement si on trouvait un catalyseur permettant d'opérer vers 200°.

Calcul direct des paramètres à l'état d'équilibre

Dans ce qui suivra, on va sans aucune détermination expérimentale, parvenir à évaluer la constante de la loi d'action de masses, et, en conséquence, les paramètres relatifs à l'état d'équilibre d'un système chimique, si l'on connaît les données thermodynamiques relatives aux corps constituant le système ou dans le cas des gaz parfaits, d'après des données spectrales.

Reprenons l'action chimique :

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots\ldots \rightleftarrows \nu_K A_K + \ldots\ldots$$

à laquelle correspond l'équation algébrique :

$$(1) \qquad \nu_1 \varphi_1 + \nu_2 \varphi_2 + \ldots\ldots \rightleftarrows \nu_K \varphi_K + \ldots\ldots$$

On a rappelé que les potentiels chimiques $\varphi_1\ \varphi_2 \ldots\ \varphi_K$ relatifs aux divers corps réagissants ne sont autre chose que les potentiels thermodynamiques $\varphi_1 = H_1 - TS_1$, $\varphi_2 = H_2 - TS_2 \ldots$ rapportés à une molécule du corps dont il s'agit. L'équation (1) peut alors s'écrire :

$$\nu_1(H_1 - TS_1) + \nu_2(H_2 - TS_2) + \ldots\ldots = \nu_K(H_K - TS_K) + \ldots\ldots$$

$H_1\ H_2 \ldots\ H_K \ldots$ désignant les enthalpies des divers corps ou encore :

$$(1') \quad T(\nu_1 S_1 + \nu_2 S_2 + \ldots\ldots \nu_K S_K) = \nu_1 H_1 + \nu_2 H_2 + \ldots\ldots - \nu_K H_K - \ldots\ldots$$

ou encore : $\nu_1 S_1 + \nu_2 S_2 + \ldots\ldots - \nu_K S_K \ldots\ldots = \frac{L}{T}$

L désignant la quantité de chaleur à fournir au système représenté par la formule :

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots\ldots$$

pour le faire passer à l'état $\nu_K A_K + \ldots$

Tout revient donc à calculer les entropies correspondant aux différents corps.

a) *Cas d'un solide.*

On peut, au moins en première approximation, regarder l'entropie comme indépendante de la pression et écrire :

$$S = S_0 + \int_0^T \frac{c\,dT}{T}$$

Mais, d'après le principe de NERNST, pour tous les solides cristallisés, la valeur S_0 de l'entropie est la même au zéro absolu. On peut donc poser $S_0 = 0$.

d'où :
$$S = \int_0^T \frac{c\,dT}{T} = \int_0^{298} \frac{c\,dT}{T} + \int_{298}^T \frac{c\,dT}{T}$$

Si l'on pose

$$S_r = \int_0^{298} \frac{c\,dT}{T}$$

et que l'on désigne par température standard ou température de référence, la température de 298° absolus (25° centigrades), on a :

$$S = S_r + \int_{298}^T \frac{c\,dT}{T}$$

b) *Cas d'un liquide.*

$$S = S_r + \int_{298}^T \frac{c\,dT}{T}$$

Mais ici :

$$S_r = \int_0^T \frac{c\,dT}{T} + \frac{Q_1}{T_1} + \int_{T_1}^{298} \frac{c\,dT}{T}$$

Q_1 et T_1 désignant la chaleur et la température de fusion du corps.

c) *Cas d'un gaz.*

Le calcul montre que l'on a pour un gaz parfait :

$$S = S_0 + \alpha \operatorname{Log} T + \beta T - R \operatorname{Log} P = S_0 + f(T) - R \operatorname{Log} P$$

considérons un état dit de référence où l'on a T = 298° et P = 1 :

$$S_r = S_0 + f(298)$$

A la température de 298° et sous pression P :

$$S_{P,\,298} = S_0 + f(298°) - R \operatorname{Log} P = S_r - R \operatorname{Log} P$$

A la pression P' et à la température T :

$$S_{P,T} = S_r - R \operatorname{Log} P + \int_{298}^T \frac{c'\,dT}{T}$$

c' désignant la chaleur spécifique de gaz sous la pression P.

On a d'ailleurs :

$$S_r = \int_0^{T_1} \frac{C_3\,dT}{T} + \frac{Q_1}{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_4\,dT}{T} + \frac{Q_2}{T_2} + \int_{T_2}^{289} \frac{c'\,dT}{T}$$

En désignant par C_3 la chaleur spécifique du corps à l'état solide ;

T_1 et Q_1 la température et la chaleur de fusion ;

C_4 la chaleur spécifique à l'état liquide ;

T_2 et Q_2 la température et chaleur de vaporisation sous la pression unité ;

c' la chaleur spécifique à l'état gazeux sous la pression unité.

Il est donc possible de calculer en valeur absolue l'entropie d'un corps, à une température et une pression quelconque, si on connaît ses constantes thermiques.

Mais, tout au moins pour les gaz parfaits, on peut partir de données spectrales.

Je ne puis exposer ici, même schématiquement, comment les théories statistiques permettent, dans le cas des gaz parfaits, d'exprimer l'entropie d'après des mesures spectroscopiques. On mentionnera seulement la concordance des valeurs des entropies obtenues soit par spectroscopie, soit par la méthode thermodynamique.

Entropies standard

	Spectroscopie	Thermodynamique
N_2O	52,58	51,44
CO	47,31	46,20
H_2O	45,17	44,23

On a, d'autre part, proposé pour les entropies standard des formules empiriques.

Pour les solides organiques : $S_r = 1{,}1\ c$ (c désignant la chaleur spécifique).

VALEURS DE : $\frac{S_r}{c}$

Anthracène	1,003
Stilbène	1,108
Phénol	1,070
Acide benzoïque	1,175

Pour les liquides organiques $S_r = 1{,}4\ c$.

$\frac{S_r}{c}$

Benzène	1,304
Tétrachlorure de carbone.....	1,547
Dioxane	1,348

On a pour les carbures forméniques $S_r = 3{,}4 + 10\ n$, n désignant le nombre d'atomes de carbone. Pour les éthyléniques, on doit diminuer de 2,4 la valeur du carbure formé-nique correspondant

Reprenons l'équation d'équilibre sous la forme indiquée plus haut :

$$(1'') \qquad \nu_1 S_1 + \nu_2 S_2 + \ldots\ldots \nu_k S_k \ldots\ldots = \frac{L}{T}$$

Remplaçons $S_1\ S_2 \ldots$ par les expressions données plus haut pour les solides, les liquides ou les gaz.

$$S = S_r + \int_{298}^{T} \frac{c\,dT}{T} \qquad S = S_r - R \operatorname{Log} P + \int_{298}^{T} \frac{c\,dT}{T}$$

L'équation (1') devient alors :

$$\Sigma \nu S_r + \Sigma \int_{298}^{T} \frac{c\,dT}{T} - \Sigma \nu R \operatorname{Log} P = \frac{L}{T}$$

Si l'on désigne par K_p la constante de la loi d'action de masses mises sous la forme.

$$K_p = \frac{p_1^{\nu_1} \cdot p_2^{\nu_2} \cdots}{p_K^{\nu_K} \cdots}$$

l'équation précédente peut s'écrire :

$$\Sigma \nu S_r + \Sigma \int_{298}^{T} \frac{c_p dT}{T} - R \operatorname{Log} K_p = \frac{L}{T}$$

On trouve dans les tables les valeurs de S_r calculées comme il a été dit ; L peut être calculé à partir des données thermochimiques par application du principe de l'équivalence (règle de KIRCHOFF). Si donc on connaît les valeurs des chaleurs spécifiques (qui sont fonction de la température), il devient possible de déterminer Kp

Applications numériques

1° *Dissociation thermique de l'acide chlorhydrique.*

Réaction : $2\,ClH \rightleftarrows H_2 + Cl_2$.

On trouve dans les tables la chaleur de réaction à la bombe.

Et pour les entropies de référence :

$(S_r)_{HCl} = 44{,}16 \qquad (S_r)_{H_2} = 31{,}23 \qquad (S_r)_{Cl_2} = 53{,}1$

Si on admet que les trois corps se comportent comme des gaz parfaits, comme il y a le même nombre de molécules dans les deux membres de l'équation chimique, la chaleur de réaction peut être regardée comme indépendante de la température ainsi d'ailleurs que la différence des entropies correspondant aux deux membres de l'équation chimique.

On trouve ainsi pour la valeur de la constante de la loi d'action de masse :

$$Kp = \frac{p_{ClH}^2}{p_{H_2} \times p_{Cl_2}}$$

Température	1.000°	2.000°	3.000°
Log Kp	12,62	5,83	4,24

Comme la réaction s'accomplit sans changement de volume, on a :

$$K_p = K_c = \frac{[HCl]_2}{[H_2][Cl_2]}$$

d'où à 3000° $\quad 2 \log [ClH] - \log [H_2] - \log [Cl_2] = 4.24$

Si l'on est parti d'acide chlorhydrique $[H_2] = [Cl_2]$ et comme le taux de dissociation est faible, on peut admettre que $[ClH] = 1$.

d'où : $\quad -2 \log [Cl_2] = 4.24$ et $[Cl_2] = 0{,}00^{-}6 = 0{,}76\,\%$

Par décomposition thermique on ne peut donc extraire même à 3000° que des proportions inférieures à 1 % du chlore contenu dans l'acide chlorhydrique.

On a en réalité dans tout ce qui précède, procédé à diverses approximations et en particulier négligé la décomposition des molécules d'hydrogène et de chlore en atomes. Un calcul complet montre que même en tenant compte de cette décom-

position la conclusion reste la même : on ne peut pratiquement préparer le chlore par décomposition thermique de l'acide chlorhydrique ;

2° *Synthèse du formol* (EMSCHWILLER).

Supposons que l'on veuille préparer du formol au moyen de la réaction :

$$CO + H_2 \rightleftarrows H - C \begin{matrix} O \\ H \end{matrix}$$

$$K_p = \frac{p_{CO} \times p_{H_2}}{p_{HCOH}}$$

On déduit des données thermiques :

$$\text{Log } K_p = \frac{461,4}{T} - 5,729$$

$$K_p = \frac{[HCOH]}{[CO][H_2]} \times \frac{1}{P}$$

Si l'oxyde de carbone et l'hydrogène ont été mis en œuvre en proportions stochiométriques, on a :

$$K_p = \frac{(2 - x)x}{(1 - x)^2} \times \frac{1}{P}$$

qui ont réagi. Ou comme x est petit, x désignant les proportions de CO et H_2 qui ont réagi :

$$K_p = \frac{2x}{P}$$

d'où l'on tire à 200° centigrades.

P (atmosphères).	x
1	$0,88 \times 10^{-3}$ %
100	0,088%
1000	0,88 %

Comme le rendement diminue quand la température s'élève, ceci revient à dire que la préparation étudiée est pratiquement irréalisable.

3° *Réaction du gaz à l'eau* (JEUNEHOMME).

$$CO_2 + H_2 \rightleftarrows CO + H_2O$$

$$K_p = \frac{p_{CO} \times p_{H_2O}}{p_{CO_2} \times p_{H_2}}$$

Température absolue	900	1.000	1.100	1.200	1.250
Kp calculée	0,45	0,71	1,04	1,41	1,60
Kp observée	0,41	0,71	1,01	1,36	1,58

Ici les calculs ont été effectués à partir des données spectrales.

Ajoutons d'ailleurs que le calcul fait antérieurement pour le même équilibre donnait à 1.000° absolus (727° centigrades).

1,48 pour $\frac{1}{K_p}$ soit 0,67 pour K_p au lieu de 0,71 ;

4° *Synthèse de l'ammoniac.*

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2\,NH_3 \qquad K_p = \frac{p^2_{NH_3}}{p_{N_2} \times p^3_{H_2}}$$

Le calcul donne ici :

T	300	600	673	1.000
Kp	5,72	2,70	3,69	6,51

Si l'azote et l'hydrogène ont été mis en œuvre en proportions stochiométriques et si y désigne la proportion d'azote qui a réagi on a pour y les valeurs suivantes :

Température centigrade	P = 100 atmosph.	P = 300 atmosph.	P = 600 atmosph.
400°	y = 24,8	y = 42,9	y = 54,6
500°	y = 10,1	y = 22,5	y = 33,4
600°	y = 4,3	y = 11,3	y = 18,8

L'accord avec les valeurs antérieurement trouvées est remarquable ;

5° *Transformation de l'isobutane en diméthylbutane-2.2*

(GRAVE et STEVENS)

La réaction : $C_4H_{10} + C_2H_4 \rightarrow C_6H_{14}$

permet d'obtenir un carbure en C_6 (diméthylbutane-2.2) qui constitue un agent de mélange à nombre élevé d'octane, de volatilité intermédiaire entre l'isopentane et l'isooctane. Le calcul a permis de tracer la figure 1, qui montre

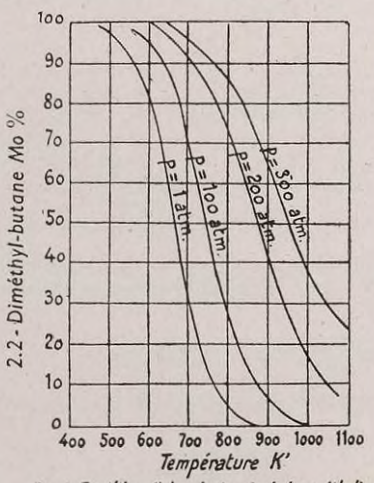


Fig. 1. Equilibre d'alcoylation isobutane éthylène

nettement l'influence de la température et de la pression sur le rendement de la réaction. Le procédé a été mis au point et exploité industriellement en Amérique. Il est à noter que l'opération peut être conduite sans catalyseur.

Nous arrivons donc à cette conclusion tout à fait remarquable que si l'on considère une réaction reversible, que l'on ait mesuré à la bombe dans des conditions données de température et de pression, la chaleur de réaction correspondante — et que l'on connaisse les constantes thermodynamiques et les entropies de référence des corps réagissants, il devient possible de prévoir le rendement de cette réaction dans des conditions quelconques de température et de pression.

Au point de vue théorique, on ne peut pas manquer d'être frappé par la concordance entre les mesures expérimentales et les résultats prévus par le calcul, ainsi qu'entre les chiffres obtenus en partant des données spectrales et celles des chaleurs spécifiques. Il y a là une justification frappante des diverses théories sur lesquelles on s'appuie.

Au point de vue pratique, l'utilité de ces calculs se trouve en quelque façon justifiée par le nombre et l'importance des publications auxquels ils ont donné lieu, spécialement chez les Anglo-Saxons — et en particulier à l'occasion des fabrications de guerre. J'ai cité deux exemples tout à fait caractéristiques qui ont montré comment il était possible *a priori* d'écarter la possibilité de réalisation pratique de la fabrication du chlore par dissociation thermique de l'acide chlorhydrique, ou du formol par action de l'hydrogène sur l'oxyde de carbone.

Mais, en règle générale, il ne faut pas oublier que si la thermodynamique nous apprend que, dans des conditions physiques déterminées, une réaction peut se produire avec un certain rendement, elle ne nous permet pas, par contre, d'affirmer qu'elle se produira. Comme on l'a dit souvent, la thermodynamique nous enseigne la possibilité, mais non la réalité d'une évolution chimique : très fréquemment, il faut découvrir le catalyseur indispensable pour déclencher la réaction, ou, du moins pour lui permettre de s'accomplir avec une vitesse admissible. Pendant longtemps, c'était là un problème que l'on ne pouvait résoudre que par expérience — ou plutôt par empirisme. En fait, il en est encore le plus souvent ainsi; cependant, les progrès réalisés en cinétique chimique permettent d'espérer que cette situation évoluera.

BIBLIOGRAPHIE

(On a indiqué seulement les ouvrages généraux, laissant de côté les nombreux articles et mémoires auxquels il a été fait allusion.)

(1) ETIENNE, *Cours de Chimie de l'Ecole Polytechnique* (feuilles autographiées, 1919).

(2) René DUBRISAY, *Leçons sur la Chimie générale*, Gauthier-Villars, Paris.

(3) JEUNEHOMME, *Calcul des équilibres physico-chimiques*, Hermann, Paris, 1937.

(4) ULICH, *Chemische Thermodynamik*, Steinkopf, Dresde.

(5) EGGERT et HOCK, *Traité de Chimie Physique*. Adaptation française de Marcel BOLL, Paris, Dunod, 1943-1945.

(6) WENNER, *Thermochemical Calculations*, Mc GRAW-HILL, Londres et New-York, 1944.

Les matières premières et les tendances de l'Industrie Chimique moderne des produits minéraux

Progrès réalisés dans leur préparation pendant les dix dernières années

par
M. G. BACHALARD,
Directeur du Laboratoire Central des Etablissements Kuhlmann

L'industrie chimique minérale n'a pas pris, dans les dix dernières années, le même essor prodigieux que la chimie organique, et fait plutôt, vis-à-vis d'elle, l'effet de parent pauvre. Cependant, si la chimie organique a pu se développer ainsi, c'est en partie grâce aux progrès qu'a pu réaliser la fabrication des matières premières, qui constituent en quelque sorte les plaques tournantes de la chimie toute entière, et qui restent dans le domaine de la chimie minérale.

Les progrès réalisés ne sont pas spectaculaires : ils sont surtout constitués par des améliorations techniques poussées jusque dans les moindres détails. D'abord l'emploi de matières premières de moins bonne qualité, ou même de matières résiduaires qui sont plus difficiles à traiter mais moins chères, ensuite l'augmentation considérable de la puissance des appareils, ce qui a pour résultat une économie notable sur la main-d'œuvre et l'entretien, l'augmentation des rendements, la récupération poussée de l'énergie de compression et enfin l'utilisation de la chaleur de réaction.

Tous ces progrès ne peuvent pas faire l'objet d'un exposé général et méthodique — je vais m'efforcer cependant de les coordonner le plus possible, mais je crains fort d'être obligé de parler de choses en apparence disparates et je m'en excuse à l'avance.

I

Les grandes matières premières sont, dans les industries de synthèse, l'*air*, l'*eau* et les *combustibles* (solides, liquides ou gazeux, ces derniers étant d'origine naturelle ou provenant de l'industrie du pétrole).

De l'air, on extrait l'oxygène, l'azote, les gaz rares.

OXYGENE

Il était surtout utilisé dans la soudure, l'oxycoupage, etc..., à une pureté de 99 %. Or, dans la distillation du mélange oxygène-azote, il est bien connu que pour obtenir de

l'oxygène à un titre très élevé il faut consentir à évacuer de l'azote incomplètement désoxygéné, ce qui constitue une perte sensible de rendement. Enfin l'oxygène était livré comprimé, c'est-à-dire capable de fournir encore du travail par détente.

Les nouvelles applications de l'oxygène à la grande industrie ne nécessitent pas un gaz aussi pur, d'où une première augmentation de rendement. Il existe des appareils produisant 350 tonnes d'oxygène par jour et traitant pour cela 60.000 mètres cubes d'air par heure. L'oxygène et l'azote qui en sortent sont entièrement détendus et réchauffés à la température ordinaire, opérations qui ont pour résultat d'améliorer sensiblement les bilans énergétique et calorifique. La récupération des énergies de détente ainsi que la compression initiale de l'air ont été améliorées par l'emploi de turbo-compresseurs (au lieu de pompes à piston). Les échangeurs de chaleur ont été remplacés par des « régénérateurs » identiques à ceux qui sont utilisés en métallurgie.

Ils comportent une superposition de galettes constituées par un enroulement de feuillard de quelques dixièmes de millimètre d'épaisseur. Il est possible de réaliser ainsi, dans un volume donné, une surface d'échange métal-gaz beaucoup plus importante que dans un échangeur ordinaire. On peut en outre utiliser l'air sans épuration, l'eau et le CO^2 étant arrêtés dans la phase froide, et éliminés ensuite dans le gaz sortant quand la phase froide est en réchauffement.

Enfin le fait de produire de l'oxygène à un titre relativement bas permet une économie de compression sérieuse. Voici en effet les pressions théoriques, en atmosphères absolues, qu'il faut utiliser en fonction de la teneur en oxygène du gaz qu'on veut fabriquer :

Teneur en oxygène	Pression
75 %	3,8 atmosphères absolues
80 %	4 — —
85 %	4,3 — —
90 %	4,7 — —
95 %	5 — —

La consommation de force motrice par 1.000 mètres cubes d'oxygène sous forme d'un gaz à 95 % varie selon les firmes de 600 à 750 KWH. Une autre firme indique même 420 KWH par l'emploi de turbo-compresseurs à haut rendement, et de turbines à vapeur.

Si l'on veut simplement de l'air suroxygéné on peut, ou bien le produire directement à la teneur désirée, ou bien fabriquer de l'oxygène à haut titre et le mélanger ensuite à de l'air ; il semble bien que cette dernière méthode soit la plus économique.

L'azote, quand on n'en a pas l'utilisation, est évacué ainsi que les gaz rares.

EAU

Elle a besoin d'être purifiée, quelquefois en tant que dissolvant, mais surtout comme matière première de la vapeur.

Sa purification est en train d'entrer dans une phase nouvelle grâce à la méthode dite de la « double permutation » qui donne une eau pratiquement pure, de haute qualité pour

l'alimentation des chaudières, et pouvant même, dans les laboratoires, remplacer l'eau distillée.

Elle est basée sur l'emploi des échangeurs de cathions, que je désignerai par le radical CT, et des échangeurs d'anions A.

Supposons que l'impureté à éliminer soit SO^4Ca.

L'eau est d'abord débarrassée des bicarbonates par un traitement à la chaux.

Elle donne ensuite, au contact de l'échangeur de cathion :

$$SO^{--} + Ca^{++} + CTH^2 = SO^{4--} + 2\,H^+ + CTCa$$

L'ion Ca est donc fixé par l'échangeur et les ions H mis en liberté.

On régénère par un acide dilué :

$$CTCa + SO^{4--} + 2\,H^+ \rightarrow CTH^2 + SO^{4--} + Ca^{++}$$

Le calcium est éliminé mais il est remplacé dans la solution par un acide.

A ce stade du traitement on débarrasse, par une aération, l'eau du CO^2 qui s'est produit dans la première permutation, puis on l'envoie sur l'échangeur ou absorbeur d'anions.

$$SO^{4--} + 2\,H^+ + 2\,A(OH) \rightarrow SO^4A^2 + 2\,H^2O$$

L'eau est reconstituée, et l'acide retenu par l'absorbeur d'anions.

On régénère par une solution de carbonate de soude qui, à l'état dissous peut se représenter ainsi :

$$CO^{3--} + 2\,H^+ + 2\,Na^+ + 2\,OH,$$

et qui, avec SO^4A^2 donne :

$$2\,AOH + SO^{4--} + 2\,Na^+ + CO^2 + H^2O$$

On élimine par lavage SO^{4--} et $2\,Na^+$ sous forme de sulfate de soude et l'échangeur d'ions se trouve régénéré à l'état de 2 AOH.

Ce procédé n'élimine pas la silice. Si on veut l'éliminer, il faut transformer l'acide silicique, non ionisable, en acide fluosilicique ionisable SiF^{6--} et $2\,H^+$.

SiF^{6--} est alors justiciable de l'absorbeur d'anion régénérable par CO^3Na^2.

La teneur en SiO^2 descend entre 0,1 et 0,5 milligramme par litre d'eau alors que les procédés à la magnésie donnent 10 milligrammes au litre.

Dégazage par des résines d'échange. — Les Américains viennent d'annoncer que l'oxygène dissous dans l'eau, qui est tant à craindre au point de vue corrosion, est absorbable par une résine que l'on régénère par du sulfite de soude. Toutefois, ce procédé, de même que l'élimination directe de SiO^2, n'est pas encore industriel.

EAU DE MER

La vieille industrie des salines n'a pas fait de progrès notables, mais il se développe actuellement des procédés pour extraire directement, de l'eau de mer, des composés intéressants.

Brome. — L'eau de mer en contient en moyenne 60 gr. au mètre cube, à l'état de bromure alcalin. Son PH est voisin de 7,5. Elle est ramenée à PH 3,5 par de l'acide sulfurique, puis traitée par du chlore afin de déplacer le brome :

$$M.Br + Cl = M.Cl + Br.$$

On procède alors à une ventilation énergique qui chasse le brome à l'état gazeux, et sous une très forte dilution.

Le courant d'air, très dilué, qui entraîne le brome, est traité par du SO^2, qui réduit instantanément le brome à l'état de HBr et passe à l'état de SO^4H^2. On recueille donc une solution sulfurique de HBr, qu'il suffit de traiter par le chlore pour obtenir le brome à l'état concentré. L'acide sulfurique résiduaire sert à neutraliser l'eau de mer.

Magnésie. — L'eau de mer contient en moyenne de 2,5 à 3 gr. de MgO par litre, à l'état de chlorure. Pour en extraire la magnésie, il faut d'abord chasser les bicarbonates et, pour cela, ramener son PH vers 3,5, comme on doit le faire pour l'extraction du brome. Il est donc tout indiqué de jumeler les deux fabrications.

L'eau de mer est traitée par de l'eau de chaux qui déplace la magnésie.

$$MgCl^2 + Ca\ (OH)^2 = Mg\ (OH)^2 + CaCl^2$$

Le lait de magnésie ainsi obtenu est concentré par décantation, puis lavé soigneusement dans des appareils très originaux et enfin filtré. La magnésie recueillie est séchée et calcinée.

Quand on opère avec de l'eau de chaux bien épurée, on obtient un produit à plus de 99% de MgO pouvant être avantageusement employé en pharmacie et en céramique.

Une variante consiste à remplacer l'eau de chaux par un lait de dolomie calcinée. On la calcine dans un four à calcaire ; après broyage on en fait un lait dans lequel la chaux se dissout et où la magnésie reste sous forme insoluble.

Au cours de la précipitation par ce lait de chaux, cette magnésie insoluble se trouve mélangée à la magnésie précipitée. Cet artifice permet de doubler presque le rendement de l'opération.

L'inconvénient est que les silicates insolubles de la dolomie ne sont pas éliminés et restent dans le produit final. Si l'on traite une dolomie convenable, on obtient encore une magnésie dont le titre peut atteindre 95 % et qui peut être employée dans la fabrication des produits réfractaires.

Potasse. — L'eau de mer contient par mètre cube de 400 à 450 gr de sels de potassium comptés en K^2O. Un procédé d'extraction de la potasse est basé sur ce que la dipicrylamine, elle-même insoluble dans l'eau, peut donner des sels parmi lesquels ceux de potassium sont très peu solubles, tandis que ceux de sodium, de lithium, de magnésium et de calcium présentent une solubilité normale.

La picrylamine $NH[C^6H^2(NO^2)^3]^2$ est obtenue par renitration de la 2-4-dinitrodiphénylamine qui est un corps de fabrication courante. On précipite la potasse par brassage de l'eau de mer avec une solution de dipicrylaminate de calcium, en excès. Le sel de potassium précipite et est recueilli. Les eaux-mères sont ramenées à PH 3,6 ; la picrylamine n'ayant pas réagi, et étant insoluble, précipite et est soigneusement récupérée.

Le picrylaminate de potassium précipité est décomposé par l'acide dont on veut faire le sel (nitrique, phosphorique, etc).

On recueille ainsi 300 gr. de K^2O par mètre cube d'eau.

II

COMBUSTIBLES

Leur utilisation a été poussée à l'extrême — soit en vue de la production de gaz pauvre destiné au chauffage industriel — soit en vue d'un gaz riche en hydrocarbures à pouvoir

calorifique élevé et pouvant être transporté — soit enfin comme matière première pour les synthèses. En ce qui concerne le dernier point, qui est le seul intéressant pour nous, on peut dire que toutes les grandes synthèses utilisent comme matière première un mélange de CO et d'hydrogène, de composition variable.

Combustibles solides. — On peut admettre, au point de vue des réactions, qu'ils sont constitués par un mélange de carbone fixe (coke) et de matières volatiles C^nH^{2n+2}. Les réactions qui se passent dans les gazogènes sont les suivantes :

(1)	$C + H^2O$	$= CO + H^2 - 31$ Cal.
(2)	$C^nH^{2n+2} + n\,H^2O$	$= n\,CO + (2n+1)H^2$
(3)	$C^nH^{2n+2} + 2n\,H^2O$	$= n\,CO^2 + (3n+1)H^2$
(4)	$C + O^2$	$= CO^2 + 94{,}4$ Cal.
(5)	$C + O$	$= CO + 26{,}8$ Cal.

L'équation (1) est la réaction classique du gaz à l'eau. C'est évidemment la plus simple. Mais comme elle est endothermique il faut prévoir une phase réchauffage pendant laquelle on injecte de l'air qui brûle au contact du coke (réactions 4 et 5). On évacue le gaz de combustion, sous forme de fumée (à moins qu'on n'ait besoin d'azote comme c'est le cas pour l'ammoniaque). Ce procédé présente deux inconvénients : le coke est un combustible très cher et le procédé est discontinu.

Tous les efforts ont donc porté, ces derniers temps, sur les points principaux suivants : marche en continu, récupération très poussée de la chaleur, utilisation de combustibles très bon marché, absence de méthane et enfin d'azote (sauf comme déjà dit pour le cas de l'ammoniaque).

Voici les différents progrès qui ont été réalisés en Allemagne car en Amérique on ne traite que très peu de combustibles solides.

Gazogène à chauffage externe dit Bubiag-Didier (*). — Le charbon s'écoule, par gravité et à travers un élément (qui peut servir de sécheur ou de cornue de prédistillation à basse température). De là, il arrive à la chambre de carbonisation et de gazéification à haute température. Les parois de cette chambre sont chauffées à environ 1.350° par une partie du gaz produit. Les fumées servent à chauffer le sécheur, après avoir servi à réchauffer l'air secondaire, vers 500°.

Dans ce procédé, la température du combustible n'atteint pas 950° de sorte que ni la quantité, ni la qualité des cendres n'exercent un effet défavorable. Des charbons à bon marché, de qualité inférieure, à haute teneur en cendres, lignites compris, peuvent donc être gazéifiés.

Une installation était en cours de construction en Mandchourie en 1941 ; elle avait été étudiée pour une production journalière de 1.200.000 mètres cubes de gaz de synthèse, avec l'intention d'y traiter un charbon bitumineux non cokéfiant.

Chauffage par recirculation de gaz chauds. — La quantité de chaleur à fournir pour les réactions endothermiques est d'environ 1.000 calories par mètre cube de gaz à l'eau. Certains gazogènes sont équipés pour que la transmission de la chaleur se fasse par le gaz produit, remis en circulation et réchauffé à haute température. Le combustible qui se prête le mieux à cette application est le lignite.

(*) Les renseignements qui vont suivre ont été extraits des *Annales des Mines*, mars 1947, sous la signature de MM. Georges et Tissier.

Le procédé *Pintsch-Hillebrand* traite ainsi du lignite en morceaux et on peut même employer de la tourbe.

Au contraire du précédent, le procédé *Schmahlfeldt-Wintershall* a pour caractéristique de gazéifier un combustible broyé. En fait on utilise la désagrégation d'un combustible tendre par l'action brutale de gaz surchauffés, pour réduire ce combustible en poudre grossière avant gazéification. Les petites particules ainsi obtenues sont entraînées par le courant gazeux en circulation ; la distillation et la gazéification s'effectuent sur elles tandis qu'elles sont en suspension gazeuse. Ceci nous rapproche des gazogènes par soufflage que nous allons examiner.

Le plus connu est le procédé *Winkler*. L'oxygène et la vapeur sont introduits dans le lit de combustible, de façon que ce combustible, incandescent et finement pulvérisé, soit maintenu en turbulence sur toute la hauteur de la couche. Il y a donc contact intime et réaction entre les constituants solides et gazeux, ainsi qu'une transmission rapide de la chaleur, de sorte qu'on arrive à des puissances très élevées de production.

Pour gazéifier le poussier en turbulence dans la cuve, une seconde arrivée d'oxygène s'effectue au-dessus de la couche de combustible.

Un des grands avantages de ce procédé est qu'il est très souple et que l'allure de marche peut être modifiée dans un temps très réduit, depuis l'allumage, jusqu'à l'allure maximum. En employant des fines de faible valeur, qui ne peuvent pas être traitées dans un gazogène ordinaire, on peut réaliser des productions horaires de 1.000 à 4.000 m3 de gaz par mètre carré de section de gazogène. On est arrivé à construire des appareils pouvant produire ainsi 100.000 m3/heure, avec des fours de 6 m. de diamètre environ.

La composition des gaz, type gaz à l'eau, que peut donner le four Winkler est la suivante :

	CO^2	CO	H^2	CH^4	N^2
Lignite	17,5	41,8	37,2	0,9	1
Coke de lignite	16,5	42,6	39	0,7	0,7

Procédé Thyssen Galocsy. — La firme Thyssen a fait des essais d'un gazogène (genre haut-fourneau) à fusion de cendres, qui permet le soutirage des scories. La grosse difficulté résidait en ce que, vu la température élevée qui règne au bas de la cuve, aucun matériau ne pouvait résister à l'introduction de l'oxygène. Pour la tourner, on procède, au bas du creuset, à la précombustion d'un gaz auxiliaire (de préférence le gaz produit par le gazogène lui-même) qui sert de véhicule de chaleur. Une seconde arrivée de vapeur, d'oxygène ou d'air secondaire, se fait au-dessus de la première et traverse la couche de combustible. La scorie fondue est soutirée à la base du creuset au-dessus d'un trou de coulée, éventuellement réservé au fer fondu quand on ajoute du minerai de fer au combustible.

Le réglage d'un tel four est encore délicat, mais il présente une grande économie due à ce qu'on peut utiliser des combustibles de très mauvaise qualité, et surtout au fait qu'on peut conjuguer gazogène et haut-fourneau

Procédé Lurgi sous-pression. — En opérant sous pression, on a pu obtenir un gaz à pouvoir calorifique élevé, répondant aux conditions normalisées du gaz de ville, mais qui tel quel n'est pas très favorable à la fabrication de gaz de synthèse en circuit fermé.

Dans tous les gazogènes, en effet, la quantité de méthane dans le gaz sortant est réglée par l'équilibre :

(6) $$CO + 3H^2 = CH^4 + H^2O + 49 \text{ cal. } 2$$

qui est déplacé sous l'effet de la pression, vers la formation de méthane.

Lorsqu'on opère sous 20 kg. la teneur en méthane s'élève à 20% ; le pouvoir calorifique du gaz, débarrassé de son CO^2, atteint 5.160 Cal.

Sous 8,5 kg. on peut obtenir une teneur en méthane de 5 % donc encore trop élevée pour l'utilisation directe.

Mais l'un des grands avantages du procédé réside dans sa puissance de gazéification, fonction de la vitesse de réaction, accrue par la pression. Par mètre carré de section de cuve la production est six fois celle d'un gazogène ordinaire.

Gazéification souterraine. — Ce procédé nouveau, qui semble se développer en U.R.S.S., est basé sur le principe suivant : on creuse, dans une veine, deux trous de forage séparés par 30 ou 40 mètres, et on y introduit deux conduites concentriques. On peut, autour de la sonde principale, en disposer d'autres circulairement. Un foyer est allumé avec du charbon de bois incandescent, qu'on jette au fond des sondes, puis on insufle de l'air dans les tuyaux centraux tandis que les gaz s'échappent par les espaces annulaires. L'addition d'oxygène ou de vapeur fournit un fluide à haute teneur en oxyde de carbone et en hydrogène.

On obtient soit un « gaz pour énergie » à 1.000-1.200 calories, destiné à être brûlé dans les centrales, soit un « gaz technologique » à 2.000 calories.

Le processus s'effectue avec une production horaire de 250.000 m3 de gaz à Kouznetsk et de 400.000 à Kourakhov dans le bassin du Don. Le prix de revient varie entre le tiers et le quart de celui des centrales à charbon (l'économie sur la main-d'œuvre d'exploitation s'élève environ à 90 %).

Il n'y aurait évidemment aucun empêchement à gazéifier le lignite.

Une méthode analogue (insufflation d'air à 50 % d'oxygène, et de vapeur d'eau) a été employée dans un puits de pétrole épuisé. Le gaz chargé d'essence craquée sort par un puits voisin du lieu de soufflage.

Des essais sont en cours depuis quelques années en Belgique pour traiter des filons pauvres.

Combustibles liquides et gazeux. — Ils sont surtout employés en Amérique, et en particulier les gaz naturels qui sont de beaucoup les moins chers.

La gazéification par l'oxygène et la vapeur d'eau résulte des équations (2), (3), (4) pour les réactions proprement dites et (5) et (6) pour le chauffage. Le principe est le même, qu'on traite des gaz et des vapeurs. Le gaz le plus difficile à traiter est le méthane qui est le résultat de la décomposition pyrogénée des carbures les plus condensés.

Pour arriver à le décomposer il fallait atteindre des températures allant jusqu'à 1.000 degrés. La formule de réaction peut d'ailleurs s'écrire : $CH^4 + H^2O = CO + 3H^2$ (qui est l'équation (2) dans laquelle n = 1). On constate également la réaction (7) qui lui est particulière :

(7) $$CH^4 + CO^2 = 2\,CO + 2\,H^2$$

Depuis quelques années on fait la réaction en 2 stades, le premier à température élevée, et le second, après refroidissement partiel vers 500-600 degrés, mais en présence de catalyseur. Celui-ci est constitué par des grains de magnésie que l'on plonge dans une solution de nitrate de nickel.

III

FABRICATION DE L'HYDROGENE

Nous voici donc en présence d'un mélange constitué principalement de CO, CO^2 et H^2. On lui applique la réaction bien connue de la conversion :

$$CO + H^2O = CO^2 + H^2 + 9 \text{ Cal. } 6$$

catalysée par l'oxyde de fer et qui était réalisée d'abord à la pression atmosphérique. Il n'y a en effet, au premier abord, aucun avantage à opérer sous pression puisque la réaction se fait sans variation de volume.

On la pratique cependant maintenant sous une pression pouvant atteindre 30 kg pour les raisons suivantes :

1° La vitesse de réaction est plus grande, et on a besoin d'un volume moindre de catalyseur. Par conséquent, les taisses de catalyse sont plus petites.

2° L'on n'a pas besoin d'introduire un excès d'eau aussi fort que quand on opère à la pression atmosphérique.

3° La réaction étant exothermique, il se produit une élévation sensible de température, qui fait varier l'équilibre de droite à gauche. Pour la combattre, on dispose le catalyseur en plusieurs couches, et on refroidit, entre chacune d'elles, en pulvérisant de l'eau chaude, qui se vaporise, et se met à la pression de l'appareil, sans demander d'énergie mécanique externe. Cette économie est très importante.

On règle la marche de la catalyse pour obtenir le rapport CO/H^2 que l'on désire.

Le gaz qui sort était refroidi, lavé à l'eau sous pression qui dissolvait le CO^2, et qu'on dégazait ensuite. Il était prêt alors pour la synthèse.

Maintenant, en Amérique notamment, où la consommation de glace carbonique est très développée, on absorbe à froid le CO^2 par une solution d'éthanol-amine, $NH^2—CH^2—CH^2OH$ et on le libère ensuite par chauffage.

Pour la *synthèse de l'ammoniaque* il faut pousser aussi loin que possible la conversion du CO. Après le lavage du CO^2 le gaz est purifié, sous pression, des faibles quantités de CO qui restent, par une lessive cuivreuse, et envoyé à la synthèse. Il faut obtenir une teneur de quelques parties par million en volume de CO.

En ce qui concerne la synthèse proprement dite il n'y a pas de nouveauté à signaler.

Hydrogène électrolytique. — On peut le produire par électrolyse, soit de l'eau rendue conductrice par l'acide sulfurique ou la potasse, soit des chlorures alcalins.

L'électrolyse de l'eau ne peut être pratiquée que dans les pays où l'énergie électrique est très bon marché. Autrefois, l'oxygène était perdu, pour des usages chimiques tout au moins. On tend maintenant à l'utiliser dans la fabrication des persels.

D'autre part, on recueille, avec le plus grand soin, l'eau lourde, ou oxyde de Deutérium qui s'électrolyse après l'eau, et s'accumule dans le fond des bacs. Cette eau lourde émet très facilement des neutrons et sert à la fabrication des piles atomiques. On se rappelle le film célèbre représentant les efforts du contre-espionnage anglais pour empêcher, pendant la guerre, les Allemands d'emporter l'eau lourde produite en Norvège.

L'électrolyse en elle-même a fait des progrès importants dus à l'accroissement de puissance des cellules. On en construit pour des intensités de 12.000 ampères. Dans ces derniè-

res, l'énergie nécessaire pour préparer 1 m^3 d'hydrogène est de 4,7 kilowatts-heure, alors qu'elle était de 5,3 kilowatts-h. pour les anciennes cellules de 4.000 ampères.

IV

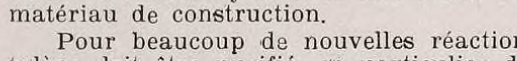
ACETYLENE ET ETHYLENE

Ces deux corps constituent la base du développement récent de la chimie organique.

Fabrication de l'acétylène. — Les fours à carbure continuent, pour le moment encore, à être les plus employés ; il en existe d'une puissance de 24.000 KW. Le mode opératoire est toujours le même si ce n'est qu'on éteint le carbure avec la quantité d'eau strictement dosée pour donner, à l'état sec, l'hydrate de calcium résiduaire. On peut alors l'utiliser à nouveau dans le cycle de la fabrication du carbure ou comme matériau de construction.

Pour beaucoup de nouvelles réactions chimiques, l'acétylène doit être purifié, en particulier de l'hydrogène phosphoré et de l'hydrogène sulfuré. En général, on procède à un lavage par l'eau chlorée, et à un passage subséquent sur du charbon actif.

Procédé à l'arc électrique. — Les premiers essais ont été faits sur le méthane.



$$2\ CH^4 = C^2H^2 + 3\ H^2 - 95\ \text{Cal. } 6$$

L'énergie nécessaire est produite par l'arc électrique. Le gaz à décomposer traverse en tourbillon le four, où jaillit l'arc, à la vitesse de 600-800 mètres/seconde. Les températures maxima, dans l'arc même, atteignent 5.000 degrés. La température moyenne est de 1.500°, le temps de passage de un millième de seconde. Il faut éviter la décomposition du mélange gazeux, et pour cela refroidir par un courant d'eau.

Ce procédé a été essayé en Amérique sur des gaz de raffinerie de pétrole. On a même traité la fraction « éthane » des gaz de cokerie.

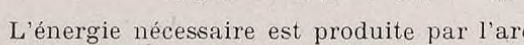
Voici la composition des gaz obtenus à partir du méthane:

C^2H^2	14 %
C^2H^4	1 %
H^2	57 %
CH^4	26 %
N^2	1 %
CO	1 %

On obtient, après lavage à l'eau sous pression et liquéfaction, un acétylène pur et concentré, de l'hydrogène pur, susceptible de servir à des hydrogénations, et finalement un reste d'hydrocarbures non transformés qui est recyclé.

Procédé à l'oxygène. — Comparée au procédé à l'arc, la nouvelle méthode a l'avantage de se passer d'énergie électrique.

La transformation du méthane se fait vers 1500-1600° selon les deux réactions suivantes :



$$2\ CH^4 = C^2H^2 + 3\ H^2 - 95\ \text{Cal.}$$
$$CH^4 + O^2 = CO + H^2O + H^2 + 63\ \text{Cal.}$$

La seconde réaction fournissant les calories nécessaires à la première, il en résulte qu'il faut brûler en gros 43 % du méthane introduit.

Des temps de réaction très courts et un refroidissement rapide jouent également un très grand rôle. L'énergie thermique provenant de la combustion incomplète du méthane revient beaucoup moins cher que celle du courant électrique. Enfin on recueille, en supplément, un mélange de CO et d'hydrogène qui est employé à d'autres synthèses.

Ethylène. — On continue à employer la déshydratation catalytique de l'alcool éthylique vers 400 degrés en utilisant des catalyseurs à base d'alumine.

L'éthylène obtenu est à grande pureté.

Le seul progrès qu'on ait fait dans cette voie, est l'emploi de catalyseurs plus actifs et travaillant à plus basse température.

Deux nouvelles méthodes se sont développées.

1° *Cracking de l'éthane* provenant soit des gaz naturels, soit des gaz de cokerie.

Le chauffage rapide de l'éthane au-dessus de 500° produit une déshydrogénation partielle, qui peut être effectuée dans un système de deux tours, placées en parallèle et qui sont réchauffées alternativement. Dans d'autres installations le chauffage est réalisé par une injection d'oxygène. La réaction se fait dans des serpentins en acier, soit sous vide, soit à la pression normale.

2° *Hydrogénation catalytique ménagée de l'acétylène.* — Il faut des catalyseurs très sélectifs pour éviter que l'hydrogénation soit trop poussée, et qu'on remonte jusqu'à l'éthane. On utilise le Palladium sur gel de silice entre 250 et 350°.

Les méthodes, autres que la déshydratation de l'alcool, donnent un gaz impur qu'on est souvent obligé de concentrer. Le procédé le plus ancien est la liquéfaction, qui est encore pratiquée. Mais, à côté, plusieurs procédés nouveaux ont été employés.

On utilise la solubilité de l'éthylène dans les lessives ammoniacales de sels cuivreux, ou mieux alcalinisées par la monoéthanolamine.

On peut se servir également, commme fluide absorbant, d'huile sous pression.

On utilise les propriétés adsorbantes, pour les carbures éthyléniques, d'un charbon actif, préparé spécialement. Ce procédé a même été généralisé et sert à la purification des gaz qui contiennent de très faibles proportions d'éthylène, dont on veut les débarrasser en vue de certaines synthèses.

V

ACIDE SULFURIQUE

Parmi celles qu'on peut appeler les « vieilles fabrications » la fabrication de cet acide est certainement celle qui s'est le plus modifiée au cours de ces dernières années.

Matières premières. — On continue bien toujours à brûler de la pyrite et de la blende, mais, il s'est effectué en outre une double évolution : d'une part l'emploi du soufre (venant en très grande partie du Texas) et d'autre part, l'utilisation des gaz résiduaires contenant de faibles quantités d'anhydride sulfureux, ou d'hydrogène sulfuré. Ils proviennent soit de traitements métallurgiques (Dwight-Lloyd, supergrillage,

etc) soit de la gazéification ou de la distillation de combustibles sulfureux, tels que le lignite.

Absorption de SO^2. — a) Citons pour mémoire le procédé anglais bien connu, qui utilise la solubilité de SO^2 dans les lessives de sulfate basique d'alumine, et qu'on dégaze à l'état pur par chauffage. Ce SO^2 peut même être transformé en soufre, selon les besoins, vers 800° par la réaction :

$$SO^2 + 2\,C = S + 2\,CO$$

b) Un procédé original consiste à absorber le SO^2 dilué, par une solution ammoniacale, à l'état de bisulfite d'ammoniaque :

$$2\,SO^2 + 2\,H^2O + 2\,NH^3 = 2\,SO^3HNH^4$$

Ce bisulfite est décomposé par de l'acide sulfurique, en sulfate d'ammoniaque et en SO^2 :

$$2\,SO^3HNH^4 + SO^4H^2 = SO^4(NH^4)^2 + 2\,SO^2 + 2\,H^2O$$

La moitié du SO^2 ainsi dégagé est transformé en SO^4H^2 dans une installation voisine :

$$SO^2 + O + H^2O = SO^4H^2$$

La somme algébrique de ces trois réactions peut s'écrire :

$$2\,SO^2 + O^2 + 2\,H^2O + 2\,NH^3 = SO^4H^2 + SO^4(NH^4)^2$$

La moitié de SO^2 est donc recueillie sous forme de SO^4H^2 et l'autre moitié sous forme de sulfate d'ammoniaque.

c) D'autres procédés utilisent, comme corps absorbant, des solutions d'amines aromatiques, et en particulier les xylidines. On arrose une tour, dans laquelle on envoie le SO^2 à récupérer, avec une solution froide de xylidines, il se forme alors du sulfite de xylidine. Cette solution distillée laisse passer, en tête, le SO^2 à l'état pur ; les xylidines sont ainsi régénérées et peuvent rentrer en cycle.

Comme elles ont une tension de vapeur faible, mais non négligeable, elles sont entraînées à l'état de vapeur et de vésicules par les gaz sortant de la tour d'absorption. On les arrête à l'état de sulfate en faisant passer le gaz résiduaire dans une tour arrosée par de l'acide sulfurique dilué. La solution sulfurique est régénérée au moyen de carbonate de soude.

d) D'autres procédés, basés sur le même principe, utilisent comme absorbant des diamines : $NH^2—CH^2—CH^2-NH^2$ (éthylène diamine) ainsi que ses homologues supérieurs jusqu'à $NH^2—CH^2—CH^2—NH—CH^2—CH^2—NH—CH^2—CH^2—NH^2$ triéthylène tétramine (qui s'obtiennent facilement en faisant réagir l'ammoniaque sur le chlorure d'éthylène $Cl—CH^2—CH^2—Cl$.

Absorption ou oxydation de H^2S. — On connaît le procédé classique appelé épuration sèche qui consiste à absorber l'hydrogène sulfuré sur des masses à base d'oxyde de fer.

D'autres procédés sont employés maintenant. Quand le gaz est suffisamment concentré, on le brûle, en présence de bauxite ou d'oxyde de fer. Selon la quantité d'oxygène introduite, on a :

$$H^2S + O = H^2O + S \text{ (réaction Claus) ou}$$
$$H^2S + 3\,O = H^2O + SO^2 \text{ combustion ordinaire}$$

Si l'on a affaire à des gaz dilués et pauvres en oxygène on réalise une oxydation catalytique à froid en présence de NH^3, sur du charbon activé. Il se passe de nombreuses réactions intermédiaires, mais le résultat final est le même que celui de l'oxydation Claus.

Enfin, on vient d'utiliser, comme agent d'absorption, des solutions d'acides amidés ou des sels d'acides amidés (procédé Alkazid). Elles absorbent à la fois H^2S et CO^2 ; mais comme ce dernier gaz s'absorbe beaucoup plus lentement que l'autre, on peut les séparer facilement.

Fabrication de l'acide sulfurique. — *Combustion des pyrites et des blendes.* — Les fours du type ancien, à axe vertical et à étages, restent les plus répandus. Leur puissance atteint de 20 à 25 tonnes de SO^4H^2 par jour. Pour ces grandes puissances, le refroidissement, par l'eau, de l'arbre et des bras de râblage, remplace parfois le refroidissement à l'air.

Pour les grosses unités, deux nouveaux appareils de grillage ont fait leur apparition juste avant la guerre : le four tubulaire et le Flash Roaster.

Four tubulaire. — C'est un four du type four à ciment, à axe incliné. La pyrite est introduite par le haut, et l'air par en bas. Des entrées d'air additionnelles sont disposées vers le milieu du four, et réglées pour un échelonnement convenable des températures. A l'intérieur, le four est muni de dents, à haute teneur en chrome, et rappelant la forme d'une cuiller. Elles prennent la masse en combustion quand elles arrivent à la partie inférieure de leur course, et la laissent retomber en pluie, quand la rotation les ramène à une certaine hauteur. Ces fours sont capables de griller au moins 50 tonnes de pyrites par jour, mais celles-ci doivent être en grains de dimensions inférieures à 5 mm., pour être désulfurées convenablement.

Flash Roasting (en français : grillage éclair). — La pyrite ou les blendes, très finement broyées, sont envoyées dans un brûleur du même genre que ceux servant à la combustion du charbon pulvérisé. La température qui règne dans la chambre de combustion est contrôlée par une circulation de gaz. On obtient ainsi une excellente désulfuration. D'autre part, les gaz de grillage ont une température très régulière et très élevée. Enfin, sous l'effet de cette haute température et de la rapidité du grillage, la quantité de SO^3 formée est beaucoup plus faible, ce qui réduit la quantité d'acide impur produit à l'épuration des gaz.

A leur sortie de la chambre de combustion les gaz traversent une chaudière où ils se refroidissent vers 400° en produisant environ 3 tonnes de vapeur, sous pression, par tonne de soufre brûlé. Vu les avantages précédents, ce procédé se développe rapidement. On construit des installations capables de produire, pour un seul four, 150 tonnes/jour de SO^4H^2.

Combustion du soufre. — Le minerai est fondu par de la vapeur sous pression dans de grands fondoirs où il séjourne assez longtemps pour que les impuretés minérales tombent au fond, tandis que les résidus bitumineux, plus légers, remontent à la surface où on les « écume ».

L'air chargé de la combustion est d'abord séché soigneusement par de l'acide concentré, puis il est porté à la pression nécessaire (à peine un mètre d'eau), pour qu'il pénètre dans la chambre de combustion, où il arrive au contact du soufre fondu qui a été refoulé du fondoir au moyen d'une pompe. (On règle la température vers 1.050-1.100°). Le gaz passe dans une chaudière d'où il sort aux environs de 400°. Il est assez pur pour être envoyé dans la caisse de catalyse. Comme le gaz est très sec, l'absorption du SO^3 est très facile.

On voit que ces installations au soufre sont extrêmement simples par rapport aux anciennes. Elles peuvent parfaitement lutter avec elles malgré le prix élevé du soufre à cause des économies qu'on réalise sur les frais d'exploitation et sur l'amortissement.

Catalyse. — L'ancien procédé des chambres de plomb est en régression très nette. Dix pour cent seulement des usines qu'on construit à l'heure actuelle emploient encore ce procédé. D'autre part, dans le procédé par contact, le catalyseur d'oxydation, qui était le platine, est complètement remplacé maintenant par l'acide vanadique, certainement moins actif, mais beaucoup moins cher, et, surtout, *beaucoup plus résistant* aux impuretés véhiculées par les gaz.

La technique des caisses de catalyse a fait de très grands progrès. Une des difficultés capitales était l'élimination des calories dégagées par la réaction.

En Amérique, on parle de caisses de 200-250 tonnes/jour, mais il ne semble pas qu'il y en ait en fonctionnement; toutefois, les caisses de 100 tonnes sont courantes. Il en existe également en France, et une installation produit même 120 tonnes métriques de SO^4H^2 avec un rendement de 98 % et 150 tonnes avec 97,5 %.

Sulfan. — SO^3, quand on vient de le condenser, est un liquide se solidifiant vers 16°5. Sous l'action de *traces d'eau* (il suffit parfois d'une molécule d'eau pour un *million* de molécules de SO^3) il se polymérise progressivement, et, au bout d'un certain temps, il donne un isomère qui fond vers 62°5. Il résulte de cela que SO^3 est un corps de maniement peu facile. On le transporte sous forme de solutions dans SO^4H^2 : à 20 % de SO^3 libre, et 60 %-70 % de SO^3 libre.

Des brevets, américains et français, viennent de couvrir un procédé qui empêche SO^3 de se polymériser, c'est-à-dire qui permet de le conserver à l'état liquide. On lui ajoute soit de l'anhydride acétique, soit du chlorure de thionyle $SOCl^2$.

Avec des quantités relativement faibles d'adjuvant on abaisse son point de fusion à —4° avec l'anhydride acétique et à —10° avec le chlorure de thionyle.

Cet acide stabilisé vient d'être lancé en Amérique sous le nom de Sulfan. Les avantages que présente son emploi en chimie organique seraient extrêmement importants, notamment pour les disulfonations des noyaux aromatiques. On arriverait ainsi à n'obtenir dans certains cas, qu'un seul dérivé (ortho, para ou méta). Il est encore prématuré de conclure sur l'efficacité d'un tel procédé, mais il peut fort bien constituer un progrès pratique très important.

VI

PRODUITS DIVERS

Fluor. — Il n'y a rien à signaler en ce qui concerne les anciens dérivés minéraux de l'acide fluorhydrique. Par contre l'industrie organique du fluor a pris, durant ces toutes dernières années, un développement considérable dont on vous parlera au cours des conférences qui vont suivre. En outre, il a été employé dans la fabrication de l'hexa-fluorure d'uranium qui, étant gazeux, permet la séparation par diffusion des deux isotopes de l'uranium. Ces progrès sont tels

que si, en 1942, sa production s'évaluait en livres, on le vendait, en 1948, par tonnes, liquéfié sous pression comme le chlore dans des récipients en acier ou en cuivre.

On l'obtient en électrolysant un mélange de fluorure de potassium avec un excès d'acide fluorhydrique égal à 2,5-3 fois, auquel on ajoute de 1 à 2 % de fluorure de lithium. Les cellules sont en magnésium soudé contenant 2 % de manganèse. La cathode est en graphite, ou en charbon de cornue ; le diaphragme en Monel. Elles sont traversées sous 11-12 volts par un courant de 2.500 ampères.

Chlore. — L'électrolyse du chlorure de sodium se fait, soit à l'état fondu, soit en solution.

Dans le premier cas, on électrolyse maintenant un mélange fondu de NaCl et de $CaCl^2$, ce dernier corps jouant le rôle de fondant. On recueille d'une part le sodium à l'état fondu, et de l'autre du chlore.

En ce qui concerne l'électrolyse de la solution de NaCl avec fabrication concommitante de soude, nous signalerons les :

Cellules verticales au mercure. — On est arrivé à construire des cellules de 24.000 ampères, pouvant être portées à 30.000. Elles comprennent 4 cathodes en fer et 8 anodes en graphite qui sont constituées par des disques de 1 cm. d'épaisseur et 1 m. 80 de diamètre. Elles tournent autour d'un axe horizontal à raison de 1 tour par minute. L'ensemble est enfermé dans un carter étanche à couvercle démontable.

Le niveau du mercure se trouve à quelques centimètres au-dessous de l'axe de rotation ; le mercure adhère à la cathode, lors du passage du courant, et donne de l'amalgame de sodium qui est décomposé par l'eau dans un appareil logé dans chaque cellule. On obtient de la soude d'une très grande pureté.

Chlore à partir d'acide chlorhydrique résiduaire. — L'acide chlorhydrique est toujours fabriqué, soit par action de l'acide sulfurique sur le sel, soit par combustion du chlore avec l'hydrogène. Il n'y a rien à signaler à ce sujet. Par contre, on dispose de plus en plus d'acide résiduaire, en général anhydre, provenant des chlorations organiques qui se développent de plus en plus. Le problème de la régénération, à l'état de chlore, de cet acide résiduaire devient de plus en plus aigu.

On a cherché à réaliser, par des voies détournées, l'ancienne réaction Deacon :

$$2\ HCl + O = H^2O + Cl^2$$

Plusieurs procédés sont en expérimentation.

1° Dans une cuve contenant un mélange fondu de 30 % de $FeCl^3$ et de 70 % de KCl, porté à 450°, on envoie un courant gazeux, sec, ayant la composition suivante : HCl 33 %, oxygène 65, azote 1% (environ). Le gaz sortant, qui contient 25 % de chlore et 20 % de HCl est débarrassé de la plus grande partie de son HCl par absorption, puis séché. Il passe ensuite dans une tour où il rencontre à contre courant une solution de S^2Cl^2. L'absorption du chlore est à peu près totale ; il se forme SCl^2, qui est dissocié à son tour, par la chaleur, en chlore et en S^2Cl^2 qui rentre dans le cycle.

2°) Un procédé connexe consiste à attaquer de l'oxyde ferrique par HCl, ce qui donne du chlorure ferrique. Ce chlo-

rure ferrique est, à son tour, soumis à l'action d'un courant d'air qui chasse le chlore et régénère l'oxyde ferrique initial; pour cette dernière réaction, on utilise le chlorure de cadmium comme catalyseur. L'équation générale de la réaction est encore celle du procédé Deacon.

3° On est même arrivé à conjuguer, tout au moins à l'échelle « pilote », cette régénération avec la fabrication de la soude Solvay où des quantités importantes de chlorhydrate d'ammoniaque sont produites dans la phase où le bicarbonate d'ammoniaque est décomposé par le chlorure de sodium.

Le chlorhydrate d'ammoniaque peut en effet remplacer l'acide chlorhydrique dans la préparation du chlorure ferrique par le procédé précédent, d'après l'équation :

$$6\ (NH^3—HCl) + Fe^2O^3 = Fe^2Cl^6 + 3\ H^2O + 6\ NH^3$$

L'ammoniaque ainsi dégagée rentre dans le cycle Solvay pour être retransformée en chlorhydrate. Le chlorure ferrique est décomposé par l'air.

$$Fe^2Cl^6 + 3\ O = Fe^2O^3 + 3\ Cl^2.$$

L'ensemble des réactions s'écrit :

$$6\ HCl + 3\ O = 3\ H^2O + 3\ Cl^2 \text{ (Réaction Deacon).}$$

Un tel procédé présente un grand intérêt, car il permet la production simultanée de chlore et de soude. Une application couronnée de succès pourrait renouveler l'aspect de l'industrie du chlore et des alcalis.

4° Un nouveau procédé très intéressant de fabrication du chlore (une installation de 70 tonnes/jour est en exploitation), consiste à traiter le chlorure de sodium par l'acide nitrique concentré.

La réaction est très complexe ; intermédiairement, il se produit NO^2, de l'acide chlorhydrique, NOCl, ces deux derniers corps étant oxydés à leur tour par l'acide nitrique, si bien que la réaction globale peut s'écrire :

$$NaCl + 2\ NO^3H = NO^3Na + NO^2 + Cl + H^2O$$

On arrive à obtenir un chlore à peu près exempt de produits nitreux, et du nitrate de soude pouvant servir comme engrais. NO^2 recueilli séparément, est renvoyé à l'atelier d'acide nitrique. La question du matériau a été la plus difficile à résoudre.

Acide nitrique. — Il n'y a eu aucun changement important, à ma connaissance, dans la fabrication par combustion de l'ammoniaque, depuis ces dernières années. Quant au procédé à l'arc, à partir de l'azote atmosphérique, il ne peut se développer que dans des pays où l'énergie est bon marché.

Cependant de nouveaux essais de fabrication prouvent qu'au delà de 2.100° (température qu'on peut atteindre en brûlant du gaz avec de l'air réchauffé) il est possible de fixer l'azote atmosphérique. Les rendements, encore insuffisants, s'élèvent d'autant plus que l'on opère dans des fours de plus en plus grands.

Sulfure de sodium. — On l'obtient par réduction du sulfate de soude au moyen du charbon. On est arrivé à faire la réduction par l'hydrogène et on obtient directement un sulfure anhydre, granulé, de belle qualité et titrant jusqu'à 96 % de Na^2S.

Un autre procédé, récent, utilise l'amalgame de sodium formé à la cathode d'une cellule à mercure pour l'électrolyse de NaCl. On règle la teneur en sodium de l'amalgame à 2 pour mille environ et on l'envoie dans un bac rempli d'eau fortement agitée et tenant en suspension du soufre divisé. Le sodium réagit directement sur le soufre pour donner Na^2S. On peut, selon la quantité de soufre introduite, préparer des polysulfures pouvant aller jusqu'à Na^2S^3. On obtient directement ainsi des lessives concentrées, de grande pureté. Il faut toutefois faire un contrôle rigoureux du mercure.

La réaction globale de l'ensemble, cellule et appareil de sulfuration s'écrit :

$$2\ NaCl + S = Cl^2 + Na^2S - 2 \times 44{,}3 \text{ calories}$$

Phosphore et dérivés. — Au point de vue chimique, il n'y a pas eu de progrès sérieux dans les procédés de fabrication du phosphore. Les essais de fabrication dans des fours du type haut-fourneau, à chauffage au gaz ou au charbon, semblent même avoir été abandonnés.

On n'utilise donc plus maintenant que la réduction du phosphate par le charbon au four électrique. Par contre, la puissance des fours a été portée à 20.000 kw., ce qui correspond à une production journalière d'environ 32 tonnes de phosphore. En conséquence, la quantité d'énergie nécessaire à la production du kg. de phosphore s'est abaissée de 20 kwh. à 15 kwh. Les fours sont maintenus sous une dépression aussi faible que possible (quelques millimètres d'eau) pour éviter les entrées d'air qui occasionneraient l'oxydation partielle du phosphore ; cela constitue un progrès important. Enfin, les vapeurs de phosphore sont, avant condensation, purifiées des poussières qu'elles entraînent par passage dans un Cottrell sec. On arrive ainsi à obtenir un phosphore assez pur pour servir de matière première aux industries alimentaires. On le transporte à de très grandes distances dans des wagons-citernes munis d'un système de réchauffage pour en permettre la vidange.

Acide phosphorique. — L'attaque du phosphate naturel par l'acide sulfurique est toujours pratiquée, mais, vu l'impureté de l'acide obtenu, son emploi est réservé, tout au moins en grande partie, à la fabrication des engrais.

Par contre, la combustion du phosphore, avec récupération, dans une chaudière, de la chaleur d'oxydation, s'est notablement développée. Le P^2O^5 formé traverse un Cottrell humide, et est condensé sous forme d'un acide concentré et pratiquement pur qui sert surtout à la préparation des boissons gazeuses, des levures artificielles, etc... Les produits de nettoyage (phosphates disodique et trisodique) peuvent être obtenus avec de l'acide préparé par l'un ou l'autre des deux procédés. Comme ces deux derniers corps renferment plus de 50 % d'eau de cristallisation on les déshydrate ou les remplace, quand on a à les transporter, par du pyrophosphate et du métaphosphate.

Malgré les progrès réalisés par leur industrie, les fabricants du phosphore ne peuvent pas encore fabriquer des engrais pour concurrencer ceux obtenus par l'attaque sulfurique du phosphate.

Engrais. — Je ne voudrais pas terminer cet exposé et bien que cela ne fasse pas strictement partie du sujet, sans vous dire quelques mots sur la situation actuelle des engrais qui constituent pourtant de beaucoup la fabrication la plus importante de la chimie minérale.

Les fabrications n'ont pas été sensiblement modifiées. On tend de plus en plus à la préparation d'engrais complets à hauts titres et granulés. L'attaque nitrique des phosphates, avec ou sans production secondaire de nitrate de chaux se généralise. On cherche également à ammoniser le superphosphate sans le rétrograder, de façon que le P^2O^5 reste soluble dans le citrate d'ammoniaque. Pour ces dernières applications on utilise, soit l'ammoniac gazeux, soit une solution de nitrate d'ammoniaque dans l'ammoniac liquide (liqueur de Barrett) qui a l'avantage de se manipuler sous une plus faible pression.

On peut également se servir d'urée, qui titre 45,5 % d'azote et est assimilée très facilement par les plantes. En outre, et bien qu'elle soit un déchet de l'organisme humain, elle constitue un aliment de choix pour le bétail, qui en a absorbé en Amérique deux millions de tonnes en 1948. Ceci est dû à ce que l'urée se transforme en protéine dans le premier estomac des ruminants.

Signalons une nouvelle tendance : l'emploi direct de l'ammoniac gazeux comme engrais. On introduit le gaz, soit dans l'eau des conduits d'irrigation, soit directement dans de petits sillons que l'appareil distributeur creuse lui-même et qu'il rebouche immédiatement après l'introduction de NH^3. Cet azote est remarquablement assimilable. La façon rudimentaire d'opérer a pour conséquence une perte d'azote (qui, malgré tout, reste très faible), mais comme celui-ci n'a pas subi l'opération coûteuse de sa transformation en engrais, cette perte est supportable.

Je signalerai enfin, pour terminer, qu'on lance actuellement des engrais à « retardement » si l'on peut dire. Il est bien connu que l'urée et le formol se condensent pour donner des résines thermoplastiques, à poids moléculaire variable, mais en général élevé.

Or, on vient de mettre au point un mode de fabrication donnant un produit appelé Ureaform, à très bas poids moléculaire, qui se présente sous l'aspect d'une poudre blanche, très fine, ne cédant que très lentement son azote. On peut l'employer, soit telle quelle, dans les cultures en terrains très humides (tels que les rizières), soit comme enrobage pour les engrais granulés dont il supprime l'hygroscopicité. Il est encore trop tôt pour conclure sur l'efficacité et sur l'avenir d'un tel traitement, car ces résines sont assez chères.

Les matériaux de la Chimie Organique de synthèse - Développements au cours de la dernière décade

par
Jean BENOIT, Ingénieur E. C. P.
Direction « Recherches et Développements »
Etablissements Kuhlmann

Contrairement à l'industrie chimique minérale, dont les progrès au cours de ces dix années ont été caractérisés surtout par des améliorations de détail, l'industrie chimique organique a, pendant cette même période, pris dans tous les domaines un essor considérable.

Des produits entièrement nouveaux sont nés : polythène, silicone, D.D.T. ; d'autres, très peu connus encore en 1938, ont pris une place de conquérants sur le marché : chlorure de vinyle, styrolène, oxyde d'éthylène...

Des techniques nouvelles, souvent audacieuses, ont pris corps pendant le même temps, bouleversant certaines routines, telles les synthèses Oxo, les fabrications à partir d'acétylène sous pression, les systèmes de catalyse « fluide », etc. Les effets de cette croissance explosive n'ont pas manqué de se manifester d'une façon spectaculaire par une foule d'applications, dont l'introduction du bas Nylon sur le marché en février 1937 restera comme un exemple typique.

Ces applications ont rendu sensible au profane la part croissante que la chimie de synthèse prenait dans son existence. Elles se sont traduites dans les usines par la puissance de prolifération considérable des ateliers correspondants. Ce que fut l'I. G. en Allemagne, ce que sont les I.C.I. en Angleterre, la Du Pont en Amérique en est le témoignage éloquent. L'exemple de la Dow, de la Monsanto, n'en est pas moins évocateur.

Si l'on tient compte maintenant de ce que la synthèse organique est grosse consommatrice des produits de la chimie minérale, il n'y a rien d'étonnant à constater la place prépondérante que l'industrie chimique dans son ensemble prend progressivement dans l'activité humaine.

En fait, aux Etats-Unis, l'industrie chimique est passée du quatrième rang des industries nationales en 1938 à la première place en 1948.

En France, malheureusement, nous n'avons pas assisté à un essor parallèle ; nous savons pourquoi ! La synthèse organique, désorganisée peut-on dire, par les conséquences de la guerre, ne commence qu'à peine à reprendre, et d'une façon très prudente, son nécessaire développement.

De ce fait, la plupart des exemples qui vont suivre seront puisés à l'étranger, principalement aux Etats-Unis, qui ont pris la place de l'Allemagne comme « pionniers » et sont incontestablement les « maîtres » actuels dans ce domaine.

Pour fixer les idées : sur un tonnage mondial estimé à une douzaine de millions de tonnes de produits organiques de synthèse, la part américaine représente environ les 2/3. Deux chiffres de la statistique doivent en particulier être retenus : en 1938, il avait été produit aux U.S.A. 1.400.000 tonnes, en 1948, nous relevons le chiffre de 8.200.000 t. d' « organic chemicals », dont 1/3 à partir de composés cycliques et 2/3 à partir de composés aliphatiques.

Devant un tel facteur de multiplication (supérieur à 5) qui reflète une allure générale exponentielle, l'intérêt qui se porte sur le problème des sources et des produits clés de la synthèse moderne n'a rien d'étonnant.

A priori, la question des matières premières peut paraître assez simple :

Carbone, hydrogène, oxygène, nous l'avons tous appris, en sont les éléments fondamentaux, avec, en outre, quelques métalloïdes courants : halogènes, soufre, phosphore, et les plus fréquents des métaux alcalins et alcalino-terreux.

Nous voyons donc au sommet de la pyramide comme matériaux constitutifs, en dehors de l'air, de l'eau, et de la grosse cavalerie minérale :

Le charbon d'une part, pour les fabrications traditionnelles axées sur les aromatiques, pour la grosse industrie organique basée sur le gaz à l'eau et pour la chimie de l'acetylène.

Les produits pétroliers d'autre part, source féconde de la « Petrochimie » concernant généralement les dérivés des carbures aliphatiques.

Cette distinction entre deux sources principales : charbon et pétrole, n'excluant d'ailleurs aucunement, nous allons le voir, les possibilités multiples d'interconnexion qu'offrent les méthodes les plus modernes de synthèse d'hydrocarbures.

Ceci, pour le sommet de la pyramide ; à la base : l'infinie variété des produits organiques marchands ou destinés aux industries clientes de la synthèse organique :

L'industrie des plastiques d'abord, qui, pour en chiffrer l'importance, a vu sa production passer de 250.000 t. à 750.000 tonnes en Amérique, de 1941 à 1948, et dont le plan Monnet prévoit pour la France une expansion à 100.000 t./an vers 1952.

L'industrie du caoutchouc de synthèse, dont le tonnage maximum vers la fin de la guerre, atteignait 600.000 t. aux U. S. A., et près de 200.000 t. en Allemagne, et qui reprend du terrain avec les nouveaux types de caoutchouc de synthèse dits « Cold rubbers ».

Les fibres artificielles, parmi les gros clients également.

L'industrie des détergents de synthèse, en pleine croissance, dont on prévoit à brève échéance la substitution au savon dans la proportion de 50%, et dont la production aux Etats-Unis en 1948 a dépassé 300.000 t. (soit près de 25 % du marché ménager).

Les *produits de synthèse pour la protection de l'agriculture*, exemple remarquable de développement rapide, ont décuplé en dix ans, et l'on continue à offrir à chaque saison aux utilisateurs, de nouveaux insecticides et de nouvelles hormones.

Je passerai sur *l'industrie des peintures*, qui présente pour les solvants, les plastifiants, les pigments organiques, un débouché considérable ; sur *l'industrie pharmaceutique*: petits tonnages, mais grosse valeur ; sur *l'industrie des colorants*, promotrice de la synthèse organique et dont le remarquable développement a précédé d'une ou deux décades le « boom » actuel des produits de synthèse ; je passerai aussi sur l'*industrie alimentaire*, pourtant gros débouché de demain.

Mais si l'on en vient à *l'industrie des carburants*, puisque, dans un avenir plus ou moins lointain, les hydrocarbures de synthèse sont destinés à remplacer l'essence dans les moteurs, les tonnages prévus dépassent alors l'imagination. Pour en faire comprendre l'importance, il me suffit de souligner que les tonnages mis en jeu actuellement par l'industrie pétrolifère et par l'industrie chimique organique, sont entre eux, d'après les experts américains, dans le rapport de 50 à 1.

Entre les matériaux essentiels, au sommet de la pyramide, et la foule des dérivés à sa base, les chemins sont divers, quelquefois très courts, en une seule réaction, quelquefois fort longs, comportant plusieurs étapes, étapes fixées par des produits intermédiaires.

Parmi ceux-ci, remarquables par leur « polyvalence », leur « versatilité », se distinguent une bonne douzaine de *produits clés*, véritables « piliers » des synthèses organiques, ou plaques tournantes, si l'on veut, reconnaissables par le chiffre de leur tonnage à la statistique des productions, et par la multiplicité de leurs emplois. Nous les retrouverons partout.

Le plan idéal pour une conférence de ce genre, eut été de partir des industries dérivées ou grosses clientes de la synthèse organique, d'exprimer leurs besoins, statistiques et par catégories, puis d'en déduire le choix et l'importance en tonnage des matériaux de départ, ainsi que l'enchaînement de leurs intermédiaires.

Mais le temps m'est véritablement trop compté pour suivre cette tactique, d'ailleurs nécessaire à qui veut suivre et prévoir les développements de la chimie organique.

Mon plan se bornera donc à vous indiquer les modes d'obtention les plus courants des hydrocarbures de base, à examiner leurs principales transformations, puis à dresser à priori une liste d'intermédiaires dont nous étudierons rapidement quelques cas particuliers.

CHIMIE A PARTIR DU CHARBON

Laissons de côté la cokéfaction du charbon et sa transformation en carbure de calcium. Laissons de côté également l'importante question de la génération des gaz de synthèse, qui a fait ici même l'objet d'un exposé de M. BACHALARD.

Voyons d'abord les deux modes principaux de fabrication d'hydrocarbures : celui de BERGIUS et celui de FISCHER.

Procédé Bergius

L'hydrogénation du charbon, plus particulièrement des lignites, avait atteint un développement considérable en Allemagne ; la production d'essence synthétique par liquéfaction passant de :

1.000.000 t. en 1938
à 3.500.000 t. en 1943
et 4.500.000 t. en 1944

(alors que la capacité des Usines Fischer, qui partait avec un certain retard, passait pendant le même temps de 300.000 t. à 1.500.000 t.)

Depuis la guerre, en ce qui concerne le Bergius, les essais sont pour ainsi dire au point mort en Allemagne, alors qu'en Amérique, à la Station de Bruceton du Bureau of Mines, en particulier, un nombre imposant de chercheurs, disposant des moyens les plus modernes, essaient d'adapter le procédé Bergius aux techniques pétrolières, et de le simplifier.

Les perfectionnements cherchés touchent :

— d'une part, à la diminution de la pression, ce qui suppose une marche à relativement haute température, quitte à ce qu'une partie du charbon soit transformée en coke que l'on séparera de la pâte ;

— d'autre part, à l'amélioration des systèmes de propulsion de la pâte, de contrôle et d'automaticité.

Le Docteur STORCH, directeur de la Station de Bruceton, que j'ai visitée l'an dernier, estime d'ailleurs que ce n'est pas avant une dizaine d'années que les procédés d'hydrogénation du charbon seront mûrs et pourront concurrencer économiquement les synthèses Fischer à partir de gaz naturel, genre Hydrocol, dont M. KEITH, en Amérique, s'est fait le protagoniste acharné.

En France les types de charbon ne sont guère adaptés au procédé de liquéfaction (jeunes et assez facilement hydrogénables, les charbons sont alors difficilement décendrables ; anciens et facilement décendrables, ils sont alors très difficilement hydrogénables) ce qui fait que, momentanément, on a abandonné l'espoir de réalisations importantes dans cette voie.

Procédé Fischer

Basé sur la réaction théorique :

(1) $(CO + 2\,H^2)^n \longrightarrow (CH^2)^n + n\,H^2O$

associée à la réaction parallèle

(2) $(2\,CO + H^2)^n \longrightarrow (CH^2)^n + n\,CO^2$ (*)

qui permettent à partir de gaz de synthèse, d'obtenir toute une gamme d'hydrocarbures à caractère aliphatique et en général peu ramifiés, le procédé Fischer est entré dans l'arène industrielle en 1936.

La grande susceptibilité du catalyseur, la nécessité de travailler avec des gaz très purs et dans des conditions d'isothermicité rigoureuses, lui promettaient une enfance difficile.

Les exigences de la guerre en Allemagne, et un énorme travail experimental ont pourtant permis un développement très rapide de ce procédé, qui, malgré qu'il en soit actuellement à ce que l'on peut appeler « l'âge ingrat » a devant lui d'immenses possibilités.

Il faudrait une conférence entière pour traiter du Fischer, j'essaierai en quelques mots d'en indiquer les grandes lignes et les tendances.

Alors qu'en 1935, la synthèse s'opérait à la pression atmosphérique, sur catalyseur au cobalt-thorium, avec un rapport $CO/H^2 = 1/2$, petit à petit, nous avons vu apparaître :

(*) Pour (1), rapport $CO/H^2 = 1/2$, on obtient surtout des hydrocarbures paraffiniques.

Pour (2), rapport $CO/H^2 = 2/1$, on obtient surtout des hydrocarbures oléfiniques.

Dans les deux cas, le rendement théorique est de 208 gr. d'hydrocarbures par m^3 de gaz de synthèse idéal. La longueur de la chaîne varie entre les cas extrêmes : $n = 1$ (catalyseur de méthanisation par exemple), et $n = 30$ à 60 (catalyseur KWI au ruthénium, obtention de triacontane et au-delà).

1° la synthèse sous moyenne pression à 10 kg environ ;

2° puis le remplacement du thorium par le magnésium dans le catalyseur au cobalt ;

3° puis l'orientation très nette vers la catalyse au fer, avec des rapports CO/H^2 tendant vers 1/1,25 et même supérieurs.

On commençait aussi à utiliser la recirculation des gaz, et dans le même temps, les rendements s'acheminaient de 100 g. d'hydrocarbures par m^3 de gaz idéal, vers le chiffre de 150 g. (à noter que les deux réactions théoriques indiquées plus haut, laissent prévoir un rendement optimum de 208 g./m^3).

Vers la fin de la guerre en Allemagne, et depuis aux U. S. A., l'orientation s'est faite vers un changement radical du dispositif de synthèse jugé trop compliqué.

Du catalyseur en lit fixe, avec élimination des calories par échange à travers un réseau de tubes parcourus par de l'eau sous pression, on est passé à la catalyse fluide, soit en phase liquide, soit en phase gazeuse, ce qui permit une élimination des calories au sein du milieu réactionnel, et par cela même, simplifia la conception du tube de synthèse.

En même temps, on poussait au maximum l'étude de la formation du catalyseur et des conditions de marche, en vue

1° d'augmenter la rusticité, la durabilité des catalyseurs sans diminuer leur activité ;

2° d'atteindre le rendement de 180 g./m^3 (obtenu au stade d'essais) ;

3° d'orienter la réaction vers les types d'hydrocarbures les plus valorisés, ou les plus aisément valorisables par transformations ultérieures.

Actuellement, on peut classer les variantes de la synthèse Fischer en quatre types possédant leurs caractéristiques propres, ayant chacun leurs adeptes et leurs détracteurs.

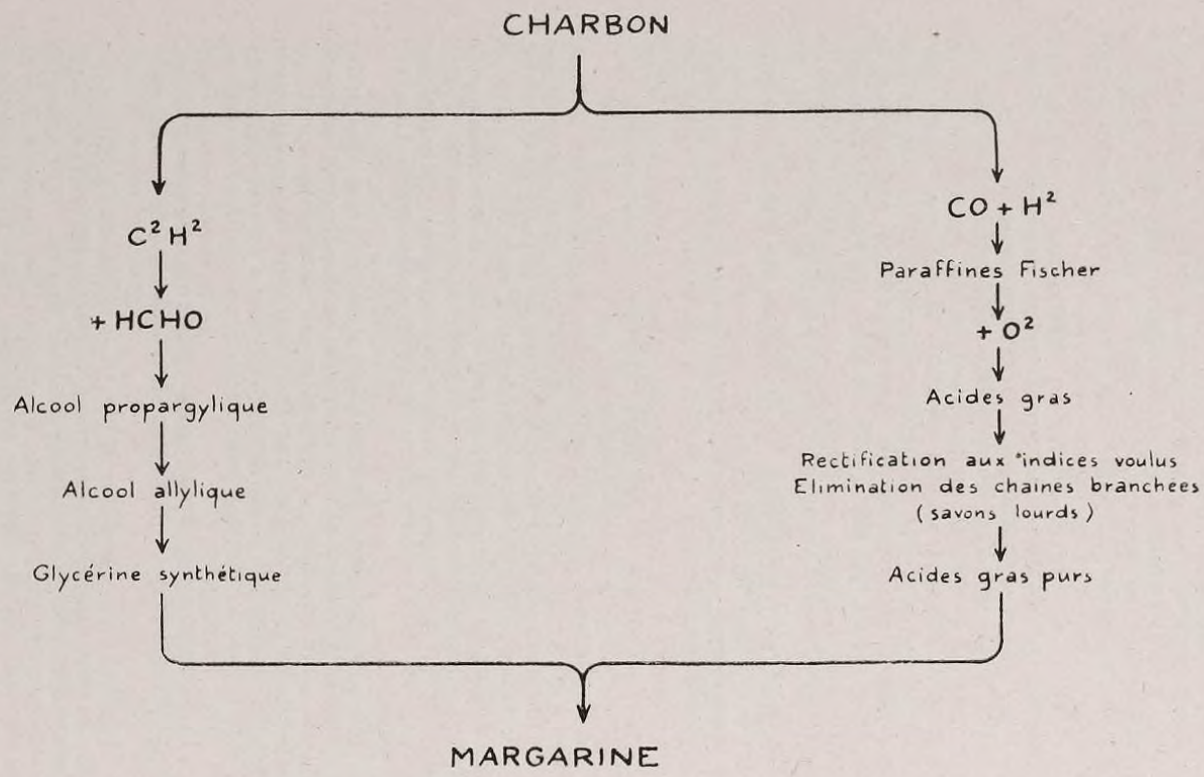
Parmi ces quatre variantes, en est-il une, qui dans l'avenir, s'assurera la suprématie ? Il n'est pas encore possible de donner une opinion sûre à ce sujet, car la synthèse Hydrocol n'a tout de même pas encore fait ses preuves industriellement, et les deux derniers types en sont encore au stade d'essais.

Mais comme pour chacun d'eux, les produits obtenus et leurs proportions relatives ne sont pas identiques, comme il est, de plus, possible d'accentuer ces différences pour un système donné en changeant les conditions de travail et le type de catalyseur, il est normal que dans l'avenir plusieurs solutions soient adoptées selon le but envisagé ou les ressources dont on dispose.

Deux remarques d'une portée générale s'imposent alors, en ce qui concerne le problème du Fischer et de ses développements :

1) *Pour les procédés R.C.H. et Courrières-Kuhlmann* qui, conduits à des températures suffisamment basses, fournissent des hydrocarbures de grande pureté, à l'exclusion quasi-complète des composés oxygénés, c'est la possibilité de les transformer en dérivés chimiques par transformation simple, la synthèse des carburants n'étant plus l'objet principal.

2) *Pour les synthèses genre Hydrocol ou synthèses liquides, sous pression*, qui conduites à des températures relativement plus élevées, aboutissent à des hydrocarbures plus complexes, et simultanément à des composés oxygénés, c'est la


CHARBON
C^2H^2
+ HCHO
Alcool propargylique
Alcool allylique
Glycérine synthétique
$CO + H^2$
Paraffines Fischer
$+ O^2$
Acides gras
Rectification aux indices voulus
Elimination des chaines branchees
(savons lourds)
Acides gras purs
MARGARINE

possibilité de récupérer des quantités importantes de produits chimiques à titre de sous-produits de la synthèse des carburants.

Examinons d'un rapide coup d'œil chacune de ces possibilités et leurs conséquences :

I. — *Transformation des hydrocarbures Fischer en dérivés chimiques.*

Les hydrocarbures Fischer sont du type aliphatique, paraffines et oléfines :

a) Traitement des hydrocarbures paraffiniques.

1° Par oxydation, hydrolyse, saponification, rectification, pour obtenir les acides gras. On connaît l'histoire du beurre synthétique de Witten dont la fabrication est schématisée ci-dessous :

2° Par sulfochloration, au moyen du mélange SO + Cl^2 et élimination du chlore par la soude, pour obtenir des savons du genre mersols (sulfonates d'alkyle).

3° Par chloration, puis par copulation des composés monochlorés avec des aromatiques et sulfonation pour passer ainsi aux aryl alkyl sulfonates. (La copulation des composés monochlorés avec un aromatique en présence de $C^2H^4Cl^2$ permet également la synthèse des lubrifiants).

4° Par déshydrogénation catalytique, on passe aux oléfines dont nous verrons à la suite les modes de traitement.

5° Enfin, par classement et traitement simple des homologues supérieurs de la synthèse Fischer, on obtient des cires à pouvoir brillant élevé, très stables, fort appréciées dans la fabrication des produits encaustiques.

b) Traitement des oléfines.

Les oléfines peuvent donner des lubrifiants de synthèse par polymérisation et des détergents par addition d'un radical aromatique en présence d'acide sulfurique ; elles permettent également en présence d'acide le passage aux alcools secondaires par hydratation, puis aux cétones par déshydrogénation.

Mais la réaction la plus intéressante est celle de leur transformation en aldéhydes, puis en acide ou en alcool, — suivant un type de réaction remarquable, découvert par le Docteur Roelen, à l'Usine d'Oberhausen en Allemagne — ceci un peu avant la guerre. C'est une méthode générale d'attaque des doubles liaisons :

$$\begin{array}{l} CH^3CH^2CH^2 \ldots\ldots CH^2CH = CH^2 + CO + H^2 \longrightarrow \\ CH^3CH^2CH^2 \ldots\ldots CH^2\underset{\underset{O=CH}{|}}{CH} - CH^3 \end{array}$$

Les catalyseurs employés sont du type cobalt carbonyle, les pressions sont de l'ordre de 150 kg./cm² ; les températures de l'ordre de 150° ; le procédé a été rendu continu.

L'aldéhyde peut être transformé en acide par oxydation, ou en alcool (et c'est le cas le plus fréquent) *par hydrogénation*, sans compter les nombreuses réactions connexes d'aldolisation, de cannizarisation, d'amination, etc. On en connaît déjà d'importantes réalisations chez Standard et Rohm and Haas en Amérique.

EXEMPLE DE PRODUCTION FISCHER

Catalyseur au cobalt

Pression atmosphérique

	Production	Oléfines
$C^1 + C^2$	15 %	-
$C^3 + C^4$	14 %	50 %
$C^5 - C^{10}$	42 %	37 %
$C^{11} - C^{18}$	22 %	15 %
P M.	5 %	-
P D	2 %	-
Produits oxygénés	0 %	

Catalyseur au fer

Pression moyenne

	Production	Oléfines
$C^1 + C^2$	14 %	
$C^3 + C^4$	14 %	53 %
$C^5 - C^{10}$	23 %	48 %
$C^{11} - C^{18}$	13 %	19 %
Paraffine	26 %	2 %
Produits oxygenés	10 %	

Catalyseur dense au fer

Pression moyenne
Recyclage liquide

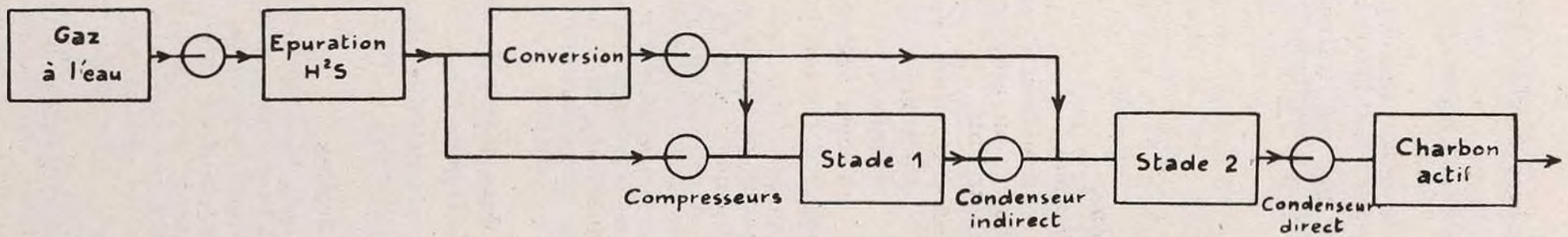
	Production	Oléfines
$C^1 + C^2$	10 %	
$C^3 + C^4$	45 %	80 %
$C^5 - C^{10}$		60 %
$C^{11} - C^{18}$	40 %	
Paraffine		
Produits oxygénés	5 %	

TABLEAU DES PRINCIPALES VARIANTES FISCHER

en vue de la production d'hydrocarbures

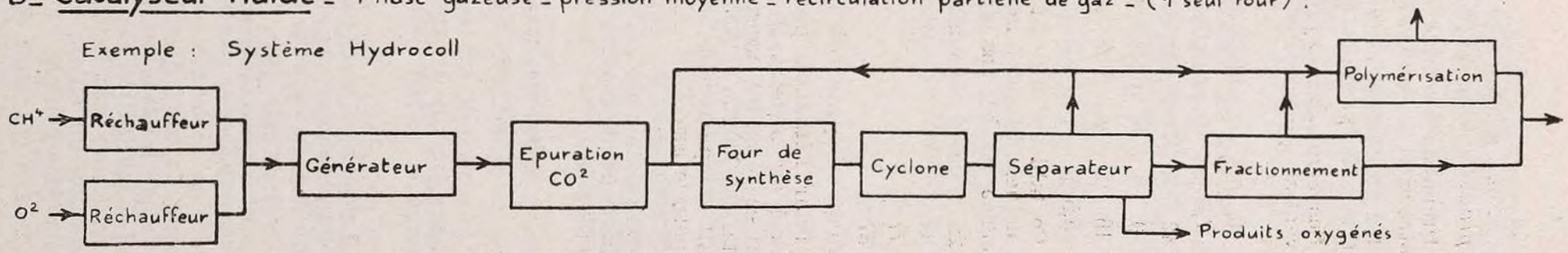
A_ Catalyseur fixe _ Pression ordinaire ou moyenne _ avec ou sans recirculation de gaz _ (multifours)

Exemple Système R C.



B_ Catalyseur fluide _ Phase gazeuse _ pression moyenne _ recirculation partielle de gaz _ (1 seul four).

Exemple : Système Hydrocoll



C_ Catalyseur fixe dense _ Pression moyenne _ recirculation importante de liquides Synthèse de Durfschmidt (I.C.C.)

Exemple : Semi-pilote Bureau of Mines

D_ Catalyseur pulpé _ Phase liquide et recirculation _ pression moyenne. Synthèse de Michael à l'I.G.

II. — *Sous produits de synthèse Fischer comme source de produits chimiques.*

Prenons l'exemple de l'Usine Hydrocol actuellement en construction à Brownsville (Texas).

La production estimée de cette usine est de 300.000 t./an dont 15% de *produits oxygénés*, soit 45.000 t./an.

Ces composés oxygénés, par un traitement approprié, peuvent se classer comme suit, en négligeant les termes supérieurs à C^4

6 % en aldéhyde.
7,5 % en acétone.
42 % en *éthanol*
9 % en propanol n.
16 % en *acide acétique.*
5,5 % en acide propionique.

Ce tableau abstrait se concrétise si l'on calcule qu'avec dix usines de cette importance, on assurerait pour ce qui concerne les besoins des Etats-Unis :

25 % de la consommation d'acétaldéhyde.
33 % » d'acétone.
77 % » d'éthanol.
87 % » d'acide acétique.

alors qu'on épongerait à peine 1 % des besoins en carburants.

Pour l'éthanol, par exemple (qui, lui-même, peut être associé au carburant) le problème de la surproduction devrait se résoudre assez facilement. Mais pour d'autres produits, tel l'acide acétique, il est certain que le marché en serait complètement bouleversé, bien avant que la pénurie de pétrole aux U. S. A. soit compensée d'une façon effective par l'Hydrocol. On a même envisagé comme palliatif la déshydratation de ces produits oxygénés pour revenir aux oléfines (stade inverse de ce que nous avons exposé pour la réaction Oxo).

Hydrocarbures de base dérivés du charbon

en dehors des deux systèmes Bergius et Fischer

Je crois qu'il est bon de placer ici les deux hydrocarbures de base produits traditionnellement à partir du charbon : le benzène et l'acétylène.

Benzène

Le benzène, dont la chimie était déjà un monde en 1938, a subi cependant des développements nouveaux ou suffisamment importants pour qu'il soit intéressant de les énumérer.

1° Par exemple : la réaction de chloration qui conduit d'abord au monochlorobenzène, dont il a été fabriqué plus de 150.000 tonnes aux Etats-Unis en 1948, et qui est le point de départ de la fabrication du phénol, par un procédé concurrent de celui plus ancien, mais toujours utilisé, partant de l'acide benzène sulfonique.

La fabrication de l'hexachlorocyclohexane a pris d'autre part, une grande importance, car l'isomère γ de ce produit d'addition du chlore au benzène est un des plus puissants insecticides connus.

2° Les réactions d'alkylation du benzène ont également pris une place considérable dans l'industrie des plastiques,

des caoutchoucs synthétiques et des corps tensio-actifs (les composés arylalkyls s'obtiennent soit par copulation de paraffines élevées avec les aromatiques, soit par synthèse directe oléfine plus benzène en présence de chlorure d'aluminium).

Citons le cas du styrolène, dont la production a atteint 170.000 t., cette année, aux Etats-Unis, et qui est obtenu par déshydrogénation de l'éthylbenzène. On peut citer également l'isopropylbenzène (cumène) intéressant par son indice d'octane et le dodecylbenzène par exemple, point de départ de détergents de synthèse.

3° La réaction simple d'hydrogénation du benzène conduit au cyclohexane, et de là, par oxydation, à l'acide adipique utilisé dans la synthèse du Nylon (plus généralement obtenu d'ailleurs par oxydation du cyclohexanol venant de l'hydrogénation du phénol).

4° L'oxydation ménagée du benzène conduit à l'acide maléique, produit qui a un bel avenir dans l'industrie des plastiques et des plastifiants.

5° Citons également le traitement à chaud, en présence de catalyseurs, qui conduit au diphényle et à son oxyde dont le mélange eutectique est bien connu sous le nom de liquide Dowtherm, et qui est maintenant un sous-produit de la synthèse du phénol par le chlore.

Acétylène

L'outil de choix du chimiste organicien.

Comme matériau de la chimie organique, l'acétylène est unique, par la réactivité de sa triple liaison, et les réactions variées qu'elle permet.

L'Allemagne a montré la voie pour son utilisation intensive et au cours de la guerre, les techniques de Reppe ont permis d'approcher de nouveaux problèmes, par des méthodes entièrement neuves, poussées jusqu'au stade industriel en un temps record.

On sait que pour manipuler l'acétylène à des pressions de 7 à 15 kg/cm², deux méthodes sont possibles :

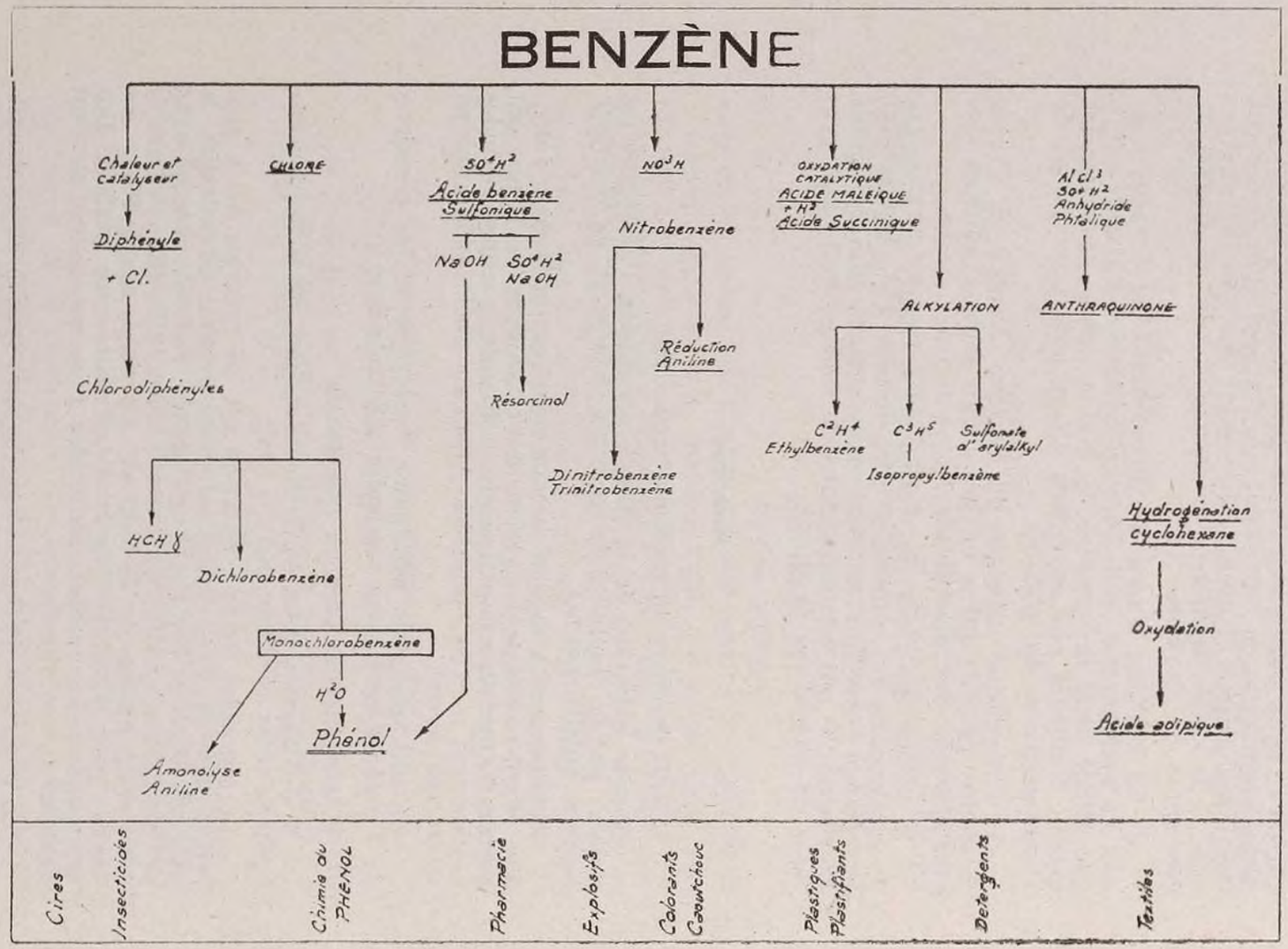
1° la dilution avec un gaz inerte ;

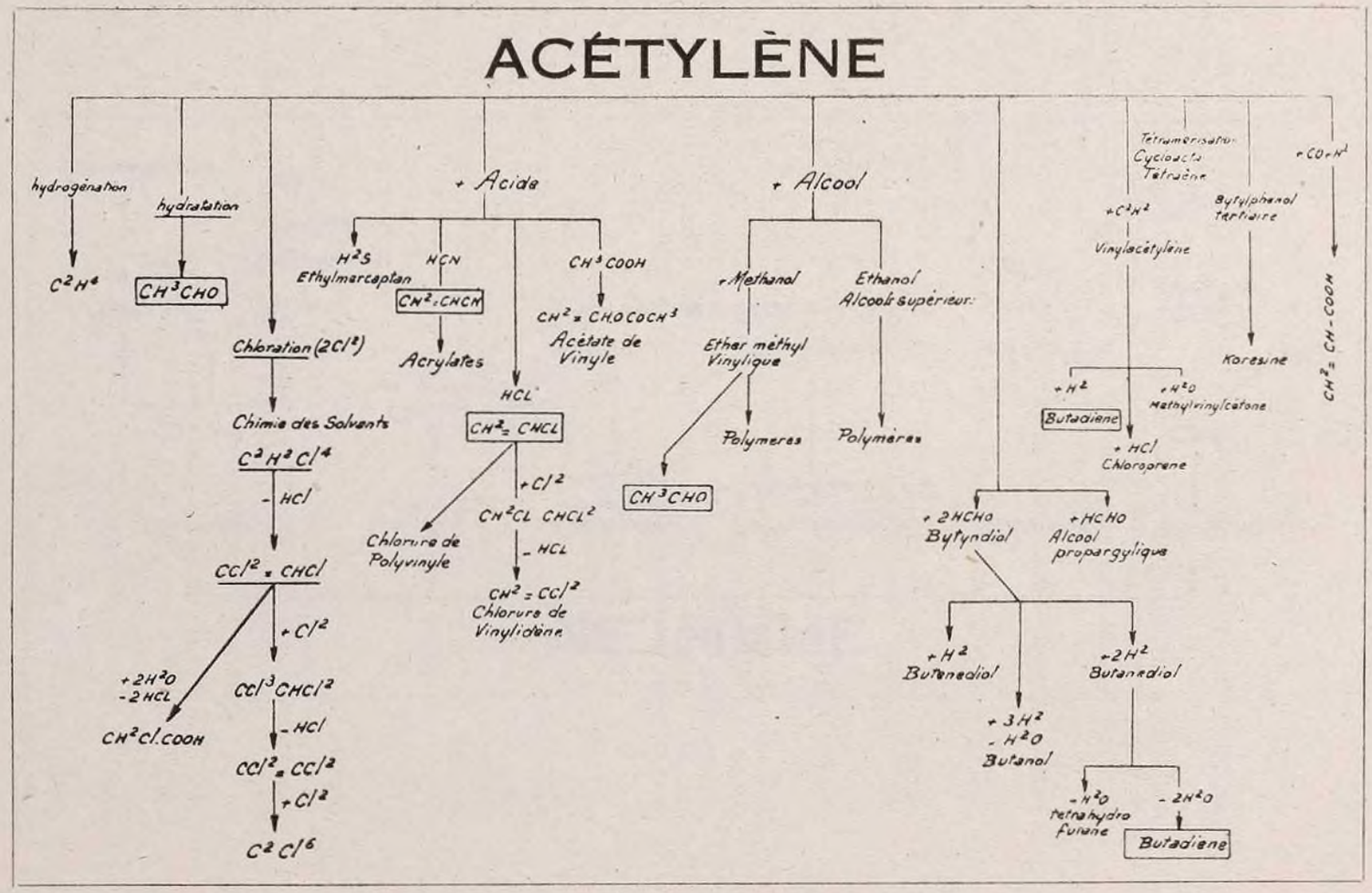
2° l'utilisation d'un équipement spécial, où la section des espaces vides n'excède pas 1,5 cm².

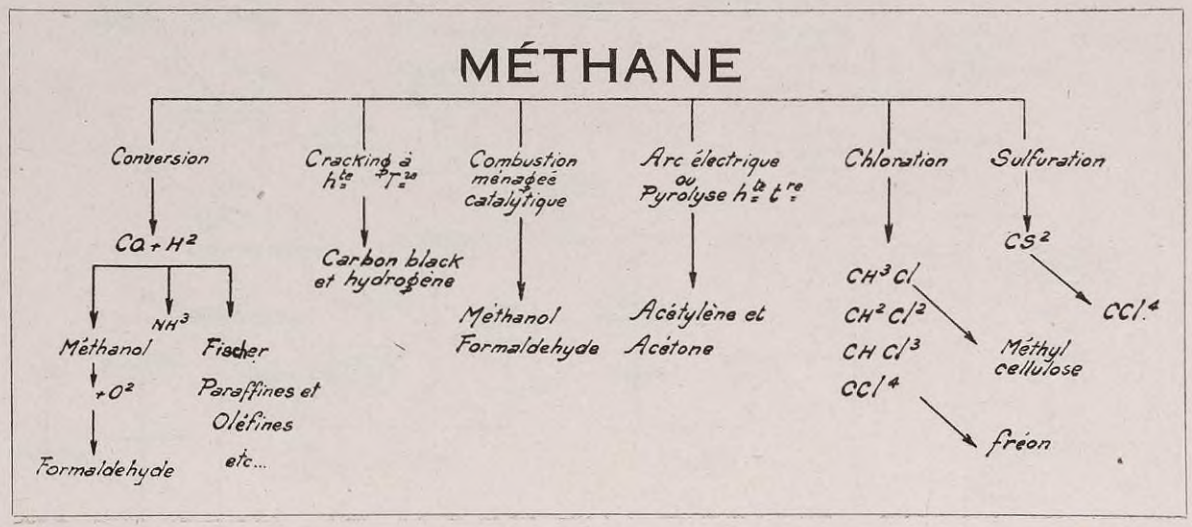
Le processus de la *vinylation* est un exemple de la première méthode ; les rendements sont presque quantitatifs, le procédé direct et flexible. Par exemple, l'alcool mélangé avec un catalyseur alcalin, est chauffé avec C^2H^2 dilué à l'azote, sous une pression de 10 à 15 kg. Le vinyl alkyl éther est dégazé pour éliminer l'excès d'acétylène, puis rectifié. Les mercaptans, les amines, les acides gras supérieurs peuvent également être vinylés.

Le processus d'*éthynilation* est un exemple de la deuxième méthode. C'est la combinaison d'un réactif tel que l'aldéhyde à l'acétylène, de telle façon que la triple liaison reste intacte.

Par exemple : le formol est combiné avec l'acétylène à 6 kg environ sur un catalyseur : acétylure cuivreux (mélangé à un peu de bismuth pour éviter la formation de cuprène).


BENZÈNE
Chaleur et catalyseur
Diphényle
+ Cl.
Chlorodiphényles
CHLORE
HCH γ
Dichlorobenzène
Monochlorobenzène
H^2O
Phénol
Amonolyse
Aniline
SO^4H^2
Acide benzène Sulfonique
NaOH
SO^4H^2 NaOH
Résorcinol
NO^3H
Nitrobenzène
Réduction Aniline
Dinitrobenzène
Trinitrobenzène
OXYDATION CATALYTIQUE
ACIDE MALEIQUE
+ H^2
Acide Succinique
ALKYLATION
C^2H^4
Ethylbenzène
C^3H^6
Isopropylbenzène
Sulfonate d'arylalkyl
$AlCl^3$
SO^4H^2
Anhydride Phtalique
ANTHRAQUINONE
Hydrogénation cyclohexane
Oxydation
Acide adipique
Cires
Insecticides
Chimie du PHÉNOL
Pharmacie
Explosifs
Colorants
Caoutchouc
Plastiques
Plastifiants
Détergents
Textiles


ACÉTYLÈNE
hydrogénation
C^2H^4
hydratation
CH^3CHO
Chloration ($2Cl^2$)
Chimie des Solvants
$C^2H^2Cl^4$
- HCl
$CCl^2 = CHCl$
+ Cl^2
CCl^3CHCl^2
- HCl
$CCl^2 = CCl^2$
+ Cl^2
C^2Cl^6
+ 2H^2O
- 2HCL
$CH^2Cl.COOH$
+ Acide
H^2S
Ethylmercaptan
HCN
$CH^2 = CHCN$
Acrylates
HCL
$CH^2 = CHCL$
Chlorure de Polyvinyle
+ Cl^2
$CH^2CL\ CHCL^2$
- HCL
$CH^2 = CCl^2$
Chlorure de Vinylidène
CH^3COOH
$CH^2 = CHOCOCH^3$
Acétate de Vinyle
+ Alcool
+ Methanol
Ethar méthyl Vinylique
Polymeres
CH^3CHO
Ethanol
Alcools supérieurs
Polymères
+ 2HCHO
Butyndiol
+ HCHO
Alcool propargylique
+ H^2
Butenediol
+ 3H^2
- H^2O
Butanol
+ 2H^2
Butanediol
- H^2O
tetrahydro furane
- 2H^2O
Butadiene
Tetramérisation
Cyclooctatétraène
+ C^2H^2
Vinylacétylène
Butylphenol tertiaire
Koresine
+ H^2
Butadiene
+ H^2O
Methylvinylcétone
+ HCl
Chloroprene
+ CO + H^2
$CH^2 = CH - COOH$


MÉTHANE
Conversion
$CO + H^2$
Méthanol
$+O^2$
Formaldehyde
NH^3
Fischer
Paraffines et
Oléfines
etc...
Cracking à h^{te} T^{re}
Carbon black
et hydrogène
Combustion
ménagée
catalytique
Méthanol
Formaldehyde
Arc électrique
ou
Pyrolyse h^{te} t^{re}
Acétylène et
Acétone
Chloration
CH^3Cl
CH^2Cl^2
$CHCl^3$
CCl^4
Méthyl
cellulose
fréon
Sulfuration
CS^2
CCl^4

Les produits sont dégazés ; le formol et l'alcool propargylique sont éliminés ; le butynediol produit principal, obtenu en solution concentrée est isolé à l'état de solide cristallin incolore.

Le tableau des réactions principales de l'acétylène est d'ailleurs extrêmement instructif.

CHIMIE A PARTIR DU PETROLE

Arrivons maintenant à ce domaine touffu des produits pétrochimiques.

Dire que la production américaine de produits chimiques à partir de pétrole a crû de 27.000 fois dans les vingt-cinq dernières années, fait mieux qu'indiquer une tendance. C'est l'expression d'un véritable engouement.

Les produits pétrochimiques sont actuellement fabriqués :

soit à partir de gaz naturel, dont le composant essentiel est le méthane,

soit à partir de gaz de raffinerie, cracking et cracking catalytique en particulier, contenant méthane, éthane, éthylène, propane, propylène...

soit à partir des gaz liquéfiés : propane, propylène, butane, butylène...

soit à partir de fraction de fuel comme dans le procédé M.O.R. en Angleterre (donnant en majeure partie des oléfines et des aromatiques), ou dans des procédés maintenant bien au point comme l'hydroforming qui permettent d'obtenir toluène et méthylcyclohexane avec d'excellents rendements de transformation.

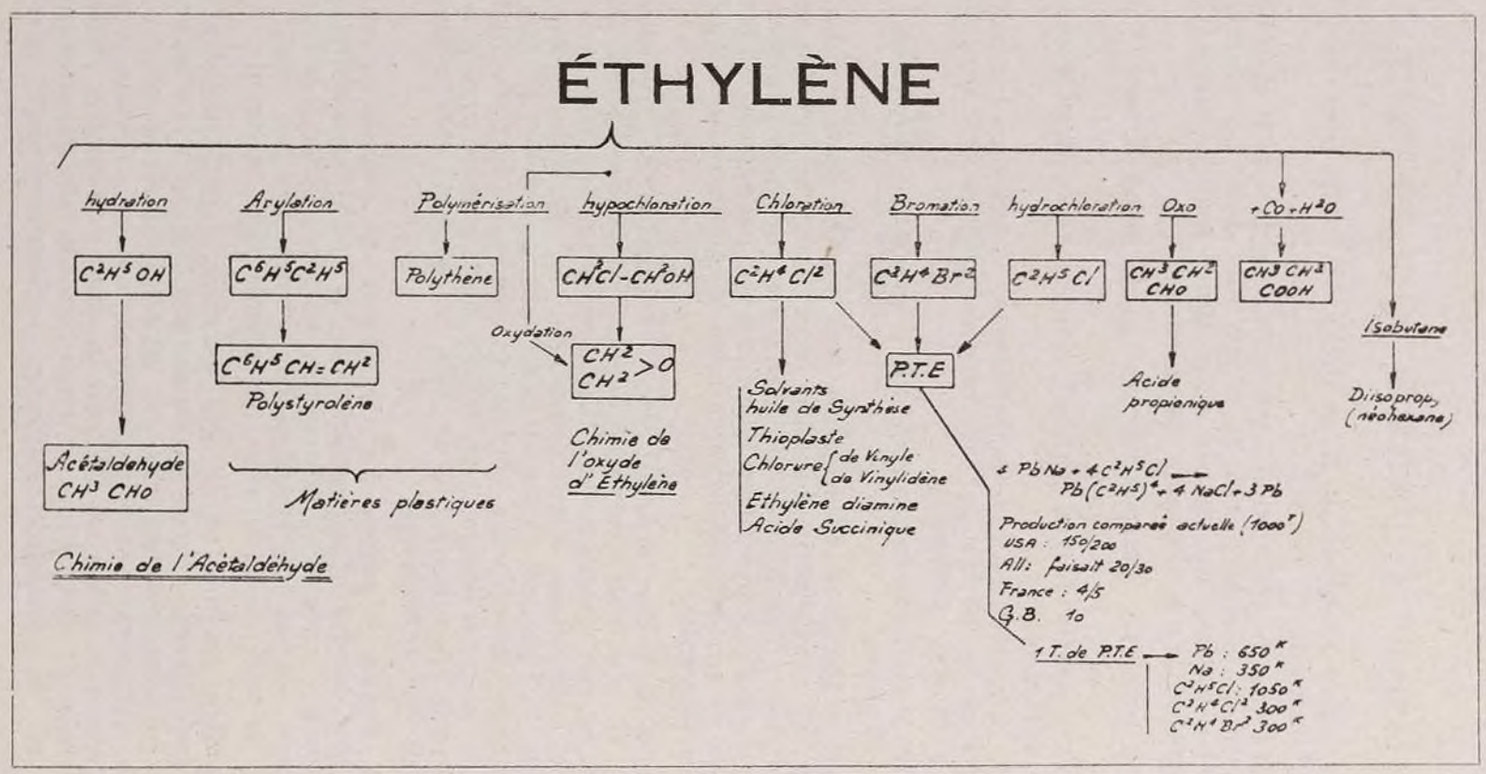
Dans le même ordre d'idée, les Allemands avaient le D. H. D. On commence également dans les Usines de la Standard par exemple à utiliser les procédés Oxo sur des coupes judicieuses d'hydrocarbures. Et également un peu partout, la réaction de Friedel et Crafts sur des fractions paraffiniques chlorées du pétrole ou sur des fractions oléfiniques de polymérisation permet d'obtenir des composés arylalkyls qui chevauchent à la fois le domaine des cycliques et celui des acycliques.

M. Jacque à propos des techniques du pétrole, a exposé dans son ensemble le problème des grandes transformations du pétrole : cracking, reforming, polymérisation, déshydrogénation, alkylation, isomérisation, hydroforming, etc..., qui sont à la base de l'évolution du pétrole vers la chimie.

Je dirai un mot en ce qui concerne la politique des matières premières. Depuis quelques années, on a vu se substituer progressivement aux *gaz liquéfiés* devenus chers, les gaz de raffinerie plus légers (principalement l'éthane), puis maintenant le ***méthane***, de loin la source la moins coûteuse de carbone et hydrogène, et disponible en très grandes quantités, en de nombreux endroits (malheureusement pas en France).

Méthane

A partir du méthane, quatre chemins entre autres sont possibles, et de grande importance :


ÉTHYLÈNE
hydration
Arylation
Polymérisation
hypochloration
Chloration
Bromation
hydrochloration
Oxo
+Co+H2O
C2H5OH
C6H5C2H5
Polythène
CH2Cl-CH2OH
C2H4Cl2
C2H4Br2
C2H5Cl
CH3CH2CHO
CH3CH2COOH
Isobutane
Oxydation
C6H5CH=CH2
Polystyrolène
CH2 CH2 >O
P.T.E
Acide propionique
Diisoprop. (néohexane)
Acétaldehyde CH3CHO
Matières plastiques
Chimie de l'oxyde d'Ethylène
Solvants
huile de Synthèse
Thioplaste
Chlorure de Vinyle de Vinylidène
Ethylène diamine
Acide Succinique
4 PbNa + 4C2H5Cl → Pb(C2H5)4 + 4 NaCl + 3 Pb
Production comparée actuelle (1000T)
USA : 150/200
All: faisait 20/30
France : 4/5
G.B. 10
1 T. de P.T.E → Pb : 650K
Na : 350K
C2H5Cl : 1050K
C2H4Cl2 300K
C2H4Br2 300K
Chimie de l'Acétaldéhyde

1° La transformation en gaz de synthèse par les réactions de conversion

$$CH^4 + H^2O = CO + 3\,H^2$$
$$CH^4 + CO^2 = 2\,CO + 2\,H^2$$

ou d'oxydation limitée

$$CH^4 + \tfrac{1}{2}O^2 = CO + 2\,H^2$$

Le méthane se substituant ou complétant ainsi le charbon pour les grandes synthèses : celles du méthanol et de Fischer-Tropsch en particulier (sans compter celle de l'ammoniac).

2° L'oxydation ménagée en méthanol, formaldéhyde, acétaldéhyde, que nous reverrons par la suite.

3° L'halogénation en chlorométhanes : chlorure de méthyle, chlorure de méthylène, chloroforme et tétrachlorure de carbone, point de départ lui-même d'autres combinaisons. On peut citer ici, par exemple, le dichloro-difluoro-méthane obtenu par le type de réaction :

$$3\,CCl^4 + 2\,SbF^3 = 3\,CCl^2F^2 + 2\,SbCl^3$$

le catalyseur étant régénéré par l'acide fluorhydrique :

$$2\,SbCl^3 + 6\,HF = 2\,SbF^3 + 6\,HCl$$

Depuis peu également, la fabrication du sulfure de carbone par sulfuration du méthane est entrée dans la pratique industrielle.

4° Enfin, comme quatrième voie, et non la moindre probablement pour l'avenir, c'est la transformation du méthane en acétylène, qui devrait, si ces tendances se confirment, permettre à la chimie de Reppe de se matérialiser dans le domaine de la pétrochimie.

Ethylène

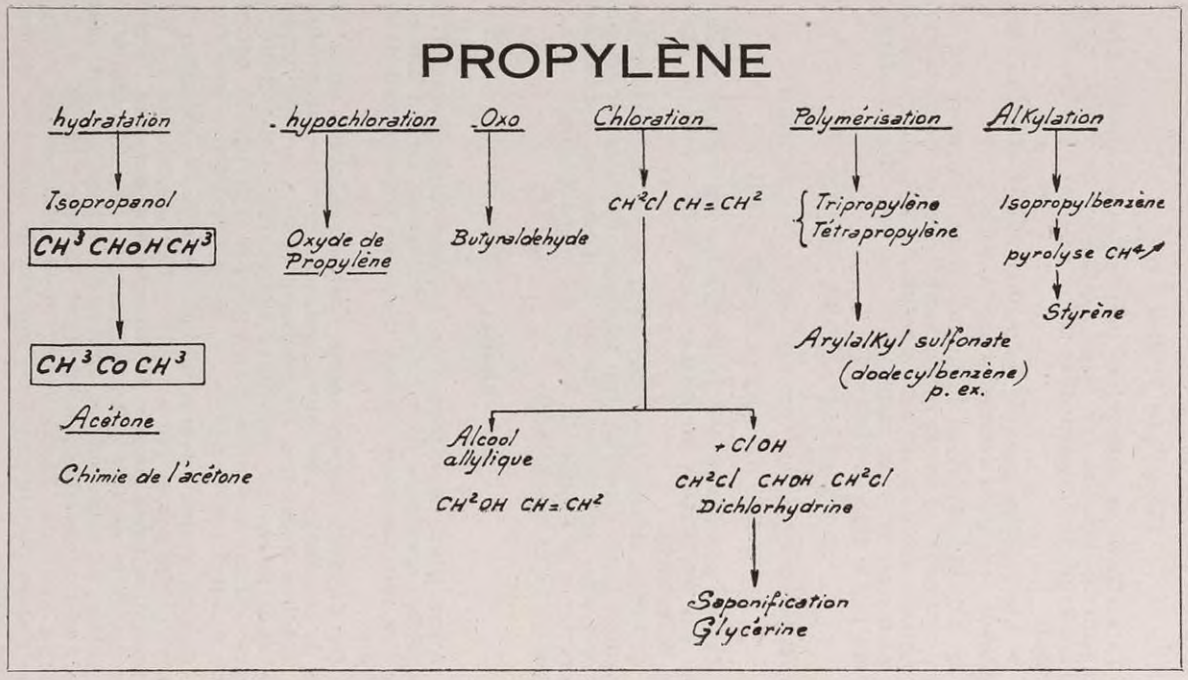
Autre point de départ d'un nombre impressionnant de composés organiques de synthèse, l'éthylène est un élément que l'on retrouve dans presque toutes les transformations du pétrole.

On l'obtient, entres autres, par récupération dans les gaz de cracking ; c'est alors, peut-on dire, un sous-produit. On l'obtient aussi très fréquemment comme produit principal, dans le cas du cracking d'hydrocarbures paraffiniques légers : éthane et propane en particulier. Ethylène de pétrole donc, là où il y a du pétrole ; et là où l'on peut en importer.

Comme autres ressources, indiquons la récupération de l'éthylène des gaz de fours à coke qui en contiennent 1 à 2%, récupération assez poussée en Allemagne et qui dans l'économie française est loin d'être négligeable. La déshydratation de l'alcool de fermentation, source d'éthylène très pur, mais cher, sera vraisemblablement dans l'avenir limitée à des besoins spéciaux. Par ailleurs, l'hydrogénation de l'acétylène restera probablement un appoint de second ou de troisième ordre.

Les emplois de l'éthylène sont nombreux et il serait fastidieux d'en faire l'énumération complète.

Pour la France, une estimation récente chiffre les besoins à 15.000 t./an en C^2H^4 pour l'année 1950 (dont la moitié environ pour les dérivés de l'oxyde d'éthylène). On a d'autre part


PROPYLÈNE
hydratation
Isopropanol
CH3 CHOH CH3
CH3 CO CH3
Acétone
Chimie de l'acétone
hypochloration
Oxyde de Propylène
Oxo
Butyraldehyde
Chloration
CH2Cl CH = CH2
Alcool allylique
CH2OH CH = CH2
+ ClOH
CH2Cl CHOH CH2Cl
Dichlorhydrine
Saponification
Glycérine
Polymérisation
Tripropylène
Tétrapropylène
ArylalKyl sulfonate
(dodecylbenzène)
p. ex.
AlKylation
Isopropylbenzène
pyrolyse CH4
Styrène

avancé le chiffre de 35 à 40.000 t. pour 1953. Chiffres malgré tout dérisoires, comparés aux statistiques du Texas, où les chimistes de Houston s'en donnent à cœur joie avec cette nouvelle « Manna », le pétrole, qui comme la manne des Hébreux, d'ailleurs, ne durera probablement pas plus de 40 ans.

Propylène

En ce qui concerne le propylène, dont la source principale est également le cracking des produits pétroliers, nous pouvons dresser un tableau analogue à celui de l'éthylène.

Pour la France, les besoins pour 1950 ont été évalués à 23.500 t., et pour 1953 à 35.000 t. environ.

Signalons l'enchaînement des réactions qui conduisent à la glycérine synthétique par chloration, hypochloration et saponification.

Butylène

Les butylènes proviennent du cracking des produits pétroliers, également de la déshydrogénation du butane (des synthèses Fischer par exemple); et pour l'isobutylène de la déshydratation de l'isobutanol (sous-produit de la synthèse du méthanol).

Nous avons de la même façon dressé le tableau des utilisations.

Indiquons que les butylènes concourent de façon intéressante à l'obtention des intermédiaires du Nylon (hexaméthylène-diamine et acide adipique) et des caoutchoucs Buna et Butyl (par le butadiène et l'isobutylène).

Produits clés

Nous arrivons aux intermédiaires :

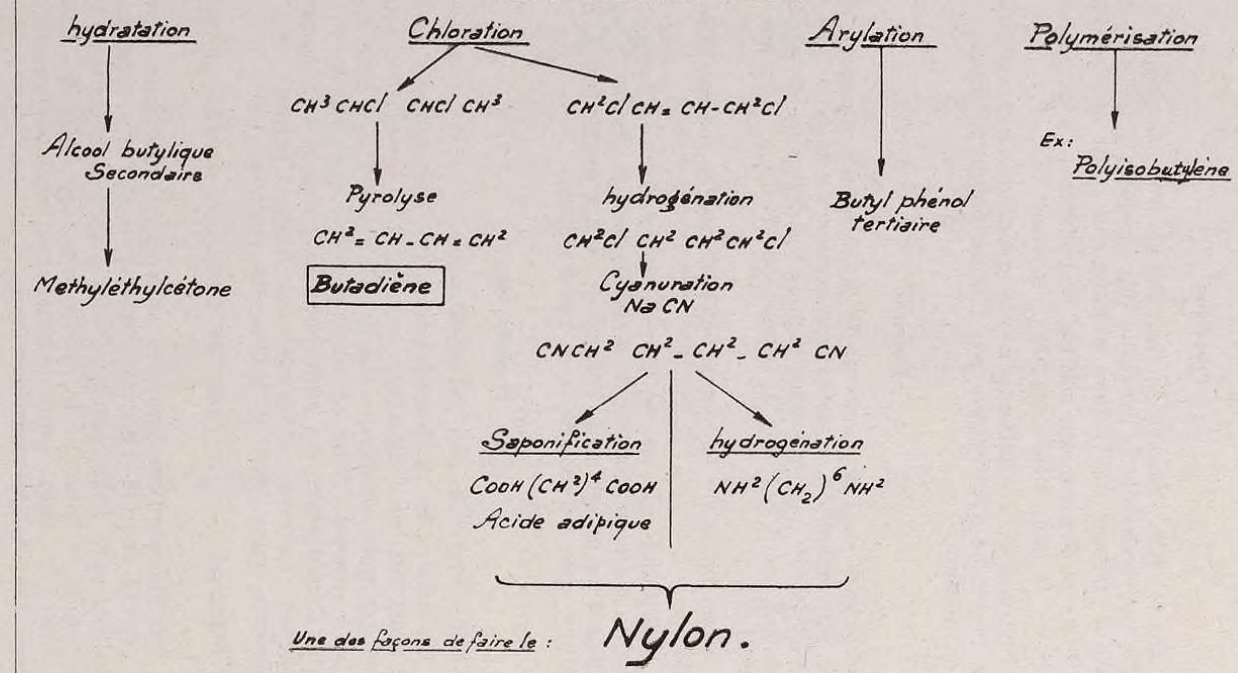
En dehors de la demi-douzaine d'hydrocarbures de base que nous venons d'examiner, une dizaine environ de composés organiques simples, accapare l'attention. La liste en est facile à dresser, nous avons repris les données de l'U. S. Tariff Commission, ce sont pour la plupart des composés oxygénés : alcools, aldéhydes ou cétones, acides... dont la croissance entre 1938 et 1948 a été remarquable.

Méthanol. — En passe de devenir le produit organique N° 1.

Par comparaison avec les chiffres donnés pour l'Amérique, en Allemagne d'énormes unités de 400 t./j. avaient été installées pour sa fabrication conjointement à celle de l'isobutanol, et la capacité de production déjà égale à 150.000 t. (en brut) en 1936, avait atteint en Allemagne pendant la guerre des chiffres astronomiques.

En France, où les prix du coke et de l'énergie mettent un frein très sérieux au développement de ce produit, les capacités de production, beaucoup plus modestes, sont de l'ordre de 25.000 t. Les besoins exprimés au plan Monnet pour 1950, étaient eux-mêmes de l'ordre de 50.000 t.

BUTYLÈNES


hydratation
Alcool butylique Secondaire
Methyléthylcétone
Chloration
CH3 CHCl CHCl CH3
CH2Cl CH = CH-CH2Cl
Pyrolyse
CH2 = CH - CH = CH2
Butadiène
hydrogénation
CH2Cl CH2 CH2 CH2Cl
Cyanuration
Na CN
CNCH2 CH2 - CH2 - CH2 CN
Saponification
COOH (CH2)4 COOH
Acide adipique
hydrogénation
NH2 (CH2)6 NH2
Arylation
Butyl phénol tertiaire
Polymérisation
Ex:
Polyisobutylène
Une des façons de faire le :
Nylon.

Peu de nouveautés sur le processus de fabrication ; la taille des installations a grandi, mais le catalyseur, chromate de zinc basique, reste essentiellement le même qu'avant-guerre ; la pression 400 kg., la température 400°, n'ont pour ainsi dire pas évolué.

Le gaz CO + 2 H^2 est transformé en CH^4O presque intégralement, la formation parasite de CH^4 est très réduite ; la formation des produits secondaires, isobutanol et homologues, peut à volonté, par un léger changement d'alcalinité du catalyseur et le relèvement des températures, passer de 1 à 10 % de la formation correspondante du produit primaire. A Ludwigshafen, pour les unités spécialisées dans la production d'isobutanol, on recyclait le méthanol pour éviter une production surabondante de celui-ci.

En Amérique, à côté d'installations importantes de méthanol à partir de coke, on a commencé tout récemment à se servir de fuel pour l'obtention du gaz de départ, et il ne faut surtout pas omettre de signaler les grosses unités de la CELANESE et de Mac CARTHY qui, par oxydation ménagée du gaz naturel, à des pressions de l'ordre de 50 à 100 kg, permettent d'obtenir, en même temps que le formol et l'acétaldéhyde, des tonnages très importants de méthanol. C'est ce qui s'appelle là-bas « avoir fait d'une nécessité une vertu » ; ce procédé, en effet, avait été primitivement employé pour éviter dans les pipe-lines, la corrosion et le gommage provoqués par la petite quantité d'oxygène contenue dans les gaz naturels.

Dès qu'on s'est aperçu qu'il se formait en aval du catalyseur désoxydant au cuivre, une quantité non négligeable de méthanol, il a suffi d'augmenter la proportion d'oxygène en amont, pour avoir en main, un procédé élégant et bon marché.

Il est d'ailleurs significatif qu'aux U. S. A. en 1938, 70 % du méthanol de synthèse étaient obtenus à partir de coke, alors qu'en 1948, 70% le sont à partir de gaz naturel.

Quant au méthanol de distillation du bois, il n'entre actuellement que pour une part si faible dans la production d'alcool méthylique, qu'il est normal de négliger cet appoint.

En ce qui concerne les emplois : tel quel, c'est un antigel et un solvant de qualité moyenne.

En vue de pallier la disette des carburants en Allemagne, comme en France, on s'est depuis longtemps préoccupé de son emploi, allié à l'éthanol, au benzol, et à des essences à bas indice d'octane, pour l'alimentation des moteurs (l'indice d'octane du méthanol en mélange est largement supérieur à 100). Des travaux intéressants ont été faits en ce sens, en particulier par M. CARBONARO.

Actuellement, une nouvelle technique permet, par injection complémentaire de méthanol et de plomb tétra-éthyle dans les cylindres, d'assurer un supplément de puissance au moment des pointes de vitesse, tout en évitant les difficultés provenant de la faible miscibilité du méthanol aux essences aliphatiques.

En ce qui concerne les emplois chimiques, la part de beaucoup la plus importante du méthanol est oxydée en formaldéhyde. Nous voyons également l'utilisation du méthanol dans la fabrication d'esters méthyliques, d'amines méthyli-

Bib CNAM

(En millier de Tonnes)	Production U.S.A					Allemagne Capacité de production		France	
	1939	1945	1946	1947	1948	1936	Après guerre	actuelle	Projetée
Méthanol 100 %	-	223	231	252	470	150	?	25	50
Formol 37 %	61	231	205	280	300	10	300 (en 100 %)	36	60
Ethanol 100 %	-	376	-	-	500	-	-	-	10
Acétaldéhyde	-	-	160	190	-	50	340	10	20
Isopropanol 96 %	81	222	247	322	350	-	-	-	
Acétone	75	140	152	180	230	7,5	15	7	10
Anhydride acétique	81	-	236	290	350	10	40	5	8/11
Ethylène glycol	-	-	87	105	170	3	50		9 (C^2H^4O)
Phénol	-	-	83	120	135				
Anhydride phtalique	30	57	-	70	80				
CS^2	-	-	-	175	185	39	?		
CCl^4	41	-	-	90	95				

Le Butadiene avait dépassé les 200.000 T/an
Le Styrolène vient de dépasser 150.000 T
Le Monochlorobenzene également

Butadiene : > 60
Styrolène : 8

ques, des éthers également (tel le méthylcellosolve), et de l'acide cyanhydrique via formiate de méthyle et formamide. Ceci par action de l'oxyde de carbone sur le méthanol (en présence de méthylate de sodium), puis combinaison à l'ammoniac (avec récupération du méthanol) et enfin déshydratation.

Formaldéhyde. — Sur la liste des produits clés, vient en général en deuxième position le formaldéhyde, car la statistique tient compte en effet des 2/3 d'eau qui entrent dans la composition du produit commercial (30 %).

Quoi qu'il en soit, en Amérique, la production de formaldéhyde a quintuplé depuis 1939. Et en Allemagne, alors qu'en 1936, la fabrication était d'environ 10.000 t. (comptée en 100%) la commission quadripartite a relevé comme capacité de production après guerre, le chiffre effarant de 315.000 t. (comptée en 100%).

En France, la capacité de production actuelle est de 36.000 t. (en 30 %) temporairement équilibrée avec les besoins, mais le plan Monnet prévoit une augmentation prochaine des besoins de l'ordre de 24.000 t./an (toujours en 30 %).

Pour obtenir le formaldéhyde, deux méthodes principales, d'une part l'oxydation du méthanol sur un catalyseur à l'argent à 650°, les deux réactions

$$CH^3OH + 1/2\ O^2 = HCHO + H^2O$$

$$CH^3OH = HCHO + H^2$$

comptant chacune pour environ 50% ; d'autre part, à titre de produits d'oxydation ménagée des hydrocarbures saturés dans la gamme de C^1 à C^4.

En soi, le formol est un désinfectant ; c'est également un intermédiaire de premier ordre.

Environ 50 % du formaldéhyde vont à la fabrication des résines thermo-durcissables :

Phénol-formol (production 150.000 t./an en Amérique).

Urée-formol (également utilisée comme adhésif).

Mélamine-formol (pour les laques blanches), etc...

En dehors du domaine des plastiques, les usages du formaldéhyde sont basés sur le prix intéressant, les disponibilités importantes et la pureté de sa forme commerciale très stable malgré sa haute réactivité.

On peut citer son emploi :

pour la teinture et l'impression, dans la fabrication des sulfoxylates (composé d'addition de formaldéhyde et de bisulfite) ;

comme accélérateur de vulcanisation sous forme d'aniline-formaldéhyde et toluidine-formaldéhyde ;

dans la fabrication de la pentaérythrite, associée alors avec l'acétaldéhyde ;

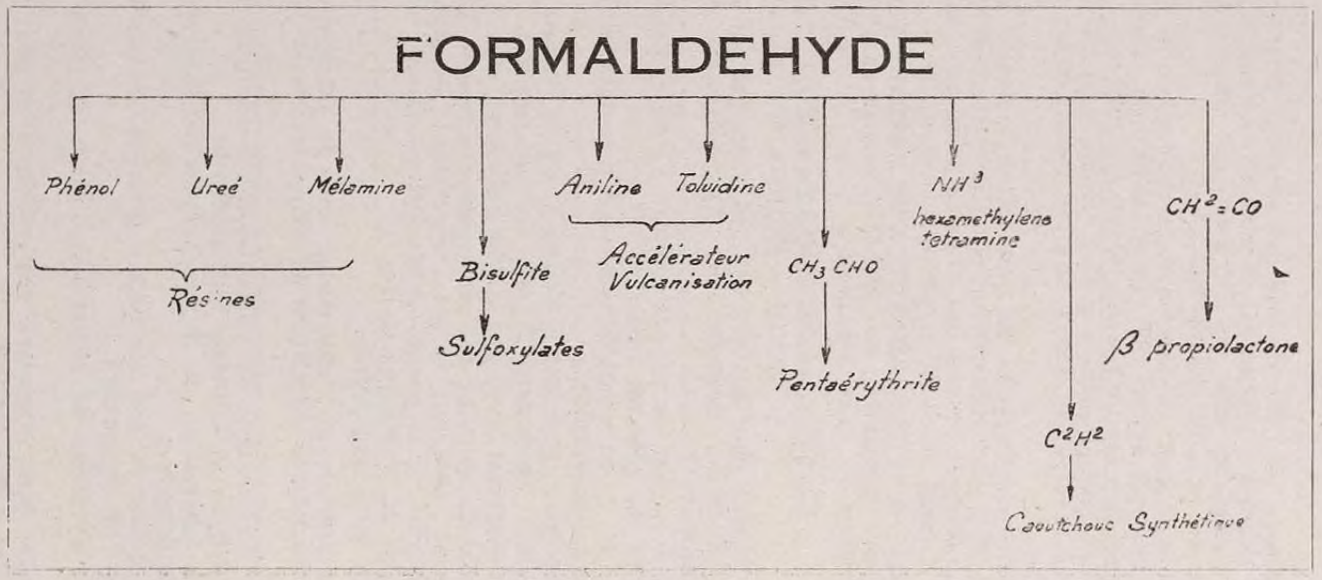
dans l'industrie des explosifs : pour la fabrication de l'hexaméthylène-tétramine ;

pour la synthèse du caoutchouc selon la formule de Reppe.

Egalement dans l'industrie des colorants, et pour le durcissement des fibres textiles.

Signalons également la réaction du formol avec le cétène donnant la β propiolactone.

```
HCHO + CH²=CO  —>  CH²  CH²  C=O
                   /         /
                   ———O———
```


FORMALDEHYDE
Phénol
Uréé
Mélamine
Résines
Bisulfite
Sulfoxylates
Aniline
Toluidine
Accélérateur
Vulcanisation
CH_3CHO
Pentaérythrite
NH^3
hexamethylene
tetramine
C^2H^2
Caoutchouc Synthétique
$CH^2=CO$
β propiolactone

que l'on signale un peu partout comme intermédiaire d'avenir et à propos de laquelle, la B. F. GOODRICH Co a noté récemment toute une série d'emplois intéressants.

Ethanol. — On néglige souvent l'observation, qu'en Amérique en 1948, 70 % de la capacité en éthanol proviennent de l'éthylène. Il n'y a évidemment aucune espèce de similitude avec ce qu'on observe en Europe. C'est pourquoi, je m'étends un peu sur cet exemple américain.

Les usines de la CARBIDE AND CARBON produisent par an 225.000 t. d'éthanol par hydratation de l'éthylène de gaz de raffinerie, au moyen de l'acide sulfurique. ESSO STANDARD en produit de la même façon 50.000 t./an. La SHELL à Houston vient de démarrer une unité de 50.000 tonnes par hydratation directe, catalytique, de l'éthylène avec un rendement de 95 %. Au total : 500.000 t./an d'éthanol synthétique au départ de C^2H^4 auxquelles viendront encore s'ajouter, un jour, l'éthanol sous-produit du Fischer.

De l'autre côté de la barricade : l'éthanol de fermentation de mélasses reste bien accroché dans la course. Mais la compétition est sévère, quoique le marché soit très large, et les prix ont tendance à baisser (en Amérique !)

On connaît les emplois de l'éthanol, comme solvant, comme diluant, comme agent de purification ; comme matières premières dans la fabrication des esters éthyliques : chlorure, acétate, phtalate...; et surtout comme matière de départ de l'acétaldéhyde, qui consomme aux U.S.A., 40 % environ de la production d'éthanol.

En Allemagne, au contraire, la production d'éthanol synthétique a été, et reste pratiquement inexistante.

En France, où la situation est à peu près analogue, on a avancé le chiffre de 10.000 t./an pour les besoins du proche avenir en alcool de synthèse.

Isopropanol. — A la suite de l'éthanol, rangeons tout de suite l'isopropanol, dont le développement est de la même façon spécifiquement américain, puisqu'il nécessite des disponibilités importantes en propylène.

L'isopropanol a sensiblement les mêmes emplois physiques que l'éthanol, il sert de plus à la fabrication d'acétone, son débouché le plus important.

Acétaldéhyde. — En Allemagne : production énorme pendant la guerre, atteignant 340.000 t en 1945 (dont 60 % pour le Buna). En 1949, même chiffre qu'en 1936, de l'ordre de 50.000 tonnes.

En France, 10.000 t./an, avec des projets d'extension à 20-25.000 tonnes.

En Amérique, nous avons vu les chiffres.

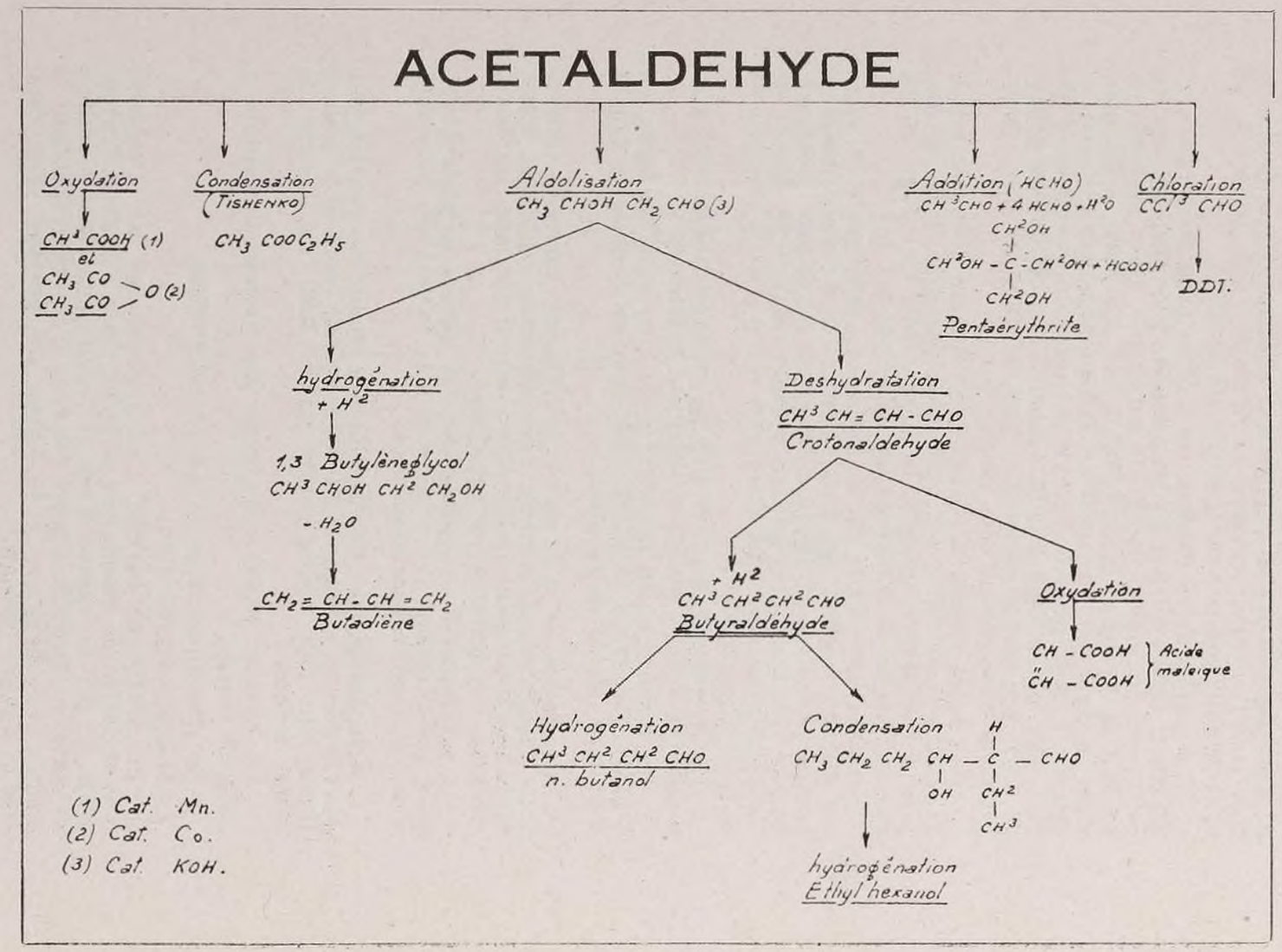
Modes de production :

En Allemagne en 1936, c'est surtout par un processus d'hydratation de l'acétylène à 70/80° dans l'acide sulfurique 18/25 % par la vapeur d'eau, le catalyseur étant le sulfate de mercure. Procédé auquel est venu s'adjoindre pendant la guerre, le « Reppe » : à 15 kg/cm², en présence d'un catalyseur alcalin (potasse) :

$$C^2H^2 + CH^3OH \longrightarrow CH^2{=}CHOCH^3$$

le méthylvinyléther hydrolysé à l'acide sulfurique dilué, fournit l'acétaldéhyde et l'on recycle le méthanol.

$$CH^2{=}CHOCH^3 + H^2O \longrightarrow CH^3CHO + CH^3OH$$


ACETALDEHYDE
Oxydation
CH3 COOH (1)
et
CH3 CO
CH3 CO > O (2)
Condensation
(Tishenko)
CH3 COOC2H5
Aldolisation
CH3 CHOH CH2 CHO (3)
Addition (HCHO)
CH3CHO + 4 HCHO + H2O
CH2OH
CH2OH - C - CH2OH + HCOOH
CH2OH
Pentaérythrite
Chloration
CCl3 CHO
DDT.
hydrogénation
+ H2
1,3 Butylènedglycol
CH3 CHOH CH2 CH2OH
- H2O
CH2 = CH - CH = CH2
Butadiène
Deshydratation
CH3 CH = CH - CHO
Crotonaldehyde
+ H2
CH3 CH2 CH2 CHO
Butyraldéhyde
Oxydation
CH - COOH
CH - COOH
Acide maléique
Hydrogénation
CH3 CH2 CH2 CHO
n. butanol
Condensation
CH3 CH2 CH2 CH - C - CHO
OH
H
CH2
CH3
hydrogénation
Ethyl hexanol
(1) Cat. Mn.
(2) Cat. Co.
(3) Cat. KOH.

En Amérique, c'est surtout par un procédé de déshydrogénation de l'éthanol, à pression atmosphérique vers 260-290° sur catalyseur au cuivre que l'on obtient l'acétaldéhyde avec des rendements de l'ordre de 95 %. C'est également par oxydation de l'éthanol, sur catalyseur argent à 300° (procédé moins courant que le précédent).

Mais il y a d'autres sources d'acétaldéhyde.

A l'Usine de la CELANESE, depuis 1945, l'oxydation par l'air du butane et du propane donne l'acétaldéhyde comme produit principal. A l'Usine Mac CARTHY, depuis 1947, l'oxydation de l'éthane par l'oxygène à 95 % donne également l'acétaldéhyde économiquement grâce au bas prix de l'oxygène.

N'oublions pas pour l'avenir, le procédé Hydrocol donnant 10 tonnes d'acétaldéhyde pour mille tonnes d'hydrocarbures.

Les emplois se déduisent du tableau correspondant, les clients principaux étant :

le textile (par l'anhydride acétique) ;

le caoutchouc (par le butadiène) ;

les plastiques et plastifiants (par le butanol et l'octanol) ;

les insecticides...

Acétone. — Les procédés de fermentation WEIZMANN donnant 1 partie d'acétone pour 2 à 3 parties de butanol, à partir de grains, de mélasses, sont venus pendant la guerre 1914-1918, relayer les procédés de décomposition de l'acétate de calcium

$$(CH^3\ COO)^2Ca \longrightarrow CH^3\ CO\ CH^3 + CO^3\ Ca$$

Puis, vers 1930, CARBIDE AND CARBON à partir d'isopropanol disponible en grande quantité, utilisèrent une nouvelle technique dont SHELL est maintenant le leader, qui permet d'obtenir l'acétone par déshydrogénation de l'alcool isopropylique avec des rendements presque quantitatifs.

Il y a également depuis peu les procédés d'oxydation directe du butane et du propane, et pour l'avenir la sous-production de l'Hydrocol.

En face de ces techniques à partir desquelles 250.000 t. d'acétone ont été faites aux U. S. A. en 1948 (surtout à partir d'isopropanol), l'Allemagne pour faire face à ses besoins, en dehors des procédés de fermentation, récupérait l'acétone par extraction des eaux de distillation et d'hydrogénation des lignites, et mettait en œuvre un procédé entièrement nouveau d'hydratation de l'acétylène naissant venant de la combustion ménagée du CH^4 :

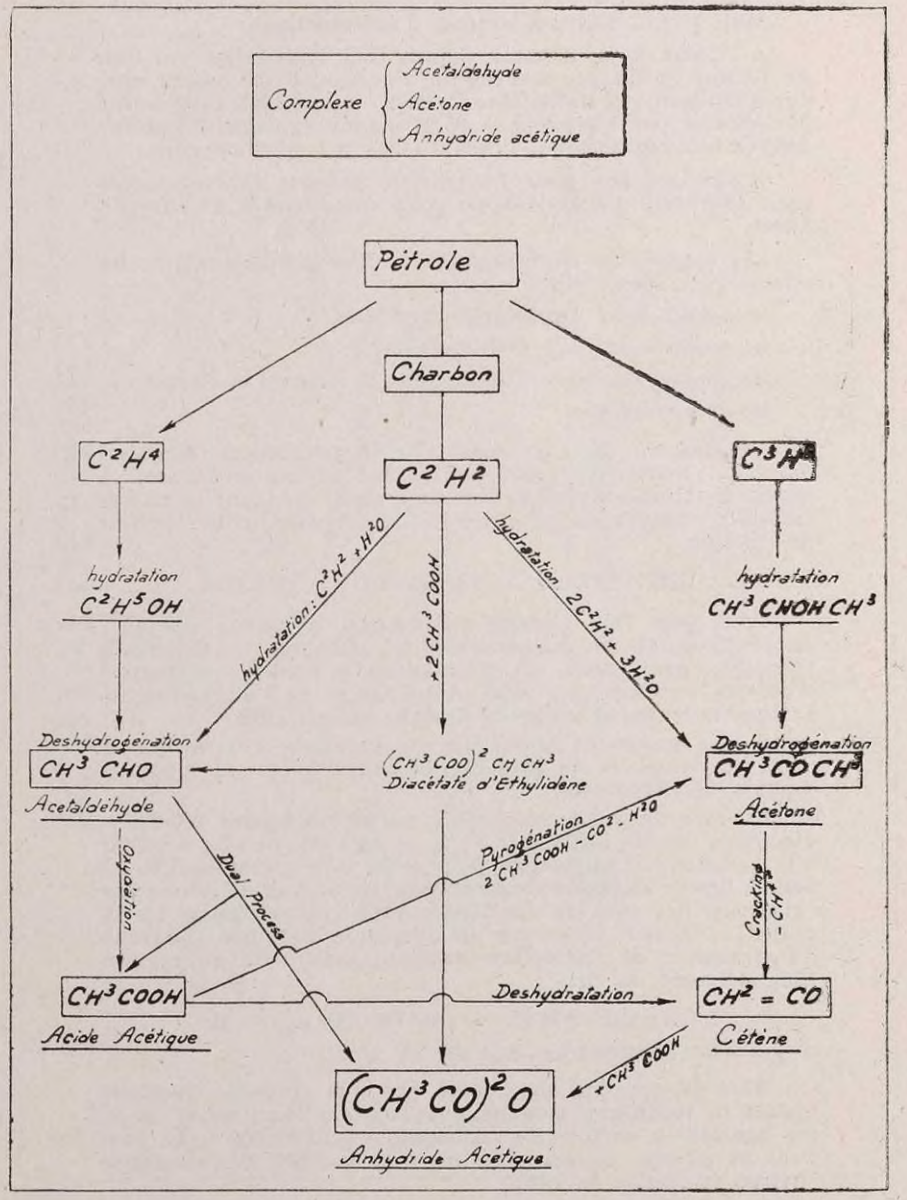
$$2\ CH{\equiv}CH + 3\ H^2O \longrightarrow CH^3\ CO\ CH^3 + CO^2 + H^2$$

ceci à 400° en présence d'oxyde de zinc.

Mais la pyrolyse de l'acide acétique (procédé Wacker) restait la technique principale allemande fournissant 70 % des besoins en acétone de l'Allemagne, soit 15.000 t./an pendant la guerre, ramenés maintenant à 7.500 t. c'est-à-dire environ le chiffre de 1936.

Pour la France : capacité de 6 à 7.000 t. en face de besoins estimés à 10.000 tonnes.

L'acétone est un très bon solvant, très employé comme tel, ainsi que la méthyl-éthyl-cétone (qui vient du butylène par un processus analogue).


Complexe
Acetaldéhyde
Acétone
Anhydride acétique
Pétrole
Charbon
C^2H^4
C^2H^2
C^3H^4
hydratation
C^2H^5OH
hydratation : $C^2H^2 + H^2O$
$+ 2 CH^3COOH$
hydratation $2 C^2H^2 + 3 H^2O$
hydratation
$CH^3CHOHCH^3$
Deshydrogénation
CH^3CHO
Acetaldéhyde
$(CH^3COO)^2 CH CH^3$
Diacétate d'Ethylidène
Deshydrogénation
CH^3COCH^3
Acétone
Pyrogénation
$2 CH^3COOH - CO^2 - H^2O$
Oxydation
Dual Process
Cracking
$- CH^4$
CH^3COOH
Acide Acétique
Deshydratation
$CH^2 = CO$
Cétène
$+ CH^3COOH$
$(CH^3CO)^2O$
Anhydride Acétique

Comme emplois de l'acétone dans les fabrications organiques on peut citer :

La fabrication des méthacrylates, à partir d'acétone-cyanhydrine, puis estérification et déshydratation :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} > CO + HCN \rightarrow \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} > C < \begin{matrix} OH \\ CN \end{matrix} \rightarrow CH^3 - \underset{\underset{CH^2}{\|}}{C} - COOR$$

Egalement la fabrication de la diacétone :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH^3 \end{matrix} C\ OH - CH^2\ CO\ CH^3$$

qui par hydrogénation conduit à l'hexylène glycol et par déshydratation à l'oxyde de mésityle, facilement hydrogénable en méthyl-isobutyl-cétone, puis méthyl-isobutyl carbinol.

D'autre part, chez GOODRICH par cracking d'acétone on obtient le cétène qui depuis quelque temps retient l'attention des chimistes, à titre d'intermédiaire hautement réactif, et que l'on retrouve également au cours de la déshydratation de l'acide acétique.

Anhydride acétique. — Produit chimique n° 2 aux U.S.A., développement expliqué par les besoins en acétate de cellulose, dont les textiles consomment 90 % et les plastiques 10%.

En face des chiffres américains, l'Allemagne qui en 1936 produisait 10.000 t./an, avait quadruplé sa capacité pendant la guerre, et est revenue actuellement au chiffre de 1936, avec des projets d'accroissement à 20.000 t. en 1950. En France, la capacité de l'ordre de 5.000 t./an sera portée à 8.000 puis 11.000 t. dans un avenir prochain.

Modes de fabrication. — Nous avons jugé utile de dresser le schéma du complexe acétaldéhyde, acétone, anhydride acétique, car les processus peuvent être très divers. Nous avons en particulier :

1° L'oxydation de l'acétaldéhyde en acide acétique sur catalyseur au manganèse, procédé bien connu, qui est concurrencé depuis peu par le Dual Process, de la SHAWINIGAN utilisé en grand aux U. S. A. et qui a également fait l'objet d'essais pilotes à l'I. G. L'intermédiaire est un peracide :

$$CH^3\ CHO + O^2 \rightarrow CH^3\ COOOH$$

à partir duquel les deux réactions s'écrivent :

a) $CH^3\ COOOH + CH^3\ CHO \rightarrow 2\ CH^3\ COOH$
b) $CH^3\ COOOH + CH^3\ CHO \rightarrow (CH^3\ CO)^2O + H^2O$

Pour augmenter la proportion d'anhydride, il faut opérer à température basse, avec un catalyseur au cobalt, en présence d'un diluant, généralement acétate d'éthyle. Les 2/3 de l'aldéhyde sont alors transformés en anhydride.

2° Un procédé classique consiste à passer par le cétène, intermédiaire de la déshydratation de l'acide acétique en anhydride

$$CH^3\ COOH \rightarrow CH^2 = C = O + H^2O$$

à 600°, sur un catalyseur : phosphate organique (phosphate d'éthyle).

Le cétène réagit sur une molécule d'acide acétique pour fournir l'anhydride.

3° Citons également, bien qu'il soit en régression aux Etats-Unis, le procédé au diacétate d'éthylidène, à partir

d'acétylène et d'acide acétique. L'acétate de vinyle réagit sur une molécule d'acide acétique pour donner le diacétate d'éthylidène :

$$\begin{matrix} CH^3\ COO \\ \\ CH^3\ COO \end{matrix} > CH\ CH^3$$

qui par cracking, redonne, molécule pour molécule, l'aldéhyde acétique avec l'anhydride.

4° Mentionnons pour mémoire, la distillation sèche de l'acétate de cuivre. Rappelons également en ce qui concerne l'acide acétique, en dehors du procédé général d'oxydation de l'acétaldéhyde en acide acétique, la fermentation aérobacter de l'éthanol et la distillation du bois.

En outre, la réaction Du Pont, entre le méthanol et le CO peut fournir l'acide acétique :

$$CH^3\ OH + CO = CH^3\ COOH$$

Et les réactions du type Oxo et du type Reppe, les homologues supérieurs

$$C^2H^4 + CO + H^2 \rightarrow CH^3\ CH^2\ CHO \rightarrow CH^3\ CH^2\ COOH$$

et $C^2H^4 + CO + H^2 \rightarrow CH^3\ CH^2\ COOH$

Remarque. — Signalons un dérivé important de l'acide acétique: l'acide monochloracétique, depuis quelques années fabriqué à partir du trichloréthylène, mais qu'on continue également à fabriquer par chloration de l'acide acétique. Ses emplois sont multiples : mentionnons la *fabrication de carboxyméthylcellulose*, adjuvant de certains détergents de synthèse, à partir d'alcali-cellulose et de monochloracétate de soude $Cl\ CH^2\ COONa$, et également la fabrication à partir de dichlorophénate de soude et de l'acide monochloracétique des hormones dérivées de l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique, plus connu sous le nom de 2,4 D.

Oxyde d'éthylène. — C'est un intermédiaire de premier ordre, dont le développement ne date que d'une dizaine d'années. Bien que les réactions de l'éthylène en chlorhydrine, puis de saponification de la chlorhydrine en oxyde d'éthylène soient loin d'être récentes :

$$C^2H^4 + Cl^2 + H^2O \rightarrow CH^2Cl—CH^2OH + HCl$$

$$2\ CH^2Cl — CH^2OH + Ca(OH)^2 \rightarrow 2\ CH^2 — CH^2 + CaCl^2 + 2\ H^2O$$

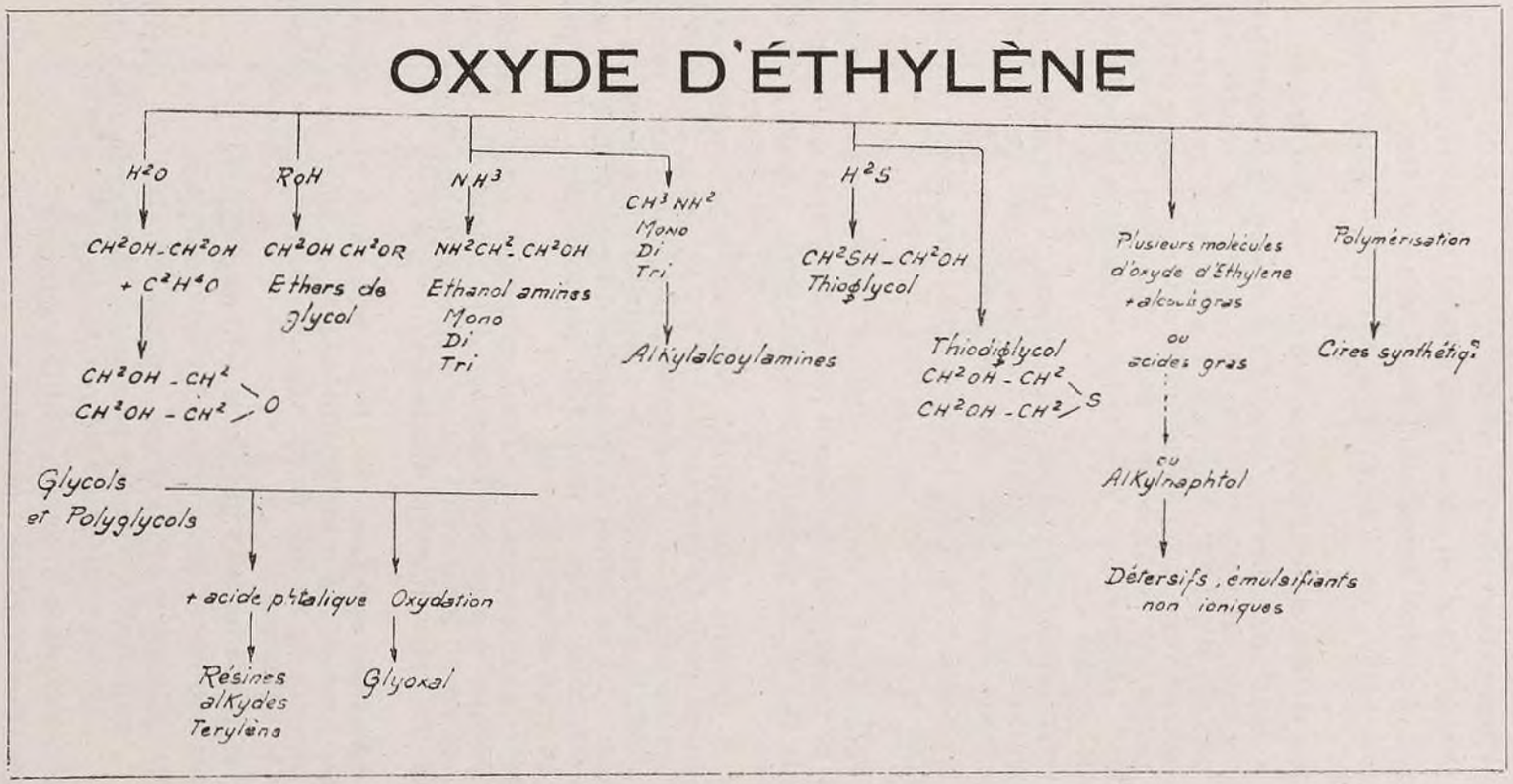
$$\diagdown O \diagup$$

L'oxyde d'éthylène peut s'obtenir également par oxydation ménagée de l'éthylène sur un catalyseur à l'oxyde d'argent, avec des rendements de transformation de l'ordre de 50 %, le choix du procédé étant lié entre autres au rapport des prix entre l'éthylène et le chlore.

L'oxyde d'éthylène se prête à de nombreuses réactions, dont la principale est la transformation en glycol et polyglycols par hydratation.

On obtient le dialcool $CH^2OH — CH^2OH$ et toute la série $CH^2OH — (CH^2 — O — CH^2)^n\ CH^2OH$.

Les monoglycols, dont il a été fabriqué 170.000 t. en Amérique en 1948 vont dans la proportion de 70% environ aux antigels : ils sont également employés comme plastifiants (cellophane) et en transformation. Par estérification avec l'anhydride phtalique, à l'état d'orthophtalates ils sont utilisés dans la fabrication des résines alkydes et à l'état de téréphtalates dans la fabrication de la fibre térylène.


OXYDE D'ÉTHYLÈNE
H2O
CH2OH-CH2OH
+ C2H4O
CH2OH - CH2
CH2OH - CH2 O
Glycols
et Polyglycols
+ acide phtalique
Résines
alkydes
Terylène
Oxydation
Glyoxal
RoH
CH2OH CH2OR
Ethers de
glycol
NH3
NH2CH2-CH2OH
Ethanol amines
Mono
Di
Tri
CH3NH2
Mono
Di
Tri
Alkylalcoylamines
H2S
CH2SH-CH2OH
Thioglycol
Thiodiglycol
CH2OH - CH2
CH2OH - CH2 S
Plusieurs molécules
d'oxyde d'Ethylene
+ alcools gras
ou
acides gras
ou
Alkylnaphtol
Détersifs, émulsifiants
non ioniques
Polymérisation
Cires synthétiq.

Par oxydation, on obtient le glyoxal, qui a des emplois nouveaux en grand nombre (shrink proofing textiles).

Pour les polyglycols, on connaît entre autres leur utilisation dans les explosifs (dynamite).

Le tableau joint donne une série d'autres transformations chimiques de l'oxyde d'éthylène :

par action d'un alcool, on obtient les éthers de glycol,

par action d'ammoniac, les éthanolamines,

par action de l'acide cyanhydrique, l'éthylènecyanhydrine,

par action de l'hydrogène sulfuré, les thioglycols.

Il faut souligner également une propriété extrêmement intéressante de l'oxyde d'éthylène : celle de rendre solubles des dérivés d'acides, d'alcools, d'amines de la série grasse. Les savons non ioniques obtenus ont une vogue certaine et l'on pense que ce débouché, déjà important aux Etats-Unis (12.000 t. actuellement) atteindra des chiffres records (de l'ordre de 100.000 t.).

Par comparaison avec l'Amérique, l'Allemagne, dont la fabrication en 1936 en oxyde d'éthylène était de 5.000 t., produisait en janvier 1942, plus de 60.000 t.

En France, en 1950, la production escomptée devrait être de 9.000 t.

Phénols. — Composé cyclique extrêmement important dont la production en Amérique a quadruplé au cours de la décade (50 % du phénol y sont fabriqués à partir du chloro phénol).

Les emplois sont variés. Nous citerons rapidement son utilisation pour la fabrication du 2,4 D.; pour la fabrication des antioxydants : paratertiobutyl-phénol par exemple ; des produits pharmaceutiques : aspirine ; des produits désinfectants : tri et pentachlorophénols ; des plastifiants : triphénylphosphate ; des savons non ioniques, etc... Tel quel, il sert comme solvant sélectif.

Mais son débouché moderne principal reste la fabrication des résines thermo-durcissables déjà citées à propos du formaldéhyde, avec celui de la fabrication des fibres synthétiques du type diamino-diacide.

Anhydride phtalique. — Nous pourrions citer également comme produit clé, l'anhydride phtalique, dont la production s'est accrue de 20 fois en 20 ans, qui a trouvé des débouchés dans le domaine :

des plastifiants : phtalates, chlorophtalates ;

des résines et des vernis glycéro-phtaliques ;

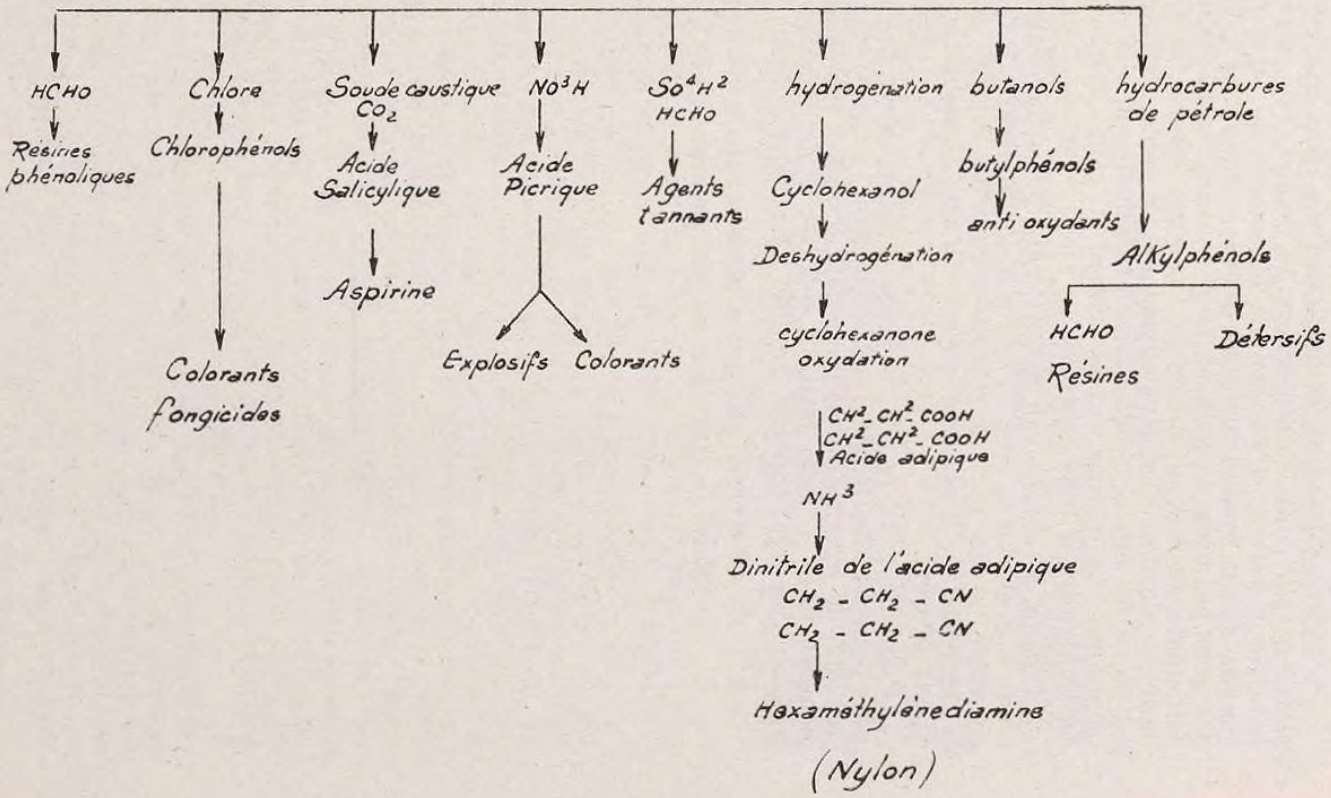
des pigments organiques : phtalocyanine (à partir de phtalimide obtenue par action de l'ammoniac gazeux sur l'anhydride phtalique fondu) ;

des colorants à partir d'anthraquinone ;

des fibres textiles : térylène.

Peu de nouveauté sur son mode de fabrication depuis dix ans, sauf : l'application du « fluid-process » à la fabrication de l'anhydride phtalique chez SHERWIN-WILLIAMS et l'obtention d'acides ortho- et téréphtaliques à partir de xylène (par oxydation).

PHÉNOL


HCHO
Résines phénoliques
Chlore
Chlorophénols
Colorants fongicides
Soude caustique
CO_2
Acide Salicylique
Aspirine
NO^3H
Acide Picrique
Explosifs
Colorants
SO^4H^2
HCHO
Agents tannants
hydrogénation
Cyclohexanol
Deshydrogénation
cyclohexanone
oxydation
CH^2_CH^2_COOH
CH^2_CH^2_COOH
Acide adipique
NH^3
Dinitrile de l'acide adipique
CH_2 - CH_2 - CN
CH_2 - CH_2 - CN
Hexaméthylènediamine
(Nylon)
butanols
butylphénols
anti oxydants
hydrocarbures de pétrole
Alkylphénols
HCHO
Résines
Détersifs

CONCLUSIONS

Nous avons pu constater le degré d'enchevêtrement des différents domaines — autrefois bien distincts — de la chimie organique, et le degré de flexibilité que permettent les outils perfectionnés et les techniques récentes de la synthèse.

A côté des possibilités multiples de choix qui nous sont laissées, tant pour les matériaux de départ, que pour les itinéraires à suivre, si l'on ajoute le nombre de produits marchands ayant sensiblement les mêmes emplois et l'incidence des sous-produits s'ajoutant bien souvent à la fabrication principale, on conçoit aisément les casse-têtes de la direction dans le planing des développements à venir. D'autant que les plans les mieux conçus sont non seulement à la merci de techniques imprévues, mais encore à celle des tendances économiques les plus variées.

Comme la « vie » où tout se transforme, la chimie organique a évolué *très vite* au cours de cette décade. Arrive-t-on au stade où un certain ralentissement du rythme facilitera la décantation ? quelques signes d'essoufflement le laisseraient prévoir.

Pour ma part, je n'y crois pas outre mesure. Les graphiques peuvent s'infléchir momentanément, mais les nouveaux éléments de progrès fermentent déjà dans les laboratoires de recherches, et je vous laisse à méditer, pour conclure, cette sentence que me rappelait un chef d'entreprise américain :

« Only change is permanent »

(Seul ce qui change est permanent)

LE CAOUTCHOUC SYNTHÉTIQUE

par

Marcel RIOU, *Ingénieur E. S. I. C.*
Service de Recherches de la Compagnie
« Alais, Froges et Camargue »
Laboratoire Central, Salindres (Gard)

INTRODUCTION

Le caoutchouc se place à l'heure actuelle parmi les matières premières de base les plus importantes, à tel point qu'un pays industrialisé ne saurait se passer de lui ; nous en avons vécu un exemple récemment.

La consommation mondiale annuelle de caoutchouc est de l'ordre de 2.000.000 de tonnes dont 1.000.000 à 1.200.000 tonnes pour les Etats-Unis et 100 à 120.000 tonnes pour la France. Aux U.S.A. la répartition de ce produit entre les différents usagers se fait de la façon suivante (1) : 75 % vont à la fabrication des pneus et des chambres à air, 10 % à la confection d'articles ou d'accessoires industriels, 7 % à l'industrie de la chaussure, 5 % aux articles de sport. Il sert également comme matière première pour l'industrie chimique.

En France, la répartition est un peu différente (2). En 1948 : 57.000 tonnes sont allées à la branche pneumatique et 36.000 tonnes environ à la branche caoutchouc industriel.

Le latex de caoutchouc naturel constituait jusqu'à ces dernières années l'unique source de matière première. Il provient d'arbres à caoutchouc et principalement d'Hévéa dont les plantations se trouvent en Extrême-Orient (Malaisie, Indes Néerlandaises, Ceylan, Indochine). Localisés dans une région du monde, les lieux de production et d'utilisation ne sont pas toujours situés dans la même sphère d'influence. Les pays gros consommateurs se trouvent donc à la merci d'un conflit général séparant l'acheteur du vendeur (transport, devises) ou d'un conflit local réduisant la production.

Pour pallier à ces inconvénients on a essayé d'étendre la culture de l'Hevéa à d'autres continents et de sélectionner d'autres arbres à caoutchouc. Mais la nature travaille lentement de l'avis des hommes d'aujourd'hui (il faut en effet sept ans pour qu'un hévéa devienne productif).

Un certain nombre de pays très industrialisés ont naturellement cherché à préparer chez eux, à partir de matières premières nationales (charbon, pétroles, produits agricoles), des dérivés capables de remplacer le produit naturel (Allemagne en 1914-1918 ; puis en 1935-1945 ; Russie à partir de 1925-1930 ; Amérique du Nord en 1942 après l'attaque japonaise sur les plantations d'Extrême-Orient).

Par ailleurs, l'utilisation du caoutchouc naturel est limitée en l'état actuel des choses par sa faible résistance à la chaleur, à l'ozone, à la lumière solaire et par sa mauvaise tenue aux solvants. La préparation de produits synthétiques d'une supériorité évidente dans ces cas particuliers, devient donc une nécessité industrielle.

De simple succédané, pâle imitation du produit naturel, le caoutchouc synthétique tend à acquérir une personnalité propre, originale, en même temps qu'il se crée une place dans l'économie de paix comme le montrent les quelques chiffres ci-après :

En janvier 1948, les U. S. A. ont consommé 58.000 t. de caoutchouc naturel contre 43.000 t. de synthétique ; en janvier 1949 : 50.000 t. et 38.000 tonnes.

Leurs usines travaillant à plein seraient susceptibles de produire 1.000.000 de tonnes de synthétique par an. Il a donc conquis son droit de cité. Mais avant d'aborder le corps de notre exposé, précisons ce que l'on entend par caoutchouc synthétique.

Et tout d'abord qu'est-ce qu'un caoutchouc ?

Initialement le terme caoutchouc était réservé à l'hydrocarbure, constituant principal du produit naturel du même nom. Par la suite ce mot a perdu son sens propre et est devenu le nom générique d'une certaine catégorie de substances jouissant de propriétés élastiques caractéristiques. Lorsqu'on a obtenu, par synthèse, des corps, présentant à un degré plus ou moins élevé les propriétés élastiques du produit naturel, ceux-ci ont été baptisés « caoutchoucs synthétiques ». Ces produits sont différents du caoutchouc naturel avec lequel ils peuvent même n'avoir rien de commun au point de vue composition et constitution. En Amérique on tend de plus en plus à les appeler « Caoutchoucs chimiques ». Dans cette dénomination le terme caoutchouc signifie simplement, que dans les conditions ordinaires, ce produit a des propriétés analogues à celles du caoutchouc naturel.

Un corps sera dit élastique quand, étiré d'au moins deux fois sa longueur et la force cessant, il revient sensiblement à sa position initiale dans un temps relativement court. En d'autres termes un caoutchouc est une substance capable de subir de grandes déformations réversibles ou tout au moins renversables (3). En ce sens le terme caoutchouc s'oppose au terme plastique ; ordinairement ces deux états coexistent et on n'a pas d'élastiques purs ou de plastiques purs. Par ailleurs, la plupart des substances utilisées industriellement se trouvent sous forme de produits « crus » ou non « vulcanisés », dans lesquels prédomine l'état plastique. Ce caractère plastique peut et doit être supprimé par vulcanisation de façon à obtenir un élastique pur. Dans l'état actuel de la technique l'obtention directe d'un élastique n'est pas intéressante et doit être évitée. Il est donc nécessaire, et nous ne saurions trop insister sur ce point, de passer par un certain état plastique.

L'élasticité se rencontre dans des matériaux de natures chimiques très différentes (4).

Le caoutchouc naturel : $-CH-CH=C(CH^3)-CH^2$

Le thiokol A : $-CH^2-CH^2-S(=S)-S(=S)-$

Le soufre élastique : $-S-S-S-S-$

Le chlorure de phosphonitrile : $-\overset{\overset{Cl}{|}}{\underset{\underset{Cl}{|}}{P}}=N-$

Les silicones aux propriétés si curieuses : $-\overset{\overset{CH^3}{|}}{\underset{\underset{CH^3}{|}}{Si}}-O-$

La gélatine même : $-NH-\overset{\overset{R}{|}}{CH}-CO-$

Elle n'est donc pas dûe uniquement à la composition chimique du produit.

On a démontré théoriquement et vérifié expérimentalement dans un certain nombre de cas particuliers, qu'un produit, pour être élastique, doit présenter les caractéristiques suivantes :

1° Il doit être formé de longues chaînes linéaires.

2° Les atomes constituants la chaîne principale doivent pouvoir osciller librement et la configuration moléculaire doit être telle qu'il ne se forme pas immédiatement une phase cristalline.

3° Les forces intermoléculaires doivent être faibles de façon que les chaînes puissent se déplacer facilement les unes par rapport aux autres.

4° Il doit exister des liaisons transversales peu nombreuses réunissant en certains points les chaînes les unes aux autres, de façon à obtenir une structure continue constituant un réseau tridimensionnel assez lâche. Cette structure réticulée est ordinairement donnée par la vulcanisation.

Quelques-unes de ces propriétés dépendent des conditions d'emploi et deux facteurs, en particulier, peuvent modifier complètement le comportement mécanique des produits à haut poids moléculaire · la température, la présence de plastifiant. Ils sont très souvent mis à contribution pour améliorer la mise en œuvre du produit.

Nous ne parlerons pas de tous les caoutchoucs chimiques. Nous n'envisagerons que les produits synthétiques organiques préparés et utilisés industriellement sur une grande échelle et nous nous limiterons à ceux qui font appel à un diène (butadiène-isoprène) et dont la constitution et la composition se rapprochent de celles du caoutchouc naturel.

Nous nous placerons uniquement au point de vue technique laissant de côté tous les facteurs politiques et économiques.

Dans un exposé aussi court nous ne pourrons donner qu'un aperçu superficiel et incomplet des différents aspects du problème. Nous examinerons simplement les points suivants :

a) Structure du caoutchouc naturel et polymérisation de diènes ou de diènes et dérivés vinyliques;

b) Relations entre structure et propriétés ;

c) Principaux produits mis sur le marché.

PREMIERE PARTIE

STRUCTURE DU CAOUTCHOUC NATUREL ET POLYMERISATION DE DIENES

I. — CARACTERISTIQUES DU CAOUTCHOUC NATUREL ET HISTORIQUE DU DEVELOPPEMENT DU CAOUTCHOUC SYNTHETIQUE

Le caoutchouc naturel a constitué et constitue encore le modèle fondamental que l'on essaye de reproduire.

Il contient ordinairement 92 % de l'hydrocarbure caoutchouc, le reste étant constitué par des impuretés : résines, protéines, acides gras, esters, alcools gras supérieurs, hydrates de carbone.

Il est considéré comme un polymère d'isoprène dont les maillons isoprène sont soudés les uns aux autres tête à queue et en position 1-4, avec création d'une double liaison en 2-3. Schématiquement il peut être représenté par la formule :

$$(-CH^2-CH=CCH^3-CH^2-)^n$$

C'est une macromolécule linéaire dont le degré de polymérisation, ou nombre de maillons isoprène, peut atteindre plusieurs milliers et le poids moléculaire plusieurs centaines de mille.

Toutes les molécules ne sont pas identiques. Elles peuvent en particulier différer par le nombre *n* de maillons. On n'a donc pas une espèce définie, mais un mélange. Le poids moléculaire du produit sera un poids moléculaire moyen dont la valeur peut différer, selon la moyenne considérée.

Le maillon élémentaire comportant une double liaison pourra prendre deux configurations spatiales différentes, configuration *cis* et configuration *trans*. On pense que le caoutchouc naturel est un polymère composé d'unités isoprène ayant la configuration *cis*, alors que la gutta-percha, autre polymère naturel formé d'unités isoprène réunies de la même façon, a la configuration *trans*.

Pour préparer un caoutchouc synthétique la première idée qui vient à l'esprit est de prendre des molécules d'isoprène et d'essayer de les souder les unes aux autres.

$$n\ (CH^2=CH-CCH^3=CH^2) \longrightarrow (CH^2-CH=CCH^3-CH^2)^n$$

C'est ce que tenta de faire Bouchardat en 1879 en faisant agir de l'acide chlorhydrique sur de l'isoprène ; il obtint un produit de très mauvaise qualité. Par la suite on s'adressa à des produits ayant une structure analogue à celle de l'isoprène et c'est ainsi que les Allemands pendant la guerre 1914-1918 préparèrent 2.500 tonnes de caoutchouc synthétique qu'ils appelaient méthyl-caoutchouc à partir du diméthylbutadiène.

$$CH^2=C(CH^3)-C(CH^3)=CH^2$$

Le polychloroprène $(-CH^2-CH=CCl-CH^2)^n$ fut mis au point vers 1930 en Amérique.

A partir de 1925, les Russes et les Allemands essayèrent de préparer un élastomère synthétique à partir du butadiène $CH^2=CH-CH=CH^2$. Ils utilirèrent comme agent de polymérisation le sodium et le produit obtenu fut appelé par les Allemands : Buna. Il fut industrialisé vers 1935 et le premier pneu en Buna fut présenté au Salon de l'Automobile de Berlin en 1936. Le sodium peut être remplacé par d'autres métaux alcalins ou par des alliages de ces métaux.

Les Allemands mirent au point, vers 1935, un nouveau mode de polymérisation, la polymérisation en émulsion et ils firent réagir ensemble du butadiène et du styrolène. Le produit obtenu fut appelé Buna S.

D'autres produits préparés à partir du butadiène et de nitrile acrylique portent le nom de Buna N ou perbunan.

Les produits américains du type Buna S et Buna N datent de 1940 environ. La guerre mondiale qui vient de se terminer a fait intensifier l'étude et la préparation de ces produits tant en Allemagne qu'aux U. S. A. Récemment, ces derniers ont mis au point un produit : le caoutchouc froid, premier grand progrès du caoutchouc synthétique.

II. — POLYMERISATION PROPREMENT DITE

La préparation d'un caoutchouc synthétique du type caoutchouc naturel, seul type que nous étudierons ici, se fait donc grâce à la polymérisation de dérivés qui peut être de deux types.

Dans la polymérisation du type réactions en chaînes, certaines molécules de monomère deviennent actives puis grandissent spontanément aux dépens des molécules voisines non activées jusqu'à ce que la croissance s'arrête. La réaction globale comporte donc trois processus élémentaires : initiation, croissance et rupture.

Dans la polymérisation du type condensante, une molécule de monomère donne une molécule de dimère, puis de trimère. La polymérisation se fait par escalier, par étapes. C'est en ce sens que nous avons une réaction du type condensante.

Nous ne considèrerons que le premier cas.

Nous ne pouvons pas aborder en détail, faute de temps, le problème de la polymérisation et de la copolymérisation de dérivés diéniques. Il faudrait en effet développer d'abord les théories de la polymérisation et de la copolymérisation des dérivés vinyliques simples, passer ensuite à la polymérisation de dérivés diéniques à groupes vinyliques indépendants symétriques et dissymétriques, puis à la polymérisation de dérivés diéniques à groupes vinyliques conjugués pour arriver enfin à la copolymérisation de dérivés diéniques et vinyliques. Dans la plupart des cas les théories existent déjà mais le côté quantitatif reste encore à mettre au point.

Nous indiquerons donc schématiquement, sur un cas concret, le butadiène, les différentes structures que l'on peut obtenir.

Le butadiène ou divinyle $CH^2=CH—CH=CH^2$ comporte deux doubles liaisons conjuguées situées en 1-2 et 3-4.

1) Un catalyseur convenable provoque l'activation d'une molécule de butadiène monomère.

a) *Cette molécule activée est susceptible de réagir avec d'autres molécules de monomère non activées.*

Cette réaction de croissance peut se passer de différentes façons :

1° *Elle peut mettre en œuvre les groupes vinyliques du butadiène supposés indépendants.* On aura addition sur les atomes de carbone 1-2 :

```
——CH²—CH—CH²—CH—CH²—CH²——
      |        |    |
      CH       CH   CH
      ||       ||   ||
      CH²      CH²  CH²
```

avec création de groupements vinyliques latéraux. Les doubles liaisons correspondantes sont appelées doubles liaisons externes. Deux maillons consécutifs peuvent être tête-queue ou tête-tête.

2° *Le butadiène possède deux doubles liaisons conjuguées aux propriétés particulières.* L'addition peut se faire sur les atomes de carbone 1 et 4 avec création d'une double liaison en 2-3.

$$CH^2=CH—CH=CH^2 \longrightarrow —CH^2—CH=CH—CH^2—$$

Les doubles liaisons restantes sont appelées doubles liaisons médianes ou internes. Les maillons peuvent avoir une position cis ou une position trans.

3° *Ces deux réactions peuvent se passer en même temps* et le polymère obtenu contiendra donc les deux types de maillons précédents en nombre plus ou moins grand, répartis plus ou moins régulièrement le long de la chaîne. Le polymère obtenu a la constitution d'un véritable copolymère.

b) *Une molécule de monomère activée ou une chaîne en croissance* peut réagir, non plus sur une molécule de monomère, mais sur un maillon du polymère par l'intermédiaire du groupe vinylique n'ayant pas réagi et qui peut être, soit un groupe vinylique latéral, soit une double liaison médiane. *Dans le cas du groupe vinylique latéral on peut obtenir les structures suivantes :*

```
—CH²—CH— + |(CH²=CH—CH=CH²)*—CH²—CH—
      |                  ⟶          |
      CH                  —CH²—CH—CH²—CH—
      ||                                |
      CH²                               CH
                                        ||
                                        CH²
```

ou

```
—CH²—CH—
      |
—CH²—CH—CH²—CH=CH—CH²—
```

On a une molécule pontée. Le résultat final est la réunion de deux chaînes par une liaison chimique.

Dans le cas de la double liaison médiane, qui semble toutefois beaucoup moins réactive, on peut obtenir les combinaisons suivantes :

```
—CH²—CH=CH—CH²— + (CH²=CH—CH=CH²)* ⟶
                                      |
                                  —CH—CH—CH²—
                                   |
                                   CH²
                                   |
                                   CH=CH—CH²—
```

ou

```
                                      |
                                  —CH²—CH—CH—CH²—
                                   |
                                   CH²
                                   |
                                   CH—
                                   |
                                   CH
                                   ||
                                   CH²
```

Ces deux réactions, addition sur la double liaison interne ou externe, dépendront, au point de vue copolymérisation, de la réactivité relative des différents groupes vinyliques se trouvant en présence et de leur concentration au lieu de la réaction. Le résultat final est l'obtention de molécules réticulées tridimensionnelles.

2) Un catalyseur convenable peut provoquer l'activation d'un groupe vinylique d'une chaîne de polymère et donner naissance à une ramification qui peut se transformer ultérieurement en réticulation.

3) La molécule de caoutchouc est par ailleurs une molécule fragile et d'autres réactions n'ayant aucun rapport avec la polymérisation peuvent se produire conduisant à des liaisons entre deux chaînes différentes. Nous n'insisterons pas sur ces phénomènes qui ont lieu également avec le caoutchouc naturel.

Considérons maintenant le cas de la copolymérisation d'un diénique et d'un vinylique pur. Nous aurons toutes les difficultés de la polymérisation d'un diénique, avec en plus, la complexité de la copolymérisation.

a) La composition du copolymère formé dépendra de la réactivité relative des différents groupes vinyliques mis en présence. Le produit se formant à un moment donné n'aura par exemple pas la même composition que le mélange de monomère qui lui a donné naissance. Considérons en particulier le cas classique butadiène-styrolène dont nous aurons à reparler ultérieurement.

Un monomère contenant 25 % de styrolène et 75 % de butadiène donne naissance à un copolymère contenant 17 % de styrolène (5). Le taux de styrolène dans le monomère restant et par suite dans le polymère croît au fur et à mesure que la polymérisation se poursuit. Les figures suivantes donneront une idée de l'hétérogénéité de composition chimique du produit final.

b) Le monomère monééthylénique peut intervenir sur les modes de polymérisation 1.2 et1.4 du butadiène et permettre d'orienter sélectivement la réaction. Si le styrolène ne semble avoir aucune action, le nitrile acrylique paraît orienter nettement la réaction en 1.4.

c) Il peut intervenir également sur la réactivité des doubles liaisons des maillons butadiène voisins et modifier les réactions conduisant à des ramifications ou à des réticulations.

Par polymérisation on n'obtiendra donc pas un produit unique ni même une structure unique.

Les produits peuvent différer entre eux par la microstructure et par la macrostructure (5).

La microstructure concerne la nature des atomes formant la chaîne, leur arrangement dans l'espace, leur interaction avec les atomes des chaînes voisines. Elle s'intéresse donc à la composition chimique du polymère, à la répartition des différents maillons le long de la chaîne, à l'orientation des maillons diéniques en 1.2 ou 1.4, à la configuration spatiale des maillons 1.4 (cis ou trans).

La macrostructure est indépendante de la nature des atomes composant le polymère et de leur liaison immédiate les uns aux autres. Elle fait intervenir la longueur de chaîne, la courbe de répartition et la forme générale des molécules (linéaires, ramifiées, réticulées).

De nombreux problèmes se posent alors, en particulier :

— Etude de la structure des différents polymères obtenus,

— Etude des relations entre structure et propriétés,

— Etude des moyens à mettre en œuvre pour créer la structure la plus convenable.

Dans un exposé aussi court nous ne pouvons pas traiter tous ces problèmes. Nous n'aborderons pas le problème de la détermination de la structure des différents polymères obtenus. Disons simplement que l'on fait appel à toutes les disciplines.

Nous dirons quelques mots des relations entre structure et propriétés et sans étudier l'influence des différents facteurs de la polymérisation (émulsifiant, catalyseur, modificateur, inhibiteur et arrêt de polymérisation, stabilisants, température de polymérisation), nous passerons à l'étude sommaire de quelques produits mis sur le marché.

DEUXIEME PARTIE

Nous venons de voir très rapidement, sur un cas particulier, le mécanisme de la réaction de polymérisation de dérivés diéniques. Cette réaction complexe conduit à des produits très différents qui ne présentent pas tous le même intérêt. Une sélection s'impose donc s'inspirant avant toute chose de la connaissance précise des qualités demandées à un caoutchouc ainsi que des relations entre la structure macromoléculaire et les propriétés exigées.

Ce sera l'objet de cette deuxième partie au cours de laquelle nous nous poserons successivement les questions suivantes :

1) Que demande-t-on à un caoutchouc ?

2) Quels sont nos moyens d'investigation des propriétés du caoutchouc ?

3) Quelle relation y a-t-il entre la structure et les propriétés ?

1) QUE DEMANDE-T-ON A UN CAOUTCHOUC ?

La question posée est vague, elle est du type : que demande-t-on à un acier, que demande-t-on à un alliage ?

Nous essayerons cependant d'y répondre en suivant le produit au cours des différentes périodes de son existence ; le façonnage du caoutchouc cru et l'utilisation des objets finis et tout naturellement les propriétés se classeront en deux groupes : celles relatives à la mise en forme, c'est-à-dire la « travaillabilité » du produit et celles relatives à l'objet fini, directement utilisable.

a) Que demande-t-on à la gomme ?

Le caoutchouc cru est ordinairement toujours travaillé de la même façon. Très schématiquement, on le mélange avec du noir, des charges minérales et parfois avec un peu de plas-

tifiant ; on lui incorpore une certaine quantité d'agents susceptibles de provoquer des liaisons interchaînes (soufre, oxyde de zinc, accélérateur de vulcanisation), on donne à l'objet la forme voulue et on le vulcanise.

Nous laisserons de côté toute la vulcanisation. Les produits synthétiques se traitant ordinairement de la même façon que le produit naturel.

Le produit doit donc se mélanger sans difficulté au noir, aux charges et aux agents de vulcanisation, prendre facilement la forme qu'on veut lui donner et la conserver jusqu'à ce que la vulcanisation se soit produite.

Le facteur essentiel est la *plasticité* : le produit doit être plastique, prendre et garder la forme qu'on lui donne, il doit être le moins possible caouchouc au sens vulgaire du mot.. Il ne doit cependant pas adhérer aux outils, ni être trop poisseux. En un mot, il doit posséder des propriétés viscoélastiques convenables.

Disons tout de suite que dans le cas des caoutchoucs chimiques, la « travaillabilité » est souvent obtenue au détriment de la qualité de l'objet fini et là, comme dans toute industrie de transformation, il existe deux écoles : certains n'hésitent pas à choisir un produit difficile à mettre en œuvre mais, qui, bien travaillé, possède de bonnes propriétés ; d'autres préfèrent un produit facile à usiner et se contentent de propriétés médiocres. Dans ce débat, il ne faut pas oublier que l'habitude est une deuxième nature. Changer ses habitudes est, en période normale, une œuvre de longue haleine.

b) Que demande-t-on au produit manufacturé ?

Pour répondre objectivement à cette question, il faudrait étudier chaque cas particulier. On ne demande pas les mêmes propriétés à une chambre à air et à une bande de roulement, à un tuyau d'arrosage pour l'eau et à une conduite d'huile, à un joint et à un amortisseur de vibrations. Cependant très schématiquement on peut résumer les principales qualités comme suit 6) :

— Grande déformation élastique sans rupture et absence de plasticité.
— Faibles pertes par hystérésis.
— Bonne tenue aux efforts répétés.
— Bonne résistance à la déchirure, aux craquelures et à l'abrasion.
— Bonne inertie vis-à-vis des principaux réactifs chimiques.
— Imperméabilité aux gaz et à l'humidité.
— Dureté, couleur et densité convenables.

La variété de ces propriétés dépend non seulement de la matière première point de départ, mais aussi, dans une certaine mesure, des composés ajoutés et des traitements effectués (charges et vulcanisation).

2) QUELLES SONT LES METHODES D'ESSAIS DONT NOUS DISPOSONS ?

Nous venons de parler de plasticité, de résistance à l'abrasion, d'inertie chimique, il convient donc de définir ces mots et de préciser la manière de mesurer ou de repérer ces propriétés.

Les méthodes d'essais des matériaux peuvent être classées en méthodes « purement pratiques » « purement scientifiques » et en « méthodes hybrides » (7). Vous connaissez bien ces distinctions ; aussi, je rappellerai seulement leur définition :

L'essai pratique idéal est un essai de service. Le matériau est essayé dans les conditions de son utilisation normale. Ces essais sont ordinairement longs et coûteux. Ils présentent par ailleurs un caractère d'incertitude et il devient nécessaire d'en faire plusieurs, de façon à pouvoir diminuer les effets des perturbations. On tend par suite à les remplacer par des essais de laboratoire. L'essai pratique de laboratoire le meilleur est celui qui reproduit fidèlement les conditions de l'utilisation tout en donnant des résultats rapides et sûrs.

L'essai scientifique est, par excellence, celui dans lequel on mesure une propriété physique spécifique. Il est essentiel que la propriété ne soit pas affectée par des propriétés physiques étrangères à celles que l'on veut mesurer. Elle doit pouvoir s'exprimer en unités absolues indépendamment du dessin et des dimensions de l'appareillage.

Un essai hybride est un essai dans lequel il y a du *pratique* et du *scientifique*. Il ne représente fidèlement aucune condition particulière de service, il ne peut être utilisé pour le calcul d'aucune propriété physique fondamentale.

L'essai scientifique donne des renseignements complets et certains sur la propriété étudiée, il est par suite d'une valeur inestimable dans un travail de recherche et de développement. Mais en l'état actuel des choses il n'est pas suffisant car *les conditions de service* sont ordinairement *très complexes*. Il est souvent impossible de les analyser théoriquement et de prédire exactement comment et jusqu'à quel point les diverses propriétés physiques affectent le résultat. L'ingénieur ou le technicien ne pourra compter dans les cas difficiles que sur des tests pratiques, très longs.

Aussi un nouveau caoutchouc ne pourra-t-il être apprécié à sa juste valeur que longtemps après sa mise sur le marché.

La plupart des essais utilisés sont du type service ou hybride. Nous ne les définirons pas. La signification qualitative que vous trouverez immédiatement vous-même sera suffisante pour la compréhension de la suite de l'exposé.

3) RELATION ENTRE LA STRUCTURE DES MOLECULES DE CAOUTCHOUC ET LEURS PROPRIETES

Nous avons déjà vu les caractères généraux de la structure d'un produit devant lui conférer des propriétés élastiques.

Plaçons-nous maintenant dans le cas que nous venons de délimiter. Nous avons vu les différentes structures possibles ; voyons quelles sont celles qui donnent les meilleurs résultats.

Nous avons vu précédemment que dans un polymère on pouvait distinguer, impuretés mises à part dont il convient de ne pas sous-estimer l'importance, la microstructure et la macrostructure. Nous allons examiner l'influence de chacun de ces facteurs. Disons cependant que ces relations sont encore très mal déterminées pour les raisons suivantes :

La structure du polymère est rarement connue avec suffisamment de précision. Par ailleurs, le produit manufacturé peut être étudié à des points de vue très différents, ses propriétés étant nombreuses et variées et, comme nous l'avons signalé tout à l'heure, il n'y a ordinairement pas de relations nettes et précises entre elles.

A) Influence de la microstructure :

La microstructure d'un polymère est extrêmement importante. Elle est responsable pour une large part des propriétés chimiques et physiques. Nous allons donc voir successivement l'influence de la nature chimique des maillons élémentaires, l'influence du type de polymérisation du diène : 1.2, 1.4 et, enfin l'influence de la régularité des maillons 1.4.

a) *Influence de la nature chimique des maillons élémentaires :*

La nature chimique des maillons monomères est dans une large mesure responsable des forces interchaînes. C'est donc elle qui fixera, toutes choses égales par ailleurs, la nature du polymère obtenu : plastique, fibre, élastique. Elle conditionnera également *la zone de température*, d'élasticité et par suite, l'intervalle d'utilisation du produit. Elle prend une part prépondérante dans *la solubilité et le gonflement.*

b) *Influence du mode de polymérisation du diène ;* 1,2 et 1.4.

Nous avons vu que le caoutchouc naturel était composé d'unités isoprènes polymérisées en 1.4.

Des études effectuées sur les produits synthétiques suivants (8) : polyisoprène, polybutadiène et copolymères butadiène-styrolène ont montré que l'augmentation de la polymérisation en 1.4 diminue la température de fragilité, augmente l'élasticité, mais diminue légèrement la résistance à la traction.

c) *Influence de la configuration cis ou trans des maillons butadiène polymérisés en* 1.4.

Dans le caoutchouc naturel les maillons isoprènes polymérisés en 1.4 ont la configuration cis, la gutta-percha possède une formule analogue, mais avec une configuration trans. Le premier est le caoutchouc type par excellence, le deuxième un mauvais élastomère.

Les caoutchoucs synthétiques ont ordinairement des configurations cis et trans distribuées au hasard Une question importante se pose : Quel est l'effet du désordre dans une molécule ? Est-il bon ? Est-il mauvais ?

La régularité agit principalement sur la facilité de cristallisation à l'étirement, cristallisation qui, d'après certains auteurs, serait responsable de la résistance à la traction.

Nos connaissances sont encore trop limitées pour pouvoir répondre clairement à cette question. Une réponse nette situerait par ailleurs à leur juste valeur les copolymères par rapport aux polymères ordinaires, la structure moléculaire d'un copolymère étant par définition désordonnée.

B) Influence de la macrostructure :

La macrostructure joue un rôle essentiel dans la plasticité et la viscosité du porduit.

Deux facteurs sont importants : la longueur de chaîne et la courbe de répartition d'une part, la réticulation d'autre part.

a) *Longueur de chaîne et courbes de répartition.*

On sait (9) (10) d'une façon très générale que les propriétés mécaniques d'un polymère quel qu'il soit, varient avec la longueur de la molécule, toutes choses égales par ailleurs.

Très rapide au début, cette variation devient de moins en moins sensible au fur et à mesure que la longueur de chaîne croît. Dans le cas des caoutchoucs nous obtenons des résultats analogues (11).

Au point de vue déformation plastique et mise en œuvre, quand on fait croître la longueur de chaîne, on trouve deux effets : on accroît la résistance à la déformation, les molécules glissent plus difficilement les unes sur les autres ; on modifie l'allure de la déformation en fonction de l'effort. Par suite, un produit à longue chaîne sera plus difficile à travailler, (il sera plus dur, plus nerveux) qu'un produit semblable à plus bas poids moléculaire.

Si le poids moléculaire baisse par trop, le produit peut devenir poisseux et collant.

La présence de fractions à bas poids moléculaires facilite la mise en œuvre des produits à haut poids moléculaire.

Au point de vue des propriétés du produit vulcanisé, la résistance à la traction croît avec la viscosité limite. Cette augmentation très rapide au début devient beaucoup plus lente par la suite. Par contre, d'autres propriétés, comme la résistance à la déchirure, la résistance à l'abrasion, augmentent constamment dans les limites étudiées. La présence de quantités notables de bas poids moléculaire est catastrophique.

D'une façon générale la facilité de travail de ces produits dépend largement des facteurs poids moléculaires et courbes de répartition, la fraction à bas poids moléculaires facilite la mise en forme mais abaisse les propriétés.

Le plein avantage des poids moléculaires élevés ne pourra être utilisé que s'il est accompagné de changement de microstructure, améliorant leur travaillabilité.

b) *Réticulation.*

La réticulation des molécules conduit à des produits insolubles, à des gels. Comme on peut s'y attendre, le pontage fait diminuer la déformation visqueuse et augmenter la déformation hautement élastique (12). Quelques ponts suffisent à faire disparaître complètement la première. Si par exemple, dans le cas du caoutchouc naturel on crée un pont pour 100 atomes de carbone de la chaîne, le produit ne subit pratiquement plus de déformation visqueuse.

La réticulation a donc un effet considérable sur la qualité des produits bruts, sur leur « travaillabilité ». Elle abaisse les propriétés mécaniques du produit vulcanisé (faible résistance à la coupure, aux craquelures, grande hystérésis).

Une des ambitions du fabricant d'élastomères est de réaliser un produit synthétique à longues chaînes indépendantes sans ramifications ni ponts. Ce n'est pas facile. Des années de recherches n'ont pas encore permis de préparer un produit à base de butadiène égalant la nature avec son caoutchouc naturel.

Conclusion

Les relations entre structure et propriétés sont encore assez mal connues, même celles que nous avons signalées sont sujettes à caution, tous les auteurs n'étant pas d'accord à leur sujet. Leur connaissance constitue cependant un des

objectifs principaux de la science et de la technique. Pour bien situer le problème disons qu'à l'heure actuelle on utilise aux U.S.A. la méthode suivante (13) :

Quand dans l'étude d'un copolymère on fait varier un facteur important susceptible d'améliorer un produit ou tout au moins de le modifier, on prépare un certain tonnage de ce produit, de façon à le soumettre à l'expérimentation par essais de service. Ce sera l'utilisateur qui sélectionnera les produits.

C'est ainsi que dans l'étude du GR-S les Américains ont préparé jusqu'à présent plus de 500 produits différents.

TROISIEME PARTIE

PRINCIPAUX PRODUITS MIS SUR LE MARCHÉ

Les produits étudiés ou proposés sont très nombreux (13): polymères de butadiène ou d'isoprène, copolymères variés à deux ou plusieurs constituants, dont il serait fastidieux de faire l'énumération.

S'imposeront-ils par leurs qualités et leur prix de revient ? Jusqu'à présent un tout petit nombre d'entre eux seulement a atteint le stade industriel.

Si les Russes semblent avoir étudié tout spécialement la préparation de polymères de butadiène (appelés S.K.A. et S.K.B. suivant l'origine du monomère) les Allemands et les Américains se sont orientés jusqu'à présent vers les copolymères (chloroprène mis à part). Parmi ceux-ci, citons les copolymères butadiènestyrolene (GR-S ou Buna S), butadiene-nitrile acrylique (GR-A ou perbunans), isoprène-isobutylène (GR-I ou butyl caoutchouc). Quelques chiffres montreront l'importance relative de ces produits. Les U.S.A. ont consommé en janvier 1948 : 34.000 tonnes de GR-S, 5.500 tonnes de GR-I, 3.500 tonnes de synthétiques divers. En janvier 1949 30.000, 4.800 et 3.700 tonnes respectivement.

Les principaux monomères sont donc : le butadiène, le styrolène, le nitrile acrylique, l'isobutylène et l'isoprène, et les matières premières, point de départ, varient avec le pays : pétrole, charbon ou certains produits agricoles.

Nous n'insisterons pas sur la préparation des monomères. Quant à la polymérisation proprement dite elle peut se faire en bloc, en solution, en émulsion.

Dans la polymérisation en bloc ou en solution on utilise surtout comme catalyseur les métaux alcalins (K, Na, Li) ou des alliages de ces métaux ainsi que des produits spéciaux (catalyseur Alfines, catalyseur Friedel et Craft).

En émulsion, on emploie des catalyseurs du type peroxyde ou des produits générateurs de radicaux libres.

Nous allons dire quelques mots maintenant des principaux produits mis sur le marché (6).

I. — COPOLYMERES BUTADIENE-STYROLENE

Les copolymères butadiène-styrolène sont jusqu'à présent les produits synthétiques qui ressemblent le plus au caoutchouc naturel. Ils peuvent être utilisés dans 90 % de ses applications et leurs performances sont satisfaisantes. Connus

en Allemagne depuis 1936 sous le nom de Buna S, ils sont vendus en Amérique par les usines gouvernementales sous le nom générique de GR-S et par des sociétés privées sous des noms commerciaux divers comportant tous la lettre S (styrolène). Ils sont tous préparés en émulsion.

Nous allons voir successivement les différents produits préparés en Allemagne et aux U.S.A. et leurs propriétés principales.

a) *En Allemagne :* il existait trois types principaux de copolymères butadiène-styrolène préparés en émulsion (14) :

Le Buna S ayant une dureté defo de 5.000 environ, contient 70 % de butadiène et 30 % de styrolène. La polymérisation est effectuée à 50° C en émulsion en présence d'un savon d'acides gras, avec comme catalyseur du persulfate de potassium et comme régulateur du diproxid. La réaction est arrêtée à 60 % du taux de transformation par introduction de phényl-β-naphtylamine.

Le Buna S3 a un defo de 3.000 environ, il contient 68 % de butadiène et 32 % de styrolène. La polymérisation est effectuée en émulsion en présence de neckal ce qui permet d'obtenir un polymère à plus bas taux d'émulsifiant, se travaillant mieux et ayant de meilleures propriétés adhésives. La polymérisation s'effectue dans les mêmes conditions que précédemment et la réaction est arrêtée à 50% du taux de transformation.

Le Buna SS contient 50 % de styrolène. La polymérisation se fait dans les mêmes conditions que le S3, la réaction étant arrêtée à 55 % du taux de transformation.

b) *En Amérique.* — Devant la nécessité de produire rapidement un tonnage important de caoutchouc synthétique, le Gouvernement avait décidé de ne préparer qu'un caoutchouc de qualité intrinsèque relativement faible en laissant le soin à l'utilisateur de la matière première de pallier à ces déficiences. Les utilisateurs y sont parvenus puisque pour les voitures de tourisme, ils étaient susceptibles de livrer des pneus de qualité intrinsèque équivalente ou même supérieure aux objets correspondants d'avant-guerre en caoutchouc naturel.

La production étant ainsi assurée, les chercheurs ont amélioré la qualité de la matière première, si bien que l'on est arrivé à la mise sur le marché du « caoutchouc froid ». Nous allons rapidement donner les caractéristiques de ces deux produits : GR-S standard et caoutchouc froid.

1) GR-S Standard :

Une recette de polymérisation standard est la suivante (formule de Maes) :

Eau	180	parties	
Butadiène	75	»	
Styrolène	25	»	
Savon	5	»	
Catalyseur	0,5	»	(persulfate de potassium)
Modificateur	0,2	»	(mercaptans en C^{12})

La polymérisation a lieu à 50°C. En moyenne, le taux de transformation augmente de 7 à 9 % à l'heure. La réaction est arrêtée à 80 % du taux de transformation environ.

Le produit ordinaire contient 92 % de caoutchouc, le reste étant composé d'acides gras, d'antioxydant, de cendres et d'humidité. Rappelons que le caoutchouc naturel contient 91% d'hydrocarbure caoutchouc.

Structure du produit

Le copolymère moyen contient environ 24 % de styrolène fixé par rapport au caoutchouc total, si le polymère était régulier on aurait un maillon styrolène pour 6 maillons butadiène. En fait le styrolène n'est pas fixé à des intervalles réguliers, l'espace entre deux unités voisines pouvant varier entre 1 et 12 unités, d'une chaîne à l'autre.

Le GR-S est composé d'unités butadiène polymérisées en 1-2 et 1-4, environ 80 % en 1-4 et 20 % en 1-2.

Au point de vue configuration spatiale le monomère polymérisé en 1-4 se trouve aussi bien en position cis qu'en position trans.

Le produit standard a un poids moléculaire moyen numéral de l'ordre de 100.000 ; il est très hétérogène et contient une quantité relativement grande de bas poids moléculaires.

2) Caoutchouc « froid » :

Le terme « caoutchouc froid » couramment utilisé à l'heure actuelle, désigne un copolymère butadiène-styrolène préparé aux environs de 0°C à l'exclusion de tout autre produit : copolymères butadiène-nitrile acrylique préparés vers 15-25° C, copolymères isoprène-isobutylène préparés en présence d'un catalyseur Friedel et Crafts aux environs de —50°C.

On savait depuis longtemps que les produits étaient nettement améliorés lorsqu'on diminuait la température de polymérisation, mais industriellement la température devait être assez élevée pour avoir une vitesse de réaction acceptable.

L'utilisation de températures de polymérisation relativement basses a été permise par la découverte de nouveaux systèmes catalytiques très efficaces à ces températures. On n'utilise plus un seul corps initiateur mais des mélanges plus ou moins complexes et particulièrement des systèmes Redox (15), (16), (17), (18) et (19).

Les recettes de polymérisation sont nombreuses. C'est ainsi qu'à 10° C on polymérise de 15 à 20 % à l'heure, la polymérisation pouvant être poussée jusqu'à 90 % du taux de transformation.

A 0°C on polymérise de 12 à 14 % à l'heure et dans le cas du butadiène pur on peut aller jusqu'à la polymérisation complète.

Il n'y a pas qu'un caoutchouc froid mais toute une série de produits comme vous pouvez le penser.

Structure du produit obtenu

La température n'agit que fort peu sur le mode de polymérisation, polymérisation en 1-2, polymérisation en 1-4 (20). Quand on passe de 50°C à —30°C la quantité de butadiène polymérisé en 1-2 ne diminue que de quelques % : 20 % à 50°C, 16 % à —30°C.

L'addition de styrolène ne semble pas modifier le rapport 1-2, 1-4.

Quand la température de polymérisation décroît, la configuration des maillons de butadiène polymérisés en 1-4 est changée (21). Le % de polymère en position trans croît rapidement quand la température diminue ; à 100°C on a 50 % de l'un, 50 % de l'autre. A —20°C on a 80 % de la configuration *trans* et 20 % de la configuration *cis*, le styrolène n'ayant pratiquement aucune action sur cet arrangement.

Les poids moléculaires (22) sont notablement augmentés, la courbe de distribution montrant une diminution considérable du pourcentage des bas poids moléculaires.

Par ailleurs une diminution de la température de polymérisation accroît la régularité structurale des polymères de butadiène (23). Le polybutadiène pur préparé suivant la formule précédente à —20° C donne, étiré, un diagramme aux rayons X. Cependant, quand on ajoute du styrolène dans la chaîne de polybutadiène le produit cristallise de moins en moins et vers 20 % le copolymère reste amorphe.

Le produit serait également beaucoup moins réticulé. C'est ainsi par exemple que dans le cas d'un polymère de butadiène les constantes de la relation $[\eta] = K\,M^{a}$ deviennent (24) :

à 50°C ..... $[\eta] = 72{,}5.10^{-4} — M^{0\,45}$
5°C ..... $[\eta] = 26{,}4.10^{-4} — M^{0\,55}$
—20°C ..... $[\eta] = 10{,}6.10^{-4} — M^{0\,63}$

Les variations seraient dues à des différences d'addition 1-4, de configuration (*cis* ou *trans*), de réticulation.

Propriétés des copolymères butadiène-styrolène

Nous allons donner simultanément quelques propriétés générales du caoutchouc naturel, du GR-S standard et du caoutchouc froid (25) (26).

La travaillabilité du caoutchouc froid est, dans les conditions ordinaires, moins bonne semble-t-il que celle du GR-S standard (chaînes plus longues, faible pourcentage de bas poids moléculaire). Elle est cependant satisfaisante, mais ne vaut pas celle du produit naturel.

La résistance à la traction du caoutchouc froid a été augmentée par rapport à celle du GR-S ordinaire, particulièrement à température élevée ou après vieillissement. Elle est supérieure à celle du caoutchouc naturel.

Sa résistance à l'abrasion est augmentée de 50 % par rapport à celle du produit standard, elle devient légèrement supérieure à celle du caoutchouc naturel.

La résistance aux craquelures et la résistance à la déchirure sont améliorées par rapport à celles du produit standard et deviennent comparables à celles du caoutchouc naturel.

Ce produit reste encore à améliorer. En effet la résistance à la traction des mélanges noirs est améliorée mais reste inférieure à celle du produit naturel. Le produit présente encore une hystérésis considérable provoquant des échauffements internes (d'où les maigres performances dans le cas des pneus pour poids lourds).

Il a encore une mauvaise tenue aux basses températures et aux agents atmosphériques. Le produit cru s'agglomère au stockage.

Conclusion

Les GR-S et les Bunas-S sont les produits synthétiques industriels qui ressemblent le plus au caoutchouc naturel ; ils peuvent le remplacer d'une manière honorable dans la

plupart des applications et leur prix de vente sur le marché américain n'est pas plus élevé que celui du produit naturel. La mise au point du caoutchouc froid constitue un progrès très net, d'autres peuvent suivre à brève échéance.

II. — COPOLYMERES BUTADIENE-NITRILE ACRYLIQUE

Ces produits sont connus en Allemagne sous le nom de perbunans et en Amérique sous le nom générique de GR-A. La production américaine a été de 35.000 tonnes environ en 1945.

Deux types principaux de perbunans avaient été mis sur le marché allemand. Ils étaient préparés en émulsion à 33% avec comme émulsifiant du Neckal, comme catalyseur le persulfate de potassium et comme modificateur le diproxid ajouté en plusieurs fois.

Il existe de nombreux types de ce produit en Amérique, la teneur en nitrile acrylique pouvant varier de 45 à 16% (27) (28).

Les GR-A peuvent généralement être travaillés et vulcanisés de la même façon que le GR-S et le caoutchouc naturel. Cependant, ils se dégradent difficilement par travail sur cylindres et ils dégagent davantage de chaleur pendant le travail que le produit naturel.

Les cycles de vulcanisation sont en général plus longs.

Ces produits, comme le caoutchouc naturel, nécessitent l'addition de noirs, d'agents renforçateurs, de résines, de plastifiants. La facilité de mise en œuvre et les propriétés de ces produits dépendent d'un certain nombre de facteurs et principalement de la composition du copolymère.

Le domaine d'utilisation des produits vulcanisés est très étendu.

Ils peuvent être utilisés entre —60°C et +150°C, grâce à leur bonne tenue à la température.

Ils ont une déformation à la compression très faible.

Un faible coefficient de friction,

Une résistance à l'abrasion élevée,

Une bonne résistance à la lumière,

et surtout une très bonne résistance à l'action gonflante des solvants aromatiques des huiles naphténiques - des hydrocarbures chlorés.

Ces propriétés permettent de les utiliser : comme joints, garnitures, gaînes, diaphragmes entrant en contact avec les huiles et les essences ;

dans les tuyauteries ;

dans les convoyeurs à courroies ;

dans les revêtements de protection ;

dans les garnitures de cylindres pour l'industrie du textile, de l'imprimerie, du papier, gaînes pour câbles électriques.

Ce type de caoutchouc synthétique ne peut être employé que pour des utilisations particulières en raison des propriétés générales du produit et de son prix de revient relativement élevé (nitrile acrylique monomère).

III. — COPOLYMERES ISOPRENE-ISOBUTYLENE

Le butyl caoutchouc connu aussi sous le nom de GR-I est un copolymère isoprène-isobutylène à haute teneur en isobutylène (28). La dioléfine est par conséquent présente en

très faibles proportions mais elle suffit pour différencier ce produit de polymères voisins Vistanex, Oppanol et Isolène, qui sont des polyisobutylènes ; il est vulcanisable.

On prépare actuellement des tonnages relativement importants de ce produit : 60.000 tonnes aux U.S.A. par an.

Il a l'aspect du caoutchouc naturel, il est mou et tend à couler sous son propre poids.

Il est mélangé et travaillé de la même manière et avec les mêmes appareils que le caoutchouc naturel, il n'a pas besoin d'être dégradé ni travaillé sur cylindres.

La vitesse de vulcanisation dans les conditions ordinaires est plus lente que celle du produit naturel.

La courbe traction-allongement du vulcanisat est quelque peu différente. Une légère force provoque un allongement considérable 500 à 600%. Puis la résistance croît brusquement.

A la température ordinaire le rebondissement est très faible, mais au fur et à mesure que la température croît, l'élasticité augmente jusqu'à atteindre celle du caoutchouc naturel.

Il montre des propriétés d'hystérésis exceptionnelles.

Il est le plus imperméable au gaz de tous les élastomères connus.

Il présente une excellente résistance à l'usure et à l'abrasion, et

Il résiste très bien au vieillissement et à la température.

Il possède de très bonnes propriétés électriques jointes à une grande résistance à l'ozone.

Il a de même une résistance remarquable aux agents chimiques : acide sulfurique concentré, acides nitrique, chlorhydrique, fluorhydrique, phosphorique.

Il est principalement utilisé :

Dans la fabrication de chambres à air ;

Dans la confection de courroies convoyeuses pour services à températures élevées ou en milieu corrosif ;

Dans les tuyauteries pour la manipulation de produits chimiques courants ;

Dans les revêtements intérieurs pour réservoirs, pompes.

Ce produit dont le prix de revient est assez bas, trouve donc de nombreuses applications.

IV. — POLYCHLOROPRENE

C'est un produit (28) (6) présentant une certaine importance puisque la production annuelle pendant la guerre aurait été de 70.000 tonnes aux U.S.A. et de 25.000 tonnes en Russie (Sovprène).

Il aurait la structure $(-CH^2-CH=CCl-CH^2)^n$; la polymérisation s'effectuerait en 1-4, uniquement (action orientante de l'atome de chlore).

A la différence du caoutchouc naturel et des autres caoutchoucs chimiques, ce produit peut être vulcanisé sans soufre, par la chaleur.

Les vulcanisats de chloroprène ont une résistance à la traction, une élasticité, une résilience et une résistance à l'abrasion comparables à celles du caoutchouc naturel.

Ils ne sont pas détériorés par exposition aux agents extérieurs ni à la lumière solaire.

Des compositions spéciales peuvent retarder la propagation de la flamme, ils peuvent conduire l'électricité statique et résistent au froid à des températures inférieures à 0°C.

Elles sont moins perméables aux gaz que celles à base de caoutchouc naturel.

Le contact des huiles provoque un léger gonflement, mais même gonflés, ces vulcanisats conservent la plus grande partie de leurs propriétés initiales.

Ces compositions ne se ramollissent pas par exposition à la chaleur, au contraire, un chauffage prolongé à température élevée provoque un durcissement lent du produit

Elles résistent très bien à l'action de l'ozone.

Ces propriétés permettent à ce produit de remplacer le caoutchouc naturel dans un très grand nombre de ses applications et particulièrement :

dans les tuyauteries de tout type,

dans les courroies de transmission et de transports par convoyeurs,

dansles chemisages de fils métalliques et de câbles,

dans l'industrie du revêtement,

dans l'industrie de la chaussure.

Malgré son prix de revient relativement élevé ce produit trouve de nombreuses applications et de nombreux débouchés.

CONCLUSION GENERALE

Comme nous venons de le voir les caoutchoucs chimiques ont leurs avantages et leurs inconvénients. Aucun des produits mis sur le marché ne présente, à l'heure actuelle, l'ensemble des propriétés du caoutchouc naturel ni n'atteint ses qualités pleinement élastiques. Ils se sont pourtant imposés à l'attention et ont acquis de haute lutte leur droit à la vie.

On ne peut mieux comparer, me semble-t-il, ces produits synthétiques qu'aux textiles artificiels : le coton et le caoutchouc naturel restent encore les matières premières universelles pour usages généraux, les produits synthétiques se sont définitivement imposés dans des cas particuliers où ils présentent une supériorité évidente.

Si, en tant que caoutchouc pour usages généraux le GR-S ne vaut pas encore le naturel, il convient de ne pas sous-estimer pour autant la protection officielle dont il bénéficie. L'obligation faite par les autorités gouvernementales américaines aux utilisateurs de caoutchouc cru, d'employer une certaine proportion de synthétique peut avoir des conséquences incalculables. Un produit préparé industriellement à grande échelle, dont la mise au point a déjà demandé des années de recherches, est un produit que l'on étudie et que l'on améliore. Ce n'est plus une curiosité de laboratoire ou de musée. Et, en dernier ressort, n'oublions pas que la qualité du produit naturel est fixée par la nature elle-même, tandis que celle du caoutchouc synthétique, œuvre de l'homme, n'est limitée que par son ingéniosité.

BIBLIOGRAPHIE

(1) SODAY E.-J. ; *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.*, vol. 42 (1946) n° 4, 646.
(2) *Revue Générale du Caoutchouc*, vol. 26 (1949), n° 5.
(3) CHAMPETIER G. ; « Les molécules géantes et leurs applications », Edit. Albin Michel.
(4) TRELOAR ; « Reports on Progress in Physics », 9 (1943), 113.
(5) FULLER S. G. ; *The Bell System Technical Journal* 25 (1946), 3.
(6) FISCHER H. L. ; *Ind. Eng. Chem.*, 1947, 1210.
(7) MOONEY C. M. « Symposium en Consistency », juin 1937, p. 9.911.

(8) D'IANNI J. D. ; *Ind. Eng. Chem.* 40 (1948), 2, 253.
(9) FLORY P. J. ; *J. Am. Chem. Soc.*, 58 (1936), 1877.
(10) MARK H. ; *Ind. Eng. Chem.*, 34 (1942), 1343.
(11) JOHNSON B. L. ; *Ind. Eng. Chem.*, 40 (1948), 351.
(12) SCOTT J. R. ; *I. R. I. Transactions*, 23 (1947), 134.
(13) BROCK L. W., SWART G. H., OSBERG E. V. ; *I. R. W.*, 119 (1949), 4, 464.
(14) N... *Industrial Chemist.*, janvier, 1946.
(15) MARVEL C. S., DEANIN R., KUHN B. M., LANDES Y. B. ; *J. Polymer Sci.*, 3 (1948), 433.
(16) JOHNSON P. G. ; *L. Polymer Sci.*, 3 (1948), 389.
(17) VANDENBERG E. J., HULSE G. E. ; *Ind. Eng. Chem.*, 40 (1948), 932.
(18) MORGAN L. B. ; *Trans. Inst. Rubber Ind.*, 23 (1948), 219.
(19) KOLTHOFF J. M., DALE W. J. ; *J. Polymer Sci.*, 3 (1948), 400.
(20) MEYER A. W. ; *I. R. W.*, avril 1949, 86.
(21) HAMPTON R. R. ; *I. R. W.*, avril 1949, 86.
(22) REYNOLDS W. B. ; *I. R. W.*, juillet 1948, 544.
(23) JOHNSON P. H. ; *I. R. W.*, avril 1949, 86.
(24) JOHNSON B. L., WOLJANGEL R. D. ; *I. R. W.*, avril 1949, 87.
(25) D'IANNI J. D., NAPLES F. J., FIELD J. E. ; *I. R. W.*, avril 1949, 92.
(26) *Revue Générale du Caoutchouc*, mai 1949, 322.
(27) CHEVASSUS F. ; *Rapport* N° 45 de la Mission du Ministère de la production industrielle en Amérique du Nord.
(28) *Modern Plastics* (1948),

CONSERVATOIRE NATIONAL DES ARTS ET MÉTIERS ★ Bibliothèque

IMPRIMERIE DE LA RENAISSANCE
76, Rue René Boulanger - PARIS 10e