

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

ETUDE DE LA SOLUBILITE DE SO₂ DANS H₂SO₄ EN FONCTION DE LA TEMPERATURE ET DE LA PRESSION

F. Domka^a; J. Miciukiewicz^a; W. Zmierczak^a; A. Juszczak^a

^a Department de Cinétique et Catalyse, Institut de Chimie, Université A. Mickiewicz, Poznań, Grunwaldzka 6, Pologne

To cite this Article Domka, F. , Miciukiewicz, J. , Zmierczak, W. and Juszczak, A.(1981) 'ETUDE DE LA SOLUBILITE DE SO₂ DANS H₂SO₄ EN FONCTION DE LA TEMPERATURE ET DE LA PRESSION', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 10: 1, 61 — 65

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648108078273

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648108078273>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

ETUDE DE LA SOLUBILITE DE SO₂ DANS H₂SO₄ EN FONCTION DE LA TEMPERATURE ET DE LA PRESSION

F. DOMKA, J. MICIUKEWICZ, W. ZMIERCZAK, et A. JUSCZAK

Department de Cinétique et Catalyse, Institut de Chimie, Université A. Mickiewicz, 60-780 Poznań,
Grunwaldzka 6, Pologne

(Received May 27, 1980)

Dans le présent travail nous avons étudié la solubilité de SO₂ dans l'acide sulfurique concentré en fonction de la pression et de la température. En se basant sur cette étude nous avons établie la formule empirique permettant les calculs de la quantité de SO₂ dilué dans H₂SO₄ pour une certaine pression et une certaine température.

The dependence of SO₂ solubility in concentrated sulphuric acid on temperature and pressure has been investigated. An empirical formula enabling to calculate the amount of SO₂ dissolved in H₂SO₄ at any temperature and pressure was derived on the grounds of the obtained data.

INTRODUCTION

La littérature qui concerne les problèmes de la solubilité et de l'absorption de SO₂ dans l'acide sulfurique et dans l'oléum est peu nombreuse et contient seulement quelques aspects du problème concernant particulièrement les conditions normales de température et de pression.

Dans les tableaux nous trouvons les données sur la solubilité de SO₂ dans l'acide sulfurique et dans l'oléum en conditions normales, la température étant comprise entre 10 et 100°C.¹ Ceci concerne aussi la solubilité de SO₂ 6% dans H₂SO₄. Pour mettre au point la production de l'acide sulfurique par la méthode de pression il nous faut plus d'information concernant la solubilité de SO₂ dans l'acide sulfurique concentré sous pression et à la température allant jusqu'à 100°C.

En se référant aux études sur la solubilité de O₂ dans HNO₃² nous avons étudié la solubilité de SO₂ dans l'acide sulfurique concentré en fonction de la pression et de la température. Nous avons fait les mesures pour les températures comprises entre 20 et 100°C et pour les pressions allant jusqu'à 20 atm. en utilisant SO₂ 6% dans l'azote comme absorbat. En se basant sur les données expérimentales nous avons établie une formule qui permet les calculs de la solubilité de SO₂ dans H₂SO₄ pour une certaine pression et une certaine température.

MÉTHODES D'ETUDE

Les expériences ont été faites avec un l'appareillage en acier résistant aux acides, symbol OH22N24-T4MCu (Figure 1).

Dans l'autoclave revêtu de teflon on a placé un bêcher contenant 200 ml de H₂SO₄ 6% (chim. pur) initialement purifié des gaz par chauffage sous un refroidisseur à retour. Après, à partir d'une bouteille à gaz (2) on a fait passer par un doseur (3a) le mélange de gaz secé contenant SO₂ 6% dans N₂. Après l'absorption le gaz a été dégagé par le robinet à aiguille placé dans la cuve d'autoclave (3b). La vitesse d'écoulement du gaz a été fixée à 3 dm³/h; elle a été mesurée à l'aide d'un rotamètre. La composition chimique du gaz a été analysée par chromatographie. La pression du gaz à l'intérieur de l'autoclave a été mesurée à l'aide d'un manomètre sensible (9).

Au cours de l'expérience l'autoclave a été placé dans un thermostat rempli de glycérine. La température a été mesurée à l'aide d'un thermomètre à mercure monté sur la cuve d'autoclave (8). Le processus d'absorption a duré 10h jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. A l'intérieur de l'autoclave la pression a été maintenue constante par le réglage de la soupape d'échappement.

Après la saturation du H₂SO₄ par le gaz SO₂ on a coupé l'arrivée du gaz à l'autoclave et on a augmenté la température à 120°C. Le bioxyde du

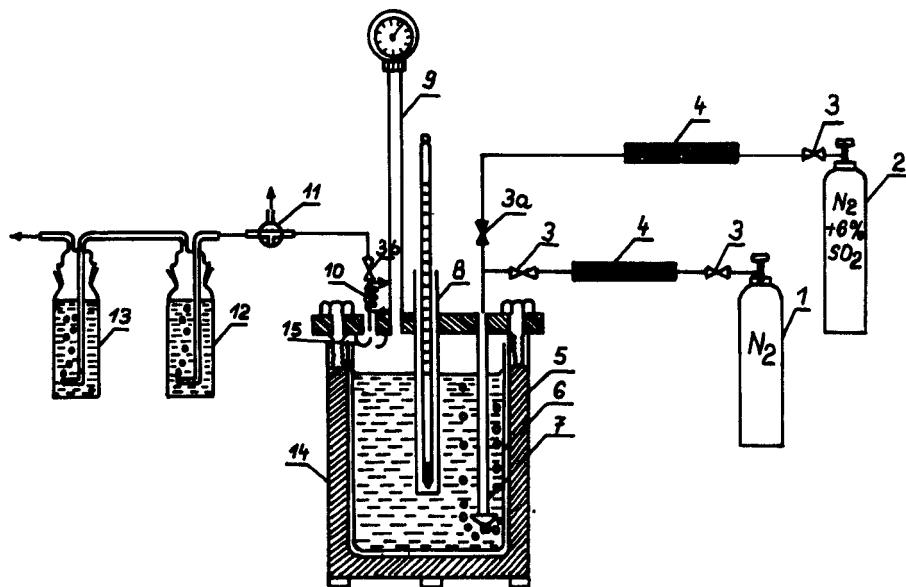


FIGURE 1 Appareillage utilisé pour l'étude de la solubilité de SO_2 dans H_2SO_4 concentré en fonction de la température et de la pression. 1-bouteille avec N_2 ; 2-bouteille avec $\text{N}_2 + \text{SO}_2$ 6%; 3-robinet à aiguille; 4-colonnes de séchage; 5-autoclave; 6-bécher en verre; 7-conduite d'échappement; 8-thermomètre; 9-manomètre; 10-refroidisseur à l'eau; 11-soupape à trois voies; 12, 13-laveurs avec J_2 ; 14- H_2SO_4 ; 15-déflegmateur de vapeur.

soufre absorbé a été lavé par l'azote et placé dans les laveurs contenant la solution d'iode. La concentration de SO_2 a été établie par iodométrie. Dans le laveur de contrôle (13) contenant la solution d'iode on a vérifié le degré d'absorption de SO_2 . Dans les calculs on a pris en considération l'espace vide, libre de H_2SO_4 ; on l'a mesuré avant chaque mesure et on l'a deduit des résultats. Dans le tableau nous indiquons les moyennes des trois mesures; la moyenne d'erreur de la reproductibilité a été 3%.

RESULTATS ET DISCUSSION

En général le degré de la solubilité des gaz dans les liquides dépend de la nature du gaz et du liquide, la température et la pression jouent un rôle prépondérant. Dans les solution diluées et dans les systèmes qui présentent des petits changements de pression cette dépendance est réglée par la loi d'Henry. Dans les solutions concentrées et dans les systèmes qui présentent des grandes pressions il arrive que les différentes déviations ne permettent pas la détermination directe de la relation entre la quantité du gaz dilué la pression et la température.

Pour les besoins pratiques nous avons étudié la solubilité de SO_2 dans H_2SO_4 concentré en fonc-

tion de la température et pour des pressions allant jusqu'à 20 atm.

Les résultats sont présentés dans le Tableau I et sur la Figure 2. On a observé qu'avec l'augmentation de la température la solubilité de SO_2 dans H_2SO_4 diminue. La solubilité de SO_2 en fonction de la température et de la pression change dans des limites étroites. En général on peut l'expliquer par l'interaction des molécules de SO_2 avec H_2SO_4 (chaleur de la solubilité, polarité des molécules, dissociation etc.).

En se basant sur cette étude on a essayé d'établir les relations mathématiques existantes entre la solubilité de SO_2 , la température et la pression. Comme point de départ nous avons pris le graphique empirique (Figure 2) qui présente la relation entre la solubilité de SO_2 dans H_2SO_4 concentré et la température. Pour la pression déterminée c'est une dépendance linéaire. Cette fonction peut être présentée de la façon suivante:

$$V_{\text{SO}_2} = Kt + b$$

ou:

$$V_{\text{SO}_2} = \text{solubilité de SO}_2 \text{ dans H}_2\text{SO}_4 \text{ g SO}_2/100 \text{ g H}_2\text{SO}_4$$

$k = \text{coefficient de directivité de la droite}$

t = température (°C)

$b =$ valeur de V_{SO} , pour la température 0°C.

TABLEAU I

Résultats expérimentaux de la solubilité du bioxyde de soufre à partir des gaz contenant 6 % de SO₂ (dans N₂) dans l'acide sulfurique (96 % p.p.a.) en fonction de la température et de la pression. (Nombre de grammes de SO₂ dans 100 g du diluant)

Nr	Pression atm	Température (°C)				
		20	40	60	80	100
1	1,0	0,230	0,146	0,128	0,109	0,106
2	5,0	0,487	0,434	0,346	0,287	0,250
3	10,0	0,607	0,550	0,482	0,432	0,332
4	15,0	0,855	0,691	0,567	0,509	0,398
5	20,0	1,069	0,942	0,778	0,698	0,596

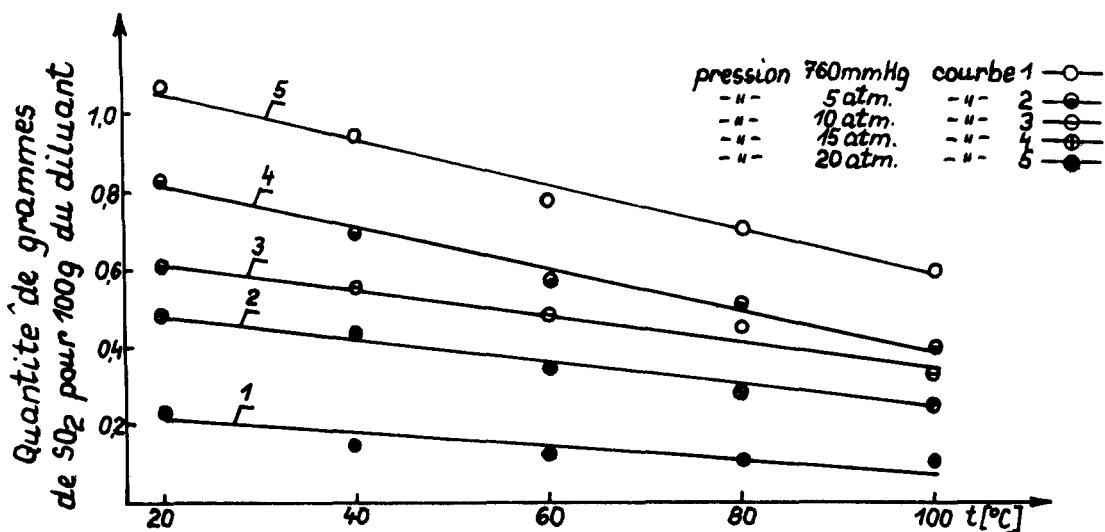
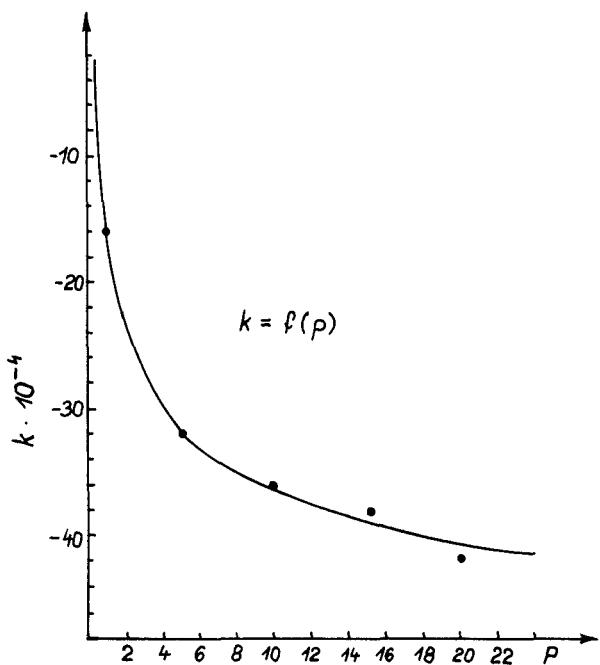
Pour généraliser cette équation pour une certaine pression choisie on a présenté le coefficient de directivité (k) en fonction de la pression

$$k = f(p)$$

A partir de la Figure 2 on a calculé graphiquement les coefficients de directivité (k_i) pour les cinq pressions étudiées (p_i) et on a fait le graphique (Figure 3).

D'après ce graphique expérimental il apparaît que la relation $k = f(p)$ est une fonction puissance. Pour obtenir la forme analytique de cette fonction on a calculé les valeurs des paramètres de régression après avoir changé la fonction non-linéaire de régression

$$k = cp^x \quad (2)$$

FIGURE 2 Solubilité de SO₂ en fonction de la température pour une pression établie.FIGURE 3 Relation empirique $k = f(p)$.

$c, \alpha = \text{const. en forme linéaire}$

$$\log k = \alpha \log p + \log c \quad (3)$$

après la substitution:

$k' = \log k, \alpha' = \alpha, p' = \log p, c' = \log c$, on obtient:

$$k' = \alpha' p' + c' \quad (4)$$

pression 760mmHg courbe 1 (open circles)
 5 atm. (open circles)
 10 atm. (open circles)
 15 atm. (open circles)
 20 atm. (open circles)

Après cette transformation on a fait l'analyse linéaire de régression de la fonction et on a calculé les coefficients de régression à partir des formules:

$$\alpha' = \frac{\sum_{i=1}^n (p'_i - \bar{p}')(k'_i - \bar{k}')}{\sum_{i=1}^n (p'_i - \bar{p}')^2} \quad (5)$$

$$c' = \bar{k}' - \bar{p}'$$

où:

n = nombre de mesures

\bar{p}' = valeur moyenne de p'

\bar{k}' = valeur moyenne de k'

Le paramètre α' nous donne la valeur approximative de l'exposant de régression puissance, qui est égal:

$$\alpha' = \alpha = -0.676 \quad (6)$$

Pour connaître le paramètre c on a calculé l'antilogarithme de la valeur c' :

$$c = (\log)^{-1} c' = 0.0026 \quad (7)$$

Ainsi on a obtenu la relation:

$$k = 0.0026p^{-0.676} - 0.0042 \quad (8)$$

D'après la Figure 4 il apparaît qu'il existe une bonne coïncidence entre la fonction empirique $k = f(p)$ et $k = 0.0026 p^{-0.676}$ calculé théoriquement. Pour calculer la valeur du facteur libre

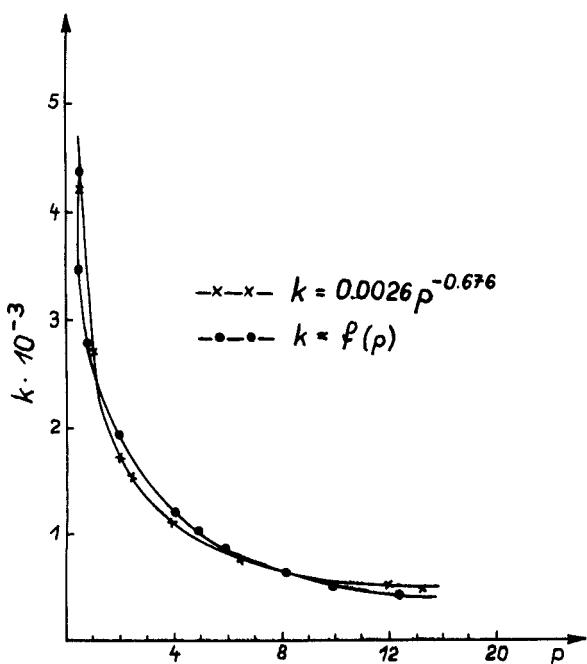


FIGURE 4 Coïncidence de la fonction empirique $k = f(p)$ avec la fonction calculée théoriquement $k = 0.0026p^{-0.676}$.

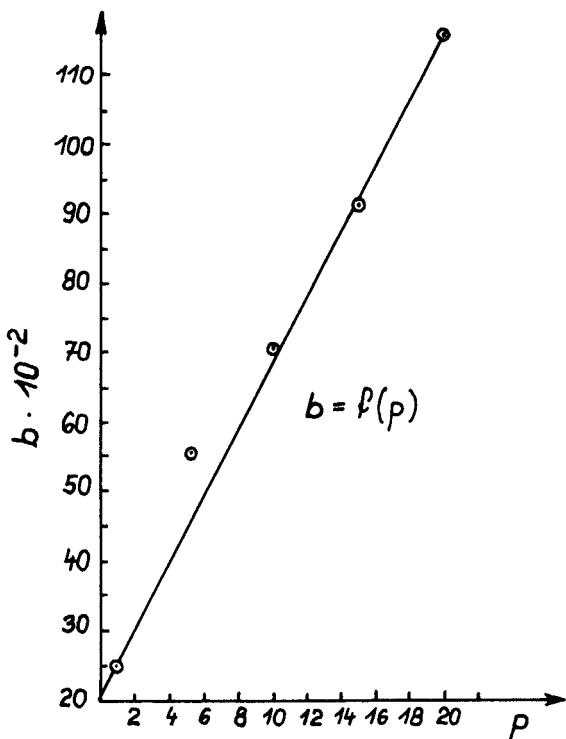


FIGURE 5 Relation empirique $b = f(p)$.

(b) on a dessiné sur la Figure 5 le graphique empirique $b = f(p)$. Il apparaît que c est une dépendance linéaire:

$$b = mp + n$$

où:

m = coefficient de direction de la droite

n = valeur de b pour $p = 0$.

Les valeurs m et n ont été déterminées graphiquement:

$$m = 0.047, n = 0.210,$$

D'où:

$$b = 0.047p + 0.210 \quad (9)$$

En substituant les formules (8) et (9) à la formule (1) on obtient la formule de la solubilité de SO_2 dans H_2SO_4 (V_{SO_2}) pour une certaine température et une certaine pression:

$$V_{\text{SO}_2} = (0.0026p^{-0.676} - 0.0042)t + 0.047p + 0.210$$

TABLEAU II

Solubilité de SO₂ dans H₂SO₄(96 % p.p.a.) en fonction de la température et de la pression calculée théoriquement d'après la formule: $V_{SO_2} = 0.0026p^{-0.676} - 0.004t + 0.047p + 0.210$ (nombre de grammes de SO₂ dans 100 g du diluant)

Nr	Pression atm	Température (°C)				
		20	40	60	80	100
1	1.0	0,229	0,181	0,158	0,127	0,099
2	5.0	0,391	0,334	0,277	0,215	0,158
3	10.0	0,611	0,549	0,482	0,420	0,342
4	15.0	0,841	0,759	0,678	0,598	0,529
5	20.0	1,071	0,989	0,899	0,816	0,771

Cette formule permet la détermination de la solubilité de SO₂ dans H₂SO₄ concentré à la température et pression de SO₂ choisie sans faire des mesures expérimentales.

Dans le tableau 2 se trouvent les valeurs de la solubilité de SO₂ dans H₂SO₄ en fonction de la température et de la pression calculées d'après la formule établie 2. On observe ici une bonne coïncidence des valeurs expérimentales avec les valeurs calculées théoriquement.

Il existe un écart négligeable entre les valeurs théoriques et les valeurs expérimentales qui résulte des approximations successives et qui consiste en: l'approximation de la fonction $V_{SO_2} = f(t)p = \text{const}$ à la droite, les valeurs approximatives des coefficients

de la régression non-linéaire et l'approximation de la fonction $V_{SO_2}(t = 0)f''p$ à la droite.

L'erreur maximale de la valeur théorique par rapport à la valeur expérimentale pour la température 20°C est égale à 1.6%. On ne prend pas en considération la pression de 5 atm. qui donne une coïncidence plus mauvaise puisque les approximations dans ce cas ont été plus grandes. Les meilleures coïncidence on obtient pour les températures les plus basses. La coïncidence presque idéale existe pour la pression égale à 10 atm.

Les plus grosses erreurs ont été obtenu dans les conditions suivantes: température 40°C, pression 1 atm. température 60°C, pression 15 atm. (18%) et température 100°C pression 15 atm.

La formule établie peut servir à l'étude théorique et l'application pratique en donnant l'information au sujet de la solutibilité de SO₂ dans H₂SO₄ concentré à la température et à la pression choisies à volonté.

REFERENCES

1. K. M. Malina, K. A. Polakowa, Kwas siarkowy, Poradnik, Warszawa PWT 1956 s. 58-59.
2. W. L. Pogrebnaia, A. P. Usow, A. W. Baranow, *Z. Prikl. Khim.*, **50**(1), 12 (1977).

Le travail a été faité la demande de l'Institut de Chimie Minérale à Gliwice.