

Zeitschrift: Archives des sciences physiques et naturelles
Band: 7 (1925)

Artikel: Recherches sur le cracking et la chloruration de ses produits
Autor: Paillard, H. / Ragaz, Y. / Briner, E.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-740716>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 07.10.2024

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

cause de la faible densité du gaz¹. La constante a est cependant assez grande pour qu'une vérification de la théorie, par l'étude des isothermes expérimentales aux basses températures, ne semble pas tout à fait impossible. De plus, la chaleur spécifique des gaz mono-atomiques suffisamment comprimés fournirait, selon (12), un autre moyen de contrôle.

La comparaison avec les données expérimentales présenterait un certain intérêt, car elle permettrait de savoir si les quanta interviennent ou n'interviennent pas dans le mouvement de progression des molécules d'un gaz.

H. PAILLARD, Y. RAGAZ et E. BRINER. — *Recherches sur le cracking et la chloruration de ses produits.*

Par le développement des soudières électrolytiques, développement dû en période de paix à la forte demande en alcali caustique, le chlore est devenu dans cette industrie, un produit résiduel, pour lequel malgré sa forte consommation, il est encore cherché des emplois.

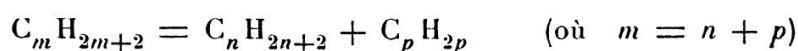
L'un de ceux qui a le plus attiré l'attention du chimiste, est la fabrication des hydrocarbures chlorés, certains de ces corps pouvant fonctionner comme succédanés du sulfure de carbone et de la benzine dans les opérations de dissolution des huiles et des graisses; ils possèdent l'avantage d'être peu ou pas inflammables. L'industrie livre déjà de grandes quantités de dissolvants chlorés parmi lesquels les dérivés de l'acétylène, tétrachloréthane, etc. et le tétrachlorure de carbone dont la fabrication n'est pas exempte de difficultés et de dangers. En revanche, l'obtention du chlorure d'éthylène et de ses homologues est très simple, puisqu'il suffit de mettre en contact l'hydrocarbure éthylénique et le chlore à la température ordinaire et sans prendre de précautions spéciales. Les dérivés chlorés ainsi préparés constituent de bons solvants² mais leur prix de revient

¹ Cette correction aurait, à 1° K, une importance approximative de 0,35 %.

² BRINER, HAUSSER et de LUSERNA, *Helv.* 7. 374 (1924) ont étudié le dichlorbutane.

est assez élevé, l'éthylène et ses homologues s'obtenant surtout par déshydratation catalytique des alcools correspondants.

Une source plus économique de ces corps serait le gaz résultant de la pyrogénéation ou « cracking » d'une huile lourde de pétrole. Ce procédé vise surtout à la production d'essences légères et le gaz n'est qu'un sous-produit dont l'utilisation à la fabrication de solvants chlorés paraît rationnelle. En effet, il renferme un grand nombre de paraffines et d'oléfines et de l'hydrogène. Le processus le plus important qui se passe lors de la pyrogénéation d'un pétrole saturé est représenté par l'équation



mais la formation d'hydrogène, de brais et de coke indique entre autres l'existence de phénomènes de condensation et de déshydrogénation.

La bibliographie nous a montré que la chloruration des oléfines gazeuses résultant du cracking avait fait l'objet de quelques recherches et de deux brevets ². Le procédé qui paraît le mieux étudié est celui préconisé par G. Mersereau: il consiste à cracker une huile lourde vers 700° et à diriger un courant de chlore dans le gaz provenant de cette opération. On obtient ainsi un mélange de chlorures organiques possédant selon le brevet les qualités requises d'un bon solvant. D'autres auteurs se sont préoccupés aussi de ce problème sans aboutir à des conclusions bien nettes; en particulier on a pris en considération la chloruration directe des pétroles liquides sans obtenir de bons résultats.

En utilisant un appareillage approprié, nous avons pu examiner d'abord l'influence des différents facteurs tels que l'action de la température de pyrogénéation sur la teneur et le rendement en oléfines du gaz du cracking, ensuite l'effet exercé par l'élévation de température, les rayons ultraviolets et les catalyseurs sur la marche de la chloruration des dites oléfines, et enfin la composition et les propriétés des dérivés chlorés ainsi obtenus. Voici un aperçu des résultats; les expériences ont porté

¹ G. MERSEREAU, Brevet américain N° 1.224.485.

OTTO TRAUN'S Forschung Laboratorium. Brevet anglais N° 156.139.

sur un pétrole lampant américain d'une densité $D_4^{21}=0,8121$, distillant entre 160 et 300° et ayant un indice d'iode de 32,63 % en iode additionné¹:

1° La température à laquelle le rendement en oléfines gazeuses est maximum est comprise entre 650° et 675° : le gaz de cracking renferme principalement comme corps non saturés de l'éthylène et du propylène; il contient en outre 10 % environ d'hydrogène, des butylènes et amylènes, de l'acétylène, de l'allylène, etc. en faibles quantités et des gaz saturés (méthane et homologues).

2° La meilleure méthode de chloruration consiste à faire arriver l'halogène sec directement dans le gaz du cracking, en opérant dans le voisinage de la température ordinaire, à la lumière du jour diffuse et de telle sorte qu'il y ait un léger excès de chlore présent dans le système. L'emploi de radiations ultraviolettes, de la chaleur associée ou non à un catalyseur, tel que le charbon de bois ou la ponce imbibée de chlorure cuivrique ne semble pas avantageux: l'action de ces facteurs active les phénomènes de substitution et les solvants obtenus présentent un point d'ébullition supérieur. En effet, le rendement de chloruration, et par ce terme nous entendons la fraction en % du gaz de cracking convertie en dérivés chlorés, ne varie guère avec les changements de conditions opératoires et oscille autour de 57 % environ; ce sont donc toujours les mêmes hydrocarbures qui se chlorent.

3° Le mélange de dérivés chlorés obtenus est très complexe: les fractions de 65° à 150° à la pression ordinaire constituent de bons solvants: les huiles s'y mélangent en toutes proportions et les graisses y sont très solubles déjà à froid: quelques-unes des propriétés physico-chimiques de ces fractions sont indiquées dans le tableau suivant:

| | Point d'ébullition | Point d'inflammation | Coefficient de viscosité η_{25^0} | Densité D_4^{22} |
|--------------------|-----------------------|-------------------------|--|-----------------------|
| Fraction I . . . | 65°-100° | 4°- 5° | 0,00695 | 1.2464 |
| Fraction II . . . | 100°-125° | 18°-19° | 0,00963 | 1.3266 |
| Fraction III . . . | 125°-150° | 35°-36° | 0,01295 | 1.3963 |

¹ D'après WIJS, in LUNGE-BERL *Techn. Chem. Untersuchungs-meth.*, Vol. III, p. 97.

| Teneur en chlore % T | Solubilité en gr/lit | | | Cire blanche à 20-25° |
|-------------------------|----------------------------|-------|---------------|-----------------------------|
| | Soufre | | Iode à 25° | |
| | à ébullition du solvant | à 25° | | |
| 70.69 | 36.4 | 5.2 | 48.6 | — |
| 73.41 | 101 | 6.5 | 53.6 | 39.8 |
| 75.14 | — | — | 42.8 | 44.7 |

La chloruration directe du pétrole ne donne qu'un produit très visqueux ($D_4^{22} \eta_{25}$ 0.12957, $T=31,3\%$) facilement décomposable n'offrant aucun intérêt technique.

4° Une étude comparative sommaire des prix de revient respectifs du tétra-chloréthane et de nos dérivés chlorés (fractions 65°-150°) a montré que si l'on tenait compte de la valeur de l'essence, du brai, de l'acide chlorhydrique et des gaz résiduels combustibles prenant naissance dans les divers processus des opérations, nos solvants pourraient être obtenus à des prix du même ordre de grandeur que ceux d'autres corps chlorés tels que le tétrachloréthane.

*Genève, Laboratoire de Chimie technique
et théorique de l'Université.*

Séance du 19 février 1925.

ARNOLD PICTET. — *Sur l'existence, chez les Cobayes, de deux facteurs de panachure pour la tête, dissociables par croisements.*

Nous avons constamment remarqué, dans de nombreuses expériences¹, que lorsqu'on croise un Cobaye coloré, non porteur de panachure, avec un albinos, la progéniture de ce croisement se compose d'individus uniformément colorés et d'individus n'ayant pour toute panachure qu'une simple *ligne blanche médio-frontale*, les uns et les autres dans une proportion très voisine de 1:1. Castle avait déjà fait cette observation mais sans en tirer de conclusions. Le but du présent travail est maintenant d'analyser la valeur génétique et l'hérédité de cette ligne de panachage frontale.

Pour nous faciliter l'analyse d'un nombre très élevé de don-

¹ V. séance du 5 février 1925.