

R. MIQUEL

**Contribution à l'étude du cracking du méthane sous l'action
de l'étincelle électrique haute-fréquence**

Annales de la faculté des sciences de Toulouse 4^e série, tome 16 (1952), p. 75-139

http://www.numdam.org/item?id=AFST_1952_4_16__75_0

© Université Paul Sabatier, 1952, tous droits réservés.

L'accès aux archives de la revue « Annales de la faculté des sciences de Toulouse » (<http://picard.ups-tlse.fr/~annales/>) implique l'accord avec les conditions générales d'utilisation (<http://www.numdam.org/conditions>). Toute utilisation commerciale ou impression systématique est constitutive d'une infraction pénale. Toute copie ou impression de ce fichier doit contenir la présente mention de copyright.

NUMDAM

Article numérisé dans le cadre du programme
Numérisation de documents anciens mathématiques
<http://www.numdam.org/>

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU CRACKING DU MÉTHANE SOUS L'ACTION DE L'ÉTINCELLE ÉLECTRIQUE HAUTE-FRÉQUENCE

par R. MIQUEL

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Au cours de l'étude que nous avons poursuivie, nous avons envisagé l'influence de différents facteurs sur le cracking du méthane, au moyen de l'étincelle électrique haute-fréquence.

Les résultats obtenus au cours de nos expériences nous ont conduit à envisager un mécanisme et à établir une réaction « globale » qui a permis de suivre le cracking et d'interpréter certains résultats obtenus par les auteurs qui nous ont précédés.

Nous avons proposé une méthode pratique pour le calcul des rendements en acétylène, éthylène, méthane cracké et méthane décomposé. La comparaison des résultats fournis par l'expérience avec ceux établis théoriquement par le calcul nous a permis d'interpréter certains faits expérimentaux; entre autre, nous avons pu préciser la limite du cracking (étude du point P) et mettre en évidence certaines réactions anormales.

Nous avons montré le rôle catalytique du carbone, signalé et tenté d'expliquer les anomalies qu'il pouvait entraîner par suite de son pouvoir adsorbant.

Par voie calorimétrique, nous avons déterminé l'énergie fournie par l'arc dans diverses conditions. Ces mesures nous ont permis de suivre et de comparer sa variation, en fonction de la pression dans l'hydrogène et dans le méthane. Nous en avons déduit une relation empirique permettant d'évaluer l'ordre de grandeur de l'énergie fournie, en fonction du taux de méthane cracké, de la pression du gaz, de la distance des électrodes et de l'énergie fournie aux anodes des lampes oscillatrices.

L'ensemble de nos déterminations a permis d'établir, pour des conditions expérimentales déterminées, le bilan énergétique du cracking du méthane et de montrer que, pour chaque fréquence et pour des pressions comprises entre 350 et 600 mm. de mercure, les rendements ne dépendaient que des échanges thermiques entre le mélange gazeux soumis à l'étincelle et le milieu ambiant. Nous avons établi une méthode graphique pour le calcul des rendements énergétiques qui a permis de montrer d'une part

que ces derniers étaient pratiquement indépendants de la fréquence (de 6 à 15 mégacycles). En d'autres termes, l'énergie fournie au méthane apparaît donc comme le *facteur essentiel du cracking*.

Nous avons constaté que, contrairement à une opinion généralement admise, la nature des électrodes n'avait pas d'influence sensible sur le cracking du méthane.

En outre, les résultats expérimentaux obtenus et les considérations théoriques que nous avons pu en déduire ont permis de relier entre eux et d'interpréter d'une manière satisfaisante de nombreux travaux antérieurs.

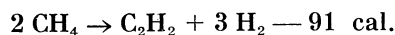
CHAPITRE I^{er}.

INTRODUCTION

Vers la moitié du XIX^e siècle, l'acétylène fut entrevu par quelques savants (1...4). Berthelot (5) l'identifia, reconnu son importance au point de vue agent de synthèse et examina diverses circonstances de formation, parmi lesquelles la dégradation du méthane (7, 8, 9, 10).

Cependant, le seul moyen pratique de production de ce gaz avait été indiqué par Wohler (6) (action de l'eau sur le carbure de calcium), mais ce procédé ne devint industriel qu'à la suite des travaux de Moissan et de Bullier (11) sur le carbure de calcium. La production de l'acétylène par cette méthode, qui prit essor vers 1900, est de nos jours parfaitement au point et, jusqu'à ces dernières années, les recherches effectuées dans le but de substituer au carbure de calcium la dégradation du méthane découverte par Berthelot, ne présentèrent qu'un intérêt théorique ou scientifique.

Cependant, si on considère avec Fisher (12) comme base d'estimation des rendements, l'équation thermochimique :



On voit que deux molécules de méthane peuvent donner une molécule d'acétylène.

D'autre part, l'énergie théoriquement nécessaire pour réaliser cette réaction est, d'après le D^r Peters (13) de 4,5 KW^hs. par mètre cube d'acétylène produit, contre 13 à 14 avec le carbure de calcium; ce qui permet de prévoir un procédé de production de C_2H_2 susceptible de rivaliser avec le carbure de calcium, dès que le rendement de la transformation atteindra 30 à 40 %.

Or, à l'heure actuelle, indépendamment des puissants gisements de méthane naturel, l'industrie dispose de quantités abondantes de gaz comme sous-produit de fabrication des carburants synthétiques, et sa transformation en acétylène peut présenter un réel intérêt.

Cette transformation (appelée plus généralement Cracking du méthane) s'effectue suivant des réactions plus ou moins complexes qui dépendent des conditions expérimentales.

Déjà en 1869, Berthelot (14) avait étudié le mécanisme de la réaction :



et vérifié expérimentalement qu'elle était équilibrée, et s'effectuait par étapes successives. Il pensa alors que les hydrocarbures non saturés qui

accompagnèrent toujours l'acétylène, constituaient les stades intermédiaires de la réaction; l'acétylène en étant le terme ultime.

On admet aujourd'hui que le méthane se décompose en radicaux libres :



dont la formation est plus ou moins avancée suivant les conditions expérimentales. L'existence de ces résidus est très courte et éloignés rapidement du champ de la réaction, ils peuvent donner lieu à des condensations ultérieures. Les résidus monovalents conduisent à de l'éthane, tandis que les résidus bi et trivalents s'uniront pour former respectivement de l'éthylène et de l'acétylène.

L'éthylène et l'acétylène pourront conduire aux carbures aromatiques, le premier par l'intermédiaire du butadiène, le second par polymérisation. Enfin, si les radicaux restent en contact trop prolongé avec la source d'énergie, ils pourront être décomposés à leur tour en carbone et hydrogène.

Parmi les agents énergétiques permettant d'obtenir ces réactions, on a surtout essayé la chaleur, l'arc électrique, l'étincelle et l'effluve.

D'une manière générale, le cracking thermique du méthane (15...23) donne comme produit principal de l'acétylène, accompagné d'une assez forte proportion d'hydrogène et de carbone.

De très nombreux travaux ont été effectués jusqu'à ces dernières années, dans le but d'accroître les rendements et d'étudier le mécanisme de la réaction. De toute manière les réactions sont toujours assez complexes et le choix des conditions expérimentales permettant d'améliorer les rendements est la plupart du temps empirique.

Généralement les calories nécessaires au cracking du méthane sont apportées par la combustion d'une partie de ce gaz (procédé I. G. Farben). On a proposé récemment le chauffage par induction : une boule (ou un tube de métal) à très haut point de fusion est portée à température élevée (jusqu'à 2.800°) sous l'action d'un champ magnétique à haute-fréquence. Le méthane est dirigé sur la boule (ou circule dans le tube) et la durée de contact est comprise entre 1/500 et 1/1.000 de seconde.

L'utilisation de l'arc électrique, qui semble combiner simultanément le cracking thermique et la synthèse directe a fait l'objet de très nombreuses recherches (24...31). Les rendements obtenus avec l'arc sont, en général, nettement supérieurs à ceux que donne la pyrolyse. Selon Francis (32) l'acétylène serait le seul carbure thermodynamiquement stable à la température élevée de l'arc électrique et, par conséquent, ce dernier serait le meilleur agent énergétique pour la conversion du méthane.

C'est Berthelot (33) en 1877, qui utilisa le premier l'effluve en vue de la transformation du méthane en acétylène. Dans un mémoire publié la

même année, l'auteur cite une expérience d'une durée de 24 heures dans laquelle il soumet le méthane à l'action de l'effluve dans un appareil sans circulation de gaz; il constate, dans ces conditions, la formation de produits liquides et d'acétylène.

L'effluve (34...36) peut conduire à des résultats différents suivant la nature du courant électrique qui la produit : en courant alternatif (50 ps.) on produit surtout de l'acétylène avec des rendements énergétiques intéressants (Peters et Pranske (37)). En haute fréquence (Mignonac et Dhers (38)), on observe surtout la formation d'hydrocarbures liquides saturés ou non saturés, accompagnés de polymères; mais les rendements électriques restent toujours assez faibles.

A côté des agents énergétiques que nous venons de voir (arc, étincelle, effluve), divers auteurs ont préconisé, en outre, les étincelles condensées, l'arc (continu ou alternatif) produit entre deux électrodes métalliques et plus récemment, l'arc électrique haute fréquence.

Selon Briner (39), « l'accroissement de la fréquence du courant qui produit l'arc, exerce une influence favorable sur les réactions endoénergétiques »; cette observation a amené l'auteur à appliquer cette méthode expérimentale à l'obtention de l'acétylène à partir du méthane.

En soumettant à l'action de l'arc haute fréquence des mélanges de méthane et d'hydrogène, Briner est parvenu à obtenir de l'acétylène avec des rendements de l'ordre de 138 grs par Kwh. à la pression de 730 mm et à la fréquence de 10^7 cycles par seconde.

L'appareil utilisé par l'auteur, pour produire la tension nécessaire à l'alimentation de l'arc, est décrit en détails dans le travail de B. Siegrist (40).

Un brevet Russe, en 1945 (41) confirme les travaux de Briner; Plotnikov et Markevich prétendent que l'arc électrique haute fréquence conduit à des rendements de deux à trois fois supérieurs à ceux qui sont obtenus avec les autres méthodes.

De toute manière, à la suite des premiers travaux de Berthelot, le dédoublement du méthane sous l'action d'influences électriques de nature diverse apparaît comme une question particulièrement intéressante. Elle a été étudiée au point de vue théorique et au point de vue pratique et on note dans la littérature plus de 200 références et brevets².

Lorsque l'on examine les différents travaux effectués jusqu'en 1951, on est surpris de constater la grande diversité des résultats signalés par les auteurs, surtout en ce qui concerne les rendements énergétiques et le mécanisme de la réaction.

Devant ces faits, nous avons été amené à reprendre complètement l'étude de l'action de l'arc haute fréquence sur le méthane, au point de vue

2. Nous reproduisons, à la fin de cet exposé, les références bibliographiques qui nous ont paru les plus importantes.

expérimental : Nous avons examiné l'action de cet arc sur le méthane seul, en évitant autant que possible toute action catalytique étrangère, afin de fixer le mécanisme des réactions et de définir le rôle du carbone dans l'équilibre (*).

(*) Ce travail a été effectué au laboratoire de Chimie générale de la Faculté des Sciences de Toulouse.

PREMIERE PARTIE

CHAPITRE PREMIER.

DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Notre appareil se divise en deux parties :

- 1° Le dispositif expérimental proprement dit.
- 2° Le générateur de tension permettant l'alimentation de l'arc en courant haute-fréquence.

Dispositif expérimental (*Fig. 1*).

La partie principale de notre dispositif expérimental est l'éclateur dans lequel on réalise le cracking du méthane.

Cet appareil se compose essentiellement d'un ballon « Pyrex » (E) de 800 cm³ de capacité à parois épaisses (3 à 4 m/m).

Sur ce ballon, sont soudés latéralement deux tubes 9/10, de 7 centimètres de long, diamétralement opposés, possédant chacun à leurs extrémités, un renflement en forme de godet terminé par une ouverture cylindrique de 30 m/m de diamètre; ces ouvertures peuvent être éventuellement obturées par des bouchons de caoutchouc (*b*).

Les électrodes conductrices, dont le corps est formé d'un tube de cuivre de 9 m/m de diamètre terminé par des pointes interchangeables, sont simplement posées dans les tubes latéraux. Chaque électrode comporte, à la partie opposée à la pointe, un contact plongeant dans du mercure renfermé dans les godets. Ce dispositif permet de modifier très rapidement la distance des électrodes et de réaliser une bonne arrivée de courant sans apporter de perturbation à l'alimentation haute-fréquence de l'arc.

Un fil de tungstène, soudé dans la paroi de chaque godet et plongeant également dans le mercure, assure le contact avec la source de tension.

Le ballon est terminé, à sa partie inférieure et supérieure, par deux tubes de 8 m/m de diamètre qui permettent de le raccorder aux autres parties de l'appareil.

Nous nous proposons de réaliser, dans l'éclateur, le cracking du méthane dans des conditions expérimentales diverses, entre autres :

- 1° Sans circulation de gaz, à pression variable;
- 2° Avec circulation de gaz, à pression et débit constants ou variables.

Pour réaliser la première condition, un manomètre étalonné et un dispositif destiné à recueillir et à analyser les gaz, après l'action de l'étincelle, sont suffisants. Pour la deuxième condition expérimentale, il faut prévoir en outre un dispositif permettant de connaître à chaque instant la valeur du débit et de la pression.

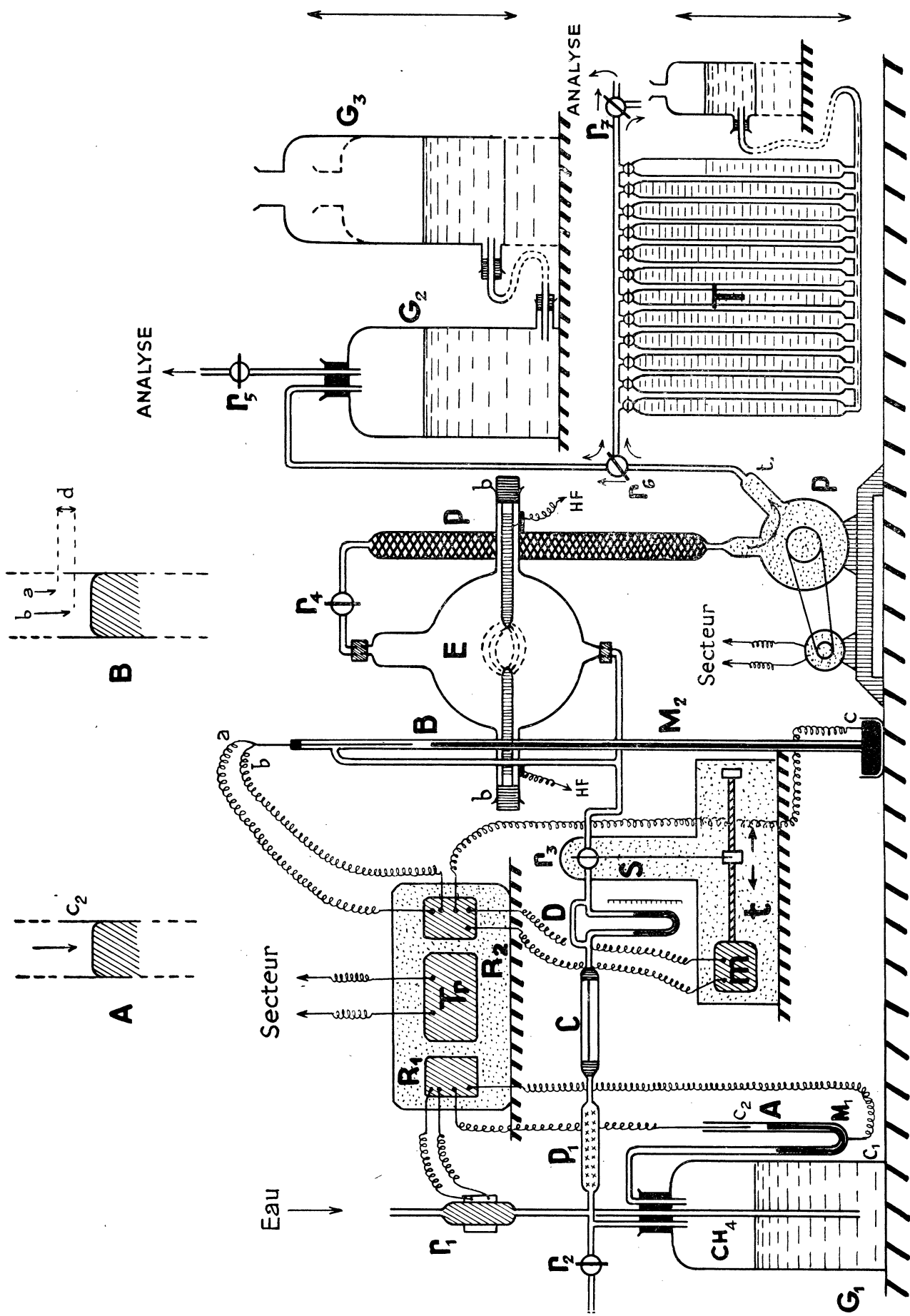


Fig. 1

D'autre part nous voulons pouvoir passer rapidement de l'une à l'autre de ces deux conditions expérimentales.

Pour cela, nous avons réuni, sur le même appareil, tous les dispositifs nécessaires aux deux sortes d'expériences.

Dans son ensemble, le dispositif expérimental comprendra, outre l'éclateur, un système de purification et de régulation du courant gazeux dirigé vers l'étincelle, suivi d'un dispositif destiné à recueillir et à analyser les gaz après réaction.

1° PURIFICATION ET RÉGULATION.

Le méthane à cracker contenu dans le gazomètre G_1 est dirigé vers l'éclateur après avoir été desséché à travers une série de tubes à potasse et chlorure de calcium P_1 .

La circulation des gaz est assurée par une pompe P (voir description plus loin), celle-ci est reliée à l'éclateur par l'intermédiaire d'un tube P_2 garni de coton, de verre, qui a pour but de la protéger des particules solides (charbon) pouvant être entraînées par les gaz.

Le dispositif de régulation (dont nous indiquerons par la suite le principe de fonctionnement) comprend le robinet électrique r_1 et le robinet r_3 à commande électro-mécanique.

Le débit du courant gazeux peut être lu, à chaque instant, sur le débitmètre étalonné D , et la pression, sur le manomètre M_2 .

Si on admet que la pression du méthane contenu dans le gazomètre G_1 est constante, la pression régnant dans l'éclateur dépend essentiellement du débit d du courant gazeux et du débit D de la pompe à circulation; ces deux derniers peuvent être modifiés respectivement au moyen des robinets r_3 et r_4 .

Pour stabiliser la pression du méthane dans le gazomètre G_1 nous avons réalisé un dispositif simple qui nous a donné entière satisfaction (*fig. 1*).

Fonctionnement du dispositif de régulation :

Le robinet électrique r_1 commande l'admission d'eau dans le gazomètre G_1 ; la pression du gaz peut être connue grâce au manomètre M_1 . Ce dernier possède deux contacts en platine, l'un C_1 soudé à la partie inférieure du manomètre, l'autre C_2 , fixé une fois pour toutes, de manière à entrer en contact avec le mercure pour une différence de pression $h = 1$ cm. Le relai R_1 permet l'ouverture du robinet r_1 dès que h est inférieur à 1 cm, et la fermeture dès que h devient égal ou supérieur à cette valeur; les à-coups, dus à l'admission brusque d'eau dans le gazomètre sont amortis par le capillaire C .

La stabilisation de la pression dans l'éclateur est réalisée de la manière suivante :

Immédiatement après le débitmètre D est disposé un robinet r_3 ; le boisseau de ce robinet est fixé sur un socle rigide S et sa clef est solidaire d'une longue tige articulée sur un boulon. Ce dernier peut parcourir une tige filetée t, suivant le sens indiqué par les flèches; un moteur m convenablement démultiplié, entraîne cette tige. La marche de ce moteur est commandée par l'intermédiaire de deux contacts mobiles a et b (détail B *fig. 1*) à la surface libre du mercure du manomètre M_2 et d'un contact fixe dans la masse du mercure. Un jeu de relais R_2 permet les combinaisons suivantes :

- a) Pas de contact sur le mercure : fermeture de r_3 (débit diminue).
- b) Un seul contact sur le mercure : arrêt du moteur.
- c) Deux contacts sur le mercure : ouverture de r_3 (débit augmente).

Ce dispositif nous a permis de stabiliser la pression et le débit, dont la variation ne dépend que de la distance respective des deux contacts a et b soit pratiquement $\pm 1,5$ m/m.

Un robinet r_4 , placé entre l'éclateur et la pompe, permet de modifier le débit de cette dernière et de faire varier ainsi le rapport pression/débit.

2° PRÉLÈVEMENT ET ANALYSE DES GAZ.

Le dispositif de prélèvement et d'analyse des gaz comprend :

- a) La pompe à circulation.
- b) Le dispositif de prélèvement proprement dit.
- c) Un appareil d'Orsat.

a) Pompe à circulation.

Nous avons utilisé une pompe rotative à palettes, à grand débit permettant de réaliser un vide de l'ordre du 1/10 de m/m; cette pompe possède une tubulure supplémentaire t_1 au moyen de laquelle on peut refouler les gaz, ce qui permet de l'utiliser comme pompe à circulation.

L'entraînement de cette pompe est assuré par un moteur synchrone et de ce fait, son débit est très régulier. D'autre part, la faible quantité d'huile nécessaire à son fonctionnement, permet d'effectuer des circulations d'hydrocarbures gazeux, sans craindre d'absorptions appréciables.

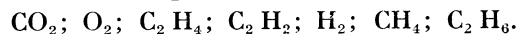
b) Dispositif de prélèvement.

A la suite de la pompe à circulation, nous avons disposé, d'une part, un gazomètre de 12 litres G_2 et, d'autre part, une série de 12 tubes T de 100 cm³ de capacité chacun; un robinet à trois voies r_6 permet de diriger les gaz vers l'un ou l'autre de ces deux dispositifs.

Lorsque l'on recueille les gaz dans le gazomètre G_2 , on ne peut connaître que le résultat global d'une expérience; par contre, le dispositif T qui permet d'effectuer des prélèvements en cours de réaction, est très utile lorsque l'on désire suivre en fonction du temps (ou d'autres facteurs) le cracking du méthane.

c) Appareil d'Orsat.

L'appareil que nous avons utilisé pour effectuer les analyses de gaz, comprend sept laboratoires et permet le dosage des gaz suivants :



Le gaz carbonique est absorbé par de la potasse en solution aqueuse, l'oxygène, au moyen d'une solution alcaline de pyrogallol, l'éthylène et l'acétylène, respectivement par l'eau de brome et le chlorure cuivreux ammoniacal.

L'hydrogène, le méthane et l'éthane, sont brûlés dans un four à oxyde de cuivre; le premier à 250°, les deux derniers à 800-900°.

Générateur de tension haute fréquence.

Description du générateur (fig. 2).

Le générateur est constitué essentiellement par deux triodes Philips TA 3/500 K montées en « Push-Pull » classe C, et fonctionnant en auto-oscillatrices.

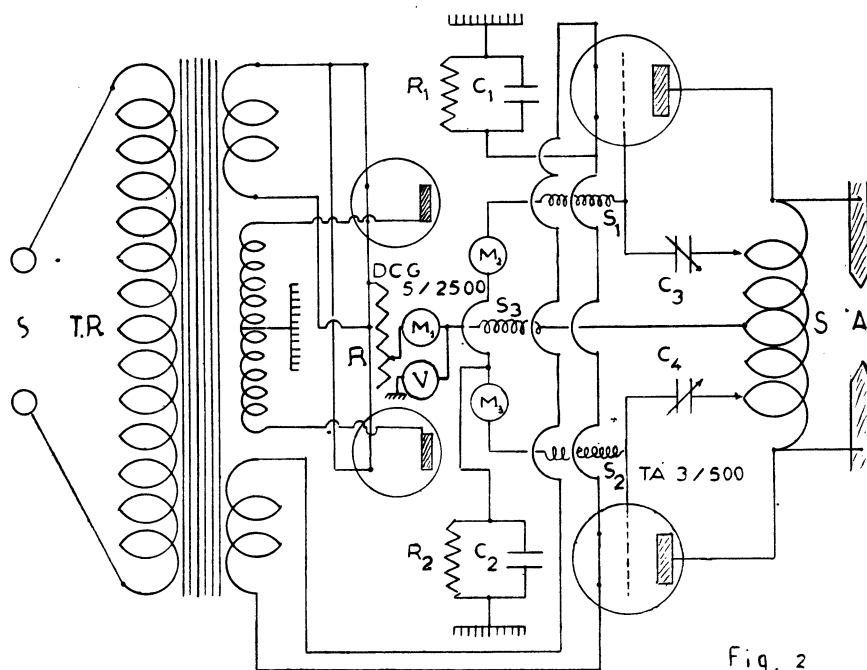


Fig. 2

Le circuit oscillant se compose d'une self variable S dont les bornes sont directement reliées à l'éclateur.

La tension d'excitation de grille est prélevée sur la self S au moyen de deux contacts mobiles par l'intermédiaire des deux condensateurs variables C_3 et C_4 . Le circuit grille comprend deux selfs de choc S_1 et S_2 reliées à la masse (-HT) par l'intermédiaire d'une résistance R_2 (2.000 ohms) shuntée

par le condensateur C_2 (200.000 cm); les débits des deux grilles peuvent être lus sur les milliampèremètres M_2 et M_3 intercalés dans le circuit.

La résistance R_1 (lampes¹) shuntée par le condensateur C_1 (500.000 Cm.) assure la polarisation automatique de ces grilles et évite de ce fait les inconvénients d'un « décrochage » éventuel.

Le courant anodique continu est fourni par deux Kénotrons Philips du type D.C.G. 5/2500; le milliampèremètre M_1 et le voltmètre V permettent de contrôler respectivement l'intensité et la tension que l'on peut faire varier au moyen du rhéostat R.

L'alimentation générale de l'oscillateur est assurée par le transformateur TR.

Rendement du générateur.

En réalisant le générateur, nous avons surtout cherché à obtenir un dispositif présentant une bonne stabilité ainsi qu'une grande souplesse, parfois au détriment du rendement électrique.

Le rendement d'anode moyen (énergie dissipée dans l'arc par rapport à l'énergie fournie à l'anode) est compris entre 30 et 50 %; tandis que le rendement total (énergie dissipée dans l'arc par rapport à l'énergie fournie par le secteur) ne dépasse pas 20 %.

Mesure des fréquences.

Nous avons utilisé, pour cela, un ondemètre étalonné à lampe au néon, un jeu de selfs interchangeable permet de faire varier la fréquence du générateur².

Marche d'une expérience.

Avant tout essai, l'appareil est soigneusement purgé d'air par une circulation de méthane (une analyse des gaz sortant ne doit pas révéler de traces d'oxygène).

Lorsque l'on désire effectuer une expérience sans circulation de gaz, on fait le vide dans le ballon et on le remplit de méthane au moyen du robinet r_3 jusqu'à la pression désirée, lue sur le manomètre M_2 , puis on fait jaillir l'étincelle.

Quand on veut faire une expérience avec circulation de gaz, on amène la pression et le débit grossièrement à la valeur choisie par le jeu des robinets r_3 et r_4 . On place alors les contacts sur le mercure du manomètre M_2 à la pression exacte, et on actionne le dispositif de régulation; une ou deux minutes après, la pression et le débit sont stabilisés.

Lorsque ce résultat est atteint, on envoie le courant haute fréquence dans les électrodes, et l'étincelle jaillit; la variation de pression qui résulte

1. La résistance R_1 est constituée par 6 lampes 220 volts 25 watts, montées en série-parallèle.

2. Je remercie M. le Professeur Dupin pour l'aide précieuse qu'il a bien voulu m'accorder pour la réalisation du générateur de tension.

de l'échauffement des gaz (dilatation) et de l'augmentation de volume provenant de la réaction, crée quelques perturbations dans la pression et le débit. Le régulateur rétablit la pression initiale, mais le débit baisse légèrement; c'est cette dernière valeur du débit que nous considérerons pour l'interprétation des résultats.

La longueur d'onde de l'émetteur est réglée à l'avance par le circuit oscillant; l'ondemètre étalonné permet de la contrôler à chaque instant et de vérifier sa stabilité. L'énergie fournie par l'arc est déterminée par des mesures calorimétriques ainsi que nous le verrons plus loin.

Les gaz ayant réagi sont ensuite dirigés soit vers le gazomètre G_2 , soit vers les tubes de prélèvement T.

Interprétation des résultats. — Calcul des rendements.

Les résultats qui nous ont paru intéressants de connaître pour chaque expérience sont les suivants :

- 1° Le taux d'acétylène dans les gaz sortants;
- 2° Le taux d'éthylène;
- 3° Le taux d'hydrogène;
- 4° Le taux de méthane (et éventuellement d'éthane);
- 5° Le % de méthane transformé en acétylène;
- 6° Le % de méthane décomposé en carbone et hydrogène;
- 7° Le % de méthane transformé en éthylène;
- 8° Le % de méthane n'ayant subi aucune modification;
- 9° Les rendements énergétiques.

Les quatre premiers résultats nous sont directement fournis par l'analyse; tous les autres doivent être calculés.

Pour effectuer les calculs correspondants à 5, 6, 7, ou 8, on considère généralement le volume de méthane envoyé et le volume gazeux recueilli, ainsi que les résultats fournis par l'analyse. De ce fait, on obtient les rendements réels en acétylène, éthylène, etc..., même dans le cas où il se produirait des réactions secondaires (polymérisation, absorptions, etc...).

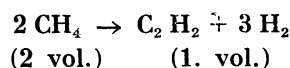
Prenons un exemple fourni par une expérience.

Nous avons soumis à l'étincelle 231 cm³ de méthane et nous avons recueilli 360 cm³ de gaz dont la composition centésimale est la suivante :

C_2H_2	9,8 %
C_2H_4	2,6 %
H_2	61,1 %
CH_4	26 %
N_2 et divers.	q. s. %

a) Calcul du % de CH_4 transformé en C_2H_2 .

Si on considère la réaction :



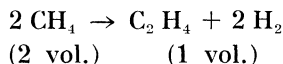
on voit que 231 cm³ de méthane donnent, en considérant un rendement théorique en acétylène, $231/2 = 115,5$ cm³ de C₂H₂; or, ils ont donné :

$$9,8 \cdot 360 \cdot 10^{-2} = 35,3 \text{ cm}^3.$$

Le pourcentage de méthane réellement transformé en acétylène est donc :

$$\frac{35,3}{115,5} \cdot 10^{-2} = 30,6 \%$$

b) Calcul du % de méthane transformé en éthylène. Si on considère la réaction :



On peut appliquer un raisonnement identique au précédent; dans ces conditions le % de méthane réellement transformé en éthylène a pour valeur :

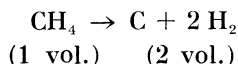
$$\frac{2,6 \cdot 360 \cdot 10^{-2}}{115,5 \cdot 10^{-2}} = 8,1 \%$$

c) Calcul du % de méthane décomposé en C et H.

Pour cela, il nous faut connaître le taux d'hydrogène correspondant à la décomposition du méthane. Ce taux est égal à la différence entre les 61,1 % trouvés par l'analyse et la somme de l'hydrogène fourni par la conversion du méthane en acétylène et en éthylène soit :

$$61,1 - [(3 \cdot 9,8) + (2 \cdot 2,6)] = 26,5 \%$$

Si nous écrivons la réaction de décomposition du méthane :



on voit que 231 cm³ de méthane donnent, en considérant un taux de décomposition théorique, 462 cm³ d'hydrogène; comme nous avons obtenu seulement :

$$26,5 \cdot 360 \cdot 10^{-2}$$

Le % de méthane décomposé en carbone et hydrogène a donc pour valeur :

$$\frac{26,5 \cdot 360 \cdot 10^{-2}}{462 \cdot 10^{-2}} = 20,6 \%$$

d) Calcul du % de méthane n'ayant pas réagi : Le calcul est ici très simple. On a soumis à l'étincelle 231 cm³ de méthane et on a recueilli :

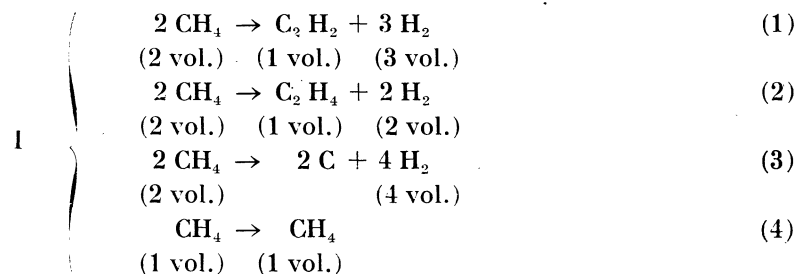
$$25,5 \cdot 360 \cdot 10^{-2} = 94,4 \text{ cm}^3$$

Le % de méthane n'ayant subi aucune modification est donc :

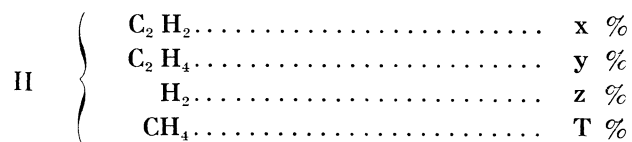
$$\frac{94,4 \cdot 10^{-2}}{231} = 40,9 \%$$

Remarque. — Si on admet qu'il n'y a pas de réactions secondaires ni d'absorptions, on peut donner une autre forme au calcul précédent.

En effet, supposons que l'on ait seulement l'ensemble des réactions :



et que l'analyse chimique nous conduise aux résultats suivants :



En considérant I et II, on peut raisonner ainsi :

à $x \text{ cm}^3$ de $\text{C}_2 \text{H}_2$ correspond (d'après 1) $2x \text{ cm}^3$ de CH_4

$y \gg \gg \text{C}_2 \text{H}_4 \gg \gg 3 (z - 3x - 2y) / 2$

$z \gg \gg \text{H}_2 \gg \gg 4 T$

$T \gg \gg \text{CH}_4 \gg \gg 2 \quad 2y \gg \gg$

Comme la somme $x + y + z + T = 100$, on peut dire que pour recueillir 100 cm^3 de gaz, il a fallu soumettre à l'étincelle un volume de méthane égal à :

$$2x + 2y + \frac{z - 3x - 2y}{2} + T \text{ cm}^3 \text{ de méthane}$$

Après simplification et en posant :

$$D = (x + 2y + z + 2T) 10^{-2} = (100 + y + T) 10^{-2}$$

on a :

$$\% \text{ de } \text{CH}_4 \text{ transformé en } \text{C}_2 \text{H}_2 = 4x / D$$

$$\text{C}_2 \text{H}_4 = 4y / D$$

$$\text{décomposé en C et H} = (z - 3x - 2y) / D$$

$$\text{inaltéré} = 2T / D$$

S'il y a accord entre le calcul expérimental et théorique cela prouvera que les réactions s'effectuent suivant l'ensemble I. Dans le cas contraire, les résultats obtenus pourront (dans certains cas) nous permettre de fixer le mécanisme probable des réactions.

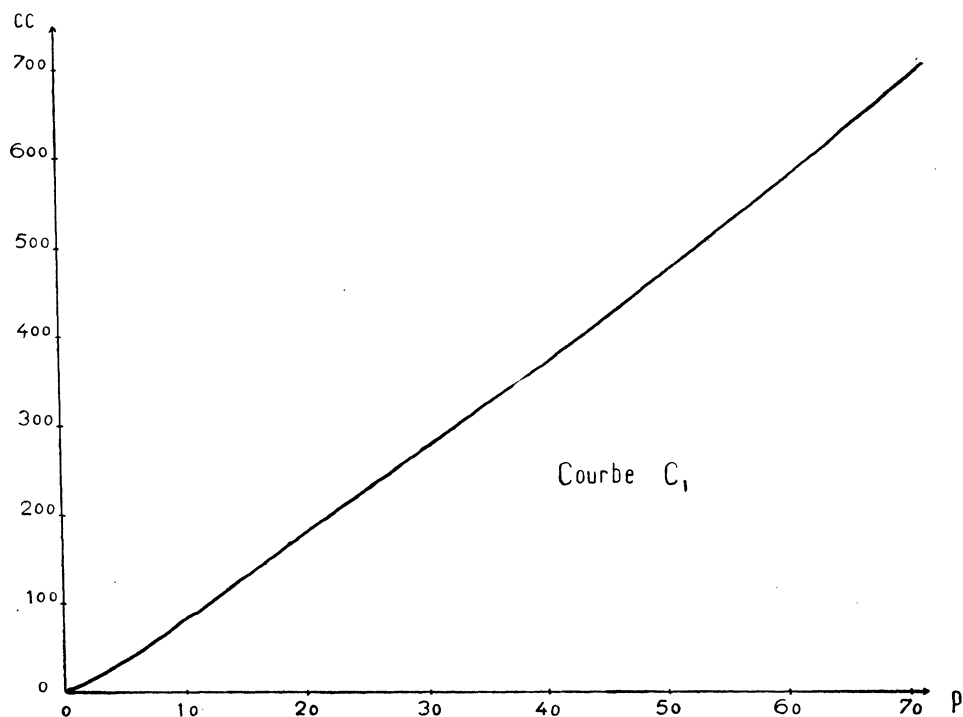
Détermination du volume gazeux contenu dans l'éclateur.

Afin de pouvoir connaître à chaque instant le volume gazeux contenu dans l'éclateur, nous avons effectué une série de mesures préalables de volume, en fonction de la pression.

Pour cela, on remplit un ballon de méthane à une pression déterminée, on vide ensuite complètement le ballon et on recueille les gaz dans un gazomètre étalonné. Notre éclateur nous a fourni les résultats suivants :

Pression en cm de Hg :	10	20	30	40	50	60	70	73	76
volumes en cm ³ :	85	190	275	370	480	565	655	685	690

De 25 à 70 cm³ de mercure, la précision des mesures est de $\pm 1\%$ en valeur relative, à la température de 15° C.



Sur une courbe (courbe C₁) nous avons porté ces résultats : en abscisses, sont exprimées les pressions en centimètres de mercure, et en ordonnées les volumes correspondants. La courbe représentative est évidemment une droite.

SECONDE PARTIE

CHAPITRE II.

PREMIÈRE SÉRIE D'EXPÉRIENCES

Nous avons effectué une première série d'expériences dans le but d'étudier le mécanisme de la réaction et d'en déterminer les rendements en fonction de différents facteurs.

La fréquence généralement utilisée, dans cette première partie de notre travail, a été de 8,8 mégacycles, qui est située sensiblement au milieu de la bande fournie par le générateur; néanmoins, nous emploierons, dans certains cas, des longueurs d'onde différentes.

Le gaz soumis à l'étincelle a toujours été du méthane purifié à 99 %.

Nous subdiviserons ce chapitre en deux parties :

1° Cracking du méthane en l'absence de toute influence catalytique (réactions normales).

2° Cracking du méthane en présence de carbone (réactions anormales; autocatalyse).

I. Réactions normales.

Marche d'une expérience.

L'éclateur est tout d'abord soigneusement purgé d'air. Au moyen du robinet r_3 , on y fait pénétrer du méthane jusqu'à la pression $p_0 = 25$ cm de mercure; dans ces conditions, le volume gazeux contenu dans l'éclateur est à la température de 15°C , $231 \text{ cm}^3 (\pm 2 \text{ cm}^3 \text{ environ})^1$.

On fait ensuite jaillir l'étincelle² pendant des temps variables, mais en maintenant toujours constante (par la manœuvre du rhéostat R (*fig. 2*)) l'énergie électrique fournie au circuit anodique de l'oscillateur. La valeur de cette énergie est celle du produit $W_A = V \cdot A$ dans lequel V représente la tension anodique et A son intensité. Nous avons choisi arbitrairement pour W_A la valeur de 200 watts (par exemple $V = 2.000$ volts; $A = 0,1$ ampère).

Lorsque la réaction est terminée, le ballon est vidé et les gaz sont dirigés vers les tubes de prélèvement T puis analysés; le ballon est ensuite

1. Nous avons choisi comme pression initiale 25 cm afin de pouvoir disposer d'un volume gazeux suffisant pour effectuer les analyses de gaz et suivre les variations de pression aux cours des réactions, dans des limites convenables.

2. Pendant toute la durée de l'expérience, l'éclateur est refroidi au moyen d'un rapide courant d'air produit par un ventilateur.

nettoyé et remonté pour une nouvelle expérience. Pour le calcul des rendements, nous utiliserons simultanément les deux méthodes décrites au chapitre précédent.

Influence du temps de contact.

Dans la série d'expériences qui va suivre, nous nous sommes proposés d'étudier le cracking du méthane, en fonction du temps de contact, dans le but de déterminer le rendement maximum et de fixer la limite de la réaction. Comme les réactions de cracking du méthane sont des réactions équilibrées, nous pourrions, dans ces conditions, fixer la composition du mélange gazeux à l'équilibre ainsi que les rendements correspondants.

En tenant compte des considérations précédentes (fixité de W_A), nous admettrons, en première approximation, que l'énergie fournie par l'arc au méthane est sensiblement proportionnelle au temps de contact.

Dans le tableau suivant, nous avons rassemblé les résultats obtenus à la fréquence de 8,8 mégacycles, pour des temps de contact variant de 0 à 10 minutes. La pression initiale p_0 est toujours de 25 cm de mercure et le volume correspondant est de 231 cm³. Le symbole V_f représente le volume final des gaz après action de l'étincelle et retour à la température initiale. Comme dans ces expériences, la quantité d'éthylène produit est généralement très faible (0,1 à 0,5 %) devant la quantité d'acétylène, nous la négligerons et C_2H_2 représentera en réalité la somme : $C_2H_2 + C_2H_4$. Nous négligerons de même C_2H_6 présent dans les gaz seulement à l'état de traces.

Temps de contact	C_2H_2 %	H_2 %	CH_4 %	P_f	V_f
0	0	0	100	25	231
5"	3	10	87	26,5	245
10"	3,5	12,5	84	27	250
15"	5,5	22	72,5	29,5	270
30"	9	40	51	33	305
45"	9,5	46	44,5	34,8	320
1'	11,5	54,5	45	39,5	365
1'30"	12	58,5	29,5	39	360
2'	12	60	28	39	360
4'	11,5	60,5	28	39	360
10'	9,5	62	28,5	39	360

D'autre part, nous avons ramené à 100 la somme : $C_2H_2 + H_2 + CH_4$, au delà de 10', arrêt de l'étincelle par court-circuit des électrodes³.

En considérant ces résultats analytiques, on peut mettre en évidence l'existence des deux périodes nettement marquées.

1° Du temps $T = 0$ à $T = 1'30''$, augmentation progressive du taux d'acétylène produit et d'hydrogène avec disparition de méthane.

3. Le court-circuit des électrodes se produit par suite de l'importance du dépôt de carbone sur les pointes; dépôt qui se rejoint peu à peu.

2° Au delà de 2', diminution progressive du taux d'acétylène et augmentation du taux d'hydrogène avec stabilité du taux de méthane.

On peut calculer les proportions de méthane ayant subi des modifications. Pour simplifier, nous appellerons :

R_{1E} = % de méthane converti en C_2H_2 (expérimental).

R_{2E} = % de méthane décomposé en C et H (expérimental).

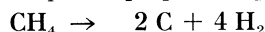
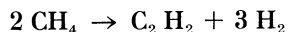
R_{1C} = % de méthane converti en C_2H_2 (calculé).

R_{2C} = % de méthane décomposé en C et H (calculé).

Les résultats des calculs sont rassemblés dans le tableau suivant.

Temps de contact	R_{1E}	R_{1C}	R_{2E}	R_{2C}
0	0	0	0	0
5"	6,35	6,4	0,53	0,5
10"	7,55	7,6	1,2	1,1
15"	12,8	12,8	3,2	3,2
30"	23,8	23,8	8,6	8,6
45"	26,3	26,3	12,1	12,1
1'	36,4	34,4	15,8	14,9
1'30"	37,4	37,1	17,5	17,5
2'	37,4	37,5	18,7	18,8
4'	35,8	36	20,3	20,3
10'	29,6	29,6	26,1	26,1

D'une manière générale, on obtient un très bon accord entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées. On peut donc admettre que la conversion du méthane a lieu suivant les deux réactions principales :



On peut tracer, d'après le tableau précédent, les courbes représentatives de la variation des rendements en fonction du temps de contact (courbe C_2). La courbe (1) représente les variations du rendement en acétylène en fonction du temps, et la courbe (2) la variation du taux de méthane décomposé en carbone et hydrogène.

Sur ces deux courbes, on peut noter les remarques que nous avons faites au sujet des résultats analytiques :

1° Du temps $T = 0$ à $T = 1'30'' - 2'$, augmentation rapide du % du méthane transformé en acétylène, jusqu'à un maximum de 37,4 %, puis diminution progressive pour des temps de contact plus élevés.

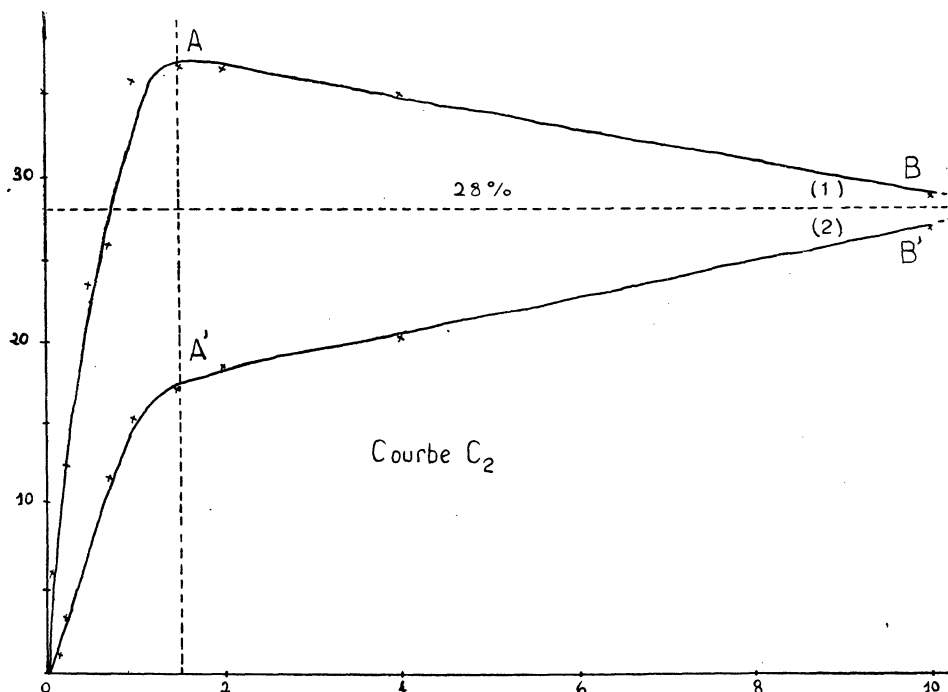
2° Le % de méthane décomposé en C et en H croît rapidement pendant le même temps; ensuite, sa variation est beaucoup plus lente.

On remarquera, en outre, que le taux de méthane transformé en acétylène varie suivant une fonction à peu près linéaire du temps de contact, aussi bien dans la période croissante que dans la période décroissante.

Si nous effectuons la somme :

$$R = R_1 + R_2$$

Nous obtenons le % total de méthane ayant subi des modifications, c'est-à-dire converti ou décomposé.



Dans le tableau suivant, nous avons reproduit le résultat de cette somme :

Temps R	5"	10"	15"	30"	45"	1'	1'30"	2'	4'	10'
	6,9	8,8	16	32,4	38,4	52,2	54,9	55,9	56,1	55,7

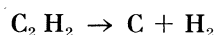
Ce tableau nous montre nettement que le % de méthane total ayant subi des modifications (converti ou transformé) croît tout d'abord rapidement, puis il ne varie plus, et cela quelque soit le temps de contact.

D'autre part, à partir des points A et A', les courbes (1) et (2) tendent l'une vers l'autre, en restant constamment symétriques par rapport à un axe DD' qui correspond à 28 % de méthane transformé. Elles tendent à se rejoindre en un point P situé sur ce même axe; à ce point, le taux de méthane converti en acétylène serait égal au taux de méthane décomposé en carbone et hydrogène.

Ces faits expérimentaux nous permettent d'affirmer :

En l'absence de catalyseur, le cracking du méthane au moyen de l'étincelle haute-fréquence tend vers une limite (aux environs de 56 % de méthane cracké) que nous appellerons « limite du cracking » et qui correspond précisément au maximum de rendement en acétylène.

Si à partir de cette valeur on continue de soumettre le mélange gazeux à l'action de l'étincelle, on note une diminution progressive du taux de méthane converti et, simultanément, une augmentation du taux de décomposition; comme d'autre part, le volume ne varie plus et que le taux de méthane inaltéré est constant, nous devons admettre une décomposition de l'acétylène formé suivant l'équation :



Réaction qui n'entraîne aucune variation de volume, mais simplement une augmentation du taux d'hydrogène avec diminution du taux d'acétylène.

Étude du point P.

Nous avons signalé que les courbes (1) et (2), tendant l'une vers l'autre, doivent se rejoindre sur la droite DD' en un point P, pour lequel le taux de méthane converti est égal au taux de méthane décomposé.

Nous avons essayé de déterminer expérimentalement si ce point P correspondait au terme ultime du cracking, ou bien, si les deux courbes se prolongeaient au delà de ce point; c'est-à-dire si sous l'influence de temps de contact plus prolongé on obtenait une décomposition plus importante de l'acétylène, ainsi que l'indique le schéma général du cracking (voir page 82).

Le taux de méthane transformé en acétylène et décomposé en C et H sont donnés respectivement par les relations (voir page 89).

$$\begin{aligned} R_1 &= 4x / D \\ R_2 &= (z - 3y) / D \end{aligned}$$

Au point P, nous avons évidemment :

$$R_1 = R_2$$

En égalant ces deux valeurs on trouve :

$$z = 7x$$

Au point P, le taux d'hydrogène dans les gaz doit être égal à 7 fois le taux d'acétylène; tandis qu'au delà de ce point on aurait :

$$z > 7x$$

Si on effectue les rapports % de H_2 / % de C_2H_2 , on voit comme le montre le tableau suivant :

Temps	5"	10"	15"	30"	45"	1'	1'30"	2'	4'	10'
$\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_2$	3,3	3,6	4	4,4	4,8	4,7	4,9	5	5,2	6,5

que ce rapport tend vers 7. Il est très difficile, expérimentalement, d'obtenir la valeur limite de ce rapport car, au delà de 10' à 20' de contact, le dépôt de carbone sur les électrodes empêche le passage de l'étincelle (court-circuit des électrodes); néanmoins, en augmentant la distance des électrodes, nous avons pu poursuivre plus loin certaines expériences. Malgré cela, nous n'avons jamais pu obtenir de rapports supérieurs à 6,8-6,9.

Par conséquent, il faut admettre que la réaction est terminée lorsque le taux de méthane décomposé en C et en H devient égal au taux de méthane transformé en acétylène : le point P correspond, dans ces conditions, au terme ultime du cracking.

Calcul théorique du taux de méthane ayant réagi.

Comme nous avons pu le remarquer, il existe un très bon accord entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées; on peut donc égaler ces deux résultats et écrire par exemple :

$$R_{1c} = R_{1e}$$

Si on appelle V_0 le volume initial, V_f le volume final et x le taux d'acétylène dans les gaz, on a comme nous l'avons vu :

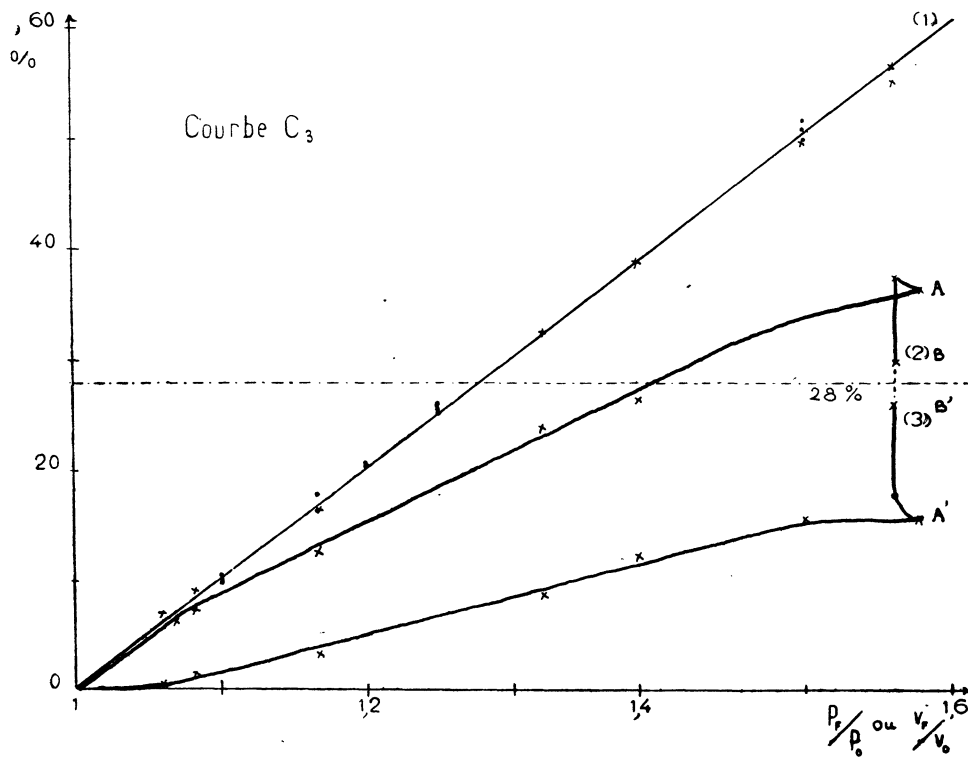
$$R_{1c} = 100 \frac{4x}{100 + T}$$

$$R_{1e} = 100 \frac{2 V_f x}{100 \cdot V_0}$$

En égalant ces deux valeurs on trouve après simplification :

$$\% \text{ de } CH_4 \text{ cracké} = R_1 + R_2 = 100 \cdot (V_f / V_0 - 1)$$

En conséquence, si on pose $V_0 = \text{Cte}$, et dans le cas où l'on a accord entre les valeurs expérimentales et calculées, le *taux de méthane cracké*



est une fonction linéaire du volume final et ne dépend que du rapport des volumes finaux et initiaux.

Comme, d'autre part, le volume est également une fonction linéaire de la pression, *le taux de méthane cracké est une fonction linéaire de la pression finale et ne dépend que du rapport des pressions finales et initiales.*

Ce résultat est très intéressant, au point de vue pratique, car il permet de fixer, en connaissant seulement la pression initiale et la pression finale, le bilan du cracking du méthane. La courbe C_3 (1) représente la variation théorique du taux de méthane cracké en fonction du rapport V_f/V_o . On voit que pour 8,8 mégacycles, les résultats expérimentaux s'écartent très peu des valeurs théoriques.

Nous avons essayé de vérifier cet accord pour différentes fréquences, en partant de pressions initiales différentes. Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

P_o	P_f	P_f/P_o (s)	6,3	8,8	9,3	10,3	14,7
0	0	—	0	0	0	0	0
10	12	1,2	20,3	20,5	20,1	20,2	20,5
20	25	1,25	25,5	25,3	25,7	26	25,4
30	45	1,5	50	50,6	50,6	49,9	50,3
40	60	1,5	50,3	50,4	50	50	50,7
50	55	1,1	10,1	10,3	10	10,2	10,4
60	70	1,17	16,5	16,8	16,5	16,7	16,8

Nous avons porté les points correspondants sur la courbe C_3 (1). On peut se rendre compte qu'ils s'écartent très peu de la courbe qui représente les valeurs théoriques.

Afin de vérifier si l'accord était encore réalisé jusqu'à la limite du cracking, nous avons calculé le taux de méthane cracké pour différentes fréquences et pour des temps de contact supérieurs à 4'; les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau suivant :

Fréquence	6,3	7,3	8,8	9,3	10,3	14,7
C_2H_2	11	12	11,5	10,6	10	10
H_2	62	61	61	62,8	62	62
CH_4	27	27	27,5	27,6	28	28
$R = R_1 + R_2$	57,4	57,5	56,5	57	56,2	56,2

On voit donc que (aux erreurs expérimentales près) les résultats sont sensiblement indépendants de la fréquence; le taux de méthane cracké est à peu près constant et compris entre 56 et 57,5 %.

En l'absence de catalyseurs, nous pouvons donc affirmer, d'une part, que le taux de méthane cracké ne dépend que du rapport des pressions, et, d'autre part, qu'il est indépendant de la fréquence du courant et ne peut excéder 57 % environ.

4. P_o : pression initiale; P_f : pression finale.

Variation du taux de méthane converti et décomposé en fonction du rapport P_t/P_o .

Nous venons de voir que l'on pouvait déduire, assez exactement, le taux de méthane cracké en fonction du rapport : P_t/P_o ; il serait intéressant de déterminer de la même manière le taux de méthane converti et décomposé en C et H. Mais ici, le calcul aboutit à une indétermination.

Néanmoins, on peut tracer la courbe expérimentale représentant ces variations.

Sur le graphique C_3 , la courbe (2) correspond à la conversion en acétylène et la courbe (3) correspond à la décomposition en carbone et en hydrogène.

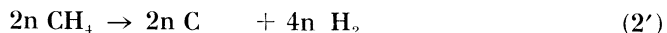
On remarquera la variation linéaire des deux courbes suivant OA et OA'; à partir de A et A', les deux courbes tendent l'une vers l'autre, pour se raccorder (virtuellement) au point P correspondant à 28 % de rendement; la branche OA correspond à la formation d'acétylène à partir du méthane, la branche AB à sa décomposition.

Mécanisme de la transformation.

D'après ce qui précède, la transformation du méthane, sous l'action de l'étincelle électrique, a lieu suivant les deux réactions principales :



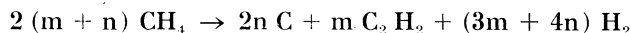
Si on appelle m, la quantité de méthane participant à la réaction (1), et n la quantité de méthane participant à la réaction (2), nous pouvons écrire :



En écrivant séparément ces deux réactions, on ne traduit pas exactement le mécanisme de la transformation, car on représente deux phénomènes indépendants; or, on constate expérimentalement que la transformation du méthane en acétylène est toujours accompagnée de sa décomposition en carbone et hydrogène.

Nous avons donc pensé que le cracking du méthane devait avoir lieu suivant une réaction unique.

Si on additionne membre à membre les deux réaction (1') et (2') on obtient la réaction :



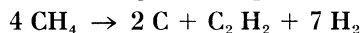
Cette réaction semble représenter le cracking du méthane plus exactement que les deux réactions séparées; en effet, si on établit, en fonction du taux d'acétylène dans les gaz, la variation du rapport m/n, on obtient le tableau suivant :

C_2H_2 %	3	3,5	5,5	9	9,5	11,5	12	12	11,5	9,5	9
$3m + 4n/m$	3,3	3,6	4	4,4	4,8	4,7	4,9	5	5,2	6,5	7
m/n	13,3	6,7	4	2,9	2,2	2,3	2,1	2	1,8	1,1	1

On peut dire que le rapport m/n tend vers 1. Posons :

$$m = n = 1.$$

Pour ces valeurs, la réaction générale peut s'écrire :



Cette dernière réaction traduit exactement la limite de transformation du méthane; elle correspond, en effet, à un mélange gazeux dans lequel le taux d'hydrogène est égal à 7 fois le taux d'acétylène.

En conséquence, si on prend comme équilibre 56 % de méthane cracké, le taux de méthane transformé en acétylène est égal à $56/2 = 28$ %. Au point de vue analyse, ce résultat correspond à la composition suivante :

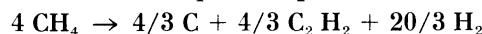
$C_2 H_2$	9 %
H_2	63 %
CH_4	28 %

C'est effectivement ce que nous avons toujours obtenu en soumettant le méthane à l'action prolongée de l'étincelle électrique.

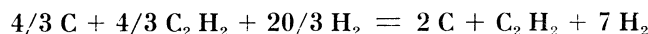
Néanmoins en se rapportant aux tableaux précédents (p. 92), on voit que le % d'acétylène dans les gaz passe par un maximum qui est de 12 %, correspondant à un rendement de 37,4 % environ. Résultat remarquable : pour le maximum de rendement, le rapport m/n est égal à 2. Or, comme la quantité de méthane cracké est la même que précédemment, nous pouvons poser également :

$$m + n = 2.$$

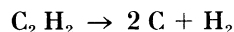
La réaction générale a donc pour expression :



On peut donc comparer les deux réactions (maximum et limite) et écrire :



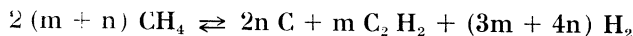
D'où on tire la réaction :



On peut donc conclure : *A partir du maximum de rendement, l'acétylène formé se décompose à son tour en carbone et hydrogène, tandis que le méthane inaltéré paraît ne jouer aucun rôle dans la réaction. La décomposition de l'acétylène n'est jamais totale, elle s'arrête lorsqu'une molécule a été décomposée.*

Reproductibilité des expériences.

D'après ce qui précède, nous avons vu que l'action de l'étincelle électrique haute-fréquence sur le méthane pouvait être représentée par la réaction générale :



Nous avons vu que cette réaction traduit avec une assez grande exactitude le mécanisme des transformations.

D'autre part, les expériences effectuées sont parfaitement reproductibles, à la condition de maintenir constante l'énergie fournie au méthane.

Cependant, nous avons constaté expérimentalement que le taux de méthane cracké est invariable lorsque au cours de deux expériences différentes, on obtient la même pression finale, quelle que soit l'énergie fournie au méthane, à la condition d'opérer à la même pression initiale P_0 et de ne pas dépasser 38 cm de mercure pour la pression finale, la pression initiale étant de 25 cm de mercure.

II. Réactions anormales.

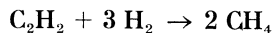
Si on envisage le cracking du méthane suivant la réaction :



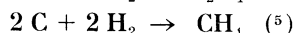
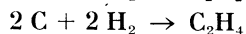
on peut espérer déplacer l'équilibre soit par addition d'hydrogène soit en opérant en présence de carbone.

Par addition d'hydrogène, on peut obtenir les deux types de réactions :

1° Hydrogénation de l'acétylène suivant les deux schémas :



2° Action directe de l'hydrogène sur le carbone :



En opérant en présence de carbone, nous pouvons obtenir toutes les réactions du type (2).

Nous allons examiner le cracking du méthane en présence de carbone.

On fait jaillir l'étincelle électrique dans le méthane jusqu'à obtention de la limite de cracking; on chasse ensuite rapidement les gaz de la réaction. Puis, sans enlever le carbone déposé, on remplit le ballon de méthane; dans ces conditions, on constate, après un temps plus ou moins long, une adsorption de gaz.

Ainsi, nous avons fait jaillir l'étincelle dans 231 cm³ de méthane pendant 10 minutes puis remplacé le gaz par du méthane à la pression $P_0 = 25$ cm; après 12 heures de repos, la pression n'était plus que de 20,6 cms.

$$\text{Soit : } P_0 = 25 \text{ cms } V_0 = 231 \text{ cm}^3$$

$$P = 20,5 \text{ cms } V_p = 195 \text{ cm}^3$$

$$\text{Volume adsorbé : } 36 \text{ cm}^3$$

ce qui représente sensiblement 15,5 % de méthane adsorbé.

5. On peut également envisager la réaction : $2 \text{C} + 3 \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$. Nous ne l'avons pas mentionnée car la quantité d'éthane dans les gaz de la réaction est toujours négligeable.

Nous avons prélevé le carbone ainsi saturé de méthane et nous avons essayé de le chauffer sous vide, en pompant les gaz au moyen d'une chute à mercure; il a fallu atteindre le rouge sombre pour observer une libération de gaz en proportion appréciable (environ la moitié du volume adsorbé).

Nous avons alors pensé qu'il pourrait être intéressant d'opérer le cracking du méthane en présence de carbone saturé de ce même gaz. Pour cela, nous avons réalisé plusieurs décharges et adsorptions successives, puis effectué une expérience complète. Le tableau suivant traduit les résultats obtenus pour 8,8 MCs. La pression initiale $P_0 = 25$ cm. de mercure.

Temps de contact	C_2H_2 %	H_2 %	CH_4 %	P_r	V_r
0	0	0	100	25	231
5"	5,5	16,5	78	29	267
15"	5,5	17,5	77	28,4	270
30"	6	19	75	29,6	275
1'	8,5	34,5	57	33,2	308
1'30"	12,5	54,5	33	38,5	358
2'	12	59	29	40,5	378
2'30"	12	60	28	40,8	380
4'	12	60	28	41	381
7'	11,5	61	27,5	41,5	385
10'	10	62	28	41,2	383
20'	9,5	62,5	28	41,2	383

Au delà, arrêt de l'étincelle par court-circuit des électrodes.

Les résultats obtenus sont, d'une manière générale, assez voisins des résultats précédents (page 17); néanmoins, on note une augmentation assez sensible du taux de méthane cracké pour des temps de contact identiques. Les calculs des rendements sont rassemblés dans le tableau suivant :

Temps de contact	R_{1E}	R_{1C}	R_{2E}	R_{2C}
0	0	0	0	0
5"	12,7	12,3	—	—
15"	12,9	12,6	0,58	0,56
30"	13,7	13,7	0,59	0,57
1'	22,7	21,7	6	5,7
1'30"	38,8	37,6	13,5	12,8
2'	39,2	37,5	18,8	17,8
2'30"	39,5	37,5	19,7	18,7
4'	39,6	37,5	19,7	18,7
7'	38,3	35	22,1	21,5
10'	33,2	31,2	26,5	25
20'	31,5	29,7	28,2	26,7

Les résultats obtenus montrent un accord généralement moins bon entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées; on remarque que les valeurs expérimentales sont toujours plus élevées que les valeurs calculées, ce qui tend à prouver que le cracking du méthane tend à s'écarter, dans ces conditions, de la réaction générale précédemment établie.

On doit envisager une réaction secondaire. D'ailleurs, si on fait la somme $R = R_1 + R_2$, pour les valeurs expérimentales et calculées, la diffé-

rence est encore plus nettement accusée; les valeurs calculées pour R indiquent un maximum de l'ordre de 56 % de méthane cracké, tandis que les valeurs expérimentales atteignent presque 61 %.

L'augmentation des rendements ne peut être interprétée que par une réaction secondaire : action catalytique du carbone, désorption du méthane ou, réaction du carbone avec l'hydrogène.

Une simple action catalytique pourrait conduire à ces rendements plus élevés mais, dans ce cas, les valeurs calculées devraient coïncider avec les valeurs expérimentales; l'écart entre ces deux valeurs, nous a conduit à envisager soit la désorption de méthane, soit une réaction carbone et hydrogène.

Afin de vérifier ces hypothèses, nous avons calculé les réactions *en masses de carbone et d'hydrogène* soumises à l'étincelle et recueillies : il est évident qu'une augmentation de la masse de carbone correspondra soit à une désorption de méthane, soit à une combinaison $C + H$.

D'autre part, la désorption de méthane conduit également à une augmentation de la masse d'hydrogène, tandis que si la quantité d'hydrogène demeure constante, on devra envisager la combinaison carbone-hydrogène.

Dans les 231 centimètres cubes de méthane soumis à l'étincelle nous avons dans les conditions normales :

$$\frac{12 \cdot 231}{22.400} = 12,36 \cdot 10^{-3} \text{ grs. de carbone}$$

et :

$$\frac{4 \cdot 231}{22.400} = 4,12 \cdot 10^{-3} \text{ grs. d'hydrogène.}$$

Effectuons un calcul identique pour les gaz recueillis après réaction dans le tableau suivant.

C représente la masse totale de carbone dans les gaz et sous forme de dépôt dans le ballon ΔC représente sa variation.

H représente la masse d'hydrogène; ΔH sa variation.

$\Delta C/\Delta H$ représente le rapport entre la variation de la masse de carbone et la variation de la masse d'hydrogène.

Temps	5"	15"	30"	1'	1'30"	2'	2'30"	4'	7'	10'
C	12,72	12,81	12,89	12,95	12,75	13,05	13,02	13,06	13,17	13,11
ΔC	0,36	0,45	0,53	0,61	0,39	0,69	0,66	0,70	0,81	0,75
H	4,24	4,27	4,3	4,32	4,25	4,35	4,34	4,35	4,39	4,38
ΔH	0,12	0,15	0,18	0,2	0,13	0,23	0,22	0,23	0,27	0,26
$\Delta C/\Delta H$	3	3	2,95	3,05	3	3	3	3,05	3	2,88

Ce tableau montre une augmentation simultanée de la masse de carbone et d'hydrogène (ce qui confirme l'hypothèse de la désorption de méthane); d'ailleurs, le rapport $\Delta C/\Delta H$ reste toujours sensiblement voisin de 3 et correspond bien au rapport C/H dans le méthane.

Il semble, d'autre part, qu'il y ait augmentation progressive de la quantité de méthane désorbé en fonction du temps de contact; mais, ici, la faible variation des résultats ne nous permet pas de conclure avec certitude.

Influence d'un grand excès de carbone saturé de méthane.

Lorsque la quantité de carbone contenue dans le ballon devient importante (plusieurs décigrammes), on observe des phénomènes curieux (que nous avons tout d'abord comparé à une sorte de catalyse de la réaction).

1° Non reproductibilité des réactions : pour des expériences conduites de manière identique, les résultats obtenus ne sont plus comparables.

2° Lorsqu'on fait divers essais avec des temps d'exposition croissants, les résultats obtenus sont nettement différents de ceux obtenus en temps décroissants; et, d'une manière générale, les résultats sont d'autant plus élevés qu'il a été effectué plus d'expériences auparavant.

Voici, toujours pour la même fréquence de 8,8 Mcs, quelques résultats expérimentaux obtenus :

Le ballon à réaction, d'abord soigneusement nettoyé et remonté est ensuite rempli de méthane à la pression atmosphérique. On fait jaillir l'étincelle puis on expulse le gaz. On fait le vide et remplit le ballon de méthane jusqu'à la pression $P_0 = 25$ cm. On fait ensuite jaillir l'étincelle pendant les temps suivants :

6" 30" 1' 1'30" 1' 30" 6"

sans jamais nettoyer le ballon, mais, en expulsant les gaz après chaque exposition aux fins d'analyse; on obtient ainsi le tableau :

Temps	0	6"	30"	1'	1'30"	1'	30"	6"
P_f	25	27,5	31,5	31,8	39,5	38,6	35,6	29,7
V_f	231	255	292	317	365	358	330	273
C_2H_2	0	3,5	7	8,5	12	12	11	6
H_2	0	11	27	40,5	58,5	54,5	45	18
CH_4	100	85,5	66	51	29,5	33,5	44	76

I

II

On remarquera, en considérant ce tableau que, pour des temps d'exposition identiques, les résultats compris dans l'accolade I sont plus faibles que ceux qui correspondent à l'accolade II.

En continuant d'exposer de nouvelles quantités de méthane à l'étincelle, les différences sont de plus en plus marquées et il apparaît de l'éthylène en quantité non négligeable.

Temps	5"	10"	20"	1'
P_f	29,8	28,8	31,2	39
V_f	274	265	295	360
C_2H_2	9	7,2	10,4	9,8
C_2H_4	0,8	1	1,8	2,6
H_2	21	18,8	33,7	61,1
CH_4	69,2	73	54,1	26,5

En examinant ces derniers résultats, nous pouvons faire une constatation curieuse : *le taux d'hydrogène dans les gaz est inférieur à trois fois le taux d'acétylène augmenté de deux fois le taux d'éthylène.*

Ces résultats nous ont paru « absurdes », à priori, et nous avons effectué, pour les contrôler, d'autres essais sur des fréquences différentes dans des conditions voisines. Ainsi que l'indiquent les tableaux suivants, les résultats confirment cette constatation.

	Temps	10"	15"	30"	1'	2'
Fréquence 6,3 Mcs.	P _f	32,8	33,8	36,8	39,5	37,5
	V _f	302	311	340	365	345
	C ₂ H ₂	8,8	9,8	12	9,6	10
	C ₂ H ₄	1	2,6	3	2,8	3,4
	H ₂	25,4	33,8	39,4	44,4	50,8
	CH ₄	64,8	53,8	45,6	43,2	35,8
Fréquence 9,3 Mcs.	Temps	5"	10"	15"	20"	1'
	P _f	28,4	30	32,5	31	39
	V _f	265	275	288	270	360
	C ₂ H ₂	12,4	13,2	11,4	9	11
	C ₂ H ₄	0,1	0,4	1,8	1,2	1,4
	H ₂	12	13,6	25	21	46
Fréquence 10,3 Mcs.	Temps	5"	10"	15"	30"	1'
	P _f	28	29,5	30	32,6	33,6
	V _f	258	270	275	300	310
	C ₂ H ₂	13,2	13	14,6	13,8	15,2
	C ₂ H ₄	0,2	0,6	0,8	1,4	1,4
	H ₂	7	12,8	12	29	31,9
Fréquence 14,7 Mcs.	Temps	5"	10"	15"	30"	1'
	P _f	27	27	27	29,8	36,5
	V _f	250	250	250	274	336
	C ₂ H ₂	9,8	11	10,2	9,2	10,6
	C ₂ H ₄	0,6	1	1	1,2	2
	H ₂	7	7,2	7,4	20,6	55
Fréquence 14,7 Mcs.	CH ₄	82,6	180,8	81,4	69	32,4

Comme on peut s'en rendre compte, ces résultats sont assez peu homogènes.

Néanmoins, ils sont tous caractérisés par un point commun : défaut d'hydrogène par rapport à la quantité d'éthylène et d'acétylène produits.

D'autre part, si on effectue le calcul des rendements, on obtient fréquemment, pour le taux de méthane décomposé en carbone et hydrogène des résultats négatifs; il s'ensuit que la somme : % de CH₄ transformé en C₂H₂, C₂H₄, et inaltéré est supérieure à 100 % ainsi que l'indiquent quelques résultats rassemblés dans le tableau suivant :

Fréquence	Temps	R _{C₂H₂}	R _{C₂H₄}	CH ₄ inaltéré	Total en %
8,8 Mcs.	5"	21,4	1,9	82,1	105,4
	10"	16,5	2,3	83,7	102,5
9,3 Mcs.	5"	28,5	0,25	86,5	115,2
	10"	31,4	1	86,6	119
	15"	28,4	4,5	77,1	110
	20"	21	2,8	80,4	104,2
10,3 Mcs.	5"	29,6	0,4	89	119
	10"	30,4	1,4	86,1	117,9
	15"	34,8	1,9	86,5	123,2
	30"	35,9	3,5	72,5	111,9
	1'	40,8	3,7	69,5	114
14,7 Mcs.	5"	20,9	1,3	88	110,2
	10"	23,8	2,2	87,5	113,5
	15"	22,1	2,1	81,1	105,4
	30"	21,8	2,8	81,7	106,3

La manière la plus simple d'interpréter le défaut d'hydrogène dans les gaz, serait d'admettre une adsorption par le carbone accumulé dans l'éclateur; cette adsorption pourrait justifier également l'augmentation importante du taux d'acétylène et d'éthylène dans les gaz.

Mais, cette manière de voir n'explique pas pourquoi la somme des rendements est supérieure à 100 %.

Si on calcule les masses de carbone et d'hydrogène recueillies dans les gaz sous forme de CH₄, C₂H₂, C₂H₄, on obtient le tableau suivant :

Temps		6,3	8,8	9,3	10,3	14,7
5"	C	—	13,02	14,29	14,71	13,65
	ΔC	—	0,66	1,39	2,35	1,29
	H	—	4,16	4,15	4,12	4,02
	ΔH	—	4,04	0,03	0,00	— 0,01
	ΔC/ΔH	—	15,5	64,4	—	—
10"	C	13,7	12,71	14,73	14,55	14,02
	ΔC	1,34	0,35	2,37	2,19	1,66
	H	4,46	4,12	4,24	4,2	4,06
	ΔH	0,34	0,00	0,12	0,08	— 0,06
	ΔC/ΔH	3,96	—	19,7	27,4	—
15"	C	13,1	—	13,61	15,25	13,9
	ΔC	0,74	—	1,25	2,89	1,54
	H	4,36	—	4,2	4,26	4,05
	ΔH	0,24	—	0,08	0,14	— 0,07
	ΔC/ΔH	3,09	—	15,6	20,5	—
20"	C	—	12,92	12,92	—	—
	ΔC	—	0,06	0,56	—	—
	H	—	4,1	4,1	—	—
	ΔH	—	— 0,02	— 0,02	—	—
	ΔC/ΔH	—	—	—	—	—
30"	C	13,74	—	—	13,82	13,17
	ΔC	1,38	—	—	1,46	0,81
	H	4,51	—	—	4,21	4,17
	ΔH	0,39	—	—	0,09	0,05
	ΔC/ΔH	3,54	—	—	16,2	16,2

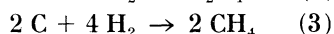
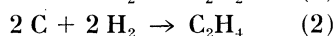
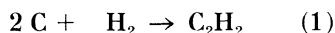
Temps		6,3	8,8	9,3	10,3	14,7
1'	C	13,28	9,9	12,82	13,6	10,36
	ΔC	0,92	— 2,46	0,46	1,44	— 2
	H	4,76	4,61	4,08	4,08	4,04
	ΔH	0,64	0,04	0,49	— 0,08	— 0,08
	$\Delta C/\Delta H$	1,44	—	0,94	—	25
2'	C	11,58	—	—	—	—
	ΔC	— 0,76	—	—	—	—
	H	4,29	—	—	—	—
	ΔH	0,17	—	—	—	—
	$\Delta C/\Delta H$	—	—	—	—	—

Si on examine ce tableau on remarque une variation relativement faible de la masse d'hydrogène pour une variation généralement beaucoup plus importante de la masse de carbone; d'ailleurs, pour de nombreux résultats, la variation de la masse d'hydrogène est pratiquement nulle. Comme d'autre part, le rapport C/H est généralement supérieur à 3, on ne peut donc envisager le même mécanisme que précédemment; ou, plus exactement, on ne peut plus expliquer l'augmentation du taux de carbone par une simple désorption de méthane.

On doit donc envisager, soit une synthèse d'hydrocarbure à partir de ses éléments, soit une désorption de méthane suivie d'une adsorption d'hydrogène.

1° Formation d'hydrocarbure de synthèse.

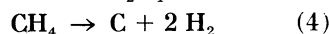
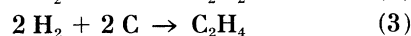
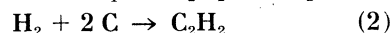
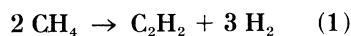
Si l'on envisage la formation d'hydrocarbure de synthèse nous pouvons considérer les réactions suivantes :



La synthèse de l'acétylène par Berthelot, met en faveur la réaction (1); d'autre part, la réaction (2) trouve également une justification car ce n'est qu'en présence de carbone que l'on constate la formation d'éthylène en quantité appréciable.

Ces deux réactions paraissent, d'autre part, en accord avec les résultats expérimentaux; elles ont pour premier effet d'augmenter le taux d'acétylène et d'éthylène sans faire varier la quantité d'hydrogène (en masse) et d'expliquer l'augmentation de la masse de carbone.

D'après ces premières considérations, nous proposerons le schéma général pour le cracking du méthane en présence d'un gros excès de carbone :



Si on considère simultanément ces cinq réactions, il n'est pas possible de calculer les rendements en se basant uniquement sur les résultats de l'analyse, car on aboutit à sept équations pour huit inconnues (indétermination). (Pour lever l'indétermination, il nous faudrait connaître, par exemple, la masse de carbone produite par la réaction (4), ce qui est peu réalisable).

Cependant, si on admet que pour des temps de contact relativement courts la quantité de méthane décomposé en carbone et hydrogène est négligeable devant la quantité de méthane converti (voir courbe C₂ page 94), on obtient alors un système de cinq équations à cinq inconnues. Après résolution de ce système, on aboutit à l'analyse virtuelle suivante :

$$\begin{aligned} \% \text{ de C}_2\text{H}_2 \text{ de conversion} &= (x + 2y + z)/4 \\ \% \text{ de C}_2\text{H}_2 \text{ de synthèse} &= (3x - 2y - z)/4 \\ \% \text{ de C}_2\text{H}_4 \text{ de synthèse} &= y \\ \% \text{ de CH}_4 \text{ inaltéré} &= T \\ \% \text{ de H}_2 &= z \end{aligned}$$

Dans ces conditions, les rendements ont pour expression en posant $D = (x + 2y + z + 2T) \cdot 10^{-2} = (100 + T + y) \cdot 10^{-2}$:

$$\begin{aligned} R_1 \text{ (conversion)} &= (x + 2y + z) / D \\ R_1 \text{ (synthèse)} &= (3x - 2y - z) / D \\ R_{\text{C}_2\text{H}_4} \text{ (synthèse)} &= 4y / D \\ R_{\text{CH}_4} \text{ (inaltéré)} &= 2T / D \end{aligned}$$

Discussion et application de ces résultats.

Ces formules ne sont applicables et on ne peut envisager la formation d'éthylène de synthèse que si les résultats expérimentaux vérifient l'inégalité :

$$3x \geq \frac{2y + z}{3}$$

Par conséquent, les formules ne seront pas applicables pour l'ensemble des résultats correspondants à la fréquence de 6,3 Mcs. Par contre, elles peuvent avoir un sens pour les fréquences et les temps de contact suivants :

8,8 Mcs.	temps de contact	5", 10"
9,3	— — — —	5", 10", 15", 20"
10,3	— — — —	5", 10", 15", 30"
14,7	— — — —	5", 10", 15", 30"

Nous avons effectué les calculs des rendements en utilisant ces formules. Nous avons obtenu un accord assez bon entre les valeurs expérimentales et théoriques, ce qui tendrait à faire admettre la formation d'acétylène et d'éthylène de synthèse.

Cependant, on peut faire les remarques suivantes :

1° Les formules proposées sont d'un emploi restreint; en effet, elles ne permettent pas de calculer les rendements pour la fréquence de 6,3 Mcs.

et pour 8,8 Mcs. on ne peut pas aller au delà de 10"; pourtant d'après les résultats analytiques, il semble bien que toutes les réactions soient du même type.

2° Lorsqu'on fait jaillir l'étincelle électrique haute-fréquence dans l'hydrogène, en présence de carbone, on n'obtient pas d'acétylène ni d'éthylène en proportions appréciables.

3° Elles sont en contradiction avec les résultats expérimentaux.

Nous allons surtout envisager cette dernière question. Lorsque l'on fait la somme des divers rendements expérimentaux (% de méthane transformé en acétylène, en éthylène et inaltéré), on obtient, dans le cas des réactions anormales, un résultat supérieur à 100 %, comme nous l'avons indiqué (page 30).

Lorsque l'on effectue les mêmes calculs à l'aide des formules précédemment établies, on obtient bien un résultat supérieur à 100 %, mais on ne peut pas expliquer cette anomalie. Or, si nous considérons les premières formules (établies page 14), on voit que la somme :

$$R_{C_2H_2} + R_{C_2H_4} + R_{dec} + R_{CH_4} = 100 \%$$

Et ceci même dans le cas où le taux de décomposition serait nul; par conséquent, si cette somme est supérieure à 100 % cela ne peut être dû qu'au fait que l'on récupère dans les gaz sortants plus de méthane que l'on a soumis à l'étincelle. Si nous désignons par CH_{4s} et R_s respectivement, le méthane supplémentaire se trouvant dans les gaz sortants et le rendement en ce même gaz, nous avons alors :

$$R_{C_2H_2} + R_{C_2H_4} + R_{dec} + R_{CH_4} = 100 \quad (a)$$

$$R_s = R_s \quad (b)$$

soit, en additionnant les équations (a) et (b) :

$$R_{C_2H_2} + R_{C_2H_4} + R_{dec} + R_{CH_4} + R_s = 100 + R_s > 100$$

En employant cette notion de R_s on peut donc expliquer facilement les rendements supérieurs à 100 %.

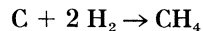
Calcul de R_s et CH_{4s} .

D'après la dernière égalité établie, nous avons évidemment

$$R_s = \sum \text{rendements} - 100$$

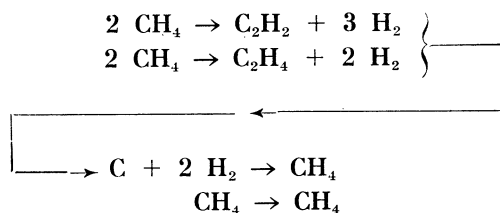
Nous allons calculer d'une autre manière la valeur de R_s et de CH_{4s} .

Pour cela, admettons pour l'instant que CH_{4s} est produit par la réaction :



L'hydrogène nécessaire à cette réaction provenant de la transformation du méthane en acétylène et éthylène.

Il est évident que si la quantité de méthane supplémentaire est supérieure à la quantité de méthane décomposée en carbone et hydrogène pendant le même temps, on peut ne pas considérer cette dernière réaction; de sorte que l'on peut écrire :



En utilisant la méthode habituelle de calcul, on aboutit à un système de 5 équations à 5 inconnues dont la résolution conduit à l'analyse virtuelle suivante :

$$\begin{array}{ll}
 \text{C}_2\text{H}_2 \% & \dots\dots\dots x \\
 \text{C}_2\text{H}_4 \% & \dots\dots\dots y \\
 \text{H}_2 \% & \dots\dots\dots z \\
 \text{CH}_4 \text{ inaltéré} \% & \dots\dots\dots T - (3x + 2y - z) / 2 \\
 \text{CH}_4 \text{ supplémentaire} \% & \dots\dots\dots (3x + 2y - z) / 2
 \end{array}$$

Les rendements sont ensuite calculés d'après les formules :

$$\begin{array}{l}
 R_{\text{C}_2\text{H}_2} = 4x / D \\
 R_{\text{C}_2\text{H}_4} = 4y / D \\
 \% \text{ de CH}_4 \text{ inaltéré} = (2T - 3x - 2y + z) / D \\
 \% \text{ de CH}_4 \text{ supplémentaire} = (3x + 2y - z) / D
 \end{array}$$

(D a toujours la même valeur : $D = (x + 2y + z + 2T) \cdot 10^{-2}$
ou $[(100 + y + T) \cdot 10^{-2}]$)

Dans ces formules nous avons effectivement :

$$R_{\text{C}_2\text{H}_2} + R_{\text{C}_2\text{H}_4} + R_{\text{CH}_4} = 100 \text{ et } R_s = (3x + 2y - z) / D$$

Nous pouvons donc déterminer, à présent, CH_{4s} et R_s pour les différentes fréquences dont nous avons donné le résultat analytique global.

Temps F :	6,3 Mcs		8,8 Mcs		9,3 Mcs		10,3 Mcs		14,7 Mcs	
	CH ₄	R _s	CH ₄	R _s	CH ₄	R _s	CH ₄	R _s	CH ₄	R _s
5"	—	—	3,8	4,5	13,7	14,5	16,5	18,8	11,8	12,8
10"	1,5	1,8	2,4	2,7	13,4	15,5	13,7	13,7	13,9	15,3
15"	0,8	1,2	—	—	16,4	7,8	16,7	—	12,6	13,8
20"	—	—	0,6	0,7	4,2	4,9	—	—	—	—
30"	1,3	1,8	—	—	—	—	7,6	—	4,7	5,5
1'	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

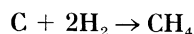
On remarquera immédiatement que d'une manière générale le taux de méthane supplémentaire est d'autant plus élevé que le temps de contact est plus court et que la fréquence est plus grande; en d'autre termes, le % de méthane supplémentaire est d'autant plus grand que l'énergie fournie est plus faible (nous verrons en effet, dans le chapitre suivant que l'énergie est d'autant plus faible que F est plus grand).

Ce résultat est facile à expliquer : en effet, si on admet que le méthane supplémentaire apparaît au début de la réaction on conçoit que sa décom-

position ultérieure est d'autant plus avancée que l'énergie fournie est plus grande et que par conséquent le temps de contact est plus grand.

Interprétation des résultats.

La variation très faible de la masse d'hydrogène dans les gaz et l'augmentation de la masse de carbone ainsi que l'accord entre les valeurs expérimentales et calculées, nous avait fait envisager la réaction secondaire :



Cette réaction, comme nous l'avons vu, permet d'interpréter les réactions anormales. Néanmoins, trois faits expérimentaux probants viennent à l'encontre de cette théorie :

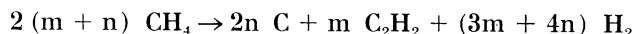
1° On n'obtient pas de méthane en faisant jaillir l'étincelle électrique dans une atmosphère d'hydrogène en présence de carbone.

2° Dans certaines expériences la variation de la masse d'hydrogène dans les gaz ne peut pas être considérée comme très faible.

3° Les dernières réactions ne peuvent être reliées avec des réactions précédentes (effectuées en présence de carbone).

En tenant compte de ces remarques, nous avons été amené à modifier le mécanisme précédent en admettant :

a) que le méthane soumis à l'étincelle électrique se transforme et se décompose suivant la réaction générale :



(réaction toujours plus ou moins accompagnée de $2 \text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2$).

b) Qu'il y aurait simultanément désorption de méthane (provenant du carbone accumulé dans l'éclateur) sous l'influence de la basse pression et de l'étincelle électrique; ce que nous représenterons schématiquement par :



c) Que le carbone ainsi désorbé de méthane serait susceptible d'adsorber de l'hydrogène; le volume d'hydrogène étant au plus égal au double du volume de méthane désorbé (ce qui expliquerait la tendance à récupérer dans les gaz une quantité d'hydrogène presque toujours supérieure à la quantité théorique correspondant à la formation de méthane).

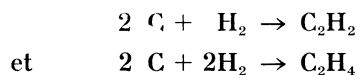
L'adsorption d'hydrogène entraîne une diminution du volume gazeux qui a pour effet d'augmenter comparativement le taux d'acétylène et d'éthylène dans les gaz.

Cette manière de voir peut être appuyée par plusieurs faits expérimentaux.

1° La pyrolyse, dans le vide de la chute à mercure du carbone contenu dans le ballon, nous a permis de mettre en évidence du méthane accompagné de proportions plus ou moins importantes d'hydrogène.

2° Le rapport hydrogène désorbé/méthane désorbé (dans ces conditions) est d'autant plus grand que le charbon résulte d'une action plus prolongée de l'étincelle.

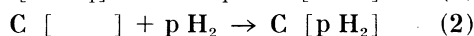
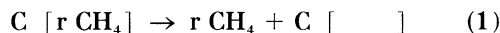
3° Comme nous l'avons signalé, les combinaisons :



sont pratiquement irréalisables dans ces conditions, lorsque l'on fait passer l'étincelle dans de l'hydrogène en présence de carbone.

Le mécanisme auquel elle conduit fournit des résultats qui, sans être en accord parfait, sont assez voisins des résultats expérimentaux.

En conséquence, en dehors des réactions classiques, on aurait l'ensemble de réactions secondaires :



La réaction (1) ayant toujours lieu lorsque l'on fait jaillir l'étincelle dans du méthane, en présence de carbone saturé de ce même gaz; la réaction (2) ayant lieu dans les mêmes conditions, mais seulement décelable lorsque la proportion de carbone est importante.

Le rapport p/r est toujours inférieur ou au plus égal à 2 ce qui se traduit par une contraction de volume, d'où augmentation relative du % d'acétylène et d'éthylène dans les gaz.

Rôle du carbone seul.

Cette dernière explication (contraction de volume) était malgré tout insuffisante pour que l'on puisse envisager des taux d'acétylène et d'éthylène parfois très élevés obtenus pour des temps de contact relativement courts, cette dernière remarque nous a conduit à étudier le rôle joué par le carbone seul.

Nous avons constaté que la présence de carbone⁶ a pour *effet d'accélérer le cracking du méthane sans modifier le résultat final*; il joue donc le rôle de catalyseur et son effet est d'autant plus important que la quantité de carbone est plus grande⁷.

On peut se rendre compte de son influence dans la série d'expériences qui va suivre.

L'éclateur soigneusement nettoyé et purgé d'air est ensuite rempli de méthane à la pression $p_0 = 25$ cm de mercure; on fait jaillir l'étincelle pendant les temps suivants :

10'', 45'', 4'

6. Par le terme carbone seul, nous voulons simplement entendre le carbone formé au cours d'une réaction normale, mais isolé ensuite de tout gaz qu'il est susceptible d'absorber.

7. Jusqu'à une certaine limite.

plusieurs fois de suite, sans jamais nettoyer le ballon mais en renouvelant chaque fois le CH_4 . On note après chaque exposition la pression finale et on détermine le taux de méthane cracké d'après la courbe C_3 précédemment établie; les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant :

Expérience	p_t/p_o	10"	p_t/p_o	45"	p_t/p_o	4'
1	1,08	8,7	1,39	38,5	1,56	56
2	1,1	10,3	1,4	39,4	1,56	56
3	1,2	20,3	1,5	50,6	1,57	56
4	1,22	22	1,51	51,6	1,56	56
5	1,26	21	1,52	52,6	1,56	56
6	1,2	20,3	1,5	50,6	1,55	56
7	1,2	20,3	1,5	50,6	1,55	56
8	1,2	20,3	1,5	50,6	1,55	56

Ils montrent clairement que la présence de carbone a pour effet d'augmenter la vitesse de réaction sans pour cela modifier la limite; le carbone joue donc le rôle de catalyseur; ceci explique l'augmentation importante du taux d'acétylène dans les gaz lorsque les réactions ont lieu en sa présence.

TROISIÈME PARTIE

CHAPITRE III.

CONSIDÉRATIONS ÉNERGETIQUES

Généralités.

Dans le chapitre précédent, nous nous sommes bornés à étudier le cracking du méthane sous l'action de l'étincelle électrique haute-fréquence, dans le but de déterminer le mécanisme et le rendement chimique de la réaction, sans nous occuper de la valeur absolue de l'énergie fournie par l'arc au méthane. Dans ce nouveau chapitre, nous allons, au contraire, déterminer les bilans énergétiques des diverses réactions.

Au point de vue industriel, le rendement effectif est ce que nous appellerons le « rendement secteur », c'est-à-dire le rapport entre l'énergie utilisée pour cracker le méthane et l'énergie totale fournie par le secteur. Il est évident qu'un tel rapport, qui dépend pour une grande part de l'appareillage utilisé, n'a de valeur que pour des conditions expérimentales bien déterminées; par contre, le rapport entre l'énergie utilisée pour cracker le méthane et l'énergie effective fournie par l'arc au méthane, est pratiquement indépendant de l'appareil utilisé et peut fournir de ce fait des résultats comparables, quel que soit le dispositif employé; nous nous sommes donc appliqués à déterminer cette énergie.

Énergie fournie au méthane.

Pour déterminer l'énergie fournie au méthane, nous avons examiné successivement trois méthodes principales.

a) *Méthode à l'oscillographe cathodique.* — Cette méthode est celle qu'ont utilisé Briner et ses collaborateurs (cités). La puissance W , consommée par l'arc a pour expression :

$$W = v \cdot I \cdot \cos \Phi$$

Par conséquent, connaissant v (tension au borne de l'arc), I (intensité correspondante) ainsi que le facteur de puissance, on peut déduire la puissance fournie à l'arc par le circuit oscillant. I est connue, grâce à un ampèremètre thermique placé en série dans le circuit de l'arc.

v , est déterminé par comparaison avec une tension alternative de basse fréquence au moyen de l'oscillographe cathodique.

Le facteur de puissance est calculé à l'aide d'oscillogrammes de puissance.

Cette méthode présente l'avantage d'être assez rapide et surtout de pouvoir suivre commodément les variations d'énergies au fur et à mesure de la réaction¹. Nous avons tout d'abord essayé d'employer cette méthode, mais les résultats qu'elle nous a fournis ne nous ont pas paru satisfaisants.

Dans de nombreux cas, les oscillogrammes de puissance que nous avons obtenus ont été d'une interprétation très difficile. D'autre part, à notre point de vue, la comparaison au moyen de l'oscillographe d'une tension haute-fréquence avec une tension basse-fréquence peut entraîner des erreurs.

b) *Méthode de la résistance équivalente.*

Principe.

On substitue à l'arc une résistance appropriée, de telle manière que l'oscillateur travaille dans les mêmes conditions (courant, grille et plaques identiques).

La résistance utilisée est une résistance en graphite pratiquement non inductive; par conséquent, si on connaît l'intensité efficace du courant I qui la traverse, en appelant R la valeur en ohms de cette résistance, on a dans ce cas :

$$W = R \cdot I^2$$

Cette méthode est assez exacte, mais elle présente l'inconvénient d'être d'une application délicate (ajustage de la résistance) et ne permet pas de suivre facilement les variations d'énergie.

c) *Méthode calorimétrique.*

Principe.

L'éclateur, renfermant un volume gazeux connu est plongé dans un calorimètre rempli d'un bon diélectrique; on fait jaillir l'étincelle dans l'éclateur pendant un temps T et on note l'élévation de température Δt correspondante. Dans ces conditions, l'énergie E , fournie par l'arc peut être représentée par la somme :

$$E = E_1 + E_2$$

dans laquelle E_1 représente l'énergie utilisée pour échauffer le calorimètre et ses accessoires (sa valeur est $A \cdot \Delta t$ si A représente la valeur en eau du calorimètre), et E_2 l'énergie absorbée par le gaz sous forme de réaction chimique; cette énergie (E_2) peut être déterminée à partir des chaleurs de réactions, lorsqu'on connaît le bilan de la réaction chimique; il est évident que dans le cas où l'éclateur renfermerait un gaz inerte (azote ou hydrogène par exemple) E_2 est nul.

Réalisation pratique. — Le calorimètre que nous avons utilisé est constitué par un vase cylindrique de Dewar à parois interne et externe argentées; sa capacité totale est de 6,5 litres environ.

1. Elle présente en outre le gros avantage de ne pas « consommer » d'énergie.

On introduit, dans ce calorimètre, 3 litres de pétrole purifié et rigoureusement sec.

L'éclateur est plongé en entier dans le Dewar et, après le passage de l'étincelle, les conducteurs sont rapidement détachés afin d'éviter les pertes de chaleur par conductibilité thermique.

La durée de l'étincelle est mesurée au moyen d'un chronographe au 1/5 de seconde et la variation de température est connue avec exactitude grâce à un thermomètre différentiel au 1/100 de degré.

Nous avons déterminé la valeur en eau du calorimètre et des accessoires, une fois pour toutes, de deux manières différentes :

1° Nous avons introduit dans le calorimètre un corps chaud (ballon pyrex de 100 cc renfermant une masse connue d'eau à 50°); dans ces conditions on trouve expérimentalement, comme valeur en eau : 1.446 calories par degré.

2° Nous avons soudé sur les électrodes une résistance formée d'un boudin de nickel-chrome de valeur exactement connue, dans laquelle nous avons fait passer un courant électrique de tension et d'intensité efficaces déterminées; on trouve dans ce cas la valeur : 1.459 calories par degré.

L'erreur relative maximum commise sur ces deux déterminations est de l'ordre de 2 %; nous avons donc pris la valeur moyenne, soit :

$$A = 1.450 \pm 30 \text{ calories par degré.}$$

Etude de la variation de l'énergie sous l'influence de différents facteurs.

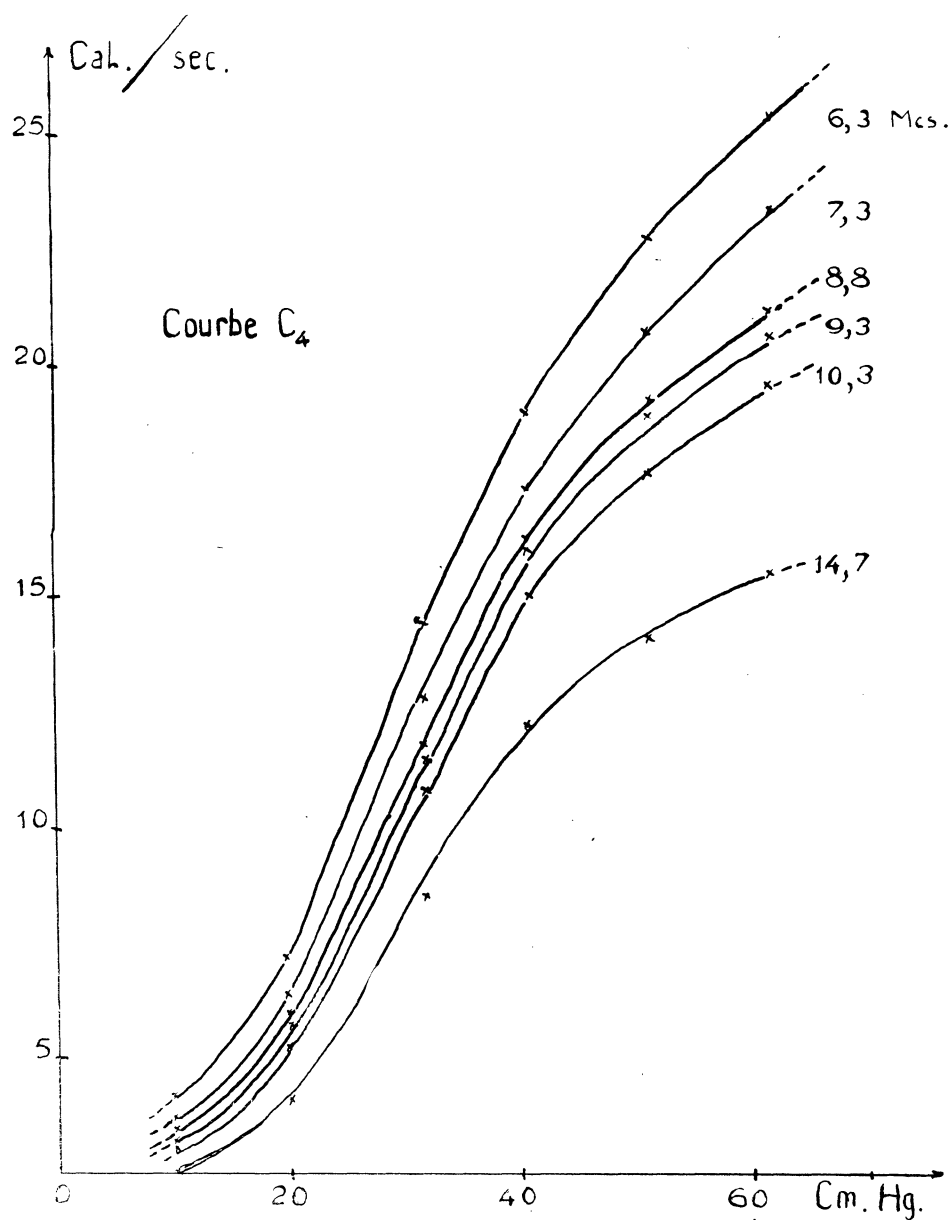
Une étude qualitative nous a montré que l'énergie dissipée par l'arc dépendait des facteurs suivants : pression et nature du gaz renfermé dans l'éclateur, fréquence du courant, distance des électrodes, énergie fournie aux anodes des lampes oscillatrices.

a) Influence de la pression. Afin de déterminer expérimentalement l'in-

a) *Influence de la pression.* — Afin de déterminer expérimentalement l'influence de la pression du gaz contenu dans l'éclateur, nous avons tout l'étincelle dans de l'hydrogène.

Pour cela, l'éclateur plongé dans le calorimètre est rempli de ce gaz jusqu'à la pression choisie (lue sur le manomètre M_2). Pour différentes pressions et fréquences, nous avons fait jaillir l'étincelle pendant deux minutes exactement en maintenant constante d'une part la distance des électrodes (fixée arbitrairement à 2,4 cm) et d'autre part l'énergie fournie

aux anodes de l'oscillateur ($W = 200$ watts). Après chaque essai, nous avons noté l'élévation de température et déduit de ce fait l'énergie fournie à l'arc (l'énergie absorbée par le gaz sous forme de réaction chimique est nulle dans ce cas). Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant : les fréquences sont exprimées en mégacycles, les pressions en centimètres de mercure et les énergies en calories par seconde.



On peut tracer un réseau de courbes, en portant en abscisses les pressions et en ordonnées les énergies en calories par seconde (courbe C₄).

Pression	6,3 Mcs	7,3 Mcs	8,8 Mcs	9,3 Mcs	10,3 Mcs	14,7 Mcs
0	0	0	0	0	0	0
10	4,2	3,7	3,5	3,3	3,2	2,4
20	7,1	6,4	6	5,8	5,3	4,1
32	14,4	12,8	11,8	11,5	10,8	8,5
41	18,9	17,3	16,2	16,1	15	12,2
51,5	22,8	20,7	19,2	18,8	17,6	14,1
62	25,4	22,9	21,2	20,6	19,5	15,5
76	25,6	23	21,3	20,8	19,7	15,7

En examinant les courbes représentatives obtenues, on voit que l'énergie dissipée dans l'arc croît avec la pression du gaz, et à peu près linéairement de 20 à 50 centimètres de mercure.

b) *Influence de la distance des électrodes.* — Nous avons établi expérimentalement que l'énergie est à peu près proportionnelle à la distance des électrodes, lorsque cette dernière varie de 1 à 8 cms. Nos déterminations calorimétriques précédentes ayant été effectuées avec une distance d'électrode de 2,4 cm, l'énergie E fournie par l'arc a donc pour expression en appelant d la distance des électrodes :

$$E = E_{2,4} \cdot \frac{d}{2,4}$$

Nous avons vérifié dans de nombreux cas cette formule empirique et nous avons toujours constaté un assez bon accord.

c) *Influence de l'énergie fournie aux anodes des lampes oscillatrices.* — L'énergie fournie par l'arc est sensiblement proportionnelle à l'énergie fournie aux anodes des lampes oscillatrices; l'énergie peut donc être mise sous la forme :

$$E = E_{200} \cdot \frac{E_A}{200}$$

(E_A = énergie fournie aux anodes.)

(Puisque les mesures précédentes ont été effectuées pour une énergie de 200 watts.) De sorte que si E₀ représente l'énergie correspondante à W_A = 200 watts, d = 2,4, on peut écrire

$$E = E_0 \cdot \frac{d \cdot E_A}{2,4 \cdot 200}$$

Déterminations calorimétriques dans le méthane.

Lorsque l'on substitue le méthane à l'hydrogène les résultats obtenus sont nettement différents.

En effet, quand on fait jaillir l'étincelle électrique dans un appareil clos, on constate une variation de pression due aux causes suivantes :

1° Échauffement des gaz.

2° Augmentation de volume correspondant au cracking du méthane.

L'augmentation de volume correspondant à l'échauffement des gaz est sensiblement la même, que l'on utilise du méthane ou de l'hydrogène; elle est presque toujours négligeable, par suite du refroidissement instantané qui a lieu au contact du liquide calorimétrique (nous l'avons d'ailleurs négligée précédemment). Il n'en est pas de même pour la variation de pression due au cracking du méthane, car cette dernière est irréversible; d'autre part, au fur et à mesure que se poursuit l'action de l'étincelle, la composition chimique du gaz subit des modifications; de sorte que l'énergie se trouve simultanément influencée par la pression et par la nature du gaz.

Nous avons vu, dans le chapitre précédent, que la composition du gaz est parfaitement déterminée (dans le cas des réactions normales) lorsque l'on connaît le rapport p_r/p_o des pressions initiales et finales; réciproquement, si on fixe la pression initiale le taux de méthane cracké permet de connaître la pression finale; cette dernière est une fonction linéaire de p_o et du taux de méthane cracké. Par conséquent, lorsque la pression passe de p_o à p_r la pression moyenne p_m à laquelle s'est opérée la réaction est la moyenne arithmétique de ces deux valeurs et à pour expression :

$$p_m = \frac{p_o + p_r}{2}$$

Le taux de méthane cracké constitue donc un facteur énergétique qui permet de connaître à la fois la pression et la nature du gaz; nous l'avons donc choisi comme variable et nous avons établi la variation de l'énergie en fonction du % de méthane cracké, ou bien, ce qui revient au même, en fonction du rapport p_r/p_o .

Calculs des énergies.

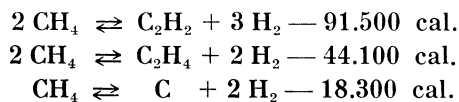
Nous avons vu que l'énergie E , fournie par l'arc au méthane, pouvait être mise sous la forme :

$$E = E_1 + E_2$$

E_1 , qui représente l'énergie dépensée pour échauffer le calorimètre a pour expression, en appelant A la valeur en eau du calorimètre et Δt l'élévation de température :

$$E_1 = A \cdot \Delta t$$

Pour calculer E_2 , nous faisons intervenir les chaleurs de réactions² :



2. Les chaleurs de réactions nous ont été communiquées par M. Hesland, Laboratoire de Physico-Chimie de carbone de l'Université de Toulouse.

A partir de ces réactions, on détermine le nombre de calories nécessaires pour obtenir 1 centimètre cube des différents gaz :

$$\begin{array}{lll} \text{pour } C_2H_2 & \text{on a : } 4,09 & \text{cal./cm}^3 \\ C_2H_4 & \gg & : 1,97 \text{ cal./cm}^3 \\ H_2 & \gg & : 0,409 \text{ cal./cm}^3 \end{array}$$

Connaissant les résultats de l'analyse, le volume de méthane soumis à l'étincelle et le volume gazeux recueilli, on peut calculer l'énergie absorbée par les diverses réactions; en effet, soit :

$$\begin{array}{ll} V_r & \text{le volume gazeux recueilli,} \\ x & \text{le \% d'acétylène dans les gaz,} \\ y & \text{le \% d'éthylène} \quad \gg \\ z & \text{le \% d'hydrogène} \quad \gg \\ T & \text{le \% de méthane} \quad \gg \end{array}$$

le nombre de calories correspondant à chaque constituant du mélange gazeux a pour valeur :

$$\begin{array}{lll} \text{pour } C_2H_2 & 4,09 \cdot V_r x \cdot 10^{-2} & = E_a \\ C_2H_4 & 1,97 \cdot V_r y \cdot 10^{-2} & = E_e \\ H_2 & 0,41 \cdot V_r (z - 3x - 2y) \cdot 10^{-2} & = E_h \end{array}$$

L'énergie E_2 absorbée par le cracking du méthane a pour valeur :

$$E_2 = E_a + E_e + E_h = (2,86 x + 1,15 y + 0,41 z) V_r \cdot 10^{-2}$$

et l'énergie totale fournie par l'arc :

$$\begin{array}{l} E = E_1 + E_2 \\ E = A \cdot \Delta t + (2,86 x + 1,15 y + 0,41 z) V_r \cdot 10^{-2} \end{array}$$

Il est évident que les rapports : $E_2/E \cdot 10^{-2}$; $E_a/E \cdot 10^{-2}$; $E_h/E \cdot 10^{-2}$; représentent respectivement les rendements énergétiques totaux en acétylène, en éthylène et de décomposition.

Si on appelle t le temps de contact du méthane avec l'étincelle (exprimé en seconde), le rapport :

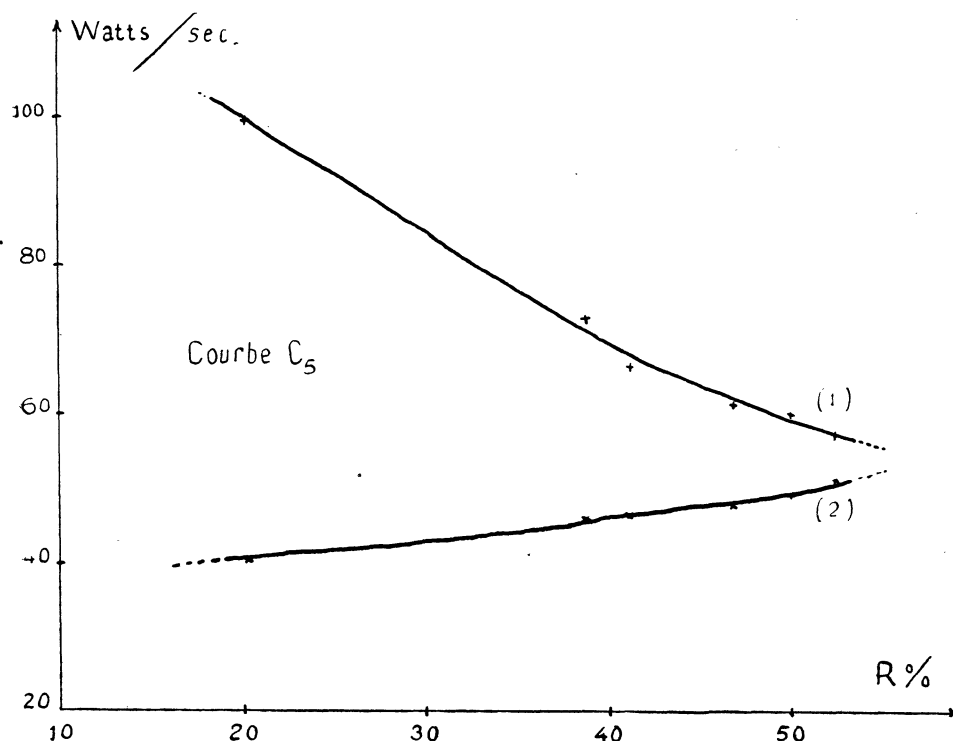
$$W_A = \frac{4,18 \cdot E}{t}$$

représente la puissance fournie par l'arc en watts seconde.

Energie fournie par l'arc en fonction du taux de méthane cracké et du rapport p_i/p_o .

Nous avons effectué une série de déterminations calorimétriques afin d'évaluer l'énergie fournie par l'arc en fonction du taux de méthane cracké

et du rapport p_r/p_o . Pour ces expériences, nous avons maintenu toujours constante (à la valeur de 200 watts) l'énergie fournie aux anodes des lampes oscillatrices. Le taux de méthane cracké a été évalué à partir des résultats fournis par l'analyse chimique et le rapport p_r/p_o est expérimental. La pression p_m a été déterminée à partir de p_r et de p_o ; dans



le tableau suivant, nous avons rassemblé les résultats obtenus à la fréquence de 8,8 mégacycles.

p_o	p_r	p_m	% de CH_4 cracké	Rapport p_r/p_o	énergie en cal./sec. (3)	puiss. en watts/sec.
25	30,3	27,6	20,1	1,21	24	100
—	34,8	29,9	38,6	1,35	17,6	73,5
—	35,7	30,3	41,1	1,43	16	66,9
—	37,7	31,3	46,8	1,51	15	62,6
—	38,7	31,8	49,9	1,55	14,5	60,6
—	39,7	32,3	52,3	1,59	13,9	58

On peut tracer la courbe représentative (courbe c_5 (1) de la variation de la puissance fournie par l'arc en fonction du rapport p_r/p_o (ou % de méthane cracké). On remarquera que la puissance fournie par l'arc diminue

3. Les résultats indiqués correspondent à la somme $E = E_1 + E_2$ calculée comme nous avons indiqué plus haut.

au fur et à mesure que se poursuit le cracking. D'autre part, si on compare ces résultats avec ceux que l'on obtenait avec l'hydrogène (courbe c_5 (2)) pour la même pression, on constate que ces derniers sont généralement beaucoup plus faibles ainsi que l'indique le tableau suivant :

Pression		27,6	29,9	30,3	31,3	31,8	32,3
Puissance	dans H_2	41	46	46,8	48,4	49,8	51,8
en Watts	dans CH_4	100	73,5	66,9	62,6	60,6	58

Mais on remarquera également que les résultats tendent progressivement l'un vers l'autre, au fur et à mesure que se poursuit le cracking, c'est-à-dire au fur et à mesure que le mélange gazeux s'appauvrit en méthane et s'enrichit en hydrogène.

En conséquence, la puissance fournie par l'arc, dans le méthane, n'est pas proportionnelle au temps de contact; elle diminue progressivement.

Influence de la distance des électrodes et de l'énergie fournie aux anodes des lampes oscillatrices.

Nous avons constaté, expérimentalement, que l'énergie fournie par l'arc, en fonction de la distance des électrodes et de l'énergie électrique fournie aux anodes des lampes oscillatrices, suit une loi identique à celle que nous avons observée pour l'hydrogène.

Influence de l'énergie fournie au méthane.

Nous avons vu, dans le chapitre précédent, que le facteur essentiel du cracking du méthane paraissait être l'énergie fournie par l'arc. Mais cette étude n'a conduit qu'à des résultats relatifs car, dans ces expériences, on ne connaissait pas la valeur absolue de l'énergie et il ne nous était pas possible de préciser les rendements (énergétiques).

En utilisant les mesures calorimétriques, nous avons cherché à établir l'influence de ce facteur, et, tout particulièrement, de déterminer la variation du rapport entre l'énergie utilisée par la réaction, et l'énergie totale fournie au méthane, pendant le cracking de ce gaz.

Pour cela, nous avons utilisé toujours le même dispositif expérimental, mais en maintenant l'éclateur constamment plongé dans le liquide calorimétrique afin de déterminer, au fur et à mesure de la réaction, la valeur absolue de l'énergie comme nous avons vu plus haut.

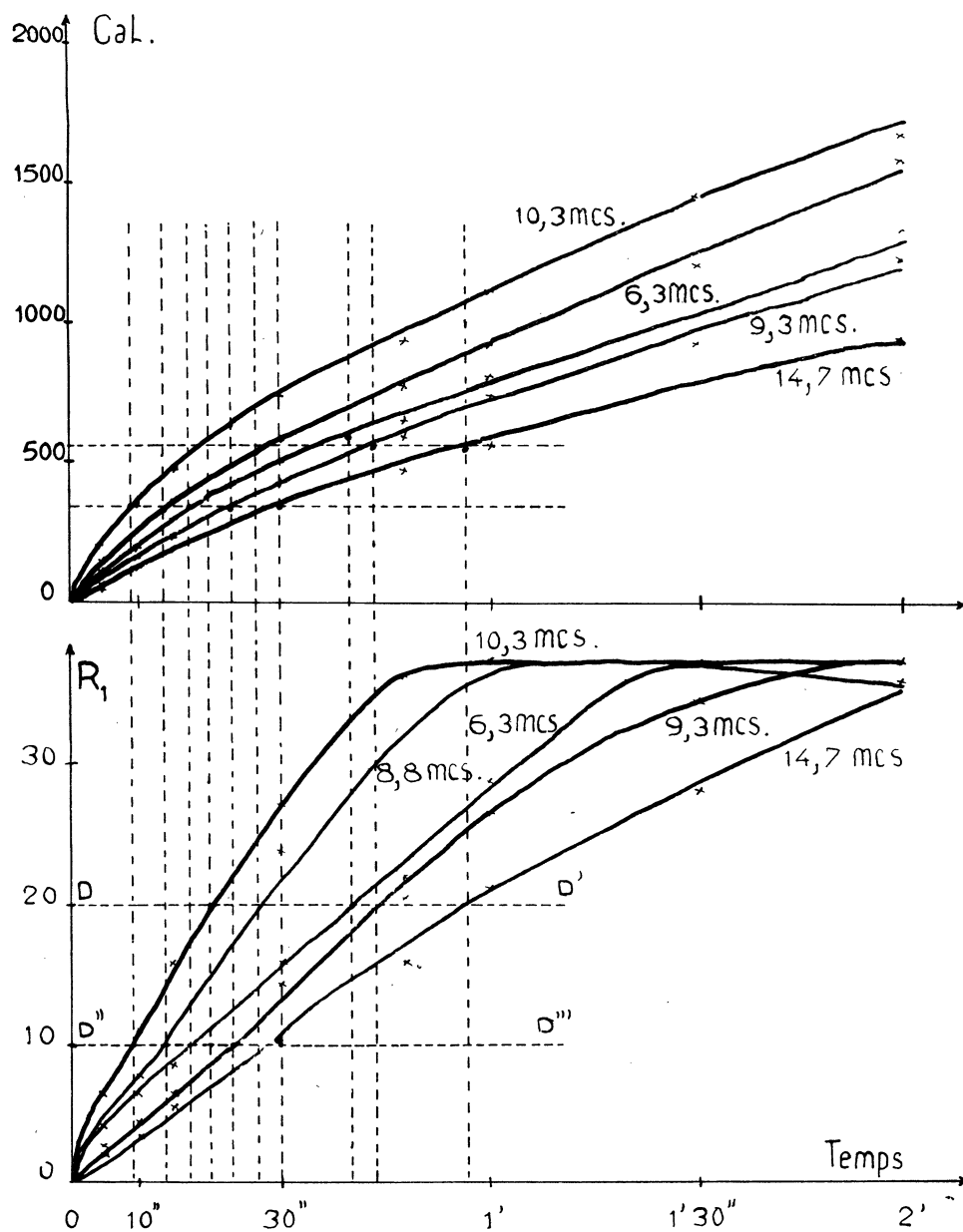
Nous avons tout d'abord repris, dans ces conditions, la première expérience¹ (page 16).

4. Le refroidissement important qui a lieu lorsque l'éclateur est plongé dans le liquide calorimétrique nous a contraint, pour avoir des résultats identiques à ceux du tableau de la page 27, à augmenter la valeur de l'énergie fournie aux anodes oscillatrices. Pour cela nous avons dû opérer par tâtonnements pour *chaque temps de contact*. Il était indispensable d'agir ainsi afin de vérifier si le bilan de la réaction n'était pas modifié.

L'énergie fournie par l'arc représente toujours la somme :

$$E = E_1 + E_2$$

Nous l'exprimons en calories; nous rappelons également que les expres-



sions E_a , E_h , $(E_a + E_h)$, représentent respectivement les énergies correspondant à la conversion du méthane en C_2H_2 , à la décomposition en $C + H$ et à la somme de ces deux valeurs.

Les rapports $(E_a/E) 10^2$, $(E_h/E) 10^2$ et $(E_2/E) 10^2$ représentent d'autre part, respectivement, les rendements énergétiques correspondants.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant :

Energies en cal.	V _r	C ₂ H ₂	H ₂	CH ₄	E _a	E _h
150	245	3	10	87	30	1
190	250	3,5	12,5	84	35,8	2
372	270	5,5	22	72,5	60,7	6
575	305	9	40	51	112	16,2
774	320	9,5	46	44,5	124	22,9
1215	360	12	58,5	29,5	176	33,1
2928	360	11,5	60,5	28	169	38,2
7480	360	9,5	62	28,5	139	49,2

Ces résultats nous conduisent aux rendements énergétiques suivants :

Energie en calories	$(E_a/E) 10^2$	$(E_h/E) 10^2$	$(E_2/E) 10^2$
150	20 %	0,65 %	20,7 %
190	18,8	1,1	19,9
372	16,6	1,6	18,2
575	19,5	2,8	22,3
774	16	2,9	18,9
1216	14,5	2,6	17,1
1596	11	2,2	13,2
2928	5,8	1,3	7,1
7480	1,8	0,65	2,45

En examinant ce tableau, on remarquera que les rendements énergétiques (pour l'acétylène) varient très peu au début de la réaction⁵ et se maintiennent aux environs de 19-20 %. Ils diminuent ensuite progressivement.

De toute manière, nous pouvons affirmer, à la suite de très nombreux essais :

Le rendement énergétique maximum que l'on peut obtenir en faisant varier l'énergie fournie au méthane est égal, pour la fréquence de 8,8 Mcs, à 20 % environ du rendement théorique, dans nos conditions expérimentales (pression initiale $p_0 = 25$ cms de mercure, éclateur plongé dans le calorimètre).

Par conséquent, on ne peut espérer dépasser ce rendement en agissant exclusivement sur ce facteur.

Influence de la fréquence du courant.

Nous avons vu, dans les précédents chapitres, que la fréquence du courant n'avait aucune influence sensible sur le maximum ainsi que sur

5. Nous pensons d'ailleurs que les fluctuations dans les rendements que l'on constate au début proviennent certainement de la variation de la pression, au cours de la réaction, qui, au lieu de s'effectuer progressivement, a lieu par saccades.

la limite au cracking du méthane; néanmoins, nous avons pensé que les rendements énergétiques pouvaient varier en fonction de ce facteur.

Il est très difficile de déterminer, à priori, l'énergie fournie au méthane pour chaque longueur d'onde, car elle varie suivant les conditions expérimentales (pression du gaz, taux de méthane cracké, etc...).

Pour étudier l'influence de ce facteur, nous avons utilisé, après de nombreux essais, la méthode graphique suivante : pour chaque fréquence, on construit deux courbes.

1° La première courbe représente les variations du taux de méthane converti en acétylène, en fonction du temps de contact; pour les fréquences que nous avons utilisées (6,3, 8,8, 9,3, 10,3, 14,7 Mcs) on obtient donc un graphique qui renferme un réseau de cinq courbes.

2° La deuxième représente la variation de l'énergie correspondante, en fonction du temps; on obtient donc également un réseau de cinq courbes.

Considérons le premier graphique⁶.

Toute droite parallèle à l'axe des temps coupe les différentes courbes du réseau en des points correspondants à des taux de méthane converti en acétylène égaux, mais à des temps de contact qui peuvent être différents.

En rapportant la valeur de ces derniers sur le second graphique, on obtient dans ces conditions la valeur correspondante, pour chaque fréquence, de l'énergie fournie au méthane.

Nous avons appliqué cette méthode à quelques résultats expérimentaux obtenus; les valeurs des taux de méthane, d'hydrogène et d'acétylène dans les gaz sortants, ainsi que celles des taux de méthane converti en C_2H_2 , sont rassemblées dans le tableau suivant :

	Temps	C_2H_2	H_2	CH_4	$R_{C_2H_2}$
Fréquence 6,3 Mcs.	5"	2	6,5	91,5	4,2
	10"	3	10	87	6,4
	15"	3,7	14	82,3	8,1
	30"	6,5	28	65,5	15,7
	45"	8,5	38	53,5	22,1
	1'	10,2	48	41,8	28,8
	1'30"	12	60	28	37,5
	2'	12	60	28	37,5
Fréquence 9,3 Mcs.	5"	1,3	4	94,7	3,7
	10"	2,1	6,8	91,1	4,4
	15"	3	10	87	6,4
	30"	6	25	69	14,2
	45"	8	35	57	20,4
	1'	9,7	45	45,3	26,7
	1'30"	11,5	56	32,5	34,7
	2'	12	60	28	37,5

6. En réalité, pour des raisons de commodité et d'exactitude, les deux réseaux de courbes sont construits sur un même graphique.

	Temps	C ₂ H ₂	H ₂	CH ₄	R _{C₂H₂}
Fréquence 10,3 Mcs.	5"	3	10	87	6,4
	10"	4,5	17	78,5	10,8
	15"	6,5	28	66,5	15,7
	30"	9,8	46	44,2	27,2
	45"	11,8	58	30,2	36,3
	1'	12	60	28	37,5
	1'30"	12	60	28	37,5
	2'	11,5	60,5	28	35,9
	5"	1	3,2	95,8	2
	10"	1,5	5	93,5	3,1
Fréquence 14,7 Mcs.	15"	2,5	8	89,5	5,3
	30"	4,5	17	77,5	10,1
	45"	6,5	28	65,5	15,7
	1'	8,2	36,5	55,3	21
	1'30"	10	47	43	28
	2'	11,5	58	30,5	35,3

Ces valeurs sont portées sur le graphique (courbes $R_1 = f(\text{temps})$; en abscisses sont exprimés les temps et en ordonnées les rendements (on remarquera la similitude des courbes obtenues pour les différentes fréquences, ce qui confirme nos déductions précédentes).

D'autre part, la mesure des énergies correspondantes nous conduit au tableau suivant⁷.

Temps de contact	6,3 Mcs	8,8 Mcs	9,3 Mcs	10,3 Mcs	14,7 Mcs
5"	98	150	78	212	68
10"	198	190	162	351	130
15"	300	370	239	475	202
30"	500	575	430	740	351
45"	650	774	580	934	475
1'	811	922	740	1110	571
1'30"	1080	1215	998	1460	771
2'	1350	1596	1250	1680	950

On porte ensuite ces valeurs sur le graphique C (courbes $\text{Cal} = f(t)$). On remarquera que les différentes courbes ont toutes une allure similaire et sont presque des droites.

Menons deux parallèles D D' et D'' D''', à l'axe des temps d'ordonnées (arbitraires) 20 % et 10 %; ces deux droites qui correspondent respectivement à des rendements en acétylène égaux, pour chaque fréquence, coupent les différentes courbes aux points d'abscisses :

	6,3	8,8	9,3	10,3	14,7
Droite D D' (20 %)	40"	26"5	43"5	20"	57"5
Droite D'' D''' (10 %)	18"	14"	22"5	9"	30"

7. Les valeurs indiquées représentent la somme E1 + E2 calories.

Ce qui correspond aux énergies fournies dans les mêmes temps et pour chaque fréquence :

Abcisses correspondantes aux droites (en cal.)	6,3	8,8	9,3	10,3	14,7
D D'	600	540	570	580	550
D'' D'''	350	330	340	330	340

D'après ces résultats, et en tenant compte des erreurs dues aux méthodes employées (erreur sur les déterminations calorimétriques 2 % — erreur de la méthode graphique 4 à 5 %), il apparaît que la *fréquence du courant n'a aucune influence sur les rendements en acétylène* (ou que cette influence est très faible) l'énergie fournie au méthane est encore le facteur essentiel.

(De toute manière, nous n'avons jamais constaté expérimentalement de maximum de rendement en acétylène pour les fréquences comprises entre 5 et 20 Mcs.)

Les droites D D' et D'' D''' ont été choisies arbitrairement, mais, comme on peut s'en rendre compte, on obtiendrait des résultats équivalents pour n'importe quelle droite parallèle à l'axe des temps, à condition toutefois de se maintenir au-dessous du rendement maximum (37,4, 37,5 %). A partir de cette valeur, en effet, les résultats deviennent imprécis par suite de la confusion entre les diverses courbes de rendement. Néanmoins, nous pensons pouvoir affirmer que les conclusions précédentes doivent être valables jusqu'à la limite du cracking.

Influence de la pression.

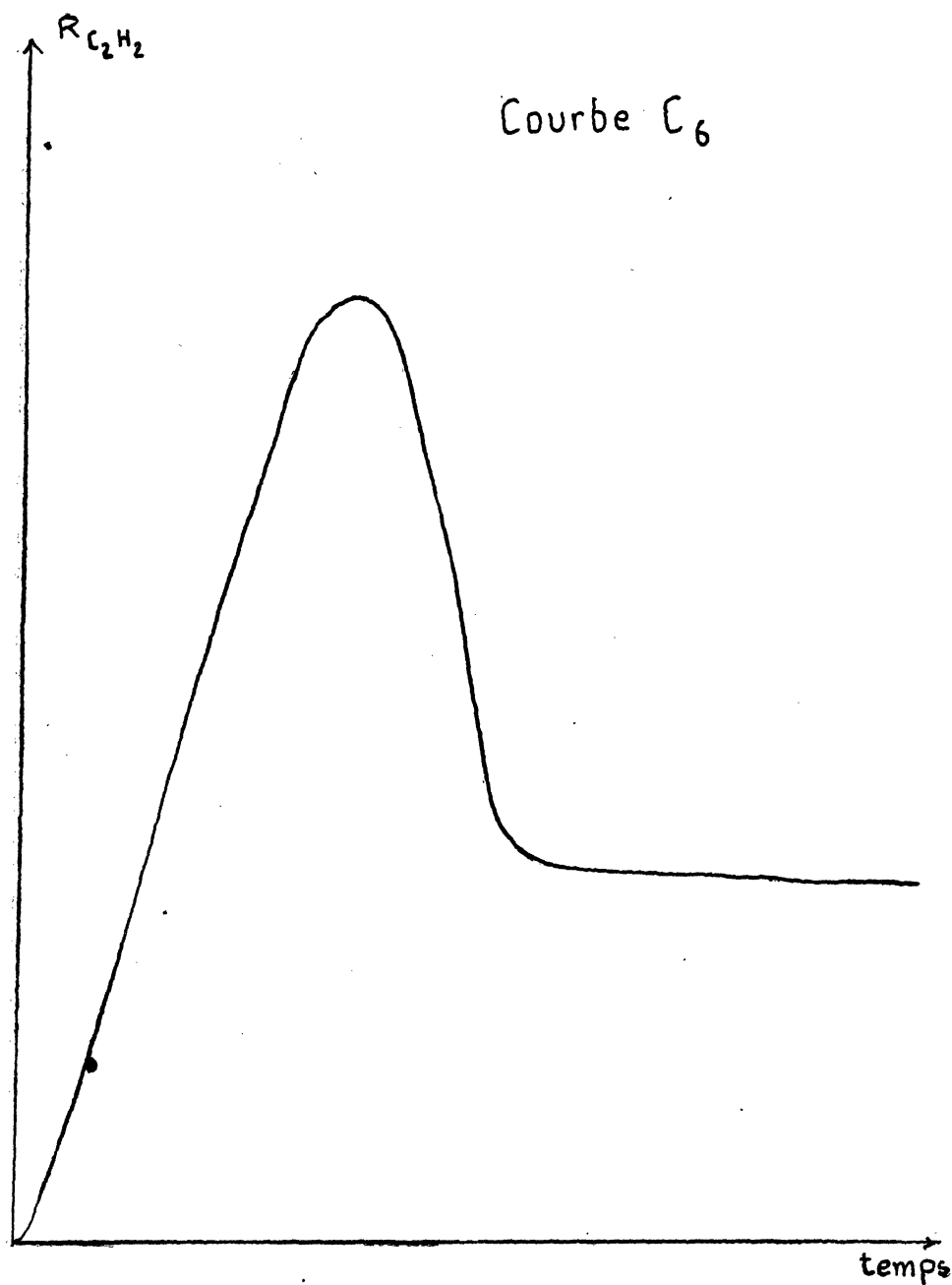
Pour étudier l'influence de la pression sur le cracking du méthane (et plus particulièrement sur sa conversion en acétylène), nous avons été amenés à effectuer une série d'expériences avec circulation de gaz, afin de rendre le facteur plus indépendant.

Dans cette étude, nous nous sommes heurtés à de grandes difficultés, dont les plus importantes sont, d'une part, l'influence du temps de contact et du carbone déposé, et d'autre part la perte de calories entraînées par les gaz de la réaction hors de l'éclateur.

Nous allons examiner ces deux questions.

a) *Influence du temps de contact.* — Au début de ce présent travail, nous avons été surpris de constater que, malgré toutes les précautions prises (voir dispositif expérimental p. 81) il était difficile d'obtenir des résultats comparables pour des expériences conduites de manière identique.

Nous avons alors pensé qu'il devait exister un autre facteur expérimental en dehors de ceux que nous avons normalement prévus (énergie, fréquence, pression, débit, distance des électrodes). En effet, une étude systé-



matique nous a montré que les rendements étaient assez fortement influencés par la durée des expériences. Ce fait expérimental était ici difficilement admissible car, contrairement aux expériences précédentes (sans circulation de gaz), le méthane était sans cesse renouvelé et comme d'autre part le

débit était fixe, le taux de méthane cracké devait être invariable dans le temps.

Afin d'expliquer cette anomalie, nous avons pensé que la température des électrodes pouvait avoir une influence sur le bilan de la réaction : en effet, au début de toute expérience, les électrodes sont froides et lorsque l'étincelle jaillit, elles s'échauffent progressivement, et cela en fonction du temps. Cette élévation de température tend évidemment vers une limite (obtenue lorsque la température des électrodes et du milieu ambiant sont en équilibre). Mais, dans ce cas, en traçant la courbe des rendements en fonction du temps, nous devons observer la présence de deux périodes :

1° Une période (que nous appellerons par la suite régime transitoire) où les rendements vont varier en fonction du temps.

2° Une période (que nous appellerons régime permanent) où les rendements sont indépendants du temps.

En considérant diverses courbes ainsi obtenues nous pouvons noter effectivement ces deux périodes qui viennent justifier notre hypothèse.

Le régime transitoire a une durée relativement courte⁸ (3 à 5' dans les conditions les plus défavorables). Les courbes obtenues dans des conditions diverses (pression, énergie, etc...) ayant toutes à peu près la même allure, nous n'en donnons ici qu'une seule à titre d'exemple. Nous figurons sur cette courbe (courbe C₆) la variation du taux de méthane transformé en acétylène en fonction du temps.

b) *Influence catalytique du carbone.* — A l'influence du temps se superpose l'influence catalytique du carbone dont nous avons parlé plus haut (voir page 111). Au fur et à mesure que se poursuit le cracking du méthane, il se dépose du carbone qui a pour effet d'accélérer la réaction. Nous avons établi que son rôle est d'autant plus important que sa masse est plus grande. Néanmoins, nous avons mis en évidence l'existence d'une limite au-dessus de laquelle les rendements sont stabilisés. On voit donc, pour avoir des expériences comparables, la nécessité d'atteindre cette limite.

c) *Influence de la perte de calories.* — La perte de calories entraînées par le courant gazeux a pour premier effet de fausser les mesures calorimétriques. En effet, si l'énergie E₂ (utilisée par la réaction) peut être connue avec la même précision à partir des résultats analytiques, la valeur de E₁ (énergie perdue dans le calorimètre) n'a plus aucune signification puisque la totalité des calories inutilisées par la réaction ne peut pas être récupérée dans le calorimètre.

Afin de réduire ces pertes, nous avons construit un éclateur d'un modèle un peu différent. Sa capacité est de 100 cm³ environ⁹ et le tube d'évacuation des gaz est formé d'un très long serpentin de verre entourant l'éclateur.

8. Nous verrons qu'elle est considérablement réduite lorsque les expériences sont effectuées dans le calorimètre.

9. La capacité du ballon n'a ici aucune importance; on ne tient compte que du volume de méthane envoyé et des gaz recueillis.

Une série de mesures calorimétriques effectuées dans l'hydrogène, avec des pressions variant de 5 à 60 cm de mercure, et des débits variant de 0 à 2 litres par minute, nous a montré que l'on pouvait, dans ces conditions, négliger la perte de calories entraînées par les gaz.

Mesures calorimétriques.

Dans leur ensemble, les mesures calorimétriques s'effectuent comme pour les expériences sans circulation de gaz.

En effet, on connaît grâce au gazomètre G_1 , le volume gazeux soumis à l'étincelle; le volume recueilli est ensuite lu sur G_2 (voir dispositif expérimental page 81). Les résultats analytiques, associés à ces deux valeurs, nous permettent de calculer le bilan de la réaction et par conséquent la valeur de l'énergie E_2 , absorbée qui lui correspond. L'échauffement du calorimètre nous fournit E_1 ; l'énergie fournie par l'arc a donc toujours pour expression :

$$E = E_1 + E_2$$

Difficulté d'application des résultats.

Si la valeur de l'énergie totale peut être connue avec une précision suffisante, il n'en est pas de même des rendements énergétiques. Ces derniers qui dépendent du bilan chimique de la réaction se trouvent modifiés par la durée des expériences.

Nous avons indiqué précédemment que le « régime permanent » est obtenu au bout de 3 à 5' d'étincelle (page 126). Pour faire une détermination correcte on devrait donc effectuer les mesures calorimétriques après un temps de contact au moins égal à ces valeurs limites. Cependant, nous avons constaté expérimentalement que lorsque l'éclateur est plongé dans le calorimètre le refroidissement qui résulte des échanges thermiques a pour effet de diminuer l'échauffement des électrodes. De ce fait, l'écart entre les valeurs des rendements (chimiques) correspondant aux deux régimes (transitoire et permanent) se trouve réduit et l'influence du temps de contact devient beaucoup moins sensible.

Mais le refroidissement est pratiquement sans effet, sur l'influence du carbone. Afin d'avoir des résultats comparables il est nécessaire d'atteindre la limite d'action catalytique de cet élément (voir page 111).

Pour cela, on pourrait effectuer des expériences de longue durée; mais si ces dernières sont réalisables pour des pressions relativement basses, il n'en est plus de même dès que l'on dépasse 25 cm de mercure, car le dépôt de carbone devient important et peut, s'il n'arrête pas l'étincelle par court-circuit des électrodes, modifier profondément l'allure de la réaction. D'autre part nous avons constaté que pour les pressions supérieures à 25 cm de mercure, on avait intérêt à réduire la durée du cracking. Mais alors, dans ces conditions, l'écart entre le volume de méthane soumis à l'étincelle et le volume gazeux recueilli devient trop faible pour pouvoir apprécier les variations avec une précision convenable.

Tenant compte de ces diverses remarques fournies par l'expérience, nous avons opéré de la manière suivante : on fixe simplement la valeur de la pression au moyen du régulateur automatique (voir page 83) et on arrête l'expérience dès que l'on a soumis à l'étincelle 8 litres exactement de méthane. On note alors la durée de l'expérience (dont on déduit le débit) et le volume gazeux recueilli dans le gazomètre G_2 .

Il est évident que dans ces conditions, le temps de contact sera d'autant plus court que la pression sera plus grande; une des conditions se trouve donc automatiquement réalisée.

Nous avons rassemblé dans le tableau suivant quelques résultats expérimentaux obtenus.

Pression en cm de Hg	Débit en lit./min.	Temps de contact	Volume final	C_2H_2	H_2	CH_4	$R_{C_2H_2}$
7	0,5	16'	8,4	2	7,5	90,5	4,2 %
17	0,94	8'30"	8,8	4	14	82	8,8
22	1,22	6'34"	9	5	17	78	11,3
27	1,47	5'26"	9	5	17	78	11,3
32	2	4'	9	5	18	77	11,3
60	2,4	2'	5,7	6	24	70	14,1

Remarque : Dès que la pression devient supérieure à 40 cm de mercure, la décomposition en carbone et hydrogène est tellement avancée qu'il est pratiquement impossible de suivre la réaction.

Parfois au bout de quelques secondes elle s'arrête (court-circuit des électrodes).

C'est après de nombreux essais infructueux que nous avons pu néanmoins fournir des valeurs pour une expérience effectuée à 60 cm de pression; les résultats que nous donnons sont sous toute réserve. Le volume de méthane soumis à l'étincelle a été, pour cette dernière expérience, de 4,8 litres.

Nous avons, pour les déterminations calorimétriques correspondantes, les valeurs suivantes :

Pression en cm de Hg.	E_a	E_h	E_i	E_2	E	$E_a/E \cdot 10^2$	$E_2/E \cdot 10^2$
7	687	51	4990	738	5728	11,9 %	12,8 %
17	1440	72	6570	1512	8082	17,7 %	18,7 %
22	1840	74	6720	1914	8634	21,3 %	22,2 %
27	1840	74	7750	1914	9064	19,1 %	19,9 %
32	1840	74	7120	1914	9034	20,4 %	21,2 %
37	1840	110	7340	1950	9290	19,8 %	21 %
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
60	1400	140	5120	1540	6660	21 %	23,1 %

En considérant ces derniers résultats et en tenant compte des erreurs expérimentales, on voit qu'à partir d'une certaine valeur (ici 22 cm de mercure), la pression semble n'avoir aucune influence sur les rendements énergétiques de la réaction. Fait remarquable : le rendement énergétique maximum obtenu dans cette dernière expérience, est à peu près identique à celui obtenu pour les expériences effectuées sans circulation de gaz; le rendement de 20 % (environ) serait donc le résultat le plus élevé que l'on puisse obtenir.

L'énergie fournie apparaît donc toujours comme le facteur essentiel du cracking du méthane.

Influence de la nature des électrodes.

Nous avons pensé que la nature du métal pouvait avoir une influence catalytique sur la réaction. Pour cela, nous avons construit une série d'électrodes constituées par des tubes cylindriques de 3 m/m de diamètre. Nous avons utilisé successivement le cuivre, le laiton, le fer, l'aluminium; le tungstène, le platine, le molybdène et le carbone.

Les résultats obtenus sont à peu près les mêmes de sorte que l'effet catalytique du métal semble devoir être écarté¹⁰.

Cependant, il apparaît assez nettement qu'un rendement légèrement supérieur est obtenu avec les métaux ayant une grande conductibilité thermique, tandis que les rendements baissent pour ceux qui sont mauvais conducteurs de la chaleur (tel que le carbone). Nous pensons que ce phénomène est uniquement dû à l'échauffement excessif des électrodes mauvaises conductrices.

Nous ne donnons pas ici de tableaux relatifs à ces résultats, vu le peu d'écart qu'ils présentent avec ceux que nous avons déjà obtenus. D'ailleurs, les écarts sont, pour la plupart des cas, de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales.

Cependant il est curieux de constater que *le carbone sous forme d'électrodes* (charbon d'arc ou graphite pur taillé) *n'a pratiquement aucun effet catalytique sur la réaction*; pour que cette action soit effective il faut donc que le carbone se trouve présent dans le ballon sous forme très divisée; c'est précisément sous cette forme que l'on obtient au cours d'une réaction normale le carbone. Cette observation tend à démontrer que les phénomènes observés sont des phénomènes de surface; c'est d'ailleurs la raison pour laquelle nous avons toujours parlé d'*adsorption* et non d'absorption.

10. Kobosew (C. R. Acad. des Sciences U. R. S. S., 2, 236-40, 1935) avait constaté que les rendements étaient très peu influencés par la nature du métal, seul le mercure semblait favorable.

QUATRIÈME PARTIE

CHAPITRE IV.

DISCUSSION DES RÉSULTATS

PREMIÈRE PARTIE.

Dans la première partie de notre travail, nous avons été amenés à étudier expérimentalement l'action de l'étincelle électrique haute-fréquence sur le méthane, afin de fixer la limite du cracking et d'envisager quelques facteurs susceptibles de la modifier. Suivant que nous avons opéré en l'absence ou en présence de carbone, les résultats obtenus ont été très différents.

1° *En l'absence de carbone.*

a) Le cracking du méthane est limité à 56-57 %, ce qui correspond à un taux d'acétylène maximum, dans les gaz de 12 %; soit à un rendement de 37-38 % de la théorie.

Jusqu'à ces valeurs, le rendement en acétylène croît à peu près linéairement avec le temps de contact. A partir du maximum le méthane paraît ne plus participer à la réaction, et nous avons établi que c'est l'acétylène formé qui se décompose à son tour en carbone et hydrogène.

Ces résultats confirment les travaux de P. Montagne, de Chiko Fuyo, d'Eremin, de Bozhko et de Kosyakova ainsi que ceux d'Ameniya. Cependant, on note certaines divergences de vue, quant à la valeur et à la position du maximum.

Selon P. Montagne (42), la position et la valeur de ce maximum, sont influencés par la pression; mais l'auteur indique que cette influence est très peu sensible.

Chiko Fuyo (43) indique bien l'existence d'un maximum de rendement (30 % environ de la théorie) mais, ne constate pas la décomposition ultérieure de l'acétylène pour des temps de contact plus prolongés.

Eremin et ses collaborateurs (44) obtiennent pour la valeur du maximum, 18 % d'acétylène dans les gaz. Les meilleurs résultats seraient obtenus pour les pressions les plus faibles (35 mm de mercure). La grandeur de ce maximum varie considérablement avec la pression :

sous 35 mm ils obtiennent 18 % de C_2H_2 dans les gaz.

— 100 mm	—	14,5 %	—	—
— 150 mm	—	12,4 %	—	—

Au fur et à mesure que la pression s'élève, leurs résultats se rapprochent de ceux que nous indiquons.

Cependant, il est assez difficile de pouvoir faire une comparaison, car les auteurs ont soumis à l'étincelle, sous pression très réduite, du gaz naturel dont la composition moyenne était la suivante :

CH ₄	90,81-93,87 %
C ₂ H ₆	2,81- 2,54 %
H ₂	5,62- 3,2 %

Nous avons constaté expérimentalement, ainsi que MM. Mignonac et Dhers (38), que la présence d'éthane dans le méthane avait pour effet d'accélérer la réaction et de faciliter la conversion du méthane.

Bozko et Kosyakova (45) donnent des résultats assez voisins d'Eremin mais généralement plus bas (12 à 14 % d'acétylène dans les gaz à 65 mm de pression). Pour ces auteurs, l'influence de la pression ne se manifesterait qu'au dessous de 200 m/m de mercure; elle serait sans effet de 300 à 700 mm. Or, c'est précisément entre ces valeurs que nous avons effectué nos expériences et nous n'avons jamais pu mettre en évidence le déplacement du maximum en fonction de ce facteur.

Ameniya (46) indique pour la valeur du maximum des résultats plus faibles : le rendement en acétylène serait compris entre 33,5 % et 35,9 %. Ce n'est que par dilution du méthane au moyen de l'hydrogène que l'auteur signale des résultats voisins des nôtres (37,5 %).

La décomposition de l'acétylène formé que nous observons pour des temps de contact prolongés, est également signalée par Eremin; cet auteur indique également la fixité du taux de méthane cracké, mais contrairement à nos constatations, la valeur de ce dernier maximum varierait également avec la pression. Il estime que cette variation est en grande partie causée par les courants de convection qui prennent naissance dans un ballon sphérique, les résultats se trouvant modifiés par l'utilisation d'éclateurs cylindriques.

b) Nous avons signalé que la décomposition de l'acétylène formé n'est jamais quantitative mais, dans tous les cas, on aboutit à un équilibre fixe que nous avons appelé « limite de cracking » correspondant à une composition des gaz :

C ₂ H ₂	9 %
H ₂	63 %
CH ₄	28 %

A cette limite, le taux de méthane converti en acétylène est égal au taux de méthane décomposé en carbone et hydrogène.

Dans la littérature que nous avons consultée, nous n'avons pas trouvé d'auteurs qui mentionnent réellement l'existence de cette limite.

Eremin mentionne seulement que la vitesse de décomposition de l'acétylène formé est beaucoup plus faible que la vitesse de formation : il indique, à titre d'exemple, qu'une augmentation de 7 % à 14 % du taux d'acétylène

dans les gaz demande (dans des conditions expérimentales déterminées) 9,5 secondes, tandis que la réaction inverse (diminution du taux d'acétylène de 14 à 7 %) exige (dans les mêmes conditions) 460 secondes.

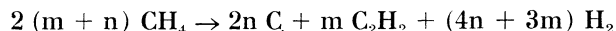
Le rapport entre les vitesses de formation et de décomposition serait d'autant plus faible que la pression est plus grande :

sous 35 mm. le rapport est de 48,4
 sous 100 mm. le rapport est de 25,2
 sous 150 mm. le rapport est de 16,7

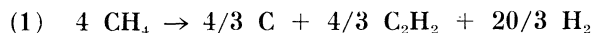
Plus la pression est grande et plus la décomposition serait accélérée.

Si nous considérons le même rapport pour les résultats que nous avons obtenus (page 92) on trouve environ 10; pour une pression moyenne de l'ordre de 32 cm de mercure, ce qui tend à confirmer les résultats précédents.

c) Nous avons montré que l'on ne pouvait pas envisager la formation d'acétylène sans formation simultanée de carbone; cette remarque nous a conduit à envisager, pour le cracking du méthane, la réaction :



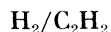
qui représente le phénomène jusqu'à la limite de cracking : pour le maximum de rendement en acétylène nous avons $m/n = 2$ ce qui nous conduit à la réaction :



et à la limite de cracking $m/n = 1$ ce qui nous conduit à :



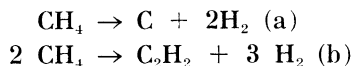
Nous reproduisons, par la réaction (1) le mécanisme envisagé par Chiko Fuyo. En effet, cet auteur a constaté expérimentalement que le rapport :



était sensiblement constant et voisin de 5; ce que nous indique précisément la réaction (1). Ce résultat avait conduit l'auteur à considérer le cracking du méthane suivant la réaction unique :



provenant de la somme membre à membre des deux réactions :



la première réaction ayant lieu au dépend de la seconde pour des temps de contact élevés et de grandes énergies.

Il est facile d'expliquer, d'après nos propres résultats, ce point de vue : si on se reporte au tableau de la page 95 on constate que le rapport $\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_2$ peut être considéré comme sensiblement constant et voisin de 5, de 30'' à 4' environ de contact, d'autre part, si on compare ce tableau avec celui de Chiko Fuyo, on peut remarquer que les écarts (avec la valeur 5) sont à peu près du même ordre de grandeur.

Eremin propose également une formule pour calculer le taux de méthane transformé en éthylène et acétylène (qu'il appelle le cracking utile) :

$$\sigma = 100 \cdot 2 \beta ([C_2 H_2] + [C_2 H_4]) / (c - \beta [CH_4])$$

Le taux de méthane décomposé en carbone et hydrogène est ensuite donné par la relation :

$$100 \theta (1 - \sigma)$$

Nous rappelons que nous avons donné pour le taux de méthane converti en acétylène la formule :

$$R_{C_2H_2} = [4x / (100 + T)] 10^2$$

qui est d'un emploi aussi commode que la formule précédente.

2° En présence de carbone.

1° Le carbone déposé dans l'éclateur a pour effet d'accélérer le cracking du méthane, sans toutefois modifier sensiblement la réaction; son rôle ainsi défini serait purement catalytique.

2° Le carbone déposé dans l'éclateur est susceptible d'adsorber du méthane qu'il peut désorber ensuite dans l'atmosphère ionisée par l'étincelle en augmentant de ce fait les rendements.

Lorsque la quantité de carbone saturé de méthane est peu importante, on ne peut guère observer qu'une augmentation des rendements, par suite de la désorption de méthane. Par contre, lorsque la quantité de carbone devient relativement importante, on observe la superposition de plusieurs phénomènes que nous avons essayé d'expliquer par le mécanisme suivant :

- a) Accélération de la réaction due à la présence de carbone.
- b) Désorption de méthane.
- c) Fixation d'hydrogène sur le carbone.

Cette explication est en accord avec les résultats expérimentaux.

Dans les ouvrages que nous avons consultés, nous n'avons pas trouvé de semblables remarques. Cependant Moor et Strigleva (48) signalent que la transformation du gaz naturel en acétylène au moyen de l'arc, et en présence d'hydrogène, peut conduire à des rendements plus grands que le rendement théorique. Ces auteurs interprètent ces anomalies par la formation de méthane supplémentaire à partir de ses éléments sans fournir d'autre explication.

DEUXIÈME PARTIE.

Dans la seconde partie de notre travail, nous avons été amenés à étudier expérimentalement la variation de l'énergie en fonction de différents facteurs, dans l'hydrogène et dans le méthane. Nous avons en outre déterminé les rendements énergétiques de la réaction, dans diverses conditions expérimentales, ainsi que l'influence de la nature des électrodes.

1° *Détermination de l'énergie dans l'hydrogène.* — L'énergie fournie par l'arc, dans l'hydrogène, est sensiblement proportionnelle à la pression et à la distance des électrodes et inversement proportionnelle à la fréquence du courant.

Nous avons vu que si E_0 représente la valeur de l'énergie fournie par l'arc, pour un imput d'anode de 200 watts et une distance d'électrodes de 2,4 cm, l'énergie pouvait être approximativement évaluée par la relation :

$$E = E_0 \frac{d \cdot E_A}{480}$$

Nous rappelons que, dans cette formule, d représente la distance des électrodes en cm; E_A représente la nouvelle valeur de l'imput anodique.

2° *Détermination de l'énergie dans le méthane.* — Nous avons montré que l'énergie fournie par l'arc, dans le méthane, était toujours plus élevée que dans l'hydrogène (pour des conditions expérimentales identiques). Cette énergie diminue lorsque le taux de méthane cracké et le rapport p_r/p_0 augmente, mais la loi n'est pas linéaire.

Néanmoins, l'énergie fournie par l'arc, dans le méthane, varie avec la distance des électrodes et l'imput anodique comme dans l'hydrogène.

Ces résultats permettent d'interpréter quelques observations de Eremin. L'auteur indique en effet que la vitesse du cracking est proportionnelle à l'intensité du courant et à la distance des électrodes; par conséquent, si l'énergie qu'il a utilisée augmente (comme nous le pensons) avec la distance des électrodes, l'accroissement de la vitesse du cracking dépend uniquement de l'énergie fournie au méthane.

3° *Rendements énergétiques.* — Le rendement énergétique maximum obtenu, pour la conversion du méthane en acétylène, atteint 20 % environ du rendement théorique. Ce rendement n'est pas influencé par la fréquence du courant.

Ce résultat apparaît donc comme le plus élevé que l'on puisse obtenir en opérant le cracking du méthane dans un calorimètre à une température extérieure sensiblement constante (voisine de 15° à 20°).

Si on tient compte des rendements indiqués par Peters (13) de 4,7 kwh. par mètre cube d'acétylène produit, nos divers résultats nous conduisent à une consommation de 16 à 19 kwh. par m³ c'est-à-dire précisément aux résultats fréquemment signalés dans la littérature, pour des pressions supérieures à 200 mm de mercure.

Or, si on compare ces rendements avec ceux qui nous sont fournis d'une part par Bozhko (12 kwh.) et Kosyakova, et d'autre part par Eremin (de l'ordre de 7 kwh) il est difficile a priori d'expliquer l'écart.

Mais on remarquera que ces auteurs ont toujours opéré sous faible pression (35 à 100 mm); nous avons donc admis que dans ces conditions l'énergie perdue par rayonnement devenait considérablement

réduite (conductibilité thermique diminuée), tandis que, dans nos essais, elle prend une valeur très importante.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons effectué en dernier lieu l'expérience suivante :

1° Nous avons tout d'abord effectué une première réaction (sans circulation de gaz) en maintenant l'éclateur dans le liquide calorimétrique, nous avons noté le temps de contact et calculé l'énergie fournie par l'arc.

2° Nous avons ensuite repris la même expérience dans des conditions identiques, mais en maintenant l'éclateur hors du calorimètre. De plus, pour éviter les pertes de calories nous l'avons entouré d'un épais matelas de laine de verre.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant¹ :

	C ₂ H ₂	H ₂	CH ₄	V _t	E _a	E	(E _a /E(10 ²))
Expérience 1. . .	2	6,5	91,5	440	19,6	104	18,8 %
Expérience 2. . .	5	21	74	265	54	115	47 %

Ainsi, par le seul fait de réduire la perte de calories, le rendement électrique passe de 18,8 % à 47 %. Ce qui nous autorise à penser que la divergence dans les rendements provient de la perte de calories.

4° *Influence de la pression.* — Nous avons signalé la variation de rendements avec la durée des expériences et mis en évidence l'existence de deux périodes (régimes transitoire et permanent), ainsi que les perturbations apportées par le dépôt de carbone, dans le ballon et sur les électrodes.

Nous avons indiqué, à la suite de ces remarques, la méthode expérimentale que nous avons dû appliquer pour obtenir des résultats comparables (nous avons opéré à pression fixe et débit variable).

Les résultats que nous avons obtenus sont sensiblement constants de 22 à 60 cm de mercure (nous avons fait néanmoins des réserves pour ce dernier résultat); par contre les rendements électriques décroissent dès que la pression devient inférieure à 20 cm de mercure.

Cependant, dans le cas des basses pressions, il ne nous a pas été possible, avec notre dispositif de fournir une énergie suffisante au méthane; il est donc difficile d'interpréter ces derniers résultats avec certitude. D'ailleurs, P. Montagne qui a utilisé un agent énergétique assez voisin du nôtre, donne des rendements énergétiques du même ordre de grandeur.

5° *Influence de la nature des électrodes.* — Nous avons constaté que l'effet catalytique du métal est très faible (sinon nul).

Nous avons, d'autre part, constaté que le remplacement des électrodes métalliques par des électrodes en carbone ne modifiait pas la vitesse de la réaction; ce qui montre que le carbone ne joue un véritable rôle catalytique qu'à l'état très divisé; c'est-à-dire, tel qu'on l'obtient au cours du cracking.

1. L'énergie est évaluée à partir du taux de méthane cracké (voir courbe).

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

Mémoires cités :

- (1) DAVY. *Ann. der. Chem. U. pharm.*, t. XXIII, p. 144.
- (2) QUET. *C. R.*, t. XLVI, p. 903.
- (3) PERROT. *C. R.*, t. XLVII, p. 350.
- (4) MORREN. *C. R.*, t. XLVIII, p. 342.
- (5) BERTHELOT. *Ann. Phys. Chim.*, t. LXVII, p. 59 (1862).
- (6) WOHLER. *Ann. der. chem. u. pharm.*, t. CXXIV, p. 200.
- (7) BERTHELOT. *C. R.* 140, 905 (1905).
- (8) BERTHELOT. *Ann. Phys. Chim.*, t. LXVII, p. 52 (1862).
- (9) BERTHELOT. *C. R.* 67, 233-1188 (1868).
- (10) BERTHELOT. *Ann. Chim. Phys.* (4) 18-156 (1889).
- (11) MOISSAN. *Ann. Phys. Chim.*, 18, 335 (1899). BULLIER. *B. F.* 236.100 (1894).
- (12) FISHER. *Z. phys. chem.* (A) 141, 180 (1929).
- (13) PETERS. *Brenst. chem.* 10, 108 (1929).
- (14) BERTHELOT. *C. R.* 82, 1362 (1876).
- (15) MEYER et ALTIMER. *Ber.* 2134 (1907).
- (16) KASSEL. *J. Am. Chem. Soc.* 54, 3949 (1931).
- (17) STROCH. *J. Am. Chem. Soc.* 54, 4188 (1931).
- (18) CANDEA et KHUN. *Chim. et Ind.* (N° spécial) 861-865 (juin 1933).
- (19) BONE. *Trans. Faraday soc.* 30, 148-152 (1934).
- (20) KOBOZEV. *J. Chem. Gen. U.R.S.S.* 5, 134 (1935).
- (21) KLYUKIVIN. *Xhim. Tvergado. Topliva.* 6, 30 (1935).
- (22) KOLLER. *Xhim. Tvergado. Topliva.* 8, 67-75 (1937).
- (23) FISHER et PISHLER. *Brenst. Chem.* 377 (1938).
- (24) BONE et JERDAN. *J. Chem. Soc.* 71, 41 (1897).
- (25) BONE et COWARD. *J. Chem. Soc.* 93, 1197 (1908).
- (26) ANDRIENZEN. *Chem. Z.* 52, 941 (1928) et D.R.P. 406.200 (1928).
- (27) STANLEY et NASH. *J. Chem. Soc. Ind.* 48, 238-242 T (1929).
- (28) FROLICH. *Ind. Eng. Chem.* 22, 23 (1930).
- (29) PETERS et WAGNER. *Brenst. Chem.* 12, 67-68 (1931).
- (30) DEVAUD. *Thèse de Sciences de Genève* (1933).
- (31) BOZHKO. *J. Applied. Chem. U.R.S.S.* 12, 1816-1925 (1939).
- (32) FRANCIS. *Ind. Eng. Chem.* 20, 227 (1928).
- (33) BERTHELOT. *C. R.* 82, 1362 (1876).
- (34) CYRIL et W. H. JONES. *J. Chem. Soc.* 419-422 (1929).
- (35) STANLEY et NASH. *J. Chem. Soc. Ind.* 48, 238-242 T (1929).
- (36) VANIER DE SAINT-AUNAY. *Chimie et industrie* vol. 29, n° 5 (1933).
- (37) PETERS et PRANSKE. *Brenst. Chem.* 11, 239-247 (1930).
- (38) DHERS. *Thèses de Sciences de Toulouse* (1944).
- (39) BRINER. *Arch. Sciences Phys. de Genève* (1941).
- (40) SIEGRIST. *Thèse de Sciences de Genève* (1939).
- (41) PLOTNIKOV et MARKEVICH. *J. Applied. Chem. U.R.S.S.* 64, 998 (1945).
- (42) MONTAGNE. *C. R.* 194, 1940-1942 (1932).
- (43) CHIKO FUYO. *Bull. Chem. Soc. of Japan*, vol. 5, n° 8, p. 249 (1930).
- (44) EREMIN. *J. Applied. Chem. U.R.S.S.* 20, 33-22 (1947).
- (45) BOZHKO et KGZYAKOVA. *J. Applied. Chem. U.R.S.S.* 11, 236-240 (1936).
- (46) AMENIYA. *J. Chem. Soc. Ind. of Japan.* 41, 371-373 (1938).
- (47) KOBOZEV. *C. R. Acad. Sciences U.R.S.S.* 33, 28-33 (1941).
- (48) MOOR et STRIGLEVA. *Chem. Treat of crackings products. U.R.S.S.* 3, 474-483 (1936).

ERRATUM

De la page 13 à 73 : lire,

QUELQUES APPLICATIONS DES TREILLIS SEMI-MODULAIRES

au lieu de :

QUELQUES APPLICATIONS SEMI-MODULAIRES

Page 78 : 4^{me} ligne, lire $-CH_3; -CH_2-; -CH=; C\equiv$

au lieu de : $-CH_3; -CH_2-; -CH=; C\equiv$

Page 89 : lire,

y	»	»	C_2H_2	»	»	2	2y	»	»
z	»	»	H_2	»	»	3	$(z - 3x - 2y) / 2$		
T	»	»	CH_4	»	»	4	T		

au lieu de :

y	»	»	C_2H_2	»	»	3	$(z - 3x - 2y) / 2$		
z	»	»	H_2	»	»	4	T		
T	»	»	CH_4	»	»	2	2y	»	»