

113. Recherches sur l'action chimique des décharges électriques. XXV.

Sur la production de l'acide cyanhydrique et de l'ammoniac
au moyen de l'arc à haute fréquence jaillissant dans
un gaz de distillation de la houille

par E. Briner et H. Hoefer.

(31. VII. 41.)

Le problème de la valorisation chimique des constituants des gaz dégagés par la distillation de la houille, spécialement lorsque cette distillation est opérée en vue de la production du coke, a retenu depuis longtemps l'attention. On sait notamment quel parti on a pu tirer de l'hydrogène et de certains des hydrocarbures non saturés que renferment ces gaz. Cependant, le méthane, qui est un des composants principaux des gaz de distillation de la houille, est encore surtout consommé comme combustible ou carburant.

Au sujet de la valorisation chimique du méthane contenu dans les gaz de distillation de la houille, rappelons que des études ont porté sur son utilisation pour la production de l'acide cyanhydrique et de l'acétylène en se servant de décharges électriques appropriées. Des recherches précédentes, faites sur ce problème dans nos laboratoires, ont montré l'avantage qu'il y a à se servir de l'arc à haute fréquence. Comme suite pratique à ces résultats, nous avons envisagé le traitement, au moyen de l'arc électrique, non plus d'un méthane retiré du gaz de distillation de la houille, mais de ce gaz lui-même. On peut se demander en effet si le simple passage sur l'arc du gaz additionné ou non d'azote est susceptible de fournir les produits précités dans des conditions de rendement énergétique favorables. Si tel était le cas, ce traitement pourrait présenter certains avantages de simplicité, à condition naturellement que la valorisation des constituants autres que le méthane n'en fût pas compromise.

Ces considérations nous ont amenés à procéder à quelques séries d'essais en mettant en œuvre les méthodes de travail décrites dans les mémoires précédents. Comme gaz d'expérience, nous avons eu recours au gaz d'éclairage. La composition de ce dernier, qui est additionné de gaz à l'eau, diffère sensiblement de celle d'un gaz de cokerie. Si les proportions d'hydrogène (environ 50 %) sont à peu près les mêmes, celles du méthane sont notablement plus faibles et celles de l'oxyde de carbone plus fortes. Cependant, comme on l'a montré dans un travail antérieur¹⁾, l'oxyde de carbone, additionné d'azote et d'hydrogène, donne lieu aussi, lorsqu'il est soumis à l'action

¹⁾ E. Briner et H. Hoefer, Helv. **23**, 826 (1940).

de l'arc à haute fréquence, à une formation très appréciable d'acide cyanhydrique. Celle-ci est, il est vrai, très inférieure à celle que l'on enregistre en partant du méthane. Ainsi, en passant d'un gaz d'éclairage à un gaz de cokerie, les résultats que l'on obtiendra n'en pourront être qu'améliorés.

Dans la présente note, nous rendons compte des résultats des essais de production de l'acide cyanhydrique et de l'ammoniac par fixation de l'azote, en faisant agir l'arc à haute fréquence sur un gaz d'éclairage; une note ultérieure portera sur l'obtention de l'acétylène.

Le mode de faire le plus simple consisterait à traiter le gaz à la pression ordinaire, en comptant pour la formation de l'acide cyanhydrique, sur l'azote qui existe toujours en proportions plus ou moins fortes dans le gaz d'éclairage ou le gaz de cokerie. Mais le charbonnement aux électrodes est alors tel qu'une opération continue est impossible. Il faut alors, soit réduire la pression à laquelle le gaz circule sur l'arc, soit ajouter de l'azote au gaz, ce qui est d'ailleurs favorable à la production de l'acide cyanhydrique, soit encore — et c'est le procédé qui a été le plus efficace — associer ces deux moyens.

Dans le premier cas, l'azote à fixer provient du gaz étudié, qui en renfermait 9 %. Dans ces conditions, à la pression réduite de 45 mm., en faisant agir l'arc à haute fréquence — en basse fréquence, les rendements sont toujours beaucoup plus faibles — on a enregistré, pour la synthèse de l'acide cyanhydrique, des rendements énergétiques de 7 à 8 gr. au kwh. Pour avoir le bilan total de l'azote fixé, il convient d'ajouter à ce chiffre un peu moins d'un gr. d'ammoniac formé à côté de l'acide cyanhydrique.

Comme on pouvait s'y attendre, les rendements s'élèvent d'une manière très marquée lorsqu'on ajoute de l'azote au gaz. On atteint alors, lorsque la teneur de l'azote dans le gaz est de 30 à 50 % et en opérant toujours avec l'arc à haute fréquence, des rendements en acide cyanhydrique de 16 à 17 gr. au kwh., à la pression ordinaire, et de 20 à 25 gr. sous pression réduite (45 mm.). Dans ce dernier cas, il y a lieu d'ajouter encore environ 2 gr. d'ammoniac par kwh.

Au sujet de l'addition d'azote, il faut remarquer qu'elle pourrait être combinée avec le traitement ultérieur du gaz des cokeries en vue de la séparation de l'hydrogène, puisque, précisément, dans cette opération, on élimine l'oxyde de carbone par un lavage avec de l'azote liquide.

RÉSULTATS DES MESURES.

Renvoyant aux mémoires précédents pour la description des méthodes expérimentales mises en œuvre, nous donnons dans les tableaux ci-dessous les principaux résultats de nos séries de mesures.

Le gaz d'éclairage utilisé avait les caractéristiques suivantes (indiquées par le laboratoire de chimie de l'usine à gaz de Genève): Composition (en % en volumes) O₂, 0,6; N₂, 9; CO₂, 2,8; CO, 21,2; H₂, 47; CH₄, 17; hydrocarbures lourds 2,4; densité 0,516; pouvoir calorifique 4400 Cal.

Pour la commodité des essais, le gaz seul ou additionné de proportions d'azote déterminées, partait d'un gazomètre pour, de là, être dirigé dans la chambre à arc, après avoir été préalablement desséché par barbotage dans de l'acide sulfurique concentré.

Les colonnes des tableaux contiennent les données suivantes:

N°, numéro de classement des essais; C proportion, en % volumétrique, du gaz d'éclairage dans le mélange gaz-azote; h pression en mm. de Hg du gaz dans la chambre à arc; d longueur de l'arc en mm.; V tension en volts de l'arc; I intensité en milliampères du courant; cos φ valeur moyenne du facteur de puissance (en basse fréquence, cos φ est voisin de 1); w énergie consommée en watt/heure; p poids en mgr. de HCN (ou de NH₃) formé; Rdt rendement énergétique en gr. HCN (ou NH₃) au kwh.

Le débit commun à tous ces essais est 10 litres/heure (mesuré à la pression atmosphérique). La durée des essais a été généralement de 1 heure. Pour des durées différentes, on a ramené les résultats à la durée de 1 heure, c'est-à-dire au passage de 10 litres de gaz dans la chambre à arc.

Tableau I.

Production d'acide cyanhydrique en haute fréquence (10⁷ cycles/seconde).

N°	C	h	d	V	I	cos φ	w	p	Rdt
1	60	730	5	204	120	0,59	14,3	241	16,8
2	40	730	5	193	120	0,59	13,6	216	15,9
3	30	730	5	167	120	0,59	11,8	135	11,5
4	20	730	5	148	120	0,59	10,6	64,6	6,1
5	80	45	5	104	120	0,53	6,7	107	15,9
6	70	45	5	97	120	0,53	6,3	132	21,0
7	60	45	5	101	120	0,53	6,5	158	24,3
8	40	45	5	101	120	0,53	6,5	146	22,5
9	30	45	5	97	120	0,53	6,2	152	24,2
10	20	45	5	99	120	0,53	6,37	130	20,4
11	10	45	5	90	120	0,53	5,8	78	13,5
12	100	45	15	132	120	0,53	8,5	61,5	7,2
13	60	45	15	132	120	0,53	8,5	232	27,2
14	70	45	15	90	70	0,35	2,2	48	21,6

Au point de vue charbonnement, à la pression ordinaire, nous n'avons pu opérer à une teneur en gaz supérieure à 60 % car, à cette concentration, il commence à se produire des dépôts de suie sur les électrodes. Mais, à la pression de 45 mm., aucun charbonnement ne se manifeste. A la pression ordinaire, les meilleurs rendements (15 à 17 gr. HCN au kwh) ont été obtenus aux pressions voisines de celle où commence le charbonnement. La dépression exerce une action favorable, puisque, dans l'intervalle de concentration du gaz de 20 à 80 %, les rendements sont supérieurs à 20 gr. au kwh. Les rendements les plus élevés (respectivement 24,3 et 27,2 pour d 5 et 15, n°s 7 et 13) ont été enregistrés pour la concentration 60 % du gaz

d'éclairage, ce qui correspond à la composition suivante du mélange: N₂, 43; H₂, 28,2; CH₄, 10,2; CO, 12,7 %.

En utilisant le gaz d'éclairage seul (essai n° 12), le rendement, comme on pouvait s'y attendre par suite de la faible teneur en azote, est notablement inférieur (7,2 gr. HCN au kwh).

Tableau II.

Production d'acide cyanhydrique en basse fréquence (fréquence du réseau 50 cycles/seconde).

N°	C	h	d	V	I	cos φ	w	p	Rdt
1	70	730	5	1300	65	voisin de 1	85	184	2,2
2	60	730	5	1300	65	„ „ 1	85	123	1,2
3	100	45	5	440	70	„ „ 1	30,8	25	0,7
4	80	45	5	440	70	„ „ 1	30,8	70	2,3
5	70	45	5	440	70	„ „ 1	30,8	92	3,0
6	60	45	5	440	70	„ „ 1	30,8	87	2,8

A la pression ordinaire, le charbonnement débute à la teneur de 70 % du mélange en gaz d'éclairage. Mais, en réduisant la pression à 45 mm., le charbonnement ne se produit plus, même en opérant sur le gaz seul. Le rendement le meilleur, 3 gr. d'acide cyanhydrique au kwh., a été obtenu en dépression et pour le mélange azote-gaz d'éclairage contenant 70 % de gaz d'éclairage. Comme toujours, les rendements sont bien inférieurs — 7 à 10 fois plus faibles — et les tensions beaucoup plus élevées qu'en haute fréquence.

Tableau III.
Production de l'ammoniac.

N°	C	h	d	V	I	cos φ	w	p	Rdt
1	100	45	5	135	120	0,59	8,7	6,5	0,7
2	40	45	5	112	120	0,59	7,2	15,15	2,2
3	100	45	5	440	70	1	31	2,7	0,09
4	80	45	5	440	70	1	31	5,6	0,18
5	70	45	5	440	70	1	31	8,3	0,27
6	60	45	5	440	70	1	31	8,2	0,27

Les résultats se rapportent tous à des essais effectués à basse pression, car à la pression ordinaire les quantités d'ammoniac formées sont très faibles. Les rendements les meilleurs atteints en haute fréquence sont de l'ordre de 2 gr. NH₃ par kwh. Ils ont été obtenus dans les mélanges azote-gaz d'éclairage contenant 20 à 50 % de gaz d'éclairage; à titre d'indication, nous donnons le rendement observé à la teneur de 40 % en gaz d'éclairage. Quand on opère sur le gaz d'éclairage seul, les rendements sont inférieurs à 1 gr. NH₃ au kwh.

Ainsi qu'on l'a signalé précédemment¹⁾, en basse fréquence les rendements sont beaucoup plus petits qu'en haute fréquence.

En résumé, en combinant la haute fréquence et la réduction de pression, on peut, par l'action de l'arc électrique sur un gaz de distillation de houille additionné de proportions plus ou moins fortes d'azote, fixer cet élément à la fois sous forme d'acide cyanhydrique et d'ammoniac, l'acide cyanhydrique étant de beaucoup le produit le plus abondant. Les rendements énergétiques les meilleurs, toujours beaucoup plus élevés qu'en basse fréquence, dépassent 25 gr. d'acide cyanhydrique et 2 gr. d'ammoniac au kwh.

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

**114. Recherches sur l'action chimique des décharges électriques. XXVI.
Sur la production de l'acétylène au moyen de l'arc électrique à haute
fréquence jaillissant dans un gaz de distillation de la houille**

par E. Briner, J.-G. de Werra et J.-P. Jacob.

(31. VII. 41.)

Dans la note n° XXV, on a fait ressortir le parti qui peut être tiré, pour la production de l'acide cyanhydrique et de l'ammoniac, du traitement d'un gaz de distillation de la houille par l'arc électrique en haute fréquence. Mais, par ce traitement, en raison de la forte teneur du gaz en méthane et en hydrogène, on forme aussi, simultanément, de l'acétylène. Des recherches antérieures²⁾, qui ont porté sur la synthèse de l'acétylène dans des mélanges de méthane et d'hydrogène soumis à l'arc à haute fréquence, ayant fourni des résultats favorables, il nous a paru indiqué directement pour cette synthèse, de partir du gaz de distillation de la houille dont on dispose au laboratoire, soit du gaz d'éclairage.

Pour la bibliographie relative à la synthèse de l'acide cyanhydrique au moyen des décharges électriques, nous renvoyons au mémoire déjà cité²⁾, où les rendements énergétiques obtenus ont été spécialement notés. Il y a lieu cependant de mentionner à nouveau une donnée parce qu'elle se rapporte directement au sujet qui nous intéresse. Il s'agit en effet d'un procédé³⁾, dans lequel on traite le gaz d'éclairage par l'arc électrique en vue de la production de

¹⁾ E. Briner et J. Desbaillets, Helv. **21**, 478 (1938) et E. Briner et H. Hoefer, Helv. **23**, 826 (1940).

²⁾ E. Briner, J. Desbaillets et J.-P. Jacob, Helv. **21**, 1570 (1938).

³⁾ Exposé dans le brevet français n° 740 062 (1932), pris par l'*Institut für Physikalische Grundlagen der Medizin*.