

2/78

1er

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE D'ALGER

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE

Projet de fin d'étude présenté par :

Mr. AZZOUZ A.

PURIFICATION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE

PAR DESORPTION ET

ABSORPTION

المدرسة لوطنية للعلوم الهندسية
— المكتبة —
ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
BIBLIOTHÈQUE

Proposé par :

Mr. AMMANOWICZ

Dirigé par :

Mr. AMMANOWICZ

JUIN 1978



Désorption

ABSORPTION

Gaz liquide





M E M B R E S D U J U R Y

PRESIDENT:

Mr. S.E. CHITOUR Docteur es-Sciences, Maître de conférences à
L'ENPA, Chef du Département de Génie-Chimique.

EXAMINATEURS:

Mr V. AMANOWICZ Docteur es-Sciences, Maître de conférences à
L'ENPA.

Mr YOUSFI Docteur es-Sciences, Maître de conférences à L'ENPA
Directeur de l'Institut de Chimie à L'USTA.

Mr GROCHOVSKI Maître de conférences à L'ENPA.

Mr TASSART Ingénieur Assistant.

1870

1870

Produced by the National Archives and Records Administration
under the authority of the National Archives and Records Administration

1870

Produced by the National Archives and Records Administration
under the authority of the National Archives and Records Administration

Produced by the National Archives and Records Administration
under the authority of the National Archives and Records Administration

Produced by the National Archives and Records Administration
under the authority of the National Archives and Records Administration

Produced by the National Archives and Records Administration
under the authority of the National Archives and Records Administration

AVANT - P R O P O S

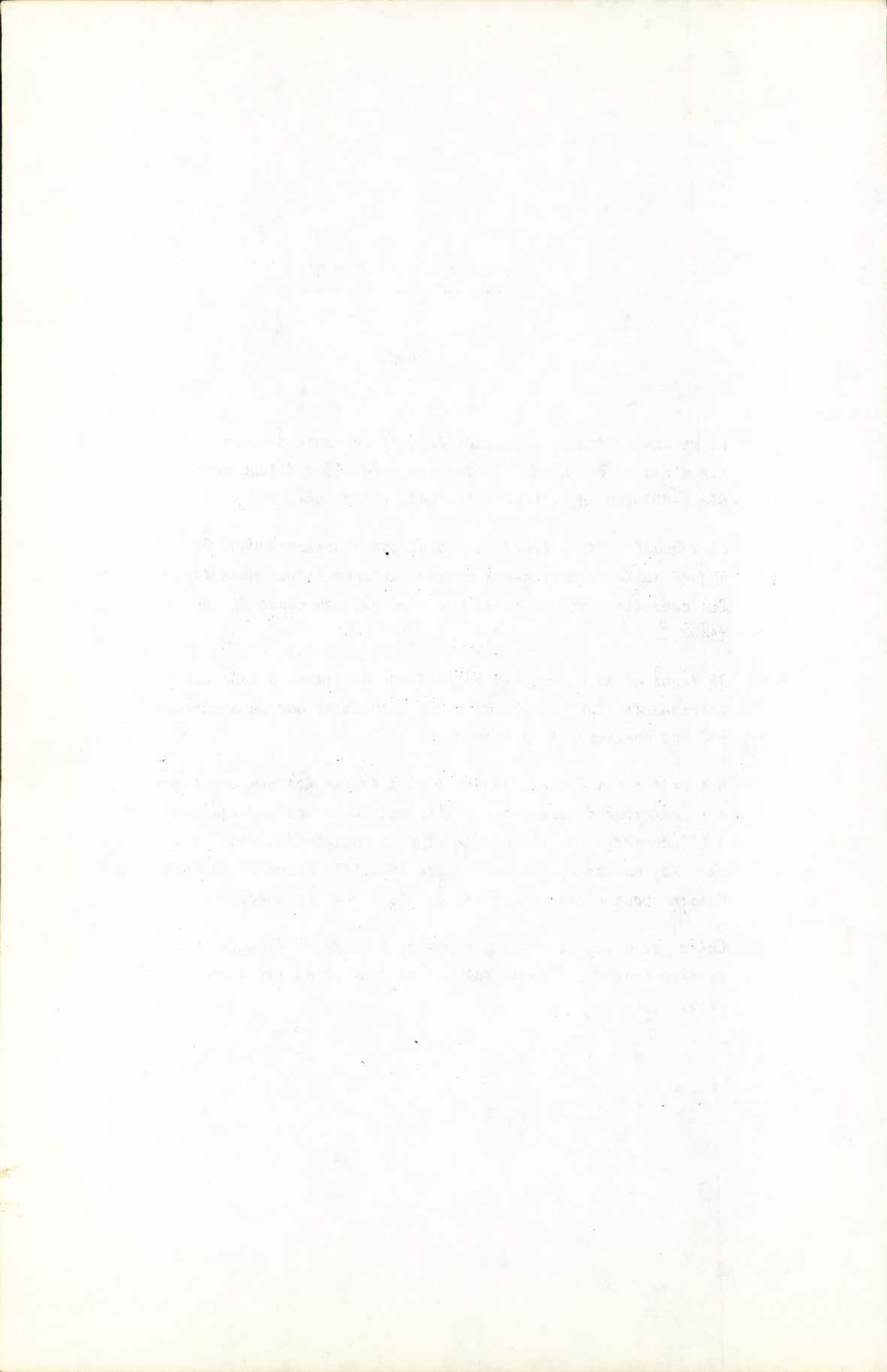
La présente étude a été réalisée dans le cadre du projet de Fin d'étude, en vue de l'obtention du diplôme d'Ingénieur en Génie-Chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique.

Ce travail a été proposé et dirigé par Monsieur AMMANOWICZ auquel je tiens à exprimer ma vive reconnaissance pour tout les conseils précieux qu'il m'a prodigués au cours de mon travail.

Je tiens aussi à exprimer ma profonde gratitude à tous les enseignants, tant du primaire, du secondaire que du supérieur qui ont contribué à ma formation.

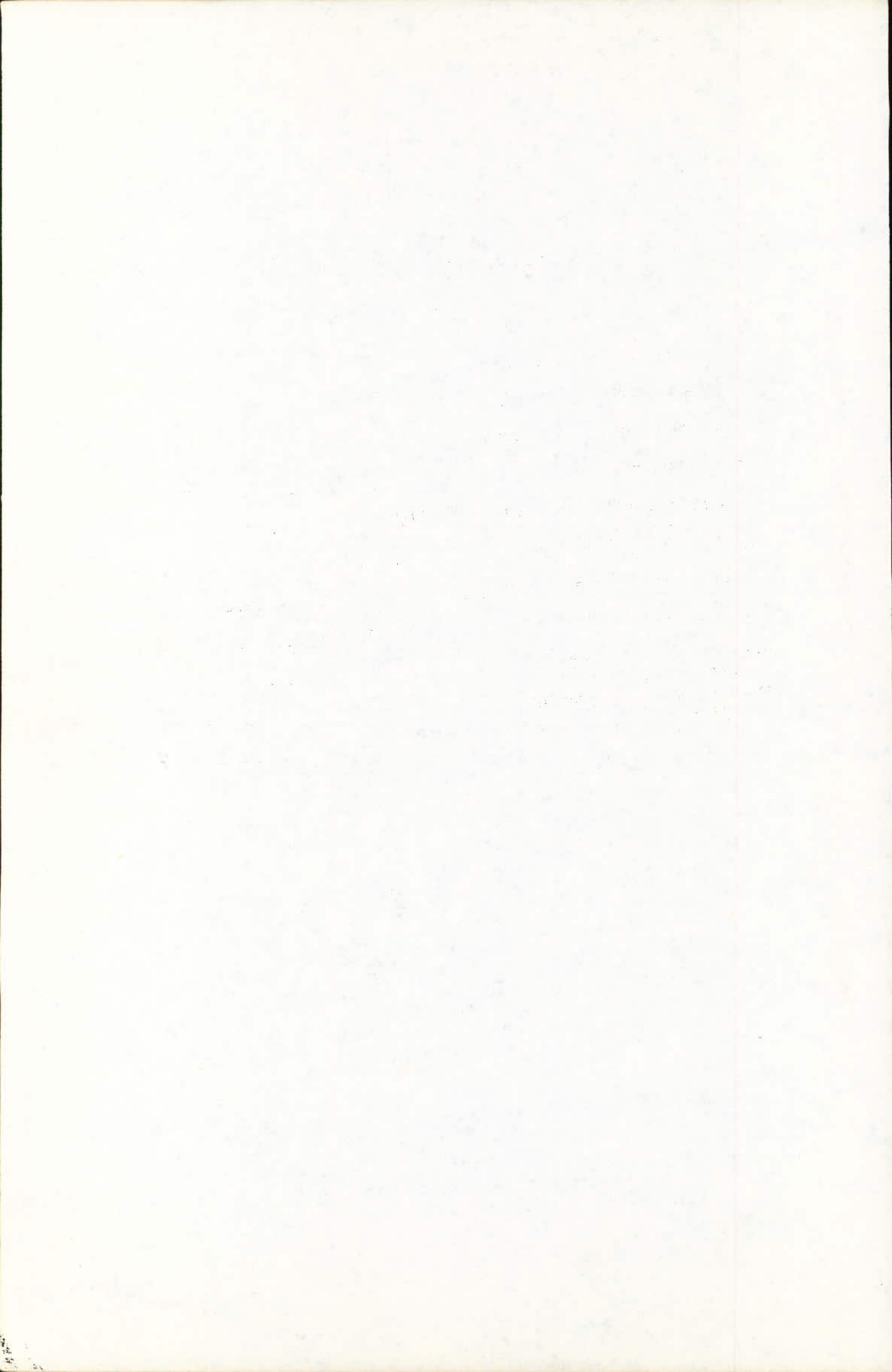
Mes vifs remerciements s'adressent à toutes les personnes qui ont contribué de loin ou de près, moralement ou physiquement à l'élaboration de ce travail et plus particulièrement, mes parents, ma tante, Mesdemoiselles KHELIFATI Aïcha et BOURAIN Hassina pour l'aide précieuse qu'ils m'ont apportée.

Enfin, je dédie ce modeste ouvrage, à toute ma famille, mes proches parents, à tous ceux qui me sont chers, et à tous mes amis.



T A B L E D E S M A T I E R E S

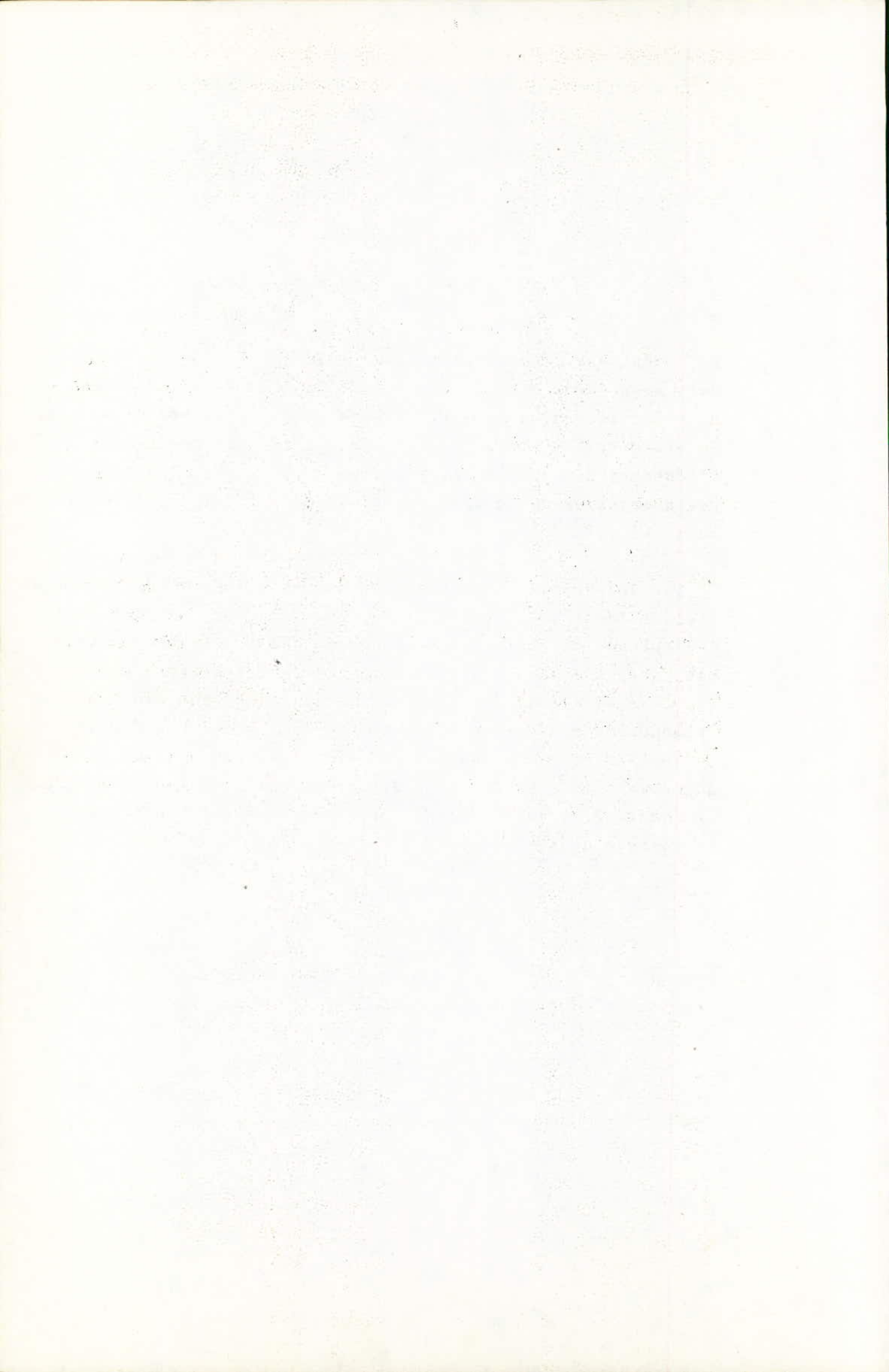
- CHAPITRE.....	PAGE
- GENERALITES.....	2
I - INTRODUCTION A L'ABSORPTION.....	4
II - EQUILIBRES LIQUIDES - GAZ.....	9
III - ETUDE CINETIQUE-THEORIE DES 2 FILMS.....	19
IV - BILANS DE MATIERES.....	23
V - DIMENSIONNEMENT.....	31
VI - EXPERIENCES PRELIMINAIRES SUR LA DESORPTION.....	38
VII - ETUDE DE L'ABSORBEUR.....	60
VIII - ETUDE DE L'ABSORPTION HCL-EAU.....	74
- CONCLUSION.....	87



B u T

Les phénomènes d'absorption jouent de nos jours, des rôles très importants dans le domaine de la chimie industrielle et cela, surtout en ce qui concerne les transferts de matière Gaz-liquide. On s'est proposé, dans cette présente étude d'élaborer de l'acide chlorhydrique pur et assez concentré, par absorption du gaz chlorhydrique dans l'eau distillée ou dans une solution assez diluée.

Ce Gaz chlorhydrique provient de la désorption d'une solution d'acide technique, l'absorption, quant à elle, se fait dans une colonne à garnissage, dont on va déterminer les performances techniques et économiques; il faut toutefois signaler que l'acide chlorhydrique, pur et concentré, est sinon rare, introuvable dans notre pays, et on n'y connaît pas d'installation industrielle pouvant satisfaire la demande, ce qui augmente l'intérêt de notre étude à la préparation de l'acide en quantité assez suffisante pour notre département, pour en commercialiser une partie.



GENERALITES

Le Gaz chlorhydrique est un corps dont l'intérêt industriel est de plus en plus grand. Presque tout le domaine de la chimie minérale et même organique repose sur la disponibilité de ce gaz, essentiellement en solution.

L'intérêt de ce gaz est basé sur sa très grande solubilité dans l'eau, à savoir qu'un litre d'eau peut dissoudre, à 20°C, 450 litres de gaz soit 735 gr de chlorure d'hydrogène.

Sa masse molaire est de 36,5 gr, sa masse volumique de 163 gr et sa densité par rapport à l'air de $d = \frac{1,63}{1,29} = 1,25$. Il est liquifiable à pression atmosphérique à une température de (-85°C).

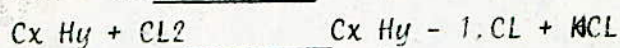
A sec le gaz n'est pas réactif, mais en présence d'humidité, il est très corrosif, donc son absorption dans l'eau doit nécessiter des installations assez spéciale du point de vue nature des matériaux formant les canalisations et les réservoirs des solutions.

La préparation du chlorure d'hydrogène (HCl), tant au niveau industriel qu'au niveau du laboratoire est basée sur trois méthodes essentielles.

a - Synthèse directe



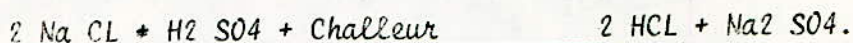
b - Chloration partielle des composés hydrogénés



Ex :



c - Attaque du chlorure de sodium par l'acide sulfurique



Il existe certes d'autres méthodes de préparation mais ces trois (3) méthodes sont, du moins les plus utilisées.

La préparation des solutions aqueuses de chlorure d'hydrogène, se fait par dissolution du gaz dans l'eau en quantité voulue selon la concentration désirée.

L'étude théorique de l'absorption de ce gaz (HCl) est assez intéressante du fait du comportement très particulier du gaz avec l'eau.

L' A B S O R P T I O N

I - INTRODUCTION:

L'absorption est une opération faisant intervenir la mise en contact d'une phase liquide avec une phase gazeuse, suivant la dissolution d'un ou plusieurs composants de la phase gazeuse, dans le liquide suivant des solubilités différentes. Une telle opération entraîne un transfert de matière de la phase gazeuse à la phase liquide (dans le cas de désorption, c'est la phase gazeuse qui bénéficie du gain de matière).

Ces phénomènes (absorption, désorption) sont le plus souvent utilisés en industrie pour la purification d'un composé selon le schéma suivant.

DESORPTION _____ STRIPPING _____ ABSORPTION

(Lavage du Gaz)

II - Théorie du transfert de matière par diffusion.

Dans cette théorie, on tient compte de la cinétique des fluides mis en présence, du fait de sa grande influence sur l'absorption.

1. Fluide au repos

Pour le cas d'un mélange binaire de 2 corps A et B. MAXWELL et STEPHAN ont exprimé la variation de concentration du corps A.

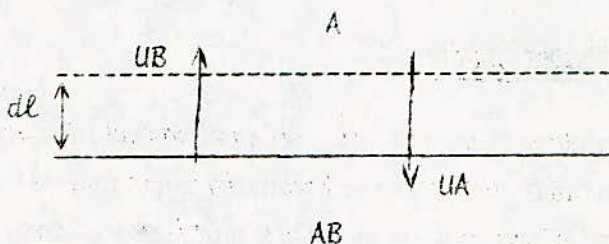
Dans un mélange par :

$$-dCA = CA \cdot CB (UA - UB) dl$$

où

CA) Concentrations molaires des corps A et B

UA) Valeur absolue de la composante des vitesses,
UB) de l'ensemble des molécules de A d'une part, de
B d'autre part, diffusant en sens inverse.



2. Fluide en mouvement relatif par rapport à une phase de nature différente.

Dans le cas d'une fluide en mouvement, on distingue trois (3) zones ayant des comportements assez différents.

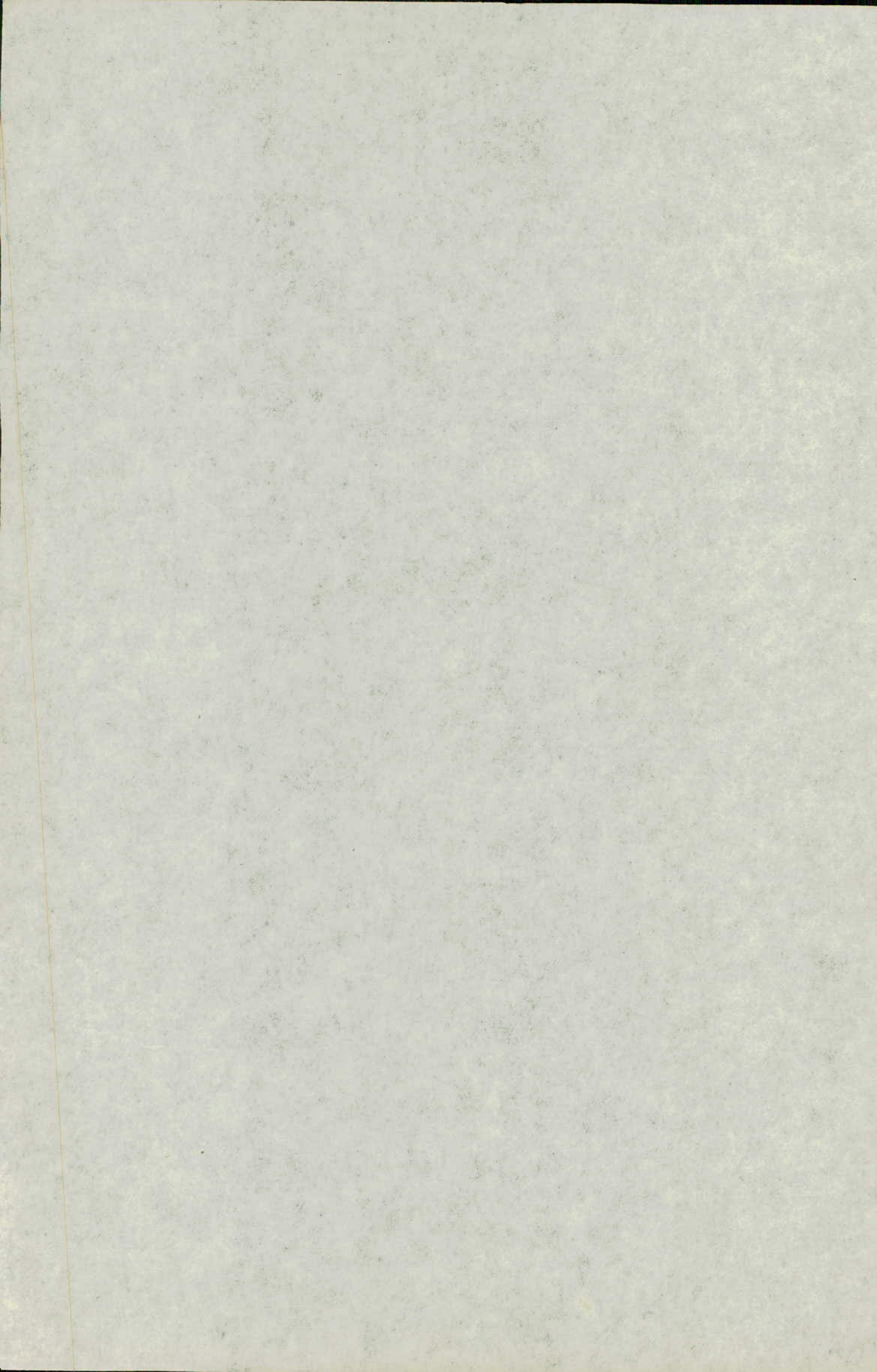
- Ecoulement laminaire le long de la surface
- Zone de transition
- Ecoulement turbulent dans la masse du fluide.

Ces trois zones, donc dépendent du nombre de REYNOLDS (Rc).

$$Rc = \frac{d \cdot V \cdot L}{n}$$

où :

- d : Densité du fluide
- L : Mesure de longueur (diamètre de la section, ...)
- V : Vitesse d'écoulement
- n : Viscosité dynamique du fluide.



PARTIE THEORIQUE



Diffusion moléculaire dans le gaz.

Le calcul de la valeur du coefficient de diffusion repose sur l'utilisation du concept de la théorie cinétique des gaz. On arrive ainsi, à montrer en établissant le nombre de molécules traversant l'interface par unités de temps et de surface, que la diffusivité (D) de deux (2) gaz ayant des molécules identiques est proportionnelle au libre parcours moyen (L) et à la vitesse (U) des molécules :

$$D = K.U.L$$

où

$$L = \frac{1}{\frac{P}{RT}} \cdot \frac{1}{2} \quad \text{pour le cas de}$$

2 molécules identiques, dures et élastiques, de masse molaire M (chaque élément) et de rayon R pour chacune d'elles la distance minimale entre les deux (2) particules sera :

$$D_{\min} = 2R$$

La vitesse des molécules d'un gaz est donnée par :

$$U = \sqrt{3.R.T/M}$$

d'où l'on déduit que :

$$D = K' \frac{(T)^{3/2}}{P \cdot (R)^2} \cdot \frac{1}{M}$$

Pour le cas de deux (2) gaz différents (ex : AIR + HCL), la distance minimale entre les 2 molécules sera :

$$d_{\min} = R_A + R_B = 0,62 (V_A)^{1/3} + (V_B)^{1/3}$$

Où V_A , V_B représente les volumes molaires respectifs des corps A et B.

On conclus donc que:

$$D = 0,0043 \cdot \frac{(T)^{3/2}}{P(V_A^{3/2} + V_B^{3/2})} \cdot \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}$$

- D : Diffusion exprimée en (CM²/S)
- T : Température " " (°K)
- P : Pression " " (atm)
- V : Volume molaire" " (CM³ / Mol)

Il faut toutefois savoir que cette formule ne donne de garantie que pour des températures comprises entre 0 et 100°C.

- Diffusion moléculaire dans les liquides:

Le cas des liquides est moins développé que celui des gaz, et de ce fait, ne présente pas de règles générales, vu que les comportements varient remarquablement d'un liquide à un autre; par contre le comportement des gaz varie en continuité, tendant vers le comportement idéal des gaz parfaits.

Les attractions moléculaires influent beaucoup sur la migration des molécules; la diffusivité dans les liquides ne dépend pas de la pression puisque celle-ci influence peu la concentration moléculaire. Elle dépend, par contre, du système considéré, ainsi que la nature des constituants et des concentrations, ainsi que de l'agitation thermique, donc de la température.

Soit un gaz et un liquide non volatils mis en contact, la concentration s'équilibre en peu de temps. A une température donnée, la solubilité d'un gaz dans un liquide est fonction de la pression partielle de ce gaz (loi de Henry).

Tableau des coefficients de diffusivité dans l'eau

Corps dissouts	T (°C)	c (moles/litre)	D x 10 ⁵ (CM ² /S)
HCl	10	0,1	2,3
HCl	10	2,5	2,5
H ₂ SO ₄	20	0,1	2,6
HNO ₃	20	0,1	1,24
CH ₃ CO ₂ H	12,5	1	0,82
CH ₃ CO ₂ H	12,5	0,01	0,91

L'analogie avec l'équation de STOKES-EINSTEIN pour la diffusion des particules, montre que le terme $\frac{D}{T}$ ne dépend pas de la température pour un système donné.

EQUILIBRES GAZ-LIQUIDES

I. Solubilités des Gaz dans les liquides

La vitesse, à laquelle un gaz se dissout dans un liquide, dépend du point de départ duquel, l'équilibre est maintenu et ainsi on doit considérer les caractéristiques d'équilibre du système gaz-liquide.

a - Système binaire

Soit un gaz et un liquide non volatil mis en contact, la concentration liquide en gaz dissout, est dite solubilité. A une température fixe, la solubilité varie en fonction de la pression partielle (selon la figure 1).

La solubilité de n'importe quel gaz dépend de la température selon la loi de VAN'T HOFF pour un équilibre donné:



$$\ln \frac{(\text{gaz dissout})}{(\text{Gaz})} = \ln K = A + B \frac{-DH}{T} + \frac{B}{RT} \quad K = \text{constante d'équilibre (contient la solubilité du gaz)}$$

Habituellement, dans la plupart des cas, la solubilité d'un gaz décroît avec l'accroissement de la température tel qu'au point d'ébullition du solvant, la pression de vapeur est plus faible, de loin, que celle du gaz ou pour ainsi dire, la vapeur du soluté et

a - Système binaire

Soit un gaz et un liquide non volatil mis en contact, la concentration liquide en gaz dissout, est dite solubilité. A une température fixe, la solubilité varie en fonction de la pression partielle (selon la figure 1).

La solubilité de n'importe quel gaz dépend de la température

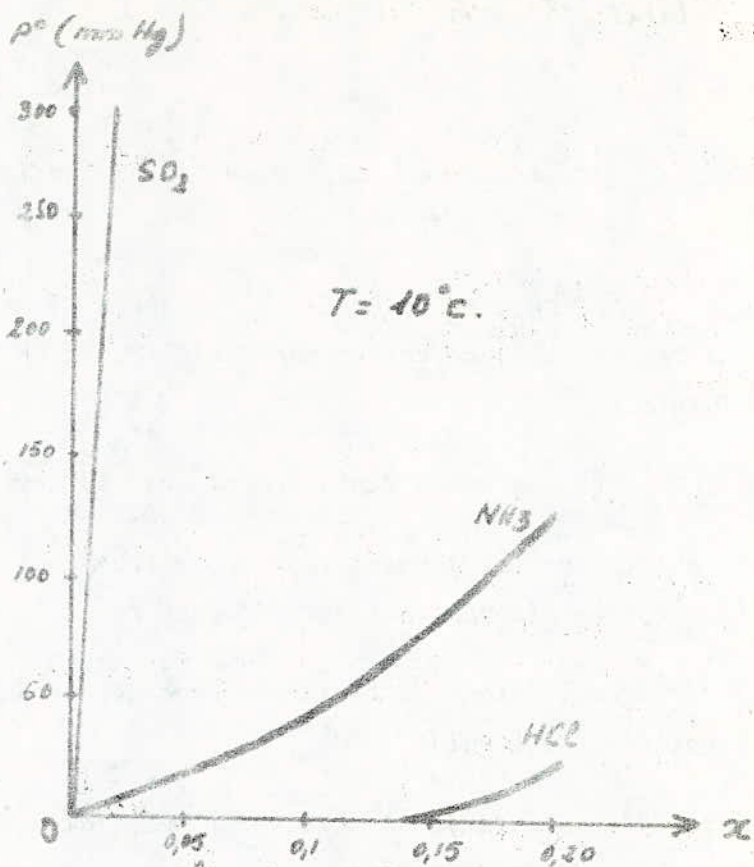


fig. 1. Solubilité des gaz dans l'eau

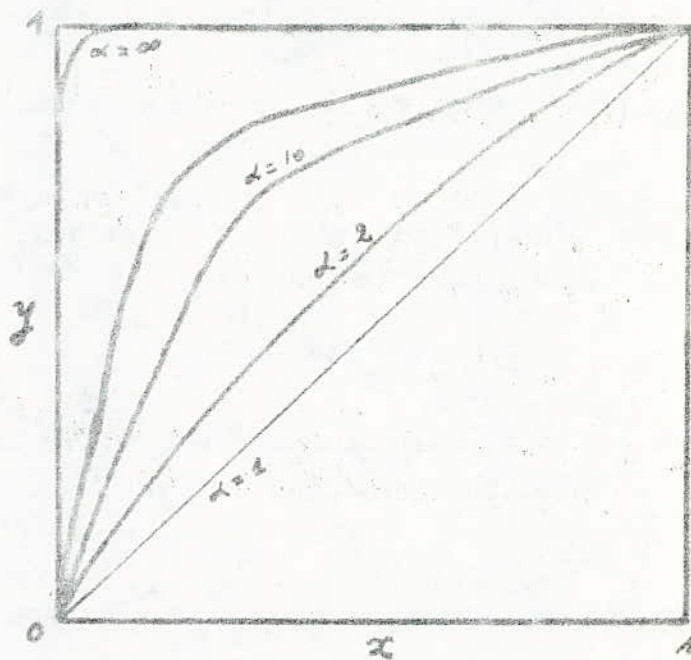


fig. 2. courbes de volatilités

ainsi la solubilité du gaz devrait s'annuler

b - Solution idéale.

Une solution est dite idéale si elle respecte les conditions suivantes:

- Les forces d'attraction intermoléculaires moyennes et ainsi que celles de répulsion, doivent rester constantes quand on mélange les constituants.
- Le volume de la solution varie linéairement avec la composition.
- Il n'y a ni absorption, ni augmentation de chaleur lors du mélange des constituants des dissolutions gaz-liquide.
- La pression de vapeur totale de la solution varie linéairement avec la composition du liquide.

Les solutions idéales n'existent réellement pas, mais certaines peuvent approcher cette idéalité comme une limite.

Pour un gaz, dit suivant la loi du gaz idéal, sa solution de composition x , à l'équilibre, obéit à la loi de RAULT.

$$P_i = P^{\circ}_i \cdot x$$

où P_i est la pression partielle du gaz dissout à une température donnée.

P°_i : pression de vapeur du gaz à la même température, la nature du solvant n'intervient que par son idéalité.

c - Solution non idéales:

Les solutions non idéales sont toutes celles qui ne satisfont pas au moins à une des quatre conditions de l'idéalité.

La loi d'HENRY lie la pression partielle (P_i) à la composition du liquide en gaz dissout (x_i) par la relation:

$$P_i = H_i \cdot x_i$$

où H_i : est la constante d'HENRY pour le gaz i . Cette constante est déterminée expérimentalement.

La loi de DALTON, quant à elle, lie la pression de vapeur parfaite d'un gaz (P_i) à la pression totale du milieu (P).

$$P_i = y_i \cdot P$$

où y_i : est la composition en soluté de l'atmosphère environnante.

Dans la cas d'une vapeur non parfaite, on doit tenir compte de la fugacité, au lieu de la pression; la loi de RAOULT, pour les liquides non idéaux perd sa linéarité et devient:

$$P_i = P^{\circ} i \cdot x_i \cdot G_i$$

où G_i est le coefficient de fugacité du gaz i . (On doit savoir que la fugacité est l'activité de la pression).

En égalisant la relation de DALTON à celle de RAOULT pour une même pression partielle d'une vapeur réelle, on obtient:

$$P_i = y_i \cdot P = P^{\circ} i \cdot G_i \cdot x_i$$

d'où

$$y_i = \frac{P_i}{P} \cdot G_i \cdot x_i = K_i \cdot X_i$$

ce qui nous donne la loi d'HENRY pour une solution réelle quelconque (non idéale).

où K_i : est le coefficient d'équilibre ou de volatilité du soluté i .

La volatilité relative K_{12}^1 d'un soluté (1) par rapport à un autre

Soluté (2) est donné par la relation

$$K \frac{1}{2} = K = \frac{P^{\circ 1} \cdot G_1}{P^{\circ 2} \cdot G_2}$$

Pour les solutions idéales, les coefficients de fugacité sont égaux à l'unité:

$$G_1 = G_2 = 1 \quad K = \frac{P^{\circ 1}}{P^{\circ 2}}$$

La relation " $y_i = K_i \cdot x_i$ " donne la courbe d'équilibre entre les compositions du soluté i dans la phase gazeuse (y_i) et dans la phase liquide (x_i).

Courbe d'ébullition:

L'ébullition est l'étape qui sépare l'état liquide de la solution, du début de la vaporation du constituant le plus volatil du système. Pour ce changement de phase on a la relation:

$$\sum_{i=1}^n y_i = 1 = \sum_{i=1}^n K_i \cdot x_i$$

où n : représente le nombre de constituant dans le système.

Le coefficient K_i : dépend de la température et de la pression. On peut trouver ses valeurs dans ses abaques relatifs à chaque constituants.

Pour un mélange binaire idéale, on obtient.

$$y_1 + y_2 = 1 = \left(\frac{G_1 \cdot P^{\circ 1}}{P} \cdot x_1 \right) + \left(\frac{G_2 \cdot P^{\circ 2}}{P} (1 - x_1) \right)$$

et la relation relative au constituant le plus volatil sera:

$$G_1 = G_2 = 1$$

$$x = x_1 = \left(\frac{P - P^{\circ 2}}{P^{\circ 1} - P^{\circ 2}} \right)$$

III. Courbe de rosée:

La rosée est l'étape séparant l'état gazeux du système du début de condensation de la première goutte du constituant le moins volatil. La relation pour ce changement de phase sera:

$$\sum_{i=1}^n x_i = 1 = \sum_{i=1}^n \frac{y_i}{K_i}$$

De même pour un système binaire, on aura

$$x_1 + x_2 = 1 = \frac{y_1}{K_1} + \frac{y_2}{K_2}$$

et la composition dans le liquide du corps le plus volatil sera:

$$x = \frac{(P - P^{\circ 2} \cdot G_2)}{(P^{\circ 1} \cdot G_1 - P^{\circ 2} \cdot G_2)}$$

et enfin si le mélange était idéal, cette relation devient:

$$x = \frac{(P - P^{\circ 2})}{(P^{\circ 1} - P^{\circ 2})}$$

et la composition dans le gaz sera:

$$y_1 = y = \frac{P^{\circ 1}}{P} \cdot \frac{(P - P^{\circ 2})}{(P^{\circ 1} - P^{\circ 2})}$$

IV. Courbe d'équilibre

Soit x et y les compositions dans le liquide et dans le gaz du constituant le plus volatil. La volatilité relative de ce constituant par rapport à son solvant est:

$$K_2^1 = \frac{K_1}{K_2} = \frac{y_1 \cdot x_2}{y_2 \cdot x_1} = \frac{y_1}{(1-y_1)} \cdot \frac{(1-x_1)}{x_1}$$

$$= \frac{y}{(1-y)} \cdot \frac{(1-x)}{x} = K$$

donc

$$y = \frac{K \cdot x}{1 + (K - 1) x}$$

c'est à dire

$$y = \frac{P^{\circ 1} \cdot G_1 \cdot x}{P^{\circ 1} \cdot G_1 \cdot x + P^{\circ 2} \cdot G_2 \cdot (1-x)}$$

Plus le coefficient K est plus grand que 1, plus la séparation des 2 constituants devient aisée, du fait qu'un constituant plus volatil que l'autre (voir fig 2)

Cas particulier des AZÉOTROPES:

Un Azéotrope est un mélange qui, à une certaine composition, se comporte, à l'ébullition, comme un corps pur:

$$T^{\circ} \text{ rosée} = T^{\circ} \text{ ébullition}$$

où les températures d'ébullition et de rosée dépendent respectivement de x et de y.

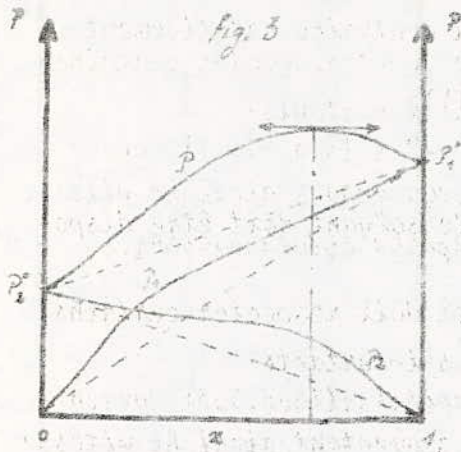
$$T^{\circ} \text{ ébullition} = f(x) = T^{\circ} \text{ é}$$

$$T^{\circ} \text{ rosée} = f(y) = T^{\circ} \text{ r}$$

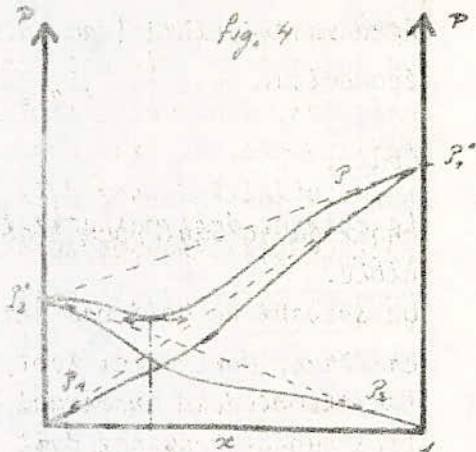
En voyant les diagrammes d'équilibres des Azéotropes positif et négatif, on peut remarquer la différence de comportement en fonction des paramètres thermodynamiques (T°, P) (voir fig 3, 4, 5, 6, 7, 8)

diagrammes isothermes.

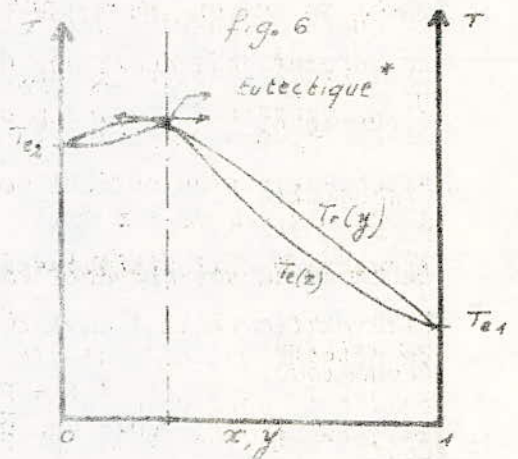
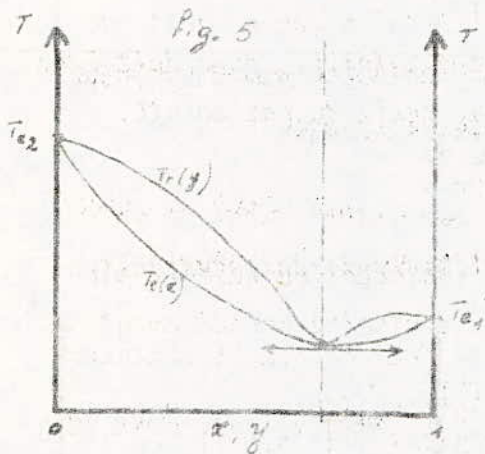
azéotrope positif (maximum).



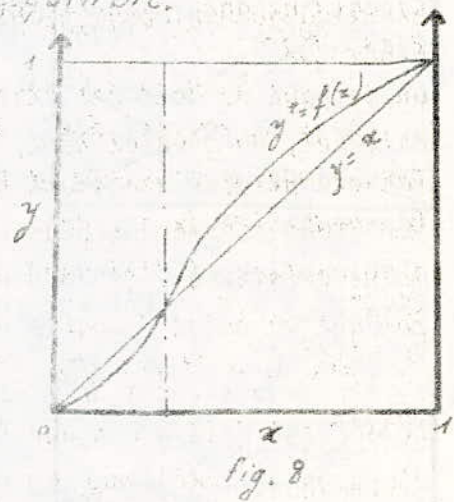
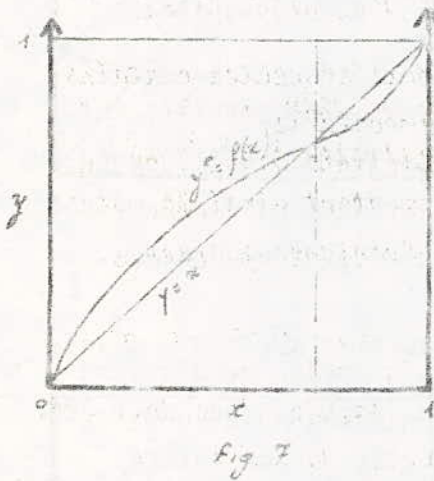
azéotrope négatif (minimum).



diagrammes isobares.



diagrammes d'équilibre.



Par exemple, en examinant l'azéotrope positif (fig 3.5.7), on en conclut que le corps plus volatil initialement, devient finalement moins volatil que le solvant en passant par l'azéotrope correspondant au point d'égales volatilités.

$$K = \frac{K_1}{K_2} = 1$$

et pour $x = y$ on obtient pour l'azéotrope

$$G_1 = \frac{P}{P_1^0} = f(x_1, T^0)$$

$$G_2 = \frac{P}{P_2^0} = h(x_1, T^0)$$

choix du solvant pour l'absorption:

Un solvant ne doit pas être quelconque et doit respecter certains critères, dont voici sept, jugés les plus importants:

La solubilité du gaz doit y être élevée, augmentant ainsi la vitesse d'absorption et diminuant la quantité de solvant nécessaire.

Volatilité:

Le solvant doit avoir une pression de vapeur faible, donc doit être d'une volatilité beaucoup plus faible que celle du gaz soluté.

Corrosivité:

Le choix du solvant doit être tel que l'installation ne doit pas être particulière (au solvant), mais au contraire relativement économique.

Coût :

Le prix ne doit pas être trop élevé et le solvant doit être disponible.

Viscosité :

Les faibles viscosités sont à souhaiter pour avoir d'assez grandes vitesses d'absorption, des chutes de pression faibles en pompage et de bonnes propriétés de transfert de chaleur.

Le solvant doit être non toxique, non inflammable, chimiquement stable et doit avoir un bas point de congélation.

Le choix est fonction du type de solution que l'on veut obtenir (aqueuse),

ETUDE CINÉTIQUE
THÉORIE DES DEUX (2) FILMS

Soit un système composé de deux phases, une gazeuse, l'autre liquide mis en présence. Chaque phase contient une concentration donnée en soluté (gazeux et dissout).

Dans le cas d'un système binaire, gaz et solvant, la variation de concentration à l'interface provoque le transfert de matière. Le solvant aura tendance à s'évaporer pour appliquer une tension de vapeur dans l'atmosphère gazeuse, et le gaz, inversement, aura tendance à s'absorber dans le liquide afin que cette énergie potentielle, causée par la différence de concentration, tende vers la valeur d'équilibre.

Soit N_L , la masse de corps transportée dans le film liquide par unités de surface et de temps.

Le coefficient de transfert de matière dans le film liquide est K_L , la concentration de la phase liquide en gaz dissout (i) est C_i et soit P_i la pression partielle du gaz en équilibre avec C_i , on aura alors:

$$N_L = K_L (C - C_i) \quad (1)$$

Où C est la concentration du gaz dissout dans la phase liquide et en dehors du film liquide

De même, par analogie avec le film liquide, pour le film gazeux on aura.

$$P_i = n C_i \quad (2)$$

P_i et C_i en équilibre on aura donc :

$$NG = KG (P - P_i) \quad (3)$$

Où NG : est la masse de corps transformé dans le film gazeux par unités de temps et de surface.

NG : coefficient de transfert de matière dans le film gazeux.

P : pression partielle, du gaz, à échanger dans la phase gazeuse et en dehors du film liquide.

On considère que les deux films considérés ont des volumes tellement faibles qu'il n'y aura pas d'accumulation de matière; donc :

$$(4) \quad NL = NG = N. \text{ Ce bilan de matière donne :}$$

$$(5) \quad N = KL (C^+ - C) = KG (P - P^+)$$

Où KL et KG sont les coefficients globaux du transfert de matière dans la différentes phases respectives.

C^+ est la concentration dans le liquide, en équilibre avec la pression partielle P de la phase liquide.

P^+ est la pression partielle dans la phase gazeuse, en équilibre avec la concentration C .

C'est-à-dire :

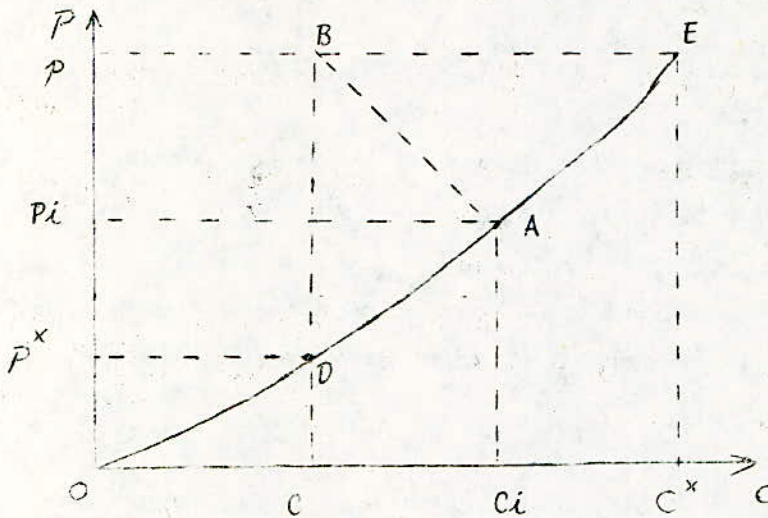
$$P^+ = nC \text{ et } P = n^+C^+.$$

C, P, C^+ et P^+ étant connues, KL et NG peuvent être déterminés expérimentalement à partir de N et inversement.

On considère, maintenant que la surface de transfert de matière se trouve dans une colonne à garnissage de surface spécifique a (m^2/m^3) et de volume V (M^2), la masse échangée par unité de temps sera :

$$(6) N' = N.V = KL.a (C^+ - C) V = KG.a (P - P^+) V.$$

La courbe d'équilibre sera d'écrite sur la figure (1).



Les points $E(c, P)$ et $A(c_i, P_i)$ correspondent à l'équilibre l'interface Gaz+liquide.

La pente de la droite AB , d'après l'équation (4) est :

$$(7) \frac{P - P_i}{c - c_i} = - \frac{KL}{KG}$$

Si le rapport $\frac{KL}{KG}$ est connu pour un garnissage, on peut déterminer graphiquement P_i et c_i , car l'on suppose que KL et KG sont indépendants de la concentration (c) et de la pression (P).

Si la ligne d'équilibre est une droite de pente n constante, on peut en déduire géométriquement de la figure $DAEB$ que :

$$(8) \frac{1}{KL} = \frac{1}{kl} + \frac{1}{kG.n} \quad \text{et}$$

$$(9) \frac{1}{KG} = \frac{n}{kl} + \frac{1}{kG.}$$

avec $n = \frac{P}{C}$ (cf droite d'équilibre loi d'HENRY).

Pour n très petit, ce qui est le cas dans notre présente étude, cas où le gaz est très soluble, la résistance (1), dans le film liquide devient négligeable et d'après d'équation (9), on aura

$$KG = kG.$$

Ce qui revient à dire que la vitesse d'échange de matière dépend de la résistance dans le film gazeux.

Ce cas est observé pour les dissolutions respectives de l'ammoniac (NH_3), et du chlorure d'hydrogène (HCL) dans l'eau.

Si par contre n est grand, la résistance se localise dans le film liquide (ex : O_2 (oxygène) dans l'eau, CO_2 /eau, ...).

BILAN DE MATIERE DANS UNE COLONNE D'ABSORPTION

Soit un gaz et un liquide circulant à contre courant dans une colonne d'absorption, le gaz ayant un débit G (moles/h.m²), une composition en gaz soluble, y , dont la pression partielle est p et le titre molaire, Y , Le débit du gaz insoluble (Air) est G_s (moles.h.m²).

Donc:

$$Y = \frac{y}{1-y} = \frac{P}{P_t - P} \quad (1)$$

et

$$G_s = G (1-y) = \frac{G}{1 + Y} \quad (2)$$

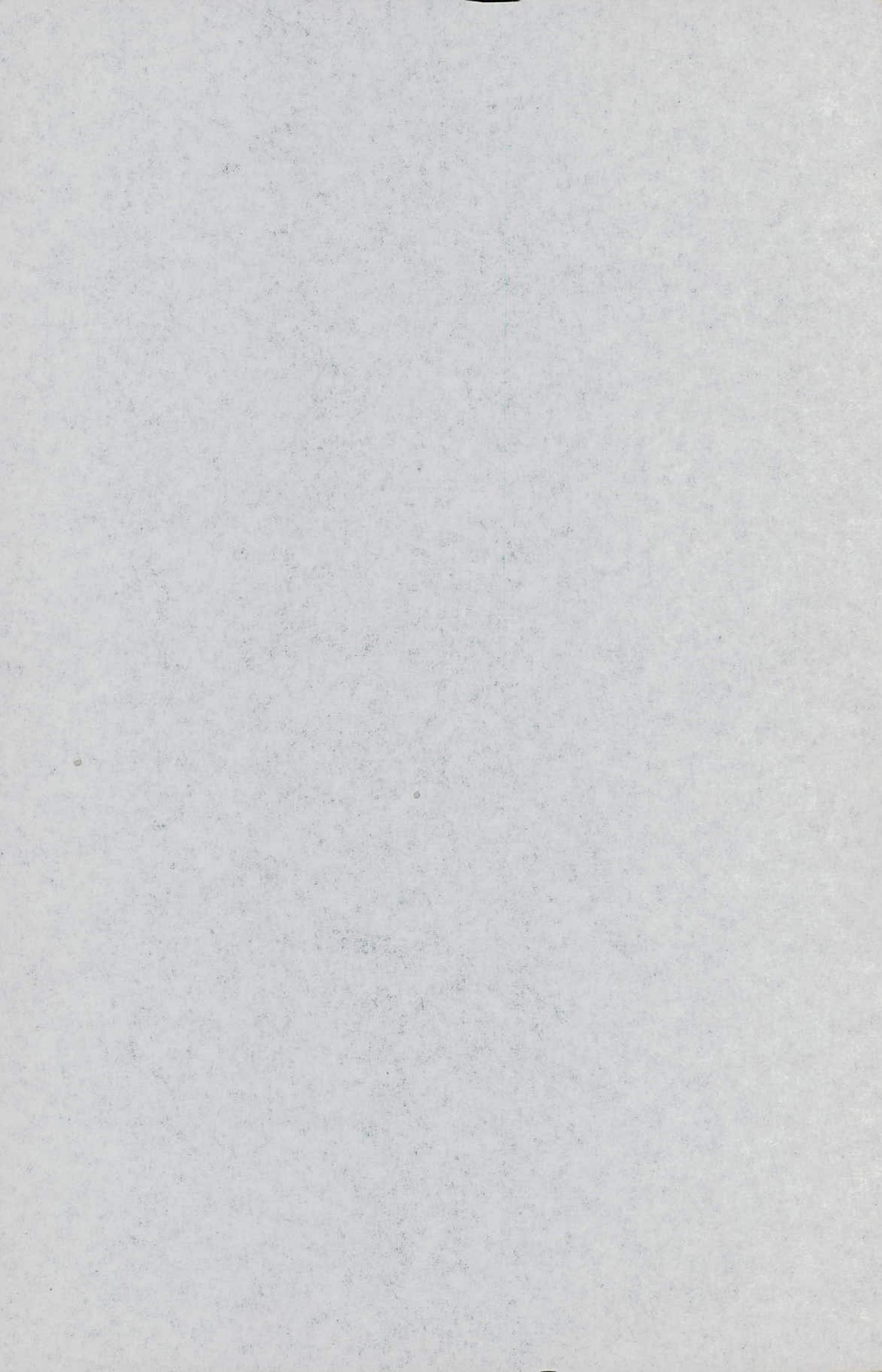
Pour la phase liquide, la circulation se fait avec un débit global, L (moles/h.m²), la composition en gaz dissout est x , et le titre molaire X et le complément $(1-x)$ en solvant non volatil circule avec un débit L_s (moles /h.m²).

Donc:

$$X = \frac{x}{1-x} \quad (3)$$

et

$$L_s = L (1-x) = \frac{L}{1 + X} \quad (4)$$



BILANS ET DIMENSIONNEMENT

Du moment que les quantités des solvants gazeux (air) et liquide (eau) restent constantes, on peut alors écrire le bilan pour la partie inférieure de la colonne (I) (cf fig.1):

$$G_s (Y_1 - Y) = L_s (X_1 - X) \quad (5)$$

c'est à dire:

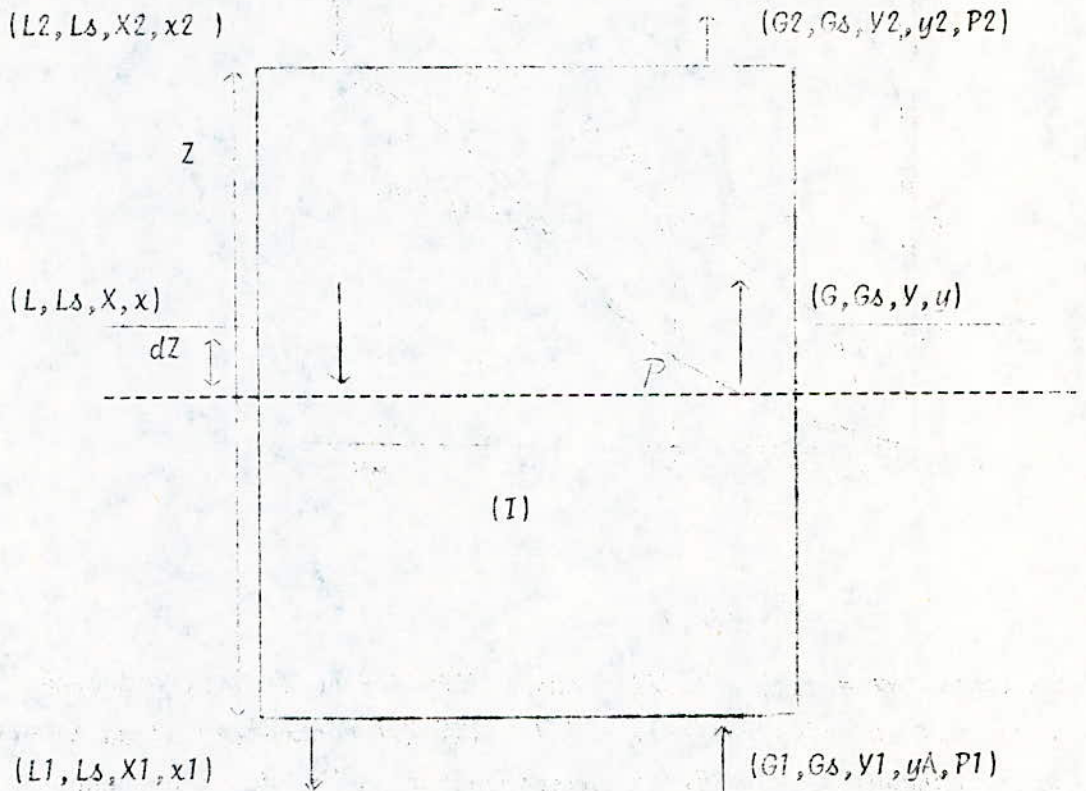


fig.1

$$(6) G_s Y_1 + L_s X = L_s X_1 + G_s Y \longrightarrow$$

Ce qui donne l'équation de la droite

$$(7) Y = \frac{L_s X + G_s Y_1 - L_s X_1}{G_s} = F(X)$$

de pente $\frac{L_s}{G_s} = a$

La substitution de X et Y par X_2 et Y_2 montre que cette droite, dite opératoire, passe par $A (X_2, Y_2)$ pour un absorbeur. Cette droite détermine la relation qui existe entre les concentrations liquide (X) et gazeuse (Y) à n'importe quel niveau, de la colonne, P .

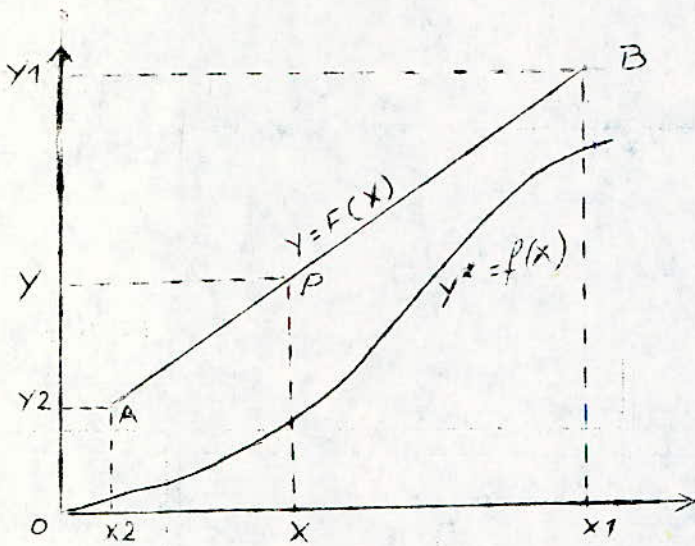


fig.2

La courbe $Y^* = f(X)$ est dite courbe d'équilibre, la droite d'équilibre est comprise entre le point $A (X_2, Y_2)$ correspondant au sommet de la colonne et le point B correspondant au bas de la colonne. Pour une colonne d'absorption, c'est à dire concernant un transfert de matière du gaz au liquide, la droite opératoire est toujours située au dessus de la courbe d'équilibre (ce qui est l'inverse pour une colonne de STRIPPING).

En termes de fractions molaires ou de pression partielle, la droite opératoire est légèrement courbée pour une colonne d'absorption:

$$(8) \quad G_s \left[\frac{y_1}{1-y_1} - \frac{y}{1-y} \right] = G_s \left[\frac{P_1}{P_t-P_1} - \frac{P}{P_t-P} \right]$$

$$= L_s \left[\frac{x_1}{1-x_1} - \frac{x}{1-x} \right]$$

Pour ce cas la pression totale (P_t) est considérée comme constante tout au long de la colonne.

Taux liquide-Gaz minimal pour une absorption: Les débits de gaz à absorber, les concentrations y_1 et y_2 du gaz à l'entrée et à la sortie de l'absorbeur et la composition liquide en gaz dissout à l'entrée, étant fixés par les contraintes du procédé, (l'installation), il n'y a que le débit liquide qui joue le rôle de paramètre variable (cf fig. 3).

La droite opératoire doit osciller autour du point D et couper l'axe y_1 (points E, F, M).

La concentration liquide en gaz dissout est d'autant plus grande que la pente $\frac{L_s}{G_s}$ est faible, donc pour de faibles débit liquide.

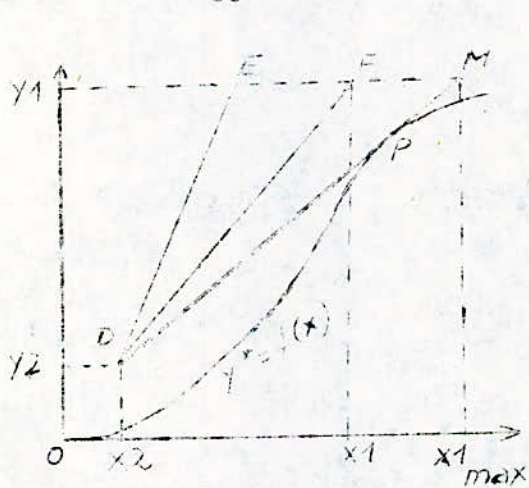


Fig 3

DM: pente minimale
 $G_{s \min} = \frac{L_s \min}{G_s}$

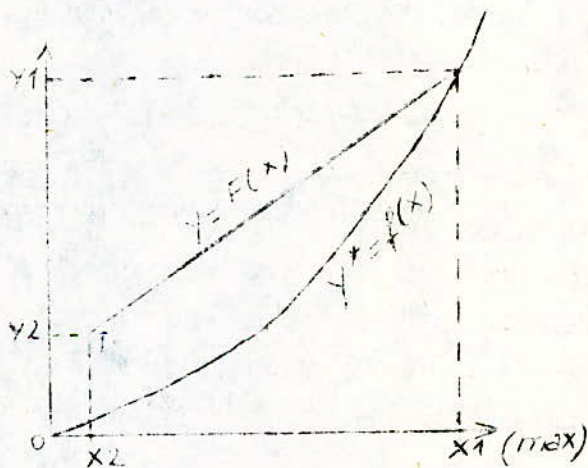


fig 4

Le temps de contact gaz-liquide doit être plus grand et la colonne plus haute si l'absorption est défavorisée par de faibles forces de diffusion.

Pour les colonnes à courants parallèles, la pente de la droite opératoire est négative $-\frac{Ls}{Gs}$.

Le taux minimal de la colonne à contre courant, correspondant à la pente de la droite opératoire qui est tangente à la courbe d'équilibre. Cette pente est maximale relativement à toutes celles des droites qui coupent la courbe d'équilibre. Elle est donc OPTIMALE.

Au point P (cf fig 3), la force de diffusion est nulle et le temps de contact, nécessaire pour avoir la concentration désirée, est infini et la colonne sera infiniment haute. Ce point la représente donc, le taux liquide-gaz limite.

La courbe d'équilibre est concave vers le haut dans la plupart des cas (cf fig 4), et le taux liquide-gaz minimum, correspond à une composition liquide à la sortie en équilibre avec la concentration gazeuse à l'entrée de la colonne.

Taux de recyclage.

Soit une colonne d'absorption circulant avec recyclage (cf fig 5).

Le bilan de matière global y sera :

$$L (x_1 - x_2) = G (y_1 - y_2) \quad (9)$$

Le recyclage circule avec un débit L' et une composition x_1 - le bilan à l'intérieur de ce recyclage est :

$$L \cdot x_2 + L' \cdot x_1 = (L + L') \cdot x' = L'' \cdot x' \quad (10)$$

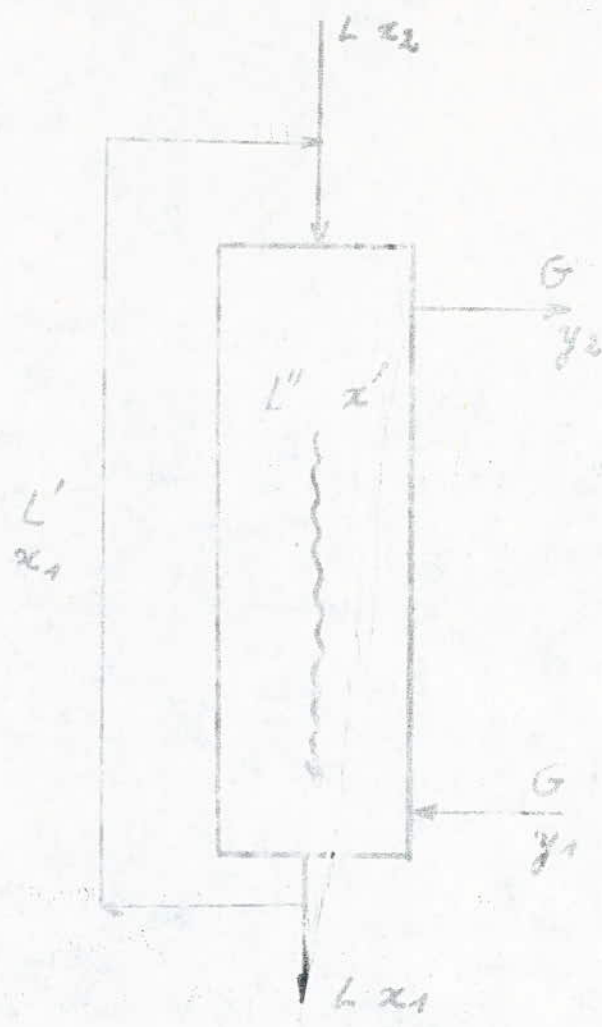


fig.5. Colonne d'absorption avec Recyclage.

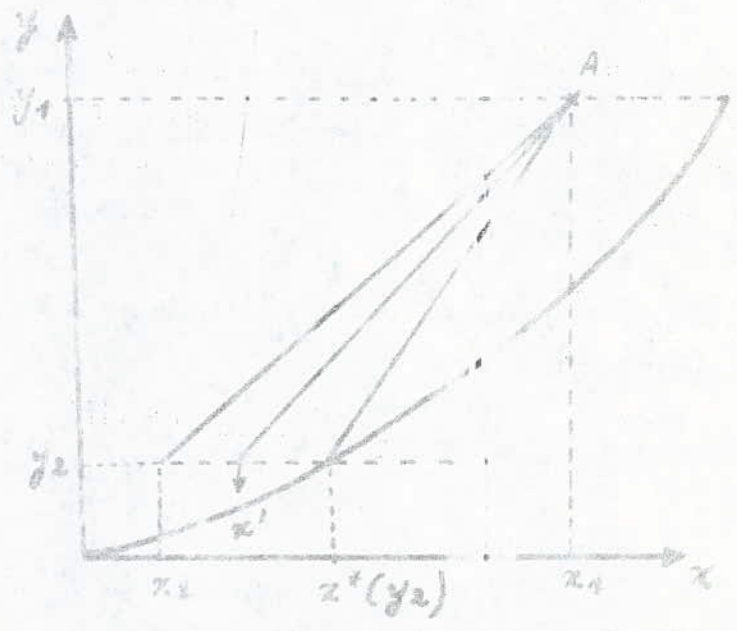


fig.6. Variation du taux de Recyclage.

alors

$$\frac{L''}{G} = \frac{y_1 - y_2}{x_1 - x'} \quad (11)$$

et d'après l'équation (9) on a

$$\frac{L}{G} = \frac{y_1 - y_2}{x_1 - x_2} \quad (12)$$

d'où, on faisant le rapport de (11) sur (12) on obtient:

$$\frac{L''}{L} = \frac{x_1 - x_2}{x_1 - x'} = \frac{L + L'}{L} = 1 + \frac{L'}{L} \quad (13)$$

où $\frac{L'}{L}$ est le taux de recyclage

$$Tr = \frac{L'}{L} = \frac{(x_1 - x_2)}{(x_1 - x')} - 1 \quad (14)$$

Dans une colonne d'absorption, la concentration liquide moyenne dans la colonne est comprise entre la concentration liquide à l'entrée et la concentration de sortie qui peut être en équilibre avec la concentration gazeuse de sortie.

$$x_2 < x' < x^* \quad (y_2) \quad (15)$$

Les concentrations x_1, y_1 étant fixées, le point A (cf fig 6) est fixe, et la droite de pente $\frac{L''}{G}$ doit pivoter autour de ce point et l'intersection de cette droite avec y_2 donne la concentration moyenne liquide dans la colonne.

Si $x' = x_2$, la droite a une pente unitaire et dans ce cas le recyclage est minimale (nul):

$$1 + Tr_{\min} = \frac{L''}{G} (x') = \frac{x_1 - x_2}{x_1 - x_2} = 1 \quad \frac{L'}{L} = 0. \quad (16)$$

Si la concentration x' est égale à la concentration x^+ en équilibre avec y_2 , le taux de recyclage est optimale:

$$1 + Tr^+ = \frac{x_1 - x_2}{x_1 - x^+} \longrightarrow Tr^+ = \frac{(x_1 - x_2)}{(x_1 - x^+)} - 1 \quad (17)$$

donc un taux de recyclage quelconque doit être compris entre ces cas limite, selon l'équation (15)

$$Tr_{\min} < Tr < Tr^+ \quad (18)$$

DIMENSIONNEMENT D'UNE COLONNE A CONTACT CONTINU

Dans une colonne à garnissage, les compositions gazeuse et liquide en gaz dissout varie continuellement avec la hauteur du garnissage, où chaque point de la droite opératoire représente, ainsi, des conditions particulières et caractéristiques.

Hauteur équivalente à un plateau théorique (H.E.P.T):

La H.E.P.T doit être déterminée expérimentalement. Elle est caractéristique de chaque garnissage. Il a été remarqué que la H.E.P.T. varie non seulement, avec le genre et la taille du garnissage, mais aussi et surtout avec les taux d'écoulement de chaque fluide et pour chaque système de concentrations données ou désirées. En un mot, la H.E.P.T dépend d'un grand ensemble de paramètres.

Absorption d'un seul constituant du gaz:

Soit un garnissage de section unitaire (de la colonne). L'aire interfaciale effective totale pour le transfert de matière est S (m^2/m^2 section transversale). Celle-ci peut être définie comme le produit de:

$$a \text{ (m}^2/\text{m}^3) = \frac{\text{Aire interfaciale}}{\text{Volume de garnissage}}$$

et de

$$\begin{aligned} Z \text{ (m}^2/\text{m}^2) &= \frac{\text{Volume du garnissage}}{\text{Section du garnissage}} \\ &= \text{Hauteur du garnissage} \end{aligned}$$

Donc

$$S = a \cdot Z \quad \underline{\quad\quad\quad} \quad dS = a \cdot dZ \quad (1)$$

La quantité de gaz A soluble passant par dS, étant Gy (mole/hR.M2) et la quantité de matière transférée étant d (Gy) (mole A/hR.dV), alors si NB est négligeable (NB = 0) et si

$$N_A = N_A + N_B \quad \underline{\quad\quad\quad} \quad \frac{N_A}{N_A + N_B} = 1$$

on aura :

$$(2) N_A dS = d (Gy) \quad \underline{\quad\quad\quad}$$

$$(3) N_A \frac{dS}{a dZ} = d (Gy) = FG \frac{\ln \frac{(1-y_i)}{(1-y)}}{(1-y)}$$

Le débit de gaz, G, et sa composition y (cf fig 1 chapitre IV) varient ensemble d'une extrémité de la colonne à l'autre, mais GS reste constant (Air insoluble) donc

$$d(G \cdot y) = d \left(\frac{GS \cdot y}{1-y} \right) = \frac{d(GS \cdot y)}{(1-y)^2} = \frac{G \cdot dy}{(1-y)}$$

En remplaçant dans l'eq. (3) et en intégrant :

$$(4) Z = \int_0^Z dz = \int_{y_2}^{y_1} \frac{G \cdot dy}{(FG \cdot a (1-y)) \ln \frac{(1-y_i)}{(1-y)}}$$

où y_i peut être déterminé par la formule

$$\frac{\frac{N_A}{N_i} - y_{Ai}}{\frac{N_A}{N_i} - y_{AG}} = \left[\frac{\frac{N_A}{N_i} - x_{AL}}{\frac{N_A}{N_i} - x_{AI}} \right]^{\frac{FL}{FG}}$$

où FG et FL sont les coefficients de la phase gazeuse et de la phase liquide, du gaz A

Dans le cas où $\sum N_i = N_A + N_B + N_C = N_A$

on a:

$$\frac{N_A}{N_C} = 1 \text{ d'où } \frac{(1 - Y A_i)}{(1 - Y A)} = \frac{(1 - Y_i)}{(1 - Y)} = \frac{(1 - X)}{(1 - X_i)} \frac{FL}{FG}$$

En remplaçant $(Y - Y_i) = (1 - Y_i) - (1 - Y)$ dans l'équation (4):

$$Z = \int_{Y_2}^{Y_1} \frac{G [(1 - Y_i) - (1 - Y)] dY}{FG.a (1 - Y) (Y - Y_i) \ln \frac{(1 - Y_i)}{(1 - Y)}} \quad (5)$$

$$Z = \int_{Y_2}^{Y_1} \frac{G (1 - Y) i_M \cdot dY}{FG.a (1 - Y) (Y - Y_i)} \quad (6)$$

où

$(1 - Y) i_M$ est la moyenne logarithmique entre $(1 - Y_i)$ et $(1 - Y)$.

Z, FG et a étant des constants, on en déduit que

$$Z = \frac{G}{FG.a} \int_{Y_2}^{Y_1} \frac{(1 - Y) i_M \cdot dY}{(1 - Y) (Y - Y_i)} \quad (7)$$

d'où la hauteur d'unité de transfert:

$$HEG = \frac{G}{FG.a} = \frac{G}{kY.a \cdot (1 - Y) i_M} = \frac{G}{kG.a.Pt (1 - Y) i_M} \quad (8)$$

car $kY = kG \cdot Pt$

et le nombre d'unité de transfert sera:

$$NEG = \int_{Y_2}^{Y_1} \frac{(1 - Y) i_M dY}{(1 - Y) (Y - Y_i)} \quad (9)$$

L'avantage c'est que HEG est beaucoup plus constante que G ou FG.a et dans la plupart des cas, HEG est considérée comme constante. Si on considère que la moyenne logarithmique est égale à la moyenne arithmétique (cas des solutions diluées) l'eq. (7) devient :

$$Z = HEG \left[\int_{y_2}^{y_1} \frac{dy}{y(y-y_i)} + \frac{1}{2} \ln \frac{(1-y_2)}{(1-y_1)} \right]$$

ou $\frac{1}{2} \ln \frac{(1-y_2)}{(1-y_1)} = 0$ et $FG.a = ky.a$ car $y_i = 0$.

Et où y_i peut être obtenu en extrapolant une droite de pente $\frac{kx.a}{FL.a}$, du point (x, y) sur la droite opératoire, à l'intersection avec la courbe d'équilibre. Quand la résistance se localise dans le film liquide, les relations seront par symétrie :

$$HEL = \frac{L}{FL.a} = \frac{L}{kx.a (1-x)im} = \frac{L}{kL.a (1-x) \hat{a}.C}$$

$$NEL = \int_{x_2}^{x_1} \frac{dx}{(x_i-x)} + \frac{1}{2} \ln \frac{(1-x_1)}{(1-x_2)}$$

Solutions diluées :

Quant il s'agit de solutions diluées, le nombre d'unités de transfert peut être énormément simplifié, en éliminant le second terme et on obtient :

$$NEG = \int_{y_2}^{y_1} \frac{dy}{y-y^*} \quad (4)$$

Et si la courbe d'équilibre en terme de fractions molaires est linéaires à partir d'une certaine valeur de concentration, x_1 jusqu'à une autre concentration x_2 , c'est-à-dire :

$$y^* = mx + R. \quad (5)$$

.../...

Et la droite d'équilibre sera, quant à elle :

$$y = \frac{L}{G} (x-x_2) + y_2 \quad (6)$$

La force de diffusion sera elle aussi, linéaire en fonction de x :

$$(y-y^*) = q \cdot x + s. \quad \text{ou } q, R, \text{ets} \quad (7)$$

sont supposés constants, donc l'équation (4) devient :

$$\text{NEG} = \frac{L}{G} \int_{x_2}^{x_1} \frac{dx}{qx+s} = \frac{L}{Gq} \ln \frac{(y-y^*)_1}{(y-y^*)_2} \quad (8)$$

$$\text{d'ou } \text{NEG} = \frac{(y_1 - y_2)}{(y - y^*)_{ml}} \quad (9)$$

ou $(y - y^*)_{ml}$ est la moyenne logarithmique de la différence de concentrations aux extrémités de la colonne.

En appliquant la loi d'HENRY à l'équation (5) et en combinant les équations (5) et (6), et en remplaçant y^* dans l'équation (4), on obtient, pour une colonne d'absorption :

$$\text{NEG} = \frac{\ln \left[\left(\frac{y_1 - mx_2}{y_2 - mx_2} \right) \cdot \left(\frac{1 - 1/A}{A} \right) + \frac{1}{A} \right]}{1 - 1/A} \quad (10)$$

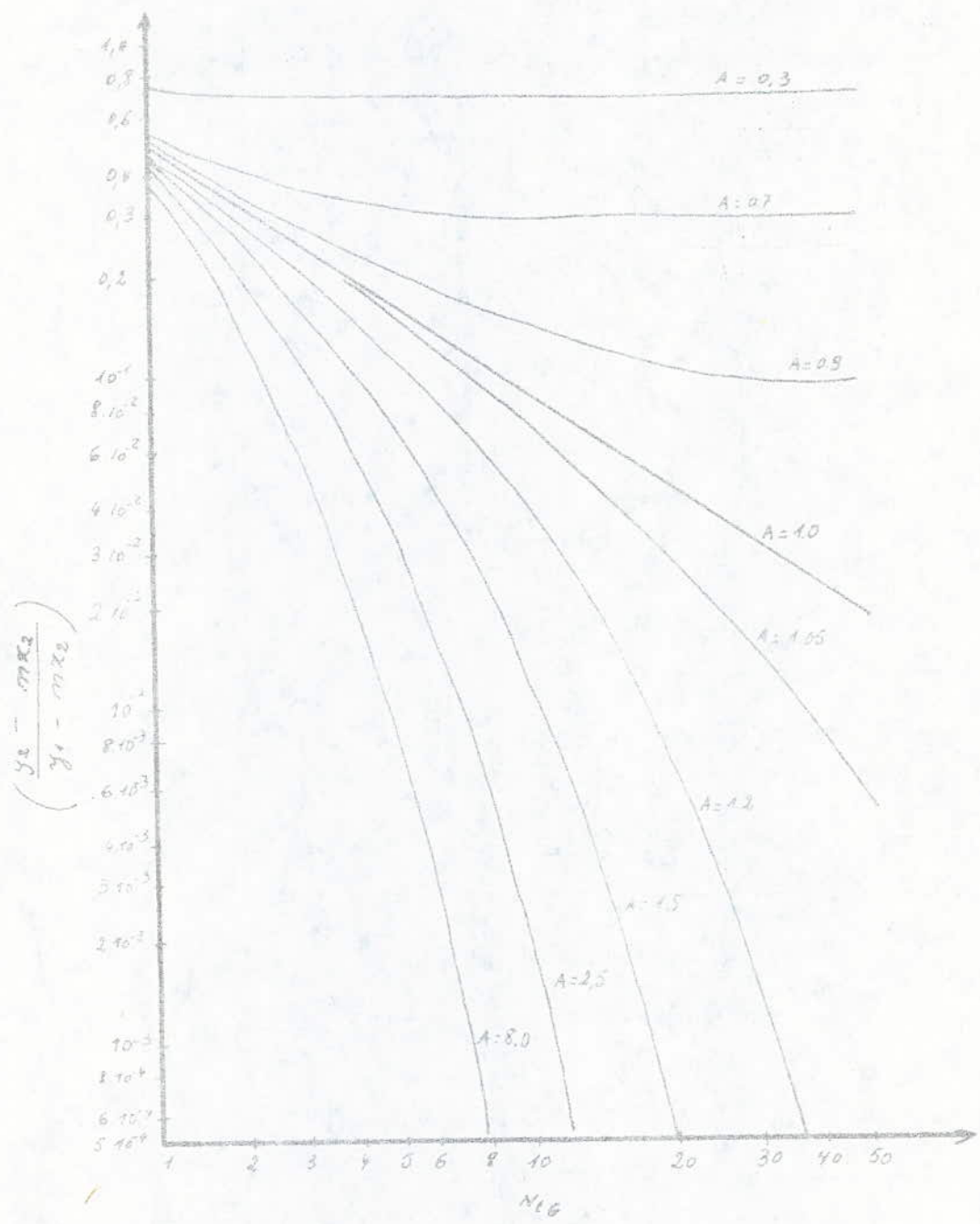
$$\text{ou } A = \frac{L}{mg} \quad (\text{cf fig. 1})$$

Pour les colonnes de stripping, par analogie et symétrie l'équation correspondante sera :

...//...

variation du nombre d'unités de transfert en fonction de
la constante d'absorption.

fig. 1



$$NEL = \text{Ln} \left[\frac{\left(\frac{x_2 - \frac{y_1}{m}}{x_1 - \frac{y_1}{m}} \right)^{(1-A) + A}}{(1-A)} \right] \quad (11)$$

Où A est dite constante d'absorption (l'inverse de A, dit facteur de stripping).

Le même graphe (pour le stripping) est obtenu en remplaçant respectivement :

$$NEG, \left(\frac{y_2 - mx_2}{y_1 - mx_2} \right) \text{ et } A \text{ par } NEL,$$

$$\left(\frac{x_1 - y_1/m}{x_2 - y_1/m} \right) \text{ et } \frac{1}{A}.$$

PARTIE EXPERIMENTALE



EXPERIENCES PRELIMINAIRES

A LA DESORPTION

L'étude théorique de l'absorption étant faite, l'application à la purification de l'acide chlorhydrique par absorption nécessite une connaissance assez complète du comportement du gaz chlorhydrique avec l'eau, et une idée assez précise sur la désorption qui fait l'objet principal de notre étude.

Pour cela, on a essayé de concevoir un montage nous permettant d'étudier la désorption et les bilans de matière.

a - 1ère Série d'expériences :

L'appareillage consiste en un montage de distillation classique sans reflux et avec un dispositif pour mesurer les débits GAZEUX et les débits de condensat (cf fig. 1).

Puisque le gaz HCl est très soluble dans l'eau, il nous a fallu utiliser de l'huile, que l'on a testée, pour récupérer le gaz dégagé par la désorption.

Pour tester l'huile, il a fallu emprisonner le gaz HCl, pendant plusieurs jours, dans une éprouvette renversée et plongée dans cette même huile et l'on a constaté que le niveau d'huile n'est pas monté, d'où l'on a déduit que le gaz HCl est insoluble dans cette huile.

Le thermomètre placé à la tête du bouilleur, mesure les températures des vapeurs, ce qui permet de nous donner une certaine idée de la concentration, connaissant les diagrammes isobares de HCl avec l'eau.

L'inconvénient de ce montage (mais c'est beaucoup dû au comportement de HCl avec l'eau), c'est que le débit gazeux s'annule dès l'apparition de la première goutte de condensat (cf Tableau 1 et 2). On déclenche le chronomètre dès le virage de la couleur bleu (du bleu de Bromothymol) au jaune et c'est à ce moment là que l'on plonge le tuyau sous l'éprouvette remplie d'huile. On prélève le condensat à intervalles de temps successifs en relevant la température à chaque fois.

L'autre inconvénient c'est que dès le moment où le débit gazeux s'annule de l'huile est aspiré en retour par perte de pression dans le vase de récupération du condensat. Cela est dû à la très grande solubilité de HCl dans l'eau.

Les résultats (cf tableau 1 et 2) nous montre, qu'au début la désorption libre une assez grande quantité d'HCl gazeux et que dès l'apparition du condensat, les concentrations (normalités) sont supérieures à celles de la charge initiale. Cela veut dire que c'est le début de l'évaporation de l'eau et la production d'eau vapeur est assez faible par rapport à celle de HCl.

Ensuite, au fur et à mesure que la distillation se poursuit, l'évaporation de l'eau devient plus importante que celle de HCl, d'où la chute de concentrations dans le condensat, mais ça veut aussi dire augmentation de concentration du bouilleur. Cela fait penser, à priori, à la présence d'un azéotrope puisque le constituant le plus volatil initialement, devient le moins volatil vers la fin.

Pour poursuivre et approfondir l'étude, il a fallu améliorer la méthode expérimentale.

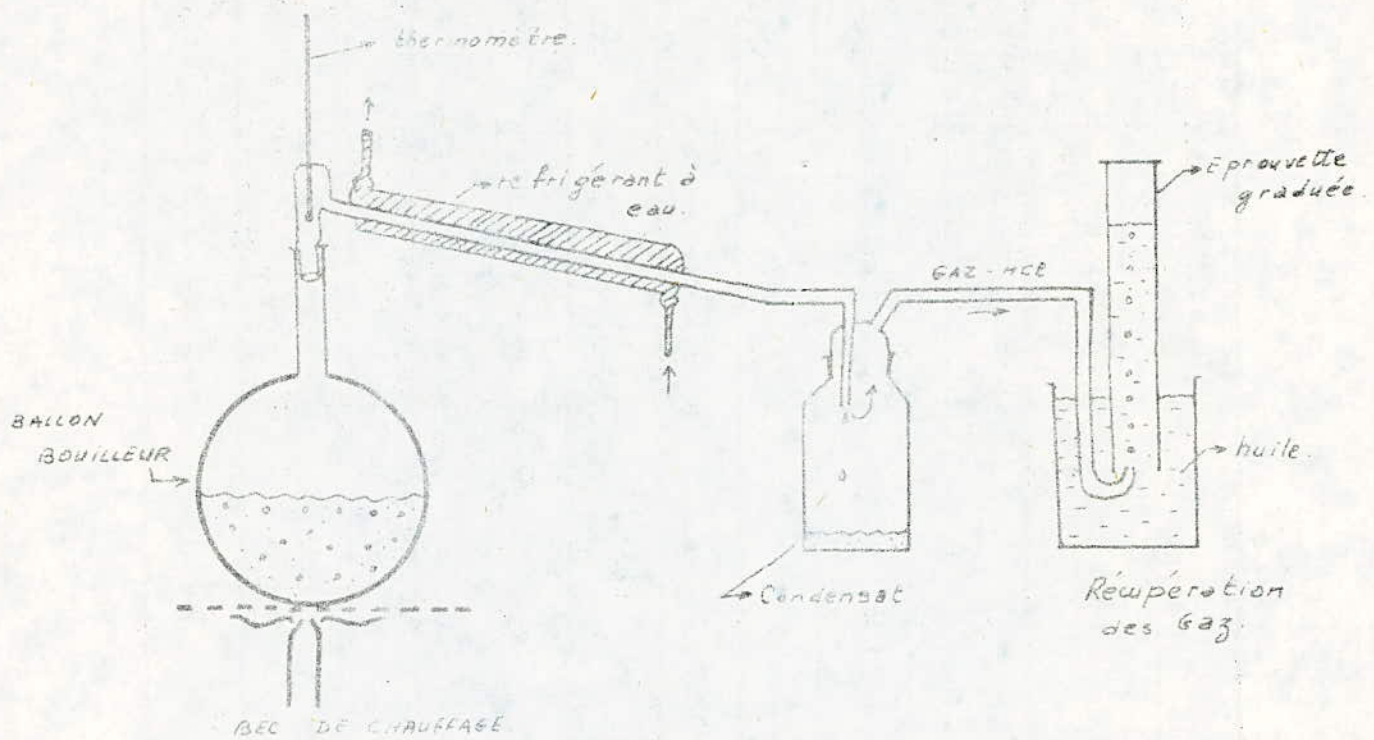


Fig. 1. Désorption du gaz chlorhydrique.
(Expérience 1.)

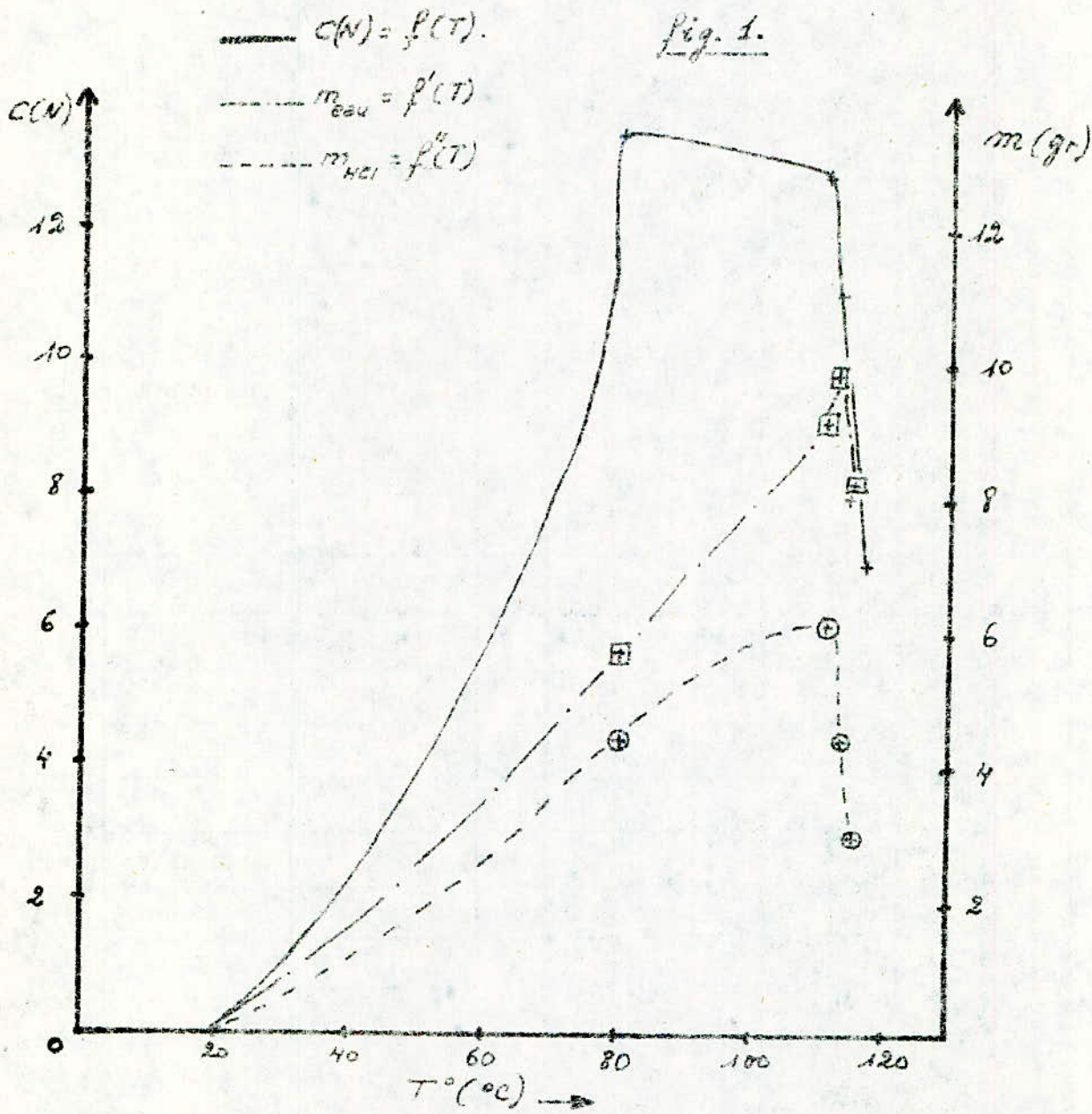
t (mn)	T° (°C)	charge-bouilleur			Condensat.			GAZ.	
		m(gr)	V(ml)	CC(N)	m(gr)	V(ml)	CC(N)	Volume (ml)	Débit (ml/mn)
0	78	116,8	100	10	0	0	-	0	0
5	105	-	-	-	0	0	-	125 op	250
10	109	-	-	-	22,9	20	13,6	0	0
20	111,5	-	-	-	29,6	26	9,0	0	0
30	115	-	-	-	23,6	21,5	7,2	0	0
40	117	-	-	-	20,9	19	6,9	0	0
Résidu		7,2	6,5	6,5					

Tableau 1. Résultats. Expérience 1.

TABLEAU N° 2.

Expérience 2.

t (mn)	T _{sup} (°C)	Bouilleur.			Condensat.			HCl. dissout.		Eau.	Gaz
		m(g)	V(ml)	C(N)	m(g)	V(ml)	C(N)	m(g)	V(ml)		
-	20°	116,8	100	10	← CH F R G E.						
0	20				0	0	-	0	0	0	0
5	80				10.1	9	13.4	4.40	2700	5.7	5000
10	110.9				15.2	13	12.8	6.07	3730	9.15	0
15	113.				14.2	12	10	4.38	2690	9.82	0
20	114.5				11.3	10	8.12	2.96	1820	8.24	0
25	117.				12.2	11	7.53	3.02	1850	9.18	0
-	20°	34.7	32	6.6	← RÉSIDU.						



b - 2^e Série d'expériences :

L'expérience 1 étant purement qualitative on a essayé de modifier le mode opératoire, afin d'avoir des résultats plus reproductibles. On a fait une série d'expériences identiques, où au lieu de récupérer le gaz dans l'huile, on l'absorbe dans une quantité d'eau connue, et on a sélectionné les meilleures.

On a procédé de la manière suivante :

On chauffe le bouilleur faisant partie du même montage que précédemment, et on déclenche le chronomètre avec le début du chauffage.

RQ : Pour l'expérience (4) le chronométrage commence avec le dégagement gazeux. On place une quantité d'absorbant (eau) suffisante, (80 cc) pour ne pas permettre des fuites de gaz.

Le gaz, en premier lieu, s'absorbe et concentre ainsi l'absorbant.

Au bout d'un certain temps, l'eau évaporée (après une certaine température), commence à se condenser en s'ajoutant à l'absorbant, ce qui le rend de plus en plus dilué.

On prélève l'absorbant toutes les 5mn avec le relevé des températures correspondantes.

Pour doser, on utilise la méthode volumétrique comme précédemment, avec comme indicateur le bleu de bromothymol (jaune pour $\text{Ph} < 6,4$ et bleu pour $\text{Ph} > 7,6$), préférable à la phénophtaléine ($\text{Ph} = 8 \Rightarrow$ virage).

Pour calculer la masse de condensat (ou son volume) on soustrait celle de l'absorbant, 80 grammes d'eau distillée (ou 80 cc), à celle de l'absorbant (ensemble absorbant-condensat).

Quand le volume de l'absorbant est toujours de 80 cc, cela veut dire qu'il n'y a pas eu encore d'évaporation d'eau et on peut calculer ainsi soit la quantité de gaz absorbée, soit les débits gazeux (cf tableau 3.4).

On peut ainsi calculer la quantité d'HCl désorbée et la quantité d'eau évaporée en fonction du temps.

On calcul la masse du condensat (eau + HCl) comme si tout l'acide de l'absorbat, étant localisé dans ce condensat c'est dire que la masse et le volume de l'absorbant étrait de (80 gr ou c.c) et ainsi la quantité d'HCl dissoute dans l'absorbat (absorbant + condensat) serait celle dissoute dans le condensat. pour doser les solutions obtenues, on prélève des volumes déterminés, et on a neutraliser avec de la soude (4N) en présence du bleu de Brom. et on applique la formule: $C_1 (N) \cdot V_1 = C_2 (N) \cdot V_2$ calculé pour les deux séries

Calculs pour les deux séries d'expériences :

La détermination de la masse d'HCl, contenue dans chaque absorbat, est donnée par:

$$\begin{array}{l} 36,5 \text{ g (masse molaire d'HCl)} \xrightarrow{\hspace{10em}} 1 \text{ mole} \\ y \text{ (g)} \xrightarrow{\hspace{10em}} C \text{ (N)} \end{array}$$

C (N): normalité exprimée en moles, car rapportée à 1 litre de chaque absorbat.

$$y \text{ (g)} = \frac{36,5 \cdot C \text{ (N)} \cdot V_a}{1000}$$

V_a : Volume absorbant.

Le volume, quand à lui, sera déterminé par:

$$\begin{array}{l} 36,5 \text{ g} \xrightarrow{\hspace{10em}} 22,4 \text{ litres (C.N)} \\ y \text{ (gr)} \xrightarrow{\hspace{10em}} x \text{ (litres (C.N))} \end{array}$$

C.N : conditions normales de P et T°
(atm) °C

$$D'où x \text{ (l)} = \frac{y \cdot 22,4}{36,5} = \frac{22,4 \cdot (CN) \cdot V_a}{1000}$$

Pour calculer la quantité d'eau évaporée et condensée, on suppose que la densité du condensat est de 1, c'est-à-dire que l'on a négligé la masse d'HCl dissout devant celle du solvant.

C'est abérant certes, car les solutions ne sont pas aussi diluées que l'on pense, mais c'est un artifice pour avoir seulement des résultats qualitatifs (on l'a fait seulement pour les expériences 3 et 4).

On a aussi assimilé le volume de l'absorbant (exp. 3 et 4) à sa masse, vu que les normalités sont assez petites.

Pour calculer les rendements on a :

$$\begin{array}{r} \text{Masse (HCl) (désorbée} \\ \text{théorique) (charge)} \end{array} = \begin{array}{r} M \text{ (HCl)} \\ - M \text{ (HCl)} \\ \text{(résidu)} \end{array}$$

$$\text{masse (HCl) dissout} = \sum_i \overline{M}_i \text{ (HCl) dans chaque absorbant.}$$

et le rendement sera :

$$R_t = \frac{m \text{ (HCl) dissout}}{m \text{ (HCl) désorbé, théorique.}}$$

Les rendements ont été en fin de compte assez élevés.

Expérience	1	rendement de	89 %
"	2	"	90 %
"	3	"	94 %
"	4	"	99 %

On a sélectionné les meilleurs résultats parmi ces quatre (4) expériences afin d'obtenir des graphes plus reproductibles et nous donnant de plus amples renseignements sur le comportement d'HCl avec l'eau.

Il faut avouer que l'on est parti sans aucune connaissance des diagrammes d'équilibres, isothermes ou isobares du système HCl. Eau et il nous appartient de tirer les meilleurs profits des

TABLEAU N° 3.

Expérience 3

-15-

t. (mn)	T _{vap} (°C)	Bouilleur.			Absorbat.		Condensat.		HCl dissout.	
		V(ml)	m(gr)	C(N)	m(gr)	C(N)	m(gr)	V(ml)	m(gr)	V(ml)
0	26	100	116,8	10	← CHARGE.					
5	98				80,0	0,18	0	0	0,53	320
10	107				80,9	2,29	10,9	10,9	7,60	4660
15	111				81,0	1,60	11,0	11,0	5,31	3260
20	113				82,5	1,22	12,5	12,5	4,12	2530
25	115				80,8	0,95	10,8	10,8	3,15	1930
30	117				89,1	0,80	9,80	9,80	2,62	1600
35	118				89,0	0,72	9,00	9,00	2,34	1440
40	121				88,7	0,61	8,70	8,70	1,97	1210
45	125				87,7	0,59	7,70	7,70	1,89	1160
50	132				86,7	0,53	6,70	6,70	1,68	1030
-	20	13	14	6,57	← RÉSIDU.					

TABLEAU N° 4.

Expérience 4

t. (mn)	T _{vap} (°C)	Bouilleur.			Absorbat.		Condensat.		HCl dissout.	
		V(ml)	m(gr)	C(N)	m(gr)	C(N)	m(gr)	V(ml)	m(gr)	V(ml)
0	20	100	116,8	10	← CHARGE.					
0	34				80	0	0	0	0	0
3	57				80	0,04	0	0	0,117	72
6	99				83,7	1,52	3,7	3,7	4,64	2850
9	105				87,5	1,60	7,5	7,5	5,11	3140
12	106,5				85,6	1,20	5,6	5,6	3,75	2300
18	108				106,7	1,64	26,7	26,7	6,39	3920
21	108,5				98,2	0,74	18,2	18,2	2,65	1630
24	108,75				96,5	0,68	16,5	16,5	2,39	1470
27	109				86,6	0,60	6,6	6,6	1,90	1170
30	109,5				86,1	0,56	6,1	6,1	1,76	1080
33	109,75				85,4	0,49	5,4	5,4	1,53	940
		38,4	41,4	6,16	← RÉSIDU.					

Expérience 3.

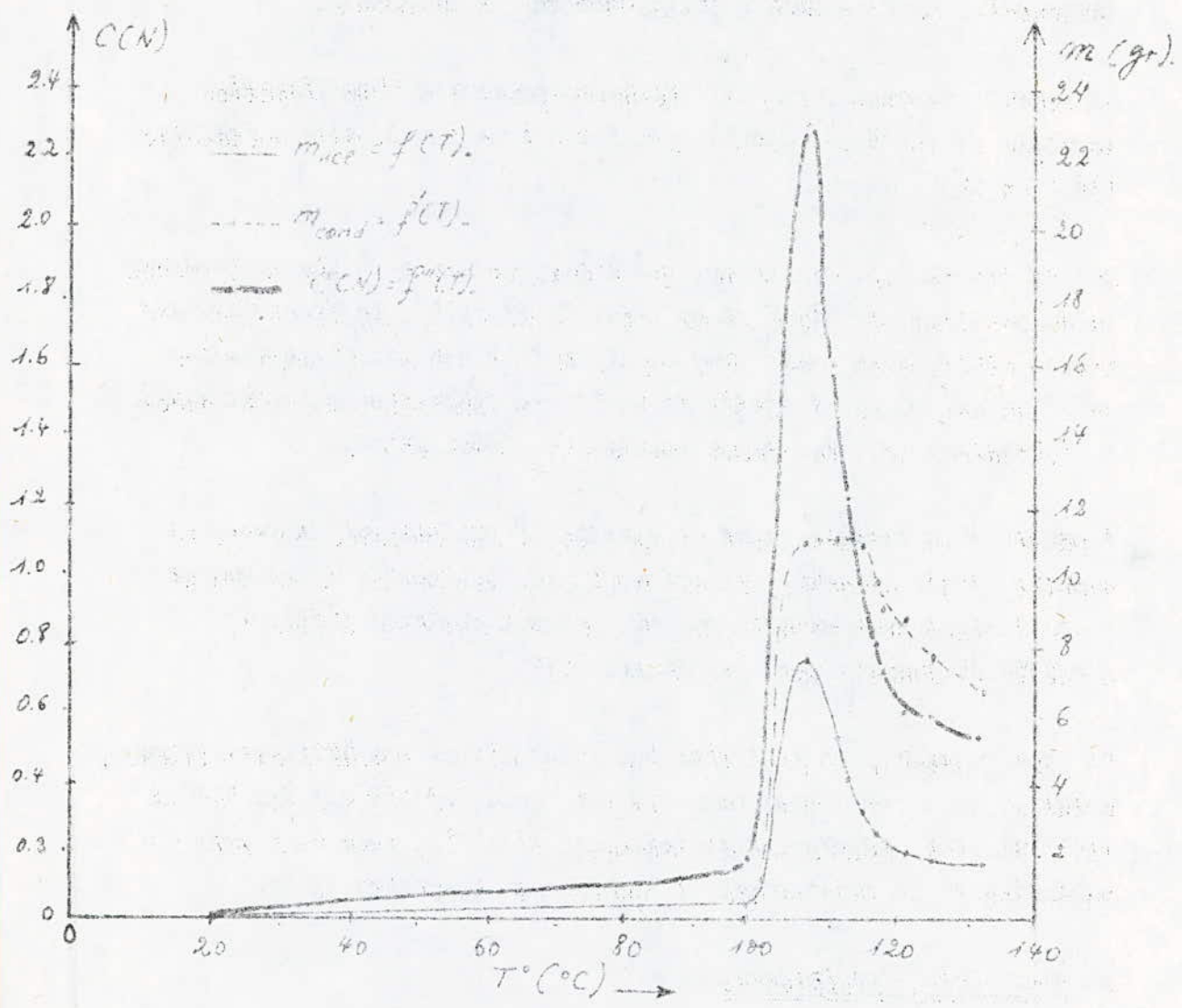


Fig. 2.

Expériences faites.

On remarque en premier lieu un certain point correspondant à des températures comprises entre 100 et 110°C , où presque toutes les courbes décrivant un maximum (cf fig 1 et 2), c'est-à-dire que la désorption d' HCl y est maximale, ainsi que la concentration des condensats, et la quantité d'eau évaporée et condensée.

La seconde remarque, celle-là technique, concerne l'amélioration apportée au tracé des graphes par l'amélioration du mode opératoire (cf 1 et 2).

Sur la figure (2), on observe que l'évaporation de l'eau ne commence qu'au voisinage de 100°C et qu'entre 20 et 100°C , la désorption est assez faible, mais quand même appréciable alors que l'évaporation de l'eau est nulle. A partir de 100°C , la désorption augmente grâce à l'entraînement à la vapeur causée par l'ébullition.

A partir d'un certain point la quantité d'eau évaporée dépasse la quantité d' HCl désorbée, ce qui veut dire qu'à partir de ce moment l'eau devient plus volatil que HCl , ce qui confirme l'idée de l'AZEOTROPE avancée par l'expérience (1).

Et pour conclure, on peut dire que l'eutectique (ou hétéroazeotrique), point où le mélange bout comme un corps pur, se situe entre 100 et 110°C ou plus, exactement au voisinage de 108°C , rien qu'à voir la variation de la température en fonction du temps (cf fig 6).

c. 3ème série d'expériences.

Pour avoir d'avantages de renseignements sur le comportement du système HCl.EAU , il a fallu pousser plus loin l'étude en améliorant de plus en plus le mode opératoire.

Ce que nous avons fait de plus dans cette expérience c'est de remplacer l'huile par l'eau afin de pouvoir dissoudre le gaz et

d'analyser enfin la concentration de l'absorbant de quantité connue (500ml).

Expérience 5.

Toutes les 5mn, on prélève le condensat dont on mesure le volume, la masse et la concentration; on prélève aussi un échantillon de 2 ml du bouilleur que l'on pèse et l'on dose, sans oublier à chaque fois de relever la température du liquide bouillant et celle des vapeurs (cf Tab 5).

Ces résultats nous ont permis de tracer le diagrammes d'équilibre, à une constante près (cf fig 3) et le diagramme isobare, à une constante près de même (cf fig 4.).

Les quelques points reproductibles, nous ont suffi pour confirmer la présence de l'azéotrope au voisinage de la température de 108°, environ et même d'avancer que c'est au azéotrope négatif, vu que le graphe $T^{\circ}\text{bouilleur} = f(T)$ passe par un maximum et que le diagramme d'équilibre (cf fig 3) Coupe la droite $y = x$ suivant une tangente quasi-verticale.

On a pu déterminer la quantité d'HCl gazeux récupérée en dosant l'absorbant de volume 500ml:

$$C(N) \text{ abs} = 1,4N$$

$$\text{donc } 36,5g \xrightarrow{\quad} 1 \text{ mole/litre}$$

$$y \xrightarrow{\quad} 1,4 \text{ mole /litre.}$$

$$y = \frac{1,4 \cdot 36,5 \cdot 500}{1000}$$

donc la masse est de

$$y(g) = 25,55 \text{ gr}$$

Expérience. 5.

t (mn)	T ^{vap} (°C)	T ^{boil} (°C)	(*) Échantillon - bouilleur			Condensat (*)			Débit gazeux.
			V (ml)	m (gr)	CCN)	V (ml)	m (gr)	CCN)	
0	20	20	0	0	9,94	0	0	-	0
5	41	60	2		9,8	0	0	-	0
10	83	92	2		8,8	0	0	-	fort
15	99	102	2		8,0	5		10,96	moyen
20	104	105,5	2		7,6	10		10,08	faible
25	106,5	107	2		7,2	13		8,80	faible
30	107,5	107,5	2		6,8	12		8,00	très faible
35	107,5	107,75	2		6,4	12,75		7,20	0
40	107,5	107,75	2		6,8	11,5		7,10	0
45	107,5	107,75	2		5,2	13,25		7,00	0
50	108	108	2		6,2	12		6,40	0
55	108	108	2		6,0	12		6,30	0
60	108	108	2		6,2	12,5		6,08	0
65	108	108,25	2		6,1	11,25		5,71	0
70	108	108,25	2		6,3	11,5		6,16	0
75	108,2	108,25	2		6,2	11,75		6,24	0
80	110	108,5	2		6,4	12,75		5,92	0
85	114	108,5	2		6,6	11,25		6,16	0

Bouilleur :	*	V (ml)	m (gr)	CCN)	densité.
Charge :		300	350,0	9,94	1,17
Résidu :		17	18,31	6,17	1,08
Absorbant :	*	500	514,915	1,42	1,03

(*) : nous avons pris la moyenne de 3 mesures pour chaque grandeur.

TABLEAUX. 5 et 5. bis.

Expérience 5

Graphique concentration-condensat en fonction de concentration-bouilleur.

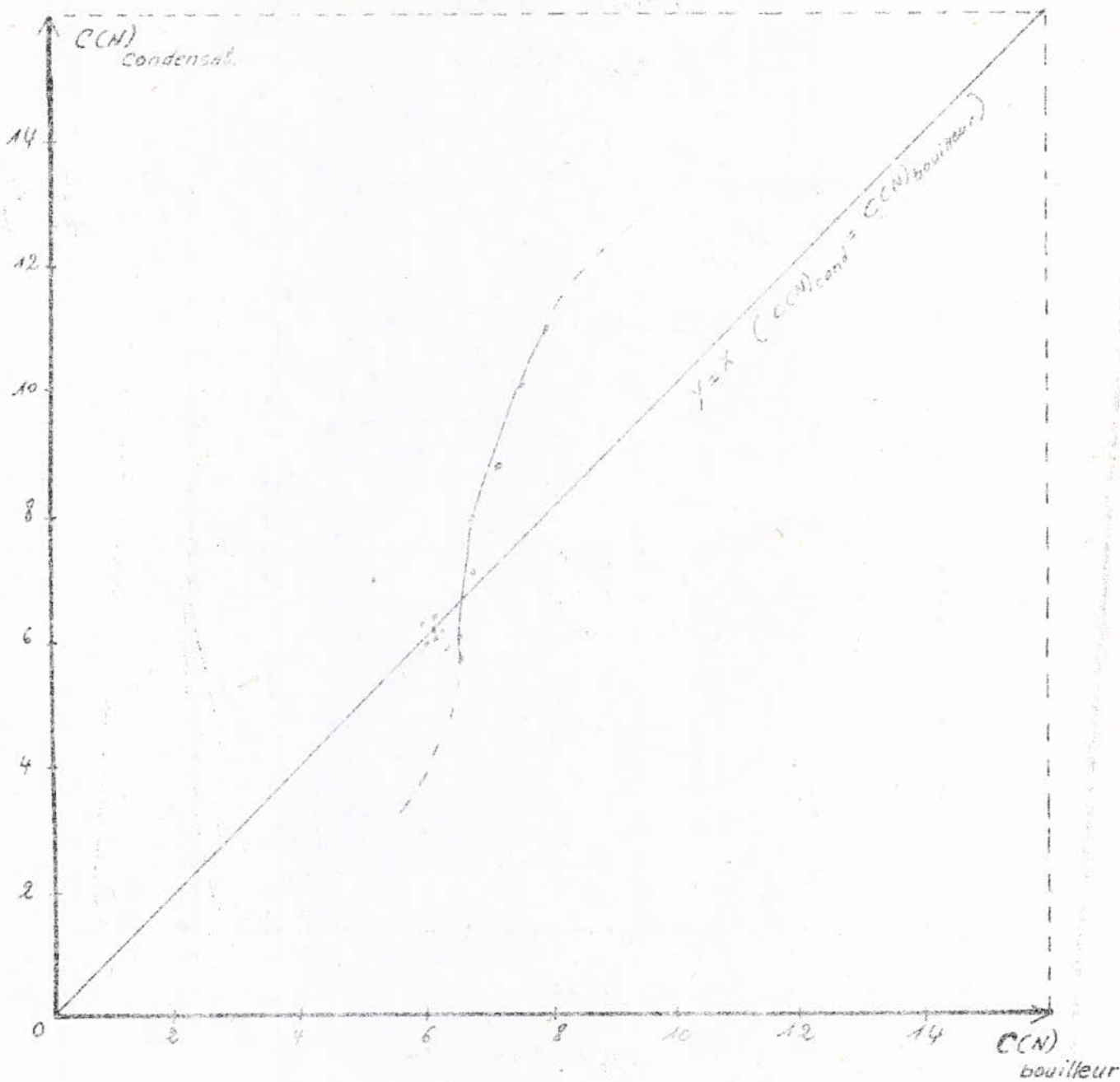


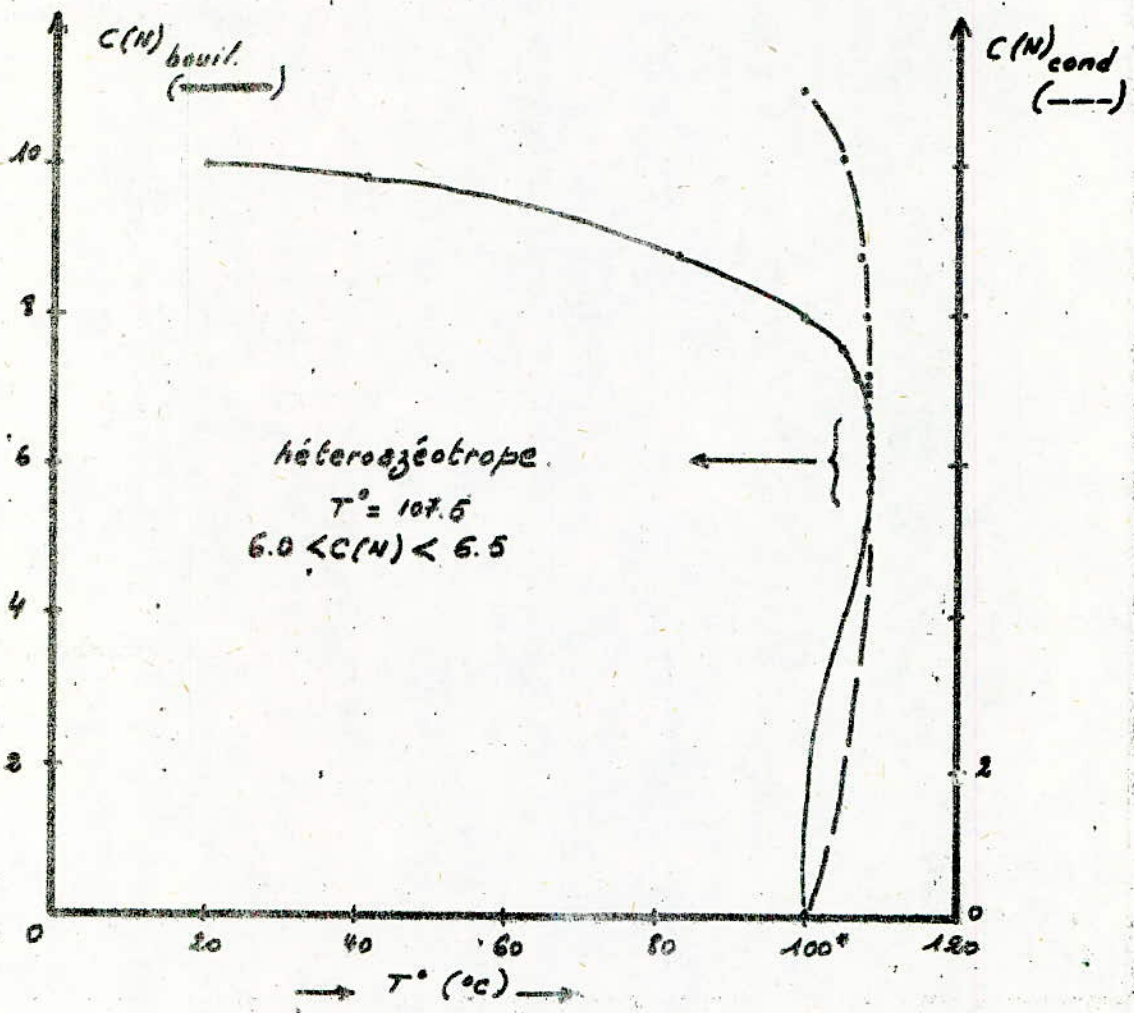
Fig. 3.

Expérience . 5

Diagramme isobare

$$\underline{C(N)_{\text{boil}} = f(T_{\text{boil}})}$$

$$\underline{C(N)_{\text{cond}} = g(T_{\text{vap}})}$$



$T^{\circ} = 100^{\circ}\text{C} = T_{\text{eb}}^{\circ} \text{ (eau pure)}$.

fig. 4

Expérience. 5

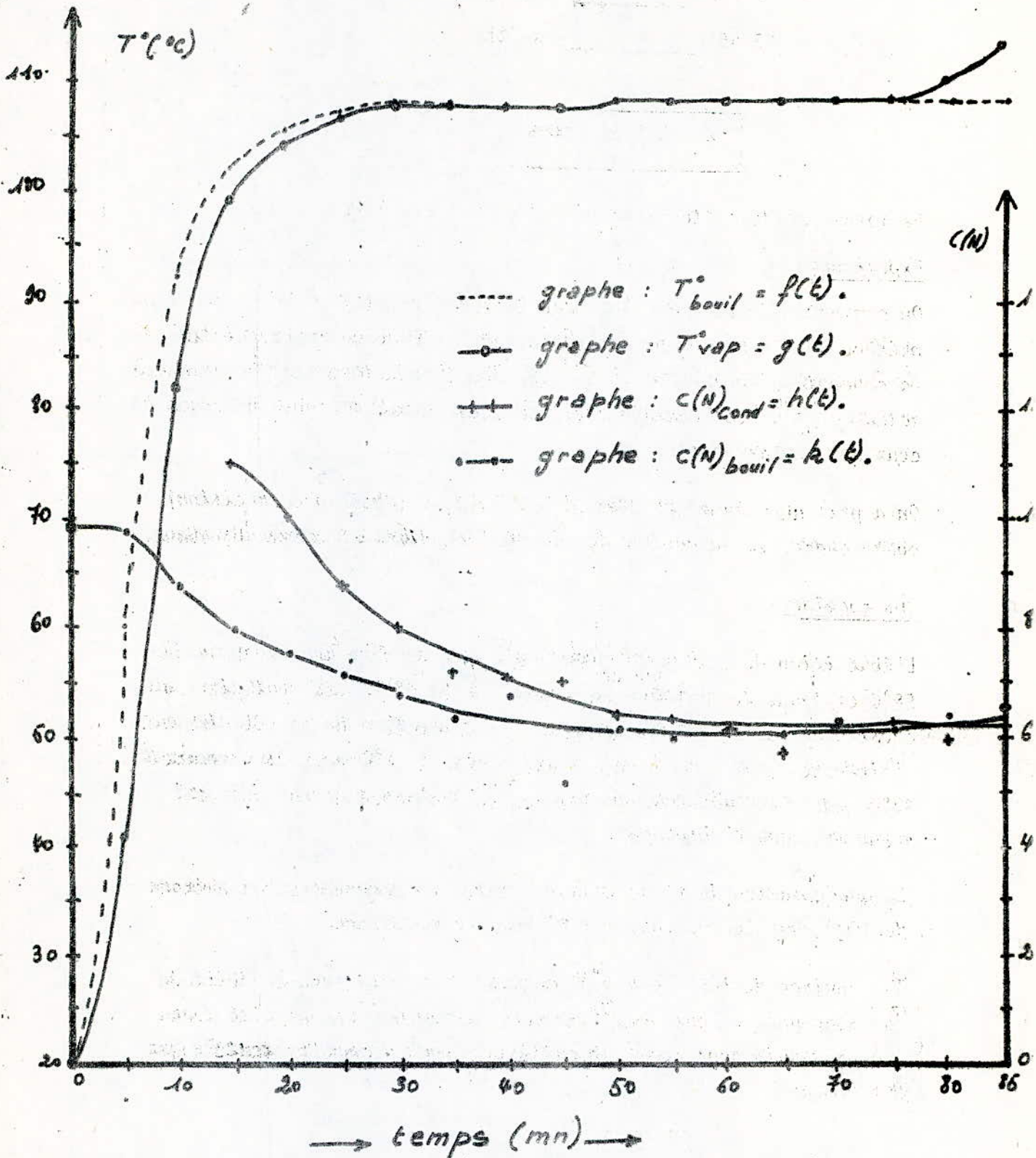


fig. 6.

Dans un volume de 0,5 litre d'absorbant, et son volume sera de:

$$\begin{array}{l} 36,5 \text{ g} \longrightarrow 22,4 \text{ litres} \\ 25,55\text{g} \longrightarrow x \text{ (l)} \end{array}$$

$x = 15,68 \text{ litres}$

Le rendement de cette désorption dépasse les 95 %.

Expérience 6:

On a procédé de la même façon que l'expérience (5), à part que l'on prélève des échantillons de l'absorbant afin de voir la variation de la concentration en gaz dissout en fonction du temps et de la température. Ce qui est certain c'est que les résultats sont analogues à ceux des expériences 3 et 4.

On a pris un volume de 300ml d'HCl à 9,94 N (dosé avec précision) comme charge et un volume de 500 ml d'eau distillé comme absorbant.

Observations:

L'ébullition de cet acide commence à une température de vapeur de 58°C et à une température de bouilleur de 70°C. Cela veut dire que c'est à ce moment là que commence la désorption du gaz HCl dissout. D'ailleurs plus près de ça, c'est à dire à 61°C pour les vapeurs et 82°C pour le bouilleur, on observe le dégagement gazeux qui est récupéré dans l'absorbant.

La condensation de l'eau, quant à elle, ne commence qu'aux environs de 101° pour les vapeurs et 102° pour le bouilleur.

Aux environ de 106° pour les vapeurs et le bouilleur le débit de gaz s'annule, ce qui veut dire qu'à ce moment, la quantité d'eau évaporée puis condensée est suffisante pour dissoudre tout le gaz HCl désorbé.

Expérience. 6.

t (mn)	T _{vap} (°C)	T _{boil.} (°C)	(*) Échantillon. bouilleur			Condensat. (*)			Échant. Abs.	
			V(ml)	C(N)	m(gr)	V(ml)	C(N)	m(g)	V(ml)	C(N)
0	16	16	0	9.94	0	0		0	0	.
1	20	20	0		0	0		0	0	.
2			0		0	0		0	0	.
3			0		0	0		0	0	.
4	40		0		0	0		0	0	.
5	45		0		0	0		0	0	.
10	61	82	0		0	0		0	0	.
15	98	95	2	7.6		0		0	5	1.07
20	101	102	2	8.0		9.75	12.51		5	1.20
25	104.5	104.5	2	7.4		10.0	13.7		5	1.15
30	106	106	2	7.0		14.75	12.2		5	1.6
35	106.5	106.5	2	6.4		18.0	11.4		5	1.6
40	107	106.5	2	6.3		12.0	10.3		0	.
45	107.25	107	2	6.2		12.75	9.5		0	.
50	107.5	107	2	6.4		16.0	8.7		0	.
55	107.5	107	2	6.2		11.25	7.6		0	.
60	107.5	107	2	6.4		16.0	7.4		0	.
65	107.5	107	2	6.4		14.75	6.7		0	.
70	108	107.5	2	6.4		17.0	6.6		0	.

Bouilleur:	(*)	V(ml)	m(gr)	C(N)	densité
charge:		300.0	350	9.94	1.170
résidu:		193.0	211.3	6.1	1.095
Absorbant:	(*)	475.0	485.2	1.6	1.017

(*) : moyenne de 5 mesures pour chaque grandeur.

- début ébullition : T_{vap} = 58°C T_{boil.} = 70°C.
- début Gaz ↑ : T_{vap} = 61°C T_{boil.} = 82°C.
- fin Gaz ↑ : T_{vap} = T_{boil.} = 106°C..

Tableaux 6 et 6. bis.

On continue à chauffer et au bout d'un certain temps les températures du bouilleur et des vapeurs se stabilise à $107,5^{\circ}\text{C}$ (ou 108°C), ce qui veut dire que l'on a atteint l'azéotrope et que la solution bout comme un corps pur.

Les résultats ont donné, plus tard, que pour l'azéotrope, les concentrations du bouilleur et des vapeurs tendent vers une même valeur à savoir $6,4\text{N}$ (ce qui confirme les résultats de l'expérience 5) et que pour cette valeur, le graphe $C(\text{N})$ condensat = $f(C(\text{N}) \text{ vap})$ coupe la droite $y = x$.

Il faut dire que les résultats ne sont pas des plus précis, cela est dû beaucoup aux erreurs de manipulations, malgré que l'on prend la moyenne des essais pour chaque résultat.

On a obtenu un volume de résidu de 193 ml , soit une masse de $211,3\text{g}$ ($d=1,095$) de concentration $5,9\text{N}$ au bout d'un temps de chauffage de 70 mn .

Le reste de l'absorbant a un volume de 475 ml soit une masse de $483,2 \text{ gr}$ ($d=1,017$) et une concentration de $1,6\text{N}$.

Ce qui nous intéresse le plus c'est de déterminer la quantité moyenne d' HCl gazeux récupéré dans l'absorbant (500 ml)..

D'après la normalité ($1,6\text{N}$) obtenu pour l'absorbant, la quantité d' HCl dissout sera très voisine de celle de l'expérience (5) dont la normalité de l'absorbant est très voisine ($1,4\text{N}$) et le rendement sera supérieure à 96% .

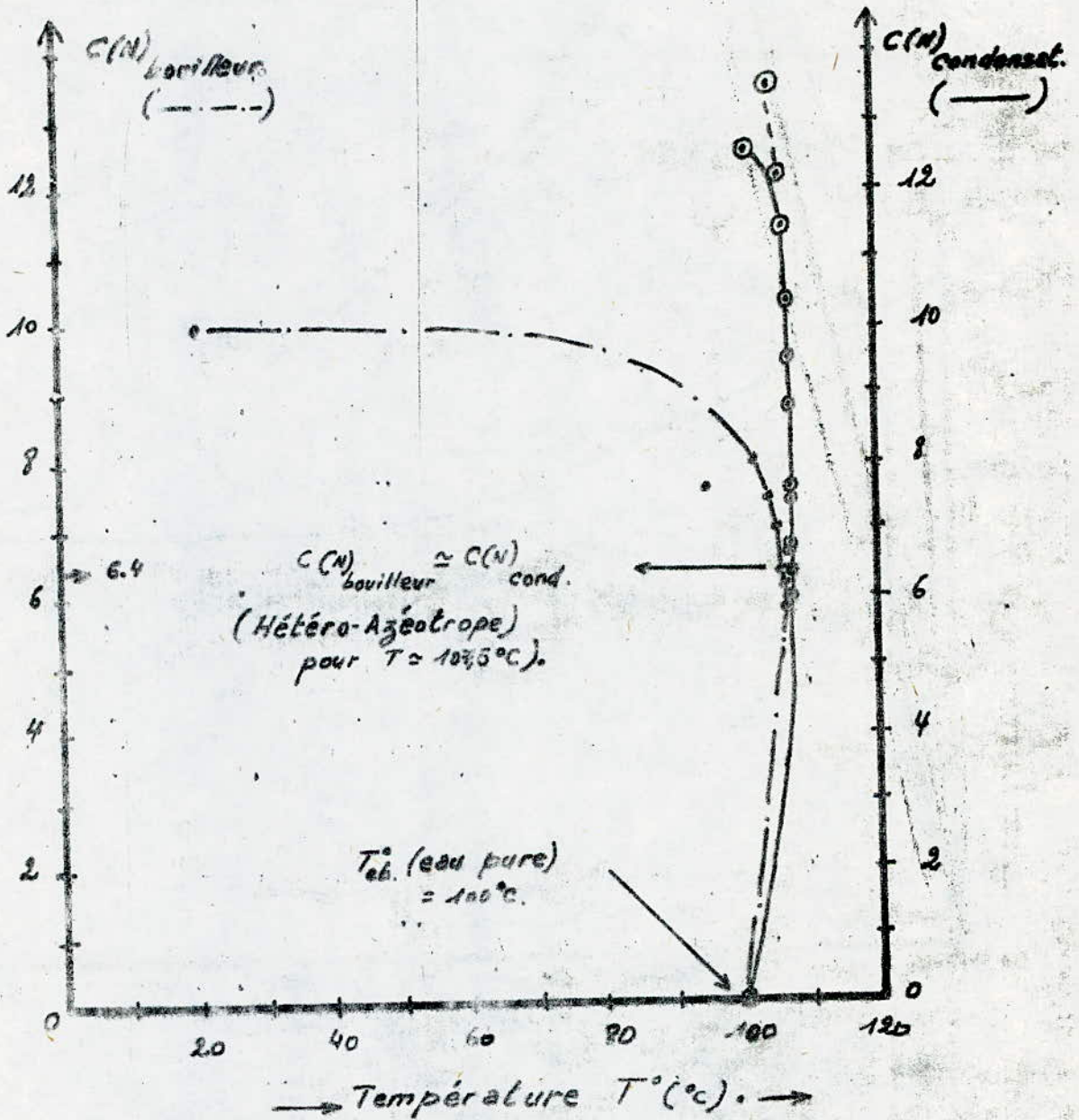
Donc pour conclure, un volume de 300 ml d' HCl ($1,94\text{N}$) libère environ 16 litres d' HCl gazeux. On peut utiliser la linéarité pour extrapoler pour les grandes quantités d'acide chlorhydrique à désorber.

fig. 5

Expérience 6

Diagramme isobare

$$C(N)_{\text{boil.}} = f(T_{\text{boil.}}) \text{ et } C(N)_{\text{cond.}} = g(T_{\text{vap.}})$$



Expérience. 6.

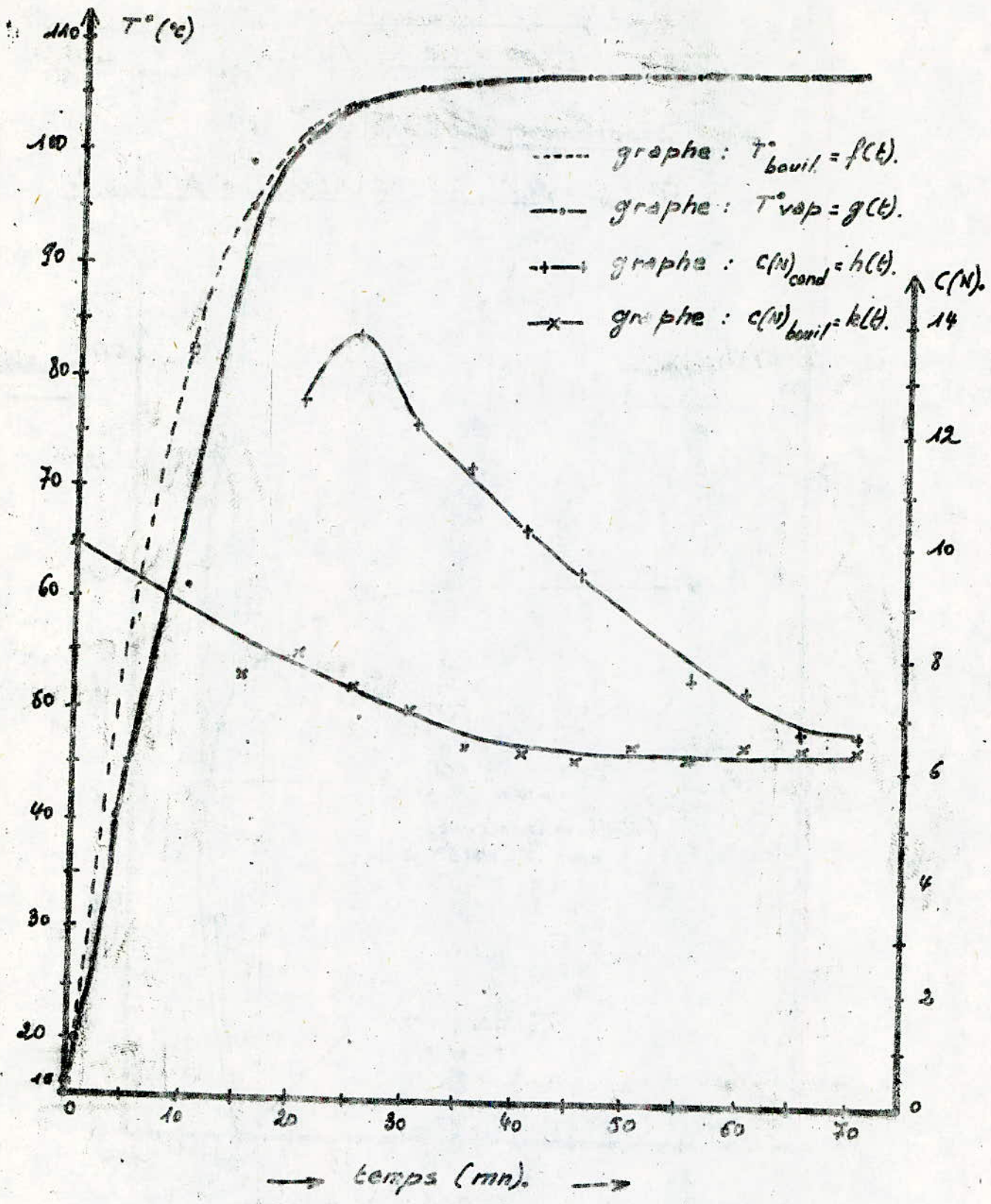


fig. 7.

variation de la température en fonction du temps.

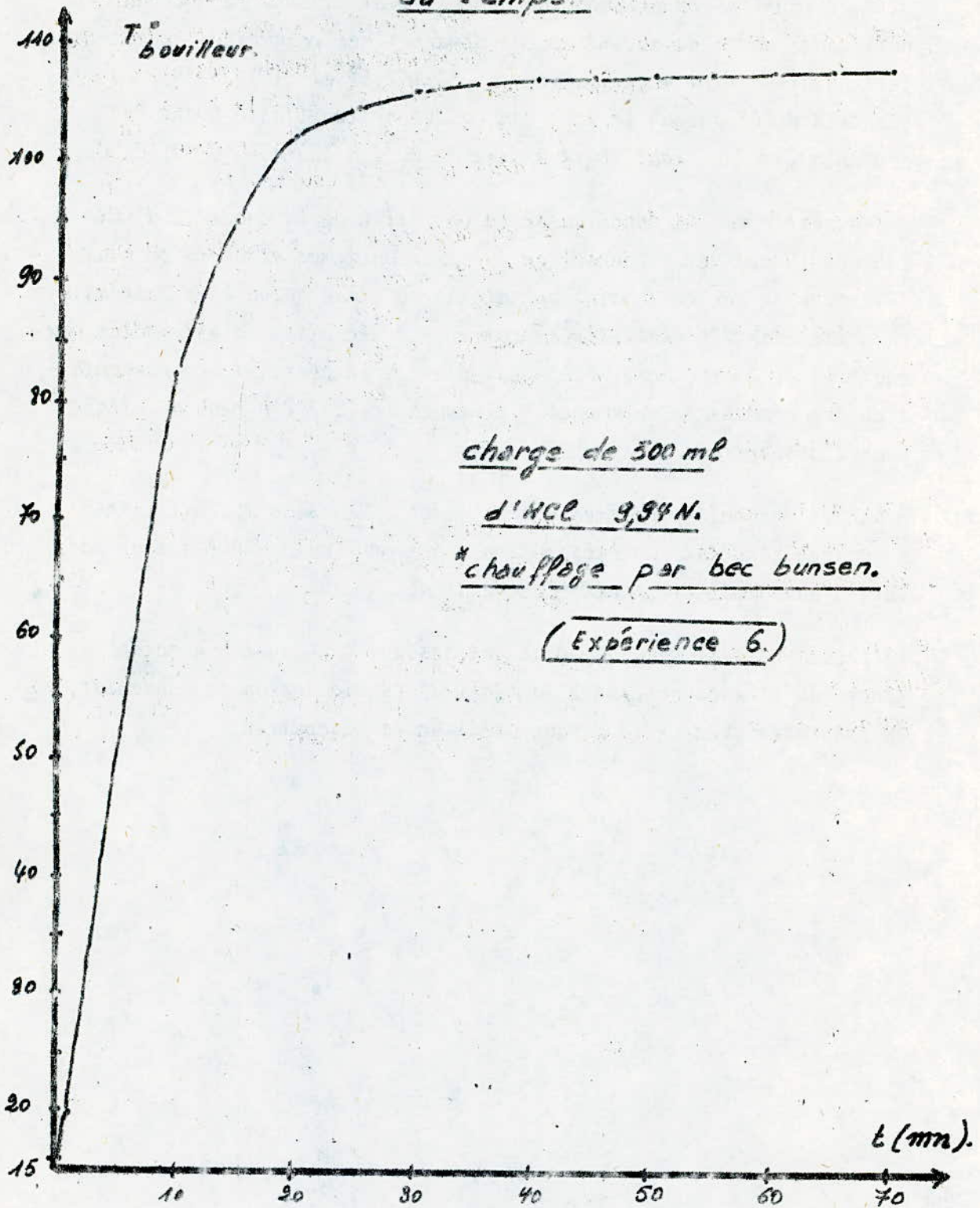


fig. 7. bis

En conclusion on peut dire que ces résultats ont été d'une grande utilité pour la connaissance du comportement du système HCl-Eau. Ils ont permis aussi de délimiter les domaines des paramètres opératoires, tels que le point hétéroazéotrope ($T=107,5^{\circ}$ et $C(N)=6,4N$), la quantité d'HCl gazeux libérée par la désorption (juste avant la condensation de l'eau) c'est à dire de 20°C à environ 100 à 102°C .

Ces expériences ont donné aussi la variation de la quantité d'HCl libérée (gazeux et condensé) en fonction du temps, et de là on peut déjà avancer que le domaine opératoire se situe jusqu'à la température où cette quantité d'HCl libéré commence à décroître; c'est à dire aux environs de l'azéotrope: Cela veut dire qu'en ce point, la concentration des condensats, commence à diminuer, ce qui n'a plus d'intérêt pour l'absorption.

Pour les prochaines parties d'expériences, ils s'agit d'utiliser, donc, ces résultats à l'absorption, proprement dite, d'HCl gazeux par, soit l'eau distillée, soit l'acide dilué.

Le second cas est beaucoup plus intéressant pour avoir un acide final pur et très concentré, du fait de la production de condensat, en parallèle avec celle du gaz, lors de la désorption.

ETUDE DE L'ABSORBEUR

1 - DESCRIPTION:

L'absorbant, dont nous allons faire l'étude et sur lequel on va opérer, consiste en une colonne, à garnissage, de hauteur totale 5 mètres et de 10 cm de diamètre. L'absorption se faisant à contre courant dans un garnissage en anneaux de RASCHIG (10 x 10 mm. 458 m²/m³ en vrac), de porosité: 0,68.

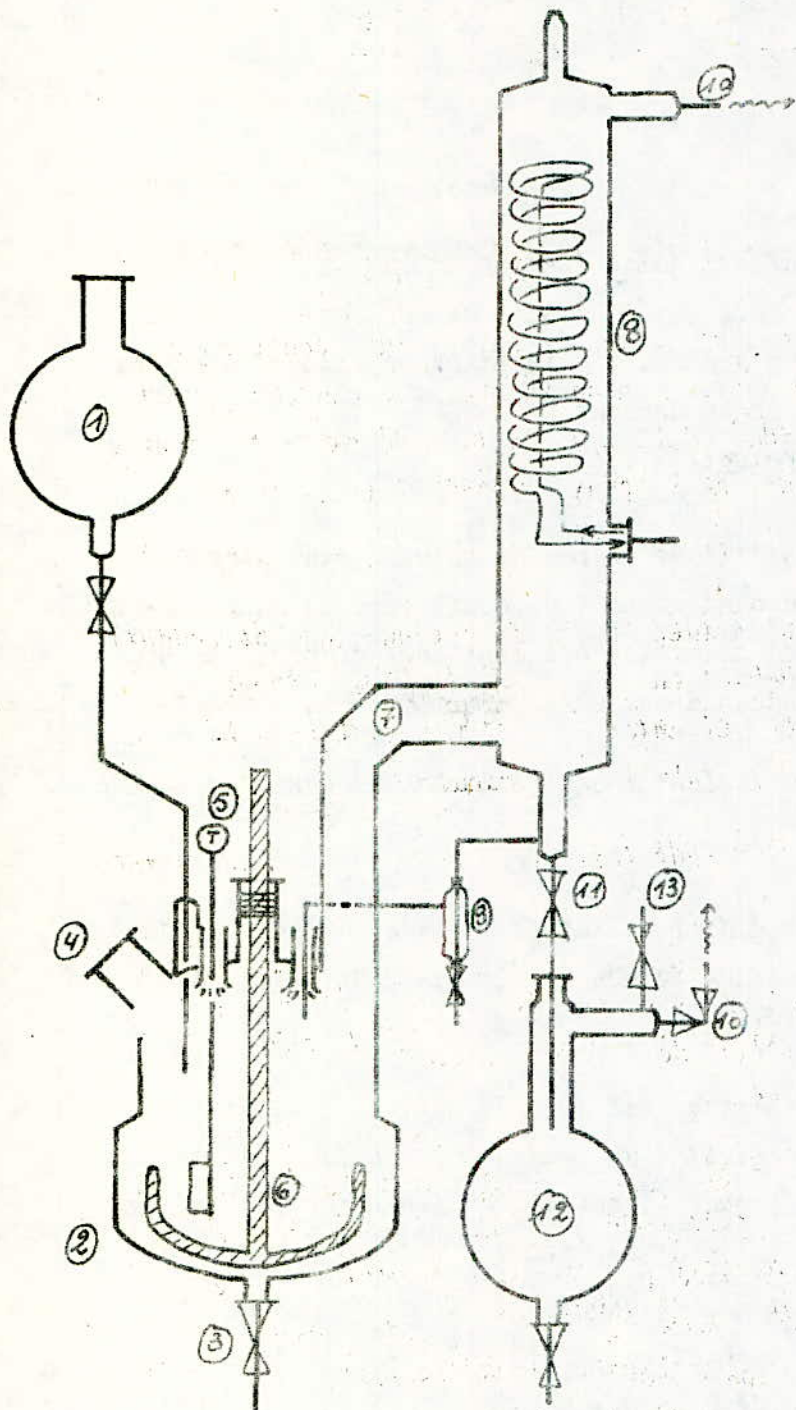
L'alimentation en gaz est située en bas de colonne (gaz ascendant) et celle du liquide absorbant en haut de cette même colonne (liquide descendant); ces alimentations sont contrôlables par deux (2) débitmètres munis, chacun d'une vanne manuelle

Deux prises de températures sont installées chacune dans une entrée (gaz et liquide).

La colonne est aussi munie de 2 prises de pression (l'une en bas, l'autre au sommet) permettant de mesurer la perte de charge subie par le gaz dans ce garnissage.

La hauteur totale du garnissage est de 2,20 mètres. Ce dernier est en fait, composé de 2 parties: l'une mettant en contact le gaz entrant avec le liquide recyclé (absorption isotherme), c'est la partie inférieure; l'autre, plus supérieure, met en contact l'absorbant pur, avec les gaz non absorbés (purification des gaz résiduels avec des hauteurs respectives de 90 cm et 2 x 65 cm soit 130 cm, pour une section de colonne uniforme de 10 cm, de diamètre.

Schéma du réacteur inox
(désorbeur). fig. 1



légende:

- ①. Réservoir solvant
- ②. Réacteur en acier vitré
- ③. Robinet vidange.
- ④. Orifice de charge
- ⑤. Gaine thermométrique
- ⑥. Agitateur.
- ⑦. Départ des vapeurs.
- ⑧. Condenseur.
- ⑨. Re flux.
- ⑩. Robinet pour vide
- ⑪. Isolement (Robin et)
- ⑫. Récupération condensat.
- ⑬. Récupération gaz.



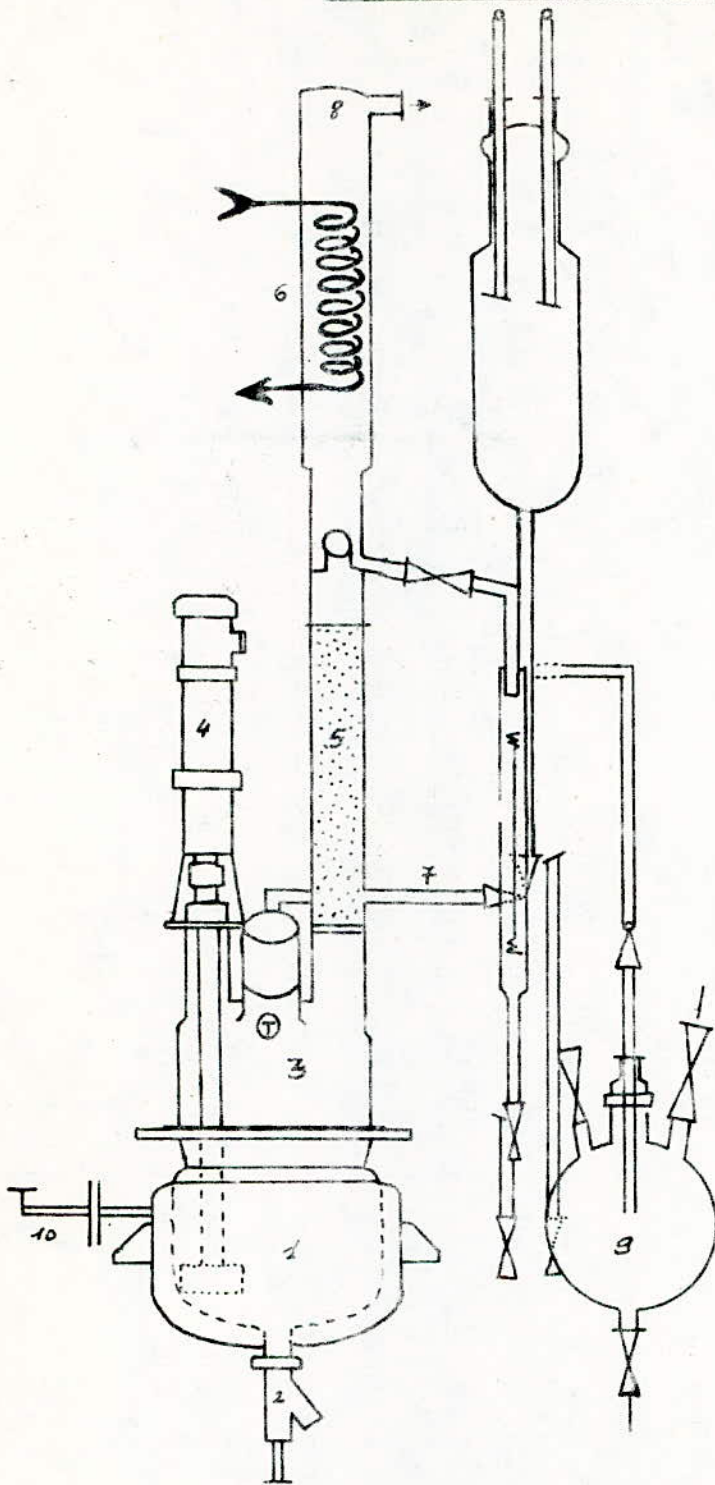
 } Vannes.
 }

Schéma du réacteur émaillé (désorbeur).



1. Réacteur en acier vitrifié.
2. Robinet de vidange.
3. Couvercle en verre.
4. Agitateur.
5. Colonne à garnissage.
6. Condenseur.
7. Reflux.
8. Sortie des gaz.
9. Récupération-distillat.
10. Alimentation huile chauffante.

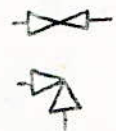
 } vannes.

fig. 1. bis.

Schéma de l'installation d'absorption.

fig. 2.

légende:

- ① entrée - gaz.
- ② entrée - liquide.
- ③ distributeur-liquide en croix.
- ④ condenseur.
- ⑤ colonne.
- ⑥ garnissage - anneaux Raschig.
- ⑦ refroidisseur - absorption-isotherm.
- ⑧ refroidisseur - production.
- ⑨ bac de recyclage (Tampon)
- ⑩ pompe de recyclage (centrif.)
- ⑪ by-pass.
- ⑫ débitmètre - recyclage.
- ⑬ Production.

— ∩ — } vannes.

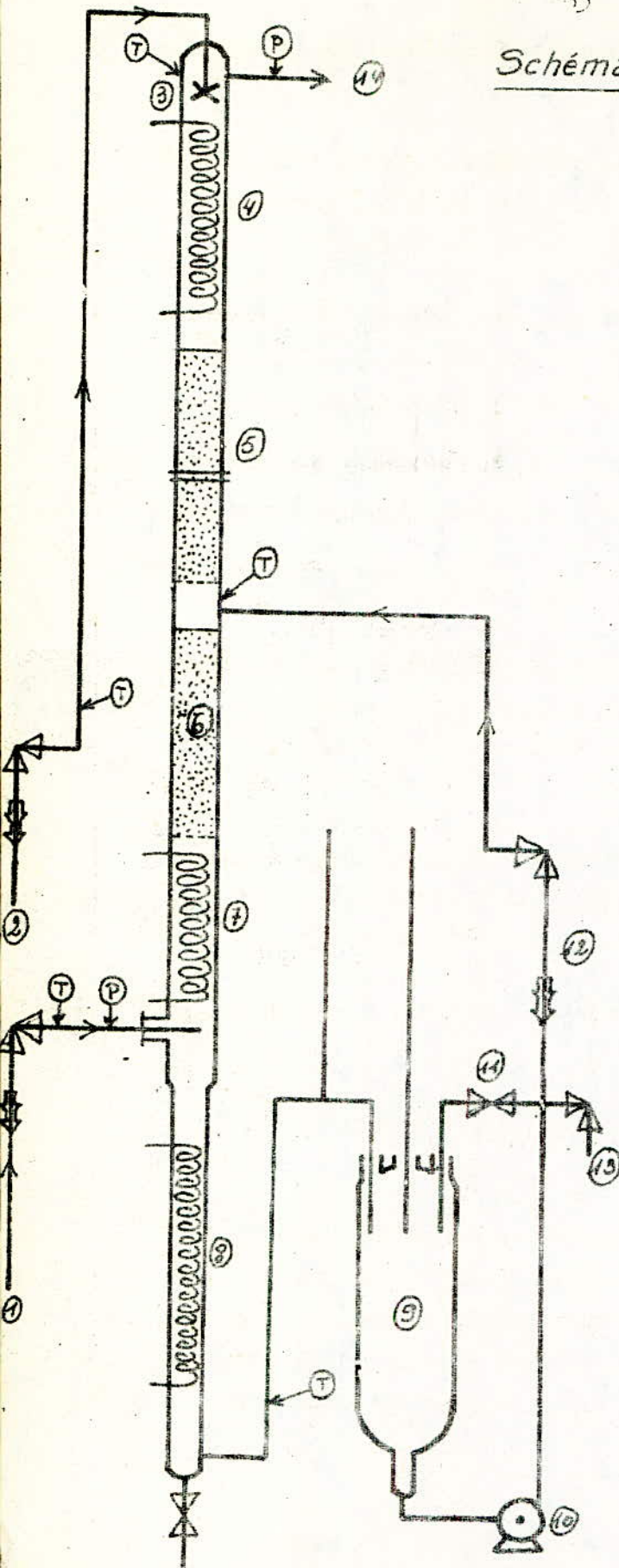


débitmètre

ⓧ prise de température

Ⓟ prise de pression.

⑩ sortie gaz.



Chaque partie de garnissage est supportée par des grilles perforées en P.T.F.E.

Les condenseurs, quand a eux sont au nombre de trois (3), soit un en haut de colonne, un autre en bas et un troisième permettant de refroidir l'absorbat qui sera recyclé ou extrait.

Le circuit de recyclage est constitué, lui, par un récipient cylindrique, dit BAC-TAMPON, sorte de réacteur de 20 litres de capacité. Il porte un couvercle équipé de 4 tubulures.

- Arrivée de la phase liquide
- Arrivée, dite, du BY - PASS avec robinet d'isolement.
- Tubulure évent
- Tubulure libre supplémentaire (de réserve).

L'arrivée de la phase liquide est raccordée par une canalisation tubulaire munie d'un débitmètre, le raccord sur la pompe centrifuge est munie d'une tubulure isolable par robinet pour le remplissage au démarrage.

La pompe centrifuge, elle, est en verre et en P.T.F.E, et est du type P.4.15, blindé-étanche, avec une alimentation électrique de 220/380V triphasé (50 Hz) et une puissance de 0,5 CV.

Un débitmètre relie la pompe au tube de recyclage, avec un robinet d'isolement.

La dernière partie formant cet absorbant est le tableau de contrôle.

Il comprend un indicateur de pression, mesurant la perte de charge instantanée entre le sommet et le bas de la colonne (limite max: 2 Bars), un indicateur de températures, avec clavier sélecteur (8 boutons) permettant de choisir et mesurer la température à un niveau désiré. Chaque bouton est relié à un thermocouple encastré

Dans un "doigt de gang", (limite max: 200 °C).

En un mot, l'appareillage comprend trois parties, la colonne d'absorption, le recyclage et le tableau de contrôle.

En ce qui concerne la source en gaz, un réacteur en inox, assure la désorption (distillation) de l'acide chlorhydrique produisant, ainsi, simultanément le gaz HCl et des solutions d'acide pur (condensat ou distillat). Le gaz produit par cette désorption est conduit par un tuyau (13 cf. fig 2) jusqu'à l'alimentation gazeuse de l'absorbeur (1. cf. Fg 1).

2 - Détermination des caractéristiques de la colonne.

a - Le volume total du garnissage.

$$V = \frac{H \cdot \Pi \cdot D^2}{4} = 0,0173 \text{ m}^3$$

dont la partie inférieure à un volume de:

$$V_1 = \frac{H_1 \cdot \Pi \cdot d^2}{4} = 0,0071 \text{ m}^3$$

et les deux parties supérieures ont un volume global de:

$$V_2 = \frac{2 \cdot h_2 \cdot \Pi \cdot D^2}{4} = \frac{H_2 \cdot \Pi \cdot d^2}{4} = 0,0102 \text{ m}^3$$

b - Le nombre d'anneaux, quant à lui, on le détermine après avoir calculé le volume apparent (verre + vide) de chaque anneaux

$$v = 785,4 \cdot 10^9 \text{ m}^3$$

dont le nombre d'anneaux de RQCHIG

$$n = \frac{V}{v} = 22 \text{ 000 anneaux}$$

d'où le nombre par unité de volume de garnissage:

$$N = \frac{n}{V} = \frac{1}{v} = 1,27 \cdot 10^6 \frac{\text{anneaux}}{\text{m}^3}$$

Soit environ un peu plus d'un million d'anneaux de RASCHIG par m³ de garnissage.

c - La porosité ($E=0,68$) et l'aire spécifique ($a= 458\text{m}^2/\text{m}^3$) étant connues par construction, il nous faut maintenant déterminer les points de charge et d'engorgement.

Le travail préliminaire consiste à établir les graphes de la perte de charge en fonction.

a - du débit gazeux G (m³/h) pour un débit liquide L (m³/h) nul.

b - du débit gazeux et du débit liquide.

Pour cela on relie l'alimentation gazeuse de l'absorbeur (1-cf. fig 2) à un compresseur d'air. On fait varier les débits gazeux à l'aide du robinet on relève les différentes pertes de charge afin d'établir le graphe $DP = f(G)$.

On remarque au démarrage que pour G , nul la perte de charge n'est pas nulle (le plus souvent négative), cela revient à ce que de l'air pénètre par l'évent (sortie des gaz de l'absorbant), alors que le capteur inférieur se trouve devant un robinet fermé. Donc même les courants d'air qui se présente dans le hall de manipulation peuvent influencer sur le capteur supérieur, ainsi exposé à des courants d'air.

On fait plusieurs expériences en tenant compte de cette valeur de perte de charge et on obtient des graphes sélectionnés que l'on a établi sur la fig 3 et Tab 3.

Pour la suite des expériences, on relie, en plus l'alimentation à la canalisation d'eau domestique et ainsi pour chaque débit liquide fixé, on fait varier le débit gazeux, en tenant toujours compte de la valeur non nulle de la perte de charge pour $G=0$. On obtient des graphes sélectionnés de plusieurs expériences faites, que l'on a établi sur la fig 4 et Tab 4.

Expériences . 1.

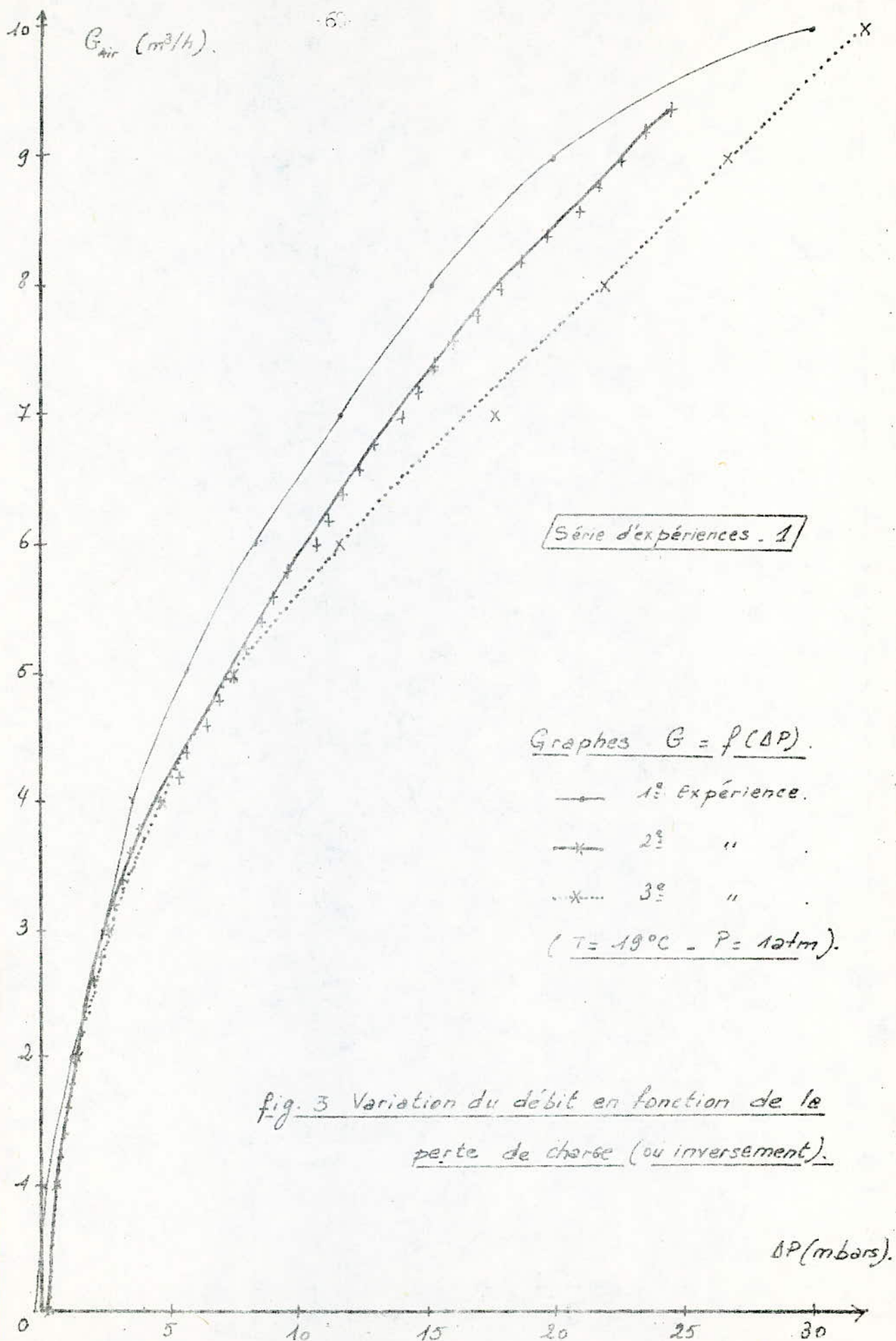
Tableau . 1 $\Delta P = f(G)$

$G_{air} (m^3/h)$	$\Delta P (mbars.)$		
	1 ^{er} Exp.	2 ^{er} Exp.	3 ^{er} Exp.
0	-0.2	0.3	0.3
1	0.1	0.6	0.6
2	1.1	1.4	1.4
3	2.3	2.6	2.6
4	3.5	4.1	4.6
5	5.6	7.4	7.4
6	8.3	10.6	11.6
7	11.6	14.0	17.7
8	15.1	17.8	22
9	19.9	22.5	26.8
10	30.0	.	32.2

EXPERIENCE 2

Tableau . 2 : $\Delta P = f(G, L)$

$G \backslash L$	4.0	0.21	0.65	1.09	1.2	2.0	3.0	3.75	4.0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	19.2	0.6	0.7	1.1	1.3	2	4.2	7.2	0.6
2	49.2	1.8	2.4	3.1	6.3	7.6	16.6	27.6	1.8
3	99.2	3.6	4.5	6.2	12.8	16.7	27.8	68.6	3.5
4	.	6.6	7.8	10.9	25.5	26	77.8	.	5.8
5	.	8.7	12.2	26.3	60.5	70	.	.	8.8
6	.	15.9	17.7	41.3	12.4
7	.	19.1	24.4	16.5
8	.	24.6	43.9	21.0
9	.	31.2	57.7	26.1
10	.	64.8	68.9	35.1



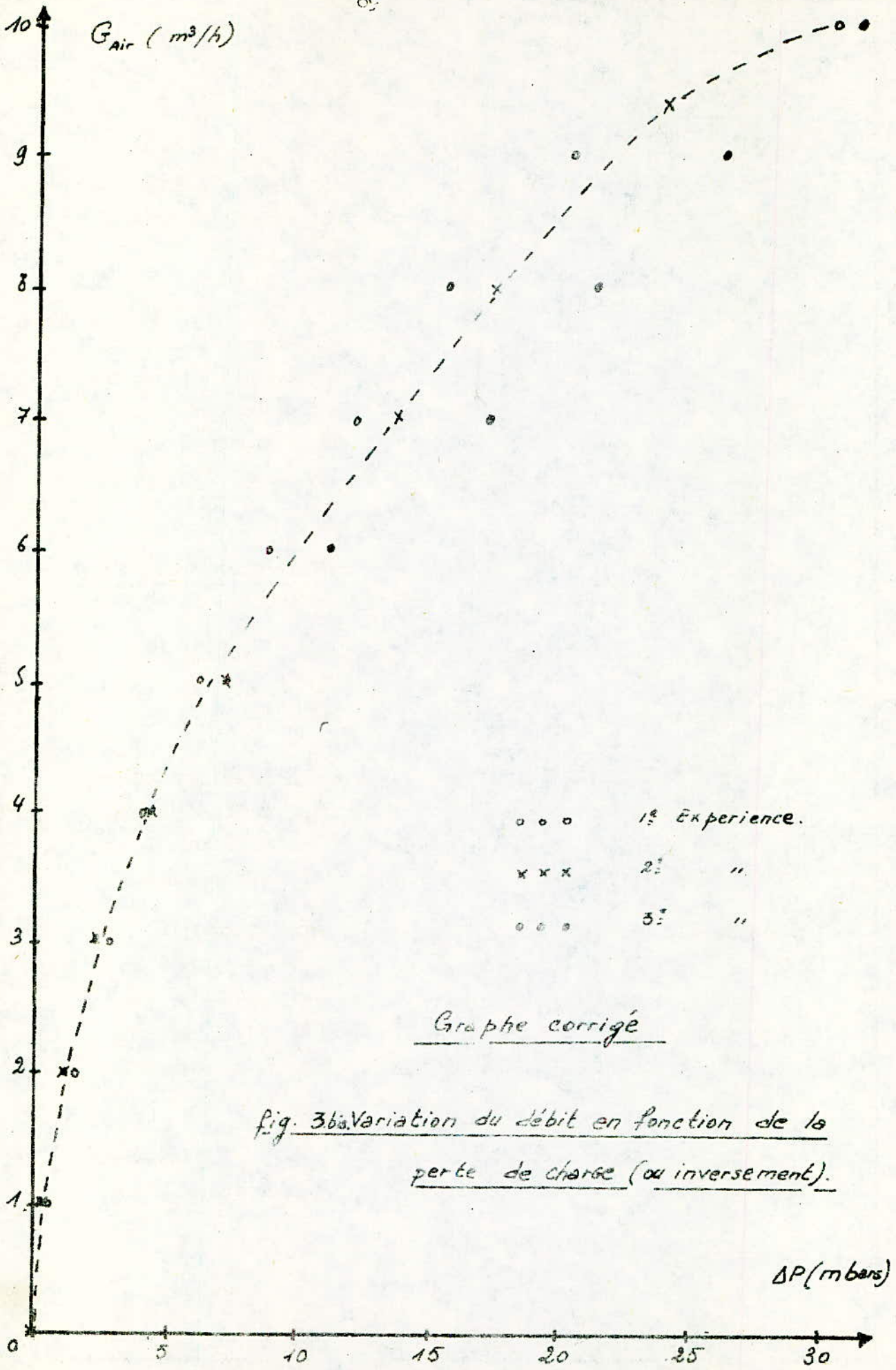


fig. 3ba Variation du débit en fonction de la perte de charge (ou inversement).

On observe que pour ^{de} faibles débits liquides, les pentes de la courbe $\Delta P = f(G)$ sont assez élevées; on peut même assimiler cette courbe à une droite pour un débit liquide nul et pour de faibles débits gazeux.

Le point de charge correspond au passage de l'état d'un mouillage incomplet du garnissage, (le gaz, en certain endroit, n'est pas en contact avec le liquide traversant le garnissage) à un bon mouillage du garnissage où pratiquement le gaz ascendant rencontre tout le liquide descend et subit ainsi une brusque augmentation de la perte de charge sur les graphes; il correspond à la brusque variation de la pente.

Il est assez difficile à déterminer avec précision, mais on peut toute-fois le localiser et déterminer son domaine de présence.

Le point d'engorgement, quand à lui correspond au passage à l'état où le gaz ascendant forme un véritable obstacle au liquide descendant provoquant ainsi un bouillonnement.

Ce point s'interprète, sur les graphes, par une grande variation de la perte de charge pour une faible variation du débit gazeux, soit à une pente, à peu près horizontale, de cette courbe. Il est, de toute façon, plus facile à localiser que le point de charge.

En coordonnées logarithmiques (relations de SHERWOOD, SHIPLER HOLLOWAY et BERTETTI, méthode de LOBO), les points de charge et d'engorgement sont mieux réperables. La première partie de la courbe est analogue à celle obtenue pour un garnissage sec, mais avec pente supérieure par suite de la diminution de la porosité et de l'augmentation des phénomènes de friction.

Ensuite, la pente augmente sans variation visible de l'état de la colonne, par suite d'une rétention de plus en plus grande, d'eau

variation de la perte de charge en fonction des
debits liquides et gazeux

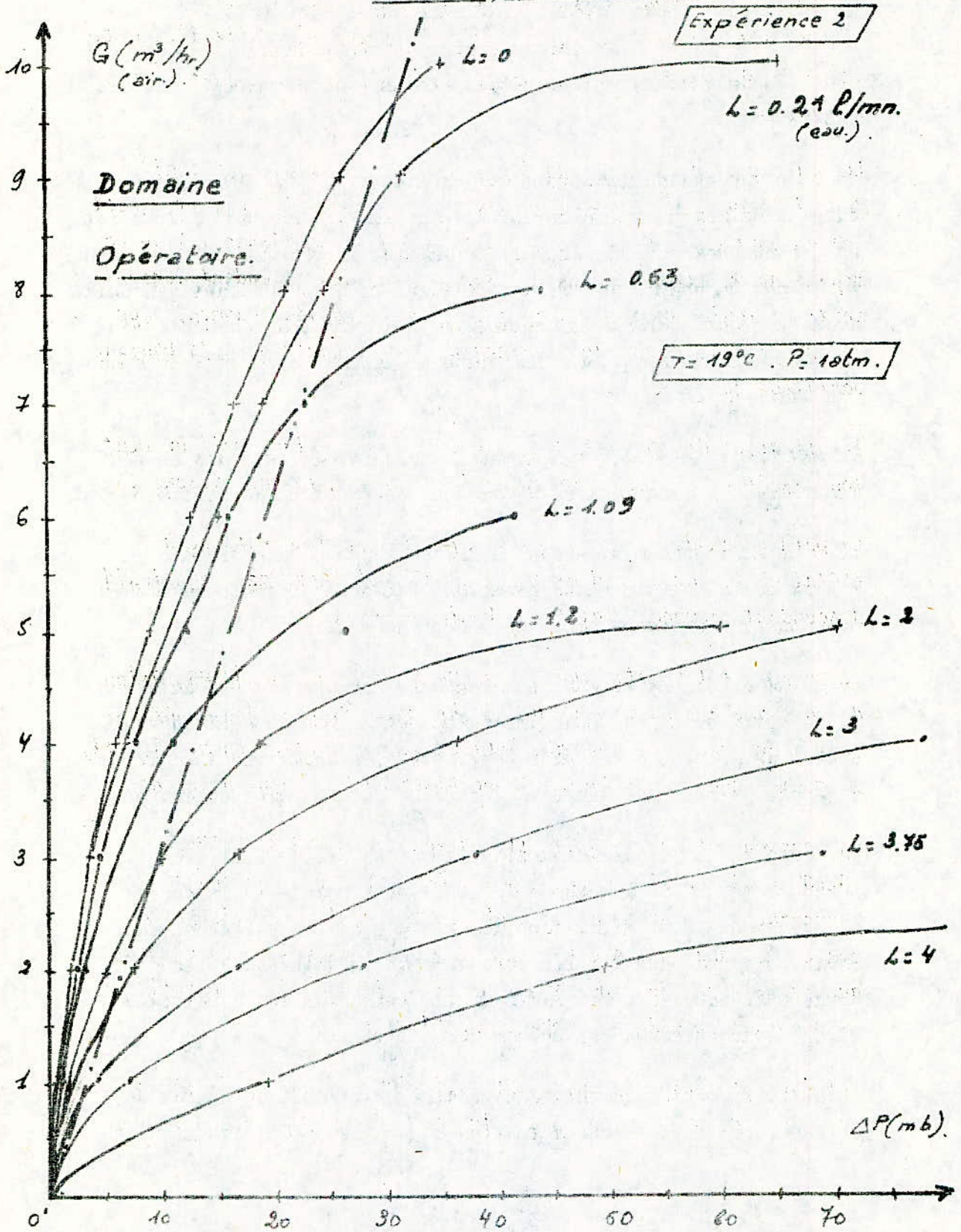


Fig. 4

Détermination des points de charge et d'engorgement

Graphes $\ln(\Delta P) = f(\ln Q)$

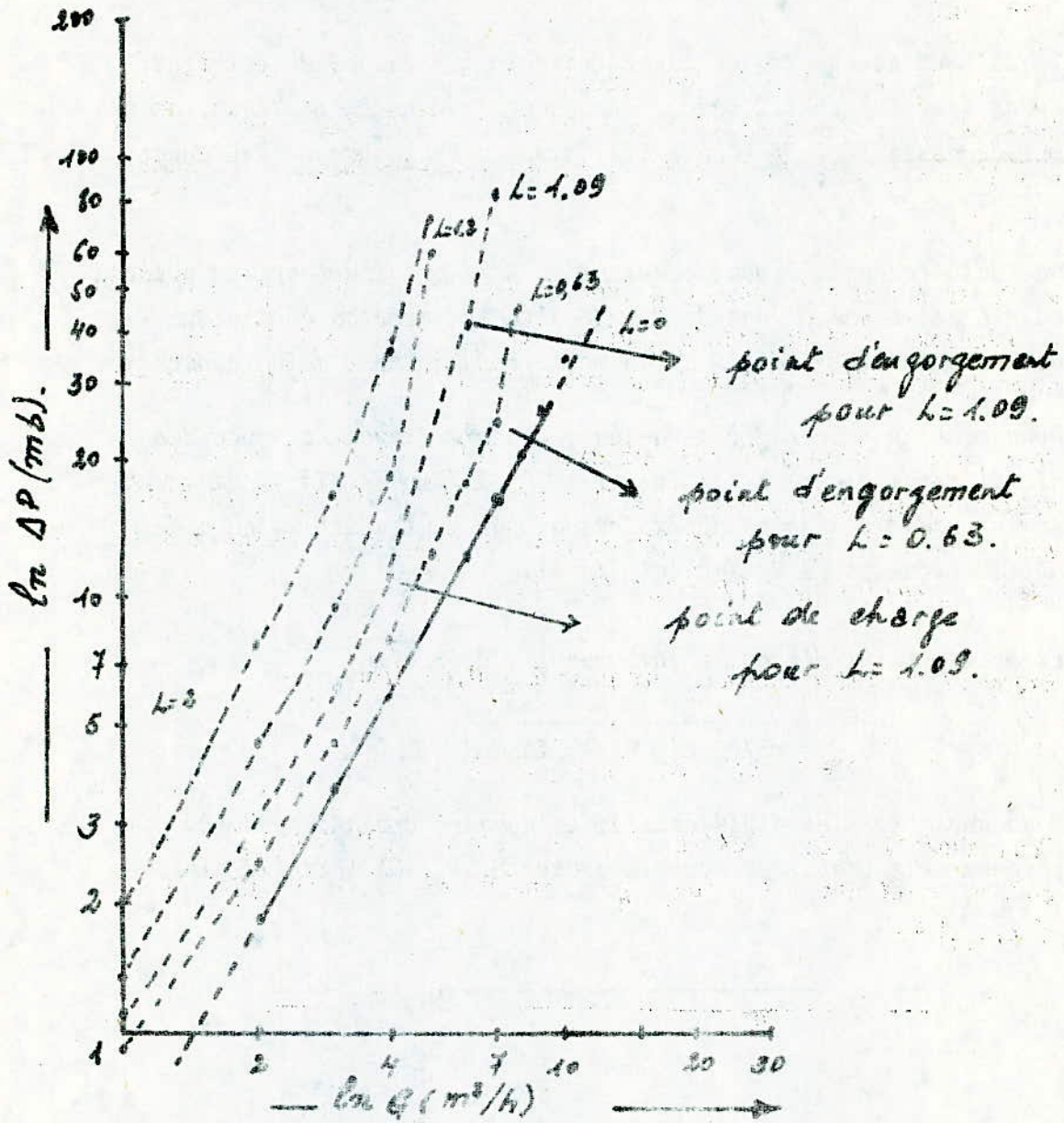


fig. 5.

qui augmente la friction entre les 2 phases. Le point de brusque variation de la pente est dit: Point de charge (LOADING POINT).

Dépassé ce point, la rétention de l'eau croît quasi linéairement et brusquement la pente de la courbe augmente, c'est le point d'engorgement.

Il est indispensable de travailler loin au dessous de ce point. Ayant fixé le débit liquide, il convient, dans la pratique, de ne pas dépasser 50 à 75 % du débit gazeux correspondant à l'engorgement.

De toute façon cela nous convient du fait que l'absorption HCl-eau ne nécessite pas de grands débits d'eau et même au contraire, demande de faibles débits d'eau pour produire de l'acide concentré.

Donc pour de grands débits gazeux, on doit travailler avec des débits liquides assez faibles ($L < 0,63$ l/mn cf. fig 4) et inversement pour de faibles débits gazeux, on peut aller jusqu'à des débits liquides de 2 l/mn (cf fig 4).

Exemples: point d'engorgement pour $L = 0,63$ l/mn

$$G = 7 \text{ m}^3/\text{h} \text{ et } DP = 25 \text{ mb}$$

Pour avoir le plus d'efficacité, le domaine opératoire de la colonne doit être: tel que, la courbe $DP = f(G)$ soit linéaire. (cf. f. 4)

ETUDE EXPERIMENTALE DE L'ABSORPTION HCL-EAU

EXPERIENCE 1.

Pour étudier l'absorption, proprement dite, il a fallu associer la sortie du gaz provenant du réacteur INCX à l'entrée du gaz dans la colonne d'absorption dont nous avons fait l'étude préalablement.

Cette colonne a été remplie initialement par une quantité connue d'absorbant (12 litres d'eau distillée) afin de n'utiliser que le circuit de recyclage pour absorber le gaz chlorhydrique.

La réacteur, quant à lui, a été rempli d'une charge de 20 litres d'acide chlorhydrique (7,12 N) que l'on verse graduellement dans le bouilleur déjà chaud.

Cette réaction de déversement graduel de l'acide dans le réacteur permet de mieux contrôler les débits au cours de la désorption.

On s'est proposé, dans cette expérience de calculer les bilans de matière DÉSORPTION-ABSORPTION, très approximativement du fait que les mesures ne sont pas des plus précises.

On a relevé, au cours du temps, la variation des températures d'entrée du gaz, de sortie de l'absorbant, des vapeurs (de désorption). Les débits gazeux sont restés constants à peu près.

Il faut remarquer que cette expérience a un intérêt purement qualitatif.

La température d'entrée du gaz étant légèrement supérieure (24-25°C) à celle de l'air ambiant (20°C) tandis-que celles de sortie de l'absorbat et des vapeurs ont varié de la température ambiante jusqu'à respectivement 30°C et 107°C pendant 70 mn de chauffe.

Ayant réglé le débit de recyclage de telle façon qu'il respecte les recommandations décrites du chapitre précédent permettant d'éviter l'engorgement, on a observé que le distillat a une couleur anormalement plus jaune que la charge, alors qu'il devait être transparent.

Après quatre (4) heures de manipulation (refroidissement compris), on a analysé les concentrations des:

	C (N) Dist	=	10	(1 ^{er} ballon)
Distillat	C (N) Dist	=	8	(2 ^e ballon)
Absorbat	C (N) ab	=	0,17 N	(Colonne)

Pour le résidu obtenu, d'une couleur bleu verdâtre, on n'a pas pu mesurer la concentration du fait de l'abondant précipité d'hydroxyde des différents métaux corrodés.

Il faut aussi, dire que la couleur anormale du distillat est due essentiellement à la présence de chlorure de fer que l'on a mis en évidence au cours de la neutralisation à soude (4N) avec précipitation d'hydroxyde.

D'après les résultats, il en ressort que la corrosion du réacteur a été très prononcée d'où la nécessité de changer de réacteur et de travailler sur le réacteur émaillé.

EXPERIENCE 2 :

Après les opérations de lavage du réacteur INOX et de distillation d'une solution d'acide nitrique très diluée dans ce même réacteur afin d'en éliminer les rouilles et les dépôts de sels qui se sont produits lors de la désorption du gaz chlorhydrique, on a raccordé la colonne d'absorption au 2ème réacteur dit ÉMAILLÉ, jugé plus résistant et moins attaqué par l'acide à des températures de chauffe de l'ordre de 150°C.

On a procédé de même que précédemment en reliant la sortie des gaz du réacteur émaillé (8. cf fig. 1 bis) à l'entrée des gaz dans la colonne, et on s'est proposé de faire les mêmes relevés de mesures que lors de la précédente expérience.

On remplit ce réacteur avec une charge de 12 litres d'Hcl (à 6,84 N), et la colonne d'absorption avec 12 litres de solution absorbante d'Hcl (à 0,17 N).

On n'observe le dégagement gazeux que vers une température de vapeurs de 90°C. La désorption d'Hcl se fait avec un débit très faible (0,5 M³/h) et cela pendant une durée de temps assez réduite (40 mn) c'est-à-dire juste à une température de vapeurs de 102 - 103°C, ce qui est normal puisque c'est à cette température que l'eau est déjà vapeur, donc, avec la condensation de l'eau, le débit gazeux s'annule automatiquement du fait de l'absorption d'Hcl gazeux par l'eau.

On remarque que la température de sortie de l'absorbat en bas de colonne d'absorption, varie de la température ambiante (21°C, celle d'entrée du gaz, puisque ce dernier est bien refroidi dans la longue conduite désorbeur-absorbeur), à une température de 28-29°C, ce qui veut dire que l'absorption d'Hcl dans l'eau se fait exothermiquement.

On remarque aussi que la température des vapeurs et de la charge bouillante se stabilisent (au bout de 90 mn de chauffe) à respectivement 104°C et 108°C , soit des températures très voisines de celle de l'azéotrope ($107,5^{\circ}\text{C}$).

En effet, il fallait s'y attendre, car l'acide chlorhydrique à cette concentration (6,84 N), très voisine de celle de l'azéotrope (6,4 à 6,5 N), bout à peu près comme un corps pur, c'est-à-dire que le gaz HCl et l'eau se volatilisent presque simultanément d'où la très faible quantité de gaz HCl désorbée et l'obtention presque immédiate de distillat.

Cet acide est donc indésorbable. Pour désorber l'acide gazeux le plus facilement, il faut avoir les concentrations les plus éloignées possible de celle de l'azéotrope.

EXPERIENCE 3:

Manipulation:

Dans cette expérience on a pris comme charge 10 l d'Hcl à 8,6 N et comme absorbant, celui de l'expérience précédente soit 12 l d'Hcl à 0,18N. On ouvre certains robinets de la canalisation du désorbeur afin de travailler sous pression atmosphérique tout en évitant les fuites de gaz.

On règle la consigne du chauffage à 130°C et on allume le circuit de chauffage, avec le déclenchement du chronomètre.

On relève, à intervalles de temps réguliers, les températures d'entrée et de sortie de la solution, dans la colonne d'absorption (T_6 et T_3), la température des vapeurs dans le réacteur (à l'aide d'un thermomètre plongé dans l'huile d'un "doigt de gang"), la température de l'huile chauffante et le débit gazeux d'Hcl (en vérifiant que la température d'entrée du gaz est bien celle de l'air ambiante, soit 22°C).

OBSERVATION:

La température d'entrée de la solution dans la colonne d'absorption varie sensiblement (augmentation due à l'échauffement causé par la pompe centrifuge) et puis se stabilise.

La température de sortie de la même solution augmente une première fois assez sensiblement à cause du même effet que précédemment, ensuite elle croît brusquement avec le début du dégagement gazeux, cette augmentation, due à la dissolution du gaz Hcl dans l'eau, atteint un maximum (correspondant au débit gazeux maximum, à un intervalle de temps près, décalage, dû au temps que met le gaz pour faire le trajet désorbeur → absorbeur).

Enfin cette température diminue avec la diminution du débit gazeux, tendant vers la valeur de départ. La température des vapeurs quant à elle augmente très vite avec celle du chauffage, avant de se stabiliser très vite à 107 °C environ (Azéotrope).

On remarque que le débit gazeux commence à diminuer exactement à 100°C (début de condensation) pour s'annuler quand la température de vapeur se stabilise à 107-108°C.

Il faut signaler que le débit liquide (partie recyclage) est constant.

EXPERIENCE 4:

Manipulation:

On a opéré dans cette série d'expériences de la même façon que dans l'expérience 3 sauf que l'on dose l'absorbat régulièrement au cours du temps. La consigne du chauffage a été réglée à 150°C. La charge est 20 litres d'Hcl (8,6N). Nous avons pris 11,9L d'Hcl (2,2N) comme solution absorbante. Cet absorbat est celui que l'on a concentré dans l'expérience 3.

OBSERVATION :

On observe le même phénomène que précédemment avec en plus l'augmentation de la concentration de l'absorbat. Cette augmentation cesse avec l'annulement du débit gazeux.

Il faut signaler que le distillat a une concentration relativement élevée. Cela revient au fait que la quantité d'eau distillée est assez faible mais suffisante pour dissoudre une grande partie du gaz désorbé et faire diminuer ainsi le débit gazeux d'Hcl.

Les résidus quant à eux ont une concentration (prévisible) identique à celle de l'azéotrope.

TABLEAU. 1

EXPÉRIENCE. 5

t (mn.)	T_1 (°C)	T_2 (°C)	T_{vap} (°)	T_{huile} chauff.	$\frac{V_{gaz}}{V_A}$	observations.
0	22	22	22	25	0	
10	23	23	24	70	0	
15	23	24	27	90	0.35	début GAZ
20	23	25	34	105	0.55	
30	24	25	60	120	0.7	
35	24	25	79.5	130	0.8	
40	24	29	89.6	130	0.8	
45	24	33	94	130	0.8	
50	24	39	98	130	0.9	
55	23	41	99.5	120	0.9	
60	23	42	101	120	0.9	
65	23	45	102	130	0.6	début distillat.
70	24	45	103	130	0.6	
75	24	46	104	130	0.5	
85	24	45	105	130	0.5	
90	25	44	105.2	120	0.4	
95	25	43	105.4	130	0.4	
100	25	41	105.5	130	0.4	
105	25	40	106	130	0.3	
110	25	39	106.5	130	0.25	
120	25	38	107.3	120	0.2	
130	25	36	105.3	130	0	Fin GAZ →
145	25	36	106.3	130	0	
160	25	32	106.4	120	0	
180	25	31	106.5	130	0	
195	24	29	106.5	130	0	
205	23	28	107	130	0	

.Charge : 10 l. HCl. (8.6 N).

.Absorbant : 12 l. HCl ($C_0 = 0.19 N$) . (finale = 2 N.)

.Distillat : 0,24 l. HCl (10.72 N).

.Résidu : 9 l. HCl (6.3 N)

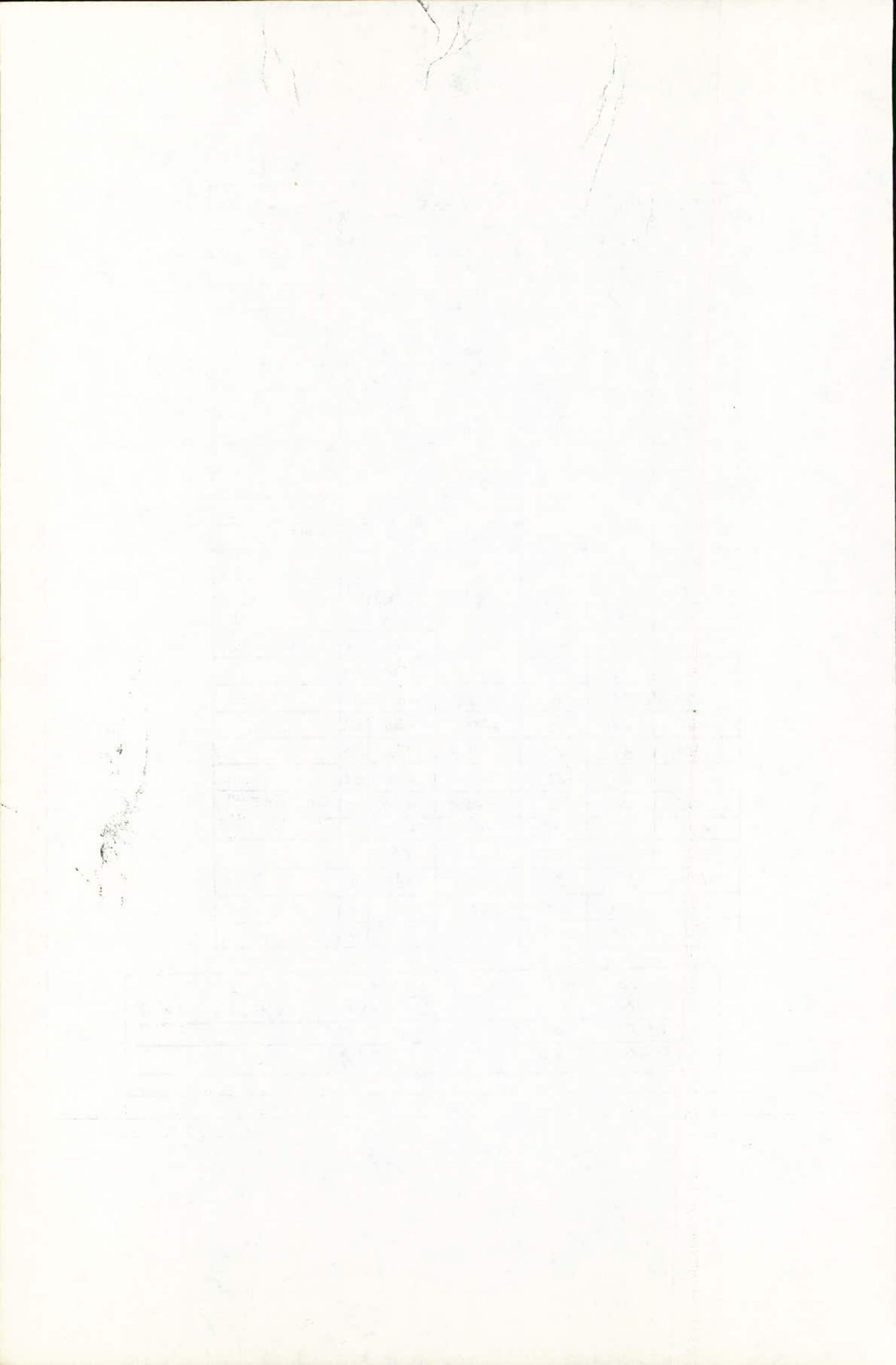
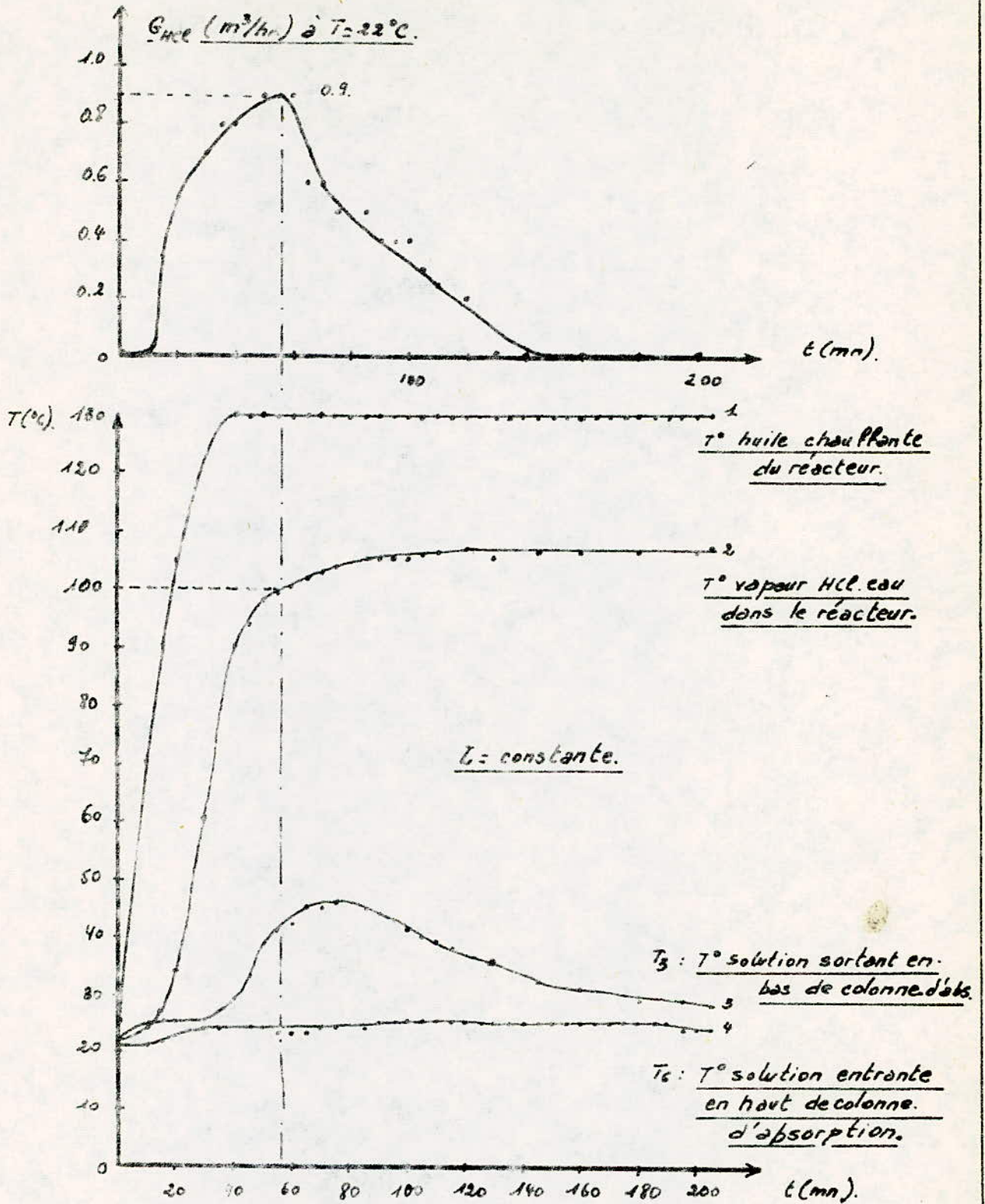


Fig. 1 / Expérience 3.

variation des paramètres (T, G, QW) en fonction de t .



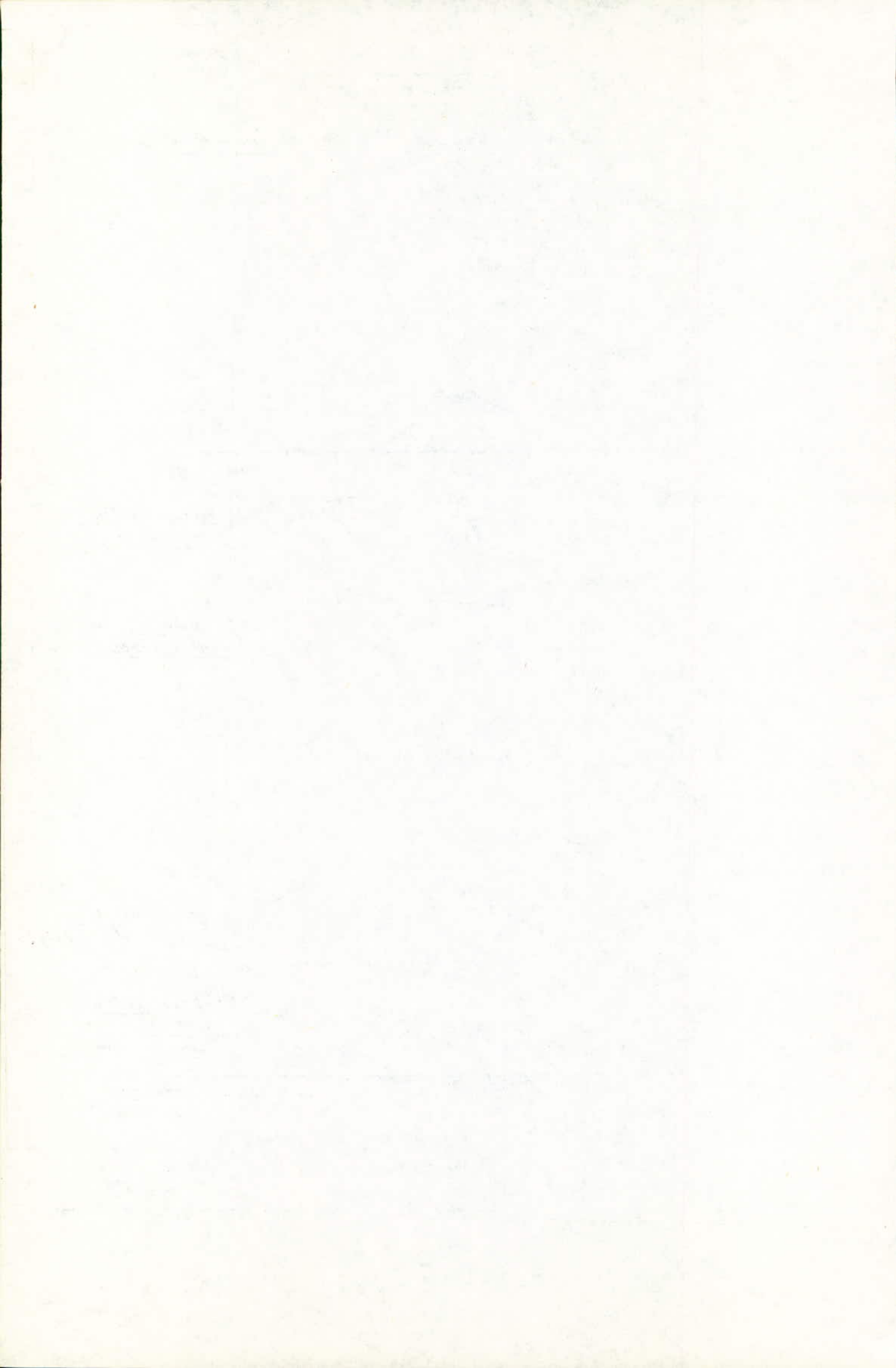


TABLEAU 2

EXPÉRIENCE 4

t (mn)	T ₂ (°C)	T ₃ (°C)	T _{vap} (°C)	T° huile chauffante	CCN à bs.	g HCl (m ³ /h)	Observations
0	22	22	22.5	23	2.2	0	
10	23	25	23	58	2.2	0	
14	24	27	24	80	2.2	0.4	début CAZ
20	24	27	24.5	128	2.3	0.5	
40	25	29	59.5	150	2.36	0.5	
50	26	31	80	150	2.4	0.5	
55	26	44	99.5	150	2.5	1.2	
60	25	52	94.2	150	2.7	1.7	
65	25	55	96	150	3.05	1.6	
70	25	57	98	150	3.1	1.4	
75	25	59	99.5	150	3.4	1.3	
80	25	64	100.5	150	3.92	1.2	
85	25	63	102.5	150	4.1	1.0	début dist.
90	26	60	104	150	4.5	0.7	
95	26	58	105	150	4.7	0.7	
100	26	56	105.3	150	4.75	0.7	
110	26	53	106	150	5.0	0.6	
120	25	49	108	150	5.2	0.5	
130	27	46	108.5	150	5.2	0.4	
140	27	44	109	150	5.53	0.3	
150	27	42	109	150	6.06	0.2	
180	27	38	110	150	-	0	Fin CAZ →

charge : 20 l. HCl (4.6N).

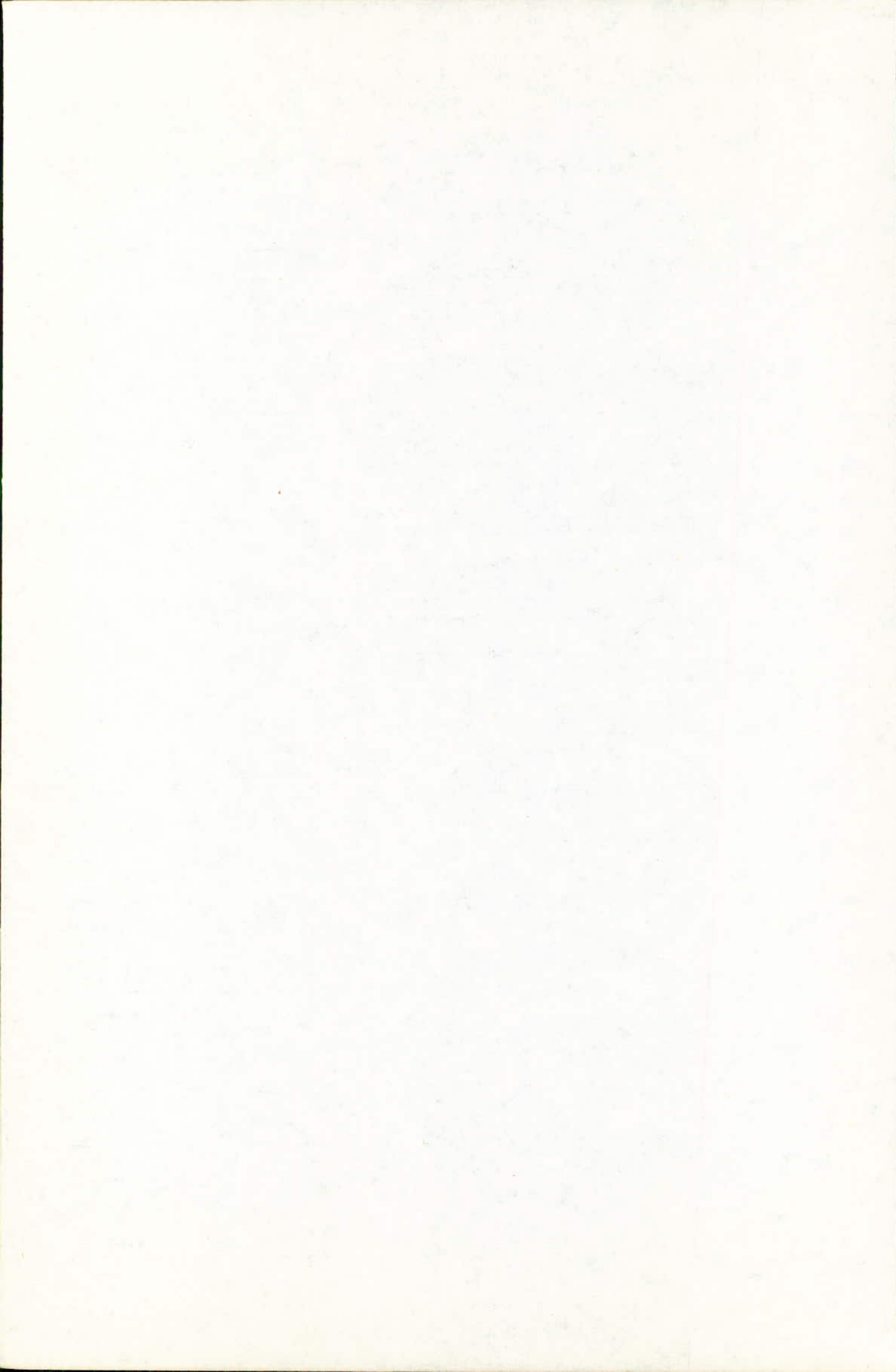
Absorbant : 4.3 l. HCl (3.2N). (C finale = 6N)

Distillat : 5.5 l. HCl (8.9N).

Résidu : 14 l. HCl (5.35N).

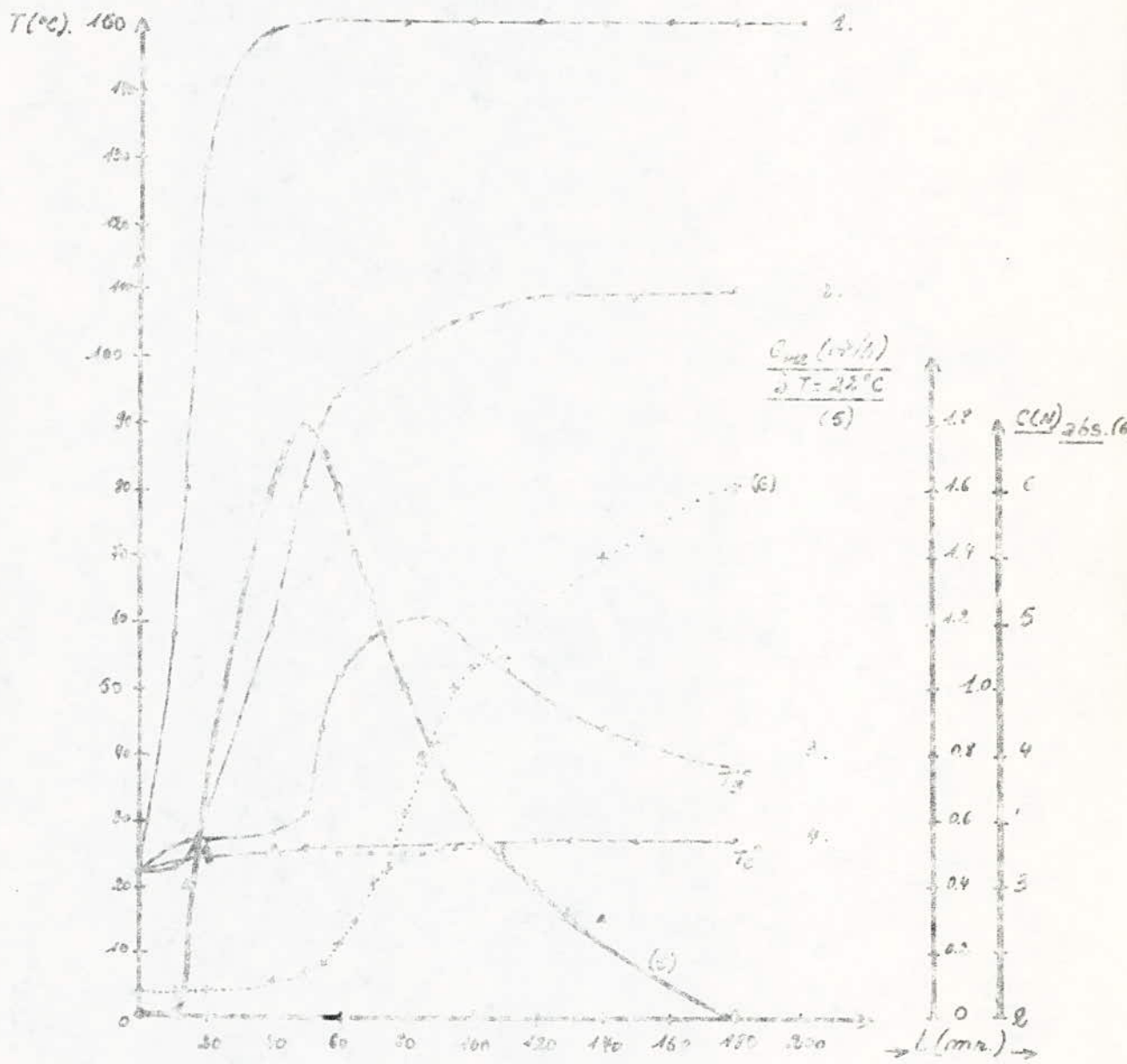
T₃ : T° de sortie de la solution en bas de colonne.

T₂ : T° d'entrée " " " " haut " "



variation des paramètres (T° , θ , $S(N)$) en fonction de t .

fig 2 / EXPÉRIENCE. 41



Si le distillat, au début de condensation, est retiré après que le dégagement gazeux ait cessé, le distillat de la suite de l'opération aura la même concentration que celle du résidu (6,3N) car c'est le cas de l'azéotrope ou le mélange bout comme un corps pur (107,5°C), avec la même volatilité pour les deux (2) constituants.

Le distillat obtenu, de par sa transparence, paraît très pur que l'absorbat lequel est coloré en jaune.

Cette couleur met en évidence la présence d'impuretés due à la corrosion de certains éléments (tuyauterie, joints) par l'acide gazeux.

Le distillat, . n est traité que dans la verrerie, alors le gaz Hcl passe dans une conduite en plastique.

BILAN - EXPÉRIENCE 3.

1. Quantité d'HCl contenue dans 10 l de charge à 8.6 N:

$$1 N \longrightarrow 10 \times 36.5 \text{ gr}$$

$$8.6 \longrightarrow z$$

$$z = \underline{3.14 \text{ kgr.}}$$

2. Quantité d'HCl gazeuse absorbée dans 12 l. d'eau acidulée à 0.18 N. (Concentration finale C = 2 N).

$$1 N \longrightarrow 12 \times 36.5 \text{ gr.}$$

$$(2 - 0.18) \longrightarrow y$$

$$y = \underline{0.90 \text{ kgr.}} \text{ soit } 28.7\% \text{ de celle de la charge.}$$

3. Quantité d'HCl contenue dans 0.24 l de distillat à 10.72 N:

$$1 N \longrightarrow 0.24 \times 36.5 \text{ gr.}$$

$$10.72 N \longrightarrow \bar{z}$$

$$\bar{z} = \underline{0.1 \text{ kgr}} \text{ soit } 3.18\% \text{ de celle de la charge.}$$

4. Quantité d'HCl contenue dans 9 l. de Résidu à 6.3 N:

$$1 N \longrightarrow 9 \times 36.5 \text{ gr.}$$

$$6.3 N \longrightarrow w$$

$$w = \underline{2.07 \text{ kgr.}} \text{ soit } 65.9\% \text{ de celle de la charge.}$$

5. Bilan des dérivés de la charge:

$$x' = y + \bar{z} + w = \underline{3.07 \text{ kg}}$$

soit environ 2 à 3% de perte.

BILAN - EXPÉRIENCE. 4.

1. Quantité d'HCl contenue dans 20 l. de charge à 8.6 N:

$$1N \longrightarrow 20 \times 36.5g.$$

$$8,6N \longrightarrow x$$

$$x = \underline{6,28 \text{ kgr.}}$$

2. Quantité d'HCl absorbée dans 11.9 l. d'HCl à 2.2 N:

(concentration finale: $C = 6N$).

$$y = \underline{1,65 \text{ kgr}} \text{ soit } 26,3\%$$

3. Quantité d'HCl contenue dans 4.5 l. de distillat à 8.9 N:

$$z = \underline{1,35 \text{ kg}} \text{ soit } 21,5\% \text{ de la charge (HCl).}$$

4. Quantité d'HCl contenue dans 14 l. de résidu à 6.35 N:

$$w = \underline{3,24 \text{ kg}} \text{ soit } 51,6\%.$$

5. Bilan des dérivés de la charge:

$$x' = \underline{6,24 \text{ kg}} \text{ soit environ } 0,6 \text{ à } 0,7\% \text{ de perte.}$$

Conclusion:

Donc un acide de concentration 9N, environ, libère 25 à 30% du gaz dissout sous forme de gaz, alors qu'un acide de concentration 6.35 à 6.4 N ne libère pas de gaz HCl du fait de l'azéotrope. Donc finalement la quantité de gaz à absorber croît avec la concentration de l'acide à purifier, et pour une concentration donnée, fixée, cette quantité croît linéairement avec celle de la charge. -

C O N C L U S I O N

Pour conclure, on peut dire que les résultats obtenus ont des intérêts autant qualitatifs que quantitatifs. Ce travail nous a permis de voir tout d'abord le comportement du système Hcl-eau en fonction de la température et d'autres paramètres tels que les concentrations, temps, chauffage, etc...

Le travail étant purement pratique, on n'a pas jugé bon de se documenter dans la bibliographie pour déterminer l'existence et enfin la localisation de l'azéotrope. Une étude théorique plus poussée, dans ce travail, aurait diminué l'intérêt pratique de ce projet qui avait pour but principal, le démarrage et l'utilisation des appareillages EIVS, acquis par le département, à la production d'acide pur.

Une fois connu le comportement du système Hcl-eau (désorption globalement), il a fallu déterminer les caractéristiques de la colonne sur laquelle on allait appliquer le phénomène d'absorption.

Les points de charge, d'engorgement, les courbes caractéristiques $\Delta P = f(G)$ et $\Delta P = f(G, L)$, et enfin le domaine opératoire étant déterminés par ces expériences, l'application à cette échelle s'aurait immédiate.

La dernière partie, enfin, des manipulations consiste à avoir des résultats pouvant servir à connaître qualitativement le phénomène de l'absorption et d'établir les bilans de matières qui peuvent donner une idée du rendement et de l'efficacité du système désorbeur - absorbeur.

Les résultats ont montré que les pertes sont très faibles, que le rendement était assez élevé et que l'absorption n'intervient que si les concentrations des acides à purifier étaient supérieures à 6,4 N. Dans d'autres cas, il est plus économique de distiller l'acide, ($C \leq 6,4 \text{ N}$) sans courir le risque de pollution atmosphérique. Donc l'absorption enfin de compte, n'a servi dans cet exemple qu'à purifier les rejets gazeux de la distillation.

Dans la colonne d'absorption elle-même, il n'y a que la partie absorption isotherme qui est importante, la partie supérieure est rarement utilisée dans le cas HCl eau du fait de la très grande solubilité.

On peut dire que les résultats obtenus sont aptes à contribuer à la poursuite de l'étude de l'absorption dans cette colonne, afin, de déterminer les coefficients de transfert de matières des différents corps étudiés la HEPT et le NUT de la colonne ce que l'on n'a pas pu faire, les moyens de bord étant très limités.

Comme le but était de produire du gaz chlorhydrique que l'on absorbe dans la colonne, on a jugé bon d'utiliser un réacteur (EIVS) comme désorbeur.

Le premier réacteur (INOX) s'étant avéré inadaptable à la désorption, de par sa grande corrosivité par l'acide et surtout à haute température, on a utilisé le réacteur en acier vitrifié, lequel a été d'une grande efficacité en plus de sa neutralité envers les acides.

On pourrait dire que la partie désorbteur de notre manipulation ne touche pas à notre étude, mais cela nous a quand même servi à faire démarrer deux réacteurs de types différents et d'en connaître les fonctionnements d'une manière assez parfaite, et cela en plus de l'absorbteur.

Pour terminer, enfin, il faut avouer que ce travail assez laborieux, aurait nécessité la présence de plusieurs personnes pour être mené à la perfection.

On a opéré tant bien que mal, avec les moyens mis à notre disposition. L'aide de Monsieur AMANOWICZ, ainsi que sa contribution a été d'une grande utilité. On tient à le remercier encore une fois, ainsi que tous les membres du Jury pour avoir bien voulu examiner ce modeste ouvrage.

B I B L I O G R A P H I E

NORMAN. *Absorption, Distillation and Cooling*

TREYBAL. *Chemical Engineering Series*

TECHNIQUES DE L'INGENIEUR. *Génie Chimique*

