

22. Recherches sur l'action chimique des décharges électriques.
XXI. Variation, avec la grandeur moléculaire de l'hydrocarbure traité, du rendement de production de l'acide cyanhydrique au moyen de l'arc à haute fréquence

par **E. Briner** et **H. Hoefer**.

(13. II. 41.)

Notre précédent mémoire¹⁾ sur l'obtention de l'acide cyanhydrique au moyen de l'arc à haute fréquence appelle un complément. Dans ces recherches, nous avons en effet constaté une amélioration du rendement énergétique avec l'accroissement de la grandeur moléculaire des hydrocarbures traités. C'est ainsi qu'en s'élevant du méthane à l'octane, en passant par le butane et l'hexane, les rendements se sont accrus de 60 gr. à 100—120 gr. Il paraissait donc indiqué d'examiner si les rendements continueraient à augmenter en utilisant, dans des conditions appropriées, des mélanges renfermant des hydrocarbures à poids moléculaire encore plus élevé.

En vue de répondre à cette question, nous avons procédé à plusieurs séries d'essais, dont les résultats sont indiqués ci-après. Ils montrèrent qu'en opérant sur des hydrocarbures à poids moléculaire de plus en plus élevé, l'accroissement de rendement énergétique comporte une limitation. Cependant, celle-ci ne doit pas être attribuée au fait qu'un hydrocarbure à poids moléculaire élevé conduit, par cela même, à un rendement moins favorable, mais à l'influence du charbonnement qui se manifeste à des concentrations en hydrocarbure de plus en plus faibles au fur et à mesure que croît le poids moléculaire. Or le dépôt de charbon sur les électrodes, bien qu'il soit fortement atténué par les pressions réduites auxquelles on opère, provoque des irrégularités de fonctionnement de l'arc aboutissant finalement à des diminutions marquées du rendement. Ainsi, du point de vue du mécanisme de l'action chimique de l'arc, l'accroissement de la complexité moléculaire de l'hydrocarbure reste bien, en lui-même, un facteur favorable, mais il accentue d'autre part la tendance au charbonnement, ce qui est préjudiciable au rendement.

RÉSULTATS.

Nous sommes partis de l'hydrocarbure, l'octane, auquel nous nous sommes arrêtés dans le travail précédent, et nous nous sommes élevés, dans la série des hydrocarbures, en traitant des produits provenant de fractions de pétrole à point d'ébullition de plus en plus élevés. Nous avons admis que ces fractions étaient constituées par

¹⁾ Helv. **23**, 1054 (1940).

des hydrocarbures saturés, car les résultats enregistrés avec l'une d'entre elles — celle qui passe entre 190 et 205° — a donné des résultats semblables, qu'ils proviennent directement du pétrole ou après traitement de celui-ci par l'acide sulfurique monohydrate (élimination des hydrocarbures non saturés).

Pour les méthodes suivies, nous renvoyons aux mémoires précédents. Cependant, nous avons été amenés à conditionner un peu différemment les mélanges hydrocarbure-azote. Pour éviter des condensations avant l'arrivée du gaz dans le tube-laboratoire, l'entraînement de l'hydrocarbure dans l'azote se fait à la pression réduite de l'opération même. De plus, dans tous les essais indiqués, sauf le dernier, l'homogénéité du mélange a été assurée après le barboteur par passage du mélange gazeux dans un tube rempli de perles de verre, ce qui détermine un brassage du système. La teneur en hydrocarbure du mélange a été évaluée, comme dans les recherches précédentes, par des essais à blanc (l'arc ne fonctionnant pas) en conduisant, après le tube-laboratoire, l'hydrocarbure dans une ampoule refroidie par le mélange glace carbonique-alcool. A la température ainsi réalisée (− 80°), la tension de vapeur de l'hydrocarbure est négligeable et le poids qui se condense permet de déterminer le volume qu'il occupe à l'état de vapeur dans le mélange.

On a fait varier la concentration d'hydrocarbure dans le mélange en changeant (de − 15° à + 30°) la température du bain (alcool) refroidi par la glace carbonique, dans lequel est immergée l'ampoule du barbotage.

Nous extrayons de nos mesures les valeurs consignées dans le tableau suivant, dont les colonnes se rapportent: au numéro de classement (N°) de l'essai; à la concentration (C) en % en volume de l'hydrocarbure dans son mélange avec l'azote; à l'intensité (I) en milliampères; à la tension (V) de l'arc en volts; à l'énergie (Wh) en watts/heure consommée par l'arc; au poids (p) en mgr. de l'acide cyanhydrique formé par heure; à la concentration (c) de l'acide cyanhydrique dans le gaz; à la proportion (n) en % de l'hydrocarbure transformé en acide cyanhydrique (100 % correspondant à la fixation de tous les carbones de l'hydrocarbure en HCN); au rendement énergétique (Rdt) en gr. d'acide cyanhydrique au kwh.

Les conditions communes à tous les essais sont le débit, 10 litres/heure à la pression atmosphérique; la pression réduite, 45 mm., à laquelle on opère; la distance des électrodes, 15 mm.; la fréquence du courant, 10⁷ cycles/seconde.

Les fractions sur lesquelles on a opéré sont désignées en italiques, avant chaque série, par l'intervalle de température auxquelles elles ont passé dans la distillation. Cette désignation est suivie de la formule de l'hydrocarbure, dont le point d'ébullition correspond à peu près à cet intervalle. On a donné les valeurs optima du rendement enregistrées aux concentrations les plus élevées atteintes, sans qu'il se soit produit de charbonnement gênant aux électrodes.

Comme on le voit, en s'élevant dans la série des hydrocarbures à partir de l'octane, les rendements varient relativement peu. Ils ont cependant, au-dessus de C₁₀H₂₂, la tendance à s'abaisser. Cet abaissement est dû au fait que la teneur en hydrocarbure doit être

diminuée, pour éviter le charbonnement; on comprend bien, en effet, que ce dernier s'accroît beaucoup avec la complexité moléculaire.

| N° | C | I | V | Wh | p | c | n | Rdt |
|--|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|-----|
| <i>122—130° C₈H₁₈ (octane)</i> | | | | | | | | |
| 1 | 4,0 | 120 | 155 | 6,4 | 470 | 3,8 | 14,6 | 73 |
| 2 | 4,0 | 120 | 155 | 6,4 | 490 | 4,0 | 15,2 | 76 |
| <i>167—172° (C₉H₂₀—C₁₀H₂₂)</i> | | | | | | | | |
| 3 | — | 120 | 151 | 6,3 | 459 | 3,7 | — | 73 |
| 4 | — | 120 | 145 | 5,8 | 457 | 3,7 | — | 79 |
| <i>172—180° C₁₀H₂₂</i> | | | | | | | | |
| 5 | 3,2 | 120 | 158 | 6,6 | 499 | 4,1 | 15,6 | 76 |
| 6 | 3,2 | 120 | 161 | 6,7 | 464 | 3,8 | 14,4 | 69 |
| <i>191—205° C₁₁H₂₄</i> | | | | | | | | |
| 7 | 2,6 | 120 | 164 | 6,8 | 459 | 3,7 | 16,1 | 67 |
| 8 | 2,6 | 120 | 167 | 6,9 | 459 | 3,7 | 16,1 | 66 |
| <i>205—220° C₁₂H₂₆</i> | | | | | | | | |
| 9 | — | 120 | 162 | 6,7 | 471 | 3,8 | — | 65 |

Les rendements sont moins élevés que ceux atteints dans le mémoire précédent, dans lequel on a enregistré, pour l'octane, des valeurs de 100—120 gr. d'acide cyanhydrique au kwh. Ceci provient des conditions moins favorables des opérations en ce qui concerne la distance des électrodes (15 mm.), qui a été plus faible, et de l'intensité (120 milliampères), qui a été plus forte. Notre but, dans ces mesures, n'était d'ailleurs pas d'atteindre les rendements les meilleurs, mais de nous rendre compte, par des essais comparatifs, si l'on trouvait avantage à traiter des hydrocarbures à poids moléculaire très élevé. On voit que ce n'est pas le cas. Cependant, les rendements observés dans ces essais, 70—80 gr. au kwh., sont de beaucoup supérieurs à ceux qui sont réalisés dans les opérations effectuées au laboratoire et dans l'industrie au moyen de l'arc à basse fréquence.

La conclusion pratique de ces essais et des précédents est que, en utilisant des fractions de pétrole répondant à un intervalle relativement étendu de point d'ébullition (100—200°), on peut maintenir les hauts rendements de production de l'acide cyanhydrique obtenus au moyen de l'arc à haute fréquence.

Laboratoire de Chimie technique, théorique et
d'Electrochimie de l'Université.
Genève, février 1941.