De nouvelles matières de base pour la chimie organique de demain *

par Roger Dumon

(*Directeur des recherches et développements de la S.A. Heurtey.*)

L'utilisation du pétrole en tant que combustible est remise chaque jour en question : l'énergie nucléaire, le charbon et même les combustibles renouvelables apparaissent comme des sources d'énergie importantes dans un proche avenir.
Le remplacement du pétrole et du gaz naturel comme source de matières premières s'avère beaucoup plus délicat.
Pourtant, la plupart des matières plastiques, des solvants, des caoutchoucs synthétiques, des acides organiques, etc... existaient avant l'arrivée de la pétrochimie.
Mais le pétrole représente une matière concentrée facile à mettre en œuvre et la pétrochimie a balayé la carbochimie qui avait déjà fait disparaître la vieille chimie organique du 19e siècle basée sur les matières renouvelables, sur les produits naturels et sur le bois
Aujourd'hui, tout est remis en question et l'on s'aperçoit que les produits pétrochimiques peuvent être tirés d'autres sources de matières premières : la carbonisation et la valorisation chimique du bois, les fermentations, l'hydrogénation et la carbonisation de la houille vont prouver ou retrouver tout leur intérêt.

**Exposé présenté au cours de la journée d'étude organisée, le jeudi 15 juin 1978, par la Section 14 de la Société des Électriciens et Électroniciens sur le thème : « Nouveaux aspects de la chimie à travers l'énergie nucléaire ».*

Charbon

Le retour à la carbochimie s'affirme comme la solution la plus facile à la crise du pétrole et du gaz naturel. La carbochimie n'a cédé que lentement sa place à la pétrochimie et n'a jamais abdiqué dans les pays riches en charbon (Afrique du Sud, Pologne). Ce n'est qu'en 1960 que le pétrole a vraiment remplacé le charbon comme matière première dans l'industrie chimique occidentale.
Mais la carbochimie d'alors était un sous-produit de la sidérurgie et les quantités de goudrons et de gaz disponibles étaient limitées par la production de coke, c'est-à-dire par la production d'acier.
Demain, la carbochimie pourra utiliser les quantités de charbon dont elle aura besoin mais devra valoriser intégralement tout le charbon.
Ce ne sera plus la même carbochimie.
Le carbone ne pourra pas être la seule base de la chimie organique, il faudra lui associer l'hydrogène, produit par électrolyse.
Toute une chimie sera récréée à partir de charbon et d'électricité ou mieux de CO et de H_2. La gazéification hydrogénante du charbon redonnera le méthane aux multiples applications (ammoniac-méthanol, etc...).
Le carbure de calcium associant également carbone et électricité retrouvera de l'intérêt et permettra de faire revivre la chimie de l'acétylène par ses dérivés favoris : chlorure et acétate de vinyle, acétaldéhyde, etc...
L'oxyde de carbone, sous-produit, pourrait être valorisé chimiquement.

Matières végétales et bois

Au 19e siècle, toute la nature concourait au développement de la chimie organique, proche des industries agro-alimentaires, et les matières premières possédaient la double qualité d'être très variées et renouvelables.
Les végétaux conduisaient à la chimie du glucose, des acides gras, de l'alcool et de ses multiples dérivés (éthylène, acide acétique...).
Le lait conduisait à la première matière plastique : la galalithe. Le caoutchouc naturel était sans concurrent.
La betterave et la canne donnaient sucre, alcools et dérivés.
Les os, la peau des animaux donnaient des colles, des gélatines.
Et, surtout, le bois avait permis le développe-

ment d'une très vaste chimie : la xylochimie avec des productions importantes de solvants, d'acide acétique, de glucose, de méthanol et d'un grand nombre de petits produits.

Mais tout comme le soleil qui leur avait donné naissance, ces produits étaient dispersés à la surface du globe; il fallait les collecter sur de grandes surfaces et les unités de production restaient de faible capacité. Les nécessités du gigantisme industriel moderne ont condamné cette chimie du 19e siècle. Mais une nouvelle chimie est en train de naître sous la pression de la crise du pétrole et de la défense de la qualité de la vie.

Si la France est pauvre en pétrole comme en charbon, elle dispose de bois et de nombreux déchets végétaux inutilisés.
Il reviendrait donc bien à un pays comme le nôtre de chercher à valoriser les seules richesses dont il dispose mais qui sont renouvelables : les richesses agricoles et forestières. Ce ne sont pas des techniques entièrement nouvelles puisque le meilleur exemple est fourni par l'éthanol qui, après avoir été une source d'éthylène, en est devenu un dérivé.

Autrefois, l'éthanol d'origine végétale permettait de préparer un grand nombre de produits chimiques comme l'éthylène. L'invasion totale de la pétrochimie a conduit à produire l'éthanol à partir d'éthylène, mais déjà au Brésil puis en Indonésie, l'éthylène va être préparé à nouveau à partir d'alcool végétal. La situation commence à s'inverser et le coût de l'éthanol de synthèse tend à se rapprocher de celui de l'éthanol de fermentation.

Des aliments du bétail, des arômes sont préparés industriellement par valorisation chimique du bois. Les protéines du pétrole ont donné lieu à bien des oppositions, alors que les protéines produites par fermentation des liqueurs noires de papeterie ont facilement trouvé un marché.
Les déchets des industries papetières vont d'ailleurs constituer une masse importante de matières de départ pour une nouvelle chimie du bois : celle du 21e siècle.

Deux tendances s'affrontent dès aujourd'hui : certains préfèrent gazéifier bois et matières végétales et reconstruire toute la chimie à partir de $CO + H_2$, d'autres ménagent les molécules végétales en gardant des structures déjà construites. Il est logique de craquer moins profondément pour moins repolymériser ensuite ; mais les molécules dans les végétaux sont très variées et les quantités mises en jeu dans chaque famille sont trop faibles pour conduire à de très grandes capacités. C'est là le défaut des sources des matières végétales trop variées, trop dispersées face aux matières pétrolières uniformes, simples et concentrées.

Gaz et hydrogène

Le carbone est rare à la surface de la terre, on cherche donc à récupérer le carbone du CO et même du CO_2 pour préparer les squelettes des produits chimiques de demain. La chimie de l'oxyde de carbone va démontrer tout son intérêt.
De grandes quantités de gaz carbonique s'échappent des cimenteries, des fours à chaux, des unités chimiques de neutralisation (carbonate de soude) et de fermentation. Combiné à l'hydrogène électronucléaire d'heures creuses, le gaz carbonique pourra conduire à la préparation du méthanol, base chimique mais aussi carburant du futur.

Que ce soit en partant du charbon ou des sous-produits du bois et des végétaux, la chimie organique de demain devra faire intervenir de très grandes quantités d'hydrogène pour aboutir à la plupart des produits qu'elle désire fabriquer. Le rapport $\frac{H_2}{C}$ des matières de départ est en général trop faible. Ce sera d'ailleurs une excellente façon de valoriser l'hydrogène (dont on peut affirmer qu'il constituera un vecteur essentiel de l'énergie nucléaire) car l'hydrogène chimique est plus précieux que l'hydrogène thermique. L'hydrogène s'avèrera indispensable dans la gazéification du charbon, la valorisation chimique du bois, etc...

Ammoniac et engrais

Jusqu'en 1950, l'ammoniac était produit à partir d'hydrogène électrolytique et l'arrivée d'énergie nucléaire bon marché favorisera le retour de l'électrolyse. Par ailleurs, les pays riches en charbon s'équipent tous pour gazéifier le charbon et produire les gaz de synthèse. Même le bois gazéifié peut conduire au gaz $CO + H_2$ et à l'ammoniac.
L'ammoniac, source d'azote agricole et industriel ne dépend donc pas uniquement des produits pétroliers : toutefois la disponibilité d'abondants gisements de gaz naturel constituera un avantage économique déterminant pour sa fabrication. Ce ne sera pas éternel.
L'acide nitrique était autrefois produit à l'arc électrique à partir d'air et d'eau. Le passage par l'ammoniac pourra, dans une certaine mesure, être remis en question.

Caoutchouc

A côté du caoutchouc naturel qui conserve des avantages sérieux, l'acétylène pourra toujours être utilisé pour préparer les polybutadiènes, le néoprène, le caoutchouc nitrile comme ce fut le cas en Allemagne. L'alcool agricole continue ses emplois dans ces mêmes domaines en URSS.
Il est temps de perfectionner des procédés déjà développés à partir d'acétylène et d'alcool alors que depuis des decennies tous les efforts sont consacrés aux caoutchoucs d'origine pétrochimiques.

Solvants

L'acétone produit par carbonisation du bois a peu de chance de retrouver des applications industrielles et de remplacer la déshydrogénation de l'isopropanol pétrochimique, mais l'hydratation de l'acétylène pourra devenir rentable.

Les solvants aromatiques pétrochimiques n'ont remplacé que depuis peu les aromatiques des cokeries, de la carbonisation de la houille.

L'éther diéthylique peut aussi bien être produit par déshydratation de l'alcool que par l'hydratation ménagée de l'éthylène

Acides organiques

Les acides organiques constituent une famille de corps bien placés pour quitter la pétrochimie.
Autrefois, l'acide acétique était obtenu par distillation du bois mais un tel procédé à peu de chance de redevenir rentable. Mais l'acétylène est une matière de base classique et logique pour sa fabrication.
L'acide oxalique est classiquement dérivé des végétaux.
L'acide lactique est obtenu par fermentation de lactosérum aussi bien que par hydrolyse de lactonitrile ex acétaldéhyde pétrochimique ou carbochimique.

Matières plastiques

Les polymères vinyliques pourront retrouver l'acétylène comme matière de départ dans les pays riches en charbon et en électricité. L'acétate de vinyle peut être produit à partir d'éthanol.
La glycérine base de résines glycérophtaliques est produite aujourd'hui synthétiquement à partir de propylène avec l'épichlorhydrine comme intermédiaire. Une partie est encore produite à partir de matières grasses dans les savonneries. Des expériences sont en cours pour la fabrication par hydrogénation du glucose végétal.
L'acrylonitrile peut provenir aussi bien d'acétylène ex charbon que de propylène ex pétrole ou d'éthanol de fermentation.
Les phénols grands intermédiaires dans la production des résines phénoplastes ont été pendant longtemps un sous-produit des cokeries. On peut les préparer par traitement (hydrogénation - hydrocraquage) de la lignine, des liqueurs noires de papeteries.
Le formaldéhyde autre grand intermédiaire peut provenir de méthanol pétrochimique, carbochimique, de fermentation ou de gazéification du bois.

Les plastifiants à base d'anhydrides maléique et phtalique sont des produits carbochimiques aussi bien que pétrochimiques. L'anhydride maléique est déjà préparé à partir de furfural en URSS.

Les alcools OXO utilisent les gaz de synthèse $CO + H_2$ de toutes origines.
Les sébaçates dérivent de matières agricoles.

Textiles

Pour la production de polyamides, de polyesters et d'acryliques, les matières de départ sont aussi bien carbochimiques que pétrochimiques.

Dans les polyamides, le polymère II Rilsan provient d'huile de ricin. Les polyamides 6-6 et 5 pourront sans doute être produites à partir de furfural d'origine papetière et agricole.
Les textiles cellulosiques en pleine décadence reviendront sous une autre forme.

Carbochimie ou pétrochimie

Les grandes lignes de partage entre carbochimie et pétrochimie évolueront suivant le coût et la rareté des produits pétroliers à travers le temps et d'un pays à l'autre.
L'abondance et la facilité d'extraction du gaz naturel continueront à favoriser certains pays privilégiés (Iran, Libye, URSS, etc...).
Au contraire, certains pays riches en charbon ne l'ont jamais abandonné (Afrique du Sud) ou s'apprêtent à le retrouver comme matière de départ pour la chimie organique (Pologne, Indes, Yougoslavie...).
Les zones d'exploitation concentrée de charbon (Ruhr, Silésie, Donetz...) pourront favoriser son utilisation en chimie organique alors que les cokeries dispersées ont rendu trop coûteuse la collecte des produits carbochimiques, mais les grandes raffineries de pétrole avantagent toujours la pétrochimie.

Produits naturels ou produits pétrochimiques

Certains produits naturels restent sans équivalent pétrochimique comme la gélatine (photographique) ou certaines huiles essentielles (parfums) mais la concentration et l'abondance du pétrole ont conféré aux produits agricoles et forestiers un caractère artisanal et folklorique qu'ils perdront difficilement.
Il faudra cependant tenir compte que de très grandes quantités de déchets végétaux :
30 millions de tonnes de paille par an en France,
30 millions de tonnes de déchets de bois et de petits bois,
9 millions de tonnes de raffles de maïs, etc...
devront un jour trouver une utilisation malgré leur dispersion et tendront à favoriser la valorisation chimique de ces matières végétales.

Plusieurs millions de m^3 de vinasses de distilleries, de lactosérum, de liqueurs noires, etc... constituent des sources de pollution et seront forcément de mieux en mieux utilisés pour en tirer des protéines, des acides aminés, des bases pharmaceutiques de grande valeur. La protection de l'environnement favorisera le développement d'une nouvelle chimie organique : celle du 21e siècle.

Les développements nécessaires

Depuis 1950, la chimie du bois a complètement disparu, la carbochimie n'a cessé de décroître et seules les fabrications pétrochimiques ont été l'objet de développements et de recherches. La pétrochimie l'a donc emporté même dans les domaines où la carbochimie présentait des avantages certains (aromatiques).
La pétrochimie grâce à l'ingéniérie qu'elle a su créer, grâce aux récents progrès technologiques, grâce aux puissants moyens d'informatique et d'automatisme, a été le secteur où la productivité a été poussée à son niveau le plus élevé.
Il faut reprendre des recherches sur les procédés de production de la chimie à partir de charbon et de produits végétaux. On a trop favorisé le pétrole qui nous fait tant défaut.

Conclusions

Grâce à son faible prix, à sa concentration en des points bien déterminés du globe, à sa facilité de transport, le pétrole a envahi la chimie organique constituant peu à peu, en un quart de siècle (1950-1975), la matière première à peu près unique de cette chimie aux multiples facettes.
Mais le pétrole devient de plus en plus coûteux et deviendra de plus en plus rare.
L'éthylène, le propylène et certains de leurs dérivés continueront à être tirés du pétrole et constitueront avec les carburants pour moteurs les ultimes applications du trop éphémère pétrole. Par contre, peu à peu, les autres produits de la chimie organique redeviendront les dérivés possibles de la carbochimie et même des matières renouvelables (bois, végétaux) dont la France dispose en quantité importante.
L'hydrogène et l'électricité auront un rôle à jouer pour compléter le traitement du charbon et du bois et produire les hydrocarbures souhaités. L'hydrogène chimique s'affirmera comme une matière essentielle de la chimie organique et valorisera au mieux l'électricité nucléaire
Une nouvelle chimie organique va donc naître. Il appartient à l'État d'en soutenir le développement alors qu'il favorise toujours les applications des dérivés du pétrole.

Le carbure de calcium *

par Yvan Schwob

(P.C.U.K.)

1. Rappel historique

Si la découverte de l'acétylène revient incontestablement à Berthelot en 1860, celle du carbure de calcium est restée discutée.
En 1892, Moissan en France et Wilson au Canada découvrent le carbure de calcium par fusion réductrice de la chaux à haute température. Leur mérite est grand à l'un et à l'autre, car si Moissan s'est surtout employé à explorer toutes les voies théoriques ouvertes par cette nouvelle chimie des hautes températures, Wilson a fait progresser la technologie des fours électriques à arc.

Il est remarquable d'ailleurs que tous les travaux de Berthelot sur l'acétylène en tant que base de la chimie organique ont été effectués à l'aide d'une préparation par combustion incomplète de gaz d'éclairage, anticipant de près d'un siècle la technologie dans ce domaine.

Et c'est toujours l'éclairage, et notamment celui des villes, qui a servi de locomotive, si l'on peut dire, au développement de l'acétylène lui-même. Mis au concours depuis longtemps (Lavoisier lui-même lui doit ses premiers travaux !) l'éclairage se laisse séduire par la « flamme pure et blanche » de l'acétylène, bien que le manchon Welsbach lui dispute déjà ce privilège. Il est intéressant de rappeler qu'en 1911 par exemple, près de 1 000 villes, dont exactement 227 en France, étaient illuminées grâce à l'acétylène !

L'éclairage électrique mit un terme à cette compétition, mais le carbure se voit sauvé par le chalumeau oxy-acétylénique en même temps qu'apparaissent les premiers emplois chimiques.

La cyanamide calcique d'abord, premier engrais azoté de synthèse se développe rapidement. Produit par centaines de milliers de tonnes vers 1925, la cyanamide recule devant l'ammoniac synthétique. Mais heureusement apparaissent pour le carbure des emplois nouveaux : dérivés chlorés, acétaldéhyde, chlorure et acétate de vinyle, ...

La simplicité de la filière ex-acétylène séduit rapidement et permet de faire face au prodigieux développement de l'après-guerre. Mais la pétrochimie devient reine ; la dure loi économique fait une fois de plus reculer le vieux carbure qui se défend pourtant pas à pas.

Où en est-il exactement aujourd'hui ?

Exposé présenté au cours de la journée d'étude organisée, le jeudi 15 juin 1978, par la Section 14 de la Société des Électriciens et Électroniciens sur le thème : « Nouveaux aspects de la chimie à travers l'énergie nucléaire ».