

CHAPITRE VI

EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

1 - PRINCIPES - DEFINITIONS

L'extraction liquide-liquide parfois appelée extraction par solvant consiste à transférer un ou plusieurs solutés contenus dans une solution liquide L_0 vers un autre liquide non miscible S_0 (le solvant). La concentration finale du soluté dans chaque phase (L et S) dépend de sa solubilité dans les liquides mis en jeu. Le solvant s'enrichit en soluté et est alors appelé extrait (E), la solution de départ s'appauvrit en soluté, elle est alors appelée raffinat (R).

La solution initiale L_0 et le solvant pur S_0 sont mis en contact pour favoriser le transfert du soluté. Généralement, la densité des deux phases liquides sortantes est différente et peuvent donc être séparées par décantation. Ces deux étapes sont réalisées dans un bac mélangeur-décanteur représenté sur la figure 1.

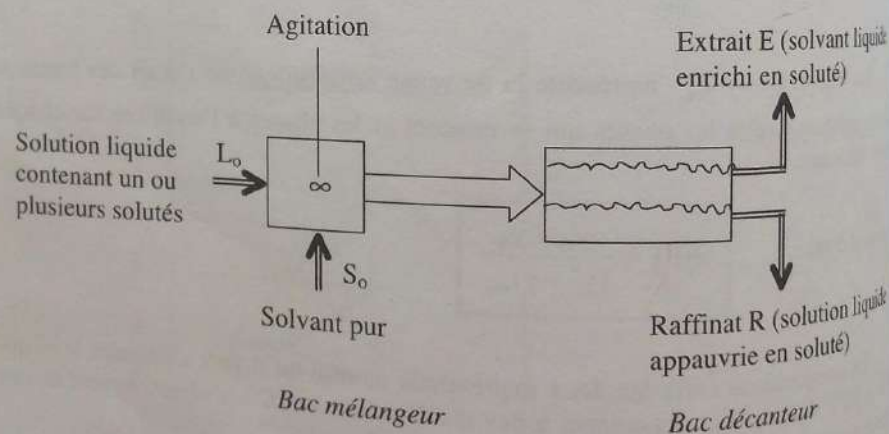


Figure 1 : Schéma d'un bac mélangeur-décanteur.

Ainsi l'extraction liquide-liquide est une opération de séparation qui fait intervenir le transfert de matière d'un soluté entre deux phases liquides totalement ou partiellement miscibles entre elles.

Contrairement à la distillation, le soluté ne change pas d'état au cours du transfert. La thermique intervient essentiellement en modifiant la solubilité du soluté dans chaque phase.

CHAPITRE VI EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

1- PRINCIPES - DÉFINITIONS

L'extraction liquide-liquide parfois appelée extraction par solvant consiste à transférer un ou plusieurs solutés contenus dans une solution liquide L_0 vers un liquide non miscible S . (le solvant). La concentration finale du soluté dans chaque phase (L et S) dépend de sa solubilité dans les liquides mis en jeu. Le solvant s'enrichit et est alors appelé extrait (E), la solution de départ s'appauvrit en soluté, elle est appelée raffinat (R).

La solution initiale L_0 et le solvant pur S sont mis en contact pour favoriser transfert du soluté. Généralement, la densité des deux phases liquides sortantes différentes et peuvent donc être séparées par décantation. Ces deux étapes sont réalisées dans un bac mélangeur-décanteur représenté sur la figure 1.

Solution liquide contenant un ou plusieurs solutés

Agitation

Solvant pur

Bac mélangeur

Extrait E (solvant liquide enrichi en soluté)

Raffinat R (solution liquide appauvrie en soluté)

Bac décanteur

Figure 1: Schéma d'un bac mélangeur décanteur.

Ainsi l'extraction liquide-liquide est une opération de séparation qui fait intervenir le transfert de matière d'un soluté entre deux phases liquides totalement ou partiellement miscibles entre elles.

Contrairement à la distillation, le soluté ne change pas d'état au cours du transfert. La thermique intervient essentiellement en modifiant la solubilité du soluté dans chaque phase.

2 - EXEMPLES D'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

- Si l'on souhaite éviter le choc thermique conduisant à la destruction des molécules, l'extraction est une opération séduisante que l'on préfère même à la distillation à basse température. Par exemple les longues chaînes d'acides gras peuvent être séparés des huiles végétales par distillation sous vide mais de façon plus économique par extraction liquide avec le propane liquide.

- Le tantale et le niobium peuvent être séparés par une cristallisation fractionnée longue et délicate mais de façon plus aisée par extraction liquide d'une solution d'acide fluorhydrique par le méthyl isobutyl cétone.

- L'extraction liquide-liquide est largement développée dans le secteur de l'hydrométallurgie en séparant les métaux en solution et le traitement des combustibles nucléaires irradiés de manière plus économique que par des méthodes mettant en jeu des réactions chimiques qui conduisent notamment à la formation de sous-produits à stocker ou à traiter.

- Les aromatiques et hydrocarbures paraffiniques qui ont des poids moléculaires voisins et des pressions de vapeurs saturantes voisines ne permet pas d'envisager leur séparation par distillation. L'extraction liquide-liquide est en revanche tout à fait possible par de nombreux solvants comme le dioxyde de soufre liquide et le diéthylène glycol.

- De nombreux produits pharmaceutiques instables ou thermosensibles comme la pénicilline sont obtenus dans des mélanges si complexes que seule l'extraction par solvant répond aux exigences de la procédure.

3 - REPRESENTATION DES MELANGES SUR LES DIAGRAMMES TERNAIRES

3.1. Lecture des diagrammes ternaires

La présence des trois constituants dans le mélange liquide, le soluté C et les deux constituants A et B, nous conduit à adopter une présentation graphique au moyen des triangles équilatéraux.

Chaque sommet représente un constituant pur A, B ou C. Sur chaque côté du triangle on peut indiquer la composition des mélanges binaires (entre 0 % et 100 %) A-B, B-C, A-C. Chaque point au cœur du triangle représente un mélange ternaire A-B-C. Il s'agit donc de positionner le point représentatif en fonction de la proportion de chaque constituant sachant que $\% A + \% B + \% C = 100 \%$. La figure 2 rappelle les règles de lecture du diagramme.

2-EXEMPLES D'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

- Si l'on souhaite éviter le choc thermique conduisant à la destruction des molécules, l'extraction est une opération séduisante que l'on préfère même à la distillation à basse température. Par exemple, les longues chaînes d'acides gras peuvent être séparées des huiles végétales par distillation sous vide mais de façon plus économique par extraction liquide avec le propane liquide.
- Le tantale et le niobium peuvent être séparés par une cristallisation fractionnée longue et délicate mais de façon plus aisée par extraction liquide d'une solution d'acide fluorhydrique par le méthyl isobutyl ketone.
- L'extraction liquide-liquide est largement développée dans le secteur de l'hydrométallurgie en séparant les métaux en solution et le traitement des combustibles nucléaires irradiés de manière plus économique que par des méthodes mettant en jeu des réactions chimiques qui conduisent notamment à la formation de sous-produits à stocker ou à traiter.
- Les aromatiques et hydrocarbures paraffiniques qui ont des poids moléculaires voisins et des pressions de vapeurs saturantes voisines ne permettent pas d'envisager leur séparation par distillation. L'extraction liquide-liquide est en revanche tout à fait possible par de nombreux solvants comme le dioxyde de soufre liquide et le diéthylène glycol.
- De nombreux produits pharmaceutiques instables ou thermosensibles comme la pénicilline sont obtenus dans des mélanges si complexes que seule l'extraction par solvant répond aux exigences de la procédure.

3-REPRÉSENTATION DES MÉLANGES SUR LES DIAGRAMMES TERNAIRES

3.1. Lecture des diagrammes ternaires

constituants A et B, nous conduit à adopter une présentation graphique au moyen des La présence des trois constituants dans le mélange liquide, le soluté C et les deux triangles équilatéraux.

Chaque sommet représente un constituant pur A, B ou C. Sur chaque côté du triangle on peut indiquer la composition des mélanges binaires (entre 0 % et 100 %) A-B, B-C, A-C. Chaque point au cœur du triangle représente un mélange ternaire A-B-C. Il s'agit donc de positionner le point représentatif en fonction de la proportion de chaque constituant sachant que $\% A + \% B + \% C = 100 \%$. La figure 2 rappelle les règles de lecture du diagramme.

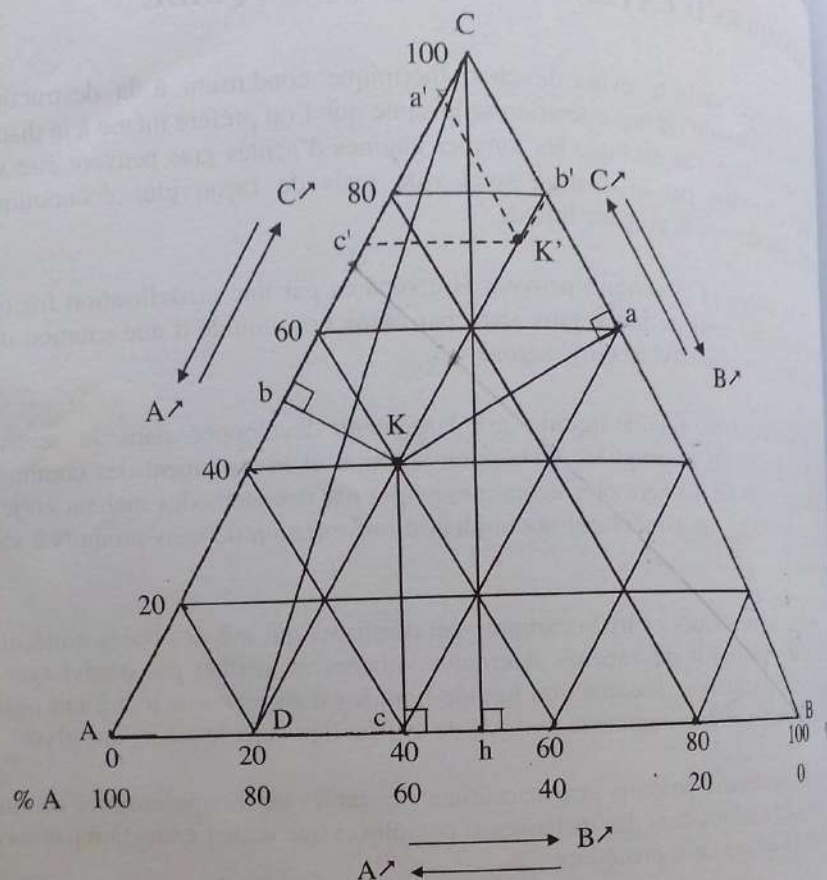


Figure 2 : Principe de lecture des compositions sur les diagrammes ternaires.

Les propriétés des triangles permettent d'effectuer la lecture des concentrations de différentes manières (figure 2) :

1) Pour un mélange ternaire K, la somme des distances perpendiculaires aux côtés $Ka + Kb + Kc$ est égale à la longueur de la hauteur Ch du triangle ABC . La hauteur Ch représente la totalité des fractions de chaque constituant soit 100 % de sorte que l'on peut lire sur le diagramme

$$\% A = Ka = 40 \% A$$

$$\% B = Kb = 20 \% B$$

$$\% C = Kc = 40 \% C$$

$$\text{soit } Ch = 100 \% = Ka + Kb + Kc = 1$$

Chaque longueur de segment perpendiculaire à un côté représente le pourcentage du constituant du sommet opposé à ce côté.

Extraction liquide-liquide

2) On peut tracer les parallèles aux côtés du triangle $CA = Ca' + a'c' +$ chaque constituant

3) Le point binaire on rajoute composition de c augmentera, le point tout point de la droite

Remarque : l'unité un pourcentage m

3.2. Règle des mé

Considérons un mélange ternaire représentatif du système qui se situe graphiquement en écrivant les bi

Figur

Figure 2: Principe de lecture des compositions sur les diagrammes ternaires.

Les propriétés des triangles permettent d'effectuer la lecture des concentration différentes manières (figure 2):

1) Pour un mélange ternaire K, la somme des distances perpendiculaires au $K_a + K_b + K_c$ est égale à la longueur de la hauteur Ch du triangle ABC. La hauteur représente la totalité des fractions de chaque constituant soit 100 % de sorte quel lire sur le diagramme

% A = K_a = 40 % A

% B = K_b = 20 % B

% C = K_c = 40 % C

soit $Ch = 100 \% = K_a + K_b + K_c = 1$

Chaque longueur de segment perpendiculaire à un côté représente le pourcentage constituant du sommet opposé à ce côté.

2) On peut également obtenir les concentrations d'un mélange ternaire K' en traçant les parallèles à chaque côté du triangle. La somme des trois segments obtenus sur les côtés du triangle $Ca' + Cb' + Ac'$ est égale à la longueur du côté CA du triangle ABC : $CA = Ca' + a'e' + c'A$, soit $CA = CB = AB = 100\% = Ca' + Cb' + Ac'$ et les fractions de chaque constituant sont :

$$\% A = Ca' = 10\% A$$

$$\% B = Cb' = 20\% B$$

$$\% C = Ac' = 70\% C$$

3) Le point D représente un binaire contenant 80 % de A et 20 % de B . Si à ce binaire on rajoute le constituant C pour obtenir un ternaire, le point représentatif de la composition de ce ternaire se trouvera sur la droite DC . Lorsque la quantité de C augmentera, le point représentant le ternaire se trouvera de plus en plus proche de C . En tout point de la droite la proportion A/B restera inchangée et égale à 4.

Remarque : l'unité utilisée pour indiquer la proportion des différents constituants peut être un pourcentage molaire, un pourcentage massique...

3.2. Règle des mélanges : relation barycentrique ou règles des segments inverses

Considérons un mélange ternaire $(A + B + C)$ de masse R qui est mélangée à un mélange ternaire $(A + B + C)$ de masse E kg mais de composition distincte. Le point M représentatif du ternaire $(A + B + C)$ final a une composition intermédiaire entre R et E qui se situe graphiquement en un point de la droite RE dont on peut déterminer la position en écrivant les bilans massiques à l'aide de la figure 3.

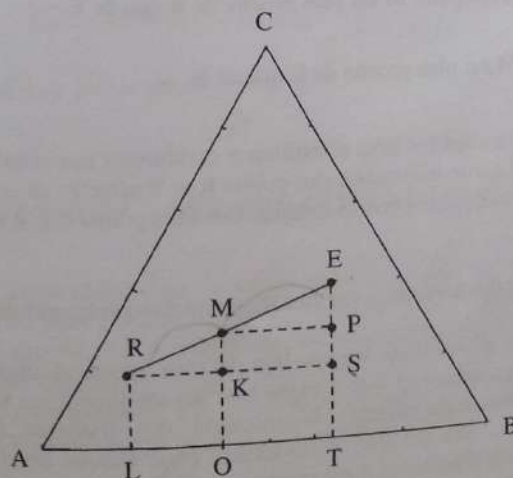


Figure 3 : Relation barycentrique entre les compositions de M , R et E .

2) On peut également obtenir les concentrations d'un mélange ternaire K' en les côtés du triangle $Ca' + Cb' + Ac'$ est égale à la longueur du côté CA du triangle ABC: $CA = Ca' + a'c' + c'A$, soit $CA = CB = AB = 100\% = Ca' + Cb' + Ac'$ et les fractions de chaque constituant sont :

$\% A = Ca' = 10\% A$

$\% B = Cb' = 20\% B$

$\% C = Ac' = 70\% C$

3) Le point D représente un binaire contenant 80 % de A et 20 % de B. Si à ce binaire on ajoute le constituant C pour obtenir un ternaire, le point représentatif de la composition de ce ternaire se trouvera sur la droite DC. Lorsque la quantité de C augmentera, le point représentant le ternaire se trouvera de plus en plus proche de C. En tout point de la droite la proportion A/B reste inchangée et égale à 4.

Remarque: l'unité utilisée pour indiquer la proportion des différents constituants peut être un pourcentage molaire, un pourcentage massique...

3.2. Règle des mélanges: relation barycentrique ou règles des segments inverses

Considérons un mélange ternaire (A + B + C) de masse R qui est mélangée à un mélange ternaire (A + B + C) de masse Ekg mais de composition distincte. Le point M représentatif du ternaire (A + B + C) final a une composition intermédiaire entre R et E qui se situe graphiquement en un point de la droite RE dont on peut déterminer la position en écrivant les bilans massiques à l'aide de la figure 3.

Figure 3: Relation barycentrique entre les compositions de M, R et E.

- Bilan massique global

$$R + E = M$$

R : masse (kg) du mélange R
E : masse (kg) du mélange E
M : masse (kg) du mélange M

- Bilan massique sur le constituant C

$$R \cdot x_R + E \cdot x_E = M \cdot x_M$$

$x_R = \overline{RL}$ = pourcentage de C dans R

$$R \cdot x_R + E \cdot x_E = (R + E) x_M$$

$x_E = \overline{ET}$ = pourcentage de C dans E

$x_M = \overline{MO}$ = pourcentage de C dans M

Soit
$$\frac{R}{E} = \frac{x_E - x_M}{x_M - x_R} = \frac{\overline{EP}}{\overline{PS}} \quad (1)$$

Les relations dans les triangles semblables donnent
$$\frac{\overline{EP}}{\overline{PS}} = \frac{\overline{ME}}{\overline{RM}} \quad (2)$$

(1) + (2) conduit à la règle des phases ou règle des segments inverses :

$$\boxed{\frac{R}{E} = \frac{\overline{ME}}{\overline{RM}}} \quad (3)$$

Cette relation permet de positionner le point M à partir des masses R et E.

Ainsi lorsque $\frac{R}{E} > 1$, le point M est plus proche de R que de E.

Si $\frac{R}{E} < 1$, le point M est plus proche de E que de R.

- Les bilans massiques sur les trois constituants conduisent aux relations qui traduisent le fait que le point M est le barycentre des points R et E affectés de coefficients égaux aux masses totales des mélanges correspondants. Ces trois points (M, R et E) sont alignés.

3.3. Représentation des ternaires sur des diagrammes rectangulaires

Les relations d'équilibre liquide-liquide sont rarement disponibles sous forme analytique de sorte qu'une opération d'extraction liquide-liquide est fréquemment analysée sur des diagrammes triangulaires. L'utilisation des triangles équilatéraux décrite précédemment impose des échelles équivalentes pour chaque binaire. Si l'on souhaite augmenter la précision d'un tracé il est nécessaire de dilater une ou deux échelles, soit dans ce cas on peut utiliser soit les triangles rectangles, soit les triangles isocèles, soit des triangles rectangles-isocèles. C'est en particulier nécessaire lorsque la variation de la concentration de l'un des constituants au cours de l'extraction reste faible.

Extraction liquide-liquide

Pour le
chaque côté du

Dans le
de l'angle droit

A

Figure

A parti
donnent des s
constituant du

Par différence

4 - LES DI

Si les
système est sa
le système co
zone de non-r
est limité de
selon la nature

4.1. Systèmes

Le sys
rencontré et l'

- Bilan massique global $R+E=M$

R: masse (kg) du mélange R E: masse (kg) du mélange E M: masse (kg) du mélange M

- Bilan massique sur le constituant C

$$R.XR+E.XE = M.XM$$

$$R.XR+E.XE = (R+ E)XM$$

$XR = RL$ = pourcentage de C dans R

$XE = ET$ = pourcentage de C dans E

$XM = MO$ = pourcentage de C dans M

Soit(1)

Les relations dans les triangles semblables donnent.....(2)

(1) + (2) conduit à la règle des phases ou règle des segments inverses :.....(3)

Cette relation permet de positionner le point M à partir des masses R et E.

Ainsi lorsque $R/E > 1$, le point M est plus proche de R que de E.

Si $R/E < 1$, le point M est plus proche de E que de R.

- Les bilans massiques sur les trois constituants conduisent aux relations qui traduisent que le point M est le barycentre des points R et E affectés de coefficients égaux masses totales des mélanges correspondants. Ces trois points (M, R et E)

3.3. Représentation des ternaires sur des diagrammes rectangulaires

Les relations d'équilibre liquide-liquide sont rarement disponibles sous forme analytique de sorte qu'une opération d'extraction liquide-liquide est fréquemment analysée sur des diagrammes triangulaires. L'utilisation des triangles équilatéraux décrits précédemment impose des échelles équivalentes pour chaque binaire. Si l'on souhaite augmenter la précision d'un tracé, il est nécessaire de dilater une ou deux échelles, et dans ce cas on peut utiliser soit les triangles rectangles, soit les rectangles-isocèles, soit des triangles rectangles-isocèles. C'est en particulier nécessaire lorsque la variation de concentration de l'un des constituants au cours de l'extraction reste faible.

Pour les triangles isocèles les graduations de 0 à 100 % sont maintenues sur chaque côté du triangle.

Dans le cas des triangles rectangles il suffit de graduer de 0 à 100 % les deux côtés de l'angle droit comme représenté sur la figure 4.

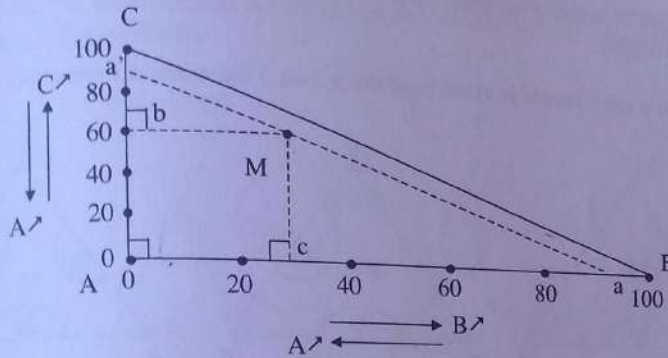


Figure 4 : Représentation d'un mélange ternaire sur un triangle rectangle.

A partir du point M représentant le ternaire A + B + C, les parallèles aux 3 côtés donnent des segments bM et Mc dont les longueurs correspondent au pourcentage du constituant du sommet opposé soit

$$\overline{bM} = \overline{Ac} = \% B = 30 \%$$

$$\overline{Mc} = \overline{Ab} = \% C = 60 \%$$

Par différence on en déduit $\overline{aC} = \overline{aB} = \% A = 10 \%$

4- LES DIAGRAMMES DE SOLUBILITE PARTIELLE

Si les trois composants d'un mélange sont miscibles en toute proportion, le système est sans intérêt pour l'extraction liquide-liquide. Il est en effet indispensable que le système considéré présente sur le diagramme triangulaire un domaine de démixtion ou zone de non-miscibilité caractérisé par la formation de 2 phases non miscibles. Ce dernier est limité de la zone monophasique par une courbe binodale (isotherme de solubilité) et selon la nature des trois constituants on observe plusieurs situations.

4.1. Systèmes à trois liquides et un, deux ou trois binaires

Le système ternaire à 1 binaire partiellement soluble est le plus fréquemment rencontré et l'on peut citer :

Pour les triangles isocèles les graduations de 0 à 100 % sont maintenues sur chaque côté du triangle.

Dans le cas des triangles rectangles il suffit de graduer de 0 à 100 % les deux côtés de l'angle droit comme représenté sur la figure 4.

Figure 4: Représentation d'un mélange ternaire sur un triangle rectangle.

A partir du point M représentant le ternaire A + B + C, les parallèles aux 3 côtés donnent des segments bM et Mc dont les longueurs correspondent au pourcentage du constituant du sommet opposé soit

$$bM = Ac = \% B = 30\%$$

$$Mc Ab = \% C = 60\%$$

$$\text{Par différence on en déduit } a'C = aB = \% A = 10\%$$

4-LES DIAGRAMMES DE SOLUBILITÉ PARTIELLE

Si les trois composants d'un mélange sont miscibles en toute proportion, le système est sans intérêt pour l'extraction liquide-liquide. Il est en effet indispensable que le système considéré présenté sur le diagramme triangulaire un domaine de démixtion ou zone de non-miscibilité caractérisé par la formation de 2 phases non miscibles. Ce dernier est limité de la zone monophasique par une courbe binodale (isotherme de solubilité) et selon la nature des trois constituants on observe plusieurs situations.

4.1.Systèmes à trois liquides et un, deux ou trois binaires

Le système ternaire à 1 binaire partiellement soluble est le plus fréquemment rencontré et l'on peut citer:

	A	B	C
Système 1	Eau	Chloroforme	Acétone
Système 2	Benzène	Eau	Acide acétique

Lorsque le ternaire se situe dans le domaine monophasique (1p) la solution est liquide et homogène.

Certains constituants peuvent conduire à 2 ou 3 domaines d'immiscibilité (fig. 5)

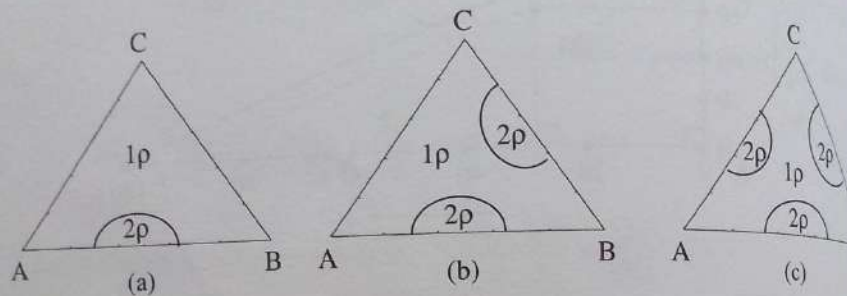


Figure 5 : Systèmes à trois liquides : (a) 1 binaire non miscible
(b) 2 binaires non miscibles
(c) 3 binaires non miscibles

Tout mélange dont le point représentatif se situe dans le domaine biphasique (2p) conduit spontanément à la formation de deux phases liquides non miscibles : une riche en A et B et une riche en C pour le cas (a). La teneur en soluté C dans chaque phase n'est pas identique ; c'est cette différence qui est exploitée dans l'opération par extraction liquide-liquide.

4.1.1. Effet de la température

Dans la plupart des cas l'augmentation de la température se traduit par une augmentation des solubilités respectives de A et B. Comme indiqué figure 6, ceci se traduit par une diminution de la surface du domaine biphasique.

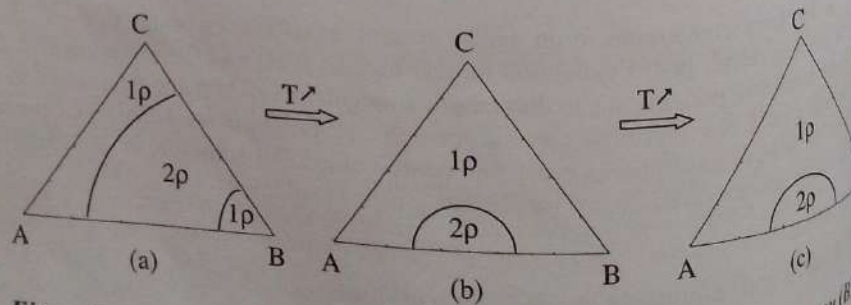


Figure 6 : Influence de la température sur le mélange chlorobenzène (A) - eau (B) - méthyl éthyl kétone (C)

Le ternaire AB et seul le binaire A

Plus généralement binaires partiellement rapprochés de deux domaines

Figure 7

4.1.2. Effet de la température

Exceptionnellement l'équilibre liquide-liquide

4.2. Système ternaire

Pour un mélange dans le liquide saturé en L comprises en

A	B	C
Système 1 Eau	Chloroforme	Acétone
Système 2 Benzène	Eau	Acide acétique

Lorsque le ternaire se situe dans le domaine monophasique (1p) la solution liquide est homogène.

Certains constituants peuvent conduire à 2 ou 3 domaines d'immiscibilité (fig. 5)

Figure 5: Systèmes à trois liquides: (a) 1 binaire non miscible
(b) 2 binaires non miscibles (c) 3 binaires non miscibles

Tout mélange dont le point représentatif se situe dans le domaine biphasique conduit spontanément à la formation de deux phases liquides non miscibles: une riche B et une riche en A pour le cas (a). La teneur en soluté C dans chaque phase n'est identique ; c'est cette différence qui est exploitée dans l'opération par extraction liquide.

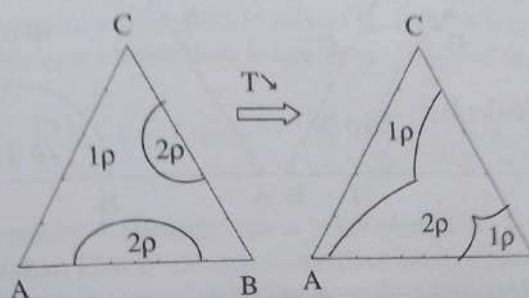
4.1.1. Effet de la température

Dans la plupart des cas, l'augmentation de la température se traduit par une augmentation des solubilités respectives de A et B. Comme indiqué figure 6, ceci se traduit par une diminution de la surface du domaine biphasique.

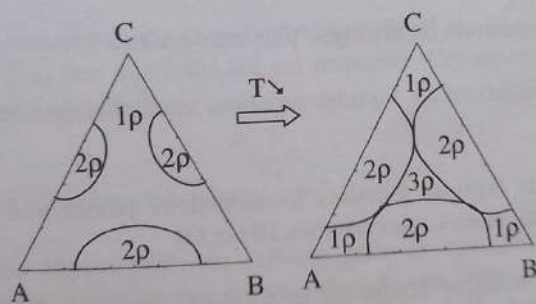
Figure 6: Influence de la température sur le mélange chlorobenzène (A)-eau (B) méthyl éthyl ketong (C)

Le ternaire de la figure 6 concerne un système pour lequel à faible température les binaires AB et BC indiquent une limite de solubilité alors qu'à température plus élevée seul le binaire AB présente un domaine d'immiscibilité.

Plus généralement lorsque l'on a affaire à un système pour lequel on a 2 ou 3 binaires partiellement solubles (fig. 7), la diminution de la température conduit au rapprochement et la superposition des domaines dont la forme finale dépend de celles des deux domaines à T plus élevée.



a) 2 binaires non miscibles



b) 2 binaires non miscibles

Figure 7 : Rôle de la température sur les ternaires à 2 ou 3 binaires non miscibles.

4.1.2. Effet de la pression

Excepté à pression élevée (domaine supercritique) l'influence de la pression sur l'équilibre liquide-liquide est si faible qu'il est généralement ignoré.

4.2. Système à 2 liquides partiellement solubles et un solide

Pour le mélange naphthalène (C) - aniline (A) - iso octane (B), le solide C dissout dans le liquide A forme une solution saturée en K, et dans le liquide B la solution est saturée en L (fig. 8). Le binaire liquide A-B n'est plus miscible pour les compositions comprises entre H et J.

Le ternaire de la figure 6 concerne un système pour lequel à faible température les binaires AB et BC indiquent une limite de solubilité alors qu'à température plus élevée seul le binaire AB présente un domaine d'immiscibilité.

Plus généralement lorsque l'on a affaire à un système pour lequel on a 2 ou 3 binaires partiellement solubles (fig. 7), la diminution de la température conduit au rapprochement et la superposition des domaines dont la forme finale dépend de celles des deux domaines à T plus élevés.

a) 2 binaires non miscibles

b) 2 binaires non miscibles

Figure 7: Rôle de la température sur les ternaires à 2 ou 3 binaires non miscibles.

4.1.2. Effet de la pression

Excepté à pression élevée (domaine supercritique) l'influence de la pression sur l'équilibre liquide-liquide est si faible qu'il est généralement ignoré.

42. Système à 2 liquides partiellement solubles et un solide

dans le liquide A formé une solution saturée en K, et dans le liquide B la solution est Pour le mélange naphthalène (C) - aniline (A) - iso octane (B), le solide C dissout saturée en L (fig. 8). Le binaire liquide A-B n'est plus miscible pour les compositions comprises entre H et J.

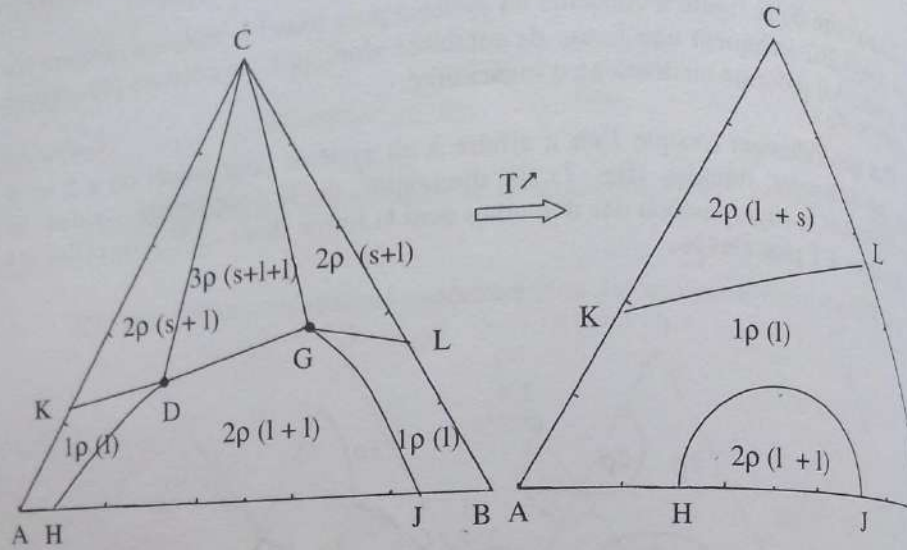


Figure 8 : Rôle de la température sur le mélange naphtalène (C) – aniline (A) – iso octane (B).

A basse température on distingue plusieurs zones :

- AKDH et BJGL : solutions de liquides ternaires monophasiques respectivement riches en A et riche en B
- HDGJ : solutions de liquides ternaires formant deux phases non miscibles dont les compositions sont obtenues sur les courbes DH et GJ
- CDG : domaine triphasique contenant le solide C pur et 2 solutions liquides miscibles de composition D et G
- CKD et CGL : domaines biphasiques contenant le solide C pur et une solution liquide de composition obtenue respectivement sur KD ou sur GL

A température plus élevée le domaine triphasique disparaît et les deux domaines biphasiques sont séparés par un domaine monophasique.

5 – CHOIX DU SOLVANT

Le choix du solvant est déterminant puisqu'il fait apparaître un domaine biphasique mais dans la pratique il est nécessaire de prendre en compte de nombreuses autres contraintes.

Figure 8: Rôle de la température sur le mélange naphtalène (C) - aniline (A)- iso octane (B).

A basse température on distingue plusieurs zones :

- AKDH et BJGL : solutions de liquides ternaires monophasiques respectivement na en A et riche en B
- HDGJ: solutions de liquides ternaires formant deux phases non miscibles dont compositions sont obtenues sur les courbes DH et GJ
- CDG: domaine triphasique contenant le solide C pur et 2 solutions liquides miscibles de composition D et G
- CKD et CGL: domaines biphasiques contenant le solide C pur et une solution liquide de composition obtenue respectivement sur KD ou sur GL

A température plus élevée le domaine triphasique disparaît et les deux domaines monophasiques.

5-CHOIX DU SOLVANT

Le choix du solvant est déterminant puisqu'il fait apparaître biphasique mais dans la pratique il est nécessaire de prendre en compte de nombreux autres contraintes.

5.1. La sélectivité β

L'efficacité d'un solvant B pour extraire le soluté C du liquide A consiste à mesurer à l'équilibre thermodynamique les concentrations de C dans l'extrait E et dans le raffinat R. Par définition on a :

$$\beta = \frac{[C]_E}{[C]_R} \times \frac{[A]_R}{[A]_E}$$

Si le liquide A est faiblement soluble dans le solvant B : $[A]_R \rightarrow 100\%$

Si le solvant B est faiblement soluble dans le liquide A : $[A]_E \rightarrow 0\%$

$$\frac{[A]_R}{[A]_E} \rightarrow q \quad \text{donc} \quad \beta' = \frac{\beta}{q} = \frac{[C]_E}{[C]_R} = \frac{y_E}{x_R}$$

Pour les opérations d'extraction on a généralement $\beta' > 1$. Si $\beta' = 1$ aucune séparation n'est possible. Plus β' est grand, meilleur est la séparation. La valeur de β' n'est pas constante lorsque la concentration moyenne du soluté dans le mélange augmente. Les différentes valeurs de β' sont des données thermodynamiques à l'équilibre représentées sur la courbe de partage ou courbe de distribution.

Aux faibles concentrations le comportement idéal de la solution conduit à une droite de type $y_E = \beta' x_R$ tant que l'idéalité est respectée. Cet aspect peut être compris en regardant plus loin sur la figure 9.

5.2. Régénération et recyclage du solvant

La nécessaire régénération du solvant pour sa réutilisation est généralement obtenue par distillation. Dans ce cas il faut que l'un des constituants (le solvant ou le soluté dans l'extrait) soit beaucoup plus volatil de manière à réduire les coûts énergétiques de la séparation. Ainsi si le solvant est le constituant le plus volatil, il faut que sa chaleur latente de vaporisation soit faible.

5.3. Densité

La séparation des phases par décantation est plus rapide et meilleure lorsque la différence de densité des deux phases est grande.

5.4. Tension interfaciale

Lorsque la tension interfaciale entre les 2 phases augmente la coalescence de l'émulsion se produit plus spontanément de sorte que la séparation par décantation est aisée et rapide. Simultanément la dispersion des gouttes d'un des liquides dans l'autre est plus difficile ce qui est moins favorable à un bon transfert du soluté d'une phase vers l'autre.

5.1. La sélectivité B

L'efficacité d'un solvant B pour extraire le soluté C du liquide A consiste à mesurer à l'équilibre thermodynamique les concentrations de C dans l'extract E et dans le raffinat R. Par définition on a : $B = \frac{[C]_E}{[C]_R}$

Si le liquide A est faiblement soluble dans le solvant B : $[A]_R \rightarrow 100\%$

Si le solvant B est faiblement soluble dans le liquide A: $[A]_E \rightarrow 0\%$

$\frac{[A]_R}{[A]_E} \rightarrow \dots$ donc.....

Pour les opérations d'extraction on a généralement $B' > 1$. Si $B' = 1$ aucune séparation n'est possible. Plus B' est grand, meilleure est la séparation. La valeur de B' n'est pas constante lorsque la concentration moyenne du soluté dans le mélange augmente. Les différentes valeurs de B' sont des données thermodynamiques à l'équilibre représentées sur la courbe de partage ou courbe de distribution.

Aux faibles concentrations le comportement idéal de la solution conduit à une droite de type $y_E = B' X_R$ tant que l'idéalité est respectée. Cet aspect peut être compris en regardant plus loin sur la figure 9.

5.2. Régénération et recyclage du solvant

La nécessaire régénération du solvant pour sa réutilisation est généralement obtenue par distillation. Dans ce cas, il faut que l'un des constituants (le solvant ou le soluté dans l'extract) soit beaucoup plus volatil de manière à réduire les coûts énergétiques de la séparation. Ainsi, si le solvant est le constituant le plus volatil, il faut que sa chaleur latente de vaporisation soit faible.

5.3. Densité

La séparation des phases par décantation est plus rapide et meilleure lorsque la différence de densité des deux phases est grande.

5.4. Tension interfaciale

l'émulsion se produit plus spontanément de sorte que la séparation par décantation est lorsque la tension interfaciale entre les 2 phases augmente la coalescence de aisée et rapide.

Simultanément la dispersion des gouttes d'un des liquides dans l'autre est plus difficile ce qui est moins favorable à un bon transfert du soluté d'une phase vers l'autre.

5.5. Autres propriétés

Le solvant doit être chimiquement stable et inerte vis-à-vis des autres composés et des parois des installations.

La viscosité, la tension de vapeur et la température d'ébullition doivent être faibles pour rendre plus aisé sa manipulation et son stockage.

Le solvant doit être de préférence non toxique, non inflammable et bon marché.

6 - COURBE DE DISTRIBUTION ET DROITES DE CONJUGAISON (CONODALES)

Tout mélange liquide ternaire ayant une composition globale se situant à l'intérieur du domaine de démixtion génère la formation de deux phases liquides non miscibles de compositions distinctes. Celles-ci sont régies par la thermodynamique des mélanges à l'équilibre.

Les constituants du ternaire de composition M (fig. 9a) se répartissent dans l'extrait E riche en B et dans le raffinat R riche en A. Dans le cas retenu, le soluté C est en concentration supérieure en E qu'en R (hauteur $y > \text{hauteur } x$). La relation barycentrique obtenue à partir des bilans massiques font que les points R, M et E sont alignés. Tout mélange de départ situé sur cette droite RE conduit à des phases non miscibles de mêmes compositions. Cette droite RE est la droite de conjugaison représentant l'équilibre à la composition des deux phases. De la même façon le mélange M' conduit à la formation de deux phases non miscibles de composition R' et E'. Bien que sur le diagramme ternaire (fig. 9a) on ait représenté que quatre conodales, il y a en réalité une infinité de droites dans le domaine biphasique. Ces droites sont rarement parallèles et leurs pentes varient progressivement dans un sens ou dans l'autre. Dans de très rares cas la pente s'inverse passant par une droite de conjugaison horizontale pour laquelle la teneur en soluté est alors identique dans les deux phases. Un tel système est qualifié de solutopie.

Le point P est le point critique (droite conjuguée réduite à un point) traduisant la limite de passage du domaine biphasique au domaine monophasique. Au point P les courbes de limite de solubilité des solutions riches en A et celles riches en B se rejoignent. Le point P est généralement distinct de celui représentant la teneur maximale de C sur la courbe binodale.

La courbe de distribution (fig. 9b) représente à l'équilibre la concentration du soluté dans l'extrait (y) en fonction de la concentration du soluté dans le raffinat (x). À partir de la droite (la conodale RE), sur la courbe de distribution chaque équilibre est représenté par un point de coordonnées $(R,E) = (x,y)$.

5.5. Autres propriétés

Le solvant doit être chimiquement stable et inerte vis-à-vis des autres composants et des parois des installations.

La viscosité, la tension de vapeur et la température d'ébullition doivent être faibles pour rendre plus aisée sa manipulation et son stockage.

Le solvant doit être de préférence non toxique, non inflammable et bon marché

6- COURBE DE DISTRIBUTION ET DROITES DE CONJUGAISON (CONODALES)

Tout mélange liquide ternaire ayant une composition globale se situant à l'intérieur du domaine de démixtion génère la formation de deux phases liquides non miscibles compositions distinctes. Celles-ci sont régies par la thermodynamique du mélange à l'équilibre.

Les constituants du ternaire de composition M (fig. 9a) se répartissent de l'extrait E riche en B et dans le raffinat R riche en A. Dans le cas retenu, le soluté a une concentration supérieure en E qu'en R (hauteur $y > x$). La relation barycenter obtenue à partir des bilans massiques montre que les points R, M et E sont alignés. Tout mélange de départ situé sur cette droite RE conduit à des phases non miscibles de même composition. Cette droite RE est la droite de conjugaison représentant l'équilibre composition des deux phases. De la même façon le mélange M' conduit à la formation de deux phases non miscibles de composition R' et E'. Bien que sur le diagramme (fig. 9a) on a représenté quatre conodales, il y a en réalité une infinité de droites dans le domaine biphasique. Ces droites sont rarement parallèles et leurs pentes progressent dans un sens ou dans l'autre. Dans de très rares cas la pente initiale est alors identique dans les deux phases. Un tel système est qualifié de solutropique.

Le point P est le point critique (droite conjuguée réduite à un point) traduisant la limite de passage du domaine biphasique au domaine monophasique. Au point P les courbes de limite de solubilité des solutions riches en A et celles riches en B se rejoignent. Le point P est généralement distinct de celui représentant la teneur maximale de C sur la courbe binodale.

La courbe de distribution (fig. 9b) représente à l'équilibre la concentration du soluté dans l'extrait (y) en fonction de la concentration du soluté dans le raffinat (x). Ainsi si dans le diagramme ternaire (fig. 9a) l'équilibre thermodynamique est représenté par une droite (la conodale RE), sur la courbe de distribution chaque équilibre est représenté par un point de coordonnées $(R,E) = (x,y)$.

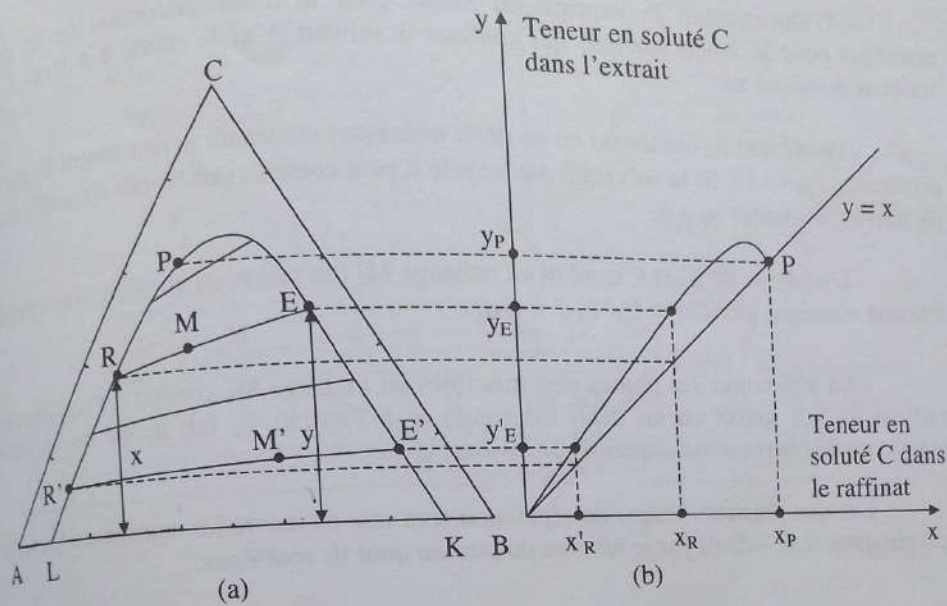


Figure 9 : Courbe de distribution (b) obtenue à partir des droites de conjugaison (a) du ternaire liquide dont le binaire A-B est partiellement miscible.

Compte tenu des pentes des conodales, la courbe de distribution se situe au-dessus de la bissectrice $y = x$ qui traduit bien que le constituant C se concentre préférentiellement dans l'extract. Inversement lorsque la courbe se situe sous la bissectrice, le soluté se concentre dans le raffinat et les pentes des droites de conjugaison sont négatives.

Le choix d'un solvant B consiste tout d'abord à vérifier que le coefficient de distribution $\beta = y/x$ à l'équilibre soit le plus grand possible ce qui limitera d'autant la quantité de solvant nécessaire à l'extraction.

7 - SCHEMA DES PROCEDES D'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

7.1. Introduction et conventions

Nous conviendrons dans ce qui suivra qu'à chaque étage ou plateau d'échange de matière l'équilibre théorique prévu par la thermodynamique est atteint. Les bacs mélangeur-décanteur sont disposés en série ou en parallèle. Les phases non miscibles sont mises en contact avec une circulation à co ou contre-courant. La procédure peut être menée en discontinu (batch) ou en continu. Le schéma de l'extraction à étage unique (figure 10) comprend :

Figure 9: Courbe de distribution (b) obtenue à partir des droites de conjugaison (a) du ternaire liquide dont le binaire A-B est partiellement miscible.

Compte tenu des pentes des conodales, la courbe de distribution se situe au-dessus de la bissectrice $y = x$ qui traduit bien que le constituant C se concentre préférentiellement dans l'extract. Inversement lorsque la courbe se situe sous la bissectrice, le soluté se concentre dans le raffinat et les pentes des droites de conjugaison sont négatives.

Le choix d'un solvant B consiste tout d'abord à vérifier que le coefficient de distribution $B = y/x$ à l'équilibre soit le plus grand possible ce qui limitera d'autant la quantité de solvant nécessaire à l'extraction.

7-SCHÉMA DES PROCÉDÉS D'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

7.1. Introduction et conventions

Nous conviendrons dans ce qui suivra qu'à chaque étage ou plateau d'échange de matière l'équilibre théorique prévu par la thermodynamique est atteint. Les bacs mélangeur-décanteur sont disposés en série ou en parallèle. Les phases non miscibles sont mises en contact avec une circulation à co ou contre-courant. La procédure peut être menée en discontinu (batch) ou en continu. Le schéma de l'extraction à étage unique (figure 10) comprend :

- L'alimentation F (exprimé en masse pour le mode discontinu ou en débit massique pour le mode continu) qui contient le diluant A et le soluté à extraire C , fraction massique x_F .

- Le solvant S_0 (en masse ou en débit massique) contenant le constituant B , par préférence ($y_0 \rightarrow 0$). Si le solvant S est recyclé il peut contenir une teneur résiduelle en C de fraction massique $y_0 \neq 0$.

- L'addition de S_0 et F conduit au mélange M_1 (en masse ou en débit massique) fraction massique globale en C : $x_{M_1} = y_{M_1}$.

- La séparation des phases non miscibles du mélange M_1 conduit à l'équilibre raffinat R_1 (en masse ou en débit massique) et à l'extract E_1 (en masse ou en débit massique) de fractions massiques respectives x_1 et y_1 .

Lorsque plusieurs étages de séparation sont mis en œuvre les courants et les flux qui circulent sont indicés par le numéro du plateau dont ils sont issus.

7.2. Extraction à étage unique

Ce mode opératoire est celui pratiqué en discontinu en laboratoire avec des ampoules à décanter. Il peut néanmoins être réalisé en continu et dans les deux cas le schéma du procédé peut être représenté par la figure 10. En nous intéressant particulièrement à l'évolution de la teneur en soluté C on peut étudier l'extraction sur un diagramme ternaire ou sur la courbe de distribution (figure 11).

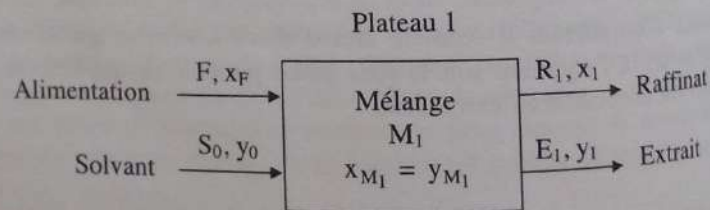


Figure 10 : Schéma de l'extraction à étage unique.

Les conodales du diagramme triangulaire sont obtenues à partir de la courbe d'équilibre fournie par les données thermodynamiques du mélange ou à défaut accessibles par l'expérience.

En régime permanent, les bilans matière et la règle des segments inverses peuvent nous permettre d'accéder aux inconnues : les titres et les débits des phases sortantes à partir des données. On peut également optimiser les conditions en évaluant les débits maximum et minimum de solvant pour réaliser l'extraction souhaitée.

- L'alimentation F (exprimé en masse pour le mode discontinu ou en de massique pour le mode continu) qui contient le diluant A et le soluté à extraire C de fraction massique x_f .
 - Le solvant S_o (en masse ou en débit massique) contenant le constituant B.p préférence ($y_o \rightarrow 0$). Si le solvant S est recyclé il peut contenir une teneur résiduelle en C de de fraction massique $y_o \neq 0$.
 - L'addition de S_o et F conduit au mélange M, (en masse ou en débit massique fraction massique globale en C: $X_{M1} = Y_{M1}$)
 - La séparation des phases non miscibles du mélange M, conduit à l'équilibre raffinat R1 (en masse ou en débit massique) et à l'extract E (en masse ou en de massique) de fractions massiques respectives x_1 et y_1 .
- Lorsque plusieurs étages de séparation sont mis en œuvre, les courants et les qui circulent sont indiqués par le numéro du plateau dont ils sont issus.

7.2. Extraction à étage unique

Ce mode opératoire est celui pratiqué en discontinu en laboratoire avec des ampoules à décanter. Il peut néanmoins être réalisé en continu et dans les deux cas schémas du procédé peut être représenté par la figure 10. En nous intéressant particulièrement à l'évolution de la teneur en soluté C on peut étudier l'extraction du diagramme ternaire ou sur la courbe de distribution (figure 11).

Plateau 1/ Alimentation/ Solvant/ Raffinat/ Extrait

Figure 10: Schéma de l'extraction à étage unique.

Les conodales du diagramme triangulaire sont obtenues à partir de la courbe d'équilibre fournie par les données thermodynamiques du mélange ou à défaut accessible par l'expérience. En régime permanent, les bilans matière et la règle des segments inverses (3) peuvent nous permettre d'accéder aux inconnues: les titres et les débits des phases sortantes à partir des données. On peut également optimiser les conditions en débits maximum et minimum de solvant pour réaliser l'extraction souhaitée.

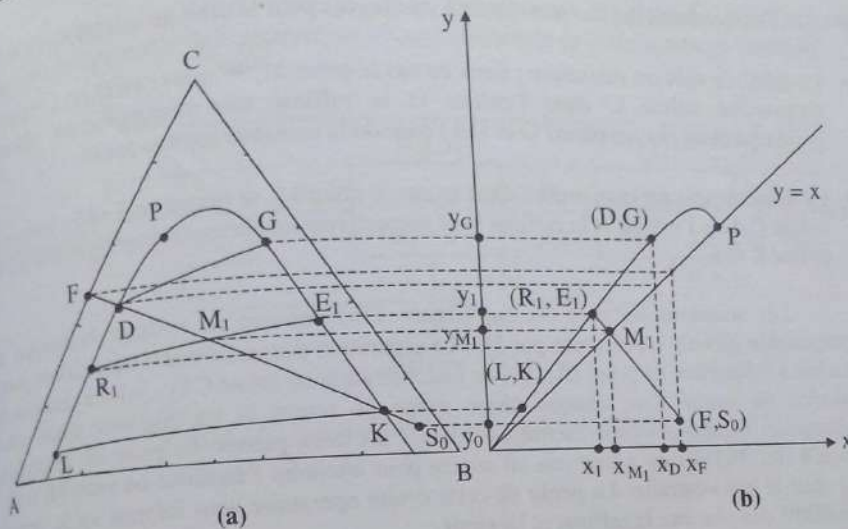


Figure 11 : Suivi de l'extraction à étage unique.

Ainsi si F , S_0 , x_F et y_0 sont fixés (figure 11) on peut écrire :

$$\text{Le bilan matière global : } F + S_0 = M_1 = E_1 + R_1 \quad (4)$$

$$\text{Le bilan matière sur le soluté C : } F \cdot x_F + S_0 \cdot y_0 = M_1 \cdot x_{M_1} = E_1 \cdot y_1 + R_1 \cdot x_1 \quad (5)$$

La règle des segments inverses appliquée sur le soluté C des solutions initiales S_0 et F :

$$\frac{S_0}{F} = \frac{x_F - x_{M_1}}{x_{M_1} - y_0} \quad (6)$$

La relation (6) permet d'accéder à x_{M_1} c'est-à-dire à la position de M_1 sur le diagramme ternaire puisqu'il se situe également sur la droite $F S_0$. La conodale qui passe par M_1 donne les coordonnées x_1 et y_1 des points R_1 et E_1 donc les valeurs des débits correspondants avec (4) et (5).

Plus précisément on dispose d'une nouvelle relation :

$$\frac{E_1}{R_1} = \frac{M_1 - R_1}{R_1} = \frac{x_{M_1} - x_1}{y_1 - x_{M_1}} \quad (7)$$

A l'aide de cette dernière, de l'expression analytique $y_1 = f(x_1)$ si elle est disponible, et de la relation (5) modifiée $M_1 \cdot x_{M_1} = (M_1 - R_1) y_1 + R_1 \cdot x_1$ il est possible de calculer les débits E_1 et R_1 .

Figure 11: Suivi de l'extraction à étage unique.

Ainsi si F , So , XF et yo sont fixés (figure 11) on peut écrire :

Le bilan matière global : $F + So = M1 = E1 + R1$ (4)

Le bilan matière sur le soluté C: $F.XF + So.Yo = M1.XM1 = E1.y1 + R1.X1$ (5)

La règle des segments inverses appliquée sur le soluté C des solutions initiales So et F : (6)

La relation (6) permet d'accéder à XM , c'est-à-dire à la position de $M1$ sur le diagramme ternaire puisqu'il se situe également sur la droite $F So$. La conodale qui passe par M , donne les coordonnées $x1$ et $y1$ des points R , et E , donc les valeurs des débits correspondants avec (4) et (5).

Plus précisément on dispose d'une nouvelle relation: (7)

A l'aide de cette dernière, de l'expression analytique $y1 = f(x1)$ si elle est disponible, et de la relation (5) modifiée $M1.XMJ = (M1 - R1) y1 + R1.x$, il est possible de calculer les débits $E1$ et $R1$.

Deux valeurs limites peuvent être envisagées pour le débit du solvant :

- Le débit de solvant minimum ; dans ce cas le point M_1 se trouve en D pour lequel les teneurs en soluté C dans l'extrait et le raffinat sont respectivement obtenues graphiquement par les points G et D à l'aide de la conodale passant par D.
- Le débit de solvant maximum ; dans ce cas le point M_1 se trouve en K et les teneurs en soluté C dans l'extrait et le raffinat sont respectivement obtenues graphiquement par les points K et L.

Les solutions initiales (F, S_0) (figure 11b) donnent un mélange biphasique de composition globale représentée par M_1 . La séparation des constituants dans chaque phase conduit à l'équilibre au point (R_1, E_1) de concentration en soluté C (x_1, y_1) . La cinétique du transfert du soluté dans chaque phase exige du temps et un dispositif adapté (un mélangeur-décanteur) pour mettre en contact les deux phases. Le point M_1 se déplace jusqu'à (R_1, E_1) si l'on a tout mis en œuvre pour atteindre l'équilibre ou entre M_1 et (R_1, E_1) dans le cas contraire. La pente de cette droite opératoire nous informe sur le rapport des débits des phases : le raffinat et l'extrait :

$$-\frac{R_1}{E_1} = \frac{y_1 - x_{M_1}}{x_1 - x_{M_1}} = \frac{y_1 - y_0}{x_1 - x_F} \quad (8)$$

On retrouve une expression équivalente à (7) qui exprimait la règle des segments inverses.

Pour que le point M_1 de la figure 11b se situe sur la droite joignant (R_1, E_1) à (F, S_0) , l'écriture des bilans montre que la condition à remplir est $\frac{F}{S_0} = \frac{R_1}{E_1}$. Cette condition n'est pas toujours satisfaite.

Lorsque le solvant S est pur en B, le point (F, S_0) se trouve sur l'axe des x, toujours dans le prolongement de la droite de pente $-\frac{R_1}{E_1}$ mais de valeur différente.

En résumé l'extraction à étage unique est comparable à la distillation flash avec un solvant qui remplace l'énergie.

7.3. Extraction à étages multiples et courants croisés

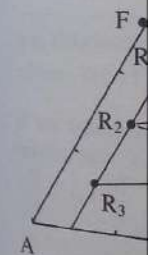
7.3.1. Principe de fonctionnement et bilans matières

Le transfert du soluté C dans le solvant B peut être amélioré en renouvelant l'opération décrite précédemment. Dans le cas d'un dispositif comprenant trois plateaux on peut opérer en mode discontinu ou continu selon le schéma représenté sur la figure 11c.

Les masses (en batch) ou les débits massiques (en continu) de solvant S_0, S_1, S_2, S_3 ne sont pas nécessairement identiques mais les fractions massiques sont toutes égales à x_B .

Extraction liquide
et l'on a la relation
il est alors indiqué

Alimentation $\frac{F}{x}$



Les sol
dans un extra
solvant avec

Pour ch
Bilan global su
Bilan sur le so

Deux valeurs limites peuvent être envisagées pour le débit du solvant:

- Le débit de solvant minimum; dans ce cas le point M, se trouve en teneurs en soluté C dans l'extract et le raffinat sont respectivement obtenus graphiquement par les points G et D à l'aide de la cordale passant par D.
- Le débit de solvant maximum; dans ce cas le point M se trouve en K et les teneur soluté C dans l'extract et le raffinat sont respectivement obtenues graphiquement par points K et L.

Les solutions initiales (F, So) (figure 11b) donnent un mélange biphasique composition globale représentée par M. La séparation des constituants dans chaque phase conduit à l'équilibre au point (R1, E1) de concentration en soluté C (x_1, y_1). La cinétique transfert du soluté dans chaque phase exige du temps et un dispositif adapté (bac mélangeur- décanteur) pour mettre en contact les deux phases. Le point M, se déplace jusqu'à (R1, E1) si l'on a tout mis en œuvre pour atteindre l'équilibre ou entre M et (R1, E1) dans le cas contraire. La pente de cette droite opératoire nous informe sur le rapport des débits des phases: le raffinat et l'extract :...(8)

On retrouve une expression équivalente à (7) qui exprimait la règle des segments inverses. Pour que le point M, de la figure 11b se situe sur la droite joignant (R1,E1) à (F, FSo), l'écriture des bilans montre que la condition à remplir est.... Cette condition n'est pas toujours satisfaite. Lorsque le solvant S est pur en B, le point (F, So) se trouve sur l'axe des x, toujours dans le prolongement de la droite de pente -.... mais de valeur différente.

En résumé l'extraction à étage unique est comparable à la distillation flash avec le solvant qui remplace l'énergie.

7.3. Extraction à étages multiples et courants croisés

7.3.1. Principe de fonctionnement et bilans matières

Le transfert du soluté C dans le solvant B peut être amélioré en renouveler l'opération décrite précédemment. Dans le cas d'un dispositif comprenant trois plate on peut opérer en mode discontinu ou continu selon le schéma représenté sur la figure 12.

Les masses (en batch) ou les débits massiques (en continu) de solvant So. S1 et S2 ne sont pas nécessairement identiques mais les fractions massiques sont toutes égales à y_0

et l'on a la relation $S = S_0 + S_1 + S_2$ (9). Si les températures des plateaux sont distinctes il est alors indispensable de s'appuyer sur chaque isotherme de distribution ou binodale

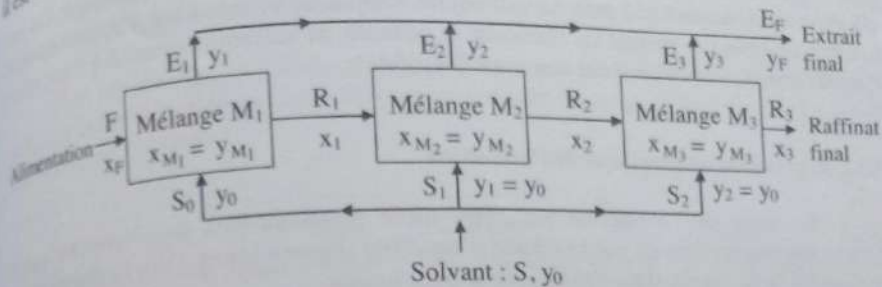


Figure 12 : Schéma de l'extraction à trois étages.

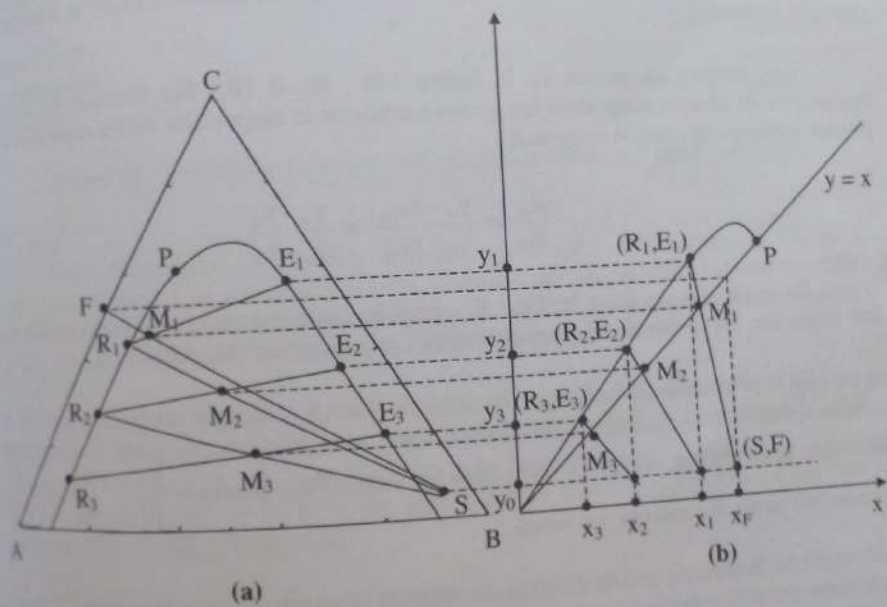


Figure 13 : Suivi de l'extraction à étages multiples.

Les solutions extraites des débits E_1, E_2, E_3 et de titres y_1, y_2, y_3 sont collectées dans un extrait final de débit E_F et de titre y_F pour effectuer le traitement régénérant du solvant avec

$$E_F = E_1 + E_2 + E_3 \quad (10)$$

et
$$E_F \cdot y_F = E_1 \cdot y_1 + E_2 \cdot y_2 + E_3 \cdot y_3 \quad (11)$$

Pour chaque étage les bilans matières en régime permanent sont de la forme :

Bilan global sur l'étage n :
$$R_{n-1} + S_{n-1} = M_n = E_n + R_n \quad (12)$$

Bilan sur le soluté C :
$$R_{n-1} \cdot x_{n-1} + S_{n-1} \cdot y_{n-1} = M_n \cdot x_{Mn} = E_n \cdot y_n + R_n \cdot x_n \quad (13)$$

et l'on a la relation $S = S_0 + S_1 + S_2$ (9). Si les températures des plateaux sont distinctes il est alors indispensable de s'appuyer sur chaque isotherme de distribution ou binodale.....

Figure 12: Schéma de l'extraction à trois étages

Figure 13: Suivi de l'extraction à étages multiples.

Les solutions extraites des débits E_1 , E_2 , E_3 et de titres y_1 , y_2 , y_3 sont collectées dans un extrait final de débit E_p et de titre y_r pour effectuer le traitement régénérant du solvant avec....(10) et....(11)

Pour chaque étage les bilans matières en régime permanent sont de la forme:

Bilan global sur l'étage n :.....(12)

Bilan sur le soluté C :.....(13)

Dans le cas particulier du premier étage : $R_{n-1} = F$ et $x_{n-1} = x_F$

Ce mode d'extraction à étages multiples présente un intérêt économique. On peut effectivement montrer que pour un raffinat de composition finale fixée, l'augmentation du nombre de plateaux permet de diminuer la quantité de solvant nécessaire à l'extraction, tous les autres paramètres étant constants par ailleurs.

7.3.2. Représentation graphique de l'extraction

Le suivi de l'extraction peut être mené graphiquement en s'appuyant sur le diagramme triangulaire ou sur la courbe d'équilibre (figures 13a et 13b). La démarche est analogue à celle décrite dans l'extraction à étage unique.

On observe que les points M, R et E représentant les mélanges globaux, les raffinats et les extraits ont les teneurs en soluté C qui diminuent lorsque le nombre de plateaux augmente.

Les couples de points de la figure 12b : M_n et (R_n, E_n) donnent les données opératoires de chaque étage dont les pentes traduisent le rapport des débits massiques des phases sortantes de chaque étage soit :

$$-\frac{R_n}{E_n} = \frac{y_n - x_{M_n}}{x_n - x_{M_n}} = \frac{y_n - y_0}{x_n - x_F} \quad (14)$$

Puisqu'à chaque étage le débit S_{n-1} peut être différent et que la relation (12) doit être respectée, les pentes des droites opératoires peuvent donc être différentes.

La construction de la figure 12b consiste donc à s'appuyer alternativement sur la courbe d'équilibre $y = f(x)$ et sur l'horizontale $y = y_0$ (titre du soluté C du solvant entrant, identique pour chaque étage) en respectant les valeurs des pentes $-\frac{R_1}{E_1}, -\frac{R_2}{E_2}, \dots$ obtenues à partir des calculs des bilans.

Si la teneur en soluté C dans le raffinat diminue lorsque le nombre d'étages augmente on peut vérifier que le gain obtenu par chaque étage complémentaire devient de plus en plus faible compte tenu du surcoût occasionné. Un optimum est donc recherché selon la valeur ajoutée lorsque la pureté du raffinat augmente.

7.4. Extraction continue à contre-courant

7.4.1. Principe de fonctionnement

L'utilisation optimale de la capacité d'extraction du solvant est obtenue par des dispositifs dont la conception met en contact les phases non miscibles qui circulent en contre-courant. Par exemple pour un mélange donné et un débit de solvant fixé, le nombre d'étages nécessaires pour extraire le soluté est alors plus faible que lorsque l'on utilise le mode des courants croisés décrit précédemment.

Dans le cas particulier du premier étage : $R_{n-1} = F$ et $X_{n-1} = XF$

Ce mode d'extraction à étages multiples présente un intérêt économique. On peut effectivement montrer que pour un raffinat de composition finale fixée, l'augmentation du nombre de plateaux permet de diminuer la quantité de solvant nécessaire à l'extraction, tous les autres paramètres étant constants par ailleurs.

7.3.2. Représentation graphique de l'extraction

Le suivi de l'extraction peut être mené graphiquement en s'appuyant sur diagramme triangulaire ou sur la courbe d'équilibre (figures 13a et 13b). La démarche est analogue à celle décrite dans l'extraction à étage unique.

On observe que les points M, R et E représentant les mélanges globaux raffinats et les extraits ont les teneurs en soluté C qui diminuent lorsque le nombre de plateaux augmente.

Les couples de points de la figure 12b: M_n et (R_n, E_n) donnent les droites opératoires de chaque étage dont les pentes traduisent le rapport des débits massiques phases sortantes de chaque étage soit :.....(14)

Puisqu'à chaque étage le débit S_{n-1} peut être différent et que la relation (12) être respectée, les pentes des droites opératoires peuvent donc être différentes.

La construction de la figure 12b consiste donc à s'appuyer alternativement sur la courbe d'équilibre $y = f(x)$ et sur l'horizontale $y = y_0$ (titre du soluté C du solvant identique pour chaque étage) en respectant les valeurs des pentes -.....obtenues à partir des calculs des bilans.

Si la teneur en soluté C dans le raffinat diminue lorsque le nombre d'étages augmente on peut vérifier que le gain obtenu par chaque étage complémentaire est faible compte tenu du surcoût occasionné. Un optimum est donc recherché selon la valeur ajoutée lorsque la pureté du raffinat augmente.

7.4. Extraction continue à contre-courant

7.4.1. Principe de fonctionnement

L'utilisation optimale de la capacité d'extraction du solvant est obtenue par des dispositifs dont la conception met en contact les phases non miscibles qui circulent à contre-courant. Par exemple, pour un mélange donné et un débit de solvant fixé, le nombre d'étages nécessaires pour extraire le soluté est alors plus faible que lorsque l'on utilise le mode des courants croisés décrit précédemment.

Le schéma de fonctionnement (figure 14) montre que les courants du raffinat et de l'extrait s'écoulent d'étage en étage à contre-courant. La colonne d'extraction présentera une extrémité avec une forte concentration en soluté C (x_F et y_1 élevées) et l'autre extrémité à faible concentration (x_n et y_0 faibles).

Pour chaque plateau i il faut distinguer les phases à l'équilibre (de même indice E_i et R_i) qui quittent le plateau i , et celles qui se croisent (avec un indice d'écart E_{i+1} et R_i) avant ou après le plateau i .

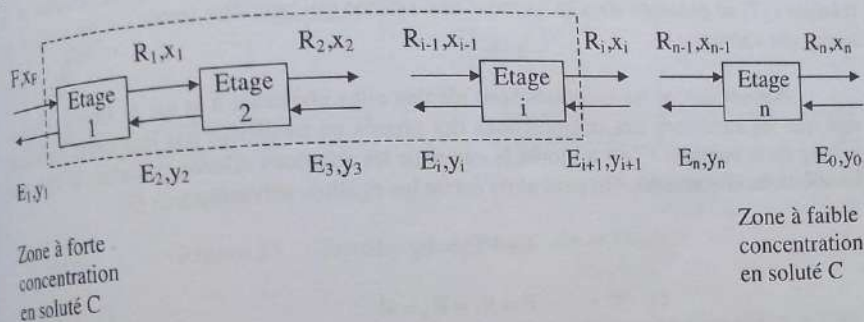


Figure 14 : Schéma de principe de l'extraction continue à contre-courant.

Pour déterminer le nombre d'étages théoriques nécessaires à l'extraction recherchée, il nous faut nous déplacer par construction ou par calcul d'une extrémité à l'autre de la colonne en utilisant successivement sur chaque plateau la relation entre les phases qui se croisent et celle entre les phases à l'équilibre.

Nous disposons de la courbe de distribution du soluté du ternaire $y_i = f(x_i)$ ou des courbes du diagramme triangulaire qui traduisent l'équilibre de concentration entre les phases. En l'absence de ces données, elles sont accessibles par l'expérience. Il s'agit d'établir la relation qui lie les titres des phases qui se croisent $y_{i+1} = f(x_i)$ en écrivant les bilans matière en régime permanent.

Si l'on utilise la courbe de distribution la construction graphique est de type McCabe et Thiele. Lorsque l'on s'appuie sur le diagramme ternaire la construction est de type Ponchon et Savarit.

7.4.2. Détermination du nombre de plateaux par la construction graphique de McCabe et Thiele

• Equation de la droite opératoire

La relation entre les titres des phases qui se croisent est obtenue en effectuant les bilans massiques entre un plateau i quelconque et une extrémité de la colonne :

Bilan global :

$$E_1 + R_i = F + E_{i+1} \quad (15)$$

Le schéma de fonctionnement (figure 14) montre que les courants du raffinat et de l'extrait s'écoulent d'étage en étage à contre-courant. La colonne d'extraction présentera une extrémité avec une forte concentration en soluté C (X_F et y élevées) et l'autre extrémité à faible concentration (x_n et y_o faibles).

Pour chaque plateau i il faut distinguer les phases à l'équilibre (de même indice E et R_i) qui quittent le plateau i , et celles qui se croisent (avec un indice d'écart E^+ et R_1) avant ou après le plateau i .

Zone à forte concentration en soluté C

Zone à faible concentration en soluté C

Figure 14: Schéma de principe de l'extraction continue à contre-courant.

Pour déterminer le nombre d'étages théoriques nécessaires à l'extraction recherchée, il nous faut nous déplacer par construction ou par calcul d'une extrémité à l'autre de la colonne en utilisant successivement sur chaque plateau la relation entre les phases qui se croisent et celle entre les phases à l'équilibre.

Nous disposons de la courbe de distribution du soluté du ternaire $y_i = f(x_i)$ ou des connodales du diagramme triangulaire qui traduisent l'équilibre de concentration entre les phases. En l'absence de ces données, elles sont accessibles par l'expérience. Il s'agit d'établir la relation qui lie les titres des phases qui se croisent $y_{i+1} = f(x_i)$ en écrivant les bilans matière en régime permanent.

Si l'on utilise la courbe de distribution, la construction graphique est de type Mac Cabe et Thiele. Lorsque l'on s'appuie sur le diagramme ternaire la construction est de type Ponchon et Savarit.

7.4.2. Détermination du nombre de plateaux par la construction graphique de Mac Cabe et Thiele

. Equation de la droite opératoire

La relation entre les titres des phases qui se croisent est obtenue en effectuant les s massiques entre un plateau i quelconque et une extrémité de la colonne :

Bilan global: $E_i + R_i = F + E_i + I$ (15)

Bilan sur le soluté C :

$$E_1 \cdot y_1 + R_1 \cdot x_1 = F \cdot x_F + E_{i+1} \cdot y_{i+1} \quad (16)$$

Quelque soit le plateau i de la colonne, on dispose donc d'une relation entre les titres des phases qui se croisent $y_{i+1} = f(x_i)$:

$$y_{i+1} = \frac{R_i}{E_{i+1}} x_i + \frac{E_1 \cdot y_1 - F \cdot x_F}{E_{i+1}} \quad (17)$$

Les débits massiques R_i et E_{i+1} varient sur toute la hauteur de la colonne et la relation (17) se présente sous la forme d'une courbe qui peut être tracée si l'on dispose de toutes ces valeurs.

Néanmoins, si les solutions sont idéales elles obéissent à la loi de Henry, c'est-à-dire que les variations des compositions des phases ne modifient pas leur débit massique le long de la colonne. C'est toujours le cas pour les solutions diluées et parfois le cas pour les solutions concentrées. On peut alors écrire les égalités suivantes :

$$E_0 = E_i = E_n = E \quad (18)$$

$$\text{et} \quad F = R_1 = R_n = R \quad (19)$$

L'équation de la droite opératoire $y_{i+1} = f(x_i)$ est alors de la forme :

$$y_{i+1} = \frac{R}{E} x_i + \frac{E \cdot y_1 - F \cdot x_F}{E} \quad (20)$$

• Représentation graphique

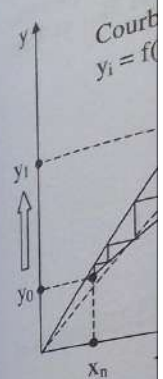
L'équation (20) est celle d'une droite

- de pente $\frac{R}{E} = \frac{y_1 - y_0}{x_F - x_n}$

- d'ordonnée à l'origine égale à $\frac{E \cdot y_1 - F \cdot x_F}{E}$

- située entre les points caractérisant les concentrations des phases qui se croisent aux extrémités de la colonne (x_F, y_1) et (x_n, y_0)

La position de cette droite opératoire $y_{i+1} = f(x_i)$ vis-à-vis de la courbe d'équilibre $y_i = f(x_i)$ définit le sens du transfert du soluté C. Il a toujours lieu de manière à tendre vers une composition donnée par la courbe d'équilibre $y_i = f(x_i)$ c'est-à-dire vers la composition traduisant l'enthalpie libre minimum du mélange. Cette condition donne lieu au transfert du soluté C depuis la phase riche en A vers la phase riche en B (extraction) ou inversement (réextraction ou dés extraction). La relation (20) nous indique que cela dépend des titres et des débits des phases en présence. Pour un mélange donné, deux situations sont envisagées sur la figure 15.



Ainsi la
d'une extraction
Lorsque la dro
présence d'une
A : dans ce cas

Général
distillation. La
systématiquement
la pénicilline
Une seconde e
pénicilline.

La déte
l'extraction pr
d'une phase da
et sur la courbe
sur la figure 15

7.4.3. Déterminer Savarit

• Relation entre

La

P représente le

Bilan sur le soluté C: $E_1.y_1 + R_1.x_1 = F.X_F + E_{i+1}.Y_{i+1}$ (16)

Quel que soit le plateau i de la colonne, on dispose donc d'une relation entre les titres des phases qui se croisent $y_{i+1} = f(x_i)$:(17)

Les débits massiques R_i et E_{i+1} varient sur toute la hauteur de la colonne et relation (17) se présente sous la forme d'une courbe qui peut être tracée si l'on dispose de toutes ces valeurs. Néanmoins, si les solutions sont idéales elles obéissent à la loi de Henry, c'est-à-dire les variations des compositions des phases ne modifient pas leur débit massique le long de la colonne. C'est toujours le cas pour les solutions diluées et parfois le cas pour les solutions concentrées. On peut alors écrire les égalités suivantes :.....(18) et(19)

L'équation de la droite opératoire $y_{i+1} = f(x_i)$ est alors de la forme :.....(20)

Représentation graphique

L'équation (20) est celle d'une droite:

- de pente.....
- d'ordonnée à l'origine égale à.....
- située entre les points caractérisant les concentrations des phases qui se croisent extrémités de la colonne (X_F, y_1) et (x_n, y_o)

La position de cette droite opératoire $Y_{i+1} = f(x_i)$ vis-à-vis de la courbe d'équilibre $Y_i = f(x_i)$ définit le sens du transfert du soluté C. Il a toujours lieu de manière à tendre vers une composition donnée par la courbe d'équilibre $y_i = f(x)$ c'est-à-dire une composition traduisant l'enthalpie libre minimum du mélange. Cette condition peut donner lieu au transfert du soluté C depuis la phase riche en A vers la phase pauvre (extraction) ou inversement (réextraction ou dés extraction). La relation (20) nous indique que cela dépend des titres et des débits des phases en présence. Pour un mélange donné, les deux situations sont envisagées sur la figure 15.

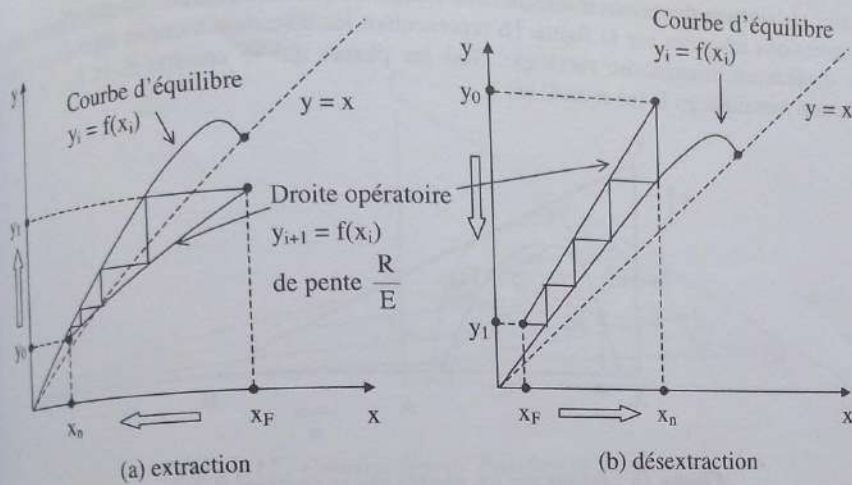


Figure 15 : Construction de McCabe et Thiele.

Ainsi lorsque la droite opératoire se trouve sous la courbe d'équilibre il s'agit d'une extraction du soluté C dans A au moyen du solvant B : alors lorsque $n \nearrow$, $x \searrow$ et $y \nearrow$. Lorsque la droite opératoire se trouve au-dessus de la courbe d'équilibre on est en présence d'une dés extraction avec transfert du soluté C depuis le solvant B vers le diluant A : dans ce cas quand $n \nearrow$ alors $x \nearrow$ et $y \searrow$.

Généralement, l'élimination du soluté C du solvant B est plutôt effectuée par distillation. La régénération du solvant B par réextraction n'est pas pour autant systématiquement écartée notamment pour les constituants thermosensibles. Par exemple la pénicilline contenue dans une fermentation acide est extraite avec l'acétate d'amyle. Une seconde extraction par une solution aqueuse tampon conduit à la solution aqueuse de pénicilline.

La détermination du nombre de plateaux théoriques c'est-à-dire au rendement de l'extraction près, à la taille de l'installation nécessaire pour réaliser le transfert du soluté d'une phase dans l'autre est obtenue en s'appuyant alternativement sur la droite opératoire et sur la courbe d'équilibre. Le nombre de marches nous donne le nombre de plateaux, soit sur la figure 15, quatre plateaux pour l'extraction et quatre plateaux pour la dés extraction.

7.4.3. Détermination du nombre de plateaux par la construction graphique de Ponchon et Savarit

- Relation entre les phases qui se croisent sur le diagramme triangulaire

La relation (15) peut être exprimée différemment, soit :

$$E_1 - F = E_{i+1} - R_i = P$$

(21)

P représente le bilan massique net en chaque point de la colonne

Figure 15: Construction de Mac Cabe et Thiele.

Ainsi lorsque la droite opératoire se trouve sous la courbe d'équilibre il s'agit d'une extraction du soluté C dans A au moyen du solvant B: alors lorsque n , x et y . Lorsque la droite opératoire se trouve au-dessus de la courbe d'équilibre on est en présence d'une dés extraction avec transfert du soluté C depuis le solvant B vers le diluant A: dans ce cas quand n alors x et y . Généralement, l'élimination du soluté C du solvant B est plutôt effectuée par distillation. La régénération du solvant B par réextraction n'est pas pour autant systématiquement écartée, notamment pour les constituants thermosensibles. Par exemple, la pénicilline contenue dans une fermentation acide est extraite avec l'acétate d'amyle. Une seconde extraction par une solution aqueuse tampon conduit à la solution aqueuse de pénicilline.

La détermination du nombre de plateaux théoriques c'est-à-dire au rendement de l'extraction près, à la taille de l'installation nécessaire pour réaliser le transfert du soluté d'une phase dans l'autre est obtenue en s'appuyant alternativement sur la droite opératoire sur la courbe d'équilibre. Le nombre de marches nous donne le nombre de plateaux, soit sur la figure 15, quatre plateaux pour l'extraction et quatre plateaux pour la dés extraction.

743. Détermination du nombre de plateaux par la construction graphique de Ponchon et Savarit . Relation entre les phases qui se croisent sur le diagramme triangulaire
La relation (15) peut être exprimée différemment, soit : $E_1 - F = E_{i+1} - R_1 = P$ (21)
P Représente le bilan massique net en chaque point de la colonne

L'écriture des bilans massiques sur chaque constituant peut être étudiée à partir des conventions adoptées sur la figure 16 représentant les domaines mono et biphasiques sur un diagramme triangulaire rectangle. Soit les phases qui se croisent R_i et E_{i+1} et leur fraction massique en B (u) et en C (z)

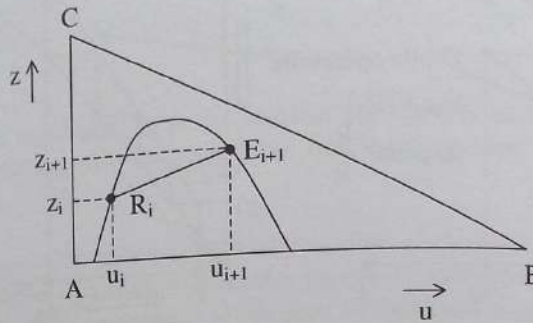


Figure 16 : Bilans sur les phases qui se croisent R_i et E_{i+1} .

Le bilan massique sur le soluté C s'écrit à partir de (21) :

$$E_{i+1} \cdot z_{i+1} - R_i \cdot z_i = P \cdot z_p = (E_{i+1} - R_i) z_p \quad (22)$$

$P \cdot z_p$ est le flux net de soluté C dans la colonne

Le bilan massique sur le solvant B s'écrit à partir de (21) :

$$E_{i+1} \cdot u_{i+1} - R_i \cdot u_i = P \cdot u_p = (E_{i+1} - R_i) u_p \quad (23)$$

$P \cdot u_p$ est le flux net de solvant B dans la colonne

A partir des relations (22) et (23) on obtient les égalités :

$$\frac{R_i}{E_{i+1}} = \frac{u_{i+1} - u_p}{u_i - u_p} = \frac{z_{i+1} - z_p}{z_i - z_p} \quad (24)$$

La relation (24) se traduit sur la figure 16 par l'alignement des points $R_i (u_i, z_i)$, $E_{i+1} (u_{i+1}, z_{i+1})$ avec un point $P (u_p, z_p)$. Ce point P n'a pas de signification physique sur le diagramme mais constitue un pôle de construction pour évaluer le nombre de plateaux théoriques. En effet cet alignement des points des phases qui se croisent avec le pôle P s'applique en particulier aux phases qui se croisent aux extrémités de la colonne (F, E_n et R_n, E_0). La connaissance des titres de ces phases permettent de positionner le point P qui se situe en dehors du triangle (figure 17).

- Position du pôle P sur le diagramme

L'extraction du soluté C contenu dans le diluant A de l'alimentation F , réalisée par une solution riche en solvant B, mais pouvant contenir une faible fraction de A et de C, s'agit d'un ternaire recyclé E_0 , est représenté sur la figure 17. Les points représentant

L'écriture des bilans massiques sur chaque constituant peut être étudiée à partir des conventions adoptées sur la figure 16 représentant les domaines mono et diphasiques sur un diagramme triangulaire rectangle. Soit les phases qui se croisent R, et E_{i+1} fraction massique en B (u) et en C (z)

Figure 16: Bilans sur les phases qui se croisent R; et E_{i+1} .

Le bilan massique sur le soluté C s'écrit à partir de (21):.....(22)

$P.z_p$ est le flux net de soluté C dans la colonne: Le bilan massique sur le solvant B s'écrit à partir de (21):.....(23)

$$E_{i+1}.U_{i+1} - R_i.u_j = P.u_p = (E_{i+1} - R_1) U_p$$

$P.u$, est le flux net de solvant B dans la colonne: A partir des relations (22) et (23) on obtient les égalités :.....(24)

La relation (24) se traduit sur la figure 16 par l'alignement des pointset.....avec un point P..... Ce point P n'a pas de signification physique sur diagramme mais constitue un pôle de construction pour évaluer le nombre de plate théoriques. En effet cet alignement des points des phases qui se croisent avec le po s'applique en particulier aux phases qui se croisent aux extrémités de la colonne (FE (R_n , E_o)). La connaissance des titres de ces phases permettent de positionner le point P se situe en dehors du triangle (figure 17).

- Position du pôle P sur le diagramme

L'extraction du soluté C contenu dans le diluant A de l'alimentation F, réalisée par une solution riche en solvant B, mais pouvant contenir une faible fraction de A et de C s'agit d'un ternaire recyclé E_o , est représenté sur la figure 17. Les points représentant les

phases sortantes E_1 et R_n se trouvent obligatoirement sur la courbe binodale car elles caractérisent des phases non miscibles.

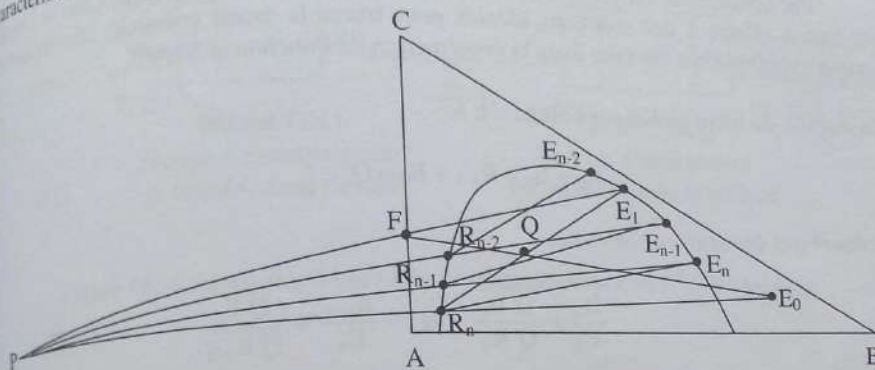


Figure 17 : Construction de Ponchon et Savarit.

L'intersection des droites FE_1 et E_0R_n nous donne le point P.

• Détermination graphique des débits des phases

La règle des segments inverses aux droites FE_0 et R_nE_1 qui se coupent en Q nous permet d'écrire

$$\frac{F}{E_0} = \frac{QE_0}{FQ} \quad \text{et} \quad \frac{R_n}{E_1} = \frac{QE_1}{R_nQ} \quad (25)$$

Rappelons que nous avons par ailleurs en régime permanent :

$$E_0 + F = E_1 + R_n = Q \quad (26)$$

La relation (26) peut être utilisée pour avoir le bilan sur chaque constituant de sorte qu'il est possible d'accéder à des inconnues (titres ou débits) à partir des contraintes et données du fonctionnement du procédé.

• Détermination graphique du nombre de plateaux

Le raffinat R_n et l'extract E_n sont deux phases à l'équilibre qui sortent du plateau n. Le titre y_n de l'extract E_n est obtenu à partir du titre x_n du raffinat R_n au moyen de la courbe d'équilibre $y_i = f(x_i)$. La droite R_nE_n est donc une conodale.

La phase E_n croise la phase R_{n-1} . Ces deux points sont donc alignés avec P. La droite E_nP nous donne donc la composition x_{n-1} du raffinat R_{n-1} . La phase R_{n-1} est en équilibre avec E_{n-1} ... etc...

Lorsqu'une conodale coupe la droite PFE_1 le tracé est terminé. Le nombre de conodales donne le nombre de plateaux, soit 2,5 plateaux sur la figure 17.

phases sortantes E, et R_n se trouvent obligatoirement sur la courbe binodale car elles caractérisent des phases non miscibles

Figure 17: Construction de Ponchon et Savarit.

L'intersection des droites FE, et E_oR_n nous donne le point P.

. Détermination graphique des débits des phases

La règle des segments inverses aux droites FE_o et R,E , qui se coupent en Q nous permet d'écrire.....(25)

Rappelons que nous avons par ailleurs en régime permanent :.....(26)

La relation (26) peut être utilisée pour avoir le bilan sur chaque constituant de sorte qu'il est possible d'accéder à des inconnues (titres ou débits) à partir des contraintes et données du fonctionnement du procédé.

. Détermination graphique du nombre de plateaux

Le raffinat R, et l'extrait E_n sont deux phases à l'équilibre qui sortent du plateau n. Le titre y, de l'extrait E_n est obtenu à partir du titre X_n du raffinat R, au moyen de la Courbe d'équilibre $y_1 = f(x;)$. La droite R,E_n est donc une conodale.

La phase E_n croise la phase R_{n-1} . Ces deux points sont donc alignés avec P. La droite EP nous donne donc la composition X_{n-1} du raffinat $R_{p.1}$. La phase $R-1$ est en équilibre avec....etc.

Lorsqu'une conodale coupe la droite PFE, le tracé est terminé. Le nombre de conodales donne le nombre de plateaux, soit 2,5 plateaux sur la figure 17.

- Vérification de l'hypothèse de Mac Cabe et Thiele

Par commodité on considère souvent dans la construction de Mac Cabe et Thiele que l'on a affaire à des solutions idéales pour tracer la droite opératoire. En réalité aucune hypothèse n'a été faite dans la construction de Ponchon et Savarit.

On dispose du bilan global sur l'étage « n » :

$$R_n + E_n = R_{n-1} + E_0 = Q' \quad (27)$$

et des règles des segments inverses

$$\frac{R_n}{E_n} = \frac{Q'E_n}{Q'R_n} \quad \text{et} \quad \frac{R_{n-1}}{E_0} = \frac{Q'E_0}{Q'R_{n-1}} \quad (28)$$

Si l'hypothèse est bien justifiée, en effectuant les calculs pour chaque étage, l'égalité suivante doit être vérifiée.

$$\frac{F}{E_1} = \frac{R_1}{E_2} = \frac{R_2}{E_3} \dots = \frac{R_{i-1}}{E_i} = \dots = \frac{R_n}{E_0} \quad (29)$$

7.5. Extractions à deux alimentations

7.5.1. Introduction

De nombreuses configurations sont utilisées dans les schémas de procédé de manière à prendre en compte les contraintes et les caractéristiques des mélanges.

7.5.2. Extraction à deux alimentations indépendantes

Cette situation est celle pour laquelle les deux alimentations F et F' sont constituées du binaire (diluant A + soluté C) mais de composition différente $x_F \neq x_{F'}$. Compte tenu du gradient de concentration en soluté d'une colonne d'extraction, le dispositif consiste à introduire l'alimentation riche en C (F) à l'extrémité de la colonne. L'alimentation F' doit être introduite dans la zone de la colonne où la concentration en soluté est proche de celle de l'alimentation ($x_{F'} \approx x_K$).

Le schéma du procédé (figure 18) conduit à l'existence de deux droites opératoires de pentes variant avec les débits d'alimentation F et F' traduisant l'existence des zones d'enrichissement et d'appauvrissement en soluté C (figure 19).

Aliment
Extr

7.5.3. Extr

Pa
l'introduc
binaire F
d'enrichis
(par distil
binaire (A
R₀ alimen
la figure 1

- Vérification de l'hypothèse de Mac Cabe et Thiele

Par commodité on considère souvent dans la construction de Mac Cabe et Thiele que l'on a affaire à des solutions idéales pour tracer la droite opératoire. En revanche, aucune hypothèse n'a été faite dans la construction de Ponchon et Savarit.

On dispose du bilan global sur l'étage « n » :(27)

et des règles des segments inverses(28)

Si l'hypothèse est bien justifiée, en effectuant les calculs pour chaque étage, l'égalité suivante doit être vérifiée.

7.5. Extractions à deux alimentations

7.5.1. Introduction

De nombreuses configurations sont utilisées dans les schémas de procédé manière de prendre en compte les contraintes et les caractéristiques des mélanges.

7.5.2. Extraction à deux alimentations indépendantes

constituées du binaire (diluant A + soluté C) mais de composition différente XF Compte tenu du gradient de concentration en soluté d'une colonne d'extraction L'alimentation F' doit être introduite dans la zone de la colonne où la concentration en soluté est proche de celle de l'alimentation ($XF \approx XK$).

Le schéma du procédé (figure 18) conduit à l'existence de deux droites opératoires de pentes variant avec les débits d'alimentation F et F' traduisant l'existence des zones d'enrichissement et d'appauvrissement en soluté C (figure 19).

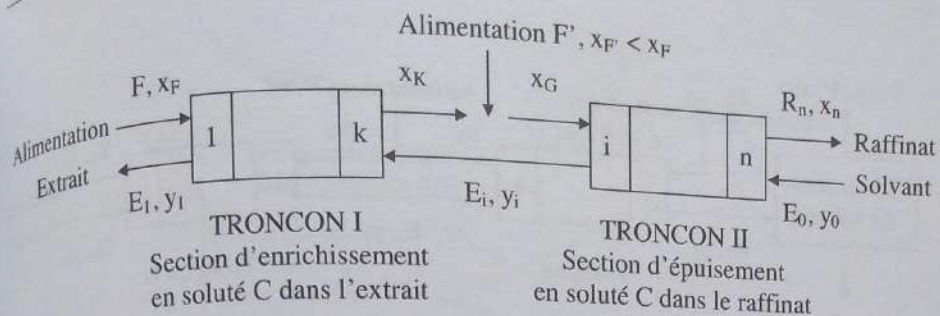


Figure 18 : Schéma du procédé à deux alimentations F et F' avec $x_{F'} < x_F$.

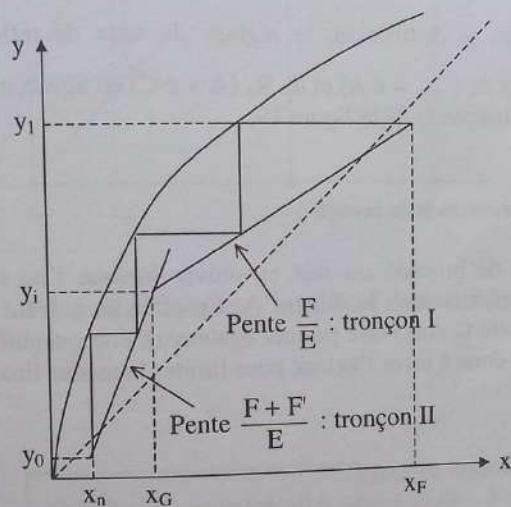


Figure 19 : Construction de Mac Cabe et Thiele pour deux alimentations.

7.5.3. Extraction avec reflux

Par analogie à ce que nous avons pu détailler dans le cas d'une distillation, l'introduction d'un reflux permet d'améliorer le transfert du soluté C de l'alimentation binaire F ($A + C$) vers le solvant B . Ce reflux est situé à l'extrémité de la section d'enrichissement en soluté C dans l'extrait (figure 20). Cela nécessite toutefois d'éliminer (par distillation ou réextraction) tout le solvant B de l'extrait E_1 . La solution est alors un binaire ($A + C$) riche en C . Une fraction du débit est purgée (P), l'autre fraction le reflux R_0 alimente la colonne et devient l'équivalent de l'alimentation riche en C représentée sur la figure 18.

L'alimentation F doit également être introduite dans une zone de la colonne à concentration équivalente ($x_K \approx x_F$).

TRONCON I: Section d'enrichissement en soluté C dans l'extrait

TRONCON II: Section d'épuisement en soluté C dans le raffinat

Figure 18: Schéma du procédé à deux alimentations F et F' avec $x_p < x_F$.

Figure 19: Construction de Mac Cabe et Thiele pour deux alimentations.

7.53. Extraction avec reflux

Par analogie à ce que nous avons pu détailler dans le cas d'une distillation, l'introduction d'un reflux permet d'améliorer le transfert du soluté C de l'alimentation binaire F (A+ C) vers le solvant B. Ce reflux est situé à l'extrémité de la section d'enrichissement en soluté C dans l'extrait (figure 20). Cela nécessite toutefois d'éliminer (par distillation ou réextraction) tout le solvant B de l'extrait E_j. La solution est alors un binaire (A+C) riche en C. Une fraction du débit est purgée (P), l'autre fraction le reflux R_o alimente la colonne et devient l'équivalent de l'alimentation riche en C Représentée sur la figure 18.

L'alimentation F doit également être introduite dans une zone de la colonne à concentration équivalente ($x_K \sim x_F$).

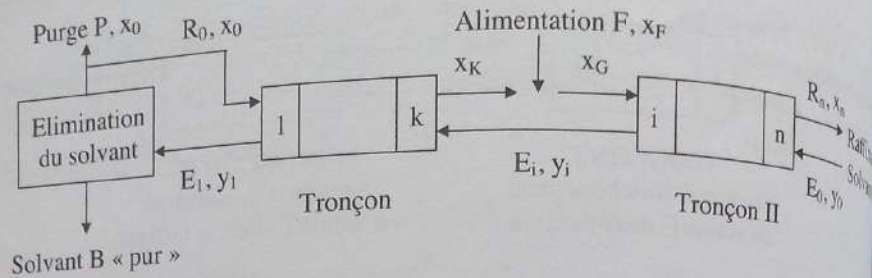


Figure 20 : Schéma du procédé d'extraction avec reflux.

Comme dans la distillation, le réglage du taux de reflux $\tau = \frac{R_0}{P}$ permet de contrôler les puretés de P ($C + \varepsilon A$) et de R_n ($A + \varepsilon C$) en agissant sur la pente de la droite d'enrichissement (tronçon I) de la figure 19.

7.5.4. Extraction avec section de lavage

Ce schéma de procédé est mis en œuvre lorsque l'on cherche à séparer des solutés C et C' contenus dans le diluant A. En effet, le solvant B retenu pour extraire efficacement le soluté C concentre parfois également une quantité significative du soluté C'. L'idée consiste donc à laver l'extrait pour limiter la teneur finale en C' dans le solvant A.

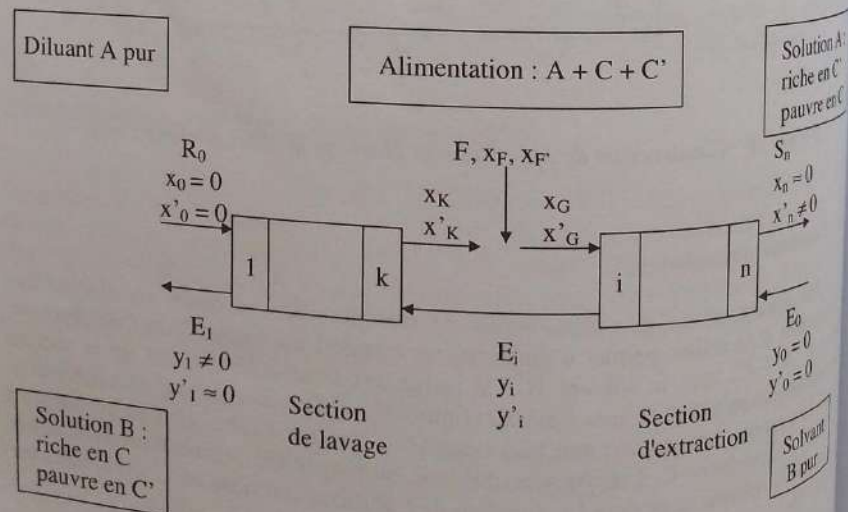


Figure 21 : Schéma du procédé d'extraction avec section de lavage.

Figure 20: Schéma du procédé d'extraction avec reflux.

Comme dans la distillation, le réglage du taux de reflux $t = R_0 / P$ permet de contrôler les puretés de P ($C + \epsilon A$) et de R_n ($A + \epsilon C$) en agissant sur la pente de la droite d'enrichissement (tronçon I) de la figure 19.

7.5.4. Extraction avec section de lavage

Ce schéma de procédé est mis en œuvre lorsque l'on cherche à séparer de solutés C et C' contenus dans le diluant A. En effet, le solvant B retenu pour extraire efficacement le soluté C concentre parfois également une quantité significative du sit C'. L'idée consiste donc à laver l'extrait pour limiter la teneur finale en C' dans le solvant A.

Figure 21: Schéma du procédé d'extraction avec section de lavage.

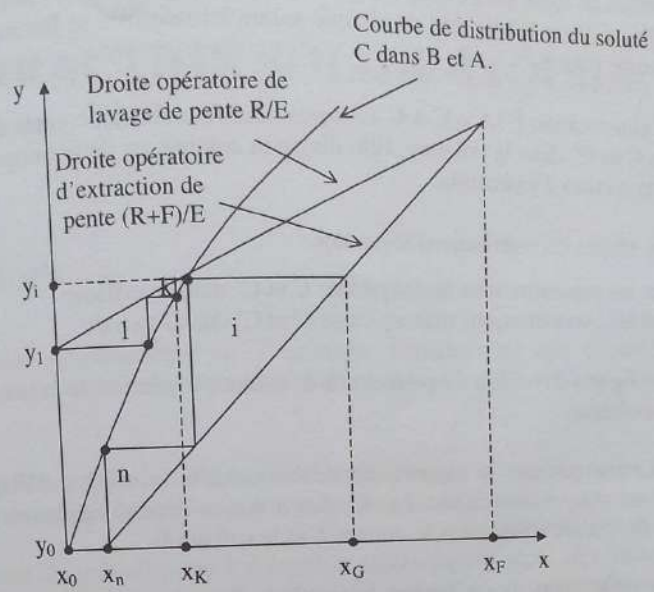


Figure 22 : Suivi de l'extraction du soluté C.

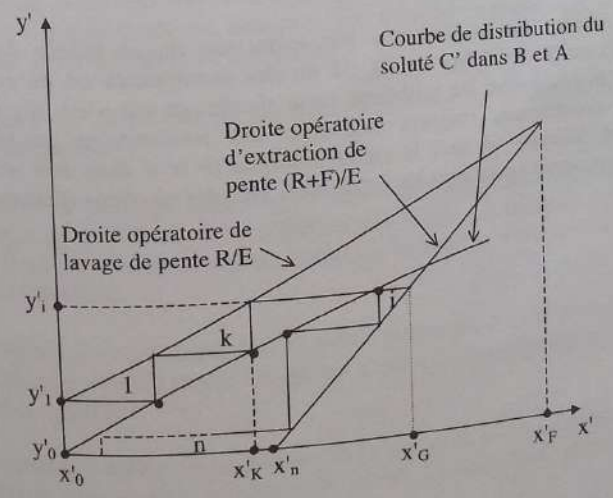


Figure 23 : Suivi de l'extraction du soluté C'.

Courbe de distribution du soluté C dans B et A.
Droite opératoire de lavage de pente R/E
Droite opératoire d'extraction de pente $(R+F)/E$
Figure 22: Suivi de l'extraction du soluté C.

Courbe de distribution du soluté C' dans B et A
Droite opératoire d'extraction de pente $(R+F)/E$
Droite opératoire de lavage de pente R/E
Figure 23: Suivi de l'extraction du soluté C'.

Pour simplifier l'analyse on peut considérer que le diluant A et le solvant B sont non miscibles en toute proportion et qu'ils sont introduits purs aux deux extrémités de la colonne. Par ailleurs le transfert de chaque soluté à l'interface se fait indépendamment de la présence de l'autre.

L'alimentation $F (A + C + C')$ est positionnée en tenant compte des concentrations locales en C et C' dans la colonne. Elle divise la colonne en deux tronçons : la section de lavage et la section d'extraction.

On adopte les conventions suivantes :

x et x' sont les concentrations massiques de C et C' dans le raffinat
 y et y' sont les concentrations massiques de C et C' dans l'extraît

Les figures 21, 22 et 23 permettent de suivre l'évolution de la teneur des solutés le long de la colonne.

On remarque que le rapport des débits modifie le nombre d'étage dans chaque section et sur chaque constituant. Le nombre d'étages dépend également de la solubilité respective de chaque soluté dans le diluant A et le solvant B.

Un reflux permet de limiter le nombre d'étages. Il peut être placé aux deux extrémités de la colonne.

8 - CONCLUSION

La plupart des séparations par extraction liquide-liquide font intervenir de nombreux constituants (plus de 4). Si un des constituants est en concentration plus importante, la résolution du problème reste simple, ce qui n'est plus le cas lorsque le nombre de constituants majeurs augmente. Les constructions graphiques deviennent extrêmement délicates et seul le calcul informatisé peut alors être utilisé. Il est alors possible d'envisager également les extractions avec des réactions chimiques.

Pour simplifier l'analyse on peut considérer que le diluant A et le solvant B y non miscibles en toute proportion et qu'ils sont introduits purs aux deux extrémités de colonne. Par ailleurs le transfert de chaque soluté à l'interface se fait indépendamment la présence de l'autre.

L'alimentation F ($A + C + C'$) est positionnée en tenant compte des concentrations locales en C et C' dans la colonne. Elle divise la colonne en deux tronçons: la section lavage et la section d'extraction.

On adopte les conventions suivantes :

x et x' sont les concentrations massiques de C et C' dans le raffinat

y et y' sont les concentrations massiques de C et C' dans l'extraît

Les figures 21, 22 et 23 permettent de suivre l'évolution de la teneur des solutés le long de la colonne.

On remarque que le rapport des débits modifie le nombre d'étages dans chaque section et sur chaque constituant. Le nombre d'étages dépend également de la solubilité respective de chaque soluté dans le diluant A et le solvant B.

Un reflux permet de limiter le nombre d'étages. Il peut être placé aux deux extrémités de la colonne.

8-CONCLUSION

La plupart des séparations par extraction liquide-liquide font intervenir de nombreux constituants (plus de 4). Si un des constituants est en concentration plus importante, la résolution du problème reste simple, ce qui n'est plus le cas nombre de constituants majeurs augmente. Les constructions graphiques deviennent extrêmement délicates et seul le calcul informatisé peut alors être utilisé. Il est alors possible d'envisager également les extractions avec des réactions chimiques.