

Définition

L'extraction liquide-liquide parfois appelée extraction par solvant est une opération de séparation qui fait intervenir un transfert de matière d'un soluté entre deux phases liquides non ou partiellement miscibles entre elles, puis à séparer par décantation les deux liquides obtenus. Ce cours sera limité au cas des systèmes ternaires. On traite le cas des solvants partiellement miscibles et le cas où les solvants sont non miscibles.

Principe

Soient **B** et **S** les deux solvants et **A** le soluté qui se distribue entre ces deux phases.

Avec **B** le diluant (solvant de base) et **S** le solvant (solvant d'extraction).

Ces phases sont mises en contact pour favoriser le transfert du soluté. La densité des deux phases sont différentes donc séparées par décantation. Ces étapes sont réalisées dans un bac mélangeur-décanteur représenté sur la figure I.1.

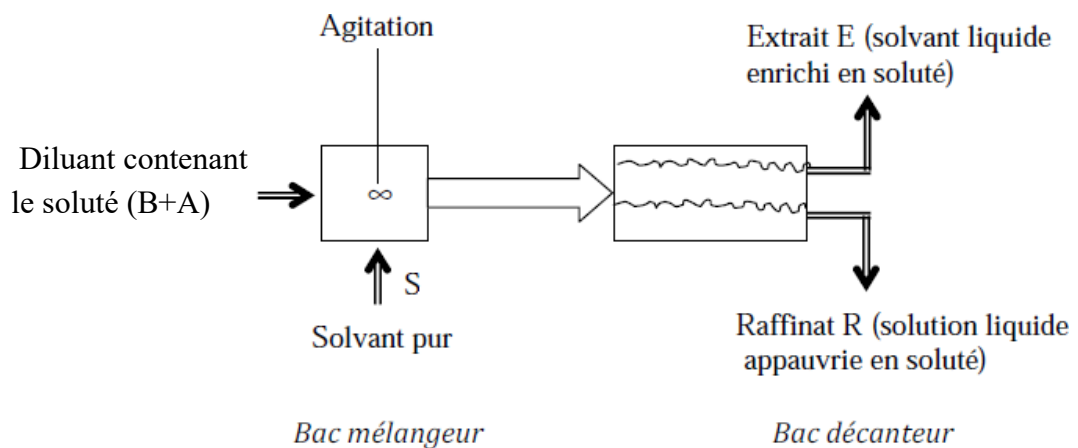


Figure II.1 : Schéma d'un bac mélangeur décanteur

La concentration finale du soluté dans chaque phase dépend de sa solubilité dans les liquides mis en jeu (B et S). Le solvant s'enrichi en soluté et est alors appelé **Extrait (E)**, qui est une solution composée essentiellement de S+A extrait avec des traces de B. La solution de départ s'appauvrit en soluté, elle est alors appelée **Raffinat (R)**, qui est une solution composée essentiellement de B+ reste de A avec des traces de S.

Si la densité de S est inférieure à celle de B alors E constitue la phase légère et R la phase lourde.

Remarque : Pour une bonne séparation, il faut non seulement que le soluté présente une plus grande affinité pour le solvant d'extraction S que pour le diluant B mais aussi que B et S soient de masses volumiques différentes et qu'ils soient non ou partiellement miscibles. Quand l'équilibre est établi, l'étage est défini comme étant idéal ou étage théorique et l'équilibre peut être exprimé en termes de facteur d'extraction :

$$E = \frac{\text{quantité de soluté dans l'extrait}}{\text{quantité de soluté dans le raffinat}} = K \times \frac{\text{Débit d'extrait}}{\text{Débit de raffinat}}$$

Avec K est coefficient de distribution

3. Applications

L'extraction liquide-liquide a pour but de concentrer, de séparer et de purifier. Parmi les nombreuses applications, on cite :

Solute	Carrier	Solvents
Acetic Acid	Water	Ethyl acetate, Isopropyl acetate
Aromatics	Paraffins	Diethylene glycol, Furfural, Sulpholane, NMP, DMSO
Caprolactam	Aqueous Ammonium Sulphate	Benzene, Toluene, Chloroform
Benzoic Acid	Water	Benzene
Formaldehyde	Water	Isopropyl ether
Phenol	Water	Benzene
Penicillin	Broth	Butyl acetate
Vanilla	Oxidized liquors	Toluene
Vitamins A, D	Fish liver oils	Liquid propane
Vitamin E	Vegetable oils	Liquid propane
Copper	Acidic leach liquors	Chelating agents in kerosene
Uranium	Acidic leach liquors	Tertiary amines in kerosene

4. Diagramme ternaire

La présence de trois constituants dans le mélange liquide, le soluté A et les deux solvants B et S, nous conduit à adopter une représentation graphique au moyen des triangles équilatéraux. Le diagramme triangulaire est le mode de représentation le plus courant des systèmes ternaires (**Figure II.2**).

L'utilisation d'un diagramme ternaire découle des règles générales suivantes:

- Chaque sommet du triangle représente un constituant pur (100% de A, 100% de B ou 100% de S).
- Sur chaque coté du triangle on peut indiquer la composition des mélanges binaires A-B, A-S et B-S (entre 0 % et 100 %). par exemple, on lira la teneur en B dans le sens A (0 %) vers B (100 %). La teneur en A se lira dans le sens contraire. Sur la figure 2, le point **M** est représentatif d'un mélange binaire de A et B (avec $\%A + \%B = 100\%$).
- Chaque point à l'intérieur du triangle représente un mélange ternaire A+B+S, avec $\%A + \%B + \%S = 100\%$.

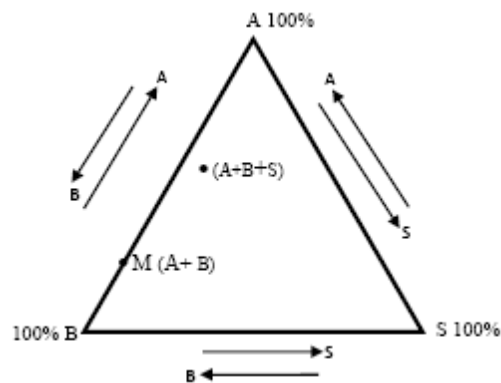


Figure II.2 : Diagramme triangulaire

Lecture de la composition d'un mélange ternaire

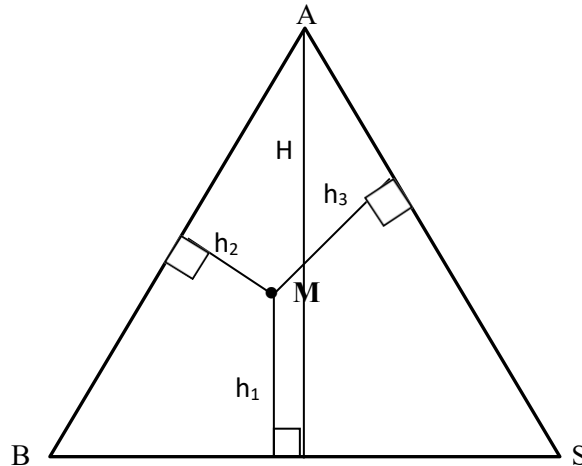
Les propriétés du triangle équilatéral permettent d'effectuer la lecture des concentrations de différentes manières.

1^{ère} méthode :

Par définition : La somme des hauteurs perpendiculaires issues d'un point M vers les trois cotés du triangle est égale à la hauteur du triangle ; $H = h_1 + h_2 + h_3$

Soit un triangle équilatéral dont la hauteur est supposée unitaire H ($H=1$), à partir du point M on trace des segments perpendiculaires aux trois cotés du triangle on trouve :

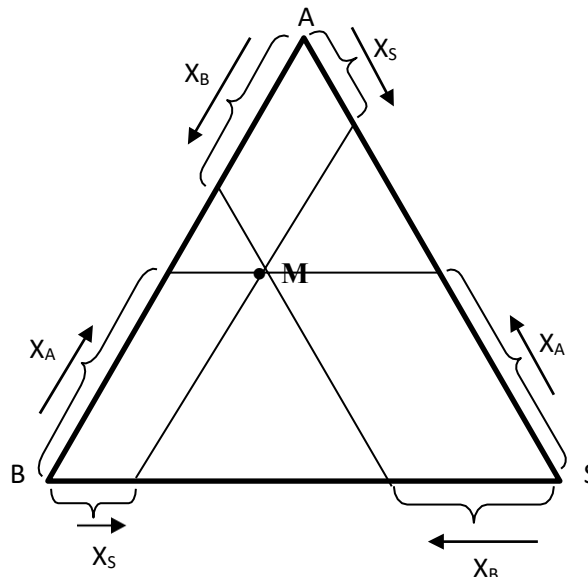
- La composition en A : $x_A = h_1/H$;
- La composition en B : $x_B = h_3/H$;
- La composition en S : $x_S = h_2/H$, avec $x_A + x_B + x_S = 1$ ou 100%.



2^{ème} méthode :

- Cette méthode consiste à tracer des parallèles aux trois cotés du triangle passant par le point M.

Avec : $x_A + x_B + x_S = 1$ ou 100%.



Détermination de la composition d'un mélange ternaire

- Méthode analytique

Considérant un mélange ternaire (A+B+S) de masse R qui est mélangé à une solution ternaire (A+B+S) de masse E de compositions distinctes.

Solution 1 : masse E de composition x_{AE} , x_{BE} et x_{SE}

Solution 2 : masse R de composition x_{AR} , x_{BR} et x_{SR}

Si on mélange E et R on obtient un mélange ternaire de masse M de composition intermédiaire entre E et R tel que : $M = E + R$.

Comment déterminer dans ce cas la composition du mélange M ?

- **Bilan massique global**

$$E + R = M$$

- **Bilan massique sur le soluté**

$$E \cdot x_{AE} + R \cdot x_{AR} = M \cdot x_{AM}$$

- **Bilan massique sur le solvant**

$$E \cdot x_{SE} + R \cdot x_{SR} = M \cdot x_{SM}$$

- **Bilan massique sur le diluant**

$$E \cdot x_{BE} + R \cdot x_{BR} = M \cdot x_{BM}$$

On résous ce système d'équations pour déterminer la composition du mélange M.

- **Méthode graphique (Règle du bras de Levier)**

Si on connaît la composition de E et de R, on peut les positionner à l'intérieur du triangle.

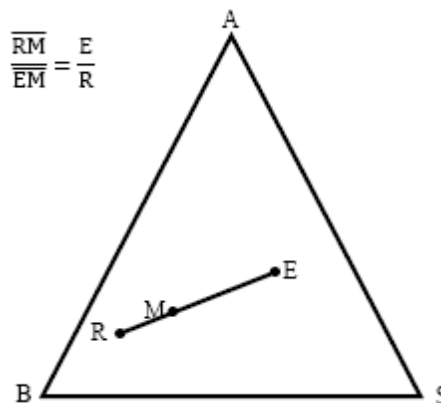
Le mélange de E et R donne une solution M qui se trouve sur le segment qui relie les points ternaires E et R.

Comment dans ce cas trouver la position du point M sur ce segment pour lire sa composition ?

La position du point M sur la droite ER est donnée par le rapport des longueurs :

Ou : $\frac{M}{R} = \frac{\overline{RE}}{\overline{ME}} \rightarrow \overline{ME} = \frac{R}{M} \overline{RE}$

Avec : $M = E + R$



Systemes ternaires

Dans le cas d'un système ternaire où :

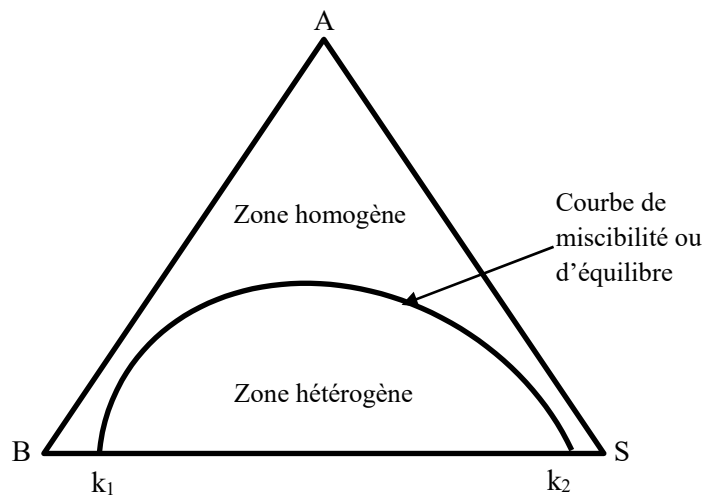
- A, B sont totalement miscibles ;
- A, S sont totalement miscibles ;
- B, S sont partiellement miscibles

Le diagramme d'équilibre de ce système est le suivant :

Avec :

k_1 : limite de solubilité de S dans B

k_2 : limite de solubilité de B dans S



La courbe de miscibilité partage le diagramme en deux régions, en dessous de la courbe il ya un système ternaire à deux phase (zone hétérogène), en dessus le système est homogène.

Soit un système dont la courbe de miscibilité est connue, lorsqu'on mélange (A-B-S), ces derniers vont d'une phase à l'autre en fonction de leurs affinités jusqu'à l'équilibre qui est caractérisé par une composition constante des deux phases (E et R). On parle alors de l'équilibre physico-chimique. E et R dans ce cas sont reliés par un segment de droite appelée « corde d'équilibre » ou « lignes de conjugaison ».

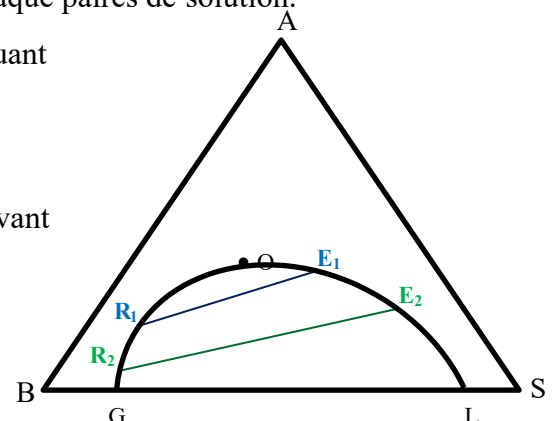
- Pour chaque R il ne peut lui correspondre qu'une seule solution E à l'équilibre et on peut avoir plusieurs cordes correspondant à chaque paires de solution.

- Le tronçon GO est relatif aux phases riches en diluant

(Lieu des compositions des raffinats).

- Le tronçon LO est relatif aux phases riches en solvant

(Lieu des compositions des extraits).

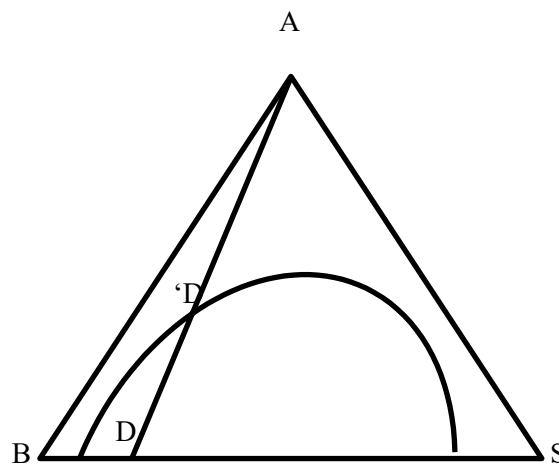


Détermination expérimentale d'un diagramme ternaire

On prépare des binaires de solvant (S) et diluant (B) auxquels on rajoute du soluté (A) jusqu'à atteindre l'isotherme de solubilité, (passage de deux phases à une phase).

Par exemple, le point D est un binaire contenant 20% de S et 80% de B (solution hétérogène). Si à ce binaire on rajoute le constituant A pour obtenir un ternaire le point mélange dans ce cas va se situer sur la droite qui relie D à A.

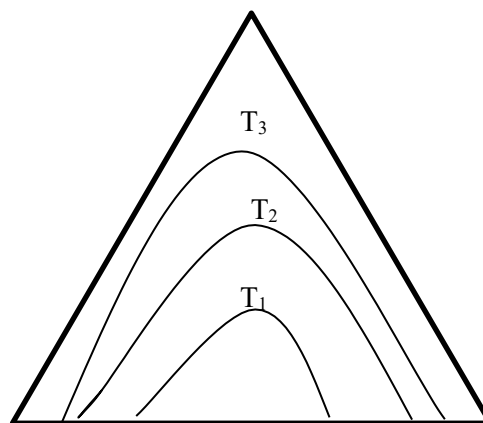
Lorsque on augmente la quantité de A, le point mélange se trouve de plus en plus proche de A. A cause de la solubilité totale de A dans B et S on obtient une solution homogène lorsque la composition de A est au dessus du point D' (limite de solubilité). On prépare de la même manière d'autres binaires afin de déterminer tout les points de la courbe de miscibilité.



Effet de la température sur la courbe de miscibilité

La courbe de miscibilité change de position en fonction de la température car la solubilité croît avec l'augmentation de la température. C'est pour cette raison qu'il est toujours conseillé de travailler à faible température.

$$T_1 > T_2 > T_3$$

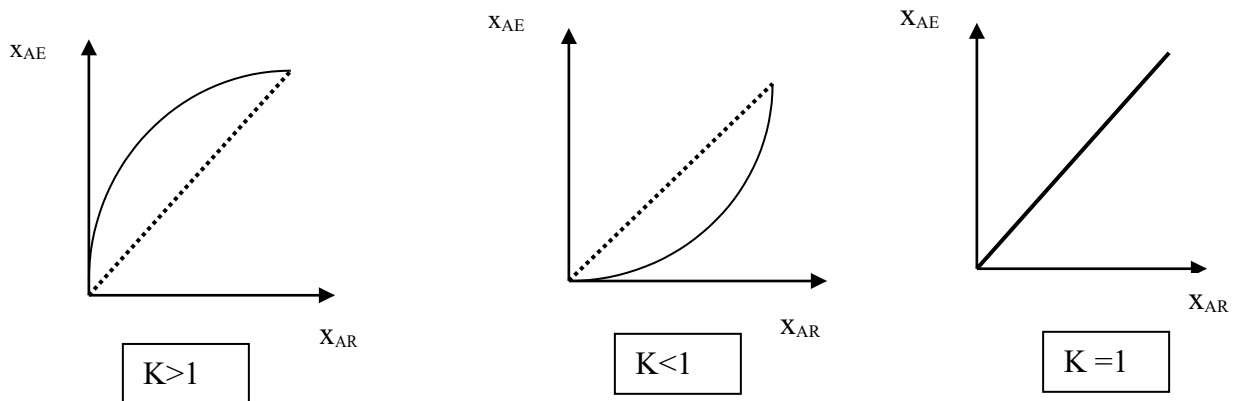


Coefficient de partage

Le partage d'un soluté entre les deux phases liquides à l'équilibre est donné par le coefficient de partage K . cette grandeur se définit comme le rapport des fractions (massiques ou molaires) du soluté dans l'extrait (x_{AE}) et le raffinat (x_{AR}).

$$K = \frac{x_{AE}}{x_{AR}}$$

la courbe $x_{AE} = f(x_{AR})$ est une courbe d'équilibre du soluté entre les deux phases. Elle est dénommée diagramme de distribution(ou de partage) qui représente la variation de la teneur en soluté dans l'extrait x_{AE} en fonction de la teneur en soluté dans le raffinat et présente l'une des formes suivantes :



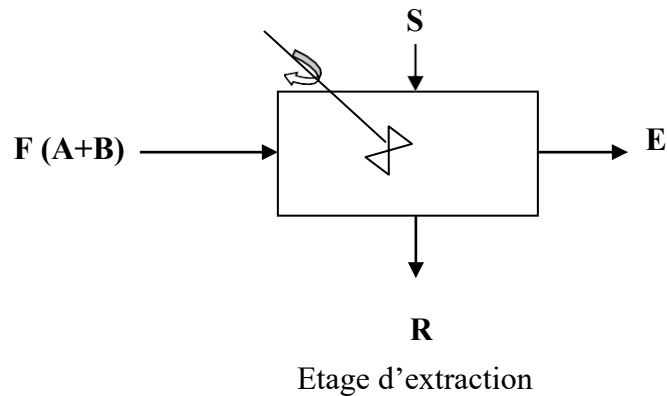
Le choix de solvant

Le solvant d'extraction doit avoir les caractéristiques suivantes :

- Peut miscible avec le diluant ;
- De masse volumique différente de celle de diluant ;
- Chimiquement inerte et stable vis à vis des autres composants et des parois des installations;
- Non inflammable, non toxique et bon marché.

5. Extraction par étage (cas des solvants partiellement miscibles)

On appelle étage un appareil où on introduit la charge F ($A+B$) et le solvant d'extraction S . A la sortie de l'étage on obtient un extrait E et un raffinat R .



L'extraction peut se faire en discontinu (Batch) ou en continu.

- Dans le procédé discontinu, on parle de masses ;
- Dans le procédé continu, on parle de débits.

Si on introduit une charge F de composition en soluté x_F et un solvant S de composition en soluté x_S (si S est pur $x_S = 0\%$), les compositions de E et R dépendent de plusieurs facteurs ayant une influence sur le procédé de l'extraction tels que :

- Le temps de contact (temps de mélangeage).
- La surface de contact (d'échange).

Etage théorique

On parle d'étage théorique lorsque les courants qui sortent de l'appareil sont en équilibre c'est à dire le temps de contact est suffisamment long et la surface de contact importante pour que l'équilibre soit atteint.

Calcul des débits et des compositions de E et R

- Si on connaît F , x_F , S , x_S , (avec x_F est la composition de la charge en soluté et x_S la composition du solvant en soluté).
- Si on connaît l'équilibre physico-chimique du système (courbe+cordes).

On mélange F et S il se forme un ternaire M qui va se trouver sur le segment FS et sa position est donnée par sa composition x_M .

❖ Méthode analytique

- Bilan massique global

$$F + S = M$$

• **Bilan massique sur le soluté**

$$F \cdot x_F + S \cdot x_S = M x_M$$

$$x_M = \frac{F \cdot x_F + S \cdot x_S}{F + S}$$

Si S est pur alors $x_S = 0$ $x_M = \frac{F \cdot x_F}{F + S}$

❖ **Méthode graphique (Règle du bras de Levier)**

$$\frac{F}{S} = \frac{MS}{MF} \quad \text{ou} \quad \frac{M}{S} = \frac{FS}{MF}$$

Au point M le mélange est hétérogène et à l'équilibre ce mélange se sépare en deux phases E et R donc le segment (ER) est une corde d'équilibre.

Si nous ne connaissons ni la position de E ni celle de R comment les déterminés dans ce cas ?

- ✓ Si par hasard M tombe sur une corde existante alors la réponse est immédiate car les extrémités de la corde donnent les positions de E et R donc on peut lire leur compositions et leurs débits se calculs soit analytiquement soit graphiquement.

- **Analytiquement**

$$E + R = M$$

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

Nous avons deux équations et deux inconnus (E et R) et pour calculer leurs valeurs on résous ce système d'équations.

- **Graphiquement (la règle du bras de Levier)**

$$\frac{M}{E} = \frac{\overline{ER}}{\overline{MR}} \quad \longrightarrow \quad E = \frac{\overline{MR}}{\overline{ER}} \cdot M$$

et $R = M - E$

- ✓ Si M tombe entre deux cordes voisines, on trace la corde passant par M parallèlement à la corde la plus proche et on trouve les compositions en soluté de l'extrait et de raffinat (x_E et x_R), leur débits se calcul comme ci-dessus.

Rendement de l'extraction

L'efficacité d'une extraction dépend de la constante de partage K et du fractionnement des extractions (nombre d'extractions réalisées pour un même volume total de solvant d'extraction). Le rendement d'extraction s'exprime comme étant le rapport entre la quantité de soluté extraite et la quantité du soluté initiale il s'écrit comme suit :

$$\rho = \frac{E \cdot x_{AE}}{F \cdot x_A}$$

Débit maximum et minimum de solvant

- **Débit minimum de solvant**

Si on connaît la quantité de la charge à séparer F (l'alimentation), sa composition en soluté x_F , la quantité de solvant S et sa composition en soluté x_S .

Si on utilise une faible quantité en S, le point du mélange ternaire M se trouve très proche de F sur la droite FS et la limite est donnée par le point M₁ (le point d'intersection de la droite (FS) avec la courbe de miscibilité) qui représente un mélange ternaire homogène pour lequel l'extraction est impossible.

Le mélange M₁ correspond à la quantité minimale de solvant pouvant être utilisée.

Analytiquement

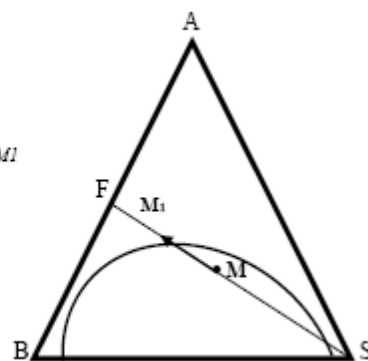
$$F + S_{min} = M_1$$

$$F \cdot x_F + S_{min} \cdot x_S = M_1 \cdot x_{M_1} = (F + S_{min}) \cdot x_{M_1}$$

$$S_{min} = F(x_F - x_{M_1}) / (x_{M_1} - x_S)$$

Graphiquement

$$S_{min} = F \cdot \frac{M_1 F}{M_1 S}$$



• **Débit maximum de solvant**

Si la quantité de S est très importante on risque d'obtenir un mélange ternaire homogène et le point M se déplace vers S jusqu'à une limite maximal à ne pas dépasser (point ternaire M₂). Ce cas correspond à la quantité de solvant maximum pouvant être utilisée.

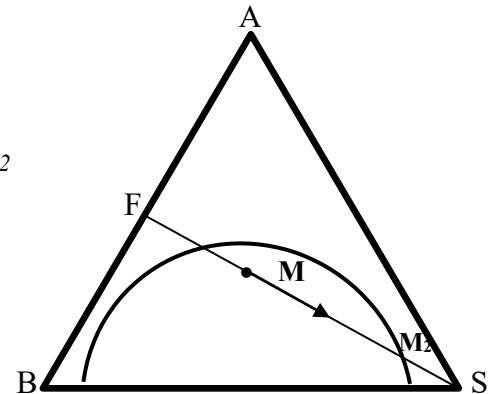
Analytiquement

$$F + S_{max} = M_2$$

$$F \cdot x_F + S_{max} \cdot x_S = M_2 \cdot x_{M_2} = (F + S_{max}) \cdot x_{M_2}$$

$$S_{max} = F(x_F - x_{M_2}) / (x_{M_2} - x_S)$$

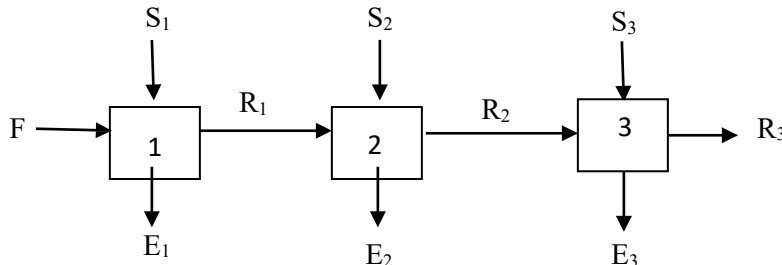
- Donc S doit être choisi entre S_{min} et S_{max}



Remarque :

F et S peuvent être des ternaires donc les points F et S seront à l'intérieur du triangle.

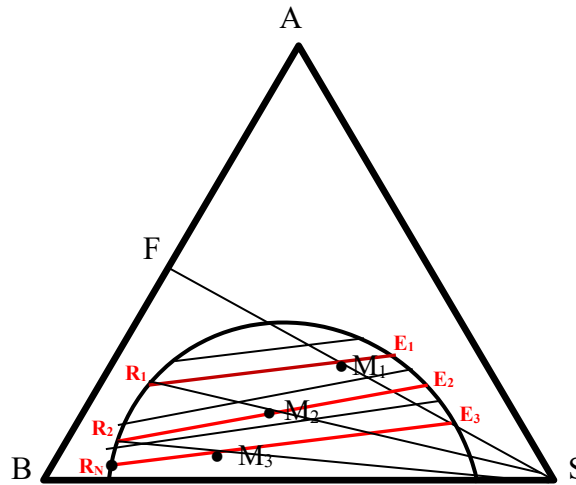
Extraction dans une cascade d'extracteurs à courants- croisés



- On alimente les étages par un mode croisé des courants F et S.
- Si F, x_F, S, x_S sont connues et on veut obtenir un extrait et un raffiné de compositions fixées (x_{Rf} et x_{Ef}).
- Le mode de fonctionnement croisé et sa représentation sur le diagramme ternaire est comme suit :
 - 1- Connaissant F et S on détermine M₁ pour le premier étage à l'aide d'un bilan ou en utilisant la règle du bras de Levier.
 - 2- E₁ et R₁ passent obligatoirement par M₁. Ils sont obtenus en traçant une corde parallèle à la corde la plus proche passant par M₁.
 - 3- Pour le deuxième étage, on mélange R₁ et S, donc on joint ces deux points sur le diagramme ternaire et on détermine la position du mélange M₂ en calculant x_{M2}. On trace une corde passant par M₂ parallèle à la corde la plus proche, on

trouve les positions des mélanges E_2 et R_2 .

- 4- De la même façon que pour le $i^{\text{ème}}$ étage, on détermine E_i et R_i jusqu'à atteindre la composition du raffinat fixée ou imposée (x_{RN}).



Le nombre de cordes d'équilibre construites correspond au nombre d'étages théoriques, on déduit dans cet exemple que : $R_N=R_3 \rightarrow N=3$, donc le nombre d'étages théoriques nécessaire pour atteindre x_{RN} fixée est de 3 étages.

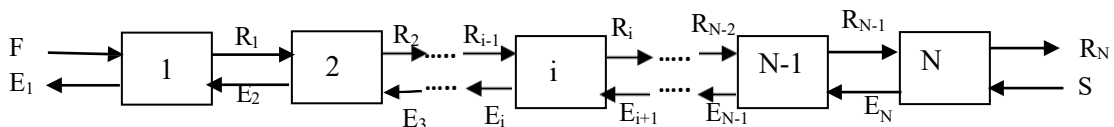
Avec : $E_T = \sum_{i=1}^N E_i$ (la masse totale de l'extrait)

$E_T \cdot x_{AE} = \sum_{i=1}^N E_i \cdot x_{Ei}$ (Cette quantité représente la masse totale du soluté extraite)

Remarque : Il est montré que la séparation est maximale lorsque le solvant est réparti de façon uniforme entre les étages ($S_1=S_2=.....S_i$).

Extraction dans une cascade à contre-courant : (Méthode de PONCHON et SAVARIT)

On suppose une cascade de N étages



- Le mode à contre courant consiste à introduire F au premier étage et le solvant S au dernier étage.

Pour cette cascade, il existe toujours un temps de démarrage qui consiste à commencer dans un premier temps à remplir tous les étages avec F puis on envoie S ou le contraire.

- Etablissant le bilan d'une telle cascade.
- Ce qui rentre = Ce qui sort

• **1^{er} étage :**

$$F + E_2 = R_1 + E_1$$

$$F - E_1 = R_1 - E_2$$

• **Les deux premiers étages :**

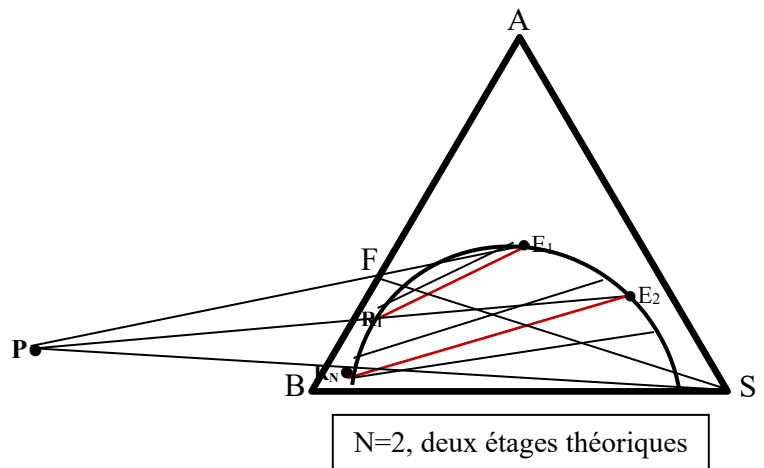
$$F + E_3 = R_2 + E_1$$

$$F - E_1 = R_2 - E_3$$

• **Les i premiers étages**

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

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



• **pour toute la cascade**

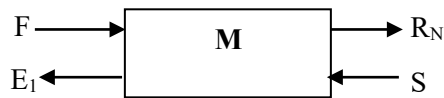
$$F + S = E_1 + R_N$$

$$F - E_1 = R_N - S$$

- dans tous les cas, nous avons un terme qui revient c'est (F - E₁)
si on pose : $F - E_1 = P \rightarrow F = P + E_1$
Alors F, P et E₁ sont alignés et F se trouve entre E₁ et P.
- nous avons aussi : $P = R_N - S \rightarrow R_N = P + S$
Les points R_N, P et S sont aussi alignés et R_N se trouve entre P et S.
- l'intersection des droites FE₁ et SR_N donne le point du mélange P à l'extérieur du triangle (c'est le pôle opératoire).
- **Remarque** : le mélange P n'a pas de signification physique sur le diagramme (solution hypothétique) mais constitue un pôle de construction pour évaluer le nombre des plateaux théoriques.
- Connaissant E₁, on détermine R₁ en traçant la corde d'équilibre.
- Connaissant R₁, on trace la droite joignant R₁ et P et on la prolonge jusqu'à le côté droit, ce qui détermine la position de E₂ et ainsi de suite jusqu'à atteindre le point du mélange R_N fixé (composition fixée en soluté).

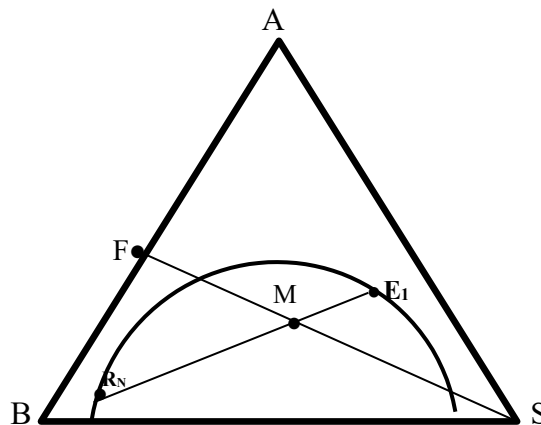
• **Débit de solvant**

Le bilan total de toute la cascade est : $F+S = E_1+R_N = M$



- Globalement, on mélange F et S (ce qui n'est pas le cas) et le point M n'existe nulle part, on va donc réaliser une construction hypothétique.

Si x_{E1} et x_{RN} sont connus, alors l'intersection de FS et E_1R_N donne le point M.



Le débit de solvant dans le cas d'extraction à contre courants se calcul comme suit :

- ✓ **Analytiquement** :

$$F+S = M \rightarrow F. x_F + S. x_S = M. x_M$$

$$S = \frac{F(x_F - x_M)}{(x_M - x_S)}$$

- ✓ **Graphiquement** :

$$\frac{F}{S} = \frac{\overline{SM}}{\overline{FM}} \rightarrow S = F \cdot \frac{\overline{FM}}{\overline{SM}}$$

Remarques:

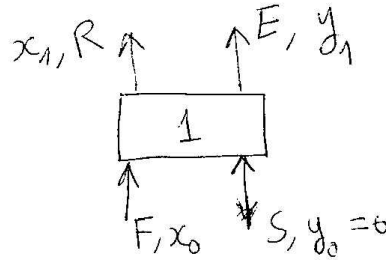
- 1- Si le débit de solvant utilisé S est très important (S_{\max}), on risque d'avoir un extrait dilué et le nombre d'étage dans ce cas réduit.
- 2- Lorsque la droite E_1F coïncide avec une corde existante, un nombre infini d'étages est nécessaire pour réaliser la séparation désirée.

La quantité de solvant pour laquelle ce cas apparait correspond un débit de solvant minimum (S_{\min}).

Extraction dans le cas des solvants non miscibles

Solvants non miscibles :

* Equilibre d'un seul étage ; co-courants



Concentrations en soluté faibles < 1%

* Bilan de matière par rapport au soluté :

$$x_0 \cdot F + y_0 \cdot S = x_1 \cdot R + y_1 \cdot E$$

$$F \approx R \quad S \approx E$$

$$x_0 \cdot F = x_1 \cdot F + y_1 \cdot S$$

Distribution de soluté à l'équilibre : $y_1 = K x_1$

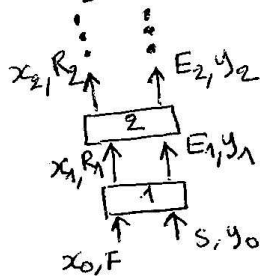
$$x_0 \cdot F = x_1 \cdot F + K x_1 \cdot S \Rightarrow$$

$$x_1 = \frac{x_0 \cdot F}{F + K S} = \frac{x_0}{1 + K \frac{S}{F}} = \frac{x_0}{1 + E}$$

$$\boxed{x_1 = \frac{x_0}{1 + E}} \quad \text{avec} \quad \boxed{E = \frac{K S}{F}} \quad [\text{facteur d'Extraction}]$$

* Extraction multi-étages à co-courant :

Concentrations en soluté faibles < 1%



Etage 1 :

$$\boxed{\frac{x_1}{x_0} = \frac{1}{1 + E}}$$

ona $y_1 = K x_1$

$$y_1 = \frac{K x_0}{1 + E}$$

2.

Etage 2 :

$$x_1 F + y_{01} S = x_2 F + y_{22} S$$

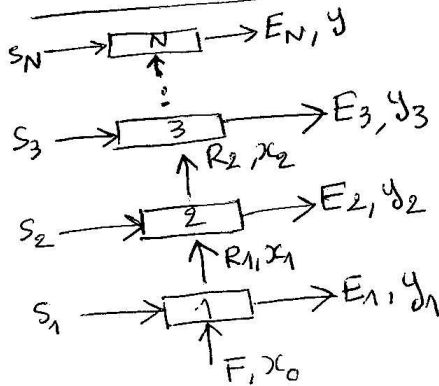
avec $F \approx R_1 \approx R_2$; $S = E_1 = E_2$; $y_{22} = K x_2$

$$\frac{x_0}{1+E} \cdot F + \frac{K x_0}{1+E} \cdot S = x_2 [F + K S] \Rightarrow \boxed{\frac{x_2}{x_0} = \frac{1}{1+E}}$$

Donc $\boxed{\frac{x_1}{x_0} = \frac{x_2}{x_0} = \dots = \frac{1}{1+E}}$ $\boxed{E = \frac{K S}{F}}$

Par conséquent $x_1 = x_2 = \dots = x_N$

* Extraction à courants croisés :



Etage 1 :

faibles concentrations ; $R_1 = F$; $E_1 = S_1$

$$F \cdot x_0 = F \cdot x_1 + S_1 \cdot y_1 = x_1 [F + S_1 K]$$

Si $S_1 = S_2 = S_3 = \dots = S_N = \frac{S}{N}$

$$\boxed{\frac{x_1}{x_0} = \frac{1}{1 + \frac{E}{N}}}$$

Etage 2 :

$$\boxed{\frac{x_2}{x_1} = \frac{1}{1 + \frac{E}{N}}}$$

Etage N :

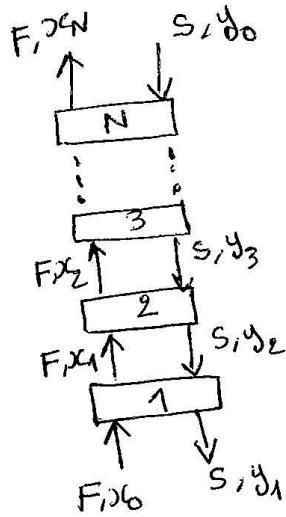
$$\boxed{\frac{x_N}{x_{N-1}} = \frac{1}{1 + \frac{E}{N}}}$$

$$\frac{x_1}{x_0} \times \frac{x_2}{x_1} \times \dots \times \frac{x_N}{x_{N-1}} = \left(\frac{1}{1 + \frac{E}{N}}\right)^N$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{x_N}{x_0} = \left(\frac{1}{1 + \frac{E}{N}}\right)^N}$$

$N \rightarrow \infty \Rightarrow \frac{x_\infty}{x_0} = \frac{1}{\text{Exp}(E)}$

* Extraction à contre-courants : faibles concentrations < 1%



Etage 1 :

$$x_0 F + y_2 S = x_1 F + y_1 S$$

Etage 2 :

$$x_1 F + y_3 S = x_2 F + y_2 S$$

Etage 3 :

$$x_2 F + y_4 S = x_3 F + y_3 S$$

⋮

Etage N :

$$x_{N-1} F + y_0 S = F x_N + S y_N$$

A l'équilibre :

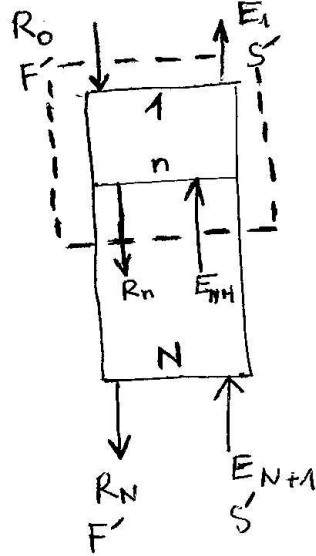
$$K = \frac{y_1}{x_1} = \frac{y_2}{x_2} = \dots = \frac{y_N}{x_N}$$

$$\frac{x_N}{x_0} = \frac{E - 1}{E^{N+1} - 1}$$

avec $E = \frac{KS}{F}$

* Conception d'une extraction à multi-étages à contre-courants

a- Méthode graphique de McCabe-Thiele pour solvants immiscibles



Concentrations $> 1\%$.

$$R_0 x_0 + E_{n+1} y_{n+1} = E_1 y_1 + R_n x_n$$

$$F' = R_0(1-x_0) = R_n(1-x_n)$$

$$S' = E_1(1-y_1) = E_{n+1}(1-y_{n+1})$$

$$F' \frac{x_0}{1-x_0} + S' \frac{y_{n+1}}{1-y_{n+1}} = Y_{n+1}$$

$$S' \frac{y_1}{1-y_1} + F' \frac{x_n}{1-x_n} = X_n$$

$$F' X_n + S' Y_1 = S' Y_{n+1} + F' X_0$$

$$Y_{n+1} = \left(\frac{F'}{S'}\right) X_n + \left[Y_1 - \left(\frac{F'}{S'}\right) X_0 \right]$$

↑
Ligne opératoire.

pour extraction à faibles concentrations, l'équilibre est souvent représenté par

$$K_B = \frac{y_B}{x_B}$$

pour des solutions très diluées, K_B est constante
pour des solutions concentrées, K_B est fonction de la concentration. $K_B = f(T, pH)$

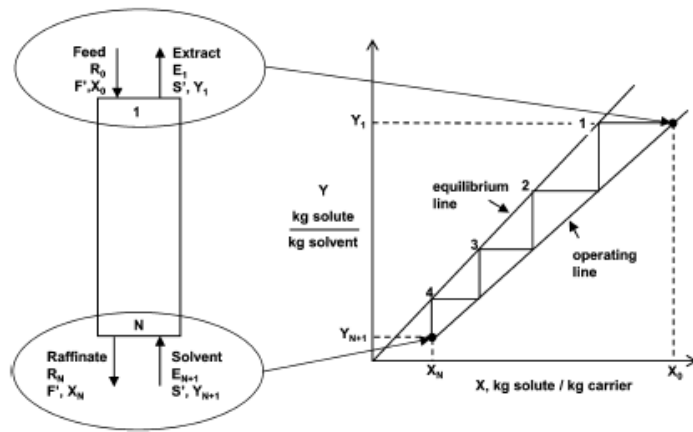


Diagramme de McCabe-Thiel pour solutions diluées

5

Détermination du débit de solvant minimal :

$$S'Y_{ent} + F'X_{ent} = S'Y_{sort} + F'X_{sort}$$

$$S' [Y_{sort} - Y_{ent}] = F' [X_{ent} - X_{sort}]$$

$$S'_{min} = F' \frac{X_{ent} - X_{sort}}{Y_{sort,max} - Y_{ent}} \text{ avec } Y_{R_{ent},max} = K_1 X_{ent,azé}$$

Une valeur de départ de S' est souvent 1.5. S'_{min}

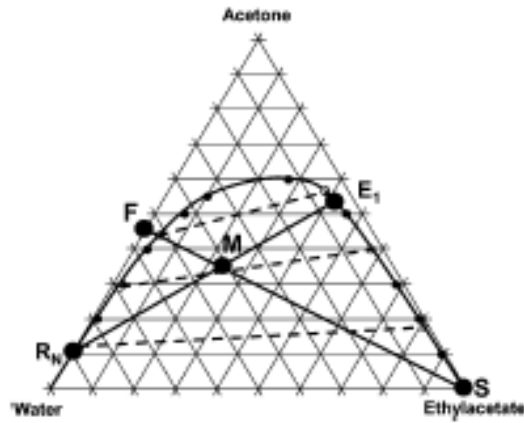
Méthode analytique de Kremser :

pour extraction diluée, on a :

$$\frac{X_{ent} - X_{sort}}{X_{ent} - \frac{Y_{ent}}{K}} = \frac{E^{N+1} - E}{E^{N+1} - 1}$$

$$N = \frac{\log \left[\left(\frac{X_{ent} - \frac{Y_{ent}}{K}}{X_{sort} - \frac{Y_{ent}}{K}} \right) \left(1 - \frac{1}{E} \right) + \frac{1}{E} \right]}{\log(E)}$$

* Méthode graphique pour solvants partiellement miscibles



Equilibre de phases dans un système ternaire

$$M = F + S$$

$$x_{i,M} M = x_{i,F} F + y_{i,S} S$$

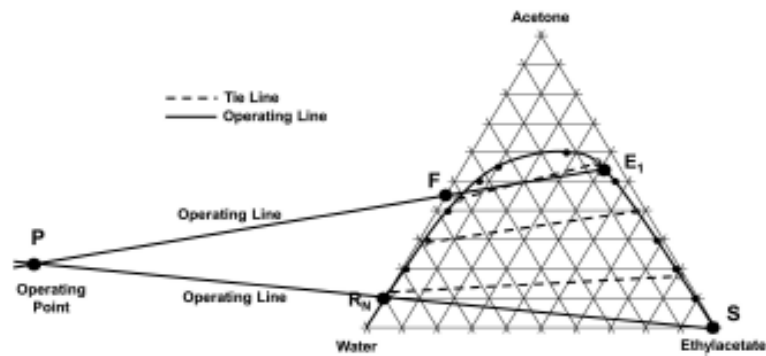
$$M = R_N + E_1$$

$$x_{i,M} M = x_{i,R_N} R_N + y_{i,E_1} E_1$$

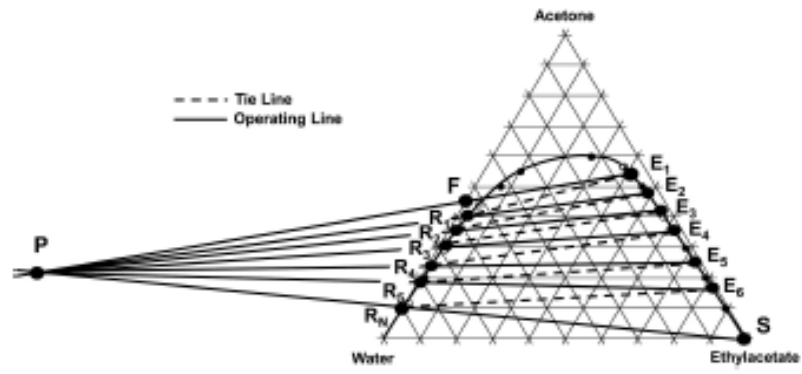
$$\frac{E_1}{M} = \frac{MR_N}{E_1R_N}$$

$$\frac{R_N}{M} = \frac{ME_1}{E_1R_N}$$

$$F - E_1 = \dots = R_{n-1} - E_n = \dots = R_N - S = P$$



Location du point opératoire et construction des lignes opératoires



Détermination du nombre d'étages d'équilibre

Opérations Unitaires 1**TD N° 3****Exercice N° 1 : Extraction de la nicotine: comparaison de 3 modes opératoires**

Considérons une solution aqueuse de nicotine d'un débit 20 kg.h^{-1} avec un titre massique 2 % est traité par 50 kg.h^{-1} de kérosène à 20°C pour en extraire la nicotine. En supposant que le kérosène est totalement immiscible avec l'eau à cette température.

1) Calculer dans les trois cas suivant le rendement de l'extraction.

Cas n°1: le mélange d'alimentation est traité en un seul étage d'extraction (mélangeur-décanteur).

Cas n°2: le mélange est traité en trois étages à courants croisés avec $50/3 \text{ kg.h}^{-1}$ de solvant par étage.

Cas n°3: le mélange est traité en trois étages à contre-courant.

Données: le coefficient de partage de la nicotine entre la phase kérosène et la phase aqueuse, exprimé en rapport massique, est égal à 0.9143.

Exercice N° 2 : Récupération du dibrome à partir de sa solution aqueuse saturée par le tétrachlorure de carbone

Une alimentation en eau bromée (débit 10 t.h^{-1} , 3.1% massique de dibrome) est envoyée dans une colonne à garnissage permettant d'extraire la majeure partie du dibrome par du tétrachlorure de carbone recyclé.

Le raffinat (0.2 % massique de dibrome) est évacué vers un traitement du dibrome non extrait.

L'extrait (30% massique de dibrome) est envoyé dans une colonne de rectification permettant de récupérer d'une part le brome pur et d'autre part le tétrachlorure de carbone à 1% de dibrome qui est recyclé dans la colonne d'extraction.

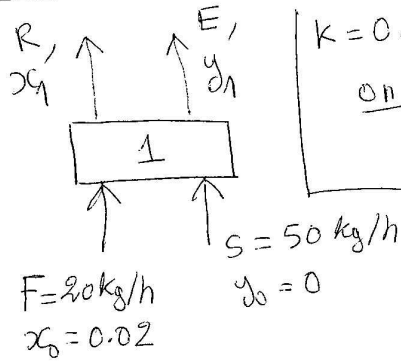
- 1) Calculer le débit de brome et d'eau dans l'alimentation F de la colonne d'extraction (en kg.h^{-1}).
- 2) Calculer le débit de raffinat R et le débit de brome dans le raffinat (en kg.h^{-1}).
- 3) Calculer le débit d'extrait E et le débit de brome dans l'extrait (en kg.h^{-1}).
- 4) Calculer le débit de solvant S et le débit de brome dans le solvant (en kg.h^{-1}).
- 5) Calculer le rendement de l'extraction réalisée.
- 6) Déterminer le nombre d'étage théorique de la colonne d'extraction.
- 7) Calculer le débit de solvant minimum pour réaliser cette extraction, c-à-d. en ne laissant que 0.2% de brome dans le raffinat.

Données :

- le tétrachlorure de carbone et l'eau sont considérés comme totalement non miscibles.
- Le coefficient de partage est donné par (rapport massique en Br_2 dans CCl_4)/(rapport massique en Br_2 dans l'eau)=15

Solution Exercice N° 1 TD N° 3

cas n° 1 :



$k = 0.9143$

on a : $x_1 = \frac{x_0}{1+E}$

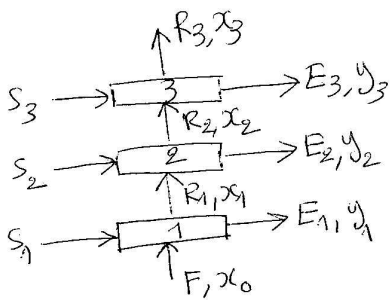
$E = \frac{KS}{F} = 2.285$

$x_1 = 0.006$

$\eta(\text{rendement}) = \frac{0.02 - 0.006}{0.02}$

$\eta = 70\%$

cas n° 2 :



on a : $x_3 = x_0 \cdot \left[\frac{1}{1 + \frac{E}{3}} \right]^3$

avec $E = \frac{KS}{F} = 2.285$

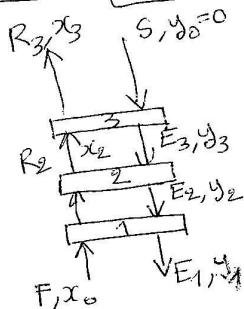
$x_0 = 0.02$

$x_3 = 0.00365$

$\eta(\text{rendement}) = \frac{0.02 - 0.00365}{0.02}$

$\eta = 82\%$

cas n° 3 :



on a : $x_3 = x_0 \cdot \left[\frac{E - 1}{E^4 - 1} \right]$

avec $x_0 = 0.02$

$E = \frac{KS}{F} = 2.285$

$x_3 = 0.00097$

$\eta = 95\%$

Solution Exercice N° 2 TD N° 3

1°) Le débit de brome dans l'alimentation est $F \times X_F = 10000 \times 0.031 = 310 \text{ kg.h}^{-1}$.

Le débit d'eau est $F \times (1 - X_F) = 10000 \times (1 - 0.031) = 9690 \text{ kg.h}^{-1}$.

2°) Le bilan sur le diluant s'écrit $F \times (1 - X_F) = R \times (1 - X_R)$ d'où $R = F \times (1 - X_F) / (1 - X_R) = 10000 \times (1 - 0.031) / (1 - 0.002) = 9709 \text{ kg.h}^{-1}$.

Le débit de soluté dans le raffinat est donc $R \times X_R = 9709 \times 0.002 = 19.4 \text{ kg.h}^{-1}$, et le débit de diluant dans le raffinat est $R \times (1 - X_R) = 9709 \times (1 - 0.002) = 9689.6 \text{ kg.h}^{-1}$.

3°) Le bilan sur le solvant s'écrit Le bilan sur le solvant s'écrit :

$S \times (1 - y_S) = E \times (1 - y_E)$ d'où $S = E \times (1 - y_E) / (1 - y_S)$.

Le bilan sur le soluté s'écrit :

$F \times X_F + S \times y_S = R \times X_R + E \times y_E$.

En remplaçant S dans la deuxième équation ci-dessus et en transposant, on obtient :

$F \times X_F - R \times X_R = E \times y_E - E \times y_S \times (1 - y_S) / (1 - y_S)$, d'où
 $E = (F \times X_F - R \times X_R) / [y_E - y_S \times (1 - y_S) / (1 - y_S)] = (310 - 19.4) / [0.3 - 0.01 \times (1 - 0.3) / (1 - 0.01)] = 992 \text{ kg.h}^{-1}$.

Le débit de soluté dans l'extrait est donc $E \times y_E = 992 \times 0.3 = 297.6 \text{ kg.h}^{-1}$, et le débit de solvant dans l'extrait est $E \times (1 - y_E) = 992 \times (1 - 0.3) = 694.4 \text{ kg.h}^{-1}$.

4°) Le bilan sur le solvant s'écrit $S \times (1 - y_S) = E \times (1 - y_E)$ d'où $S = E \times (1 - y_E) / (1 - y_S) = 992 \times (1 - 0.3) / (1 - 0.01) = 701.4 \text{ kg.h}^{-1}$.

Le soluté dans le solvant $S \times y_S = 701.4 \times 0.01 = 7 \text{ kg.h}^{-1}$.

5°) Le rendement de l'extraction réalisée est le soluté extrait divisé par le soluté alimenté $F \times X_F = 310 \text{ kg.h}^{-1}$, ou 1 - le soluté non extrait divisé par le soluté alimenté. Il peut donc être calculé par l'une des trois expressions équivalentes suivantes:

- $\eta = 1 - (R \times X_R) / (F \times X_F) = 1 - 19.42 / 310 = 93.7\%$.
- $\eta = (F \times X_F - R \times X_R) / (F \times X_F) = (310 - 19.42) / 310 = 93.7\%$.
- $\eta = (E \times y_E - S \times y_S) / (F \times X_F) = (297.6 - 7) / 310 = 93.7\%$.

6°) Les rapports massiques des flux entrants et sortants de la colonne sont:

$X_F = 0.031 / (1 - 0.031) = 0.032$, $X_R = 0.002 / (1 - 0.002) = 0.002$, $Y_S = 0.01 / (1 - 0.01) = 0.010$, $Y_E = 0.3 / (1 - 0.3) = 0.429$.

Le tracé des étages théoriques (droite d'équilibre de coefficient directeur $K_{eq} = 15$) donne **NET = 13**.

7°) On connaît 3 des 4 compositions, à savoir, $X_F = 0.032$, $X_R = 0.002$ et $Y_S = 0.010$.

La droite opératoire qui donne le solvant minimum passe le point (X_R, Y_S) et par le point d'abscisse X_F et situé sur la courbe d'équilibre, c'est à dire en $Y_{E, \max} = 15 \times 0.032 = 0.480$.

La pente de la droite qui donne le solvant minimum s'écrit donc $[F \times (1 - X_F)] / [S_{\min} \times (1 - y_S)] = (0.480 - 0.010) / (0.032 - 0.002) = 15.67$,

d'où $S_{\min} = [F \times (1 - X_F)] / [15.67 \times (1 - y_S)] = 9690 / (15.67 \times 0.99) = 624.6 \text{ kg.h}^{-1}$.

8°) CCl_4 est un bon solvant d'extraction car le coefficient de partage est élevé.

Opérations Unitaires 1**TD N° 4****Exercice N° 1 :** Extraction continue à contre-courant, solvant minimum, détermination du NET

On souhaite récupérer l'acide acétique contenu dans un flux de 3 kg.h^{-1} de solution aqueuse à 12% massique en acide. On utilise pour cela une colonne d'extraction liquide-liquide fonctionnant à contre-courant, et l'acétate d'éthyle comme solvant d'extraction.

1°) Citer le solvant, le diluant et le soluté. Faire un schéma de principe en représentant les flux entrants et sortants et leurs titres et rapports massiques en utilisant les notations usuelles.

2°) On veut extraire 95% de l'acide acétique contenu dans la phase aqueuse. Trouver le débit de solvant minimum pour que l'opération soit possible. On procèdera de façon numérique (résolution par les équations des droites) et/ou de façon graphique (tracé des droites, calculs des pentes).

3°) Le débit de solvant retenu pour l'opération est 5 kg.h^{-1} . Déterminer le nombre d'étages théoriques nécessaires pour réaliser l'extraction avec le rendement choisi de 95%.

4°) Trouver graphiquement la composition du raffinat si on utilise 5 kg.h^{-1} de solvant, mais un seul étage d'extraction. Comparer ce résultat avec celui obtenu pour l'extraction à courants croisés, question 2°).

5°) Trouver le débit de solvant qui permettrait de réaliser l'opération dans un mélangeur - décanteur unique avec le rendement de 95% retenu. Conclure.

Données: coefficient de partage exprimé en rapport massique égal à 1, hypothèse solvant et diluant immiscibles.

Exercice N° 2 :

Un mélange à 11.5% (fraction massique) d'acide acétique dans l'eau doit être extrait avec du 1-butanol à la pression atmosphérique et à 25°C en fonctionnement à contre-courant. Nous souhaitons des concentrations de sortie de 0.5% (frac. massique) dans l'eau et de 9.5% (frac. massique) dans le butanol. Le butanol d'entrée est pur. Trouvez le nombre d'étages théoriques nécessaires pour réaliser cette extraction en utilisant la méthode graphique de McCabe-Thiele. La distribution à l'équilibre de l'acide acétique est donnée par $K = 1.613$ (frac.mass. d'acide acétique dans le butanol / frac.mass. d'acide acétique dans l'eau).

Solution exercice N° 1 TD N° 4

1°) solvant=acétate d'éthyle, diluant=eau, soluté=acide acétique.

2°) On est dans l'hypothèse solvant et diluant immiscibles. Le bilan sur le diluant s'écrit:

- $R(1-X_R)=F(1-X_F)$ (1)

On veut extraire 95% de l'acide contenu dans la phase aqueuse. 95% de l'acide entrant se retrouve donc dans l'extrait, les 5% restant sortent avec le raffinat:

- $E_{yE}=S_{yS}+0.95 \times F_{XF}=0.95 \times F_{XF}$ (car le solvant est pur)
- $R_{XR}=0.05 \times F_{XF}$

En remplaçant R_{XR} dans l'équation (1) on obtient:

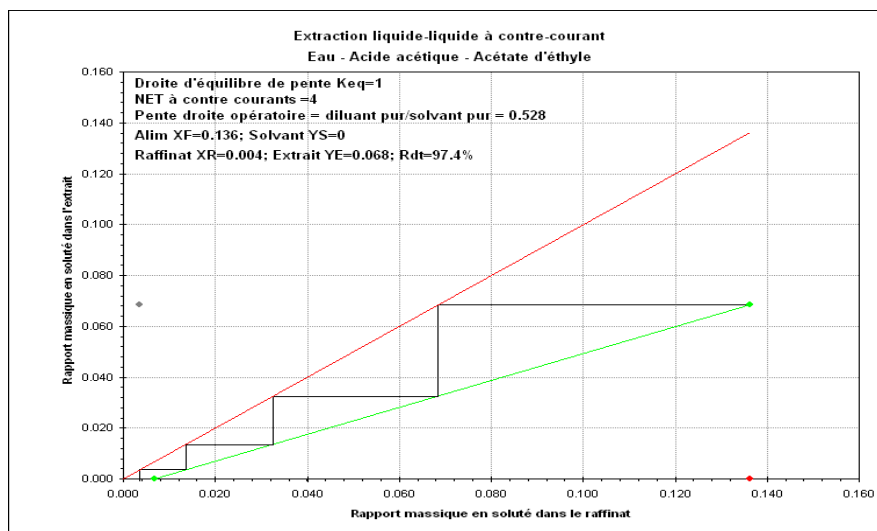
- $R=F(1-X_F)+R_{XR}=F(1-X_F)+0.05 \times F_{XF}=F-0.95 \times F_{XF}=3-0.95 \times 3 \times 0.12=2.658 \text{ kg.h}^{-1}$.
- $X_R=0.05 \times F_{XF}/R=0.05 \times 3 \times 0.12/2.658=6.772e-3$, soit **0.68%**.
- $X_R=X_R/(1-X_R)=0.0068/(1-0.0068)=0.0068$.

D'autre part, on a $X_F=X_F/(1-X_F)=0.12/(1-0.12)=0.1364$, et $Y_S=0$.

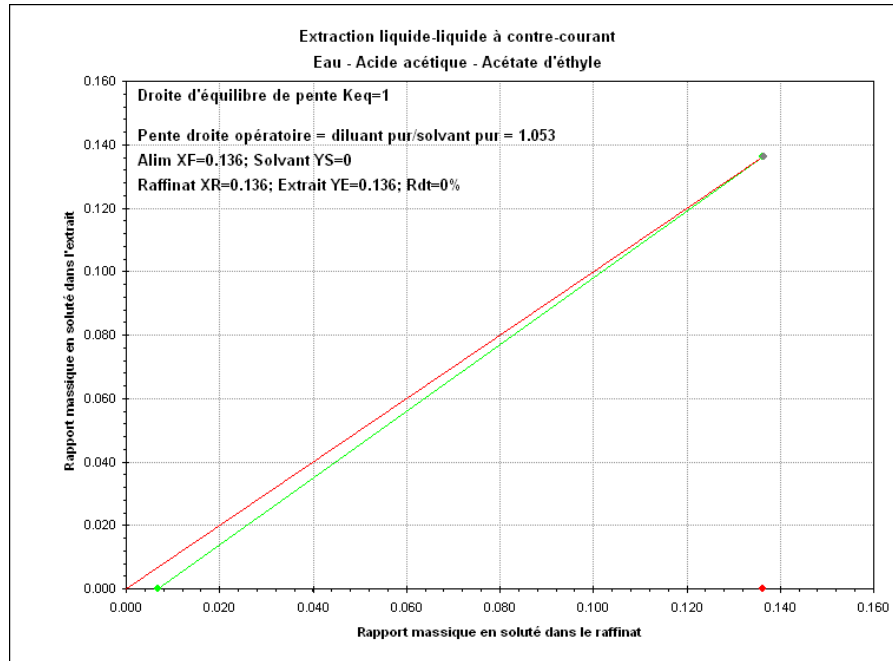
On a donc trois des quatre rapports massiques des phases entrant et sortant de la colonne. On place le point $(X_R, Y_S)=(0.0068, 0)$ représentant une extrémité de l'appareil. Le point correspondant à l'autre extrémité se trouve sur une verticale passant par $X=X_F$. Le solvant minimum est donné par la pente de la droite opératoire qui coupe la courbe d'équilibre en $X=X_F$.

Pente = (Diluant pur)/(Solvant minimum pur)=(0.1364-0)/(0.1364-0.0068)=1.053. On en déduit $S_{\text{mini}}=F(1-X_F)/1.053=3 \times (1-0.12)/1.053=2.51 \text{ kg.h}^{-1}$.

Cette droite donne également $Y_{E,\text{max}}=0.1364$.



3°) NET pour un débit de solvant de 5 kg.h^{-1}



2°) Débit de solvant minimum

3°) On considère maintenant $S=5 \text{ kg.h}^{-1}$, soit deux fois le taux de solvant minimum. Pour déterminer le NET requis, il faut tracer la droite opératoire passant par $(X_R, Y_S)=(0.0068, 0)$ et (X_F, Y_E) . On détermine Y_E par bilan matière sur le solvant en tenant compte du rendement de 95%, soit:

- $E y_E = 0.95 \times F_{XF}$
- $E(1 - y_E) = S$

En faisant le rapport on obtient:

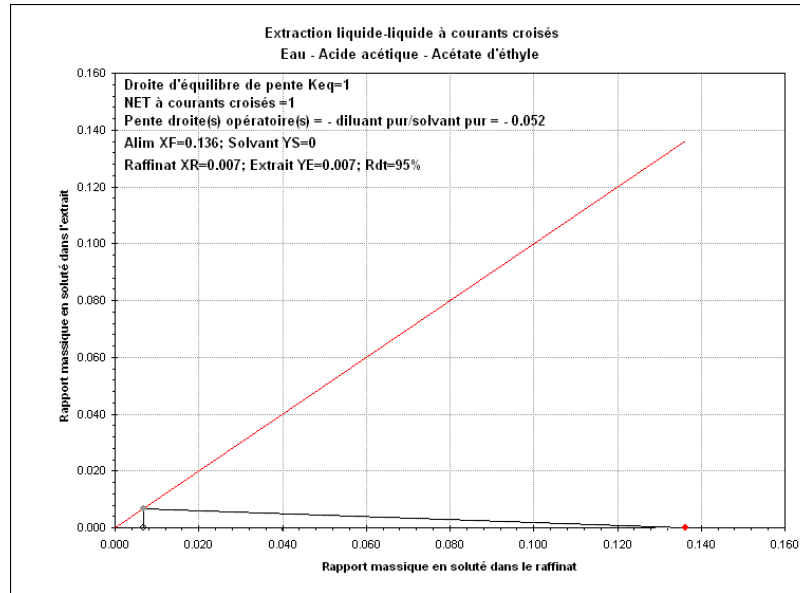
$$Y_E = y_E / (1 - y_E) = 0.95 \times F_{XF} / S = 0.95 \times 3 \times 0.12 / 5 = \mathbf{0.0684}$$

Le tracé des étages théoriques montre $NET \sim 3.7$, soit **NET=4 étages**.

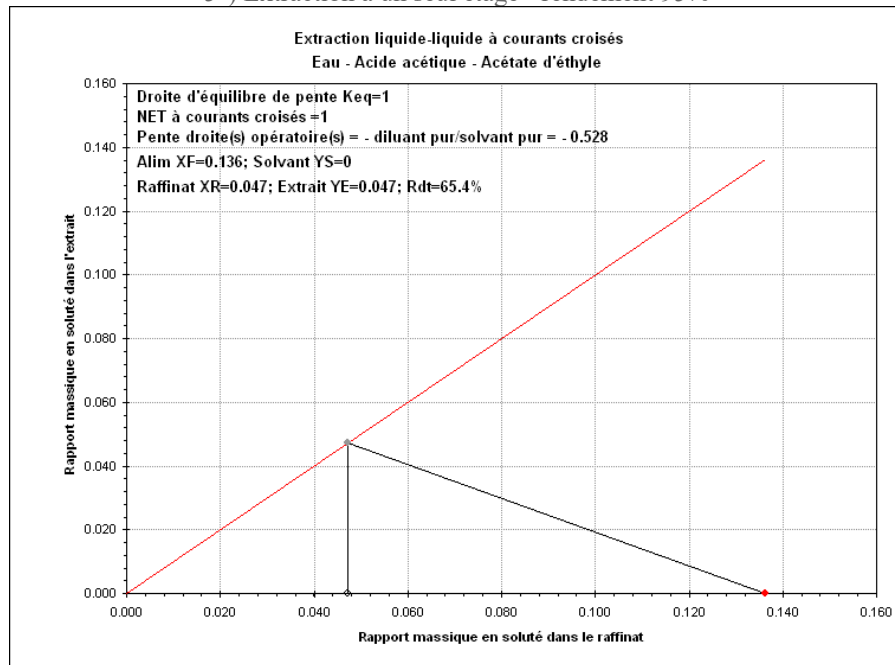
4°) Si on utilise un seul étage d'extraction avec le débit de solvant $S=5 \text{ kg.h}^{-1}$, la droite opératoire passe par le point $(X_F, Y_S)=(0.1364, 0)$ et a pour pente - (Diluant pur)/(Solvant pur) = $3 \times (1 - 0.12) / 5 = -0.528$. Graphiquement on trouve $X_R = Y_E = 0.047$, d'ou:

$$x_R = y_E / (1 + Y_E) = \mathbf{0.045, \text{ soit } 4.5\%}$$

Le rendement est alors $\eta = 1 - R_{XR} / (F_{XF}) = 1 - 2.764 \times 0.045 / (3 \times 0.12) = 0.655$, soit 65.5% (au lieu de 95%).



5°) Extraction à un seul étage - rendement 95%



4°) Extraction à un seul étage - débit de solvant de 5 kg.h⁻¹

5°) L'extraction en un seul étage qui conduit à un rendement de 95% est représentée par la droite opératoire reliant les points $(X_F, Y_S) = (0.1364, 0)$ et $(X_R, Y_E) = (0.0068, 0.0068)$. Sa pente est donc $(0 - 0.0068) / (0.1364 - 0.0068) = -0.0524$. Le débit de solvant correspondant est donc $S = F(1 - x_F) / 0.0524 = 3 \times (1 - 0.12) / 0.0524 = 50.4 \text{ kg.h}^{-1}$.

Solution exercice N° 2 TD N° 4

$$x_{ent} = 0.115 \quad x_{sort} = 0.005 \quad y_{ent} = 0 \quad y_{sort} = 0.095$$

$$X_{ent} = \frac{x_{ent}}{1-x_{ent}} \quad X_{sort} = \frac{x_{sort}}{1-x_{sort}} \quad Y_{ent} = 0 \quad Y_{sort} = \frac{y_{sort}}{1-y_{sort}}$$

$$X_{ent} = 0.13 \quad X_{sort} = 5 \cdot 10^{-3} \quad Y_{sort} = 0.105$$

Droite opératoire :

$$pente = \frac{Y_{sort} - Y_{ent}}{X_{ent} - X_{sort}} = \boxed{0.84}$$

$$Y_{op}(X) = 0.84(X - X_{sort}) + Y_{ent}$$

Droite d'équilibre :

$Y = K \cdot X$

$Y_{n+1} = \left(\frac{E'}{S'}\right) X_n + \left[Y_n - \left(\frac{F'}{S'}\right) X_0\right]$

$\frac{E'}{S'} = 0.84 \Rightarrow E = \frac{KS'}{F'} = \boxed{1.92}$

Si on utilise l'équation de Kremser

$$N = \frac{\log \left[\frac{x_{ent} - y_{ent}}{x_{sort} - y_{ent}} \left(1 - \frac{1}{E}\right) + \frac{1}{E} \right]}{\log(E)}$$

$\boxed{N = 3.75}$

