

Effacité des réacteurs et échangeurs limités par le transfert diffusionnel vers la paroi

par Jacques Villiermaux et Jean-Léon Houzelot
(Laboratoire des sciences du génie chimique C.N.R.S.-
E.N.S.I.C., 1, rue Grandville, 54042 Nancy Cedex)

De nombreux dispositifs pratiques mettent en jeu des échanges de matière ou de chaleur entre un fluide en écoulement et la paroi du réacteur. Supposons par exemple que le fluide contienne une substance susceptible de réagir chimiquement à la paroi. Si la réaction est extrêmement rapide, la disparition du réactif est essentiellement réglée par la vitesse de transfert de ce réactif depuis le sein du fluide jusqu'à la paroi sous l'influence des processus de transports diffusionnels notamment. C'est le cas par exemple dans les pots d'échappement catalytiques de type monolithique où les gaz sont forcés à travers des canaux de forme parfois complexe, percés dans un bloc de catalyseur dont le rôle est notamment d'oxyder le CO résiduel en CO₂. Les réactions chimiques à la surface sont très rapides, de sorte que l'efficacité du réacteur dépend en grande partie de la vitesse de transfert des réactifs en phase homogène. Dans ces exemples, on voit que le fluide oppose une « résistance de transfert » au passage des constituants vers la paroi sous l'influence des gradients de concentration. Cette résistance se place en série avec celle du processus hétérogène proprement dit. Il est donc intéressant de la connaître pour maîtriser des phénomènes parasites comme les dépôts de coke ou de tartre à la paroi des réacteurs.

L'homologie entre les équations du transfert de matière et de chaleur fait que les résultats obtenus en transfert de matière sont facilement transposables au cas des échangeurs de chaleur où le flux de chaleur s'écoule du fluide vers la paroi à travers une « résistance thermique » sous l'influence du gradient de température.

Il est donc important de pouvoir estimer ces résistances et de caractériser l'efficacité de divers types d'échangeurs de matière ou de chaleur, le meilleur dispositif étant celui qui oppose la résistance la plus faible.

Lorsque la forme géométrique du volume où circule le fluide est simple (tube cylindrique par exemple), des calculs ou des simulations numériques *a priori* sont possibles par intégration des équations de bilan de matière (convection et diffusion couplées). Par contre, lorsque l'arrangement des surfaces et le profil hydrodynamique du fluide sont trop compliqués, il faut recourir à des simulations expérimentales.

Comment caractériser l'efficacité des échangeurs sur la base des dépenses en volume, en surface d'échange ou en énergie mécanique dégradée ?

Comment mesurer expérimentalement la résistance de transfert homogène entre un gaz et des surfaces catalytiques baignées par ce gaz ?

Nous présentons ci-dessous de nouveaux critères et une nouvelle méthode expérimentale permettant de répondre à ces questions. Nous nous plaçons dans l'hypothèse d'un régime de transfert établi, la résistance de transfert étant d'origine purement diffusionnelle.

Ces résultats ont été présentés, sous une forme un peu différente, au 4^e Symposium International de Génie de la Réaction Chimique, qui s'est tenu à Heidelberg en avril 1976.

I. Mesure de l'efficacité absolue : le concept de « nombre d'unités de transfert NUT »

Partons du cas simple d'un tube cylindrique parcouru par un débit de fluide Q et supposons que ce fluide contienne une faible concentration C (valeur moyenne dans la section droite) d'une substance susceptible de subir une réaction de destruction à la surface d'un catalyseur déposé sur la paroi. Pour réagir, la substance, qui est entraînée par le fluide, doit diffuser vers la paroi. Si la réaction est très rapide, la concentration C_p à la paroi est très faible. Le flux transféré par unité de surface, de paroi et de temps, peut se mettre sous la forme du produit $k(C - C_p) \approx kC$, d'une conductance de transfert homogène k par la différence de concentration $C - C_p \approx C$ entre le fluide et la paroi. Par élément de surface catalytique dS , la chute de concentra-

tion dC est telle que $-QdC = kCdS$. On convient d'écrire cette relation :

$$-\frac{dC}{C} = \frac{kdS}{Q} = d(\text{NUT}) \quad (\text{I})$$

La concentration C à la sortie du tube est donc liée à la concentration C_0 à l'entrée par :

$$C = C_0 \exp(-\text{NUT}) \quad (\text{II})$$

Par définition, NUT est le « nombre d'unités de transfert du réacteur ». Si le tube a une longueur L , on introduit aussi la hauteur équivalente à une unité de transfert $HUT = L/\text{NUT}$.

k n'est en général pas constant le long de l'axe du tube, en particulier dans les liquides. Toutefois, en phase gazeuse, des études classiques de Graetz et Nusselt ont montré qu'avec des tubes assez longs et des débits suffisants, k prenait très rapidement une valeur constante. Dans ce cas, on peut intégrer la seconde égalité pour obtenir :

$$\text{NUT} = kS/Q \quad (\text{III})$$

En remarquant que la surface vaut $S = \pi d$ et le volume $V = L\pi d^2/4$, on peut mettre NUT sous la forme :

$$\text{NUT} = 4 \frac{kd}{D} \frac{VD}{Qd^2}$$

où D est la diffusivité radiale du réactif. Le premier nombre sans dimension est un critère de Sherwood qui marque l'intensité du transfert radial $Sh = kd/D$ et le second est un paramètre proportionnel au volume balayé par le fluide, ou encore au temps de séjour moyen $\tau = V/Q$ du fluide $Z = VD/Qd^2 = \tau D/d^2$. On a donc :

$$\text{NUT} = 4 Sh \cdot Z \quad (\text{IV})$$

Dans le cas d'un tube circulaire vide, parcouru par un fluide en régime laminaire, Sh prend pour $Z \rightarrow \infty$ la valeur limite bien connue $Sh = 3,66$. En fait, comme nous l'avons signalé, Sh dépend de Z aux petites valeurs de ce paramètre. Hausen a proposé l'expression semi-empirique :

$$Sh = 3,66 + \frac{0,188 Z^{-0,8}}{1 + 0,117 Z^{-0,467}} \quad (\text{V})$$

Lorsque $Z \rightarrow 0$ (région d'entrée étudiée par Lévêque), on a sensiblement :

$$Sh \approx 1,6 Z^{-1/3} \quad (\text{VI})$$

de sorte que NUT varie comme $Z^{2/3}$. Par suite de la faiblesse des coefficients de diffusion dans les liquides, on se trouve presque toujours dans la zone de transition en phase liquide.

Remarquons que si l'on avait considéré un réacteur de type parfaitement agité au lieu d'un réacteur tubulaire, l'équation de bilan de matière se serait écrite $Q(C_0 - C) = kCS$ et, en gardant la définition $\text{NUT} = kS/Q$, on aurait trouvé à la place de (II) :

$$C = \frac{C_0}{1 + \text{NUT}} \quad (\text{VII})$$

Pour des profils hydrodynamiques plus complexes, il est également possible de relier le NUT au rapport de concentration C/C_0 à la traversée du réacteur, mais les méthodes à utiliser sortent du cadre de cet exposé.

Nous voyons donc que dans tous les cas, l'efficacité absolue du réacteur est d'autant plus grande que le nombre d'unités de transfert est plus élevé. Mais nous avons fait apparaître deux facteurs dans le NUT : un critère intensif (Sh) et un critère extensif (Z) qui dépend du temps de séjour du fluide dans le réacteur. Essayons maintenant de comparer l'efficacité intrinsèque des réacteurs sur la base du critère intensif.

II. Mesure de l'efficacité intrinsèque du réacteur sur la base de la meilleure utilisation du volume interne : le critère p_1

Considérons maintenant un réacteur de forme quelconque, et supposons que nous sachions mesurer le NUT à partir du rapport de concentrations C/C_0 . Comment savoir si la forme choisie favorise le transfert à la paroi? Comment chiffrer l'efficacité? On pourrait penser *a priori* que le problème est résolu par l'introduction d'un critère de Sherwood suivant une démarche analogue à celle que nous avons suivie pour

le tube. Mais nous avons alors introduit le diamètre d du tube. On peut décider de choisir une dimension géométrique quelconque de l'appareil. Mais un tel choix est arbitraire et risque de fausser les comparaisons. Il faudrait disposer d'une longueur caractéristique du « chemin moyen » que doit parcourir le réactif par diffusion avant de rencontrer une paroi. Une telle dimension existe : c'est le diamètre hydraulique $d_h = 4V/S'$ où V désigne le volume interne et S' la surface baignée par le fluide. Il faut distinguer S' de la surface catalytique S car le catalyseur peut n'être pas déposé sur toute la surface interne accessible du fluide. Il est clair que dans le cas du tube circulaire $d_h \equiv d$. Introduisant une variable d'espace généralisée $Z = VD/Qd_h^2 = \tau D/d_h^2$, nous poserons par définition du critère p_1 :

$$\text{NUT} = 4p_1 Z \quad (\text{VIII})$$

La forme de réacteur la plus efficace sera celle pour laquelle le critère p_1 est le plus élevé.

III. Mesure de l'efficacité intrinsèque du réacteur sur la base de la meilleure utilisation de la surface catalytique (surface d'échange) : le critère p_2

Au lieu de s'intéresser au réacteur qui transfère le mieux pour une dépense en volume donnée (critère p_1), on peut s'intéresser à la dépense en surface catalytique S et chercher à caractériser la meilleure utilisation de cette surface. Le nombre Z est proportionnel au volume balayé par le fluide. Définissons un autre nombre Z' qui lui, va être proportionnel à la surface de catalyseur « vue » par le fluide. Par analogie avec Z , et guidés par l'analyse dimensionnelle, nous posons $Z' = SD/Qd_h$ et nous définissons le critère p_2 par la relation :

$$\text{NUT} = p_2 Z' \quad (\text{IX})$$

Le réacteur dans lequel la conversion est la plus élevée pour une dépense donnée en surface catalytique est celui pour lequel le critère p_2 est le plus grand. En comparant les expressions (III) et (IX), et compte tenu de la définition de d_h , on obtient facilement :

$$p_2 = p_1 S'/S = kd_h/D \quad (\text{X})$$

On voit ainsi que p_1 et p_2 sont identiques si toute la surface interne est catalytique ($S \equiv S'$). On voit aussi que p_1 et p_2 ne sont autres que des critères de Sherwood définis par rapport au diamètre hydraulique.

IV. Mesure de l'efficacité intrinsèque du réacteur sur la base de la moindre dégradation d'énergie mécanique : le critère de Le Goff Lf

Lorsque la perte de charge à travers le réacteur n'est pas négligeable, on peut adopter un autre point de vue, et chercher à obtenir la conversion la plus élevée possible en dégradant le moins d'énergie mécanique possible : cette préoccupation est particulièrement importante dans le contexte actuel d'économies d'énergie. Au lieu de définir des critères intensifs comme p_1 et p_2 en divisant NUT par des nombres proportionnels aux dépenses en volume et en surface, nous allons le diviser par un nombre proportionnel à la dégradation d'énergie mécanique, c'est-à-dire par le critère d'Euler $Eu = \Delta p/\rho u_m^2$ où Δp est la chute de pression à la traversée du réacteur, ρ la masse volumique et u_m la vitesse moyenne du fluide. On obtient ainsi le critère de Le Goff :

$$Lf = \text{NUT}(Sc)^{2/3}/Eu$$

Le critère de Schmidt $Sc = \nu/D$ a été introduit de telle manière que $Lf = 1$ lorsque l'analogie de Chilton-Colburn est satisfaite, ce qui signifie que toute l'énergie mécanique dégradée a bien servi à promouvoir le transfert de matière. Les réacteurs les plus efficaces seront donc ceux pour lesquels le critère de Le Goff est voisin de l'unité.

Nous sommes donc en possession de trois critères intensifs p_1 , p_2 et Lf permettant de comparer entre eux des réacteurs de forme quelconque suivant qu'on s'intéresse à l'efficacité d'utilisation du volume interne, de la surface d'échange, ou de l'énergie mécanique dégradée. Avant de donner quelques exemples d'application, nous allons décrire brièvement une méthode de mesure de ces grandeurs.

V. Détermination expérimentale des efficacités : une nouvelle méthode de mesure

Si l'on désire étudier une forme particulière de réacteur (ou d'échangeur), il faut pouvoir en premier lieu estimer le NUT à partir d'une

expérience de conversion chimique, c'est-à-dire estimer le rapport C/C_0 . A cet effet, nous avons mis au point une méthode très simple. On construit une maquette du réacteur ayant la forme et les dimensions choisies. La surface interne « active » (la surface d'échange) est recouverte d'une couche de « peinture » d'oxyde de nickel NiO, obtenue à partir d'une suspension aqueuse de la poudre commerciale. On fait s'écouler à travers le réacteur un courant d'oxygène légèrement ozonisé (environ 2 000 ppm). Cette concentration d'ozone est facilement créée par décharge de type Corona à l'aide d'un effluveur à électrodes concentriques de type Siemens. En outre, l'ozone a l'avantage de se doser très commodément par absorption de la raie 2 537 Å du mercure (lampe à cathode froide) au moyen d'un simple photomultiplicateur (type Solar Blind). Deux lectures à travers des fenêtres en quartz placées dans les courants aval et amont donnent directement accès au rapport C/C_0 cherché. A la température ordinaire, l'ozone subit une réaction de destruction du pseudo-premier ordre très rapide à la surface de l'oxyde de nickel. La paroi catalytique agit donc comme un « puits » pour l'ozone, et la chute de concentration est largement réglée par la résistance de transfert homogène. En fait, il faut tenir compte d'une légère résistance due à la réaction chimique. Une étude cinétique préalable permet de faire la correction (constante de pseudo-premier ordre $k_0 = 5,04 P^{-1/2} \text{ cm/s}$ à 298 °K, P pression totale en atmosphères; énergie d'activation apparente 2 500 cal/mole). Le calcul des efficacités à partir du NUT fait également intervenir la diffusivité D du réactif. Une autre étude préliminaire a fourni la valeur de ce paramètre, qui est : $D_{O_3-O_2} = 0.154 \pm 0.01 \text{ cm}^2/\text{s}$ à 298 °K sous 1 atm.

Ayant mesuré le rapport C/C_0 par méthode optique, on en déduit NUT d'où les différents critères d'efficacité par application des relations ci-dessus. La méthode est très commode et fournit des résultats reproductibles.

VI. Évaluation de la méthode : exemple d'application aux réacteurs cylindriques annulaires

Afin d'éprouver la validité de la méthode, nous l'avons appliquée à des réacteurs où la résistance de transfert homogène peut être calculée analytiquement ou numériquement : d'abord bien sûr le tube circulaire vide, puis des réacteurs annulaires formés par l'espace entre deux cylindres concentriques avec des rapports de rayons variables. Plusieurs cas ont été étudiés :

- dépôt catalytique sur la face interne du cylindre extérieur seulement (EXT),
- dépôt catalytique sur la face externe du cylindre intérieur seulement (INT),
- dépôt catalytique sur les deux faces (INT + EXT).

Là aussi, on se place dans les conditions limites où la conductance de transfert k est indépendante du temps de passage (valeur asymptotique).

La figure 1 représente les résultats. On a porté un critère de Sherwood calculé sur le diamètre du tube extérieur $Sh = 2kR_{EXT}/D$ en fonction du rapport $a : R_{INT}/R_{EXT}$ des rayons.

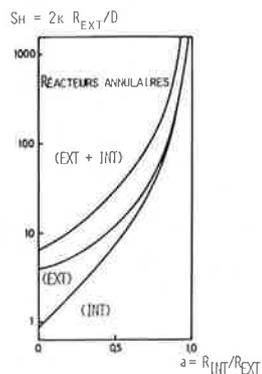


Figure 1.

A la précision des mesures, les valeurs calculées sont indiscernables des valeurs expérimentales obtenues par la méthode à l'ozone, qui s'avère donc fiable.

Le cas $a = 0$ correspond, pour le dépôt EXT au tube vide (valeur 3,66) et pour le dépôt INT à un fil catalytique tendu dans l'axe du tube. On constate par ailleurs que l'efficacité brute, exprimée par ce critère de Sherwood, augmente considérablement à mesure que le rayon du tube intérieur s'approche de celui du tube extérieur.

VII. Exemples d'application à des cas où le calcul a priori est difficile, voire impossible

Ayant éprouvé la méthode, nous l'avons appliquée à des situations géométriques plus complexes :

- Un réacteur annulaire muni de « baffles » circulaires équidistants fixés sur le cylindre central. On constate une amélioration substantielle du transfert vers la paroi externe (toujours en régime laminaire). L'amélioration passe par un maximum pour un nombre optimal de baffles.
- Un réacteur cylindrique à parois partiellement catalytiques, le catalyseur étant déposé le long d'une bande parallèle à l'axe. Bien que la symétrie cylindrique soit perdue, les équations du tube vide peuvent encore être utilisées à condition de multiplier la conductance de transfert globale par la fraction de surface recouverte. On a également simulé le transfert entre un gaz et un solide contenu dans une nacelle déposée sur le fond d'un tube : un dispositif que les chimistes connaissent bien et où il peut être très intéressant d'estimer les limitations apportées par la diffusion en phase gazeuse.
- Un réacteur tubulaire à paroi catalytique et rempli d'un garnissage de billes de verre inertes. On sait que la présence du garnissage a pour effet d'augmenter considérablement le transfert radial. Cette propriété est mise à profit dans les pièges. Nous avons pu le constater et retrouver les valeurs données par la littérature pour la dispersion radiale dans les garnissages.
- Réacteur sphérique auto agité par jets gazeux. L'agitation est assurée par quatre jets turbulents issus de tuyères cruciformes. La sphère est recouverte intériorieusement de catalyseur. La résistance de transfert homogène est cette fois localisée dans la couche limite contre la paroi. Définissant un critère de Sherwood par rapport au diamètre de la sphère, nous avons pu établir la corrélation suivante :

$$Sh = 23 + 0.06 Re \quad 500 < Re < 2\,000$$

où Re est un critère de Reynolds défini par rapport au diamètre des tuyères.

On pourrait multiplier des exemples d'application de ce type.

VIII. Calcul des critères d'efficacité

Les figures 2, 3 et 4 représentent respectivement les critères p_1 , p_2 et L_f pour les différents types de réacteurs que nous venons de mentionner, en particulier les réacteurs annulaires.

Considérons d'abord la figure 2 relative au critère p_1 (efficacité en volume). On constate qu'au delà de $a = 0.5$, l'efficacité des réacteurs annulaires devient pratiquement constante, en particulier pour la formule EXT + INT. De plus, elle peut être aussi grande, sinon plus, que celle des réacteurs à garnissage inerte. Par contre, le réacteur sphérique auto agité surclasse tous les autres car il est évidemment favorisé par la diffusion turbulente qui règne dans la majeure partie du volume.

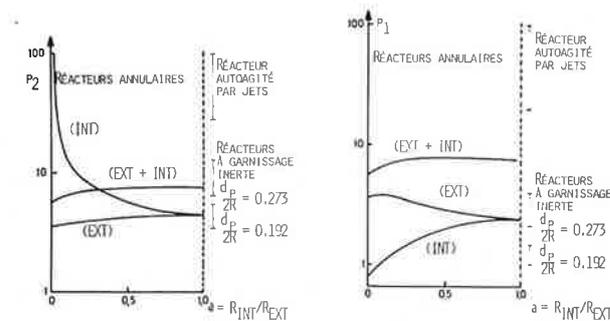


Figure 2.

Figure 3.

La figure 3 est relative au critère p_2 (efficacité en surface). Elle ne se distingue de la précédente que pour les réacteurs où toute la surface interne n'est pas catalytique. Elle révèle un phénomène intéressant dans le cas du réacteur annulaire de type INT, dont l'efficacité augmente à mesure que le rayon INT diminue, surclassant nettement celle du tube vide. Ceci signifie que si l'on désire mettre en œuvre un catalyseur très coûteux et très fragile, il peut être intéressant de le déposer sur un petit cylindre au centre d'un tube. Là encore, le réacteur auto agité est le meilleur.

La figure 4 représente les variations du critère de Le Goff (efficacité en énergie mécanique). Les réacteurs annulaires apparaissent ici comme les plus intéressants. Le réacteur auto agité et le tube à garnis-

sage inerte perdent leur supériorité par suite de la dégradation d'énergie qui a lieu soit aux tuyères, soit par frottement sur le garnissage, et qui ne sert à rien dans le transfert. Il faut toutefois remarquer que la perte de charge dans les réacteurs annulaires est extrêmement faible, ce qui est un avantage, mais ôte un peu d'intérêt au critère de Le Goff.

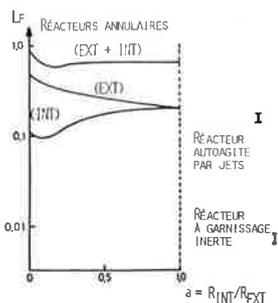


Figure 4.

IX. Signification pratique : économies réalisables par la mise en œuvre de ces méthodes

Pour terminer, et en guise de conclusion, nous donnons un exemple qui marque les économies réalisables pour obtenir une efficacité donnée (un rapport C/C_0 imposé), en mettant en œuvre quelques-uns des dispositifs que nous avons décrits (Figure 5).

Supposons que le résultat recherché soit obtenu à l'aide d'un réacteur tubulaire vide de longueur L et une surface catalytique S . Si l'on utilise un réacteur annulaire de rapport $a = R_{INT}/R_{EXT} = 0,8$, recouvert seulement extérieurement (formule EXT), on obtient la même efficacité avec une longueur (et une surface) 6,3 plus faibles. Si les deux tubes sont catalytiques (formule EXT + INT), la longueur est 18,5 fois plus faible et la dépense en catalyseur 10,3 fois plus faible.

Si l'on utilise un tube garni de billes ($d_p/d \approx 0,25$), la longueur et

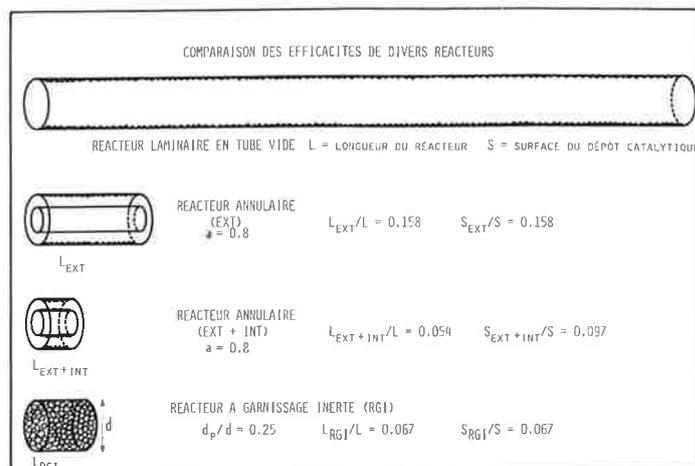


Figure 5.

la dépense en catalyseurs sont 14,9 fois plus faibles que celles du tube vide, mais la perte de charge est plus importante.

Ces exemples montrent que les réacteurs annulaires sont particulièrement attractifs dans certaines applications.

Les méthodes que nous venons d'exposer sont évidemment applicables à des formes de réacteurs beaucoup plus sophistiquées, comportant des obstacles internes rendant tout calcul impossible.

Tout au long de cet article, nous avons raisonné en termes de transfert de matière. Il est clair que les résultats sont immédiatement transposables au transfert de chaleur avec température de paroi fixée (estimation des critères de Nusselt), du moins pour ce qui concerne les processus de transmission par diffusion et conduction dans le fluide.

Trois journées d'étude « CEFRACOR »

La corrosion dans les industries chimiques (Lyon, 3-5 mai 1977)

Le 3 mai à l'I.N.S.A., a débuté le « Colloque Cefracor 77 », qui avait pour thème la corrosion dans les industries chimiques. Créé en 1960, le Centre français de la corrosion (Cefracor) s'est fixé pour but d'établir une liaison aussi étroite que possible entre la science, la technique et l'exploitation pour ce qui a trait à la corrosion et à l'anti-corrosion. Parmi les différents moyens dont le Cefracor dispose pour mener à bien son action, des journées d'études sont organisées annuellement. Elles se sont déroulées, cette fois, à l'I.N.S.A., sous la présidence du professeur Lacombe, président du Cefracor, et en collaboration avec l'I.N.S.A., le groupe Centre-Est de la Société de Chimie Industrielle et l'Association des Ingénieurs en Anticorrosion (A.I.A.C.).

Devant une assistance moins nombreuse que ne l'espéraient les organisateurs, le professeur Hamelin, Directeur de l'I.N.S.A. a prononcé une allocution d'accueil au cours de laquelle il a rappelé que l'Institut était le plus grand établissement technique existant dans le système universitaire français, et représentait, par ailleurs, un important centre de recherche.

Puis, M. Joseph Fontanet, ancien ministre de l'Éducation nationale, souligna l'importance de tout ce qui peut rapprocher les

chercheurs universitaires, les chercheurs de l'industrie et l'administration de la recherche.

Le premier exposé fut présenté par MM. A. Ferat (Rhône-Poulenc industrie) et H. Mazille (I.N.S.A.) : « L'industrie chimique et la corrosion * » :

« Le rôle de l'industrie chimique est de fournir aux autres industries la gamme la plus variée de produits. Étant donné les conditions d'obtention qui deviennent de plus en plus sévères, un nombre croissant de milieux se montre très agressif, vis-à-vis des matériaux classiques utilisés pour la réalisation des ateliers de fabrication. Le problème qui se pose devient donc de plus en plus important, car le bon fonctionnement de ces installations est absolument indispensable. »

Le professeur H. Spahn et le docteur G. H. Wagner (B.A.S.F.) traitèrent ensuite des problèmes de corrosion dans les industries chimiques de la République fédérale d'Allemagne *.

« L'importance économique des pertes par la corrosion dans l'industrie chimique en R.F.A. est considérable; elles atteignent environ 4 % du chiffre d'affaires dans cette

* L'actualité chimique a retenu ces deux conférences pour publication.

branche. Ceci a conduit le ministère fédéral pour la recherche et la technologie à soutenir le programme de recherches coordonné par la Dechema. »

Les deux orateurs donnèrent un aperçu de ce programme, en soulignant le caractère fortement pluridisciplinaire de la lutte contre la corrosion.

Une communication présentée par MM. A. Desestret, J. Ferriol (Creusot-Loire), et J. Varriot (B.S.L.) était consacrée aux aciers inoxydables résistants à la corrosion par l'acide nitrique concentré :

« Le problème particulier aux milieux nitriques très oxydants peut être résolu avec des aciers inoxydables austénitiques, riches en silicium ». C'est une donnée importante pour le transport.

Dernière intervention de la matinée, celle de MM. P. Combrade et A. Desestret, sur la corrosion sous tension des aciers inoxydables en milieu caustique.

Dans l'après-midi, une série d'autres communications furent présentées, sous la présidence de M. R. Bensimon (Société nouvelle de métallisation).

On entendit successivement MM. J. L. Crolet, L. Seraphin et B. Tricot (Ugine-Aciers), parler des aciers inoxydables résistant à la corrosion marine :

« Les industries chimiques sont et seront de plus en plus souvent confrontées aux problèmes de corrosion marine (usines littorales, demain sans doute usines flottantes). L'utilisation des aciers inoxydables peut contribuer à résoudre ces difficiles problèmes. En effet, contrairement à une opinion trop souvent répandue, les aciers inoxydables peuvent résister à la corrosion marine. Il s'agit simplement de choisir la nuance appropriée. »

Puis, M. J. C. Charbonnier et P. Noual (I.R.S.I.D.) :

« Le rôle du molybdène sur la résistance à la corrosion de certains aciers ferritiques dans certaines conditions. »

M. Jacques Grillat :

« Le molybdène et ses alliages dans l'industrie chimique. »

M. Verdu (Ensam) :

« La corrosion des matières plastiques en milieu liquide. »

MM. Villoutreix, M. Dumas et M. Hermann (C.N.A.M.) :

« La dégradation des matières plastiques sous sollicitations thermiques et naturelles. Par leur bonne résistance aux agents dégradants traditionnels, les matières plastiques, qu'elles soient utilisées individuellement ou appliquées en couche protectrice sur divers supports moins résistants, jouent un rôle prépondérant dans la lutte anti-corrosion. »

Enfin, M. E. Demillecamp (Solvay et Cie) :

« Le polyfluorure de vinylidène, un nouveau matériau thermoplastique fluoré, une solution nouvelle aux problèmes de la corrosion. »

Au cours de la seconde journée, la séance du matin était présidée par le professeur Guiraldeng (École Centrale Lyonnaise) et celle de l'après-midi par M. P. Orłowski (Cefractor). Les premiers orateurs traitèrent de matériaux.

« Les aspects généraux de la résistance à la corrosion des verres et prévision du comportement de ces matériaux lors de leur utilisation en génie chimique » par M. D.-E. Campbell (Société Corning).

« Propriétés chimiques des carbones et des graphites, résistance à la corrosion dans différents milieux » par MM. J. Maire et J. Cledat (Société Carbone Lorraine) : « Le graphite est un matériau réfractaire qui résiste à l'action de la plupart des agents chimiques à l'exception de l'oxygène qui le brûle dès 500 °C. On distingue les carbones et les graphites. On a tenté de protéger le graphite contre l'oxydation. La protection peut être efficace pour les pièces de petites dimensions. Elle n'a jamais été développée au stade industriel. Une application particulièrement intéressante est l'utilisation d'appareils en graphite pour l'industrie chimique (échangeurs, pompes, canalisations). Le graphite poreux peut être rendu étanche par imprégnation avec des résines présentant une bonne tenue à la corrosion. »

« Application du plomb dans les industries chimiques » par M. Jean Perrin (Société Penarroya) :

« La résistance du plomb à la corrosion,

presque parfait dans la plupart des milieux naturels, est excellente vis à vis de nombreux produits industriels parmi lesquels figurent notamment les acides sulfurique, phosphorique et chromique. En revanche, le plomb résiste imparfaitement à l'acide nitrique, aux hydracides, aux acides organiques et aux bases. »

Puis ce fut « Le comportement des tubes à la corrosion dans l'industrie chimique » par M. F. Blanchard (Centre d'Études de Vallourec) :

« Il existe des « points chauds » de la corrosion liés à la conception de l'appareil ou de l'ensemble. Ces problèmes peuvent provenir d'un choix de nuance inadapté. Une autre famille des cas de corrosion peut trouver sa source lors de la réalisation et du montage de l'ensemble. Les problèmes de corrosion peuvent enfin être dus aux conditions mêmes de service qui ne sont pas toujours celles prévues initialement. »

Enfin, pour clore la séance de la matinée, MM. J.-C. Laout et J.-L. Joly (Ceripac) et Vu Quang Kinh (C.N.R.S., Vitry) parlèrent de la « possibilité de mise au point de peintures anticorrosion à l'aide de la résistance de polarisation ». En conclusion :

« La mesure de résistance de polarisation et l'analyse statistique des résultats permettent de déterminer avec un niveau de confiance connu les propriétés anti-corrosives des revêtements filmogènes. »

La séance de l'après-midi débuta avec « Les dépôts chimiques en phase vapeur et l'application à des problèmes anti-corrosion » par MM. Barges, R. Faron et Y. Scelles (Société Comurhex) :

« Le traitement des produits corrosifs oblige l'industrie à l'emploi de matériaux ayant des propriétés remarquables, tel le tantale. Son utilisation industrielle remonte à 1960 environ, en particulier dans les conditions très agressives (acides concentrés et chauds, produits organiques à haute température), milieux dans lesquels aucun matériau métallique ductile, mis à part les métaux nobles, n'a une tenue correcte. »

On étudia ensuite « la protection contre la corrosion par projection à chaud de métaux, céramiques et plastiques » à travers l'exposé de M. R. Bensimon (Société Nouvelle de Métallisation) :

« Toute solution de génie chimique doit faire l'objet d'une concertation entre le chimiste et le metteur en œuvre du revêtement, ici la métallisation, de façon à connaître les produits susceptibles de résister afin de définir ensuite le mode de revêtement : accrochage, porosité, colmatage, traitement de surface, etc.... »

A propos du « dépôt par plasma de matériaux céramiques », M. le professeur Fauchais (Université de Limoges) déclara :

« Il s'agit de fondre des particules de matériaux divers, généralement à haut point de fusion, et de les projeter avec une vitesse élevée sur la surface à traiter (et de les y accrocher). Théoriquement un jet de plasma est susceptible de fondre pratiquement n'importe quel type de matériau et de donner aux particules des vitesses comprises entre 50 et 100 m/s.

De nombreux problèmes se posent cependant dans la mesure où les plasmas sont de faibles dimensions (quelques centimètres) et fortement inhomogènes, les particules devant alors être introduites de telle sorte que le

temps de séjour de chacune dans le jet soit suffisamment long pour qu'il y ait fusion mais suffisamment bref pour qu'il n'y ait pas vaporisation. »

En clôture de cette seconde journée : « l'influence de la déformation des structures lors du frottement dans certaines ambiances et les solutions apportées avec la projection, la fusion et l'orientation de structures hexagonales compactes grâce à la technique de générateur à plasma à arc semi-transféré » par M. J. Guyonnet (C.N.R.S.) :

« Les produits à projeter ne doivent pas se décomposer dans le jet afin de conserver leurs propriétés. Il est donc important que le matériau à projeter ait un point de fusion et un point de vaporisation assez distants l'un de l'autre afin que les grains restent liquides pendant leur projection. Il est clair que le rendement diminue si les produits sont soit solides (ils peuvent alors rebondir sur la surface) soit vaporisés (ils ne se déposent qu'en très faible quantité). »

Comme les deux premières, la troisième et dernière journée du colloque a permis d'entendre de nombreuses communications d'une haute tenue scientifique « Corrosion sous calorifuge en raffinerie » par MM. E. Ferrer et J. Léger (Naphachimie-Lavera) : « Il s'agit d'une forme de corrosion atmosphérique particulièrement insidieuse. Les conséquences en sont généralement graves parce que le problème est souvent décelé beaucoup trop tard. C'est pourquoi le meilleur remède consiste dans une prévention soignée de ce type de dégradation. Tous les appareils revêtus de calorifuge et fonctionnant à des températures basses ou voisines de celles de l'ambiance doivent faire l'objet d'une étude et d'une protection spéciale. Les appareils en acier inoxydable, tout particulièrement, ne doivent pas être considérés comme étant à l'abri de ces phénomènes : dans leur cas particulier, la corrosion fissurante sous tension. »

« Unités de vapocraquage. Dix ans d'expérience de matériel de pyrolyse » par M. R. Demeulenaere (Elf France-Feyzin) : L'exposé décrivait l'installation de craquage à la vapeur puis, après avoir passé en revue les différents matériels utilisés, il rappelait les grands principes de métallurgie qui déterminent la composition et la structure des aciers réfractaires. Il traitait ensuite des problèmes rencontrés sur chaque type de matériel en s'étendant particulièrement sur les deux causes principales de dégradations de tubes que sont la carburation et le fluage.

« Carburation d'alliages réfractaires dans les mélanges hydrogène-méthane et hydrogène-méthane-vapeur d'eau » par MM. M. Crambes, J. M. Maufret (Elf-France-Solaize) et Papapietro (I.N.S.A.). Cette étude avait pour but de classer les alliages, réfractaires utilisés dans la construction d'un vapocraqueur suivant leur résistance à la carburation, au moyen d'essais en laboratoires. « Les échantillons, disposés dans un tube laboratoire en verre de silice, sont soumis à l'action d'un mélange d'hydrogène, de méthane et de vapeur d'eau de composition réglable. L'analyse des résultats obtenus permet de dégager les facteurs fondamentaux réagissant la cinétique de carburation. »

« Quelques problèmes de corrosion dans la fabrication de la pâte à papier par le procédé Kraft » par MM. H. Barthélémy,

J.-J. Rameau, Mme J. Barbier (Université de Grenoble) :

« Dans le procédé Kraft de fabrication de la pâte à papier, le bois est attaqué dans des « lessiveurs » par une solution de soude et de sulfure de sodium (liqueur blanche). La cellulose est séparée, par filtration, d'une solution (liqueur noire) contenant de la lignine (matières organiques combustibles) et des produits minéraux, résidus de l'attaque. La liqueur noire, après concentration, est brûlée dans la chaudière de récupération qui régénère partiellement les produits d'attaque sous forme d'un « salin » (mélange de sels fondus). Ensuite régénération du « salin » et caustification de la solution obtenue qui transforme le carbonate de sodium en soude. Dans ce cycle de fabrication, des phénomènes de corrosion apparaissent essentiellement dans les lessiveurs et dans la chaudière de récupération. »

Les mêmes personnes présentèrent ensuite une « Étude au laboratoire de la corrosion d'aciers inoxydables et d'aciers au carbone par un mélange de sels fondus ». Voici la conclusion :

« Les couches de corrosion des différents aciers testés ont été examinées par radiocristallographie, examens au microscope à balayage et à la microsonde de Castaing. Pour les aciers au carbone, cette couche de

corrosion contient des sulfures et des oxydes de fer, pour les aciers à teneur en chrome supérieure à 13 % il subsiste essentiellement des oxydes de fer et de carbone. »

Ces diverses communications ont été présentées dans la matinée au cours d'une séance présidée par M. Colombié (Creusot-Loire).

L'ultime séance, celle de l'après-midi, était présidée par M. le Professeur Monnier (I.N.S.A.). Elle a été marquée par les communications suivantes. « Les possibilités de la protection anodique dans l'industrie chimique » par M. J. Montuelle (C.N.R.S.-Vitry) :

« C'est l'industrie chimique qui fournit pratiquement tous les exemples d'application de la protection anodique (P.A.) soit qu'il s'agisse effectivement d'assurer la pérennité des installations en diminuant très largement les taux de corrosion, soit encore qu'il s'agisse de maintenir aussi faible que possible la contamination par des sels métalliques étrangers d'un produit au cours de stockage ou de fabrication.

Ce mode de lutte contre la corrosion est particulièrement bien adapté au stockage et au transport de solutions aqueuses, acides, alcalines ou salines. Elle s'applique également à toute une série de réacteurs de synthèse de l'industrie chimique. »

« Quelques applications des alliages au cobalt dans l'industrie chimique », par M. le Professeur Habraken (Centre de recherches métallurgiques de l'Abbaye-du-Val-Benoît-Liége).

« Solutions apportées aux problèmes de corrosion dans les usines de retraitement des combustibles irradiés », par MM. H. Coriou, L. Grall, M. Leduc et M. Peleras (C.E.N.-Far).

« La corrosion dans les produits de nettoyage et de désinfection dans les industries alimentaires » par M. G. Dauphin (I.N.R.A.) : « Le nettoyage et la désinfection du matériel en contact avec les produits alimentaires sont des opérations indispensables à l'obtention des produits de qualité. Les alliages métalliques utilisés pour la construction du matériel alimentaire peuvent être sensibles à la corrosion par les produits chimiques utilisés pour le nettoyage et la désinfection. »

Enfin « Diagnostic d'une corrosion bactérienne de métaux et recherche des conditions de son inhibition » par MM. A. Plessis et C. Galletier (Institut français du pétrole).

Les conclusions de cet important colloque ont été tirées par M. le Professeur Paul Lacombe, président du « Cefracor »

Radioscopie d'une « multinationale »

Hoechst en 1976, reprise et perspectives

Le Professeur Rolf Sammet, Président du directoire de Hoechst, a présenté le 4 mai dernier, à une conférence de presse tenue à Francfort, le bilan de l'exercice 1976 et le rapport sur le 1^{er} trimestre 1977.

Pour 1976, dans l'ensemble, Hoechst s'est bien défendu dans des conditions économiques et monétaires pas toujours faciles. On peut noter, grosso modo, une nette amélioration par rapport à l'exercice 1975 et, pour le début de 1977, un démarrage assez lent, suivi d'une reprise notable pour le mois de mars.

Si l'évolution de l'exercice, par rapport à celui de l'année précédente, est bonne, l'espoir du groupe de rattraper le recul de 1975 ne s'est pas entièrement réalisé ; en effet, la réussite sur les chiffres d'affaires n'a pas été suivie par celle sur les bénéfices. Le chiffre d'affaires mondial de Hoechst, en augmentation de 13 %, a atteint 23,485 milliards de D.M., soit un accroissement de 11,9 % du chiffre d'affaires réalisé sur le marché intérieur (7,76 milliards de D.M.) et de 13,6 % du chiffre d'affaires réalisé à l'étranger (15,72 milliards de D.M.) ; pour la seule production à l'étranger, l'augmentation est de 12,8 % pour un chiffre d'affaires de 7,604 milliards de D.M.

Le bénéfice après impôts de Hoechst A.G. est passé à 368 millions de D.M. (+ 55 %), celui des sociétés consolidées en R.F.A. à 439 millions de D.M. (+ 88 %) et celui du groupe consolidé mondial à 580 millions de D.M. (+ 99 %). Ce tableau très favorable à première vue ne doit pas faire oublier qu'en 1976 la progression de + 99 % pour le groupe consolidé n'a pas permis de compenser le recul de 1975 qui a été de - 55 %. Pour le bilan, on peut

seulement noter que la progression est nettement inférieure au taux d'expansion des affaires.

La production de Hoechst a été entretenue par une demande croissante dans le monde entier ; c'est ainsi que les affaires se sont très favorablement développées notamment en ce qui concerne les produits chimiques de base, les colorants et les matières plastiques. Par contre, la situation dans le secteur des fibres est restée mauvaise malgré une certaine amélioration. Ces résultats ont été obtenus grâce à une meilleure exploitation des capacités et à des mesures de rationalisation et de restructuration.

Compte rendu des Divisions

Pharmacie

Activité plus réduite mais encore satisfaisante ; difficultés croissantes en raison des mesures dirigistes.

Investissements :

Réactifs (Behring), analgésiques, insuline, hormone peptide, ⁹⁹Panacur (Hoechst), fractionnement du sang (Autriche), extension de fabrication de médicaments, vaccins vétérinaires (Grande-Bretagne, Indes).

Résines et peintures

Demande forte pour les résines ; mais en partie pression importante sur les prix. Utilisation des capacités pas toujours satisfaisante.

Investissements :

Extension et constructions nouvelles en Europe, Afrique et Australie.

En ce qui concerne les peintures, la demande est devenue plus forte dans le secteur des

automobiles, par contre, dans le bâtiment la demande s'est réduite.

Investissements :

Extension et constructions nouvelles en Europe, Afrique et Australie.

Matières plastiques et cires

Croissance importante sur le marché allemand et à l'étranger. Amélioration de l'utilisation des capacités, en particulier pour les polyoléfines.

Investissements :

Polypropylène (Knapsack, Espagne), polystyrène (U.S.A., Pays-Bas), cire de polyéthylène (Hoechst).

Fibres et matières premières pour fibres

Malgré des augmentations importantes des ventes, l'utilisation des capacités et les prix sont peu satisfaisants en ce qui concerne les fibres textiles. Situation nettement meilleure en ce qui concerne le Trévira technique. Par des mesures de rationalisation, le changement de structure, l'amélioration de l'utilisation des capacités et, en moyenne, des prix légèrement plus élevés, les pertes ont nettement baissé.

Investissements :

Extension de capacité pour Trévira fibres (U.S.A.) et Trévira fils continus (Brésil). En outre, surtout des améliorations de procédé et de rationalisation.

Chimie minérale

Pour la plupart des produits, la bonne situation en ce qui concerne le développement du chiffre d'affaires et la rentabilité s'est poursuivie, par contre, situation difficile pour les exportations.

Investissements :

Acide phosphorique (Pays-Bas), chlorolyse et estérification de méthanol (Hoechst).

Matières colorantes

et matières premières pour colorants

Sur le marché intérieur et à l'étranger, croissance rapide, en particulier pendant le premier trimestre; développement très satisfaisant en ce qui concerne les colorants réactifs et les pigments de haute qualité.

Investissements :

Pigments azo (Hoechst, Knapsack, U.S.A.), préparations de pigments (Grèce, Amérique du Sud) et colorants pour textile (Brésil).

Chimie organique

Malgré une stagnation de la croissance dans le 2^e semestre 1976, l'activité dans son ensemble s'est bien développée. Le niveau de 1974 n'a pourtant pas encore été atteint.

Investissements :

Acide chloracétique (Knapsack), acétaldéhyde, acide acétique et acétate de vinyle (Espagne).

Agriculture

Baisse du chiffre d'affaires pour les engrais et les produits phytosanitaires; compétition accrue et pression sur les prix.

Investissements :

Unité de production pour les produits phytosanitaires nouvellement mis au point (Knapsack).

Feuilles

Bon développement du chiffre d'affaires avec capacité de production utilisée en grande partie. Apurement du programme de production pour améliorer la rentabilité.

Investissements :

Extension des feuilles complexes et des feuilles spéciales de polypropylène (Neunkirchen).

Produits auxiliaires et tensio-actifs

Amélioration satisfaisante des ventes, surtout à l'étranger. Demande plus forte surtout dans le secteur des détergents et du bâtiment.

Investissements :

Méthylcellulose (Wiesbaden), unité de formulation de produits auxiliaires (U.S.A., Espagne), sulfatation (Espagne, Brésil).

Reprographie

Croissance importante, très bon maintien de la demande pour les plaques Ozasol en Allemagne et à l'étranger. Bon développement des affaires chez A.H.C./Azoplate (U.S.A.).

Investissements :

Extension des plaques Ozasol (Wiesbaden).

* * *

Quelles sont les principales caractéristiques qui se dégagent de l'année 1976? Notons l'augmentation fort satisfaisante du chiffre d'affaires du groupe American Hoechst.

En Europe, l'évolution des affaires n'a pas été tout à fait bonne et ce tant pour Roussel Uclaf, qui a dû enregistrer des pertes sensibles en raison de la situation générale difficile dans le domaine des produits phytosanitaires, que pour Berger, Jenson et Nicholson en Grande-Bretagne.

Une large partie de la conférence a été consacrée aux difficultés rencontrées dans le secteur des fibres. Une certaine reprise s'est fait sentir; le chiffre d'affaires de la division a de nouveau atteint celui de 1974. En Europe occidentale, la consommation des fibres chimiques a dépassé, en 1976, de 18 % le niveau de 1975; au premier semestre, on a enregistré une très forte augmentation de la production due, en partie, à la reconstitution des stocks aux différents échelons de la transformation. La reprise escomptée en automne ne s'est pas produite et une nouvelle réduction de la production a été nécessaire. Il faut signaler la nécessité d'arrêter la production d'une vieille partie des usines de la société Spinnstoffabrik Zehlendorf, à Berlin, qui a suscité une émotion particulière, et qui fait suite à la fermeture de l'usine de fibrane. La Division Agriculture est la seule qui ait connu l'année dernière un recul notable du chiffre d'affaires et des bénéfices. Les conditions météorologiques défavorables et une compétition accrue, due en partie aux importations en provenance des pays de l'Est en sont la cause.

L'amélioration de l'utilisation des capacités, qui a été très nette dans tous les domaines, mis à part pour l'agriculture, a entraîné une dégression des coûts; le taux d'utilisation des capacités de Hoechst A.G. s'est élevé en moyenne, à 80 % contre 65 % en 1975.

Les dépenses de recherche atteignent pour la première fois en 1976 presque 1 milliard de D.M. (966 millions). Environ 40 % de cette somme ont été affectés à la recherche et au développement pharmaceutique.

Signalons que si 1976 n'a pas vu la sortie de produits pharmaceutiques marquants, on peut dire que la collaboration avec Roussel Uclaf est très complémentaire, la société française apportant à Hoechst une aide précieuse par sa chimie fine unique très sophistiquée. Les deux firmes coopèrent actuellement sur l'étude de nouveaux antibiotiques semi-synthétiques appartenant notamment au groupe des céphalosporines.

Un sixième des investissements de Hoechst A.G. concerne directement la protection de l'environnement, 140 millions de D.M. ont été consacrés à des installations anti-pollution, dont plus de la moitié pour l'épuration des eaux. Lorsqu'en 1977 sera terminée la deuxième tranche de construction de la plus grande installation industrielle d'épuration à l'usine mère de Hoechst, cette dernière pourra traiter 52 000 m³ par jour! Dans le monde Hoechst possède 23 gros

centres d'épuration des eaux résiduaires dont 15 en R.F.A. et à 8 à l'étranger.

Citons, à titre d'exemple de lutte pour la défense de l'écologie, le procédé de la chlorolyse qui permet d'utiliser des déchets contenant du chlore comme matière première pour la fabrication de tétrachlorure de carbone et produits intermédiaires; une unité de 50 000 t/an a été mise en service à Hoechst en 1976.

Pour le premier trimestre de 1977, les affaires ont démarré assez lentement pour Hoechst et ce n'est qu'en mars qu'une certaine reprise s'est manifestée. Dans le secteur des fibres, la situation des marchés ouest-européens s'est de nouveau détériorée, les tonnages et les prix ont diminué. Par contre, des taux d'accroissement satisfaisants ont été réalisés dans d'autres domaines tels que ceux des colorants, des matières plastiques et de la reprographie. Cependant, en France, Hoechst se montre satisfait pour les trois premiers mois de l'année: les ventes ont dépassé de plus de 25 % celles de la même période de 1976.

Le groupe Hoechst prévoit d'importants projets d'investissement qui seraient financés notamment par l'émission d'un emprunt obligatoire avant 1980. Une tranche pourrait concerner la France. Déjà, des pré-projets sont à l'étude pour notre pays et des décisions importantes pourraient être prises avant la fin de 1977. Parmi les projets en cours de réalisation citons, en Espagne, trois unités pour la production de 60 000 t/an de polyéthylène haute densité, de 40 000 t/an de polypropylène et de 60 000 t/an d'acétate de vinyle.

Pour 1977, les projets portent en Allemagne sur 700 millions de D.M. pour la société mère (880 millions pour la société consolidée); à l'étranger, l'engagement serait de 760 millions de D.M. Les sommes à investir effectives atteindraient en R.F.A. entre 750 et 770 millions de D.M. contre 560 et 600 millions à l'étranger.

Pour conclure, on peut dire que l'année 1976 a été marquée pour Hoechst par une certaine reprise. Le groupe prévoit cependant de continuer à concentrer ses efforts sur les installations productives ce qui a été raisonnable ayant déjà été fait; ces mesures de rationalisation devant compenser les coûts croissants et les pertes subies dans le secteur des fibres. Il reste à savoir jusqu'à quel point le résultat positif du dernier mois de mars est le début d'une tendance générale.

Rappelons qu'en France le groupe Hoechst est représenté par sa filiale Hoechst France S.A. (C.A. en 1976: 1 495 millions de francs), par une autre filiale, la Société Normande de Matières Plastiques S.A. (C.A. en 1976: 158 millions de francs) et il contrôle Roussel-Uclaf (C.A. en 1976: 173 millions de francs).