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 rasses de maïs, etc... devront un jour trouver une utilisation malgré leur dispersion et tendront à savoriser la valorisation chimique de ces matières végétales.

Plusieurs millions de m³ 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 21° 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

*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 ».

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'acéty-lène lui-même. Mis au concours depuis long-temps (Lavoisier lui-même lui doit ses pre-miers travaux !) l'éclairage se laisse séduire par la « flamme pure et blanche » de l'acéty-lène, 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?

La figure 1 donne l'évolution de la situation mondiale du carbure et de l'acétylène.

On notera la croissance des consommations

dans les années 50 et l'apparition de l'acétylène ex-hydrocarbure. Les palliers concernant les emplois de la soudure correspondent à l'apparition de la soudure électrique:

L'éclairage n'a jamais complètement disparu. Il consomme encore du carbure dans certaines régions éloignées et pour des emplois très particuliers.

2. Fondements thermodynamiques de la fabrication du carbure de calcium

La réaction fondamentale sur laquelle est basée la production du carbure est la suivante :

$$CaO + 3C \rightleftharpoons CaC_2 + CO - \varphi$$

Les données thermodynamiques connues permettent un calcul *a priori* des constantes d'un tel équilibre.

Deux cas sont à envisager, suivant que la réaction peut être conduite en milieu solide ou fondu.

A l'état solide (donc en dessous de 1 800° environ) l'équilibre est monovariant. Sa température d'inversion est seule fonction de la pression, ce qui veut dire qu'à pression atmosphérique elle est fixe.

A l'état fondu, par contre, chaux et carbure étant fusibles, l'équilibre est bivariant. A pression fixe, la température réactionnelle reste fonction d'un autre facteur qui est bien entendu la concentration.

Ainsi, aux températures qui nous intéressent, la proportion de chaux libre en solution dans le carbure formé (son « activité ») est une donnée fondamentale de l'équilibre.

Sans entrer dans le détail de calculs qui sont d'ailleurs forcément imprécis, la théorie conduit aux conclusions suivantes :

1. Il est impossible de réduire toute la chaux, la température tendant vers l'infini pour une concentration en CaO nulle.

2. Les corps étrangers qui réduisent l'activité de la chaux (par exemple SiO₂, Al₂O_{3...)} agissent sur la température réactionnelle suivant une courbe exponentielle.

3. Au-delà de certaines teneurs en impuretés (SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃...) celles-ci sont réduites suivant des lois analogues, le carbure apparaissant alors comme le « laitier » d'un four à ferro-alliages.

On ne peut donc espérer produire par fusion

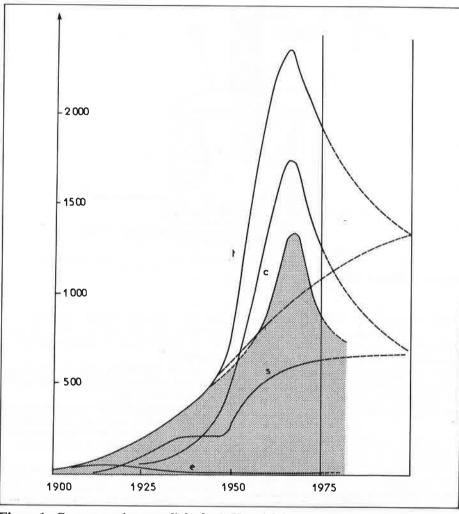


Figure 1. Consommation mondiale de C_2H_2 : éclairage (e), soudure (s), chimie (c), totale (t) en milliers de tonnes. La surface grise représente la production à partir du carbure de calcium.

réductrice de la chaux que des mélanges plus ou moins riches en carbure.

Pratiquement les produits industriels sont

toujours placés entre 60 et 90 % de CaC₂, l'optimum entre prix de revient et d'emploi se situant souvent aux alentours de 75 %.

3. Les fours à carbure

La réduction en milieu solide a donné lieu à quelques tentatives industrielles. Elles ont toutes tourné court devant l'étroitesse de la marge existante entre les températures réactionnelles et les températures de fusion des mélanges. D'ailleurs, à pression atmosphérique l'inversion ne se réalise pas avant fusion, de sorte qu'un balayage d'inerte serait indispensable.

La fabrication au bas fourneau à oxygène est possible. Le calcul peut en être fait assez facilement. Des essais industriels importants ont été conduits en Allemagne notamment. Les écueils principaux sont apparus du fait de la mise au mille * importante des réducteurs cendreux, transformant pratiquement les fours en des gazogènes à oxygène avec fusion de cendres (contenant le carbure). La valorisation des gaz conduit alors à considérer le carbure comme un sous-produit de l'opération.

Seul le four électrique s'est maintenu jusqu'ici pour réaliser la fusion réductrice de la chaux.

* Mise au mille : quantité de matière entrant dans la composition d'une tonne de produit final. Qu'est-ce qu'un four à carbure ?

Examinons successivement comment se présente le four à carbure suivant le plan considéré.

Au plan des matières premières :

Chimiquement, on souhaite disposer des produits les plus purs possibles pour les raisons théoriques invoquées plus haut. Les mises au mille pratiques sont les suivantes : Chaux 900 kg

Réducteurs 600 kg Électrodes 20 kg

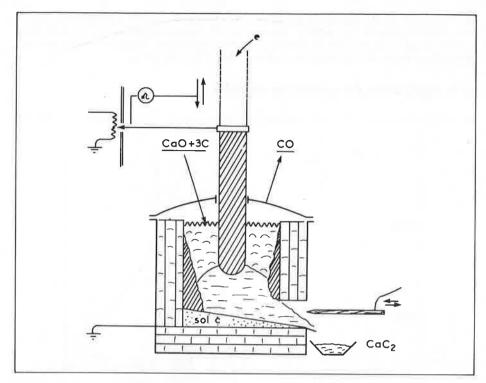


Figure 2. Four à carbure.

Physiquement, l'alimentation du four impose une granulométrie régulière. En effet, l'évacuation nécessaire du CO et son meilleur échange thermique conduit à préférer des matières premières régulières. La fusibilité de la chaux par opposition au carbone fait que l'exigence est moindre pour le premier par rapport au second.

Le carbure lui-même est très mauvais conducteur de la chaleur. Si cette propriété est favorable pour la tenue des réfractaires (auto-garnissage) et des lingotières, elle rallonge par contre la durée de refroidissement. De ce fait, le carbure éminemment altérable subit une attaque par les gaz atmosphériques (CO₂, N₂, H₂O) de sorte qu'il est courant de perdre 1,5 à 2 % de la production.

Le CO dégagé est poussièreux et souillé d'impuretés diverses. Sa récupération autre que thermique a toujours posé de grands problèmes.

Au plan électrique, la consommation dépasse légèrement 3 MWH par tonne. Elle est obtenue classiquement comme dans tout four électro-métallurgique. Une tension de quelques centaines de Volts et une densité de courant inférieure à 10 A/cm² de surface d'électrode sont couramment conseillées.

Le bilan thermique est resté médiocre : 50 % seulement de l'énergie électrique fournie au primaire se retrouve dans le carbure. La moitié des pertes provient de la chaleur latente de refroidissement et de la chaleur sensible du produit. De ce côté, une récupération n'est pas impossible encore qu'elle n'a, jusqu'ici, pu être pratiquée. 10 % de l'énergie est perdue dans les circuits du secondaire du

fait des intensités élevées nécessaires se comptant par centaines de milliers d'ampères. Le cosinus ϕ est moyen (0.85) dans les cas courants.

Les pertes thermiques par les parois des fours sont quasi-inévitables du fait du nécessaire auto-garnissage.

Enfin, les pertes par chaleur sensible des gaz sont importantes aussi, car la hauteur de charge à traverser est limitée par la contrainte d'électrodes les plus courtes possibles.

Les électrodes aujourd'hui continues peuvent comporter une zone axiale creuse permettant l'injection sous pression des fines de matières premières provenant de l'alimentation ou du dépoussiérage.

Les transformateurs électriques utilisés pour des fours triphasés, seuls actuellement concevables, sont également analogues à ceux

équipant les fours électro-métallurgiques (haute tension au primaire pouvant aller à 150 kVolts, secondaire à prises variables avec régulation par la hauteur des électrodes).

La souplesse de marche des fours à carbure est considérable. Ainsi un four de 50 MWH peut marcher communément entre 50 et 100 % de sa charge. Il peut aussi être arrêté et remis en route pratiquement sans problème, de sorte que 2 fours de 50 MWH par exemple, permettent une marche pouvant aller d'une puissance de 25 à 100 MWH. Si on ajoute à un tel ensemble un four de 20 MWH on peut pratiquement couvrir sans problème une puissance allant de zéro à 100 MWH.

Le stockage du carbure ne pose pas de problème technique. On utilise couramment des silos de forte capacité sous atmosphère inerte.

L'inertie d'un four à carbure est minime du fait du volume très réduit de son laboratoire, celui-ci est pratiquement réduit aux quelques m³ situés entre les électrodes et la sole.

Au plan de l'environnement, les remarques suivantes peuvent être faites :

- côté matières premières et CO, pas de problème qui ne soit techniquement soluble aujourd'hui,
- côté coulée et refroidissement du carbure, des problèmes apparaissent du fait de la finesse exceptionnelle des « fumées » et de la présence de traces de cyanure contenues. Ces problèmes ont cependant été solutionnés aujourd'hui dans les fours modernes de grande puissance.

La robustesse des fours est surprenante : nombreux sont ceux construits dans les années 30 et qui fonctionnent encore aujour-d'hui avec leur cuve d'origine ; même le changement des garnissages ne s'impose pas à la cadence d'autres fours utilisant des technologies à haute température ; la mauvaise conductibilité thermique du carbure représente de ce point de vue un avantage incontestable.

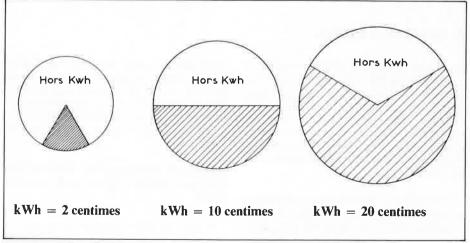


Figure 3. Prix de revient hors amortissement.

4. Conclusion

L'emploi du carbure de calcium comme source de matière première pour la chimie et comme accumulateur d'énergie ne pose aujourd'hui que peu de problèmes techniques. Sa renaissance éventuelle est conditionnée par le prix du kWh disponible.

Pour illustrer l'importance de ce facteur, nous avons porté sur la figure 3 les rapports respectifs des éléments du prix de revient hors amortissement pour 3 prix de kWh différents. En utilisant une même échelle, il est saisissant de noter qu'en fait, le prix du kWh exerce une influence dominante sur la décision d'emploi ou non du carbure de calcium. En portant témoignage sur les possibilités du carbure de calcium, qui a tant contribué au développement industriel de la première moitié du siècle, on ne peut que lui souhaiter une nouvelle jeunesse.

Son éclipse des dernières années n'apparaî-

tra alors que comme une péripétie de plus dans une longue vie pleine d'histoires.

Son atout principal reste sa rusticité; car il n'est pas commum qu'avec si peu d'exigences concernant des matières premières somme toute banales, on puisse obtenir un acétylène quasi-pur.

La filière carbure-acétylène a de ce fait toujours séduit par sa simplicité.

COLLECTION LES OBJECTIFS SCIENTIFIQUES DE DEMAIN

ÉCONOMIES ET CONVERSIONS D'ÉNERGIE

par Roger Dumon

(Directeur des Développements et Relations extérieures de la S.A. Heurtey)

Comment se présentera au plan économique notre Société en l'an 2000 ?

Cela dépendra, en grande partie, du coût de l'énergie, des progrès réalisés dans les techniques d'économies et de conversions de cette énergie, voire des découvertes de «nouvelles» sources d'énergie.

Roger Dumon a le mérite, dans son livre, de présenter très complètement, par grands secteurs industriels, les solutions à adopter pour économiser l'énergie, réduire les pertes énergétiques au cours des transformations et des conversions.

En fait, pour ingénieurs et universitaires, un livre indispensable pour bien comprendre ces importantes questions d'actualité.

165 pages 16 x 24 ; 78 F.

Masson, 120, boulevard Saint-Germain, F. 75280 Paris Cedex 06.