



Extraction liquide/liquide: cours et TD

Marie Debacq

► To cite this version:

Marie Debacq. Extraction liquide/liquide: cours et TD. Master. CGP109 "Génie des procédés: Opérations unitaires fondamentales" au Conservatoire National des Arts et Métiers; M1 Procédés à l'Université Paris-Saclay, Cnam Paris; Université Paris-Saclay, France. 2023, pp.60. hal-04252297v2

HAL Id: hal-04252297

<https://hal.science/hal-04252297v2>

Submitted on 25 Oct 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - ShareAlike 4.0 International License

Table des matières

Objectifs	4
Introduction	5
I - Équilibres pour l'extraction liquide/liquide	7
1. Utilisation des diagrammes triangulaires	7
1.1. Diagramme triangulaire.....	7
1.2. Exercice : Avez-vous bien compris comment est construit un diagramme triangulaire pour l'extraction liquide/liquide ?.....	10
2. Équilibre de miscibilité.....	11
2.1. Notion de miscibilité.....	11
2.2. Courbe binodale.....	11
2.3. Exercice : acide acétique - eau - acétate de butyle : PARTIE 1 : tracé de la courbe binodale	14
3. Équilibre entre phases.....	14
3.1. Conodales.....	15
3.2. Courbe d'équilibre.....	17
3.3. Coefficients caractéristiques	17
3.4. Exercice : acide acétique - eau - acétate de butyle : PARTIE 2 : représentation des équilibres entre phases.....	18
3.5. Comment obtenir ces courbes et droites ? !... ..	19
4. Exercice : Synonymes ?	19
II - Procédés d'extraction liquide/liquide	20
1. Système de notations	20
2. Rendement et efficacités de MURPHREE.....	21
3. Extracteur simple	22
3.1. Extracteur simple : bilans matière	22
3.2. Extracteur simple : représentation graphique	23
3.3. Exercice : acide acétique - eau - acétate de butyle : PARTIE 3 : cas d'un extracteur simple.....	24
3.4. Extracteur simple : efficacités	25
4. Extracteur à courants croisés	25
4.1. Extracteur à courants croisés : bilans matière	26
4.2. Extracteur à courants croisés : représentations graphiques	27
4.3. Exercice : acide acétique - eau - acétate de butyle : PARTIE 4 : cas d'un extracteur à courants croisés.....	28
4.4. Extracteur à courants croisés : relation algébrique	28
4.5. Rendement et efficacités dans un extracteur à courants croisés.....	29
5. Extracteur à contre-courant	30
5.1. Bilans matière.....	30
5.2. Point somme	31
5.3. Exercice : acide acétique - eau - acétate de butyle : PARTIE 5 : cas d'un extracteur à contre-courant (point somme)	32
5.4. Nombre d'Étages Théoriques : méthodes de MCCABE et THIELE	32

5.5. Exercice : acide acétique - eau - acétate de butyle : PARTIE 6 : cas d'un extracteur à contre-courant (NET)	36
5.6. Nombre d'étages théoriques : méthode du pôle opératoire.....	36
5.7. Exercice : acide acétique - eau - acétate de butyle : PARTIE 7 : cas d'un extracteur à contre-courant (NET par la méthode du pôle opératoire)	37
5.8. Débits de solvant minimum et maximum.....	37
5.9. Nombre d'étages théoriques : relations de Kremser	39
5.10. Exercice : acide acétique - eau - acétate de butyle : PARTIE 8 : cas d'un extracteur à contre-courant (effet du débit de solvant et du titre dans le raffinat sur NET)	40
5.11. Optimisation économique	40
5.12. Hauteur d'une unité de transfert (HUT) & nombre d'unités de transfert (NUT).....	41
5.13. Exercice : acide acétique - eau - acétate de butyle : PARTIE 9 : calcul de NUT dans un extracteur à contre-courant.....	45
5.14. Schémas composites	45
5.15. Extraction à deux solvants	46
III - Technologies pour l'extraction liquide/liquide	47
1. Colonnes garnies	48
1.1. Évaluation du diamètre d'une colonne à garnissage	48
1.2. Exercice : acide acétique - eau - acétate de butyle : PARTIE 10 : cas d'une colonne garnie	51
Conclusion	52
Glossaire	53
Abréviations	55
Nomenclature	56
Bibliographie	58

Objectifs



Ce module a pour objet les **procédés d'extraction liquide/liquide**. Vous y apprendrez à dimensionner les procédés d'extraction liquide/liquide, en s'appuyant sur l'un des paradigmes fondamentaux du génie des procédés, l'*étage théorique*, ainsi que sur des méthodes graphiques adaptées aux systèmes ternaires.

On s'intéressera tout d'abord aux **équilibres** qui régissent ce type de système ternaire. Puis on balaiera les **différents types de procédés d'extraction** (extraction simple, à courant croisés et à contre-courant) pour lesquels on verra l'écriture des bilans de matière et les méthodes graphiques permettant la détermination des compositions de sortie, le nombre d'étages théoriques, etc. On abordera enfin les **aspects technologiques** et on détaillera notamment la manière de calculer un diamètre de colonne en s'appuyant sur les données hydrodynamiques, puis la hauteur de cette colonne à partir de données de transfert de matière.

À la fin de ce module, vous serez en capacité de **choisir et dimensionner un procédé d'extraction liquide/liquide**.

Introduction



L'extraction liquide/liquide est notamment utilisée dans le domaine pétrolier (raffinage du kérosène), en hydrométallurgie (séparation de métaux en solution : zirconium, lithium, ...), dans le domaine nucléaire (traitement des combustibles irradiés), en pharmacie (obtention de la pénicilline), ou encore pour le traitement des effluents aqueux (élimination des acides de leurs solutions aqueuses, extraction de métaux hautement toxiques tels que le mercure ou le cadmium, etc.).

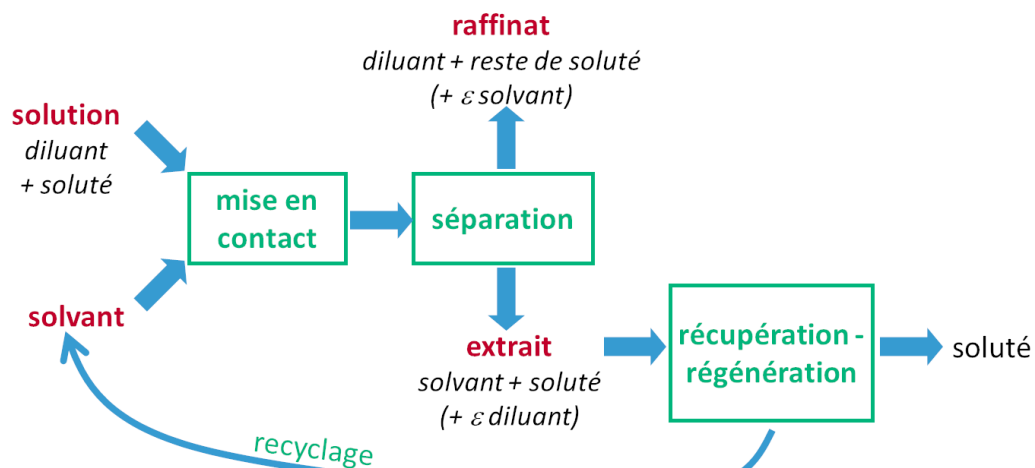


VIDÉO : <https://youtu.be/FSPd7ISAnpo>

vidéo ELL : introduction à l'extraction liquide/liquide [cf. vidéo ELL : introduction à l'extraction liquide/liquide]

→ principe de l'extraction liquide/liquide

L'extraction liquide/liquide est l'opération unitaire de séparation qui consiste à extraire un (ou plusieurs) constituant(s) [appelé(s) *soluté(s)*] initialement dissous dans un *diluant* et formant avec lui la *solution* (ou liquide à raffiner) par dissolution du(des) *soluté(s)* dans un *solvant* (ou liquide d'extraction) dans lequel il(s) est(sont) plus soluble(s). Le solvant ajouté à la solution doit provoquer l'apparition d'une nouvelle phase, de densité nettement différente de la solution initiale, pour permettre leur séparation mécanique (le plus souvent par décantation). On récupère alors : d'une part l'*extrait*, qui contient l'essentiel du solvant, une grande partie du soluté et éventuellement un peu de diluant ; d'autre part le *raffinat*, qui contient l'essentiel du diluant, le reste de soluté et éventuellement un peu de solvant.



principe de l'extraction liquide/liquide

L'objectif peut être soit de récupérer le soluté, soit de purifier la solution initiale du soluté qui la pollue. Dans le premier cas, il faut régénérer le solvant pour le recycler ; dans le second cas, il faut récupérer le soluté à partir de l'extrait. Il faut donc quoi qu'il en soit séparer le soluté et le solvant contenus dans l'extrait, ceci se fait généralement par distillation, évaporation ou cristallisation. Comme l'illustre la figure ci-dessous, l'extraction liquide/liquide proprement dite comporte donc deux étapes : la mise en contact de la solution et du solvant, au cours de laquelle le soluté est transféré du liquide à raffiner vers le liquide d'extraction, et la séparation mécanique des deux phases. La récupération du soluté (ou régénération du solvant) étant donc assurée par une autre opération unitaire.

L'extraction liquide/liquide est donc une opération de séparation basée sur les transferts de matière entre phases.

*
* *

→ comparaison avec la distillation

L'extraction liquide/liquide est la seconde plus importante opération de séparation dans le domaine du génie chimique, après la distillation. Le gros avantage de l'extraction liquide/liquide, par rapport à la distillation, est la possibilité de travailler à température ambiante (économie d'énergie et possibilité de séparer des produits thermosensibles). En cas d'azéotropie, l'extraction liquide/liquide peut être préférée à la distillation. Son inconvénient majeur est lié à l'étape de séparation solvant/soluté. La distillation est généralement utilisée pour séparer des espèces de volatilités différentes, alors que l'extraction permet de séparer des espèces chimiques de solubilités différentes. On préfère généralement l'extraction lorsque l'espèce la plus volatile est l'eau, car sa chaleur de vaporisation est élevée et le coût énergétique d'une distillation par conséquent élevé également.

*
* *

Dans ce module, un même ternaire sera utilisé pour un exercice « fil rouge » : acide acétique - eau - acétate de butyle.



VIDÉO : <https://youtu.be/yqgMWKkmAyM>

vidéo ELL : présentation de l'exercice « fil rouge » [cf. vidéo ELL : présentation de l'exercice « fil rouge »]

*
* *

→ choix du solvant

Les propriétés d'un "**bon solvant**" sont les suivantes :

- le solvant doit être apte à **solubiliser le soluté**, et si possible il faut que la solubilité du soluté dans le solvant soit supérieure à celle du soluté dans le diluant ;
- le solvant ne doit **pas solubiliser le diluant**, ou seulement très faiblement, et réciproquement ;
- le solvant doit avoir une **masse volumique assez nettement différente de celle du diluant** pour que la séparation par décantation soit aisée (on préconise entre 200 et 300 kg m⁻³ de différence au minimum) ;
- le solvant doit pouvoir **être aisément séparé du soluté** lors de la phase de régénération, par exemple s'il a une température d'ébullition nettement plus faible de celle du soluté, ils pourront éventuellement être séparés par évaporation ou distillation ;
- le solvant doit avoir une **viscosité aussi faible que possible**, afin que le pompage, les transferts de matière et la décantation soient aisés ;
- le solvant doit avoir une **tension superficielle assez faible** pour que la dispersion soit aisée, mais pas trop pour que la coalescence ne soit pas trop rapide ;
- le solvant doit être **non polluant, non toxique**, et ne pas présenter de risque particulier (point éclair élevé notamment) ;
- le solvant doit être **stable**, à la fois vis-à-vis des autres composés, et dans le temps pour pouvoir être réutilisé de nombreuses fois ;
- enfin, le solvant doit bien sûr être d'un **coût modéré**.

Équilibres pour l'extraction liquide/liquide



Toute étude d'une opération de séparation par transfert entre phases commence par l'analyse des équilibres thermodynamiques correspondants. On se limitera à l'étude des systèmes ternaires (un seul soluté présent dans la solution à raffiner et dans le solvant d'extraction). Les trois constituants du système seront donc : le soluté, le diluant et le solvant.

Tant qu'elle reste modérée et qu'elle ne varie pas fortement pendant le procédé, la pression peut être considérée sans effet sur les liquides ; c'est l'hypothèse que nous retiendrons pour l'ensemble de cet enseignement.

Nous travaillerons toujours en fractions massiques (éventuellement molaire), jamais en fractions volumiques. En effet un phénomène d'expansion ou de contraction volumique est susceptible de se produire lorsque l'on ajoute une phase dans une autre.

Enfin nous étudierons uniquement le cas des extracteurs continus fonctionnant en régime permanent.

1. Utilisation des diagrammes triangulaires

Objectifs

Avant de pouvoir commencer l'étude des équilibres soluté - diluant - solvant, il s'agit ici d'apprendre à utiliser un diagramme triangulaire pour la représentation des mélanges ternaires : apprendre à lire la composition d'un mélange correspondant à un point sur un diagramme triangulaire et réciproquement à y placer des points représentant des mélanges donnés.

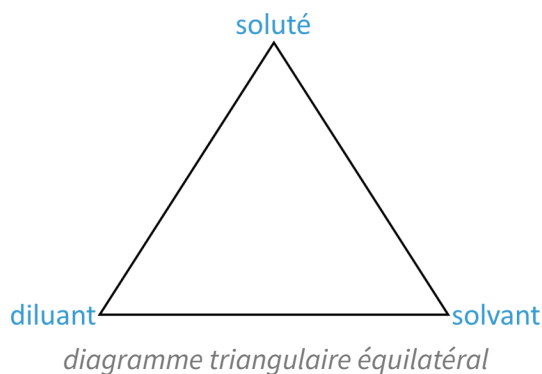
1.1. Diagramme triangulaire



VIDÉO : <https://youtu.be/d11wETc1htg>

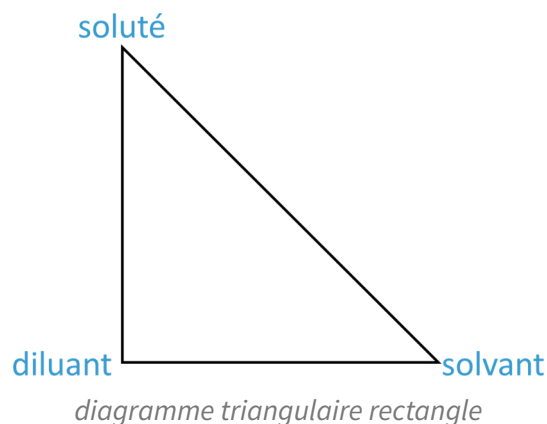
vidéo ELL : diagramme triangulaire [cf. vidéo ELL : diagramme triangulaire]

Pour la représentation des systèmes ternaires, on utilise un diagramme triangulaire.



Le triangle peut être équilatéral (voir figure à gauche).

Le triangle peut également être rectangle isocèle (voir figure à droite).



Dans le cadre de ce module, nous utiliserons essentiellement le triangle équilatéral.

Représentation des corps purs, mélanges binaires et ternaires



Fondamental

Chaque point du triangle correspond à l'une des compositions de mélange ternaire possible.

On place généralement :

- le soluté sur le sommet en haut ;
- le diluant sur le sommet en bas à gauche ;
- le solvant sur le sommet en bas à droite.

Ceci signifie que le mélange ternaire représenté par le sommet en haut contient 100% de soluté, celui représenté par le sommet en bas à gauche contient 100% de diluant et celui représenté par le sommet en bas à droite contient 100% de solvant.

Les côtés du triangle représentent des mélanges binaires :

- soluté - diluant pour le côté de gauche ;
- soluté - solvant pour le côté de droite ;
- diluant - solvant pour le côté du bas.

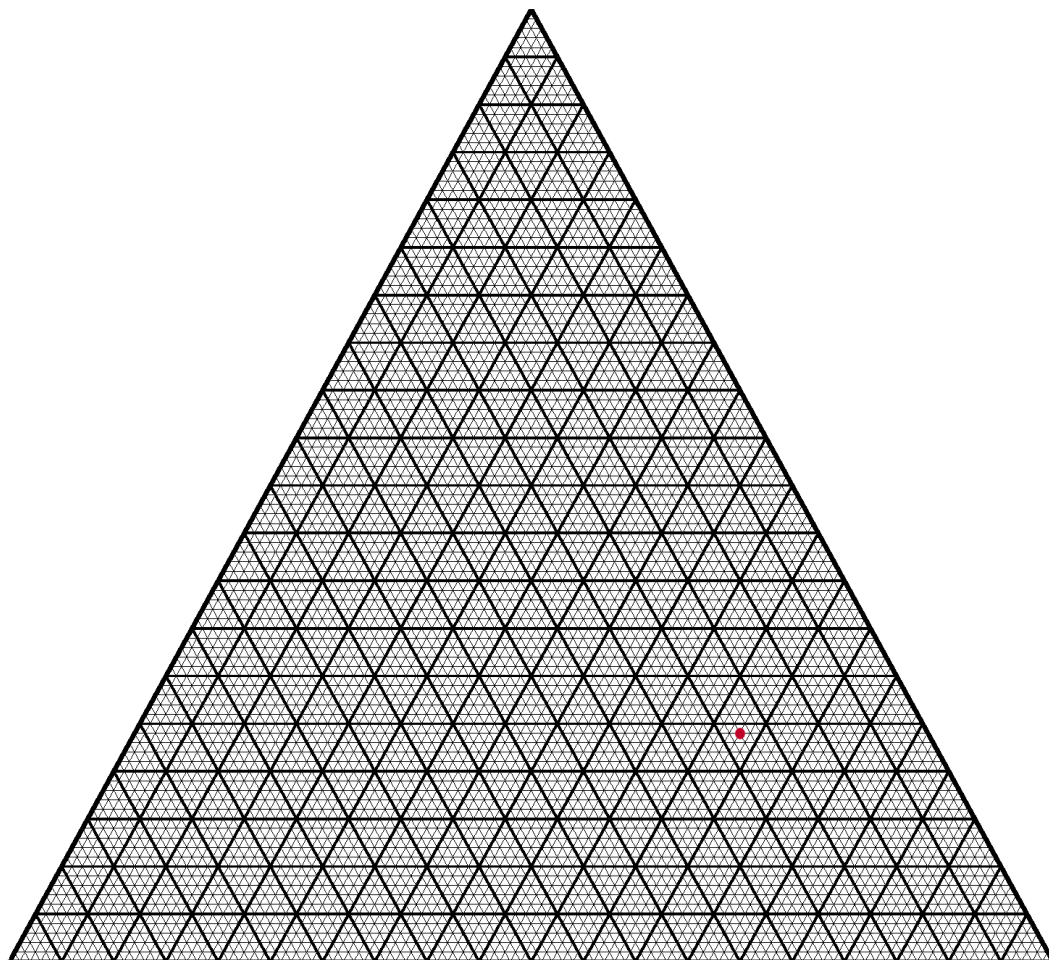
Les points à l'intérieur du triangle représentent des mélanges ternaires soluté - diluant - solvant.

Lecture des composition sur un diagramme triangulaire équilatéral



Méthode

Les triangles sont gradués pour faciliter la lecture. Sur la figure suivante, une graduation correspond à 1%, avec des traits plus épais tous les 5%.



lecture des compositions sur un diagramme triangulaire type

Pour connaître la composition en soluté du point rouge représentée sur la figure ci-dessus, **on trace la parallèle au côté opposé au sommet représentant le soluté pur**, passant par ce point ; **puis on lit (en s'aidant des graduations) le pourcentage de soluté**, en se souvenant que le sommet du haut représente 100% de soluté et les deux du bas respectivement 100% de diluant et 100% de solvant, par conséquent 0% de soluté. On en déduit donc que le mélange représenté par le point rouge contient : **24% de soluté**.

Pour connaître la composition en solvant du même point rouge représentée sur la figure ci-dessus, **on trace la parallèle au côté opposé au sommet représentant le solvant pur**, passant par ce point ; **puis on lit le pourcentage de solvant**, en se souvenant que le sommet en bas à droite représente 100% de solvant, et les deux autres respectivement 100% de diluant en bas à gauche et 100% de soluté en haut, par conséquent 0% de solvant. On en déduit donc que le mélange représenté par le point rouge contient : **58% de solvant**.

On procède de la même manière pour déterminer la proportion de diluant : **on trace la parallèle au côté opposé au sommet représentant le diluant pur**, passant par ce point ; **puis on lit le pourcentage de diluant : 18% de diluant**.

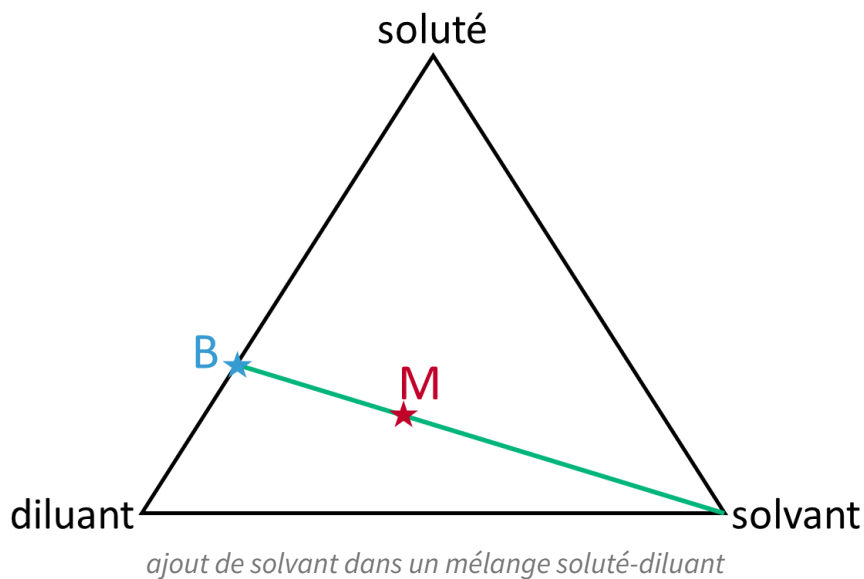
Et on vérifie que la somme des trois pourcentages est bien égale à 100.

Propriétés des diagrammes triangulaires



Si l'on considère un mélange binaire soluté-diluant représenté par le point bleu sur la figure ci-dessous et si l'on ajoute du solvant à ce mélange initial, on se déplace sur la droite verte reliant le point bleu au sommet qui représente le solvant.

La position du point rouge représentant le mélange sur cette droite dépend de la quantité de solvant ajoutée : la **règle du bras de levier** indique que la distance entre le point bleu et le point rouge multiplié par la quantité de mélange initial soluté-diluant est égale à la distance entre le point rouge et le sommet du solvant multiplié par la quantité de solvant ajoutée. Fort logiquement, si la quantité de solvant ajoutée est faible, le point rouge sera proche du point bleu ; si elle est grande, il sera proche du sommet représentant le solvant.



1.2. Exercice : Avez-vous bien compris comment est construit un digramme triangulaire pour l'extraction liquide/liquide ?

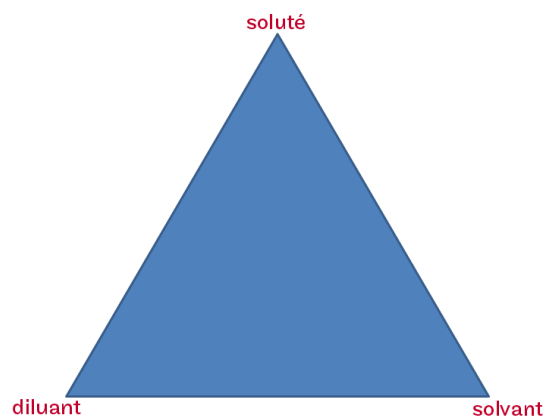
Composition massique, molaire ou volumique ?

La composition des mélanges représentés sur un digramme triangulaire est :

- ☐ massique ou éventuellement molaire
- ☐ volumique

Quel mélange ?

Les points sur le côté droit du triangle représentent :



- ☐ des mélanges soluté-diluant-solvant
- ☐ des mélanges soluté-solvant (sans diluant)
- ☐ des mélanges soluté-diluant (sans solvant)
- ☐ des mélanges diluant-solvant (sans soluté)
- ☐ le diluant pur

Quel autre mélange ?

Les points sur le côté inférieur du triangle représentent :

- ☐ des mélanges soluté-diluant-solvant
- ☐ des mélanges soluté-solvant (sans diluant)
- ☐ des mélanges soluté-diluant (sans solvant)
- ☐ des mélanges diluant-solvant (sans soluté)
- ☐ le soluté pur

2. Équilibre de miscibilité

Objectifs

Pour qu'un procédé d'extraction liquide/liquide soit envisageable, il faut que le solvant ajouté à la solution (soluté + diluant) provoque l'apparition d'une nouvelle phase. Par conséquent, au moins dans un certain domaine de compositions, le mélange ternaire doit démixer.

Vous allez apprendre dans cette partie comment représenter cette démixion.

2.1. Notion de miscibilité

Miscibilité



La **miscibilité** désigne la capacité de divers liquides à se mélanger.

Si le mélange obtenu est **homogène**, c'est-à-dire qu'il ne présente qu'une seule phase, les liquides sont dits **miscibles**.

Inversement, les liquides sont dits **non-miscibles** ou **immiscibles** s'ils ne se mélangent pas du tout et forment un mélange **hétérogène**, présentant plusieurs phases.

Il peut également y avoir **miscibilité partielle**, c'est-à-dire que l'un des liquides se dissout en partie dans l'autre et réciproquement, mais que le mélange complet demeure hétérogène.

2.2. Courbe binodale

Pour qu'un procédé d'extraction liquide/liquide soit envisageable, il faut que le solvant ajouté à la solution (soluté + diluant) provoque l'apparition d'une nouvelle phase. Par conséquent, au moins dans un certain domaine de compositions, le mélange ternaire doit démixer.

Vous allez apprendre dans cette partie comment mesurer et représenter cette démixion.

Courbe binodale = isotherme de miscibilité



Sur un diagramme triangulaire, la **ligne** qui sépare l'ensemble des compositions possibles (représentées par l'ensemble des points à l'intérieur du triangle) en une (ou plusieurs) zone(s) où le mélange ternaire est *monophasique*^{p.54} et une (ou plusieurs) zone(s) où le mélange ternaire est *biphasique*^{p.53}, est la **courbe binodale**^{p.53}, également appelée isotherme de miscibilité.

La(Le) zone(s) où le mélange ternaire est monophasique est(sont) appelée(e) zone(s) homogène(s).

La(Les) zone(s) où le mélange ternaire est biphasique est(sont) appelée(e) zone(s) hétérogène(s).



VIDÉO : <https://youtu.be/9ryX-85dlzM>

vidéo ELL : la courbe binodale [cf. vidéo ELL : la courbe binodale]

Selon les constituants et selon la température, on pourra trouver des formes variées de courbe binodale.

La forme la plus courante est celle de la figure ci-dessous, où les mélanges binaires soluté - diluant et soluté - solvant sont miscibles en toutes proportions, alors que le mélange binaire diluant-solvant présente une immiscibilité partielle, ce qui signifie que le solvant est partiellement soluble dans le diluant et le diluant partiellement soluble dans le solvant.

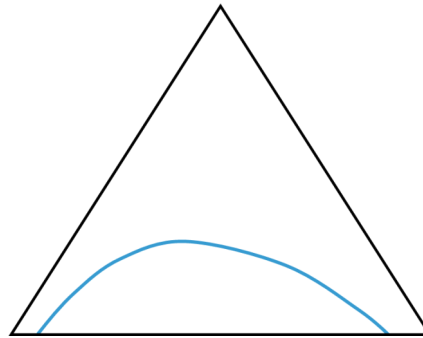


diagramme de type I (avec une seule zone hétérogène)

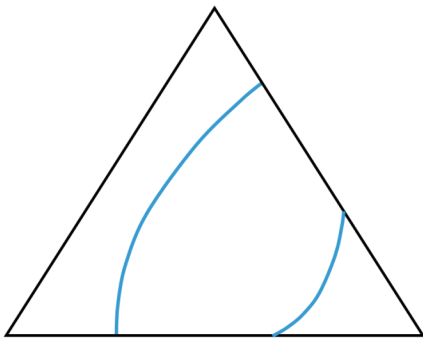


diagramme de type II (avec une seule zone hétérogène)

Plus rarement, on observera des systèmes où le mélange binaire soluté - diluant est miscible en toutes proportions, alors que les mélanges binaires soluté - solvant et diluant - solvant présentent une immiscibilité partielle.

Sur la figure à gauche est présenté le cas d'une seule zone hétérogène.

Sur la figure à droite, celui de deux zones hétérogènes.

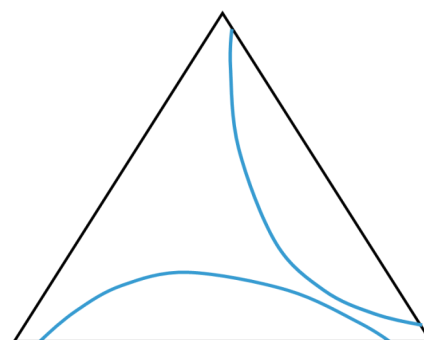


diagramme de type II (avec deux zones hétérogènes)

Encore plus rarement, on aura des systèmes avec trois zones hétérogènes : les mélanges binaires soluté - solvant, diluant - solvant et soluté - diluant présentent une immiscibilité partielle.

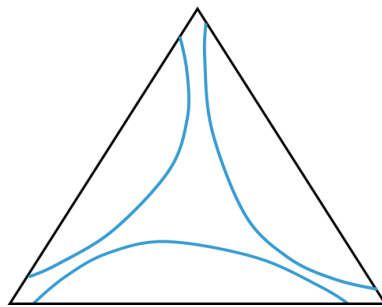


diagramme de type III (avec trois zones hétérogènes)

Enfin la figure suivante présente un cas particulier du type I, avec immiscibilité totale entre diluant et solvant. C'est une situation idéale pour réaliser une opération d'extraction liquide/liquide.

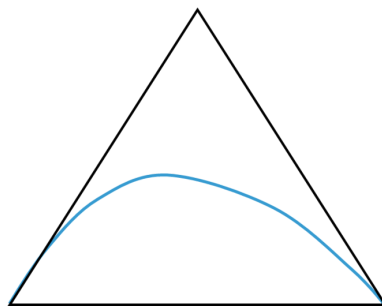


diagramme de type I idéal

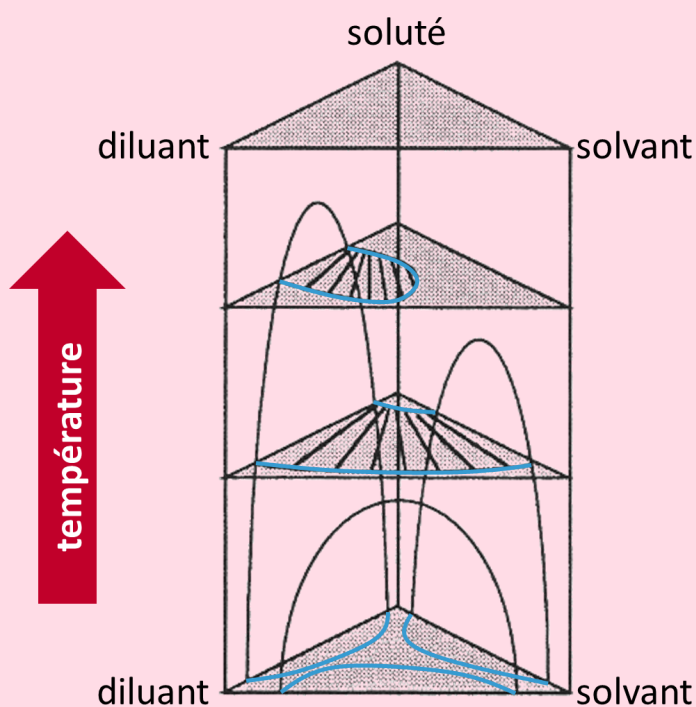
Dépendance en température



Fondamental

La position de la courbe binodale dépend fortement de la température, comme le montre la figure ci-dessous.

- Pour une température suffisamment faible, on peut observer un système avec trois zones hétérogènes : les mélanges binaires soluté - solvant, diluant - solvant et soluté - diluant présentent une immiscibilité partielle.
- Pour une température suffisamment élevée, il y a miscibilité totale pour toutes les compositions.
- Entre ces deux extrêmes, il est possible d'observer différents diagrammes types décrits précédemment.



exemple d'évolution de la forme de la courbe binodale avec la température

2.3. Exercice : acide acétique - eau - acétate de butyle : PARTIE 1 : tracé de la courbe binodale

On prépare une série de mélanges d'acide acétique et d'eau de titres massiques connus. À chacun de ces mélanges, on ajoute peu à peu de l'acétate de butyle jusqu'à la *démixion* ^{p.53}. La masse ajoutée permet de déterminer la composition massique du mélange ternaire. Les résultats expérimentaux sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

On sait par ailleurs que la solubilité de l'acétate de butyle dans l'eau est de 0,7%.

acide acétique [g]	5,1	10,3	20	30,2	40	45,1	45	50
eau [g]	94,9	89,7	80,3	70	60,1	55	45	50
acétate de butyle [g]	0,7	1	1,4	2,1	2,9	3,9	8	6

démixion de mélanges acide acétique - eau - acétate de butyle (côté eau)

On procède de même sur une série de mélanges d'acide acétique et d'acétate de butyle, auxquels on ajoute de l'eau. Les résultats expérimentaux sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

On sait par ailleurs que la solubilité de l'eau dans l'acétate de butyle est nulle.

acide acétique [g]	4	10,1	20,2	30,1	40,3	45	60
acétate de butyle [g]	96,5	90	79,8	70	60	55	40,1
eau [g]	1,8	3,6	6,9	14,5	20,6	26,6	46,2

démixion de mélanges acide acétique - eau - acétate de butyle (côté acétate de butyle)

Question

Tracer la courbe binodale correspondante sur le *diagramme vierge* fourni [cf. *diagTri_vierge.pdf*].

Indice :

Les informations sur la solubilité de l'acétate de butyle dans l'eau (0,7%) et sur la solubilité de l'eau dans l'acétate de butyle (nulle) permettent de compléter le tracé avec les deux points à 0% en acide acétique.

Indice :

Pour obtenir les titres (massiques) qui vous permettront ensuite de positionner les points sur le diagramme, vous devez calculer la masse totale de chaque échantillon (en additionnant les masses d'acide acétique, d'acétate de butyle et d'eau) puis recalculer les %.

3. Équilibre entre phases

Objectifs

Les procédés d'extraction liquide/liquide mettent en jeu un équilibre entre phases. Cet équilibre peut être représenté de plusieurs manières, c'est ce que nous allons voir dans cette partie.

3.1. Conodales

L'ensemble des compositions possibles du mélange ternaire étant séparé (par la *courbe binodale* ^{p.53}) en celles qui conduisent à une seule phase et celles qui conduisent à deux phases, il faut maintenant étudier la répartition du soluté dans ces deux phases.



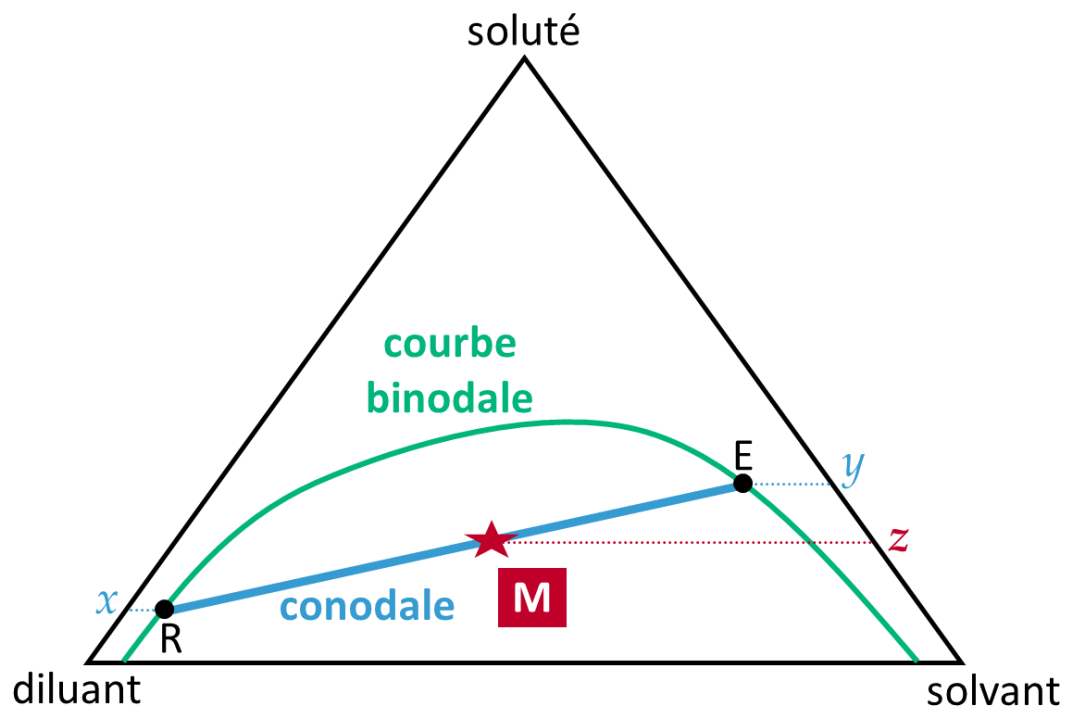
VIDÉO : <https://youtu.be/qvb7FtxrcOk>

vidéo ELL : conodales [cf. vidéo ELL : conodales]

? Exemple

Dans la pratique, on fabrique un mélange M dont le point représentatif de la composition se trouve dans la zone hétérogène ; on mélange vigoureusement et de façon prolongée ce mélange (afin d'atteindre l'équilibre thermodynamique), puis on le laisse décanter et on recueille les deux phases obtenues, dans lesquelles on détermine (par dosage par exemple) la concentration en soluté. On note habituellement :

- R [raffinat] la phase contenant l'essentiel du diluant & E [extrait] la phase contenant l'essentiel du solvant ;
- x le titre massique en soluté dans le raffinat ^{p.57} & y celui dans l'extrait ^{p.57}.



principe de construction d'un conodale

Connaissant les titres massiques x et y en soluté, on peut placer les points R et E sur le diagramme triangulaire.

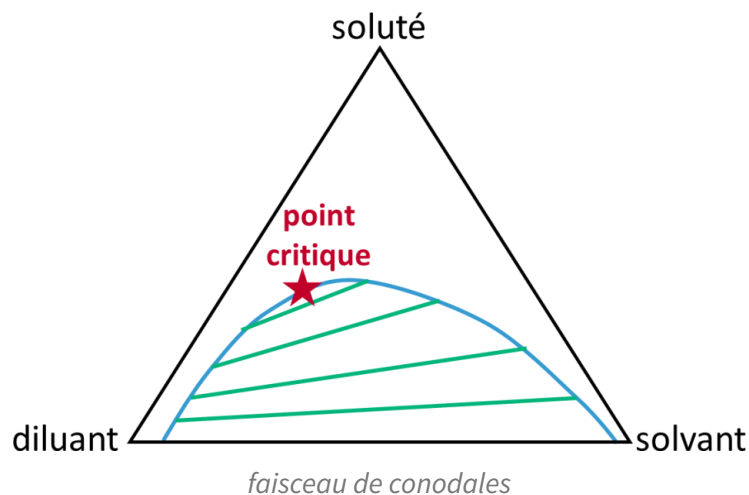
Ces points (appelés *points conjugués*) se trouvent sur la courbe binodale et non sur les côtés du triangle car, ayant été en contact de manière prolongée avec le solvant, le raffinat en est saturé, et inversement l'extrait s'est saturé en diluant.

Conodale = ligne de conjugaison



On peut démontrer que les points R, E et M sont alignés (voir figure ci-dessus). Le segment qui les relie est appelé *conodale* ^{p.53}, ou encore *ligne de conjugaison*.

On représente généralement plusieurs *conodales* ^{p.53} (figure ci-dessous), qui "convergent" vers le *point critique* ^{p.54}, point où les conodales deviennent tangentes à la *courbe binodale* ^{p.53}.

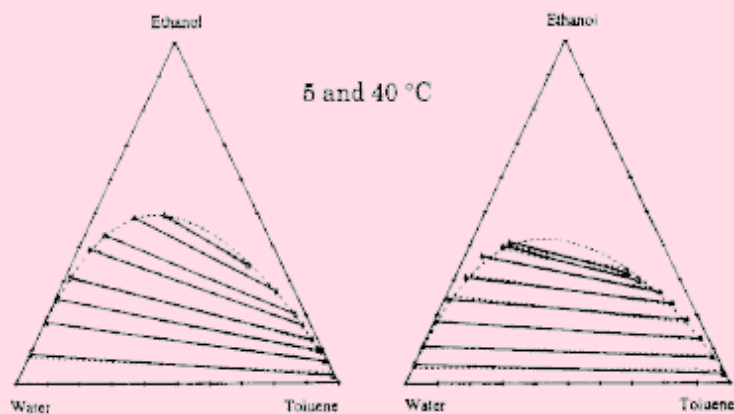


Effet de la température



Fondamental

Comme la courbe binodale, la position des conodales dépend fortement de la température.



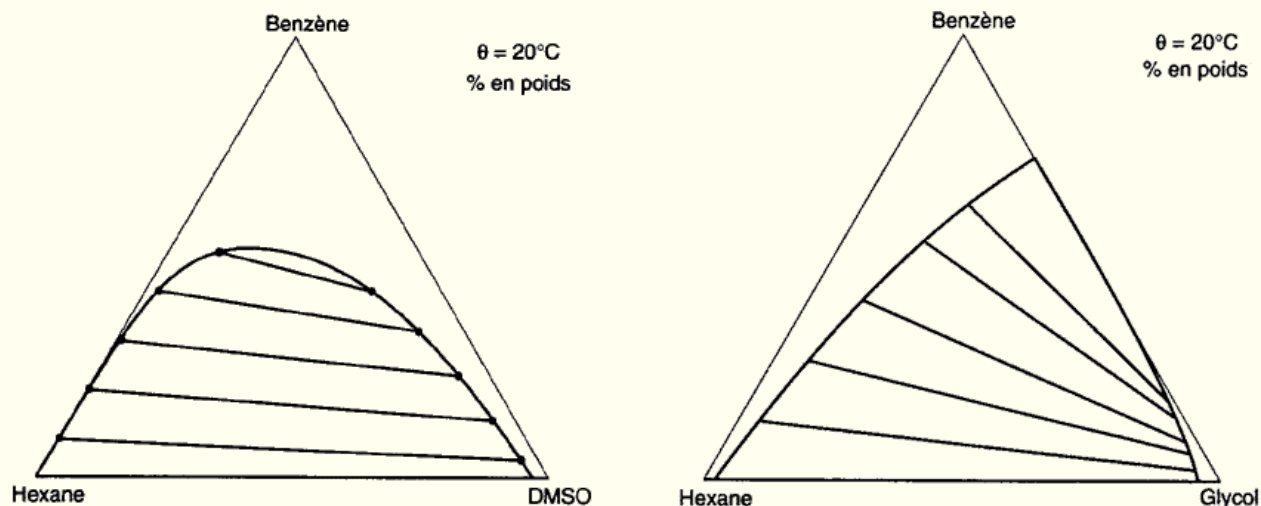
évolution des conodales en fonction de la température

Effet du solvant



Complément

Comme pour la courbe binodale, la position des conodales dépend évidemment également du choix du solvant pour une solution (soluté+diluant) donnée.



3.2. Courbe d'équilibre



Définition

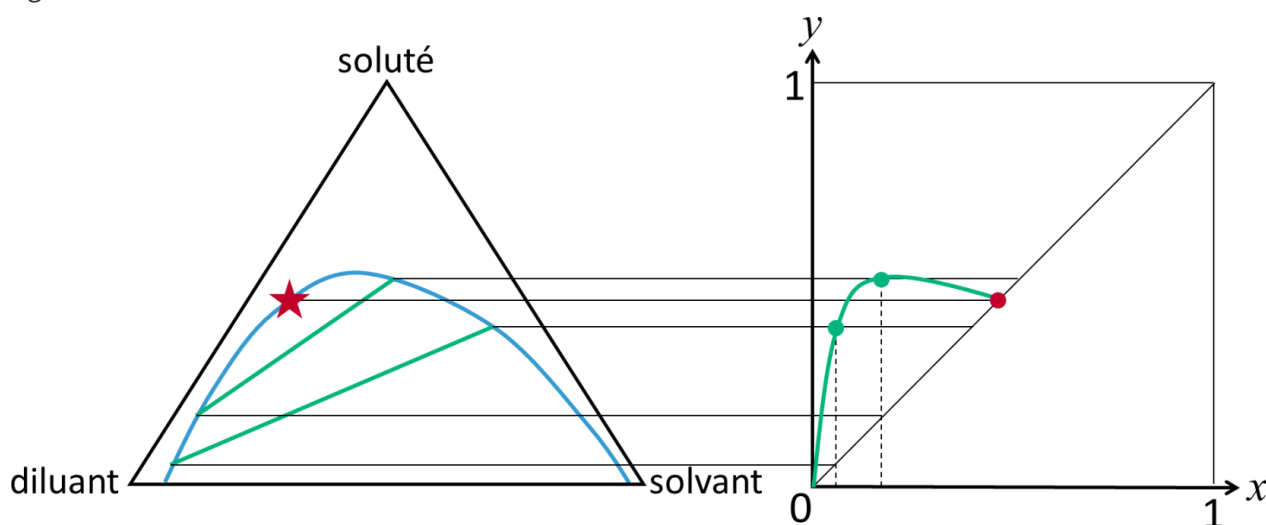
On peut également représenter l'équilibre entre phases à l'aide d'un diagramme rectangulaire classique. La courbe reliant les points de coordonnées (x, y) en équilibre est appelée *courbe d'équilibre*^{p.53} ou encore *courbe de distribution*.



VIDEO : <https://youtu.be/sRLFvpOyy2M>

vidéo ELL : courbe d'équilibre [cf. vidéo ELL : courbe d'équilibre]

Elle peut être obtenue soit en reportant directement les points (x, y) , soit selon la construction de la figure ci-dessous.



construction de la courbe d'équilibre à partir des conodales

Points particuliers



Fondamental

La courbe d'équilibre peut avoir des formes variables.

Cependant elle passe toujours par le point $(0,0)$ et se termine sur un point de la première bissectrice, correspondant au titre en soluté (identique dans le raffinat et l'extract) du *point critique*^{p.54}.



Remarque

Contrairement au cas de la distillation, cette courbe ne s'étend pas sur toutes les valeurs possibles de x et y (de 0 à 1), puisque la zone hétérogène n'envahit pas l'ensemble du domaine des compositions possibles.

3.3. Coefficients caractéristiques



VIDÉO : <https://youtu.be/yjclsCRadWE>

vidéo ELL : coefficient de partage et sélectivité [cf. vidéo ELL : coefficient de partage et sélectivité]

Coefficient de partage

Comme en distillation, on peut définir le *coefficient de partage* ^{p.56} K comme étant le rapport entre la teneur en soluté dans l'extrait et la teneur en soluté dans le raffinat, lorsque ces deux phases sont à l'équilibre :

$$K = \frac{y_{eq}}{x_{eq}}$$



Si K est constant, la courbe d'équilibre sera une droite de pente K et les conodales seront parallèles.

Sélectivité

Lorsqu'il y a deux solutés, on peut également définir une *sélectivité* ^{p.56}, rapport entre les coefficients de partage des deux solutés :

$$\beta = \frac{K}{K'}$$

3.4. Exercice : acide acétique - eau - acétate de butyle : PARTIE 2 : représentation des équilibres entre phases

Pour obtenir un couple de points conjugués, on prépare un mélange ternaire dont la composition est connue et se trouve dans la zone hétérogène. Après extraction du mélange dans une ampoule à décanter, on obtient deux phases qui seront séparées, pesées et dosées. Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

mélange initial			raffinat		extrait	
acide acétique [g]	acétate de butyle [g]	eau [g]	masse de la phase [g]	titre massique en ac. ac. [%]	masse de la phase [g]	titre massique en ac. ac. [%]
3	47,2	50,7	52,4	3,96	47,6	1,7
5	45	50	53,6	6,91	46,5	2,87
8	42,5	50,1	55,7	10,55	44,9	4,78
10,1	50,1	39,8	44,8	13,99	53,8	6,94
20	40,1	40	50,6	25,21	49,1	14,67
25	35	40,2	55,1	30,16	44,9	19,32
30,1	30,1	40	58,9	34,74	40,7	23,59
40	20,1	40	77,5	42,37	22,4	33,72

Question 1

Tracer les conodales sur le diagramme triangulaire sur lequel est déjà représentée la courbe binodale.

Question 2

Tracer la courbe d'équilibre.

Question 3

Tracer le coefficient de partage en fonction du titre en acide acétique dans le raffinat. Qu'en concluez-vous ?

3.5. Comment obtenir ces courbes et droites ? !...**Détermination expérimentale de la courbe binodale et des conodales**

La courbe binodale et les conodales (et par conséquent la courbe d'équilibre) peuvent être obtenues expérimentalement. Ceux d'entre vous qui feront les TP CGP111 au Cnam auront l'occasion de le faire.

Calcul des équilibres des mélanges ternaires

La courbe binodale, les conodales et la courbe d'équilibre peuvent également être obtenues à partir de calculs thermodynamiques, basés sur des modèles adaptés.

4. Exercice : Synonymes ?

Les termes courbe binodale et courbe d'équilibre désignent la même chose.

- ☐ vrai
- ☐ faux

Nous savons maintenant représenter les équilibres thermodynamiques qui régissent les procédés d'extraction liquide/liquide. Nous allons pouvoir aborder les procédés d'extraction proprement dits.

Procédés d'extraction liquide/liquide



Il existe plusieurs types de procédés d'extraction liquide/liquide :

- l'extraction simple (continue ou discontinue), que l'on pourrait également appeler extraction à co-courant,
- l'extraction à courants croisés,
- l'extraction à contre-courant.



VIDÉO : <https://youtu.be/Vx6AuUywUUA>

vidéo ELL : types de procédés d'extraction liquide/liquide [cf. vidéo ELL : types de procédés d'extraction liquide/liquide]

1. Système de notations

Dans ce module, les notations suivantes seront utilisées :

- L_A désigne le débit massique total de solution d'alimentation ; son titre en soluté sera noté x_A ; le point correspondant sur le diagramme triangulaire pourra être noté soit **A** soit L_A ;
- V_A désigne le débit massique total de solvant alimentant l'extracteur ; son titre en soluté sera noté y_A (il sera souvent nul) ; le point correspondant sur le diagramme triangulaire pourra être noté soit **S** soit V_A ;
- L_i désigne le débit massique total du raffinat sortant de l'étage numéro i ; son titre en soluté sera noté x_i ; le point correspondant sur le diagramme triangulaire sera noté L_i ;
- le raffinat sortant de l'extracteur pourra être représenté par un point noté **R** sur le diagramme triangulaire ;
 - dans le cas d'un extracteur simple, le raffinat pourra aussi être noté L_1 , qui est également la notation du débit massique total correspondant ; le titre en soluté sera noté x_1 ;
 - dans le cas d'un extracteur à courants croisés ou celui d'un extracteur à contre-courant, le raffinat final pourra aussi être noté L_n sur le diagramme triangulaire, c'est également la notation du débit massique total correspondant ; le titre en soluté sera noté x_n ;
- V_i désigne le débit massique total d'extraît sortant de l'étage numéro i ; son titre en soluté sera noté x_i ; le point correspondant sur le diagramme triangulaire sera noté V_i ;
- l'extraît sortant de l'extracteur pourra être représenté par un point noté **E** sur le diagramme triangulaire ;
 - dans le cas d'un extracteur simple, l'extraît pourra aussi être noté V_1 , qui est également la notation du débit massique total correspondant ; le titre en soluté sera noté y_1 ;
 - dans le cas d'un extracteur à courants croisés, le débit massique total d'extraît final - obtenu en mélangeant tous les extraîts récupérés dans chaque étage - pourra être noté V ; le titre en soluté du mélange sera noté y ;

- dans le cas d'un extracteur à contre-courant, l'extrait final pourra aussi être noté V_1 sur le diagramme triangulaire, c'est également la notation du débit massique total correspondant ; le titre en soluté sera noté y_1 .

Nous reverrons toutes ces notations au fur et à mesure de cette partie consacrée aux différents types d'extracteurs.

Taux de solvant



Le rapport entre le débit massique total de solvant et celui de la solution est appelé *taux de solvant*^{p.54}
 $= \frac{V_A}{L_A}$.

2. Rendement et efficacités de MURPHREE

Pour caractériser de façon globale les performances d'un extracteur, on définira le rendement d'extraction et des efficacités.



VIDÉO : <https://youtu.be/oLbZKI7QWN0>

vidéo ELL : définitions du rendement et des efficacités [cf. vidéo ELL : définitions du rendement et des efficacités]

Rendement d'extraction



On définit le *rendement de l'extraction*^{p.56}, également appelé *taux de récupération*, comme le rapport entre la masse de soluté extraite et la masse de soluté à extraire :

$$\eta = \frac{y_{\text{sortie}} \cdot V_{\text{sortie}} - y_{\text{entrée}} \cdot V_{\text{entrée}}}{x_{\text{entrée}} \cdot L_{\text{entrée}}}$$

Comme précédemment les titres en soluté sont noté : x pour l'alimentation^{p.57} et les raffinats^{p.57} ; y pour le solvant^{p.57} et les extraits^{p.57}.

La lettre L désigne les débits d'alimentation^{p.56} et de raffinats^{p.56} et V les débits de solvant^{p.57} et d'extraits^{p.57}.

On peut définir plusieurs efficacités. Pour chaque type d'efficacité, on définit une efficacité d'appauvrissement et une efficacité d'enrichissement : on utilisera l'une ou l'autre selon l'objectif de l'opération.

Efficacités de MURPHREE



La plus courante est l'efficacité de MURPHREE :

- efficacité d'appauvrissement de MURPHREE^{p.56}, $eff_{\text{appauvrissement}} = \frac{x_{\text{entrée}} - x_{\text{sortie}}}{x_{\text{entrée}} - x_{\text{sortie}}^*}$
- efficacité d'enrichissement de MURPHREE^{p.56}, $eff_{\text{enrichissement}} = \frac{y_{\text{sortie}} - y_{\text{entrée}}}{y_{\text{sortie}}^* - y_{\text{entrée}}}$

x^* étant le titre massique en soluté qu'aurait une phase raffinat à l'équilibre avec la phase extrait de titre y située au même niveau de l'extracteur.

y^* étant le titre massique en soluté qu'aurait une phase extrait à l'équilibre avec la phase raffinat de titre x située au même niveau de l'extracteur.

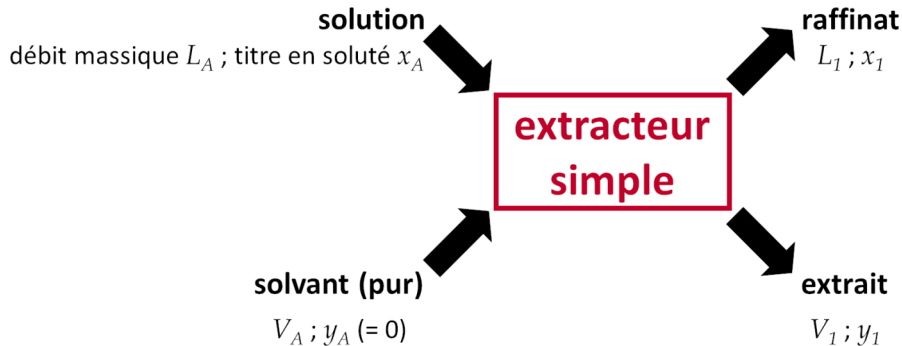
3. Extracteur simple



VIDÉO : <https://youtu.be/XdsrNJRGpc4>

vidéo ELL : extracteur simple - principe [cf. vidéo ELL : extracteur simple - principe]

Un extracteur simple est schématisé sur la figure ci-dessous.



Sur ce schéma :

- L_A ^{p.56} désigne le débit massique total de la solution d'alimentation et x_A ^{p.57} son titre massique en soluté ;
- V_A ^{p.57} le débit massique total de solvant et y_A ^{p.57} son titre massique en soluté (il est nul si le solvant est pur) ;
- L_1 ^{p.56} le débit massique total du raffinat et x_1 ^{p.57} son titre massique en soluté ;
- V_1 ^{p.57} le débit massique total de l'extrait et y_1 ^{p.57} son titre massique en soluté.

Si la mise en contact entre phases dans l'extracteur est suffisamment efficace (cas des procédés continus) et/ou suffisamment prolongée (cas des procédés discontinus), on atteint l'équilibre et le point de coordonnées (x_1, y_1) se trouve sur la courbe d'équilibre. Cet extracteur simple correspond alors à un *étage théorique*^{p.54}.

3.1. Extracteur simple : bilans matière



VIDÉO : <https://youtu.be/H1ZoYVeIFWU>

vidéo ELL : extracteur simple - bilans et rendement [cf. vidéo ELL : extracteur simple - bilans et rendement]

Bilans



Fondamental

Le bilan matière global sur l'extracteur en régime permanent s'écrit : $L_A + V_A = L_1 + V_1 = \Sigma$

Où :

- Σ ^{p.56} est le débit massique total traversant l'extracteur,
- L_A ^{p.56} le débit massique total de solution alimentant l'extracteur,
- V_A ^{p.57} le débit massique total de solvant alimentant l'extracteur,
- L_1 ^{p.56} le débit massique total de raffinat sortant de l'extracteur simple,
- V_1 ^{p.57} le débit massique total d'extrait sortant de l'extracteur simple.

Le bilan en soluté sur l'extracteur en régime permanent s'écrit :
 $x_A \cdot L_A + y_A \cdot V_A = x_1 \cdot L_1 + y_1 \cdot V_1 = x_\Sigma \cdot \Sigma$

Où :

- $x_A^{p.57}$ est le titre massique en soluté de la solution alimentant l'extracteur,
- $y_A^{p.57}$ le titre massique en soluté du solvant alimentant l'extracteur,
- $x_1^{p.57}$ le titre massique en soluté du raffinat sortant de l'extracteur simple,
- $y_1^{p.57}$ le titre massique en soluté de l'extraire sortant de l'extracteur simple.

Titre fictif



Ainsi, on peut calculer le *titre fictif*^{p.57} : $x_\Sigma = \frac{x_A \cdot L_A + y_A \cdot V_A}{L_A + V_A}$

Cas d'un solvant pur



Pour une alimentation en solvant pur ($y_A = 0$), $x_\Sigma = x_A \cdot \frac{L_A}{L_A + V_A}$

Rendement



Dans le cas d'un extracteur simple, le rendement de l'extraction^{p.56} est :
 $\eta = \frac{y_1 \cdot V_1 - y_A \cdot V_A}{x_A \cdot L_A} = \frac{x_A \cdot L_A - x_1 \cdot L_1}{x_A \cdot L_A}$

3.2. Extracteur simple : représentation graphique



VIDEO : https://youtu.be/-zM5yUi_WgE

vidéo ELL : extracteur simple - construction graphique [cf. vidéo ELL : extracteur simple - construction graphique]

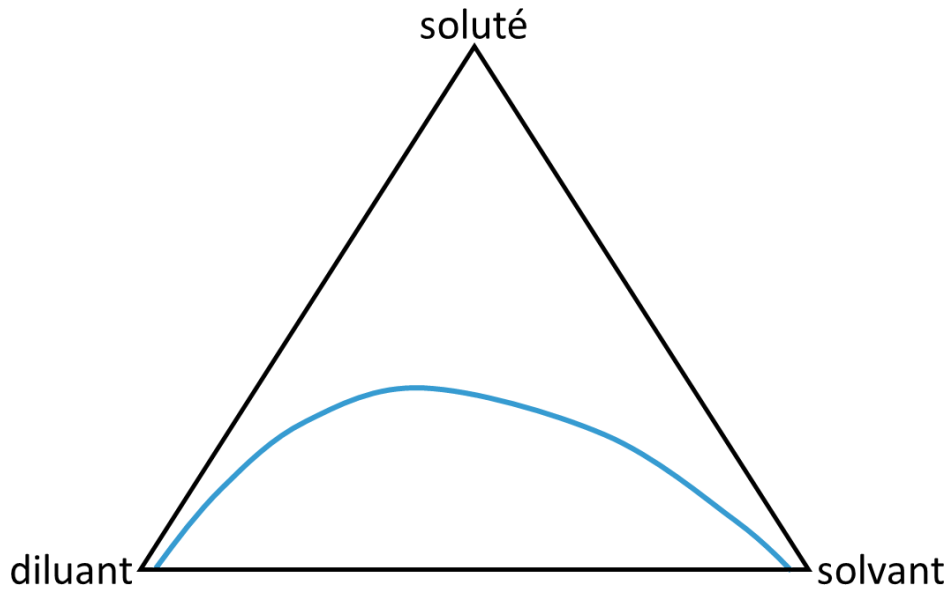
Point somme



On peut représenter cette opération graphiquement sur le diagramme triangulaire :

- on place le point L_A (ou **A**) correspondant à la solution (titre x_A sur le côté gauche du triangle), et le point V_A (ou **S**) correspondant au solvant (sommet solvant si $y_A = 0$) ;
- on relie ces points par la *droite d'alimentation*^{p.53} ;
- on place sur celle-ci le point Σ (de *titre fictif*^{p.57} x_Σ) ;
- on recherche la *conodale*^{p.53} passant par Σ ;
- elle coupe la *courbe binodale*^{p.53} en L_1 à gauche et V_1 à droite ; ces points sont représentatifs du raffinat et de l'extraire respectivement (si l'extracteur simple représente un *étage théorique*^{p.54}) ;
- on peut alors lire directement sur le diagramme les valeurs des titres en extraire y_1 et en raffinat x_1 .

Effectuer le tracé sur le diagramme triangulaire.



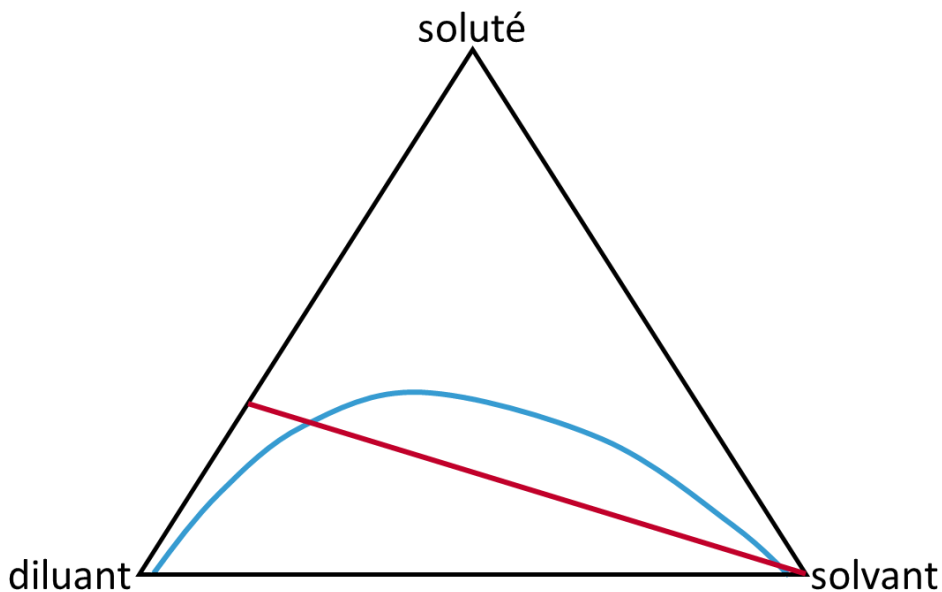
Débits minimal et maximal de solvant



Remarque

On observe que pour que la construction (et l'extraction) soit possible, il faut que le point Σ se trouve dans la zone hétérogène. On peut donc définir graphiquement les débits minimal et maximal de solvant pour des compositions d'alimentations (solution et solvant) données.

Positionner les points correspondants aux débits minimal et maximal de solvant sur le diagramme triangulaire.



3.3. Exercice : acide acétique - eau - acétate de butyle : PARTIE 3 : cas d'un extracteur simple

On désire extraire d'une solution aqueuse l'acide acétique par de l'acétate de butyle au moyen d'un extracteur simple. Le débit massique de l'alimentation en solution (à 20% massique en acide acétique) est de 100 kg h^{-1} , tandis que celui du solvant pur est de 150 kg h^{-1} .

Question

Déterminer les titres massiques de l'extract et du raffinat sortant de l'extracteur simple, si l'on suppose que celui-ci est un étage théorique.

3.4. Extracteur simple : efficacités



VIDÉO : <https://youtu.be/6CXfzzoEJBM>

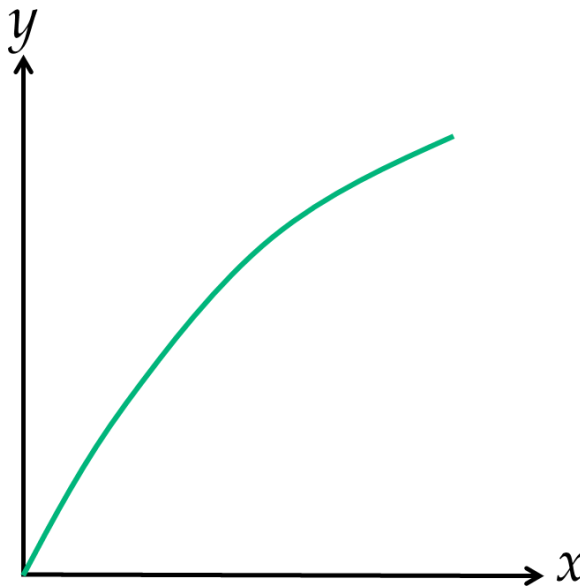
vidéo ELL : extracteur simple - efficacités [cf. vidéo ELL : extracteur simple - efficacités]

Efficacités de MURPHREE des extracteurs simples

Pour un extracteur simple, les efficacités de MURPHREE valent :

- efficacité d'appauvrissement $p.56$, $eff_{appauvrissement} = \frac{x_A - x_1}{x_A - x_1^*}$
- efficacité d'enrichissement $p.56$, $eff_{enrichissement} = \frac{y_1 - y_A}{y_1^* - y_A}$

Placer les différents titres sur le diagramme rectangulaire.



Expressions des efficacités à l'aide du coefficient de partage



Si de plus on peut définir le coefficient de partage $p.56$ K ,

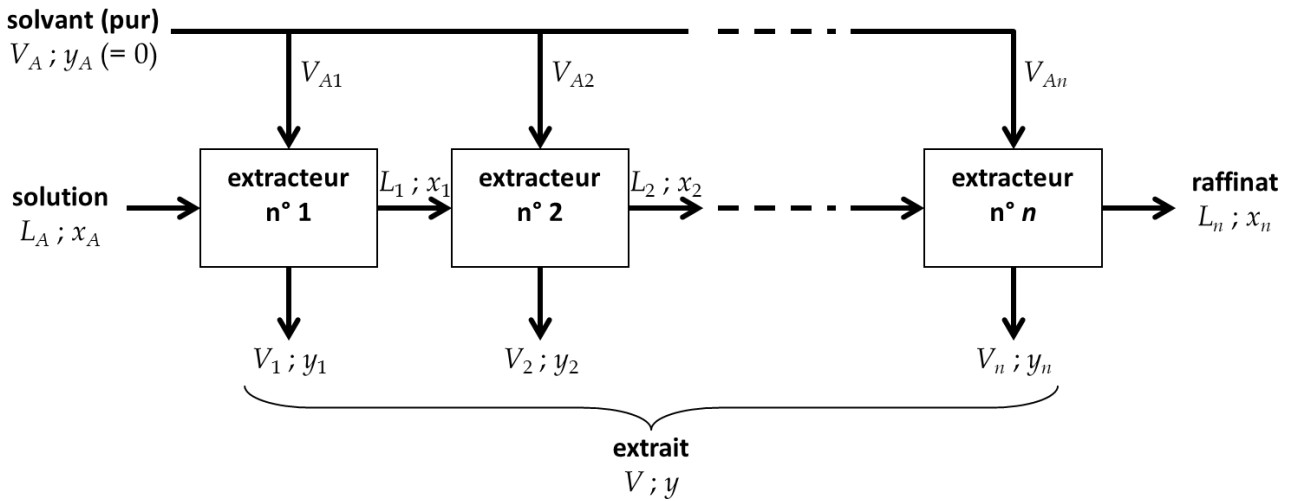
- $eff_{appauvrissement} = \frac{x_A - x_1}{x_A - \frac{y_1}{K}}$
- $eff_{enrichissement} = \frac{y_1 - y_A}{K \cdot x_1 - y_A}$

Si la valeur de x_1 obtenue en sortie de l'extracteur simple n'est pas satisfaisante par rapport aux objectifs fixés (et si l'extracteur simple était un *étage théorique* $p.54$), il ne sera pas possible de l'améliorer en prolongeant l'opération discontinue ou en améliorant l'efficacité de l'opération continue [limitation thermodynamique].

D'où l'idée de multiplier les étages d'extraction...

4. Extracteur à courants croisés

On imagine alors de créer un nouvel étage d'extraction en mettant en contact le raffinat issu de l'extracteur simple avec du solvant frais, et ainsi de suite jusqu'à satisfaire aux objectifs fixés. On crée ainsi un extracteur à courants croisés, constitué de n extracteurs simples, comme représenté sur la figure ci-dessous.



4.1. Extracteur à courants croisés : bilans matière



VIDÉO : <https://youtu.be/8N80A9uqeTU>

vidéo ELL : extracteur à courants croisés - principe et bilans [cf. vidéo ELL : extracteur à courants croisés - principe et bilans]

Le bilan matière global sur l'extracteur complet en régime permanent s'écrit : $L_A + V_A = L_n + V$

Où :

- L_A ^{p.56} le débit massique total de solution alimentant l'extracteur,
- V_A ^{p.57} le débit massique total de solvant alimentant l'extracteur,
- L_n ^{p.56} le débit massique total de raffinat sortant de l'extracteur à courants croisés,
- V ^{p.57} est la somme des débits massiques totaux des extraits sortants de chaque extracteur.

Le bilan en soluté sur l'extracteur en régime permanent s'écrit : $x_A \cdot L_A + y_A \cdot V_A = x_n \cdot L_n + \bar{y} \cdot V$

Où :

- x_A ^{p.57} est le titre massique en soluté de la solution alimentant l'extracteur,
- y_A ^{p.57} le titre massique en soluté du solvant alimentant l'extracteur,
- x_n ^{p.57} le titre massique en soluté du raffinat sortant de l'extracteur à courants croisés,
- $\bar{y}$ le titre massique en soluté **moyen** de l'ensemble des extraits sortants de l'extracteur à courants croisés.

On a donc :

- $V = \sum_{i=1}^n V_i$
- et $\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^n y_i \cdot V_i}{V}$

V_i ^{p.57} étant le débit massique total de l'extrait sortant de l'extracteur numéro i et y_i ^{p.57} le titre massique en soluté de l'extrait sortant de l'extracteur numéro i .

4.2. Extracteur à courants croisés : représentations graphiques

a) Diagramme triangulaire

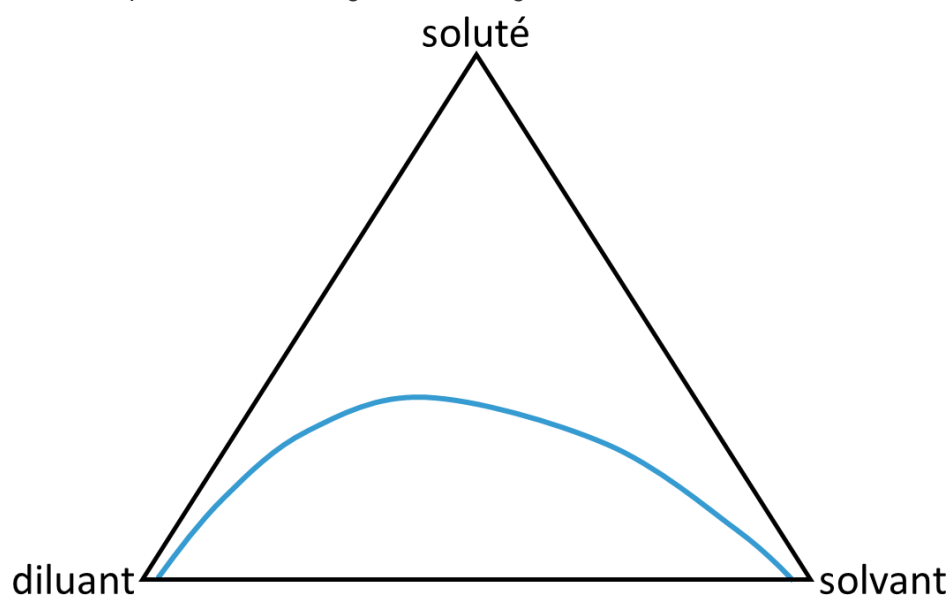
On peut représenter cette opération graphiquement sur le diagramme triangulaire : on procède pour chaque extracteur numéro i comme pour un extracteur simple ; le titre fictif est recalculé pour chaque extracteur numéro i selon :

$$x_{\Sigma_i} = x_{i-1} \cdot \frac{L_{i-1}}{L_{i-1} + V_{Ai}} \text{ pour des alimentations en solvant pur à chaque étage.}$$



VIDÉO : <https://youtu.be/mYpeqby0CXE>

vidéo ELL : extracteur à courants croisés - construction graphique sur le diagramme triangulaire [cf. vidéo ELL : extracteur à courants croisés - construction graphique sur le diagramme triangulaire]
Effectuer le tracé correspondant sur le diagramme triangulaire.



Débats de solvant minimum et maximum



Remarque

De même que pour l'extracteur simple, il existe pour chaque étage de l'extracteur à courants croisés, un débit de solvant minimum et un débit de solvant maximum.

b) Diagramme rectangulaire



Attention

Si l'on suppose :

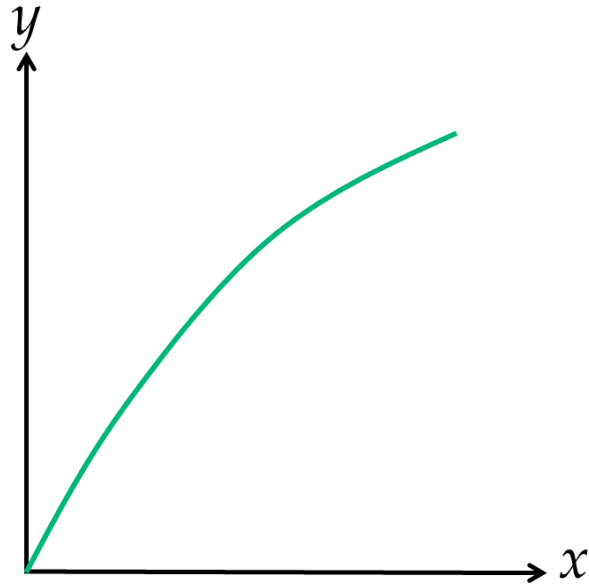
- qu'il entre dans chaque extracteur un débit $\frac{V_A}{n}$ de solvant pur ($y_A = 0$),
- qu'il y a immiscibilité totale entre diluant et solvant,
- que les concentrations en soluté sont faibles (soluté dilué),

alors on peut réaliser sur le diagramme rectangulaire le tracé expliqué dans la vidéo.



VIDÉO : https://youtu.be/L27GSkka_KY

vidéo ELL : extracteur à courants croisés - construction graphique sur le diagramme rectangulaire [cf. vidéo ELL : extracteur à courants croisés - construction graphique sur le diagramme rectangulaire]
Effectuer les tracés sur le diagramme rectangulaire.



Effet du débit de solvant



Selon le débit de solvant, le nombre d'extracteur permettant d'obtenir un titre cible va varier.

4.3. Exercice : acide acétique - eau - acétate de butyle : PARTIE 4 : cas d'un extracteur à courants croisés

On désire extraire d'une solution aqueuse l'acide acétique par de l'acétate de butyle dans un extracteur à courants croisés à 3 étages. Le débit massique de l'alimentation en solution (à 20% massique en acide acétique) est de 100 kg h^{-1} , tandis que celui du solvant pur est de 150 kg h^{-1} .

Question 1

Déterminer les titres massiques et les débits massiques horaires de l'extraire et du raffinat sortants.

Question 2

Qu'advierait-il avec un débit de solvant pur de 200 kg h^{-1} ?

4.4. Extracteur à courants croisés : relation algébrique

Hypothèses



On suppose :

- qu'il entre dans chaque extracteur un débit $\frac{V_A}{n}$ de solvant pur ($y_A = 0$),
- qu'il y a immiscibilité totale entre diluant et solvant,
- que les concentrations en soluté sont faibles (soluté dilué),
- que le coefficient de partage ^{p.56} K est constant.



VIDÉO : <https://youtu.be/BCq8pi1Ei-U>

vidéo ELL : extracteur à courants croisés - relation algébrique [cf. vidéo ELL : extracteur à courants croisés - relation algébrique]

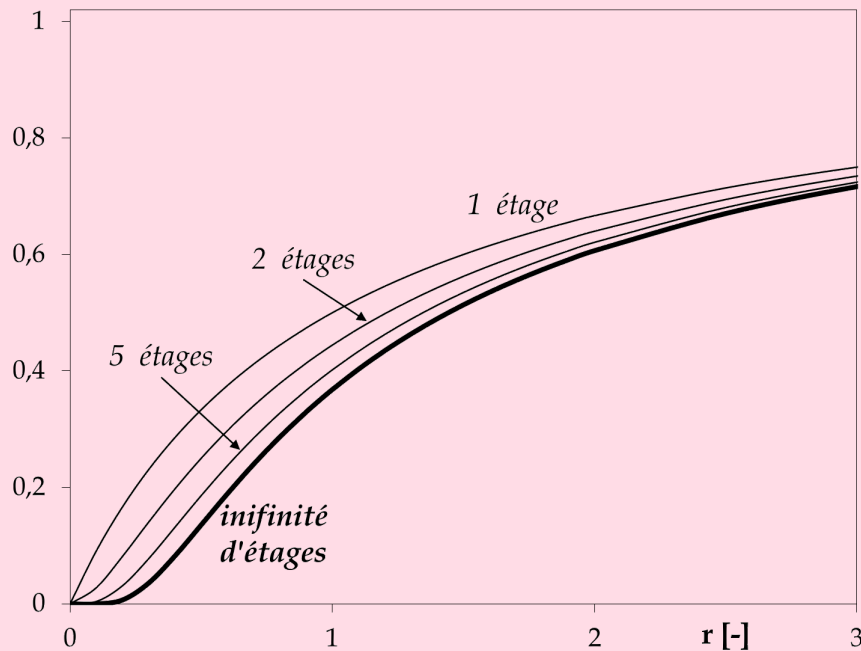
Relation algébrique



Fondamental

On a alors : $\frac{x_n}{x_A} = \left(\frac{n \cdot r}{n \cdot r + 1} \right)^n$, où $r = \frac{L}{K \cdot V}$.

Ceci est représenté graphiquement ci-dessous pour quelques valeurs de n .

 $x_n/x_A [-]$


relation algébrique pour l'extracteur à courants croisés

4.5. Rendement et efficacités dans un extracteur à courants croisés



VIDÉO : <https://youtu.be/VyGkOTEDpIY>

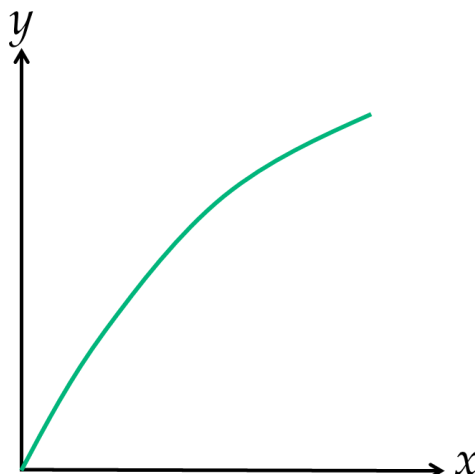
vidéo ELL : extracteur à courants croisés - rendement et efficacités [cf. vidéo ELL : extracteur à courants croisés - rendement et efficacités]

Le rendement de l'extraction ^{p.56} est : $\eta = \frac{x_A \cdot L_A - x_n \cdot L_n}{x_A \cdot L_A}$

Les efficacités de MURPHREE valent :

- efficacité d'appauvrissement ^{p.56}, $eff_{appauvrissement} = \frac{x_A - x_n}{x_A - x_n^*}$
- efficacité d'enrichissement ^{p.56}, $eff_{enrichissement} = \frac{y - y_A}{y_n^* - y_A}$

Placer les différents titres sur le diagramme rectangulaire.

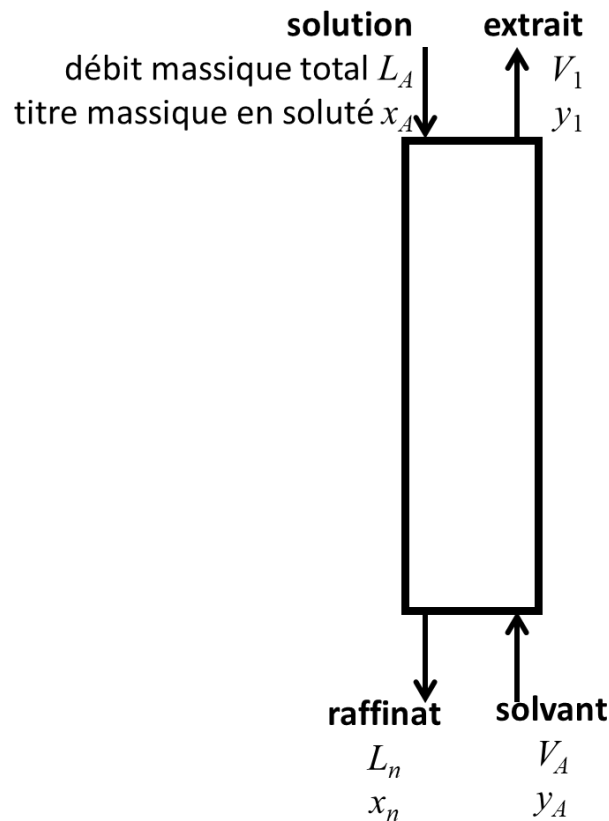


L'un des inconvénients majeurs de l'extracteur à courants croisés est sa forte consommation de solvant.

Il faut aussi prévoir la séparation des phases (le plus souvent par décantation) entre chaque étage. Généralement on mettra en œuvre l'extraction à courants croisés dans un ensemble de mélangeurs-décanteurs. On verra dans la partie technologie, qu'ils peuvent être plus onéreux et surtout beaucoup plus encombrants, que les technologies utilisées pour mettre en œuvre l'extraction à contre-courant.

5. Extracteur à contre-courant

Pour améliorer encore le système, et notamment limiter la consommation de solvant frais, on peut effectuer une extraction à contre-courant, où chaque étage est alimenté par du solvant issu d'un étage précédent et contenant déjà un peu de soluté. Ce système est schématisé ci-dessous.



principe d'un extracteur à contre-courant

5.1. Bilans matière



VIDÉO : <https://youtu.be/RL4OjBHP624>

vidéo ELL : extracteur à contre-courants - principe, bilans et rendement [cf. vidéo ELL : extracteur à contre-courants - principe, bilans et rendement]

On écrit tout d'abord le bilan matière global sur l'extracteur (le plus souvent une colonne) en régime permanent : $L_A + V_A = L_n + V_1 = \Sigma$

Où :

- L_A ^{p.56} le débit massique total de solution alimentant l'extracteur,
- V_A ^{p.57} le débit massique total de solvant alimentant l'extracteur,
- L_n ^{p.56} le débit massique total de raffinat sortant de l'extracteur à contre-courant,
- V_1 ^{p.57} est le débit massique total de l'extracteur à contre-courant.

On écrit ensuite le bilan en soluté, toujours sur l'extracteur en régime permanent :

$$x_A \cdot L_A + y_A \cdot V_A = x_n \cdot L_n + y_1 \cdot V_1 = x_\Sigma \cdot \Sigma$$

Où :

- $x_A^{p.57}$ est le titre massique en soluté de la solution alimentant l'extracteur,
- $y_A^{p.57}$ le titre massique en soluté du solvant alimentant l'extracteur (nul pour du solvant pur),
- $x_n^{p.57}$ le titre massique en soluté du raffinat sortant de l'extracteur à contre-courant,
- $y_1^{p.57}$ le titre massique en soluté de l'extraït sortant de l'extracteur à contre-courant.

Le titre fictif $x_\Sigma^{p.57}$ vaut donc $x_\Sigma = \frac{x_A \cdot L_A + y_A \cdot V_A}{L_A + V_A}$; ou encore, dans le cas d'une alimentation en solvant pur : $x_\Sigma = x_A \cdot \frac{L_A}{L_A + V_A}$

Position des alimentations



Attention

Il ne faudrait pas croire que le solvant soit toujours introduit par le bas et la solution par le haut, comme sur l'exemple ci-contre : ce sont leurs masses volumiques respectives qui induisent ce choix.

Le liquide le plus léger est injecté en pied de colonne ; le plus lourd en tête.

D'ailleurs un extracteur à contre-courant n'est pas nécessairement une colonne. D'autres technologies peuvent être utilisées, comme nous le verrons par la suite.

5.2. Point somme

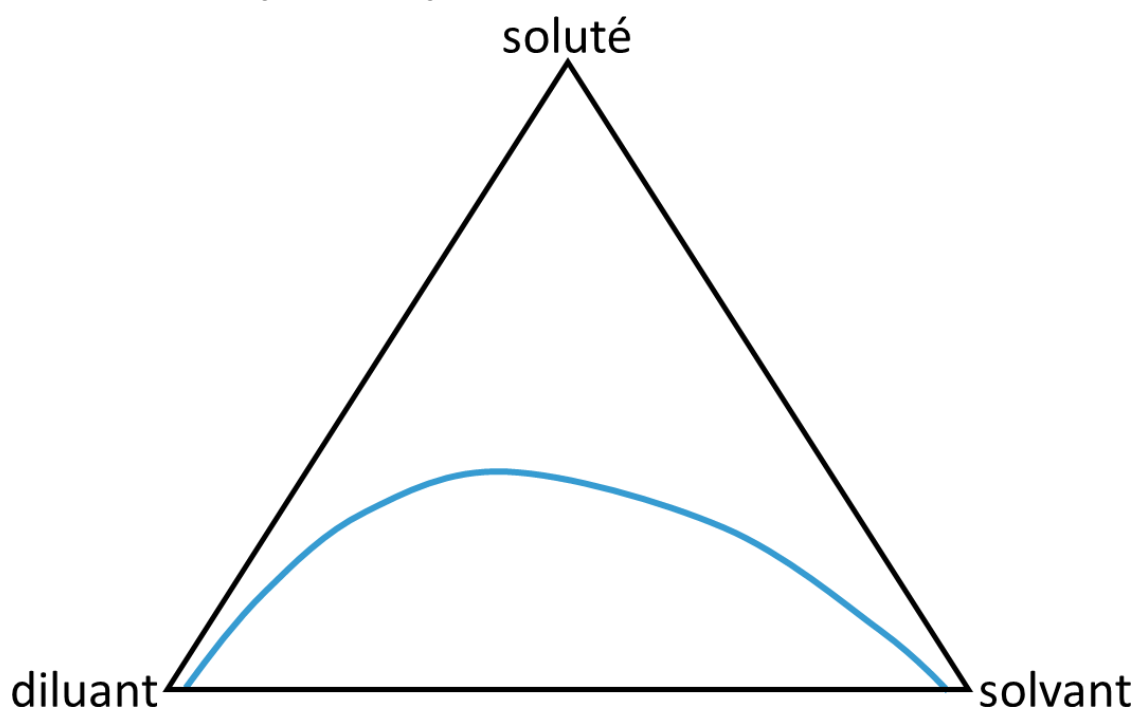
On peut représenter cette opération graphiquement sur le diagramme triangulaire.



VIDÉO : <https://youtu.be/r8xrA-foyYY>

vidéo ELL : extracteur à contre-courants - point somme [cf. vidéo ELL : extracteur à contre-courants - point somme]

Effectuer le tracé sur le diagramme triangulaire.



5.3. Exercice : acide acétique - eau - acétate de butyle : PARTIE 5 : cas d'un extracteur à contre-courant (point somme)

On désire extraire d'une solution aqueuse l'acide acétique par de l'acétate de butyle dans un extracteur à contre-courant. Le débit massique de l'alimentation en solution (à 20% massique en acide acétique) est de 100 kg h^{-1} , tandis que celui du solvant pur est de 150 kg h^{-1} . Le titre en acide dans le raffinat ne doit pas dépasser 5%.

Question

Déterminer le titre en soluté dans l'extraît, les débits massiques de l'extraît et du raffinat sortant de l'extracteur, ainsi que le rendement d'extraction.

5.4. Nombre d'Étages Théoriques : méthodes de McCABE et THIELE

La détermination du *Nombre d'Étages Théoriques* ^{p.55} (NET) permettra de dimensionner l'extracteur, par exemple de calculer la hauteur d'une colonne d'extraction.

Double système de notation

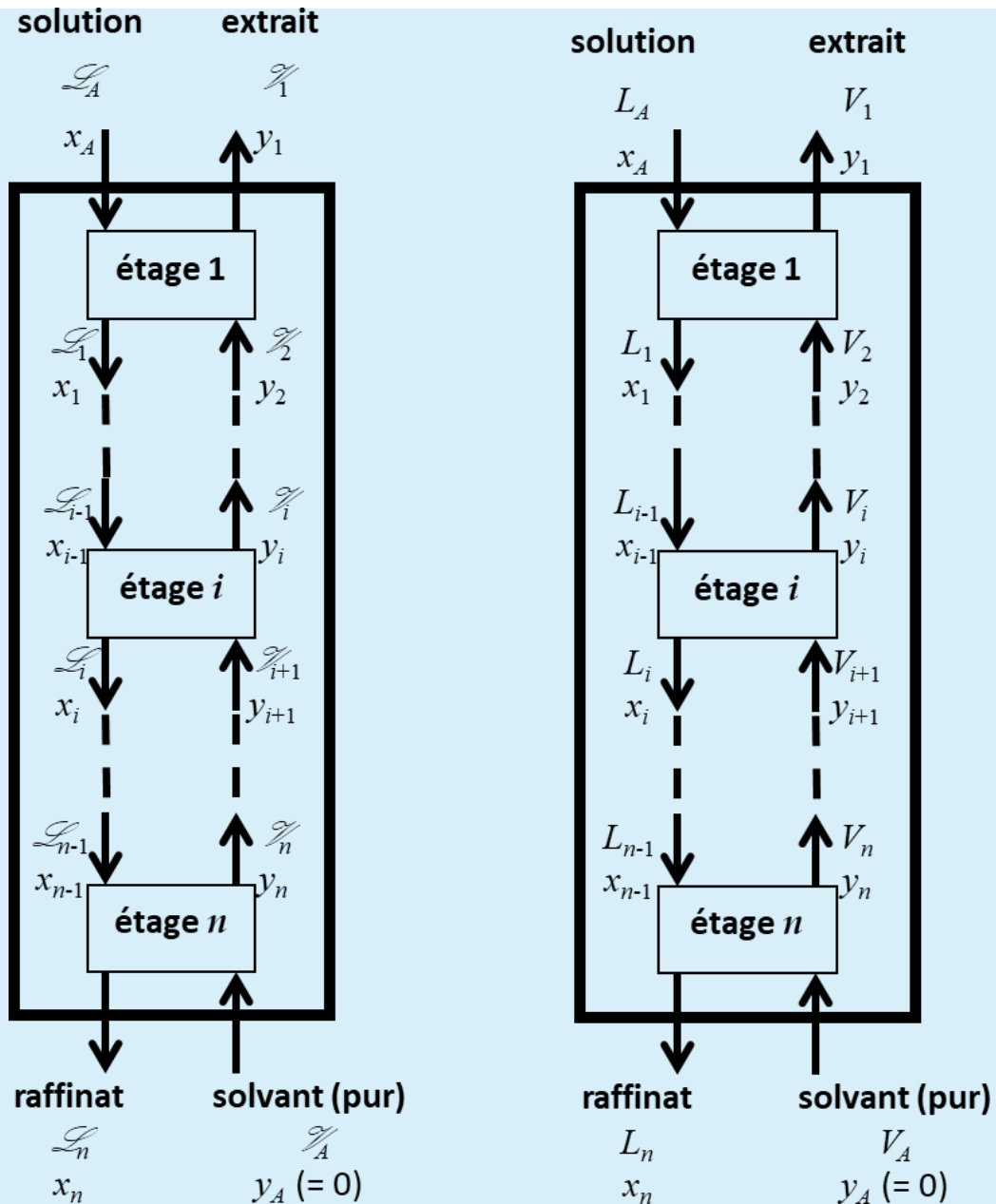


Définition

En extraction, on peut être amené à utiliser :

- les débits massiques totaux (L, V) et les titres massiques en soluté (x, y) ;
- ou bien le *débit massique de raffinat hors soluté* ^{p.56} $\mathcal{L}$ et le *débit massique d'extraît hors soluté* ^{p.56} $\mathcal{V}$ avec les rapports massiques en soluté (X, Y).

Ce deux systèmes de notations sont précisés sur la figure ci-dessous.



les deux systèmes de notation pour un extracteur à contre-courant

La relation entre rapport et titre massique est la suivante : $X = \frac{x}{1-x}$ et $Y = \frac{y}{1-y}$



VIDÉO : <https://youtu.be/hyfgB9zflac>

vidéo ELL : extracteur à contre-courants - double système de notation [cf. vidéo ELL : extracteur à contre-courants - double système de notation]

Le bilan en soluté sur les étages 1 à i de l'extracteur en régime permanent s'écrit :

$$x_A \cdot L_A + y_{i+1} \cdot V_{i+1} = x_i \cdot L_i + y_1 \cdot V_1$$

mais également : $X_A \cdot \mathcal{L}_A + Y_{i+1} \cdot \mathcal{V}_{i+1} = X_i \cdot \mathcal{L}_i + Y_1 \cdot \mathcal{V}_1$

a) Cas où le diluant et le solvant sont immiscibles quelle que soit leur teneur en soluté

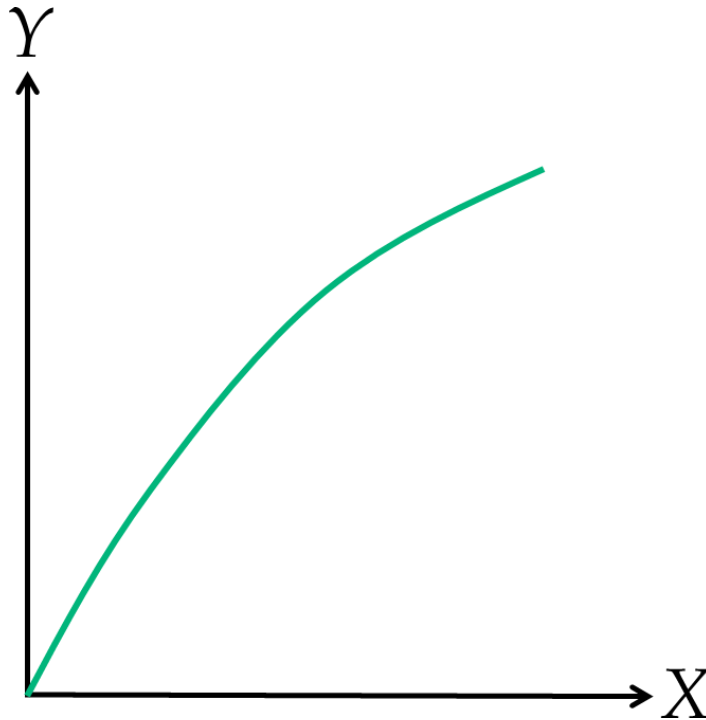
Lorsque le diluant et le solvant sont immiscibles, on peut travailler avec une **droite opératoire** ^{p.53} sur le diagramme rectangulaire en **rapports** massiques.



VIDÉO : <https://youtu.be/QML0Xf4oNKK>

vidéo ELL : extracteur à contre-courants - construction de de MacCabe et Thiele (cas 1) [cf. vidéo ELL : extracteur à contre-courants - construction de de MacCabe et Thiele (cas 1)]

Effectuer le tracé correspondant sur le diagramme rectangulaire. Noter les grandes étapes de la démonstration.



b) Cas où le diluant et le solvant sont immiscibles ET où le soluté est dilué

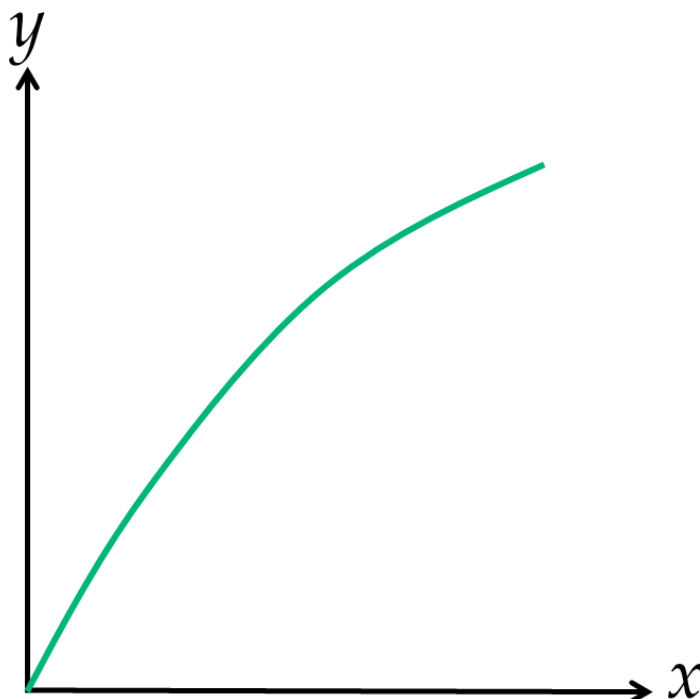
Lorsque le diluant et le solvant sont immiscibles ET que le soluté est dilué, on peut travailler avec une **droite opératoire** ^{p.53} sur le diagramme rectangulaire en **titres** massiques.



VIDÉO : <https://youtu.be/l6GjOEzKzQ>

vidéo ELL : extracteur à contre-courants - construction de de MacCabe et Thiele (cas 2) [cf. vidéo ELL : extracteur à contre-courants - construction de de MacCabe et Thiele (cas 2)]

Effectuer le tracé correspondant sur le diagramme rectangulaire et noter les principaux éléments de la démarche.



c) Cas général

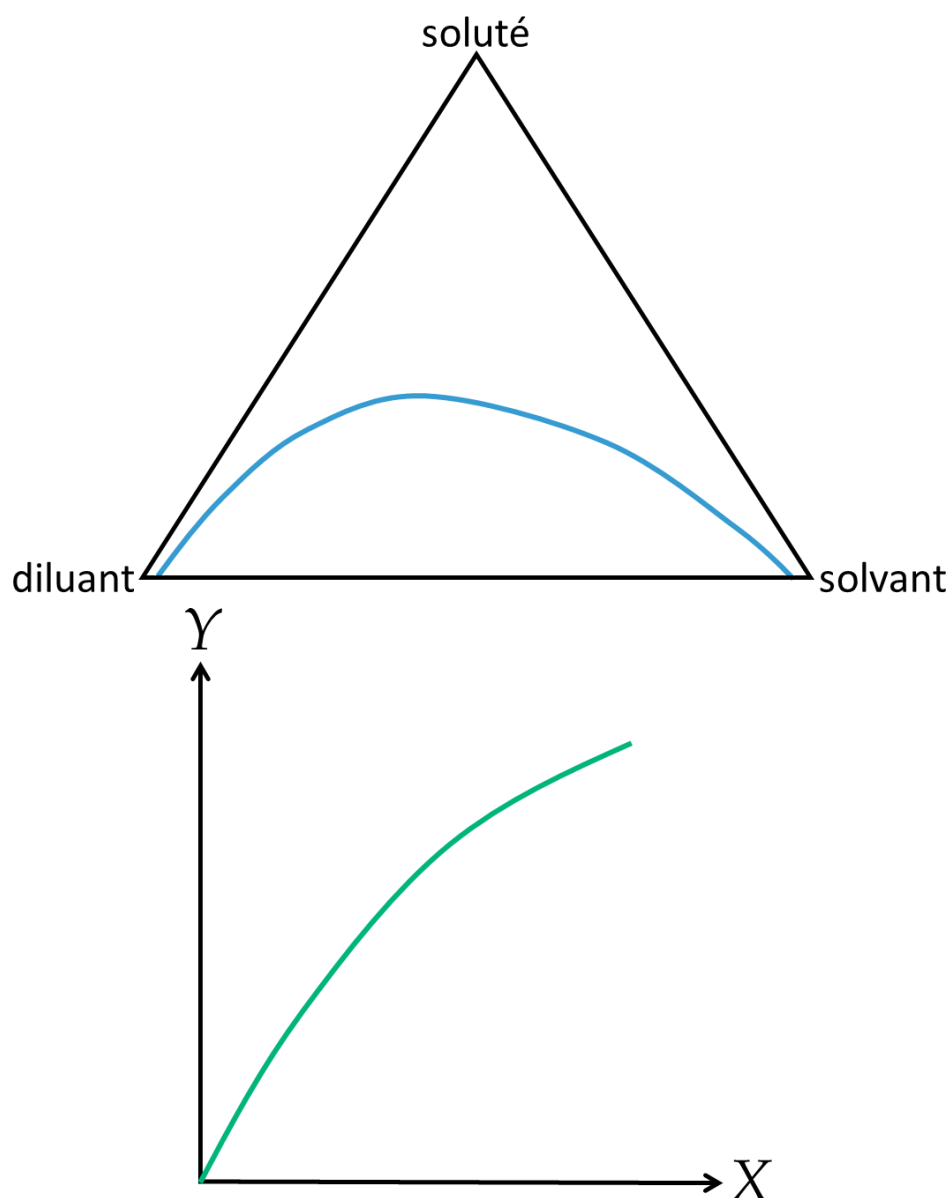
Dans le cas général, on doit travailler avec la **courbe** opératoire sur le diagramme rectangulaire en **rapports** massiques. La courbe opératoire est tracée point par point à l'aide de relevés effectués sur le diagramme triangulaire à partir du pôle opératoire Δ .



VIDÉO : https://youtu.be/IHVqX8_pDgo

vidéo ELL : extracteur à contre-courants - construction de de McCabe et Thiele (cas général) [cf. vidéo ELL : extracteur à contre-courants - construction de de McCabe et Thiele (cas général)]

Effectuer les tracés correspondants sur les diagrammes triangulaire et rectangulaire et noter les étapes successives des constructions.



d) Synthèse



VIDÉO : <https://youtu.be/7WoR3ONItFg>

vidéo ELL : extracteur à contre-courants - construction de de McCabe et Thiele (synthèse) [cf. vidéo ELL : extracteur à contre-courants - construction de de McCabe et Thiele (synthèse)]

	soluté dilué (titre < 20%)	soluté non dilué
diluant et solvant immiscibles (< 2% de miscibilité)	droite opératoire sur diagramme en titres	droite opératoire sur diagramme en rapports
diluant et solvant miscibles	courbe opératoire sur diagramme en titres	courbe opératoire sur diagramme en rapports

synthèse concernant la méthode de McCabe & Thiele

5.5. Exercice : acide acétique - eau - acétate de butyle : PARTIE 6 : cas d'un extracteur à contre-courant (NET)

On désire extraire d'une solution aqueuse l'acide acétique par de l'acétate de butyle dans un extracteur à contre-courant. Le débit massique de l'alimentation en solution (à 20% massique en acide acétique) est de 100 kg h^{-1} , tandis que celui du solvant pur est de 150 kg h^{-1} . Le titre en acide dans le raffinat ne doit pas dépasser 5%.

Question

Déterminer le nombre d'étages théoriques nécessaires en traçant la **droite** opératoire puis la **courbe** opératoire (sur le diagramme en **titres** massiques et celui en **rapports** massiques).

5.6. Nombre d'étages théoriques : méthode du pôle opératoire

La vidéo suivante présente la construction graphique permettant de déterminer le nombre d'étages théoriques en utilisant uniquement le diagramme triangulaire et en ne faisant aucune hypothèse. Cette construction repose sur le pôle opératoire (point Δ).

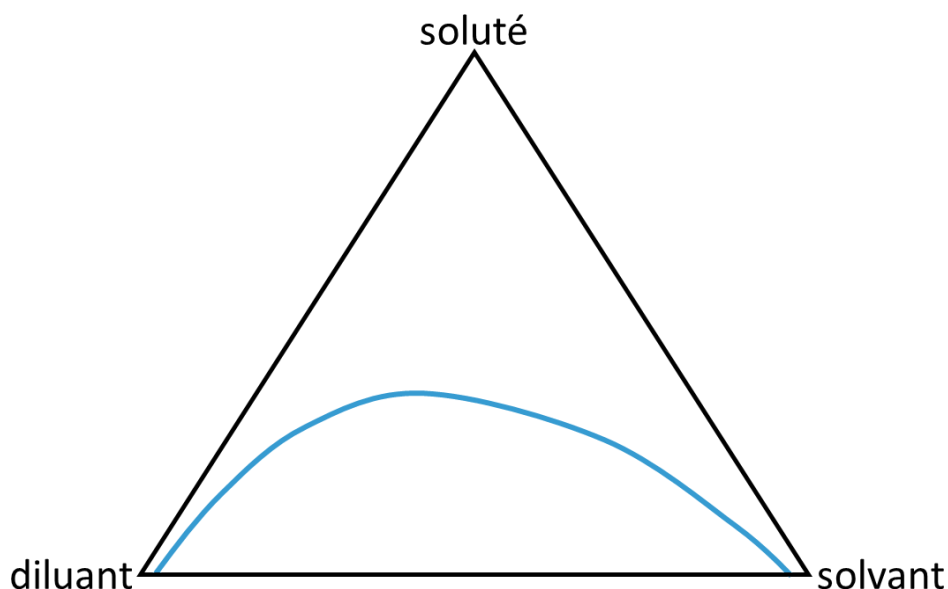
On l'appelle parfois assez abusivement « méthode de Ponchon-Savari ».



VIDÉO : <https://youtu.be/kVrXSi-s-OI>

vidéo ELL : extracteur à contre-courants - méthode du pôle opératoire [cf. vidéo ELL : extracteur à contre-courants - méthode du pôle opératoire]

Effectuer les tracés correspondants sur le diagramme triangulaire et noter les étapes successives de la méthode.



5.7. Exercice : acide acétique - eau - acétate de butyle : PARTIE 7 : cas d'un extracteur à contre-courant (NET par la méthode du pôle opératoire)

On désire extraire d'une solution aqueuse l'acide acétique par de l'acétate de butyle dans un extracteur à contre-courant. Le débit massique de l'alimentation en solution (à 20% massique en acide acétique) est de 100 kg h^{-1} , tandis que celui du solvant pur est de 150 kg h^{-1} . Le titre en acide dans le raffinat ne doit pas dépasser 5%.

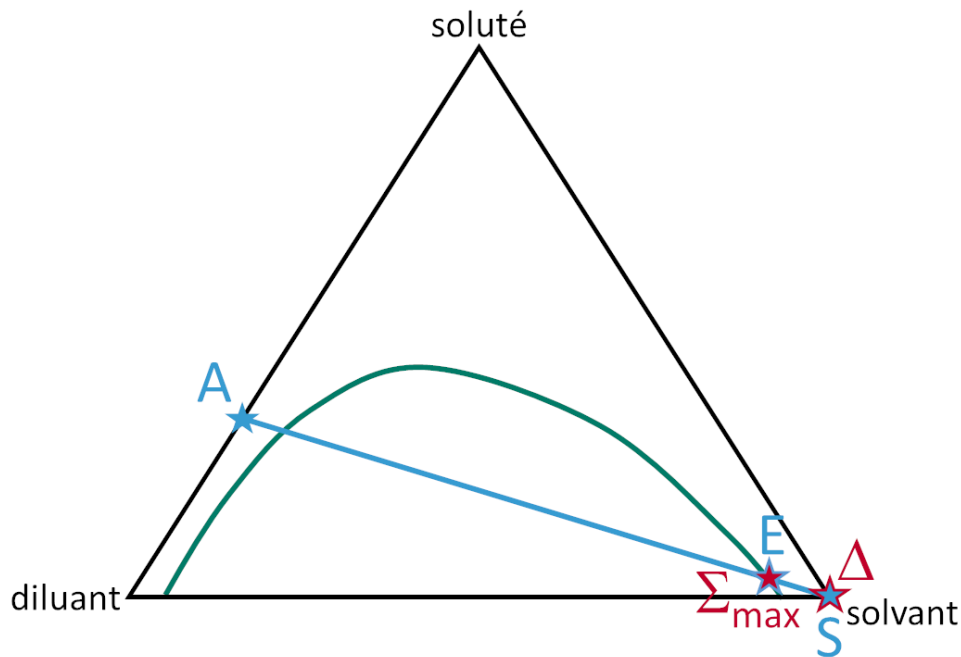
Question

Déterminer le nombre d'étages théoriques nécessaires par la méthode du pôle opératoire.

5.8. Débits de solvant minimum et maximum

Débit maximum de solvant

De la même manière que dans les autres extracteurs, on peut déterminer graphiquement le débit maximum de solvant que l'on peut admettre dans un extracteur à contre-courant : lorsque le point somme se trouve sur la *courbe binodale* ^{p.53} côté solvant, il est confondu avec le point représentant l'extrait et le pôle opératoire se confond avec le sommet du solvant ; il suffit de lire graphiquement la valeur du titre massique en soluté $x_{\Sigma_{max}}$ correspondant au point Σ_{max} , on sait que ce titre est égal à $x_A \cdot \frac{L_A}{L_A + V_{A_{max}}}$ pour une extraction à partir de solvant pur, d'où : $V_{A_{max}} = \frac{x_A - x_{\Sigma_{max}}}{x_{\Sigma_{max}}} \cdot L_A$.



détermination du débit maximum de solvant dans un extracteur à contre-courant

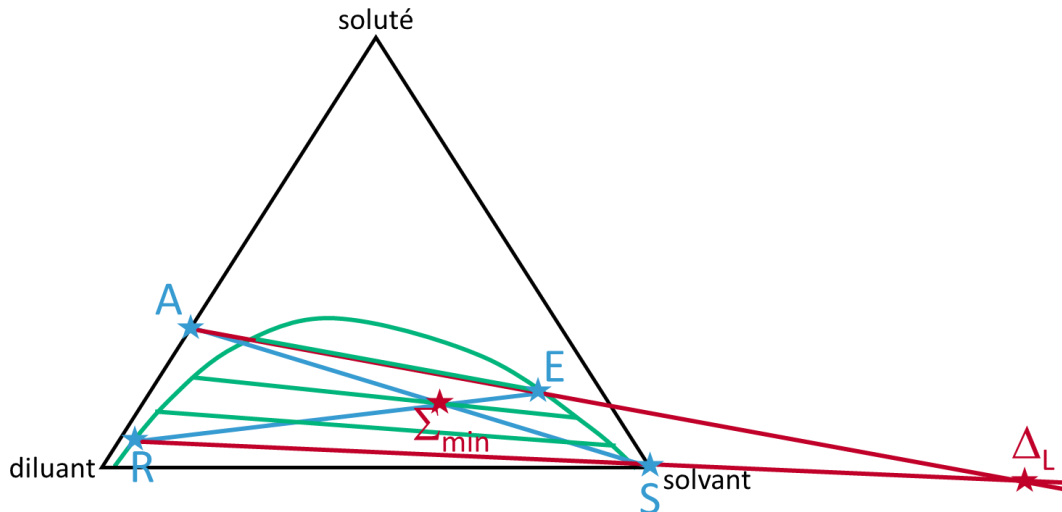
Avec ce débit maximum de solvant, on aura 1 seul *étage théorique* ^{p.54} dans l'extracteur, ce qui revient à un extracteur simple, lui-même fonctionnant avec le débit de solvant maximum.

Débit minimum de solvant



Le débit minimum de solvant correspond quant à lui à un *nombre d'étages théoriques* ^{p.55} infini.

D'après ce que nous avons vu avec la construction basée sur le pôle opératoire, ceci se produira par exemple si la *conodale* ^{p.53} passant par le point représentant l'extrait est confondue avec la *droite opératoire* ^{p.53} de l'alimentation en solution, comme illustré sur la figure ci-dessous :



détermination du débit minimum de solvant dans un extracteur à contre-courant

Comme précédemment, on pourra alors calculer le débit minimum de solvant à partir de la lecture du titre massique en soluté correspondant au point Σ_{min} , à l'aide de l'expression :

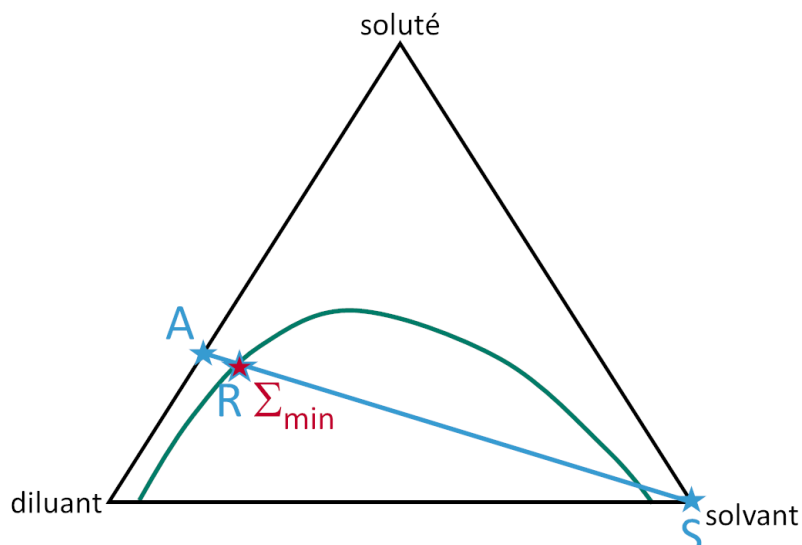
$$V_{A_{min}} = \frac{x_A - x_{\Sigma_{min}}}{x_{\Sigma_{min}}} \cdot L_A \text{ (pour une extraction à l'aide de solvant pur)}$$

On constate ici que l'on ne peut déterminer le débit minimum de solvant qu'une fois que l'on a choisi un titre en soluté cible, soit dans le raffinat, soit dans l'extrait.

Débit minimum « absolu » de solvant

La « pire » situation correspond au cas où le point somme se trouve sur la courbe binodale côté alimentation ; il est alors confondu avec le point représentant le raffinat.

Ainsi le débit minimum de solvant « dans l'absolu » revient au cas d'un extracteur simple, lui-même fonctionnant avec le débit de solvant minimum : $V_{A_{min}} = \frac{x_A - x_{\Sigma_{min}}}{x_{\Sigma_{min}}} \cdot L_A$ (pour une extraction à l'aide de solvant pur) .



détermination du débit minimum « absolu » de solvant dans un extracteur à contre-courant

5.9. Nombre d'étages théoriques : relations de Kremser

Efficacités



VIDÉO : <https://youtu.be/AFSi-e5W5l8>

vidéo ELL : extracteur à contre-courants - efficacités [cf. vidéo ELL : extracteur à contre-courants - efficacités]

Hypothèses



Attention

On suppose :

- qu'il y a immiscibilité totale entre diluant et solvant,
- que les concentrations en soluté sont faibles (il est dilué),
- que le coefficient de partage ^{p.56} K est constant.

Démonstration des relations de Kremser



Méthode



VIDÉO : <https://youtu.be/7LvdcWthnVY>

vidéo ELL : extracteur à contre-courants - relations de Kremser [cf. vidéo ELL : extracteur à contre-courants - relations de Kremser]

Relations de Kremser



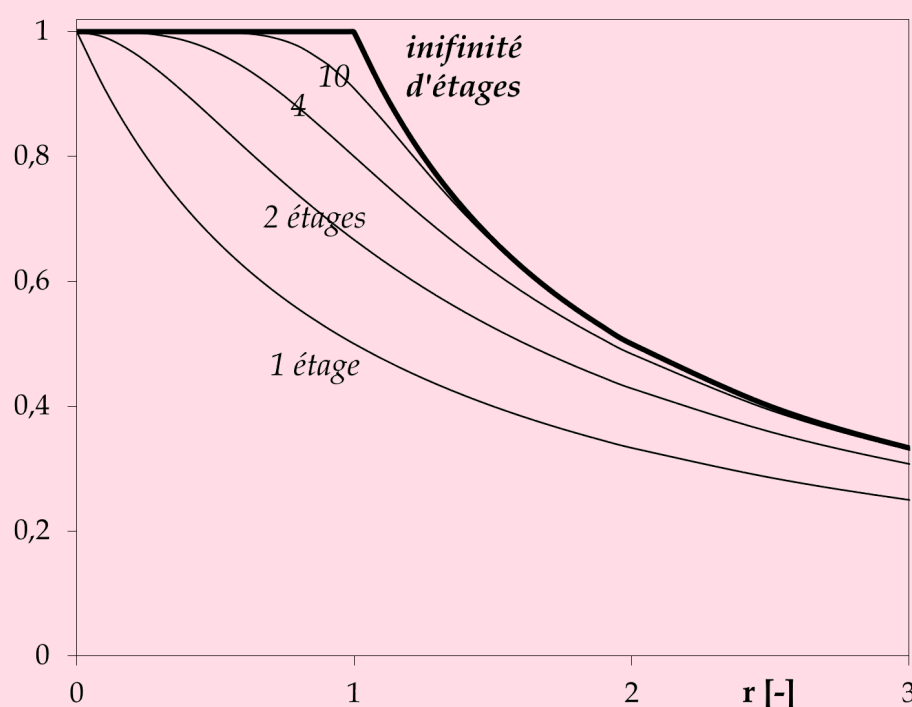
Fondamental

$$eff_{appauvrissement} = \frac{r^n - 1}{r^{n+1} - 1} \text{ et } eff_{enrichissement} = \frac{r^{n+1} - r}{r^{n+1} - 1}$$

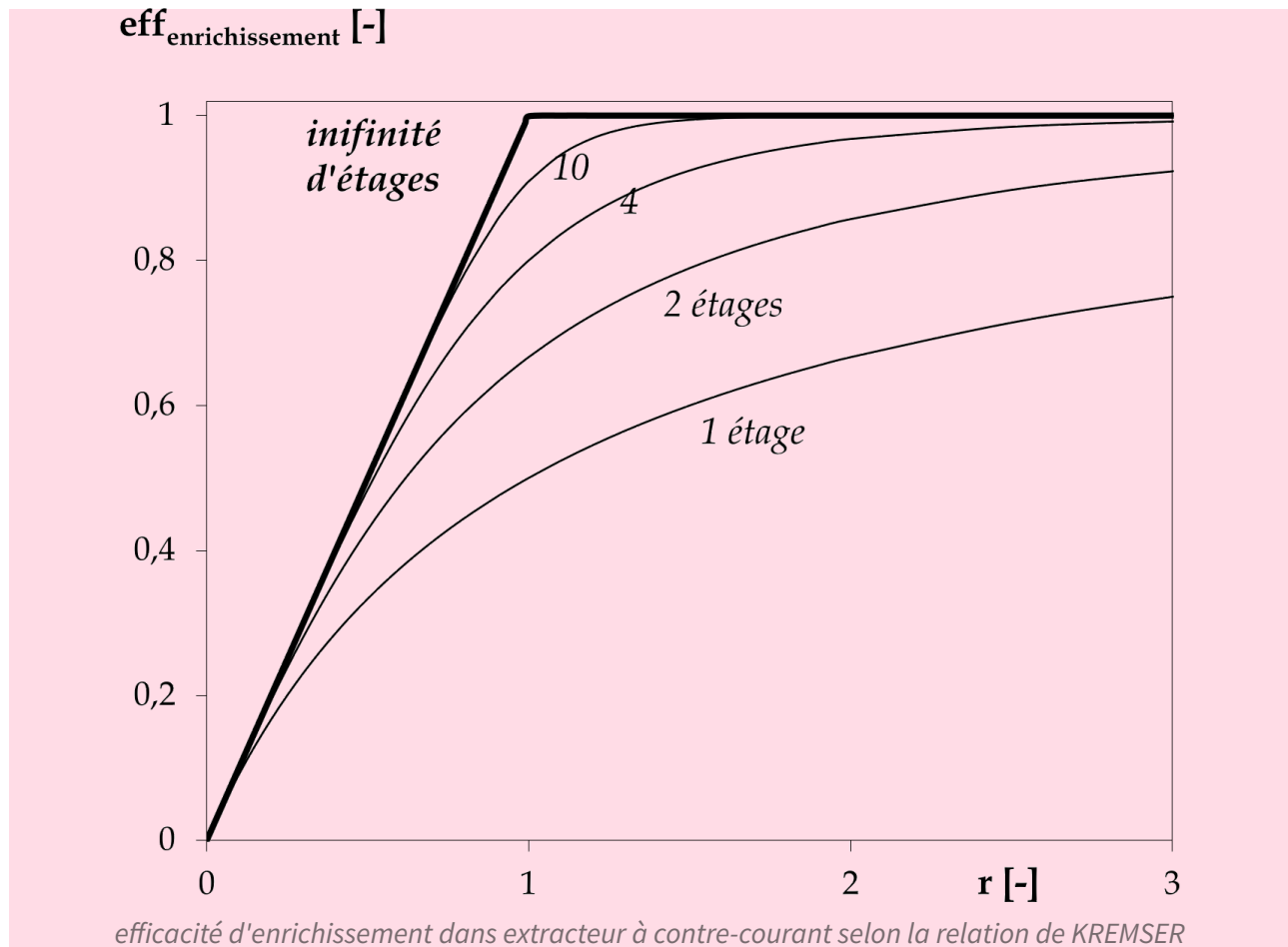
où $r = \frac{L}{K \cdot V}$ est le rapport de partition

Ces efficacités d'appauvrissement ^{p.56} et d'enrichissement ^{p.56} sont représentées sur les figures suivantes en fonction du rapport de partition r et du nombre d'étages théoriques n .

$eff_{appauvrissement} [-]$



efficacité d'appauvrissement dans extracteur à contre-courant selon la relation de KREMSE



5.10. Exercice : acide acétique - eau - acétate de butyle : PARTIE 8 : cas d'un extracteur à contre-courant (effet du débit de solvant et du titre dans le raffinat sur NET)

On désire extraire d'une solution aqueuse l'acide acétique par de l'acétate de butyle dans un extracteur à contre-courant. Le débit massique de l'alimentation en solution (à 20% massique en acide acétique) est de 100 kg h^{-1} .

Question 1

Déterminer nombre d'étages théoriques pour un débit massique de solvant pur de 200 kg h^{-1} si le titre massique en acide acétique dans le raffinat ne doit pas dépasser 5%.

Question 2

Qu'en est-il pour un titre massique en acide acétique dans le raffinat de 3% (débit massique de solvant pur : 150 kg h^{-1}) ?

Question 3

Comparer ces résultats avec ceux de la partie 6.

5.11. Optimisation économique

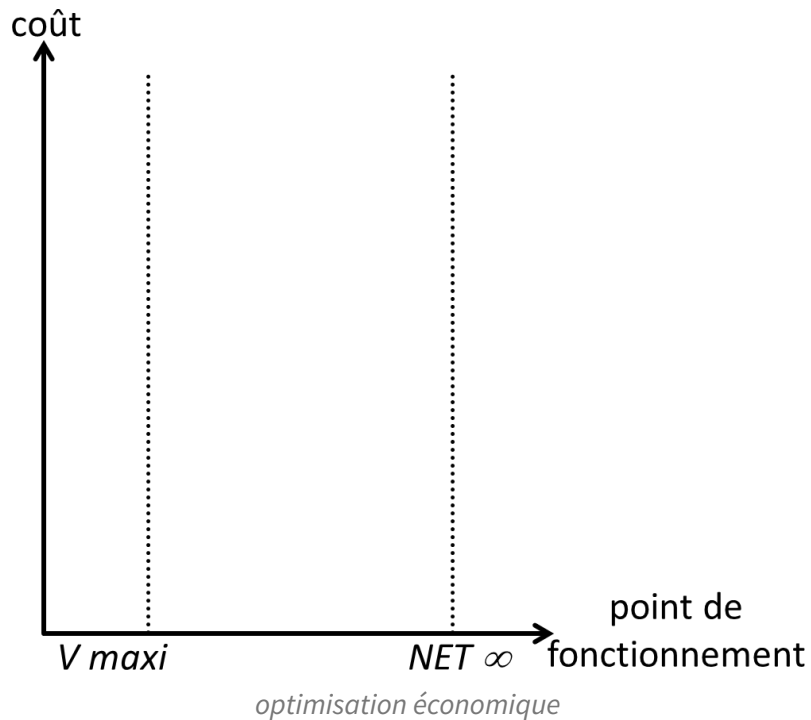
Le principe de l'optimisation économique est expliqué dans cette vidéo.



VIDEO : <https://youtu.be/28UMVLu7ASs>

vidéo ELL : extracteur à contre-courants - optimisation économique [cf. vidéo ELL : extracteur à contre-courants - optimisation économique]

Effectuer le tracé montré dans la vidéo sur le graphique fourni et noter les principaux éléments d'explication.



5.12. Hauteur d'une unité de transfert (HUT) & nombre d'unités de transfert (NUT)

Dans la mesure où l'extraction liquide/liquide est généralement réalisée à température ambiante et où les chaleurs de dissolution sont généralement négligeables, on peut considérer que c'est un procédé de séparation avec transfert de matière seulement [en distillation, les transferts de matière et de chaleur sont couplés].

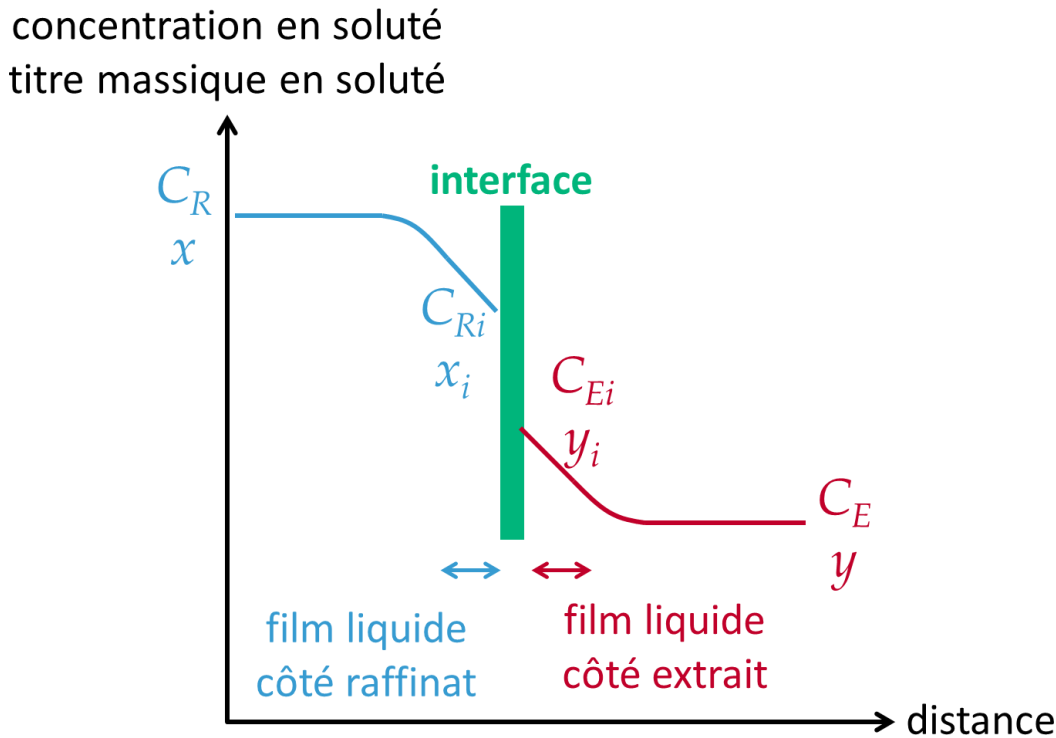


VIDEO : <https://youtu.be/TXg4jsbeA44>

vidéo ELL : extracteur à contre-courants - HUT x NUT [cf. vidéo ELL : extracteur à contre-courants - HUT x NUT]

a) Expression du transfert de matière en extraction liquide/liquide

Selon la théorie du double film de WHITMAN (1924), on peut représenter schématiquement le transfert de matière à l'interface entre les deux phases à l'aide la figure ci-dessous.



représentation schématique du double film de Whitman

Le flux molaire de soluté transféré par unité de volume de contacteur est donné par l'expression :

$$a \cdot N = k_R \cdot a \cdot (C_R - C_{Ri}) = k_E \cdot a \cdot (C_{Ei} - C_E)$$

où a est l'aire interfaciale ^{p.56} par unité de volume d'extracteur [$\text{m}^2 \text{m}^{-3}$]

k_R et k_E sont les conductances de transfert (relatives aux concentrations) ^{p.56} respectivement côté raffiné et côté extrait [m s^{-1}]

Coefficients de transfert



Puisqu'en extraction liquide/liquide, on a l'habitude de travailler avec des grandeurs massiques, on définit le flux massique ϕ de soluté transféré par unité de volume d'extracteur :

$$\phi = k'_R \cdot a \cdot (x - x_i) = k'_E \cdot a \cdot (y_i - y)$$

où k'_R et k'_E sont les coefficients de transfert (relatifs aux masses) côté raffiné et côté extrait [$\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$]

Les coefficients de transfert k' relatifs aux masses ^{p.56} sont reliés aux conductances de transfert k relatives aux concentrations ^{p.56} selon :

$$k' = k \cdot \rho$$

où ρ est la masse volumique ^{p.56} de la phase considérée

Comme il est généralement impossible de mesurer x_i et y_i , on utilise plutôt l'expression :

$$\phi = K_R \cdot a \cdot (x - x^*) = K_E \cdot a \cdot (y^* - y)$$

où x^* ^{p.57} est le titre fictif côté raffiné en équilibre avec y et y^* ^{p.57} est le titre fictif côté extrait en équilibre avec x

K_R et K_E sont les *coefficients de transfert globaux* ^{p.56} côté raffinat et côté extrait [$\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$]

Au niveau de l'interface, on considère généralement que x_i et y_i sont liés par l'équilibre, donc $y_i = K \cdot x_i$, où K est le *coefficient de partage* ^{p.56}

On a par conséquent : $\frac{1}{K_R} = \frac{1}{k'_R} + \frac{1}{K \cdot k'_E}$ & $\frac{1}{K_E} = \frac{K}{k'_R} + \frac{1}{k'_E}$

b) Détermination des paramètres de transfert de matière

L'étude thermodynamique permet de déterminer le coefficient de partage K . L'étude de cinétique physique doit permettre déterminer les coefficients de transfert de matière. Il faut en outre déterminer l'aire interfaciale a .

Corrélation pour le calcul des coefficients de transfert

? Exemple

De nombreuses corrélations sont disponibles dans la littérature pour le calcul des coefficients de transfert relatifs aux concentrations k . Elles sont basées sur diverses théories telles que le modèle de pénétration (HIGBIE, 1935), la théorie du renouvellement de surface (DANCKWERTS, 1951) et bien d'autres.

Dans un extracteur, la corrélation générale suivante (due à RANZ & LEVENSPIEL) peut être utilisée en première approximation :

$$Sh = 2,0 + 1,8 \cdot Re^{1/2} \cdot Sc^{1/3}$$

où :

- $Sh = \frac{k \cdot d}{D}$ est le nombre de Sherwood [-]
- $Sc = \frac{\mu}{\rho \cdot D}$ le nombre de Schmidt [-]
- $Re = \frac{\rho \cdot u \cdot d}{\mu}$ le nombre de Reynolds [-]
- ρ et μ sont respectivement la masse volumique [kg m^{-3}] et la viscosité [Pa s] de la phase continue
- u la vitesse en fût vide de la phase continue [m s^{-1}]
- d le diamètre moyen des gouttelettes de phase dispersée [m]
- D le coefficient de diffusion [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]
- k la conductance de transfert de matière relative aux concentrations [m s^{-1}]

Détermination de l'aire interfaciale

Il faut d'autre part déterminer l'aire interfaciale, ce qui implique l'utilisation de modèles sur la génération, la coalescence et la rupture des gouttes (moyennant la connaissance des propriétés de tension de surface et des phénomènes capillaires), ainsi que sur leur mouvement (modèle de la bulle de Taylor par exemple).

Détermination du produit $k \cdot a$

Conseil

Dans la pratique, il peut s'avérer plus aisé et plus fiable de déterminer directement le produit $k \cdot a$ expérimentalement. Ceci peut être effectué par des méthodes physiques (par exemple avec l'analyse d'images) ou chimiques (méthode des sulfites par exemple).

Dans le cas du dimensionnement d'une colonne à garnissage, le produit $k \cdot a$ est d'ailleurs normalement fourni par le fabricant du garnissage (voir partie technologie).

c) Calcul de la HUT et du NUT

Considérons une tranche de hauteur dz d'extracteur continu à contre-courant.

On peut montrer que la hauteur de l'extracteur $Z \approx \left[\frac{L}{K_R \cdot a \cdot \Omega} \right]_{\text{moyen}} \cdot \int_{X_n}^{X_A} \frac{(1+X) \cdot (1+X^*)}{X-X^*} \cdot dX$. Dans cette expression, on a pour habitude de nommer NUT (nombre d'unités de transfert)^{p.55} la valeur de l'intégrale et HUT (hauteur d'une unité de transfert)^{p.55} le facteur devant l'intégrale.

On montrerait de même que $Z \approx \left[\frac{V}{K_E \cdot a \cdot \Omega} \right]_{\text{moyen}} \cdot \int_{Y_A}^{Y_1} \frac{(1+Y) \cdot (1+Y^*)}{Y^*-Y} \cdot dY$

HUT



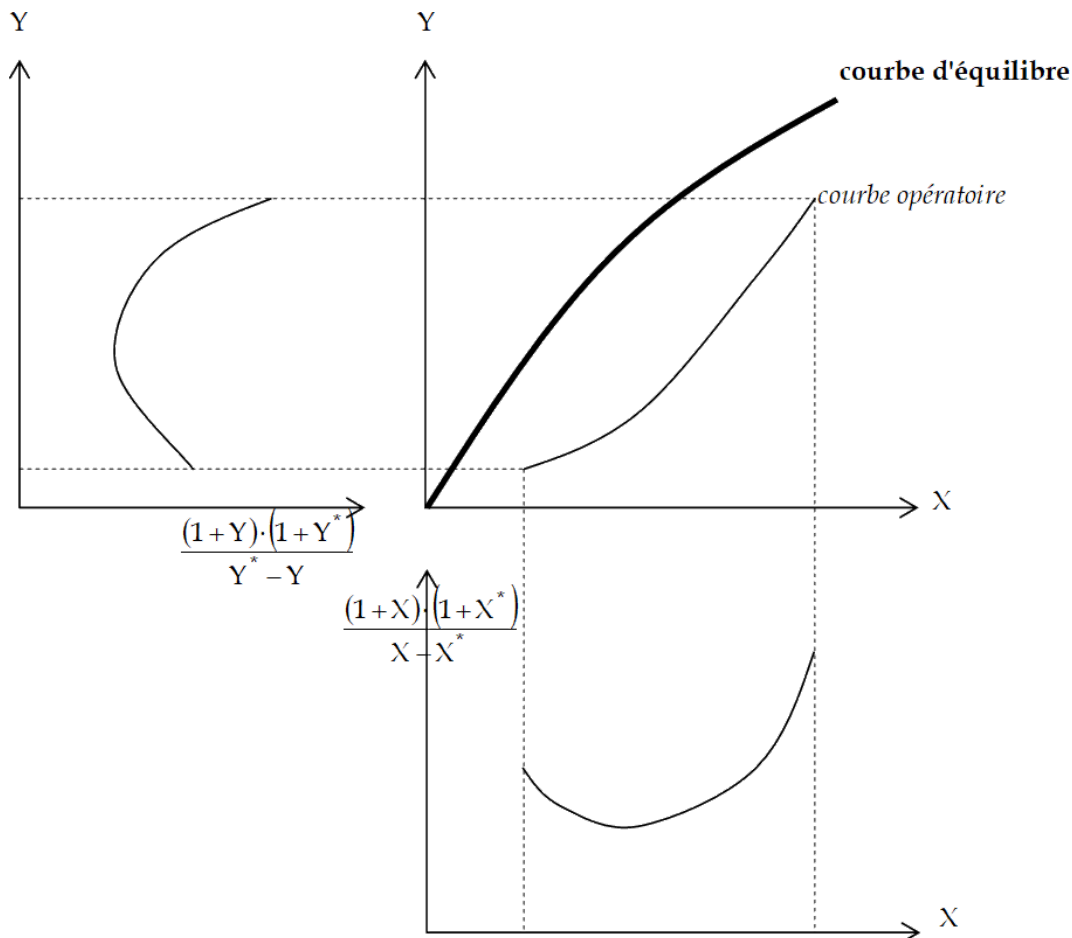
On peut déterminer $HUT_R = \left[\frac{L}{K_R \cdot a \cdot \Omega} \right]_{\text{moyen}}$ et $HUT_E = \left[\frac{V}{K_E \cdot a \cdot \Omega} \right]_{\text{moyen}}$ par calcul, dès lors que l'on connaît les paramètres de transfert $K_R \cdot a$ et $K_E \cdot a$, ainsi que la section de la colonne (voir le paragraphe consacré à l'hydrodynamique dans la partie technologie).

Intégration graphique



On peut déterminer NUT_R et NUT_E par intégration graphique (comme illustré sur la figure ci-dessous) ou numérique ou encore à l'aide des relations approchées qui suivent.

Effectuer les tracés sur le graphique fourni, pour expliquer le principe de l'intégration permettant de calculer NUT_R et NUT_E .



Intégration graphique

Lorsque l'on peut faire les hypothèses :

- immiscibilité diluant/solvant,
- soluté dilué,
- *coefficient de partage*^{p.56} constant,

on peut proposer des relations approchées :

$$\begin{aligned} \bullet \text{ } NUT_R &\approx \frac{x_A - x_n}{(x - x^*)_{ml}} = \frac{x_A - x_n}{(x_A - x_A^*) - (x_n - x_n^*)} \cdot \ln \frac{x_A - x_A^*}{x_n - x_n^*} \\ \bullet \text{ } NUT_E &\approx \frac{y_1 - y_A}{(y^* - y)_{ml}} = \frac{y_1 - y_A}{(y_1^* - y_1) - (y_A^* - y_A)} \cdot \ln \frac{y_1^* - y_1}{y_A^* - y_A} \end{aligned}$$

5.13. Exercice : acide acétique - eau - acétate de butyle : PARTIE 9 : calcul de NUT dans un extracteur à contre-courant

On désire extraire d'une solution aqueuse l'acide acétique par de l'acétate de butyle dans un extracteur à contre-courant. Le débit massique de l'alimentation en solution (à 20% massique en acide acétique) est de 1000 kg h⁻¹, tandis que celui du solvant pur est de 1500 kg h⁻¹. Le titre en acide dans le raffinat ne doit pas dépasser 5%. On supposera que le diluant et le solvant sont peu miscibles, que le soluté est dilué et le coefficient de partage est constant.

Question

Déterminer le nombre d'unités de transfert.

5.14. Schémas composites

Pour améliorer encore les performances d'un extracteur, on peut avoir recours à :

- une colonne à deux alimentations,
- un système de reflux,
- un lavage,
- un système d'extraction à deux solvants.

Colonne à deux alimentations

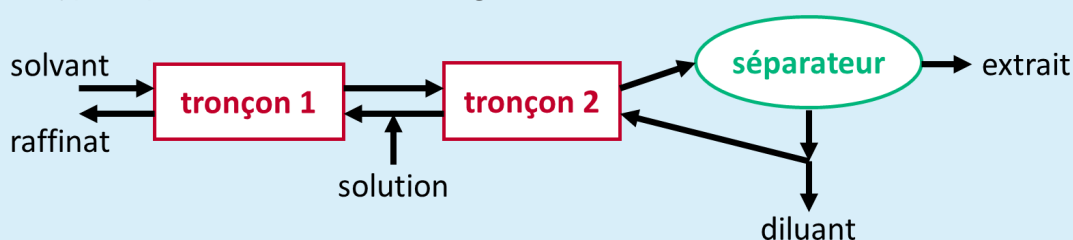


Lorsque l'on doit traiter deux solutions de concentration en soluté différentes, plutôt que de diluer la plus concentrée en la mélangeant avec la moins concentrée, il est souvent avantageux d'effectuer une alimentation en solution la plus concentrée à un endroit judicieusement choisi dans la colonne.

Reflux



Dans le cas où diluant et solvant sont partiellement miscible, on peut avoir intérêt à mettre en place un système de reflux du diluant après l'avoir séparé de l'extraire par distillation ou tout autre moyen adapté. Ce type de procédé est illustré sur la figure ci-dessous.



Lavage**Définition**

Lorsque plusieurs solutés sont présents dans la solution et que le solvant retenu solubilise également un peu les autres solutés que celui qui a été choisi, il peut être utile de mettre en œuvre un lavage de l'extrait.

5.15. Extraction à deux solvants

Enfin, toujours dans le cas de plusieurs solutés, on peut être amené à utiliser une extraction utilisant deux solvants. Cette méthode ne peut être calculée manuellement que dans des cas simples, pour les autres cas l'utilisation d'un diagramme à 3 dimensions est longue et fastidieuse.

L'extracteur à contre-courant est le plus répandu industriellement. Dans la pratique professionnelle, la détermination du NET se fait à l'aide de logiciels. Il est toutefois important d'avoir étudié les méthodes graphiques présentées dans ce module, pour comprendre le fonctionnement de ces extracteurs et maîtriser ces logiciels.

Comme pour de nombreuses autres opérations du génie des procédés, l'extraction liquide/liquide est plus performante à contre-courant. Reste à voir avec quelles technologies, il est possible de la mettre en œuvre.

Technologies pour l'extraction liquide/liquide



Il existe de nombreux types d'extracteurs, que l'on peut classer suivant différents critères, comme illustré dans le tableau suivant.

contre-courant généralisé par	phase dispersée par	extracteurs différentiels	extracteurs à étages distincts
gravité	gravité (distributeur)	colonnes à pulvérisation colonnes garnies	colonnes à plateaux
	énergie mécanique (pulsations ou agitation)	colonnes pulsées garnies	colonnes pulsées à plateaux batterie de mélangeurs- décanteurs colonnes agitées
force centrifuge	force centrifuge		extracteurs centrifuges

classification des extracteurs (d'après COULSON & RICHARDSON)

L'appareil d'extraction doit réaliser la mise en contact et la séparation physique. Pour améliorer le transfert entre phases, il faut augmenter l'aire interfaciale, on travaille donc avec une phase dispersée (sous forme de gouttelettes) dans l'autre (que l'on appellera phase continue). Le plus souvent, c'est la phase légère qui est dispersée. L'importance relative des deux phases est caractérisée par la fraction de volume occupée par la phase dispersée par rapport à la fraction de volume occupée par la phase continue. Si ce rapport est inférieur à 0,05, on peut considérer que les gouttes n'interagissent pas entre elles ; s'il est supérieur à 0,95 (cas rare), la phase continue n'est constituée que de minces lames de liquide (mousses).

Les gouttes formées ont en général des tailles comprises entre quelques micromètres et quelques millimètres. Cette taille dépend du mode de mélange, du mode de dispersion et des propriétés physico-chimiques des deux phases, notamment la tension interfaciale. Pour des gouttes de taille inférieure au micromètre, les temps de décantation sont rédhibitoires ; pour des gouttes de taille supérieure à quelques millimètres, l'aire interfaciale développée est modeste et le transfert peu efficace.

La coalescence est le phénomène de regroupement des gouttes : elle doit être évitée lors de la mise en contact et favorisée lors de la séparation par décantation.



VIDEO : <https://youtu.be/XFeHotSicFE>

vidéo ELLtechno : introduction aux technologies pour l'extraction liquide/liquide [cf. vidéo ELLtechno : introduction aux technologies pour l'extraction liquide/liquide]

La partie purement technologique est pour le moment cachée, car elle fera l'objet de présentations réalisées par les auditeurs/étudiants lors de la séance "mini-exposés". Elle pourra par la suite être complétée par quelques vidéos complémentaires.

1. Colonnes garnies

Les colonnes garnies sont des colonnes à pulvérisation remplies de petits objets, appelés garnissages, qui permettent d'augmenter l'aire interfaciale et donc de favoriser l'extraction.

1.1. Évaluation du diamètre d'une colonne à garnissage



VIDÉO : <https://youtu.be/Jo0wmmePvAY>

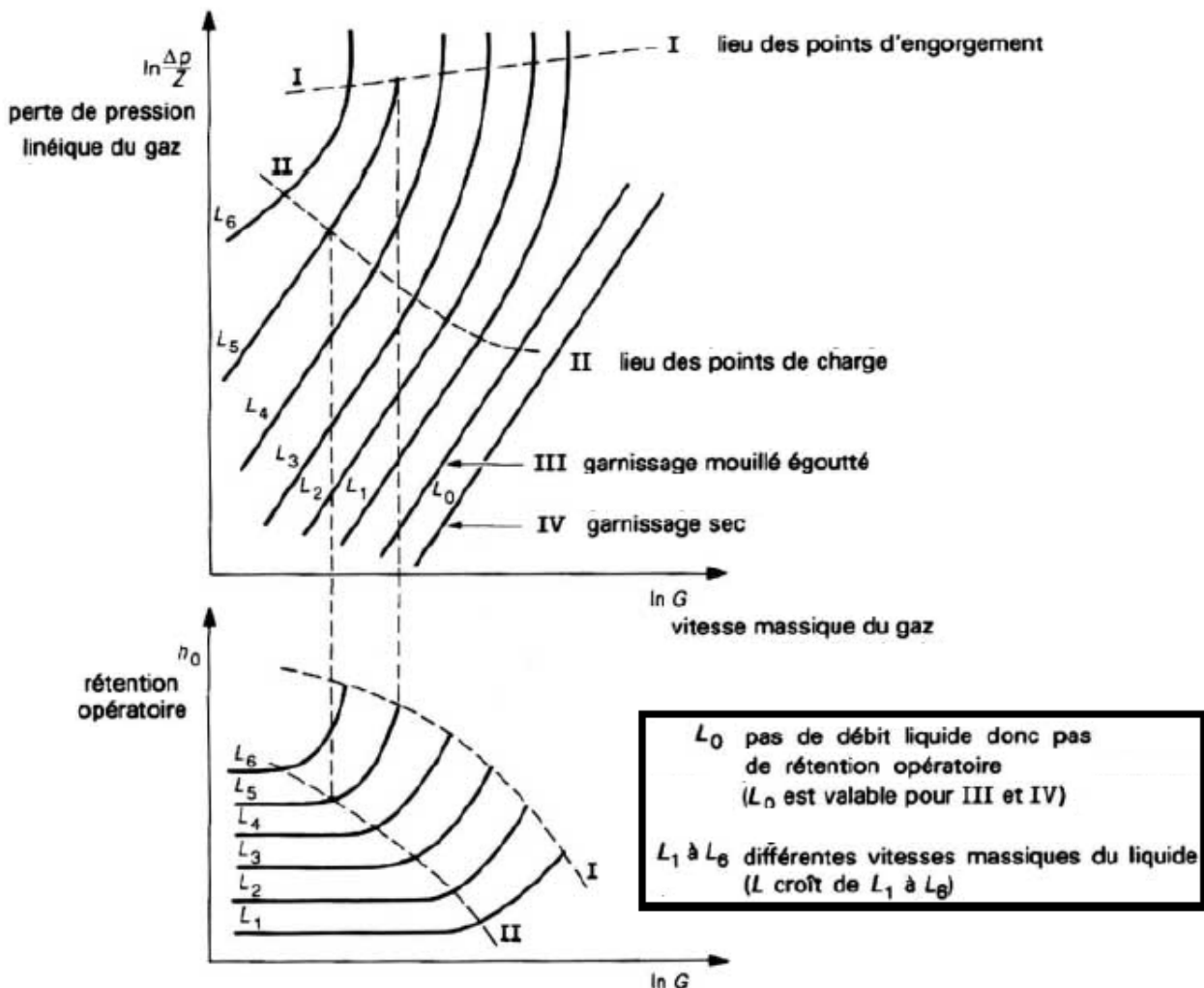
vidéo ELL : calcul du diamètre d'une colonne garnie à l'aide du diagramme de LOBO [cf. vidéo ELL : calcul du diamètre d'une colonne garnie à l'aide du diagramme de LOBO]

Notion d'engorgement



L'engorgement correspond à l'envahissement de la colonne par la phase légère, empêchant l'écoulement de la phase lourde par gravité. Ce phénomène s'accompagne d'une augmentation très rapide des pertes de charge et d'une baisse notable de l'efficacité du garnissage.

Ce comportement est illustré par les graphiques suivants.



diagrammes d'engorgement

Dimensionnement d'une colonne garnie



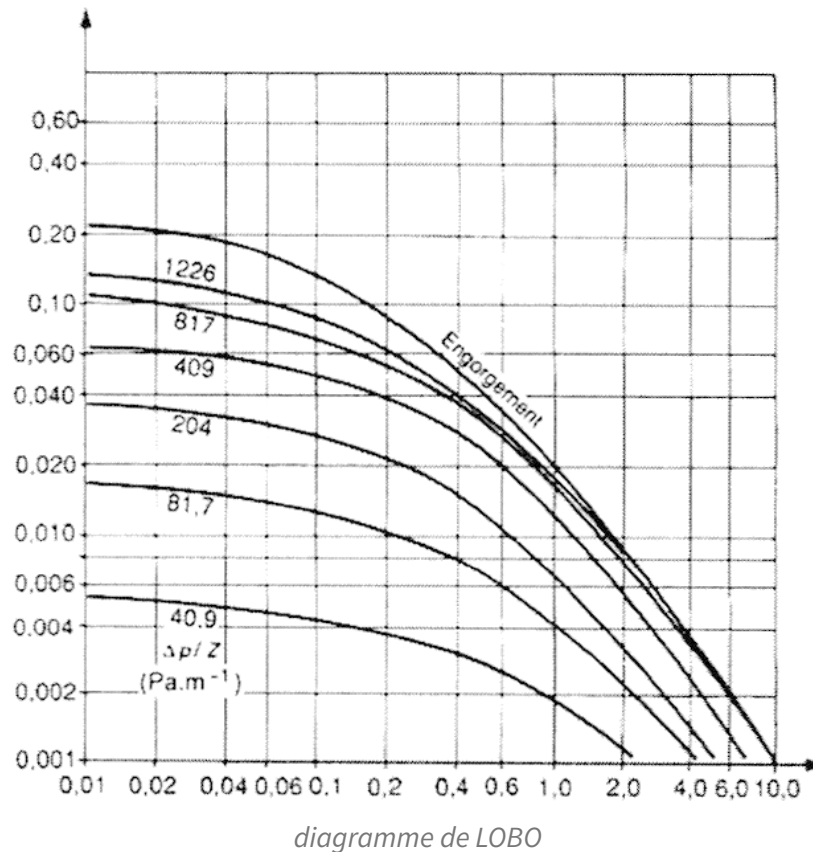
On trouve dans la littérature les caractéristiques des garnissages classiques, exprimées notamment en terme de :

- surface par unité de volume a
- porosité ε
- facteur de garnissage $F = \frac{a \cdot (1-\varepsilon)}{\varepsilon^3}$
- HEPT (hauteur équivalent d'un plateau théorique).

Cette dernière permet, à partir de la détermination du nombre d'étage théorique, de déterminer une première approximation de la hauteur de la colonne.

Pour un dimensionnement plus précis, mais aussi pour le calcul du diamètre de la colonne, il est nécessaire de prendre en compte le comportement hydrodynamique des garnissages. En première approche, on peut s'appuyer sur le diagramme de LOBO ci-dessous, en abscisse duquel on trouve l'abscisse de Sherwood $\mathcal{X} = \frac{\text{débit massique liquide lourd}}{\text{débit massique liquide léger}} \cdot \sqrt{\frac{\rho_{\text{léger}}}{\rho_{\text{lourd}}}}$ et en ordonnée $\mathcal{Y} = \frac{v^2 \cdot F \cdot (\nu_{\text{lourd}} / \nu_{\text{eau}})^{0,2}}{g \cdot \rho_{\text{léger}} \cdot \rho_{\text{lourd}}}$.

où la vitesse massique ^{p.56} v du liquide léger s'exprime en $\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$ et ν désigne la viscosité cinématique ^{p.56}.



On donne souvent la corrélation $\mathcal{Y}_{\text{engorgement}} = 0,684 \cdot \exp(-3,61 \cdot \mathcal{X}^{0,286})$ (valable pour $\mathcal{X} \leq 10$).

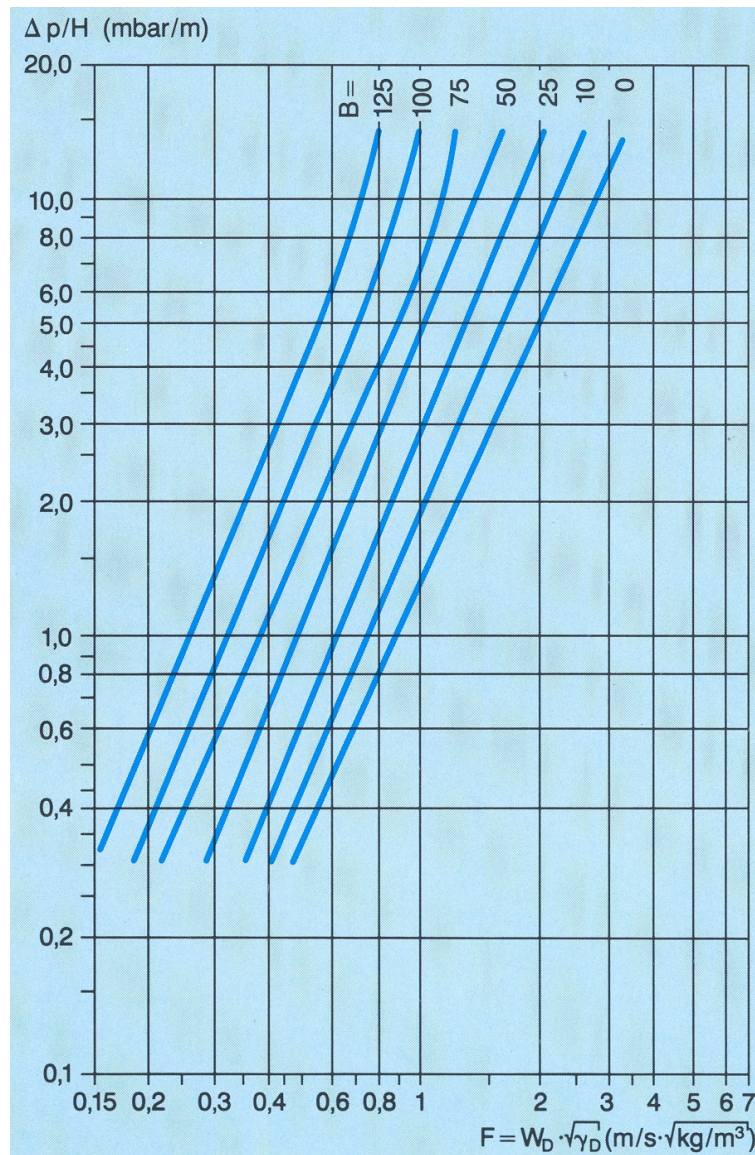
On préconise généralement de choisir un diamètre de colonne tel que la vitesse massique du liquide léger soit comprise entre 50 et 75% de sa valeur à l'engorgement (pour les colonnes fonctionnant sous pression atmosphérique). Ceci permet de calculer le diamètre de la colonne nécessaire.

Il faut ensuite déterminer les caractéristiques de transfert du garnissage, et notamment les produit coefficient de transfert par l'aire interfaciale pour chaque phase.

Caractéristiques fournies par le fabricant

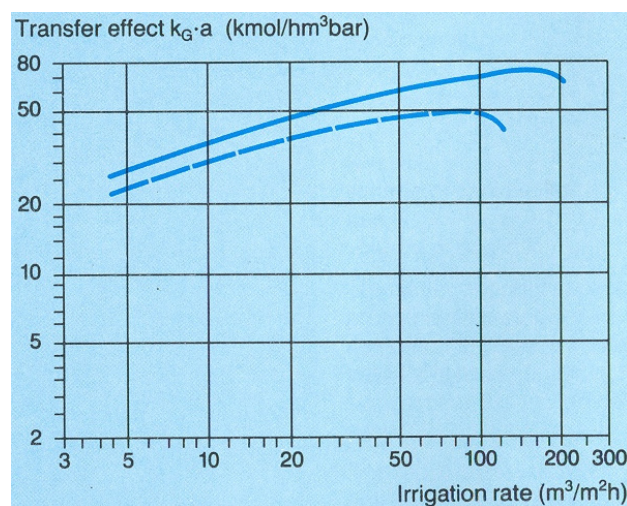
Le fabricant peut fournir pour chacun de ses garnissages l'évolution :

- des pertes de charge ;



exemple de diagramme de pertes de charge

- du produit coefficient de transfert par l'aire interfaciale [parfois appelé "effet de transfert"].



exemples de diagramme d'"effet de transfert"

1.2. Exercice : acide acétique - eau - acétate de butyle : PARTIE 10 : cas d'une colonne garnie

On désire extraire d'une solution aqueuse l'acide acétique par de l'acétate de butyle. Le débit massique de l'alimentation en solution (à 20% massique en acide acétique) est de 1000 kg h^{-1} , tandis que celui du solvant pur est de 1500 kg h^{-1} . Le titre en acide dans le raffinat ne doit pas dépasser 5%.

On décide de réaliser cette opération dans une colonne garnie d'anneaux Pall en céramique de $\frac{1}{2}$ inch (soit 1,27 cm). Leur facteur de garnissage vaut $F = 420 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$. La masse volumique de l'acétate de butyle est de 880 kg m^{-3} .

La solution de l'ensemble des questions est également proposée en vidéo tout en bas de cette page.

Question 1

Calculer la vitesse massique du solvant à l'engorgement.

Question 2

En déduire le diamètre de la colonne si on choisit de travailler à 70% de la vitesse massique à l'engorgement.

Question 3

Calculer les produits des coefficients de transfert de matière GLOBAUX par l'aire interfaciale pour chaque phase (on suppose toujours que le coefficient de partage est constant), sachant que $k_R \cdot a = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ et $k_E \cdot a = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

Question 4

En déduire la hauteur de la colonne.

En première approche, on rend compte des aspects hydrodynamiques en déterminant (visuellement si on dispose de la colonne et qu'elle est transparente ; graphiquement sur les documents du fournisseur de garnissage) le point d'engorgement de la colonne.

Connaissant le débit d'engorgement, ainsi que le volume disponible pour l'écoulement (en tenant compte du débit de l'autre phase et des équipements internes de la colonne), on peut calculer de diamètre de colonne correspondant à un débit de 50 à 75% du débit d'engorgement.

Les aspects cinétiques, notamment les coefficients d'échange et les aires interfaciales, dépendent du garnissage ou des plateaux choisis ; ils permettent de déterminer la hauteur de la colonne dont on connaît déjà le diamètre.

Conclusion



VIDÉO : <https://youtu.be/2VL0wK-lgk8>

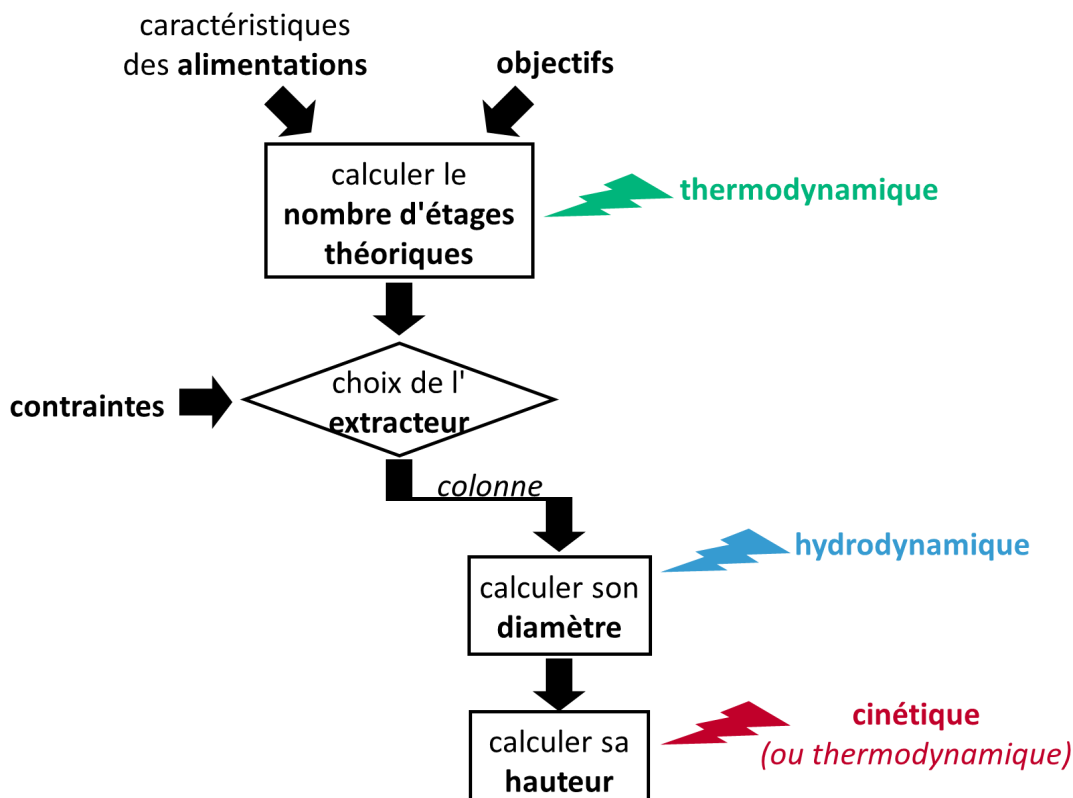
vidéo ELL : conclusion du module sur l'extraction liquide/liquide [cf. vidéo ELL : conclusion du module sur l'extraction liquide/liquide]

Comme cela a été illustré dans ce module, rappelons quelques éléments sur le **dimensionnement des appareils d'extraction liquide/liquide** :

En première approche, les données d'équilibre **thermodynamique** permettent de déterminer -par exemple graphiquement- le **nombre d'étages théoriques** (NET) d'un procédé d'extraction et par conséquent par exemple la hauteur approximative de tel ou tel type de colonne grâce à la HEPT (hauteur équivalente à un plateau théorique). À ce stade on pourra également choisir le type de technologie le mieux adapté à la séparation à réaliser.

Pour un dimensionnement plus précis, on rend ensuite compte des **aspects hydrodynamiques** en déterminant (visuellement ou graphiquement) le point d'engorgement de la colonne. Connaissant le débit d'engorgement, ainsi que le volume disponible pour l'écoulement (en tenant compte du débit de l'autre phase et des équipements internes de la colonne), on peut calculer de **diamètre de colonne** correspondant à un débit généralement compris entre 50 et 75% du débit d'engorgement.

Les **transferts de matière**, notamment les coefficients d'échange et les aires interfaciales, dépendent du garnissage ou des plateaux choisis ; ils permettent de déterminer la **hauteur de la colonne** dont on connaît déjà le diamètre, comme le produit du $NUT^{p.55}$ par la $HUT^{p.55}$.



procédure de dimensionnement d'une colonne d'extraction

Glossaire



biphasique

Se dit d'un échantillon ou d'un système constitué de deux phases. On emploie parfois également le terme *diphásique*.

conodale

Également appelée ligne de conjugaison : segment de droite reliant deux points conjugués se trouvant sur la courbe binodale. Ces deux points représentent des mélanges à l'équilibre thermodynamique.

courbe binodale

Également appelée *isotherme de miscibilité* : ligne qui sépare l'ensemble des compositions possibles (représentées par l'ensemble des points à l'intérieur du diagramme triangulaire) en une (ou plusieurs) zone(s) où le mélange ternaire est monophasique et une (ou plusieurs) zone(s) où le mélange ternaire est polyphasique.

courbe d'équilibre

Ensemble des couples de points de coordonnées (x,y) représentant les compositions de deux phases à l'équilibre thermodynamique (composition x dans l'une des phases et y dans l'autre).

démixion

Phénomène correspondant à l'apparition d'une nouvelle phase dans un mélange initialement homogène.

droite d'alimentation

Sur le diagramme triangulaire, c'est la droite qui relie les points représentant la solution (point noté ou **A**) et le solvant (point noté ou **S**).

À noter que sur ce même diagramme, la droite opératoire reliant le point représentant la solution d'alimentation et celui représentant l'extrait sortant d'un extracteur à contre-courant est parfois appelée *droite opératoire d'alimentation*, voire même par abus de langage *droite d'alimentation* ! Celle qui relie le point représentant le raffinat qui sort de l'extracteur à contre-courant et le solvant d'alimentation, peut elle-aussi être désignée sous le nom de *droite opératoire d'alimentation*.

droite opératoire

Sur le diagramme triangulaire, une droite opératoire relie les points représentant un raffinat et un extrait **situés au même niveau de l'extracteur**. L'ensemble de ces droites opératoires se rejoignent au niveau du pôle opératoire. La droite opératoire reliant le point représentant la solution d'alimentation et celui représentant l'extrait sortant d'un extracteur à contre-courant est parfois appelée *droite opératoire d'alimentation*. Celle qui relie le point représentant le raffinat qui sort de l'extracteur et le solvant d'alimentation, pourrait elle-aussi être désignée sous le nom de *droite opératoire d'alimentation*.

Sur le diagramme rectangulaire, pour un extracteur à contre-courant, la droite opératoire relie les points de coordonnées et pour la construction des gradins dans la méthode de McCabe et Thiele. Dans le cas où diluant et solvant ne sont pas immiscibles, on étend cette définition à la notion de *courbe opératoire*, qui désigne l'ensemble des points de coordonnées, où et sont les

titres en soluté dans le raffinat et l'extrait **situés au même niveau de l'extracteur**. On retrouve ainsi la même notion que sur le diagramme triangulaire ; d'ailleurs c'est sur ce diagramme triangulaire que sont lues les valeurs de et sur une même droite opératoire !

étage théorique

Portion (souvent fictive) de l'espace, dont les flux sortants sont à l'équilibre thermodynamique.

monophasique

Se dit d'un échantillon ou d'un système constitué d'une seule phase.

point critique

Point où convergent les conodales et où elles deviennent tangentes à la courbe binodale.

taux de solvant

Rapport entre le débit massique total de solvant et celui de la solution.

Abréviations



HUT : Hauteur d'une Unité de Transfert

NET : Nombre d'Étages Théoriques

NUT : Nombre d'Unités de Transfert

Nomenclature



β • sélectivité • Rapport entre les coefficients de partage des deux solutés. • $\beta = \frac{K}{K'}$ • -

η • rendement d'extraction • Rapport entre la masse de soluté extraite et la masse de soluté à extraire. • $\eta = \frac{y_{\text{sortie}} \cdot V_{\text{sortie}} - y_{\text{entrée}} \cdot V_{\text{entrée}}}{x_{\text{entrée}} \cdot L_{\text{entrée}}}$ • -

$\mathcal{L}$ • débit massique de raffinat hors soluté • kg s^{-1}

$\mathcal{V}$ • débit massique d'extraire hors soluté • kg s^{-1}

ν • viscosité cinématique • Rapport entre la viscosité dynamique et la masse volumique du fluide. C'est le coefficient de diffusion de la quantité de mouvement. • $\nu = \frac{\mu}{\rho}$ • $\frac{\text{m}^2}{\text{s}}$

ρ • masse volumique • Rapport d'une masse de matière par le volume occupé par cette masse. • kg m^{-3}

Σ • débit massique total traversant l'extracteur • Somme des débits massiques totaux de solution et de solvant ; également égale (en régime permanent) à la somme des débits massiques totaux d'extraire et de raffinat. • kg s^{-1}

a • aire interfaciale • Surface d'échange (ou de contact) entre deux phases, par unité de volume. • $\text{m}^2 \text{m}^{-3}$

$eff_{\text{appauvrissement}}$ • efficacité d'appauvrissement de MURPHREE • $eff_{\text{appauvrissement}} = \frac{x_{\text{entrée}} - x_{\text{sortie}}}{x_{\text{entrée}} - x_{\text{sortie}}^*}$ • -

$eff_{\text{enrichissement}}$ • efficacité d'enrichissement de MURPHREE • $eff_{\text{enrichissement}} = \frac{y_{\text{sortie}} - y_{\text{entrée}}}{y_{\text{sortie}}^* - y_{\text{entrée}}}$ • -

k • conductance de transfert de matière (associée aux concentrations) • m s^{-1}

K • coefficient de partage • Rapport entre la teneur en soluté dans l'extraire et la teneur en soluté dans le raffinat, lorsque ces deux phases sont à l'équilibre. • $K = \frac{y_{\text{eq}}}{x_{\text{eq}}}$ • -

K_E ou K_R • coefficient de transfert global (associé aux titres massiques fictifs) de l'extraire ou du raffinat • $\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$

k' • coefficient de transfert (associé aux titres massiques) • $k' = k \cdot \rho$ • $\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$

L • débit massique total de raffinat • kg s^{-1}

L_1 • Débit massique total du raffinat : en sortie d'un extracteur simple ; en sortie de l'extracteur numéro 1 d'un extracteur à courants croisés ; sortant de l'étage numéro 1 pour un extracteur à contre-courant. • kg s^{-1}

L_A • débit massique total de l'alimentation • kg s^{-1}

L_n • Débit massique total de raffinat en sortie d'un extracteur à courants croisés ou d'un extracteur à contre-courant. • kg s^{-1}

v • vitesse massique • Rapport entre le débit massique total du liquide léger et la section de la colonne. • $\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$

V • débit massique total d'extrait • kg s^{-1}

V_1 • Débit massique total de l'extrait en sortie d'un extracteur simple ou d'un extracteur à contre-courant. • kg s^{-1}

V_A • débit massique total de solvant • kg s^{-1}

V_i • Débit massique total de l'extrait : en sortie de l'extracteur numéro i pour le cas d'un extracteur à courants croisés ; de l'étage numéro i dans le cas d'un extracteur à contre-courant. • kg s^{-1}

x • titre massique en soluté dans le raffinat • -

x_Σ • titre fictif en soluté correspondant au mélange de l'alimentation et du solvant (point somme) • $\frac{x_A \cdot L_A + y_A \cdot V_A}{L_A + V_A}$ • -

x_1 • Titre massique en soluté dans le raffinat en sortie d'un extracteur simple ou du premier extracteur à courants croisés ou du premier étage d'un extracteur à contre-courant. • -

x_A • titre en soluté dans l'alimentation • -

x_n • Titre massique en soluté dans le raffinat en sortie d'un extracteur à courants croisés ou d'un extracteur à contre-courant. • -

x^* • Titre massique en soluté qu'aurait une phase raffinat à l'équilibre avec la phase extrait située au même niveau de l'extracteur. • -

y • titre massique en soluté dans l'extrait • -

y_1 • Titre massique en soluté dans l'extrait en sortie d'un extracteur simple ou d'un extracteur à contre-courant. • -

y_A • titre en soluté dans le solvant • -

y_i • Titre massique en soluté dans l'extrait : à la sortie de l'extracteur numéro i pour le cas d'un extracteur à courants croisés ; sortant de l'étage numéro i dans un extracteur à contre-courant. • -

y^* • Titre massique en soluté qu'aurait une phase extrait à l'équilibre avec la phase raffinat située au même niveau de l'extracteur. • -

Bibliographie



[**HUMPHREY**] Jimmy L. HUMPHREY "*Procédés de séparation - Techniques, sélection, dimensionnement*", Ed. Dunod, Paris, 2001

[**SEADER**] J.D. SEADER "*Separation process principles*", Ed. Wiley, New-York, 1998

[**TREYBAL**] Robert E. TREYBAL "*Mass transfer operations*" 3rd edition, Ed. McGraw-Hill, New-York, 1980

Mentions légales



Ce cours a initialement été créé, puis progressivement enrichi, pour la formation des auditeurs du Cnam en « Génie des procédés »¹.



AgroParisTech



Les dernières mises à jour ont été réalisées pour la réutilisation de ce module avec les étudiants du master « Génie des Procédés et Bio-procédés » de l'Université Paris-Saclay, d'AgroParisTech et de CentraleSupélec.



Ce module d'autoformation est publié sous la licence CC-BY-NC-SA (Attribution - Pas d'utilisation commerciale - Partage dans les mêmes conditions).

¹. <https://gpip.cnam.fr/co/formation.html>