

# Les chimistes, leurs institutions et leurs sociétés savantes entre les deux guerres

## II - La nouvelle chimie de l'azote dans l'entre-deux-guerres

Gérard Emptoz

**Résumé** Durant la Première Guerre mondiale, le principe du procédé Haber de synthèse de l'ammoniac à partir de diazote et de dihydrogène a été repris par plusieurs ingénieurs des pays alliés, et notamment en France. Ils ont cherché à mettre au point d'autres conditions expérimentales, comme déplacer l'équilibre de la réaction en augmentant fortement la pression, ou trouver des matériaux métalliques résistants pour les réacteurs. Après la guerre, et dans cette voie, le procédé Claude pour la synthèse de l'ammoniac a été mis en œuvre par la Société chimique de la Grande Paroisse, créée en 1919 à parts égales entre L'Air Liquide et Saint-Gobain. Dans cette même période (années 1920), le procédé Haber – adapté et mis en œuvre à l'ONIA de Toulouse – et le procédé Casale – exploité par Kuhlmann – ont aussi constitué les bases de la nouvelle industrie française de l'ammoniac de synthèse. Dans les années 1930, cette branche allait tenir une place stratégique au sein des industries chimiques en France, en particulier pour la production d'engrais.

**Mots-clés** Ammoniac, synthèse industrielle, procédé Haber, procédé Claude, Société de la Grande Paroisse, industrie (1920-1930).

**Abstract** **The new chemistry of nitrogen during the inter-war years**  
During World War I, the basis of the Haber process for synthesis of ammonia from dinitrogen and dihydrogen was resumed by engineers from various allied countries, particularly in France. They tried to focus on other experimental conditions, as displacing reaction equilibrium while increasing pressure strongly, or finding appropriate metallic materials for reactors. After the war, in this way, the Claude process brought into operation by the Société de la Grande Paroisse, founded in 1919 by L'Air Liquide and Saint-Gobain. At this time, in the 1920's, the Haber process – adapted and developed at the ONIA in Toulouse – and the Casale process – developed by Kuhlmann – were also the basis of a new chemical industry for the ammonia synthesis. During the 1930's, this branch took a strategic place within the French chemical industries, specifically for chemical fertilizers.

**Keywords** Ammonia, industrial synthesis, Haber process, Claude process, Société de la Grande Paroisse, interwar period industry.

Durant la guerre de 1914-1918, la production d'acide nitrique et de composés nitrés destinés notamment à la fabrication des explosifs a été stratégique. L'importation de nitrates du Chili et la production de la cyanamide, très consommatrice d'électricité, montraient les limites nationales en ce domaine, alors que pour l'ennemi, la synthèse de l'ammoniac, grâce au procédé Haber-Bosch mis en œuvre par la Badische Anilin & Soda-Fabrik (BASF) dès 1913, permettait d'assurer les approvisionnements en composés azotés. La paix signée, une autre mobilisation des chimistes s'est faite jour, avec la nécessité de fournir l'agriculture en engrais chimiques. Cette préoccupation se signalait ainsi : « La consommation agricole d'azote fixé industriellement pouvait être évaluée, en 1913, à 69 000 t, pour la France. Cette consommation correspondait à 3 kg par hectare de terre de grande culture. Or, suivant l'exemple d'autres pays, la culture rationnelle veut au moins 20 kg d'azote par hectare. Ce dernier nombre entraînerait pour notre pays

une consommation totale de 400 000 t d'azote combiné, par an » [1].

La continuité de ces deux préoccupations, l'une dans la guerre et l'autre dans la paix revenue, nous amènera ici à suivre les travaux de chimistes français, pour qui la chimie de l'azote a été une préoccupation majeure, avec la synthèse de l'ammoniac comme objectif.

Plusieurs questions se posent auxquelles cet article tente de répondre. Dans quelles conditions les chimistes ont-ils partagé cette préoccupation du déficit français en matière de dérivés nitrés, et donc d'ammoniac ? Quelles ont été les modalités de la mise au point du procédé de synthèse de l'ammoniac et de son industrialisation dans le cadre français ? Le contexte national et international dans lequel s'est développée la montée en puissance des procédés de synthèse de l'ammoniac est à examiner. Nous verrons dans quelles circonstances cette synthèse a pris son essor dans les années 1920.

## Le problème de la synthèse de l'ammoniac

Durant la guerre, face aux avancées scientifiques et techniques de l'Allemagne, les chimistes sont sollicités pour rechercher une méthode de synthèse concurrente du procédé Haber [2]. Parmi ceux-ci, l'exemple de Georges Claude [3] est représentatif de l'effort des recherches réalisées. Les travaux de cet ingénieur sont en effet bien documentés grâce à plusieurs articles parus dans les revues spécialisées en chimie, en particulier la revue *Chimie industrielle*. À l'époque, cet ingénieur n'était pas le premier à s'intéresser à ce sujet. Il s'appuyait notamment sur les travaux de Henry Le Chatelier portant sur la question de l'équilibre chimique de la synthèse de l'ammoniac [4]. Pour imiter le procédé Haber, s'impose une mise au point de la synthèse, par la réaction équilibrée entre le diazote et le dihydrogène, dans des conditions de température et de pression similaires. Mais la maîtrise de cette réaction d'équilibre demandait d'en reprendre les conditions opératoires. À ce sujet, Claude a écrit plus tard : « *Persuadé que la synthèse de l'ammoniaque est actuellement le procédé de choix pour la synthèse de l'ammoniaque (sic), et décidé à disputer à la puissante Badische Anilin le monopole mondial qu'elle s'attribue déjà, je me demande, en 1917, si elle a bien choisi le meilleur terrain pour y bâtir son procédé* » [5].

En cette période de guerre, la synthèse de l'ammoniac occupe plusieurs chercheurs. En particulier, à partir de mars 1917, Marcel Guichard, associé à d'autres chimistes au Laboratoire d'études chimiques de guerre sous la direction de Georges Urbain, entreprend des recherches systématiques sur les catalyseurs possibles à la synthèse de l'ammoniac sous pression [6]. Ces recherches ont porté sur 400 composés différents, dont de nombreux métaux. En ce qui concerne Claude, l'une de ses originalités est d'explorer une voie que les chimistes craignent encore d'aborder pour des raisons techniques : celle des très hautes pressions. Il n'hésite pas à se placer dans des conditions physiques extrêmes, qu'il va dénommer « hyperpressions », afin d'atteindre un rendement supérieur à celui obtenu par la BASF.

## L'usine chimique de Montereau, un lieu d'expérimentation

La synthèse exige d'abord de disposer des deux gaz pour réaliser la réaction. Grâce à la société L'Air Liquide dont Claude est administrateur-fondateur, le diazote est disponible en abondance à un prix intéressant à partir de la distillation de l'air. L'autre gaz, le dihydrogène, pose un problème car il doit être disponible en grandes quantités, pour respecter les proportions molaires. À l'époque, plusieurs sources existent, mais le gaz reste encore rare et cher. Aussi, deux problèmes sont étudiés simultanément : disposer de  $H_2$  en quantités, et ensuite synthétiser  $NH_3$  dans des conditions opératoires satisfaisantes.

On savait que le procédé allemand s'opérait sous une pression de 200 atm et à 500 °C en présence de fer comme catalyseur, ce qui permettait un taux de transformation de 11 % en ammoniac. Il fallait ensuite renvoyer à plusieurs reprises dans le réacteur la partie des gaz qui n'avait pas réagi, pour améliorer le rendement final [7].

L'une des usines de L'Air Liquide, située à Montereau (Seine-et-Marne) et qui fabriquait des produits chimiques pour la guerre, va fournir tous les matériels et produits nécessaires aux recherches sur les conditions de température et

de pression. En 1917-18, elle produisait annuellement 2 000 t de chlore, 2 000 t de soude, 400 000 m<sup>3</sup> de dihydrogène pour les aérostats, et 7 t de dinitrophénol pour les explosifs. Une unité d'électrolyse de l'eau fournit le dihydrogène.

En étudiant systématiquement les conditions de l'équilibre de la réaction, Claude peut montrer l'avantage présenté par les hautes pressions à partir de ses résultats : « *La possibilité d'utiliser industriellement la synthèse ressort du tableau ci-dessous qui donne les teneurs centésimales en ammoniaque  $NH_3$  dans le mélange N (1 volume) +  $H_2$  (3 volumes) lorsque l'équilibre est atteint* » :

*Teneurs centésimales en  $NH_3$  du mélange au moment de l'équilibre.*

Températures	550°	650°	750°	850°	950°
Pressions 1 atm	0,077	0,032	0,016	0,009	0,0055
100 --	6,70	3,02	1,54	0,874	0,542
200 --	11,90	5,71	3,00	1,58	1,07

Pour souligner l'intérêt des hautes pressions dans l'augmentation du rendement en ammoniac, il indique que « *les recherches faites jusqu'à 1 000 atm montrent que la concentration en ammoniac croît à peu près proportionnellement avec la pression. Et que le meilleur résultat est obtenu à 1 000 atm où la teneur du mélange à l'équilibre est de 40 % à 536°* » [8].

Il en résulte que des conditions opératoires sensiblement différentes de celles du procédé Haber doivent être réalisées.

## La synthèse de l'ammoniac par les « hyperpressions »

L'usine de Montereau verra le développement complet du procédé Claude, jusqu'à son aboutissement industriel en 1919-1921. Des perfectionnements du procédé seront apportés aussi dans l'usine de Béthune où l'extraction de dihydrogène à partir des gaz de fours à coke, l'autre filière de production de ce gaz, sera étudiée.

Nous donnons ici une description sommaire du procédé, mis au point en l'espace de cinq années. Les essais ayant précisé les meilleures conditions opératoires pour atteindre un équilibre intéressant en faveur de l'ammoniac, celles-ci posent de sérieux problèmes techniques, tant au niveau des pompes, des réacteurs, des canalisations, etc., lorsqu'il s'agit de passer au stade de la production industrielle. En effet, en plus de la pression très forte, la chaleur de réaction permet d'atteindre des températures très élevées, ce que les essais réalisés ont montré.

Pour atteindre la pression de 1 000 atm, un dispositif composé de deux compresseurs en série est installé, avec d'abord une machine qui comprime à 200 atm, suivie d'une seconde qui permet d'atteindre la pression de la synthèse. L'étanchéité des compresseurs est obtenue de manière satisfaisante.

La chaleur de réaction, qui dégage 12 calories par molécule-gramme (50,16 J·mole<sup>-1</sup>), est mise à profit dans un dispositif technique qui permet d'extraire des tubes catalyseurs les calories provenant de la réaction et les envoie sur les échangeurs d'entrée des gaz à la température ambiante. La réaction est ainsi maintenue dans des conditions de pression et de température bien définies.

Quant au catalyseur, qui avait été l'objet de longues recherches à la BASF, Claude indique qu'il peut être « *l'uranium, l'osmium, le molybdène ou l'oxyde de fer* », ajoutant « *à condition qu'il ne soit pas pur.* » En fait, il s'agira d'oxyde de fer réduit à l'intérieur même du tube réactionnel (figure 1).

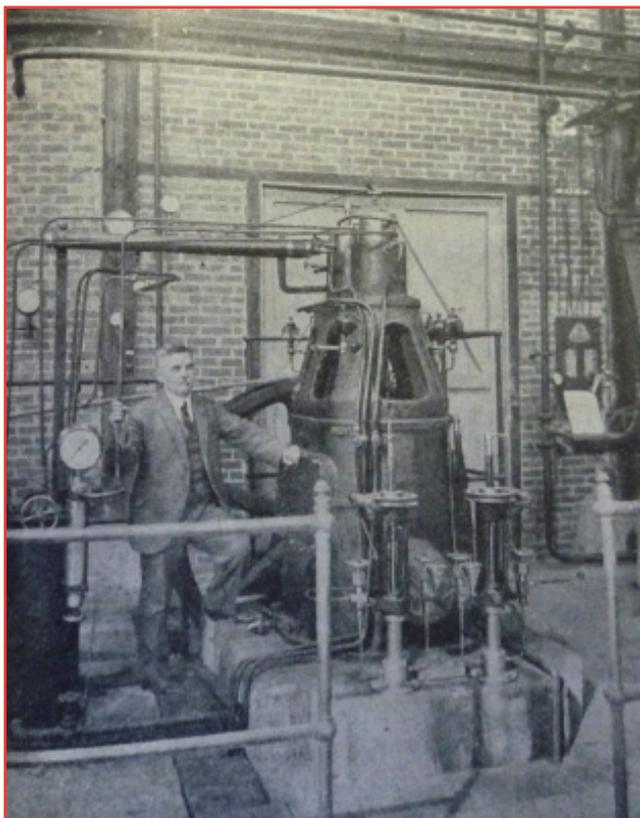


Figure 1 - Georges Claude présentant l'un des premiers hypercompresseurs de 700 m<sup>3</sup> à l'heure de l'usine de Montereau (*Chimie & Industrie*, 1924, 11, p. 1059), DR.

Les réacteurs, étant de petites dimensions, sont installés en batterie de quatre à huit tubes de catalyse, ce qui permet d'augmenter la quantité d'ammoniac synthétisé.

Un sérieux problème de résistance des matériaux est posé pour l'acier des réacteurs soumis aux conditions opératoires. Des aciers spéciaux sont nécessaires pour résister à ces conditions opératoires inhabituelles. Pour disposer d'aciers très résistants, deux métallurgistes renommés – Charles-Édouard Guillaume, directeur du Bureau international des poids et mesures, et Pierre Chevenard, directeur des recherches de la société Commentry-Fourchambault – sont sollicités [9]. Les aciers spéciaux nécessaires (de type nichrome) fournis par cette dernière sont alors utilisés avec succès. En 1918, la synthèse de l'ammoniac atteint un rendement de 23 %, rendant ainsi le procédé potentiellement réalisable à l'échelle industrielle.

Cette synthèse relève du génie chimique. Les détails opératoires sont complexes, comprenant des transferts de matière (gaz et liquides), la mise en œuvre de matériaux spécifiques (réacteurs, catalyseurs, etc.), le contrôle des conditions opératoires (température, pression), la purification des différents gaz et l'élimination de leurs impuretés. Comme le proclame son auteur, le procédé s'appuie sur « *le triomphe de la chimie physique* » [10].

Par ailleurs, fidèle à la méthode qu'il a suivie depuis les débuts de sa carrière industrielle, il a déposé dès mars 1917 les deux premiers brevets d'invention pour la synthèse de l'ammoniac, le premier portant sur un « *procédé pour la réalisation de synthèses chimiques exothermiques s'accomplissant sous pression et à températures élevées* » [11]. Parallèlement, la même année, trois brevets portant sur l'obtention du dihydrogène sont déposés, ce qui indique la

recherche d'une filière de production entièrement nouvelle (figure 2).

Au total, treize brevets auront été déposés en France entre 1917 et 1920 au nom de L'Air Liquide pour la synthèse de l'ammoniac et l'obtention de dihydrogène (voir encadré), et deux autres brevets aux États-Unis en 1918 et 1919.

## La création d'une entreprise pour développer le procédé

C'est en 1919, sur la base de ces brevets, que la Société de la Grande Paroisse est fondée conjointement par la

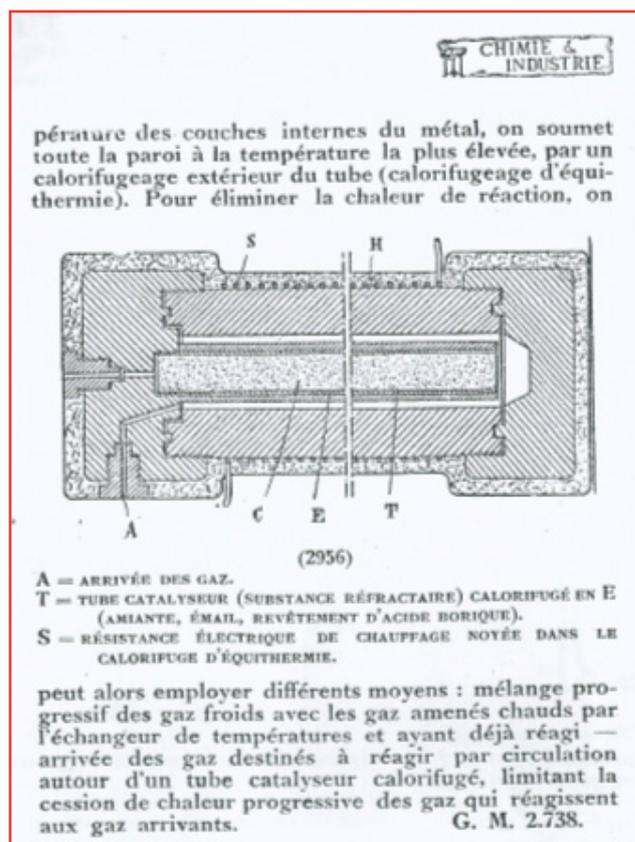


Figure 2 - Coupe du tube catalyseur du procédé Claude, extraite du brevet « *Perfectionnements dans la synthèse de l'ammoniac par les hyper-pressions* », 1920, BF n° 525 927 (*Chimie & Industrie*, 1922, 8, p. 169), DR.

### Brevets d'invention déposés en France par Georges Claude représenté par L'Air Liquide

Source : archives de l'INPI.

#### Brevets déposés pour la synthèse de l'ammoniac (1917-1918)

Brevet FR 503281 du 31/03/1917  
Brevet FR 493694 du 25/08/1917  
Brevet FR 505390 du 20/02/1918  
Brevet FR 501147 du 24/08/1918  
Brevet FR 504893 du 01/08/1918  
Brevet FR 504494 du 18/12/1918  
Brevet FR 504495 du 24/12/1918

#### Brevets déposés pour l'obtention d'hydrogène (1917-1918)

Brevet FR 503289 du 16/04/1917  
Brevet FR 505089 du 09/08/1917  
Brevet FR 505090 du 17/11/1917

compagnie de Saint-Gobain et la société L'Air Liquide. Comme l'a souligné l'historien J.-P. Daviet, ce choix est stratégique en cette période de paix retrouvée et dans un contexte politique particulier : « *Face à un climat d'étatisme, où la gauche politique est peut-être moins active qu'un groupe de pression militaire puissant dans l'ombre, Saint-Gobain adopte immédiatement une position originale : son principal atout tient dans le procédé Claude, mis en œuvre par la société chimique de la Grande Paroisse* » [12].

Constituée en capitaux apportés par moitié par Saint-Gobain, moitié par L'Air Liquide, les participations respectives étaient complémentaires sur d'autres plans. Du côté de Saint-Gobain, l'apport était moral, financier et surtout commercial ; de celui de L'Air Liquide, il s'agissait de l'apport « *d'une équipe technique remarquable animée par Georges Claude* », comme le note J.-P. Daviet.

L'inventeur est administrateur de la nouvelle entreprise et dirige les recherches. Selon l'acte de fondation de la Grande Paroisse, il perçoit des revenus de ses brevets (2,5 % des bénéficiaires) qui sont à la base de la production d'ammoniac et de dérivés ammoniacaux pour l'agriculture [13] (figure 3).

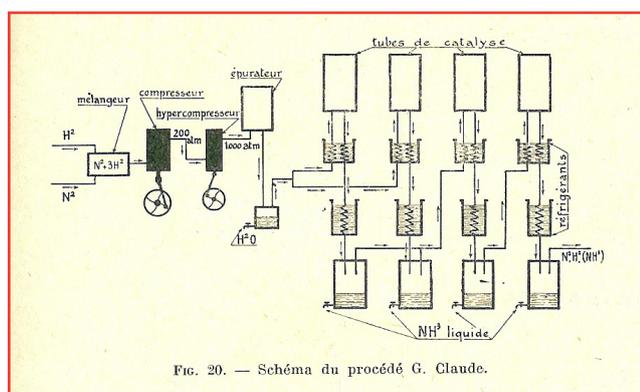


Fig. 20. — Schéma du procédé G. Claude.

Figure 3 - Schéma résumant le procédé Claude (source : P. Fournel et L. Quevron, 1931, [7] p. 29).

## Le faire-valoir qui accompagne le procédé

Compte tenu des enjeux industriels de l'époque autour de l'industrie de l'azote, domaine dans lequel plusieurs sociétés cherchent à se positionner, Claude ne manque pas de faire connaître son procédé à partir de 1919. D'abord devant les milieux savants, et au premier chef, l'Académie des sciences, où il présente en 1919 trois communications sur la synthèse de l'ammoniac et les pressions très élevées.

La même année, avec le soutien de son ami Arsène d'Arsonval, il présente sa candidature à l'un des fauteuils de la Division des applications de la science à l'industrie qui vient d'être créée à l'Institut en 1918. Sans succès dans ce projet, il poursuit ses communications jusqu'en 1926, sur la question de la synthèse de l'ammoniac. Entre 1919 et 1924, l'année de son élection à l'Institut (Division des applications de la science à l'industrie), Claude aura présenté au total onze communications sur la synthèse de l'ammoniac, l'intérêt des hautes pressions, la fabrication du dihydrogène et les accidents possibles, et sur la fabrication des engrais [14].

Il fait aussi connaître son procédé dans d'autres sociétés savantes. Parmi celles-ci, figure en première ligne la Société de Chimie industrielle, fondée en 1917, qui vient de lancer la revue *Chimie & Industrie* pour diffuser des informations

scientifiques, techniques, économiques et financières sur tous les secteurs d'activité des industries chimiques en France et à l'étranger. C'est dans ce périodique que Claude publie plusieurs articles sur son procédé. En août 1919, deux mois après la création de la Société de la Grande Paroisse, son premier article portant sur la conséquence importante de la synthèse commence ainsi : « *À la veille de la rude bataille que vont se livrer les industries du monde et où, face à l'armée immense et presque intacte de ses concurrents, la toute petite armée des chimistes français sentira cruellement les vides que des errements stupides ont creusés dans ses rangs, c'est une nécessité de se recueillir un peu, avant de se lancer dans les voies si nouvelles ouvertes par la guerre* » [15].

Le ton est donné : il faut mettre en route une industrie nationale de synthèse de l'ammoniac, après la visite officielle à laquelle il a participé pour examiner les installations techniques de l'usine d'Oppau de la BASF. Il mesure l'ampleur du problème à résoudre pour une adaptation sur le territoire français. Il en tire des arguments pour l'avenir d'une nouvelle filière industrielle, rappelant, au passage, que les idées qui ont permis aux Allemands de réaliser le procédé Haber avaient été trouvées, à l'origine, par des chimistes français. D'où un petit passage de sa part sur le « *lamentable abandon de nos inventeurs* » par la puissance publique...

Lorsqu'on se replace dans le cadre politique de l'époque, l'État français est devenu propriétaire des brevets Haber lors de la signature du Traité de paix. Un choix gouvernemental doit être fait. La fabrication sera-t-elle réservée à des usines du secteur public ou à des entreprises privées ? Pour l'immediat, des débats officiels ont lieu entre les spécialistes et les politiques. Il apparaît notamment que l'État n'a pas encore réuni tous les moyens nécessaires pour l'exploitation industrielle du procédé Haber [16]. Un article de Claude paru dans *Chimie & Industrie* intitulé « *La synthèse de l'ammoniac et les hautes pressions* », fournit des données scientifiques et techniques détaillées, notamment sur les installations. En 1924, dans un autre article, il en fournit de nombreux détails [17].

Le procédé est présenté aussi dans une série d'articles et de communications devant des sociétés savantes et à des congrès de chimie industrielle. En juin 1920, il fait une communication sur le sujet dans une séance commune à la Société d'encouragement pour l'industrie nationale et à la Société Chimique de France. À côté des communications publiées dans les *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, comme cela vient d'être signalé, des articles paraissent dans le *Bulletin de la Société d'encouragement*, le *Bulletin de la Société Chimique de France* et les *Procès-Verbaux* de la Société des ingénieurs civils de France au début des années 1920 [18].

## Le problème du dihydrogène

Indépendamment des conditions opératoires particulières de la synthèse de l'ammoniac, une des clés de la réussite était de disposer de suffisamment de dihydrogène. Les sources possibles de ce gaz étaient à l'époque : gaz à l'air, gaz à l'eau, gaz des fours à coke, et électrolyse de l'eau. Le choix final devra tenir compte des sources potentielles selon la région d'implantation des usines. Deux voies sont explorées pour la Société de la Grande Paroisse.

L'unité d'électrolyse de l'usine de Montereau suffisait pour les essais. Toutefois, le dispositif était insuffisant pour une production industrielle supérieure. S'appuyant sur des

travaux antérieurs, on aborde alors l'extraction de  $H_2$  à partir des gaz de fours à coke, qui en contiennent près de 50 %, suivant un procédé breveté en 1903 [19].

Toutefois, ne se trouvant pas à proximité de fours à coke, on cherche d'abord à obtenir du dihydrogène par liquéfaction partielle du gaz à l'eau, obtenue en dirigeant de la vapeur d'eau sur du coke chauffé. Sa composition moyenne est la suivante :  $H_2$  50 %,  $CO$  40 %,  $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CH_4$ .

Après compression, puis refroidissement dans des échangeurs de température, le dihydrogène est traité dans un appareillage similaire à celui mis au point pour la séparation du dioxygène de l'air, procédé breveté en 1917 [20]. À la BASF, le dihydrogène était obtenu à partir du gaz à l'eau.

Après une série de modifications, une production de dihydrogène est ainsi obtenue en 1922. L'oxyde de carbone est brûlé, fournissant ainsi l'énergie motrice pour le fonctionnement du procédé. Pour mieux économiser l'énergie, on va passer d'une réaction avec le coke citée ci-dessus, à la cokéfaction elle-même, et utiliser alors les gaz de fours à coke pour en extraire le dihydrogène. Ceux-ci sont généralement perdus en grande quantité, ce qui est « à proprement parler, proprement scandaleux en un moment où la disette du charbon compte parmi les plus graves des problèmes mondiaux » [21].

L'autre voie est expérimentée en grandeur réelle dans l'usine des Mines de houille de Béthune. Les opérations sont mises au point à la fin 1921 [17]. C'est la technique qui sera la plus diffusée en France dans ces années 1920.

L'étape finale des recherches de Claude est la transformation de l'ammoniac en un composé pouvant constituer un engrais. L'usine de Montereau, où est réalisée une première production d'ammoniac dès 1922, d'environ 1 200 t/an, produit un engrais sous le nom de « potazote ». S'inspirant du procédé Solvay de fabrication du carbonate de sodium à partir de la saumure ( $NaCl$  en solution), il étudie une autre voie qui valorise l'ammoniac issu de son procédé. Le chlorure d'ammonium du procédé Solvay, mis en solution, est refroidi au moyen du froid produit par l'évaporation de l'ammoniac anhydre (dans l'usine du procédé Claude). Il en résulte la précipitation de chlorure d'ammonium. Ce procédé est applicable non seulement dans la réaction à base de sel marin, mais aussi de la sylvinite d'Alsace (mélange de  $NaCl$  et de  $KCl$ ) dont les mines sont devenues françaises en 1918. La fabrication d'une unité de bicarbonate de sodium et de chlorure d'ammonium, ou de « potasse azotée », devient alors réalisable.

En résumé, c'est une filière technique nouvelle, cohérente et complète que le procédé permet de réaliser. Cette innovation va pouvoir être diffusée.

## Une course à l'innovation : Claude, Casale et Haber, principaux procédés en concurrence en France

Sur le plan de la production en France de l'ammoniac à l'échelle industrielle, la période allant de 1918 à 1930 est caractérisée par une course entre les industriels présents sur le grand marché émergent qu'est devenu celui des engrais chimiques pour l'agriculture. Dès la fin de la guerre, les initiatives ne manquent pas, surtout devant l'exploitation attendue en France du procédé Haber [22].

Sur le plan des inventions, à côté de Georges Claude, d'autres inventeurs français se manifestent par une série de dépôts de brevets en France durant cette période. Mais ce

mouvement est en réalité très international puisque de nombreux brevets sur l'ammoniac sont déposés dans le monde entier. Ils portent souvent sur des variantes opératoires ou des dispositifs techniques pour le procédé général de synthèse. Pour le constater, les listes dressées, volume après volume par la revue *Chimie & Industrie* à partir de 1919, sont très fournies.

Sur le plan de l'invention, la bataille est donc internationale. Bien présent sur ce terrain, Claude pense à la France, mais aussi aux États-Unis et à d'autres pays étrangers [23]. Sur le territoire national, un très sérieux concurrent est le chimiste italien Luigi Casale, formé en Allemagne chez Walther Nernst, qui dépose des brevets pour son procédé de synthèse en Italie et en France à partir de 1920 et aux États-Unis en 1922 [24]. Puis ses dépôts se sont poursuivis des deux côtés de l'Atlantique, pour la mise au point d'un procédé sensiblement similaire à celui de la BASF.

Par ailleurs, des débats internes entre politiques, scientifiques et militaires, en particulier avec le Service des Poudres, ont lieu à propos du procédé Haber, de son adaptation et de sa mise en production en France, ce qui ralentit momentanément son installation définitive. Elle interviendra avec la création de l'usine de l'Office national industriel de l'azote (ONIA) à Toulouse en 1924 [25].

## La concurrence des procédés de synthèse de l'ammoniac en France

Ainsi, à la fin des années 1920, étaient installés en France quatre procédés similaires pour la synthèse de l'ammoniac, mais fonctionnant sous des conditions opératoires différentes et des sources de dihydrogène variables selon les usines. En résumant, on disposait du procédé Claude, dont les caractéristiques viennent d'être détaillées, du procédé Casale, ayant des similitudes avec le précédent, du procédé Haber, mis finalement en œuvre à Toulouse, et du procédé de la Nitrogen Engineering Corporation, à Courrières et La Madeleine près de Lille.

Le choix d'utiliser les gaz de cokeries pour accéder au dihydrogène va imposer l'installation d'usines à proximité de houillères.

La Société de la Grande Paroisse installe le procédé Claude dans des unités importantes situées respectivement aux Mines de Béthune (7 000 t de capacité), à la Société houillère de Saint-Étienne (capacité : 1 500 t), à Decazeville (Société de Commentry-Fourchambault, capacité : 3 000 t), à Waziers, avec la société L'Ammoniaque synthétique (capacité : 4 000 t). Au total, pour le procédé Claude, on compte une capacité de production installée de 15 500 t. En 1928, une autre usine était en construction à Liévin, avec L'Ammoniaque de Liévin (capacité prévue : 25 000 t).

Pour sa part, l'usine de l'Office national industriel de l'azote de Toulouse, d'une grande capacité de 30 000 t, allait combiner le procédé Haber et une variante du procédé Casale. La réaction de synthèse a lieu à peu près aux mêmes températures, mais à pression moins élevée que dans le procédé Claude (500 atm).

Pour le procédé Casale, qui a finalement bien percé sur le marché français, on compte à la même époque sept unités de production d'ammoniac ou de produits dérivés : à Saint-Auban (Compagnie d'Alais, Froges et Camargue), à Hénin-Liétard (Société des mines de Dourges), à Anzin (C<sup>ie</sup> des produits chimiques Anzin-Kuhlmann), à Lens (Mines de Lens-Ammonia), à Carling (Houillères de Sarre et Moselle),

à Marles (Société Marles-Kuhlmann) et à Drocourt (Compagnie des mines de Nœux), dont les capacités vont de 700 t (Saint-Auban) à 6 300 t (Marles-Kuhlmann) [26]. L'ensemble des installations selon ce procédé est de 33 000 t [27]. Le procédé de la Société de la Grande Paroisse représente alors environ le tiers de la production française.

### Au niveau mondial

Les procédés en concurrence pour la synthèse de l'ammoniac au niveau mondial (années 1930) sont réunis dans un tableau dressé à cette époque dans l'ouvrage de P. Fournel et L. Quevron (figure 4), qui indique la variété des sources de dihydrogène mise en œuvre pour la synthèse de l'ammoniac dans le monde : gaz de fours à coke en majorité, et aussi gaz d'électrolyse en Italie et en Espagne. Quant au gaz à l'eau, il est mis en œuvre aux États-Unis et au Japon seulement, soulignant ainsi que les sources d'approvisionnement en dihydrogène diffèrent selon les pays concernés.

Mode de production de l'hydrogène.	Procédé de synthèse appliqué.	Usines.
Gaz à l'eau	Claude	Montereau, Belle (E.-U.), Hikosshima (Japon).
	Haber	Oppau, Merseburg.
	Fausser	Willebroek (Belgique).
	Casale	Toulouse.
	De Jahn	Sheffield (E.-U.).
Gaz de fours à coke	Claude	Béthune, Aniche, Saint-Etienne, Knurów (Pologne).
	Casale	Lens, Anzin, Vicoigne.
Electrolyse de l'eau	Casale	Terni, Nera-Montoro (Italie), Viégo (Suisse), Nobéoka (Japon).
	Fausser	Novara, Merano (Italie), Junga (Suède).
Sous-produit de la fabrication du chlore	Claude	Flix (Espagne), Bussi (Italie).
	Casale	Saint-Auban (Cie. Alais, Froges et Camargue), Widnes (Angleterre).
Sous-produit de la fabrication du sodium	De Jahn	Niagara Falls.

Figure 4 - Les différentes filières mises en place pour la synthèse de l'ammoniac (source : P. Fournel et L. Quevron, 1931, [7] p. 35).

Toutefois, ce tableau ne permet pas de constater la percée internationale du procédé Claude. Pour en savoir plus, le tableau dressé par la Société de la Grande Paroisse en date du 1<sup>er</sup> mars 1929 permet de noter la forte pénétration du procédé dans huit pays étrangers : Belgique, Italie, Espagne, États-Unis, Japon, Pologne, Tchécoslovaquie et même aussi Allemagne... (figure 5).

Enfin, on peut remarquer, à la fin de ces pages décrivant l'histoire de la chimie de l'azote, que les industriels français ont mis en place avec succès une nouvelle filière.

### Notes et références

- [1] Guichard M. et coll., Contribution à l'étude de la synthèse directe de l'ammoniac par catalyse sous pression, *Bulletin de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale*, 119<sup>e</sup> année, 1920, p. 71.
- [2] Voir : Aftalion F., *Histoire de la chimie*, Masson, 1988, p. 121-122 et 133-135 ; Sakudo J., *Les entreprises de la chimie en France de 1860 à 1932*, PIE Peter Lang, Économie et Histoire vol. 5, 2011 ; [http://fr.wikipedia.org/wiki/Proc%C3%A9d%C3%A9\\_Haber](http://fr.wikipedia.org/wiki/Proc%C3%A9d%C3%A9_Haber) ; [www.bibnum.education.fr/files/Chatelier\\_analyse.pdf](http://www.bibnum.education.fr/files/Chatelier_analyse.pdf)
- [3] Durant la guerre de 1914-1918, Georges Claude, mobilisé comme officier d'artillerie, membre d'instances scientifiques officielles, était un industriel déjà connu. Par la suite, après une carrière industrielle remarquable, cet ingénieur devenu membre de l'Institut, devait se fourvoyer dans la politique, en particulier durant la guerre. À la Libération, ayant été arrêté, jugé pour collaboration, puis condamné à la réclusion à perpétuité, il a été exclu de l'Académie des sciences. Bien qu'amnistié en 1954, il ne réintégra

PAYS	USINE	EXPLOITANT	Capacité installée	Capacité en construction	Source d'hydrogène
FRANCE	MONTEREAU	Société Chimique de la Grande Paroisse (usine d'essai)	5		Gaz à l'eau
	ROUEN	Société Chimique de la Grande Paroisse		50	Gaz de fours
	BULLY-GRENAY	Compagnie des Mines de Béthune	15	25	-do-
	SAINT-ÉTIENNE	Houillères de Saint-Etienne	5		-do-
	DECAZEVILLE	Société de Commentry-Fourchambault et Decazeville	5		-do-
	WAZIERS	"L'Ammoniaque Synthétique"	35	25	-do-
BELGIQUE	LIÉVIN	"L'Ammoniaque de Liévin"		25	-do-
	OUGRÉE	Société Belge de l'Azote	50	50	-do-
ITALIE	BUSSI	"Azogeno" S. A.	5		Electrolyse
	VADO-LIGURE		10		Gaz de fours
ESPAGNE	FLIX	Sociedad Iberica del Nitrogeno	2		Electrolyse
	LA FELGUERA		10		Gaz de fours
ÉTATS-UNIS	BELLE (W. Va.)	Lazote Inc.	75	50	Gaz à l'eau
JAPON	HIKOSHIMA	Claude Nitrogen Industry Co. Ltd.	10		-do-
POLOGNE	KAUROW	Société Ferrière des Mines Fiscales de l'État Polonais	15	20	Gaz de fours
TCHÉCO-SLOVAQUIE	IGNATZ	Société Tchécoslovaque de Produits Azotés	30		-do-
ALLEMAGNE	RAUNEL	Gesellschaft Victor	75		-do-

S. B. - Les capacités sont indiquées en tonnes métriques d'ammoniac synthétisé par jour.

PROCÉDÉS GEORGES CLAUDE

Figure 5 - Liste des usines exploitant les procédés Georges Claude, 1<sup>er</sup> mars 1929 (archives Saint-Gobain).

- pas cette institution. Voir : Baillot R., *Georges Claude, le génie fourvoyé*, EDP Sciences, 2010.
- [4] Le Chatelier H., Recherches expérimentales et théoriques sur les équilibres chimiques, Dunod, 1888. Le Chatelier fit en 1901 un essai de synthèse de l'ammoniac à 200 atm et à 600 °C en présence de fer métallique. En 1917, il publia à nouveau un article sur « La synthèse de l'ammoniaque » (*C.R. Acad. Sci.*, CLXIV, 16, p. 588).
  - [5] Claude G., *Notice sur les travaux scientifiques et industriels (1913-1924)*, Imp. Crété Paris, 1924 (Archives de l'Académie des sciences) ; voir à ce sujet : Emptoz G., La création de l'Air Liquide au début du XX<sup>e</sup> siècle, *Créateurs et créations d'entreprises de la Révolution industrielle à nos jours*, J. Marseille (dir.), A.D.H.E., Paris, 2000, p. 677-692.
  - [6] Guichard M. et coll., Contribution à l'étude de la synthèse directe de l'ammoniac par catalyse sous pression, *op. cit.* in [1], p. 71.
  - [7] Voir notamment sur cette synthèse : Fournel P., Quevron L., Les grandes industries de la chimie minérale, *Cours de chimie industrielle* (2<sup>e</sup> partie), P. Fournel (dir.), Lib. Delagrave, Paris, 1931 ; Aftalion F., *op. cit.* in [3], p. 126-145.
  - [8] Claude G., Sur la fabrication synthétique de l'ammoniaque au moyen de très hautes pressions, Séance publique du 18 juin 1920 en commun avec la Société Chimique de France, *Bulletin de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale*, 119<sup>e</sup> année, 1920, p. 533.
  - [9] C.-E. Guillaume, physicien suisse, inventeur de l'Invar et prix Nobel de physique en 1920, a été directeur du Bureau international des poids et mesures à Sèvres. P. Chevenard, ingénieur civil des mines, métallologue, spécialiste des aciers spéciaux, élu membre de l'Académie des sciences en 1946.
  - [10] Claude G., La synthèse de l'ammoniaque et les hautes pressions, *Chimie & Industrie*, 1920, 4, p. 9. Sur la chimie physique dans l'industrie, voir notamment : Caron F., *La dynamique de l'innovation*, Gallimard, 2010, p. 242-246.
  - [11] Brevet français n° 503 281 déposé par L'Air Liquide le 31/03/1917.
  - [12] Daviet J.-P., *Un destin international, la Compagnie de Saint-Gobain de 1830 à 1939*, Éd. des archives contemporaines, Montroux-Paris, 1988, p. 482 ; Daviet J.-P., L'industrie chimique française au tournant de la seconde industrialisation (1860-1939), *Culture technique*, 1991, 23, p. 53.
  - [13] « Résumé des conventions à intervenir avec M. Claude », note, 18 juin 1919 ; « Société chimique de la Grande Paroisse, L'Ammoniaque de Liévin, et Union chimique et minière », note, 18 juillet 1940 (Arch. Saint-Gobain, CSG 957/83). Documents aimablement communiqués par Rémi Baillot.
  - [14] Voir la liste complète des publications parues aux *C.R. Acad. Sci.* dans le dossier Georges Claude (Archives de l'Académie des sciences).
  - [15] Claude G., Une conséquence importante de la synthèse de l'ammoniac, *Chimie & Industrie*, 1919, 2, p. 980. Claude fait ici allusion, en termes forts, à la guerre de 1914, qui a entraîné la disparition de nombreux chimistes au cours des hostilités.
  - [16] Daviet J.-P., *Un destin international, op. cit.* in [12], p. 187-196.

