

UNIVERSITÉ D'ALGER
École Nationale Polytechnique

2/75

Alex

DÉPARTEMENT GÉNIE CHIMIQUE

Projet de Fin d'Études

EXTRACTION LIQUIDE LIQUIDE

ÉTUDE DES PERFORMANCES D'UNE
COLONNE A GARNISSAGE PULSÉE

proposé par **MM:**
YOUSSEF
MICHEL
DELBOUYS



étudié par:
DAKROUGE W.

JUIN 1975

UNIVERSITÉ D'ALGER
École Nationale Polytechnique

DÉPARTEMENT GÉNIE CHIMIQUE

Projet de Fin d'Études

EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

ÉTUDE DES PERFORMANCES D'UNE
COLONNE A GARNISSAGE PULSÉE

proposé par MM:
YOUSSEFI
MICHEL
DELBOUYS

étudié par:
DAKROUGE W.

JUIN 1975

J'ADRESSE MES REMERCIEMENTS A TOUS LES PROFESSEURS ET
ENSEIGNENTS QUI ONT PARTICIPE A MA FORMATION SCIENTIFIQUE,
A TOUS CEUX QUI ONT AIDE A FAIRE SORTIR CE PROJET ,
A TOUS MES AMIS.

S O M M A I R E

	Page
- Nomenclature	I
- Introduction	2
I - Equilibre Isotherme entre phases liquides	3
A - Diagramme Triangulaire	4
B - Courbe de distribution Courbe de sélectivité	6
C - Influence de la température	7
II - Caractéristiques d'un solvant	7
A - Facteurs caractérisant la séparation	7
B - Facteurs importants pour le fonctionnement des appareils.	8
C - Facteurs économiques	8
III - Mise en œuvre de l'extraction par solvant	9
A - Extraction d'un constituant	9
B - Concentration en un constituant	10
IV - Extraction à contacts multiples	11
A - Extraction en un étage	11
B - Extraction à contacts multiples	12
V - Extraction à contre-courant	16
A - Contre-courant à contact discontinu	16
B - Contre-courant à contact continu	23
VI - Extraction à contre-courant avec reflux	24
VII - Dynamique du transfert	25

../..

../..

	Page
- P A R T I E E X P E R I M E N T A L E	
I - Isotherme d'équilibre	28
2 - Détermination des lignes d'attache	30
3 - Courbes d'étalonnage	31
4 - Détermination du point critique	31
5 - Courbe de distribution	32
- Appareillage d'extraction par solvant	
- Appareil sans apport d'énergie extérieure	33
- Colonne à pulsation	34
- Appareils avec apport d'énergie extérieure	34
Appareil d'extraction liquide - liquide	37
- Exemple de travaux pratiques	39
- Manipulation	40
- Détermination du nombre d'étages théoriques	42
- C O N C L U S I O N	45

NOMENCLATURE

- A : Soluté
B : Diluant
C : Charge
E : Extrait
R : Raffinat
H : Hauteur de l'appareil
m : Coefficient de partage
(NUT)A : Nombre d'unité de transfert pour le soluté .
(NUT)B : Nombre d'unité de transfert pour le diluant .
(HUT)A : Hauteur d'une unité de transfert pour le soluté .
(HUT)B : Hauteur d'une unité de transfert pour le diluant .
NET : Nombre d'étages théoriques .
HET : Hauteur équivalente à un étage théorique .
M : Mélange global (C + S) .
S : Le solvant
X : Rapport massique ou titre massique dans l'extrait .
Y : Rapport massique ou titre massique dans le Raffinat .
Z : Rapport massique dans la charge .
W : Rapport massique dans le mélange global (C + S) .
n : Nombre d'étages .
 α : Coefficient de volatilité relative .
 β : Coefficient de Sélectivité .
 ρ : Masse volumique
- $$\gamma_i = \frac{Y_{Ai}}{Y_{Bi}} \quad ; \quad \eta_i = \frac{X_{Ai}}{X_{Si}}$$
- Indices : A : Soluté ; B : Diluant ; S : Solvant ; C : Charge ;
i : Relatif à l'étage i ; n : Relatif à l'étage n ;
* : à l'équilibre .

EXTRACTION PAR SOLVANT
(EXTRACTION LIQUIDE - LIQUIDE)

INTRODUCTION :

La plupart des procédés Physiques de fractionnement font appel au transfert de matière entre deux phases liquide et vapeur pour la distillation et l'absorption : liquide et liquide pour l'extraction par solvant . Dans le but de créer la deuxième phase nécessaire à l'extraction liquide liquide , le mélange homogène à séparer est additionné d'un corps- le solvant qui ne dissout pas entièrement la charge . De plus , pour que le solvant soit sélectif il est nécessaire que les deux phases liquides en équilibre obtenues soient , après séparation et élimination du solvant de compositions différentes .La séparation est donc basée sur la différence de solubilité dans le solvant des divers constituants de la charge , c'est à dire qu'elle dépend de la nature chimique des substances à séparer .

On conçoit que l'extraction par solvant puisse être parfois employée pour séparer des corps qui ne peuvent l'être par distillation, cette dernière technique faisant appel aux différences de volatilité des constituants .

Le système le plus simple que nous rencontrerons est le système ternaire qui correspond au traitement d'une charge binaire par un solvant unique .

I - EQUILIBRE ISOTHERME ENTRE PHASES LIQUIDES

La mise en contact parfaite d'un solvant S et d'une charge C, constituée par le soluté A et le diluant B donne deux phases liquides en équilibre .

On appelle :

- Soluté , le constituant de la charge qui est le plus soluble dans le solvant.
- Extrait , la phase riche en solvant.
- Raffinat , la phase pauvre en solvant.

Nous représenterons par X , Y , le rapport massique ou titres massiques respectivement de l'extrait et du raffinat

Exemple :

Dans la phase raffinée (raffinat)	}	- diluant -- Y _B
		- soluté -- Y _A
		- Σ solvant -- Y _S
Dans l'extrait	{	- Σ diluant --- X _B
		- Soluté ----- X _A
		- Solvant ----- X _S
Charge :	{	- diluant (B)
		- soluté (A)

Le mode de représentation des équilibres liquide - liquide doit permettre de :

- Localiser les mélanges globaux (S + C) donnant un ou deux phases liquides .
- Repérer la composition des solutions en équilibre.
- Calculer l'efficacité des extracteurs.

A - REPRÉSENTATION D'UN MÉLANGE TERNAIRE

Cette représentation repose sur la propriété suivante des triangles.

1ère propriété : (Fig. I.1)

$$\text{Deux fois la surface} \quad 2S = h_1 \cdot l_1 = h_2 \cdot l_2 = h_3 \cdot l_3$$

$$\text{D'autre part} \quad 2S = d_1 \cdot l_1 + d_2 \cdot l_2 + d_3 \cdot l_3$$

$$\text{On divise par } 2S \implies I = \frac{d_1 \cdot l_1}{2S} + \frac{d_2 \cdot l_2}{2S} + \frac{d_3 \cdot l_3}{2S}$$

$$\text{d'où} \quad \frac{d_1}{h_1} + \frac{d_2}{h_2} + \frac{d_3}{h_3} = I$$

$$Y_B + Y_A + Y_S = I \quad \text{et}$$

$$X_B + X_A + X_S = I$$

2ième propriété : (Triangles équilatéraux) Fig. I.2

La somme des segments découpés sur les côtés par des parallèles à ceux-ci , à partir d'un point du triangle est égale à un côté :

$$X_1 + X_2 + X_3 = l = I$$

Chaque sommet du triangle représente un corps pur .

Un mélange binaire est situé sur un côté .

Exemple :

La charge C est un mélange de A et B

Un mélange ternaire M est représenté par un point à l'intérieur du triangle .

I.) REGLE D'ADDITION ET DE SOUSTRACTION

$$\begin{array}{l}
 \text{Raffinat} \quad R \quad \left\{ \begin{array}{l} - Y_A \\ - Y_B \\ - Y_S \end{array} \right. \quad \text{On veut mélanger ce raffinat} \\
 \\
 \text{avec l'Extrait} \quad E \quad \left\{ \begin{array}{l} - X_B \\ - X_A \\ - X_S \end{array} \right. \quad \text{On obtient donc :}
 \end{array}$$

$$\text{Le point de mélange} \quad M \quad \left\{ \begin{array}{l} - W_B \\ - W_A \\ - W_S \end{array} \right.$$

Bilan de diluant :

$$R Y_B + E X_B = W_B (R + E)$$

$$\text{soit: } R (Y_B - W_B) = E (W_B - X_B)$$

Bilan de soluté:

$$R \cdot Y_A + E \cdot X_A = W_A (R + E)$$

$$\text{soit: } R (Y_A - W_A) = E (W_A - X_A)$$

Bilan de solvant:

$$R \cdot Y_S + E \cdot X_S = W_S (R + E)$$

$$\text{soit: } R (Y_S - W_S) = E (W_S - X_S)$$

On en déduit :

$$R \cdot \overline{RM} = E \cdot \overline{EM}$$

$$\text{Ou} \quad \frac{\overline{MR}}{\overline{ME}} = \frac{E}{R}$$

avec $M = R + E$

Règle de soustraction

$$E - R = M$$

$$E = R + M$$

ou

$$\frac{\overline{RM}}{\overline{RE}} = \frac{E}{M}$$

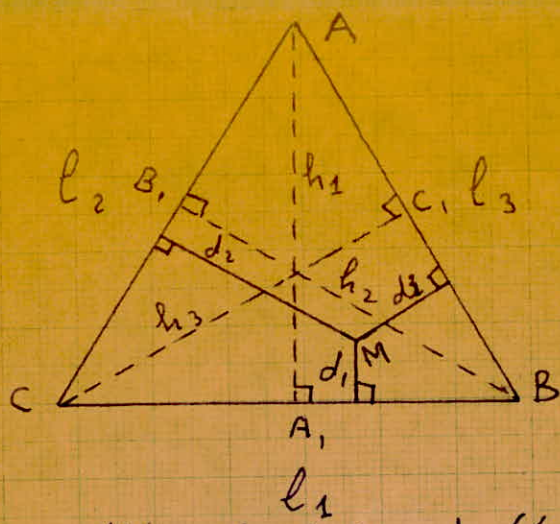


fig. 1.1

première propriété du triangle (équilatéral.)

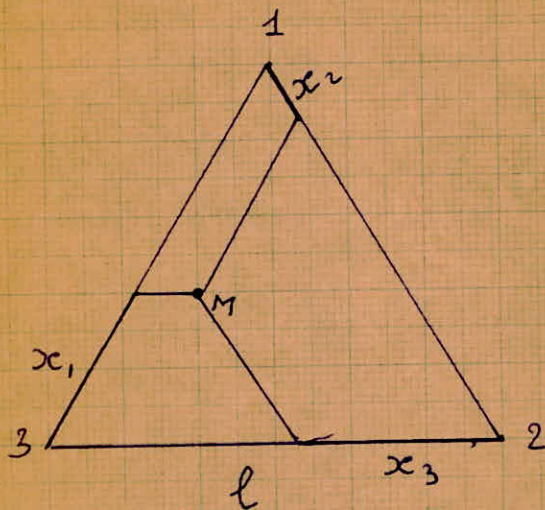


fig. 1.2

deuxième propriété du triangle équilatéral

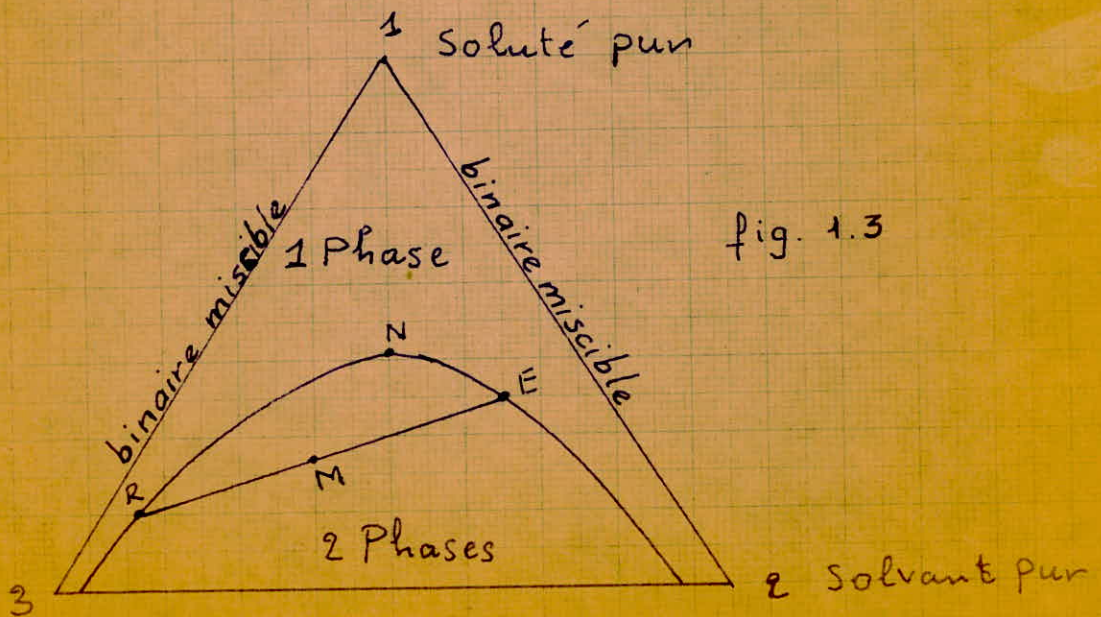


fig. 1.3

diluant pur

Représentation triangulaire équilatérale

2) ISOTHERME DE MISCIBILITE - DROITE DE CONJUGAISON

Charge $\left\{ \begin{array}{l} - \text{ diluant} \\ - + \text{ Soluté(A)} \end{array} \right.$ mélangés avec solvant pur (S)

à l'équilibre nous avons deux phases :

$$R \left\{ \begin{array}{l} - Y_B \\ - Y_A \\ - Y_S \end{array} \right. \quad \text{et} \quad E \left\{ \begin{array}{l} - X_B \\ - X_A \\ - X_S \end{array} \right.$$

Le potentiel chimique de A doit être le même dans les deux phases, voir fig. I.3 , dont la courbe est la courbe de miscibilité ou encore isotherme de miscibilité, et la droite RE est la droite de conjugaison ou droite d'équilibre.

Si la droite est tangente à la courbe de miscibilité donc le point (p) qui s'appelle le point critique .

Si la droite d'équilibre passe par le point (S) donc on obtient l'Azéotropic.

$$\frac{\overline{ME}}{\overline{MR}} = \frac{R}{E} \quad (\text{ Règle d'addition })$$

et les trois points M R E seront alignés: c'est une ligne d'équilibre.

B) COURBE DE DISTRIBUTION - COURBE DE SELECTIVITE

Ces courbes nécessitent la connaissance supplémentaire de l'isotherme de solubilité pour représenter entièrement l'équilibre liquide- liquide.

Courbe de distribution :

Elle est obtenue en traçant en coordonnées rectangulaires X_A en fonction de Y_A pour les phases en équilibre (Fig. I.4)

Courbe de selectivité:

C'est une courbe analogue à la précédente , mais les concentrations considérées ici sont celles des phases sans solvant , (Fig I - 5).

C) INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

En général une diminution de la température des traitements se traduit par une diminution de la zone de miscibilité sur le diagramme ternaire.

Il faut remarquer aussi que la température a une influence sur la pente des lignes d'équilibre, ainsi pour pouvoir évaluer le degré de séparation à différentes températures .

En général le degré de séparation augmente quand la température diminue (Fig. I - 7).

II - CARACTERISTIQUE D'UN SOLVANT

Le solvant doit non seulement permettre la séparation des produits mais aussi être utilisable aisement dans les extracteurs et son emploi doit être aussi économique que possible . Dans ce but, il est nécessaire que le solvant répond à un certain nombre de spécifications .

A - Facteurs caractérisant la séparation

Ils dépendent de l'équilibre thermodynamique entre les phases.

I - Selectivité du Solvant

Elle traduit la facilité que possède ce dernier à dissoudre un constituant de la charge préférentiellement à un autre.

fig. 1.4

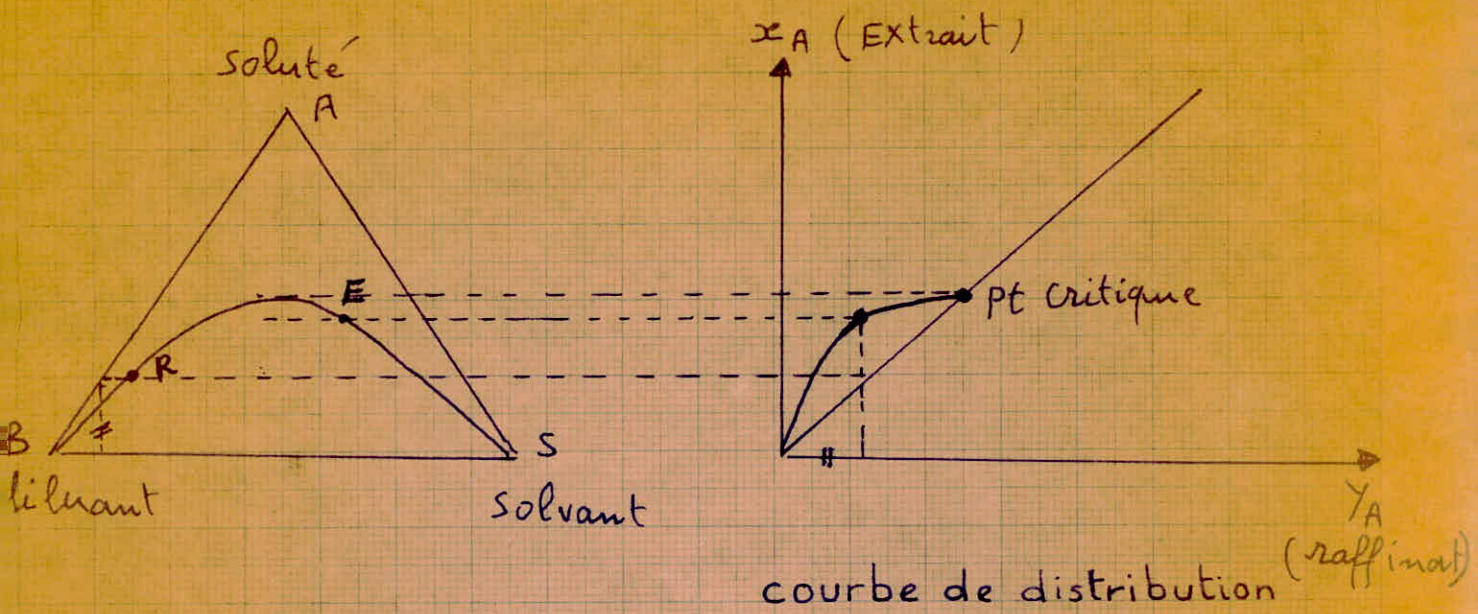
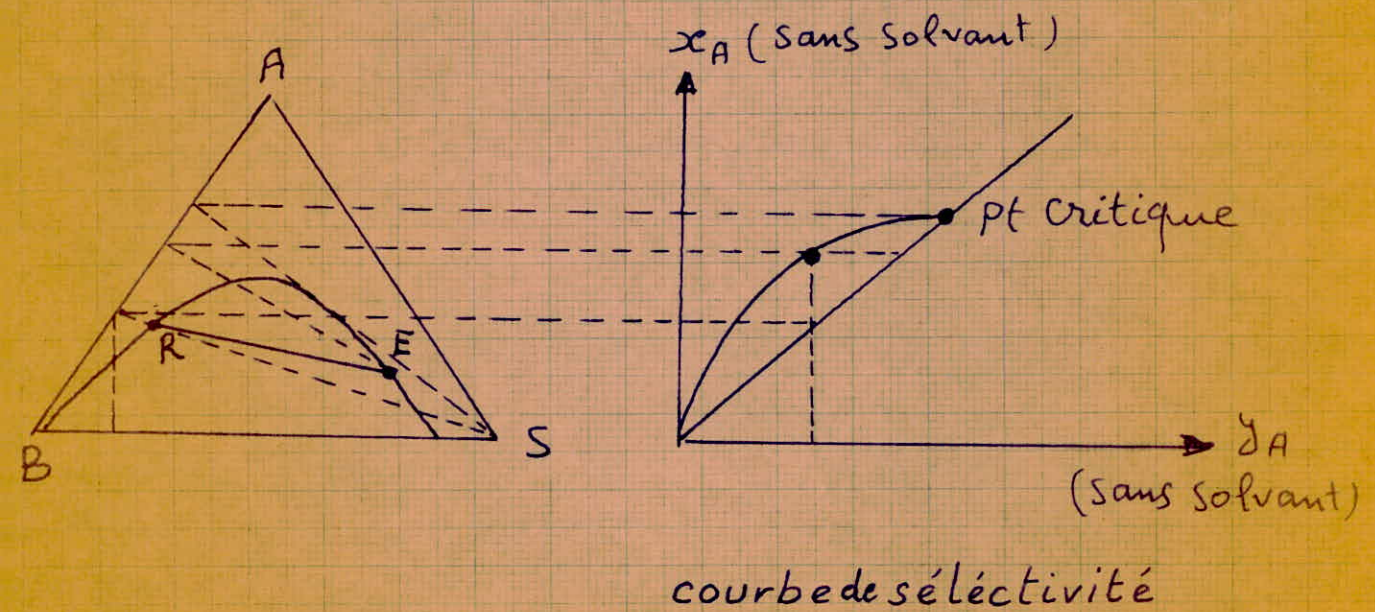


fig. 1.5



Le coefficient de selectivité β analogue au coefficient de volatilité relative α utilisée en distillation.

$$\beta = \frac{X_A}{Y_A} \cdot \frac{Y_B}{X_B}$$

La séparation est d'autant plus aisée que β est plus grand avec $\beta = 1$ pour le point critique et pour l'azéotrope .

2 - Pouvoir solvant :

Il exprime la quantité de produits que peut dissoudre le solvant , tout en gardant un β acceptable.

B - Facteurs importants pour le fonctionnement des appareils

1 - Différence de masse volumique ($\Delta \rho$) entre les solutions en contact :

Une grande différence de masse volumique favorise la décantation des solutions et par suite augmente la capacité des décanteurs .

2 - Viscosité:

Un solvant de faible viscosité doit être choisi .

3 - Tension interfaciale:

Une faible tension interfaciale favorise la réalisation d'une grande surface de contact entre les phases .

C - Facteurs Economiques

Le solvant ne doit être coûteux, toxique , corrosif , instable, il doit posséder un haut point d'inflammabilité et un bas point de congélation pour être employé facilement.

III - MISE EN ŒUVRE DE L'EXTRACTION PAR SOLVANT

Nous précisons ici le domaine d'utilisation des différents modes d'extraction, en effet, les problèmes suivants peuvent se poser :

- Obtenir un des constituants de la charge soluté ou diluant à l'état sensiblement pur,
- Enrichir une fraction en un de ces constituants .

A - Extraction d'un constituant

Une purification convenable ne sera jamais obtenue par un traitement unique qui sera appelé un étage théorique. Deux cas sont à considérer selon que l'on désire purifier soit le diluant soit le soluté.

I - Obtention du diluant

L'extraction à contact multiple ainsi que l'extraction à contre courant simple ou avec reflux permettront d'obtenir le diluant contenu dans la charge .

2 - Extraction du soluté

La technique employée sera différente selon le diagramme d'équilibre , correspondant aux conditions opératoires, présente une courbe isotherme à une branche ou deux branches .

Cas de l'isotherme à deux branches :

Seul le contre-courant avec reflux d'extrait permet d'obtenir le soluté suffisamment pur.

Cas de l'isotherme à une branche:

Il est impossible d'obtenir le soluté presque pur, dans ce cas si on n'utilise pas des techniques particulières, en effet, le concentrat sans solvant le plus riche en soluté que l'on pourra obtenir et représenter par le point e_I , ce point correspond à l'extrait limite E_I , point de tangence de l'isotherme avec une droite passant par S .

Pour obtenir des concentrats plus riches en A que c_I il faut:
- soit se ramener au cas précédent en modifiant l'isotherme au moyen d'un antisolvant ou en abaissant la température d'utilisation .

- Soit procéder à un lavage de déplacement de l'extrait par un diluant aisément séparable du soluté .

B - Concentration en un constituant :

Le problème est analogue à celui précédent de l'extraction d'un des constituants de la charge, mais les conditions sont moins sévère et, le plus souvent, les différentes méthodes d'extraction peuvent être employé parfois dans les cas très favorable, un seul étage d'extraction suffit .

IV - EXTRACTION A CONTACTS MULTIPLES

Nous allons d'abord examiner le cas le plus simple d'extraction qui correspond au traitement à un seul étage de contact .

A - Extraction en un étage

Mélangons une certaine quantité C de charge à un solvant nous obtenons un mélange global M se situe sur la droite: C S , et entre ces points ; il existe d'autre part la relation entre quantité $S/C = \overline{MC}/\overline{MS}$ le rapport S/C est appelé le taux de solvant .

La droite CS coupe l'isotherme en R_0 et E_f (Fig. I-8).

- M entre C et R_0 : il n'existe qu'une phase liquide. Le taux de solvant employé est inférieur au taux de solvant minimal défini par :

$$\left(\frac{S}{C}\right)_{\min} = \frac{\overline{R_0 C}}{\overline{R_0 S}}$$

- M entre R_0 et E_f : deux phases liquides existent .

- M entre E_f et S : il n'existe qu'une phase liquide , le taux de solvant utilisé est supérieur au taux maximal défini par :

$$\left(\frac{S}{C}\right)_{\max} = \frac{\overline{E_f C}}{\overline{E_f S}}$$

Le seul cas qui nous intéresse ici est celui où le taux de solvant employé se situe entre les deux taux limites, dans ces conditions , le mélange global M se décompose en deux phases liquides qui, pour un contact parfait, sont en équilibre .

Nous dirons que l'appareil est équivalent à un étage théorique lorsque les phases le quittant sont en équilibre, l'extract et le raffinat obtenus vérifient les relations suivantes :

orbite de corrélation

fig. 1.6

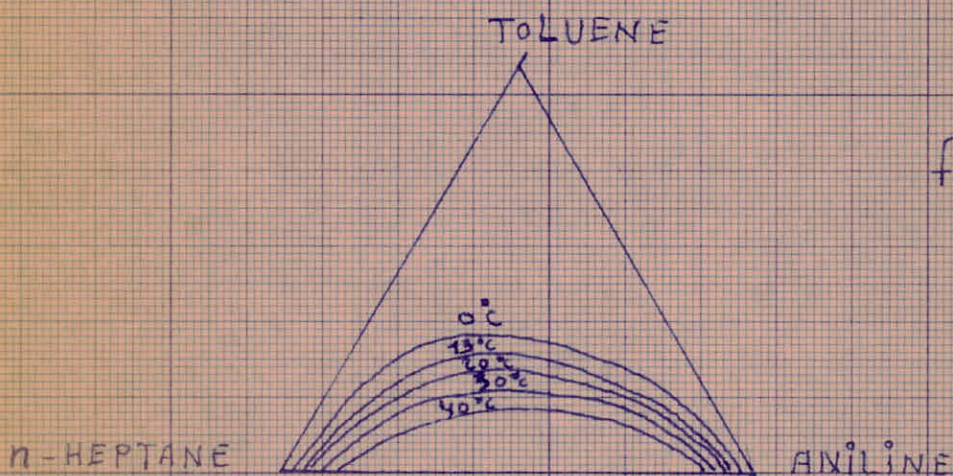
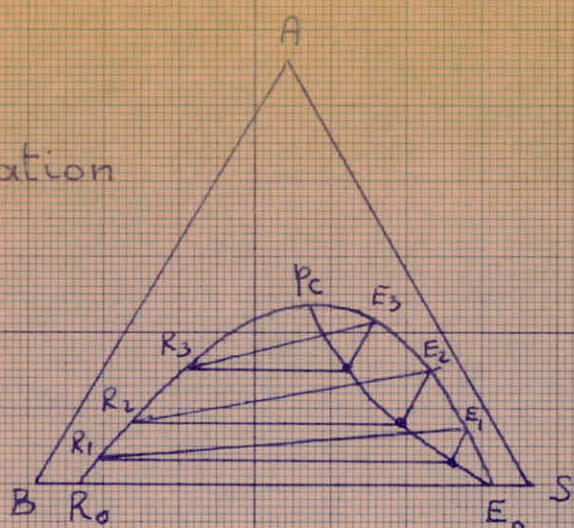
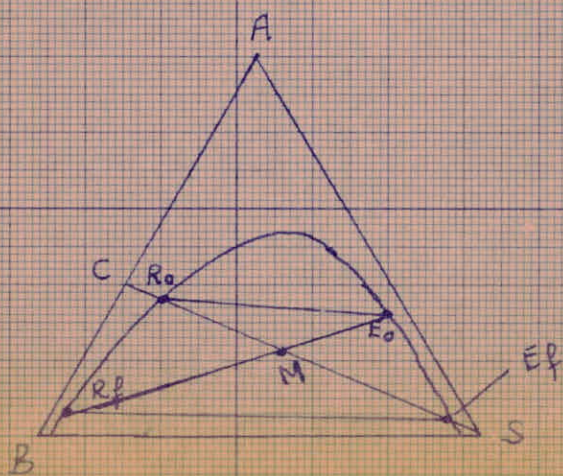


fig. 1.7

influence de la température sur la zone de miscibilité

fig. 1.8



extraction en un étage - Représentation triangulaire

$$\text{Bilan total : } C + S = R + E = M$$

$$\text{Bilan en A : } C Z_A = E X_A + R Y_A = M W_A$$

$$\text{Bilan en B : } C Z_B = E X_B + R Y_B = M W_B$$

$$\text{Bilan en S / } C Z_S = E X_S + R Y_S = M W_S$$

$$B = \frac{E}{R} = \frac{M R}{M E} = \frac{W_S - Y_S}{X_S - W_S}$$

$$\Rightarrow C + S = R (I + B)$$

$$I + S/C = R/C (I + B)$$

$$\text{d'où } R = C \left(\frac{I + A}{I + B} \right)$$

$$\text{et } E = C.B \left(\frac{I + A}{I + B} \right)$$

Les phases saturées, obtenues pour différents taux de solvant sont comprises entre R_o et R_f pour les raffinats, E_o et E_f pour les extraits, l'évaluation de la séparation obtenue ne peut se faire qu'après l'élimination du solvant contenu dans les phases .

B - Extraction à contacts multiples

Il s'agit d'une succession de traitements en un étage . Le raffinat obtenu dans un étage est traité par une nouvelle quantité de solvant frais .

- Diluant et solvant sont partiellement miscibles

$$C + S_1 = E_1 + R_1 = M_1 \quad (\text{Fig. I-9 et I - 10})$$

$$R_1 + S_2 = E_2 + R_2 = M_2$$

⋮
⋮
⋮
⋮

$$\begin{aligned} R_{i-1} + S_i &= E_i + R_i = M_i \\ \vdots & \\ R_{n-1} + S_n &= E_n + R_n = M_n \end{aligned}$$

Cas particuliers

a) Le diluant et le solvant sont immiscibles :

$$R \begin{cases} Y_B \\ Y_A \\ Y_S = 0 \end{cases} \quad E \begin{cases} X_B = 0 \\ X_A \\ X_S \end{cases}$$

$$C Z_{B_0} = R_I Y_{B_I} = \dots = R_i Y_{B_i} = \dots = B$$

$$S_I = E_I X_{S_I} = E_2 X_{S_2} = \dots = E_i X_{S_i}$$

Bilan de matière en solution pour l'étage i ,

$$R_{i-1} \cdot Y_{i-1} = R_i Y_{A_i} + E_i X_{A_i}$$

$$\eta_i = \frac{X_{A_i}}{X_{S_i}} \quad \text{et} \quad \xi_i = \frac{Y_{A_i}}{Y_{B_i}} = \frac{R_i \cdot Y_{A_i}}{R_i \cdot Y_{B_i}}$$

On multiplie η_i par $E_i \Rightarrow$

$$\eta_i = \frac{E_i X_{A_i}}{E_i X_{S_i}} = \frac{R_{i-1} Y_{i-1} - R_i Y_{A_i}}{S_i}$$

$$\Rightarrow \eta_i = \frac{B}{S_i} (\xi_{i-1} - \xi_i) \quad (\text{Fig. I - II})$$

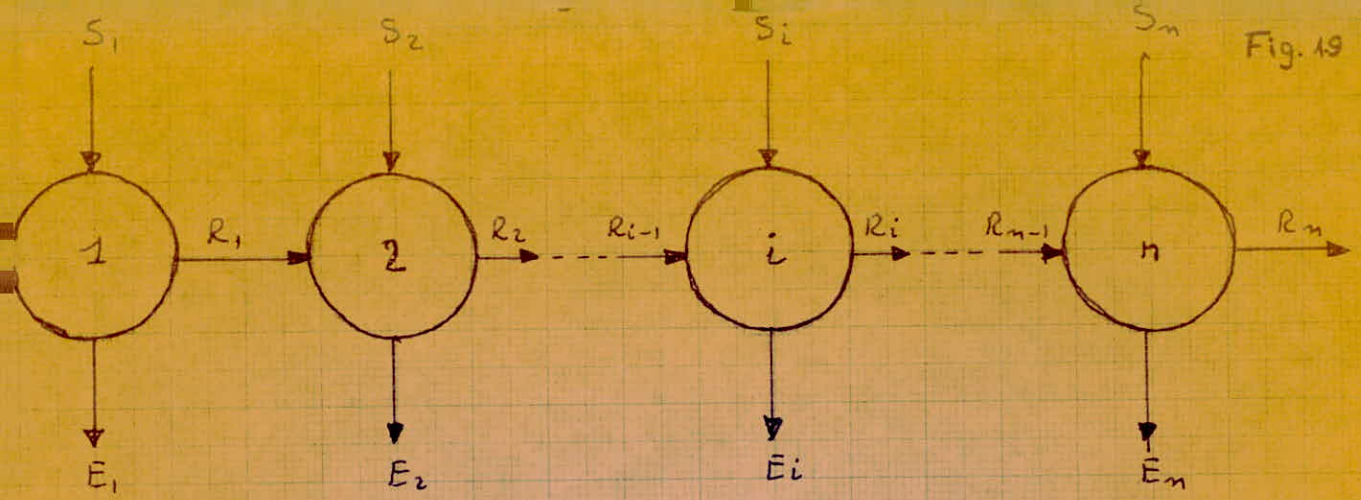


Schéma du mode opératoire de l'extraction à contacts multiples

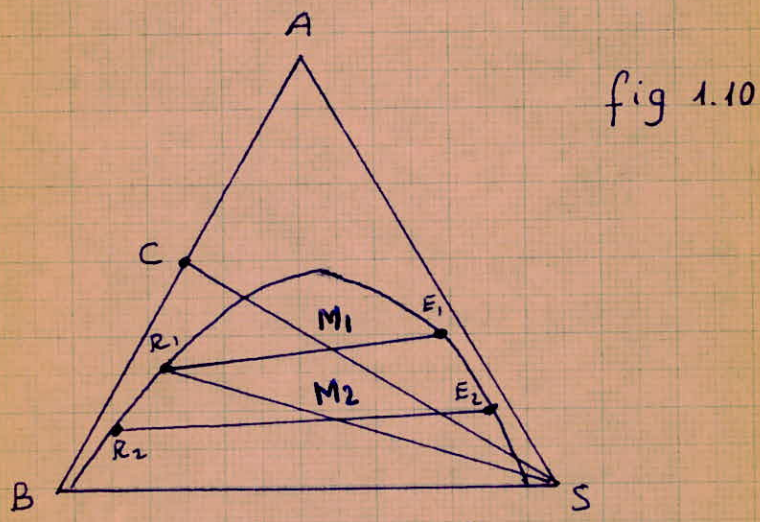


fig 1.10

Représentation graphique de l'extraction à contacts multiples

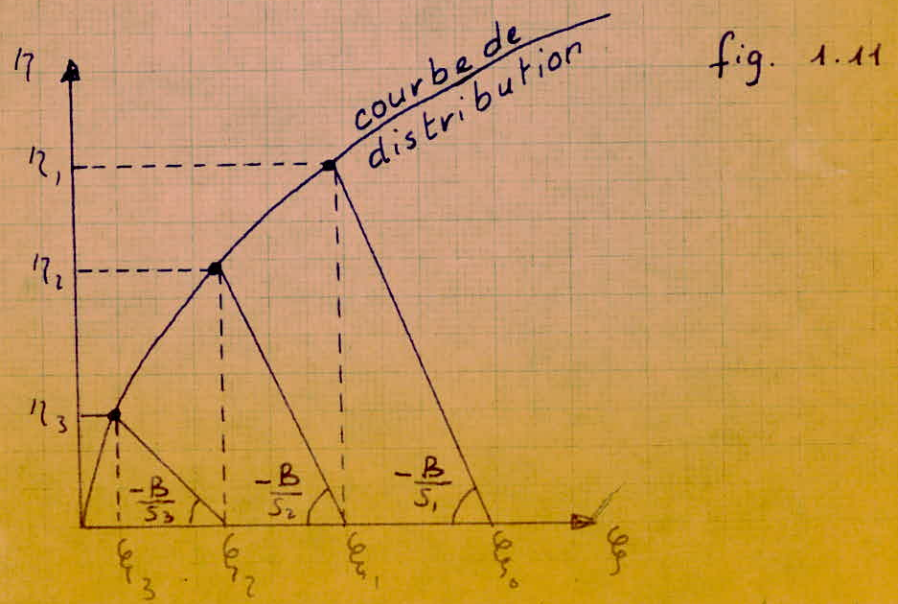


fig. 1.11

Séparation dans un traitement à étages multiples

b) - $Y_S = X_B = 0$ et de plus $\eta_i = m \xi_i$

La courbe est une droite de pente m

$$\eta_i = m \xi_i = \frac{B}{S_i} (\xi_{i-1} - \xi_i)$$

$$= \xi_i \left(m + \frac{B}{S_i} \right) = \frac{B}{S_i} \xi_{i-1}$$

$$\xi_{i-1} = \frac{S_i}{B} \left(m + \frac{B}{S_i} \right) \xi_i$$

$$= \left(\frac{m S_i}{B} + 1 \right) \xi_i$$

$$\vdots$$

$$\xi_{n-1} = \left(1 + \frac{m S_n}{B} \right) \xi_n$$

$$\xi_{n-2} = \left(1 + \frac{m S_{n-1}}{B} \right) \xi_{n-1}$$

$$\vdots$$

$$\xi_0 = \left(1 + \frac{m S_1}{B} \right) \xi_1$$

$$\xi_0 = \left(1 + \frac{m S_1}{B} \right) \left(1 + \frac{m S_2}{B} \right) \dots \left(1 + \frac{m S_n}{B} \right) \xi_n$$

si $S_1 = S_2 = \dots = S$

$$\xi_n = \frac{\xi_0}{\left(\frac{m S}{B} + 1 \right)^n}$$

Cette équation relie la quantité de solvant, le nombre d'étages et la pureté du raffinat final; elle permet donc de prévoir une de ces quantités quand les autres sont fixées.

Si S est la quantité totale du solvant employée et que l'on cherche la séparation maximale (ξ_n le plus faible possible) celle-ci sera donnée par :

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\xi_n}{\xi_0} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{\left(1 + \frac{m S}{n B} \right)^n} = e^{-m \frac{S}{B}}$$

REMARQUES :

Pour les solutions diluées , les calculs simplifiés exposés ci-dessus sont le plus souvent utilisables sans avoir à changer d'unité de concentration .

On emploiera donc Y et X au lieu des ξ et η , .

La technique industrielle est soit continue (Série de mélangeurs - décenteurs) , soit discontinue (Un appareil unique peut être employé) .

L'extraction à contacts multiples fournit un unique raffinat qui peut être très pauvre en soluté et autant d'extraits qu'il y a d'étages de traitement .

V - EXTRACTION A CONTRE-COURANT

Selon le mode d'écoulement des liquides , deux types de contre-courant sont à considérer . Le contre-courant à contact continu est obtenu dans les appareils à remplissage type colonne, Les deux phases s'écoulent en restant toujours en contact. Elles ne peuvent en aucun niveau de l'appareil être en équilibre.

* Le contre-courant à contact discontinu correspond au fonctionnement d'une suite discontinue d'étages de contact.

(exemple : Série de mélangeurs - décanteurs ou colonne à plateaux .)

Dans chaque étage les phases sont mises en contact puis séparées voir figure I - I2 .

A - CONTRE-COURANT A CONTACT DISCONTINU

Une charge C est traitée à contre-courant par un solvant S dans un appareil équivalent à n étages théorique , chaque cercle représente un groupe mélangeur-décanteur idéal, c'est à dire un étage théorique .

Les extraits et raffinats quittant ces étages sont donc en équilibre .

I - Bilans et pôle

Les équations suivantes expriment à la fois les bilans totaux (A + B+S) et ceux en chacun des constituants (A, B) pour un ensemble en régime stationnaire.

Pour le premier étage : $C + E_2 = R_1 + E_1$

Pour le i ième étage : $R_{i-1} + E_{i+1} = R_i + E_i$

Pour le dernier étage : $R_{n-1} + S = R_n + E_n$

Ces équations peuvent s'écrire sous la forme :

$$C - E_1 = R_1 - E_2 = R_2 - E_3 = \dots = R_i - E_{i+1} = \dots = R_n - S = P$$

(Voir figure I - I3)

fig 1.12

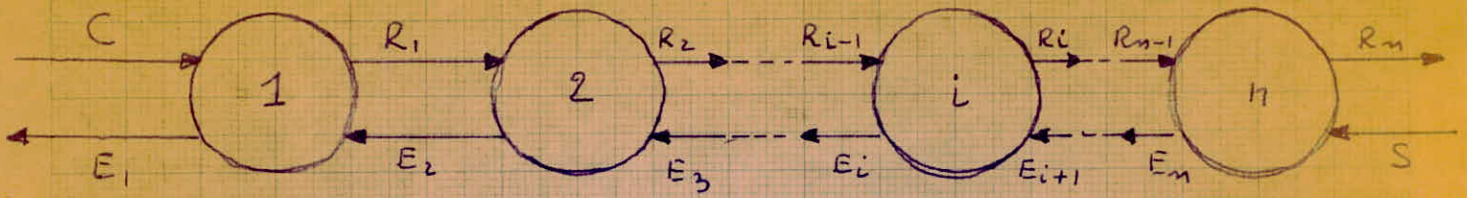
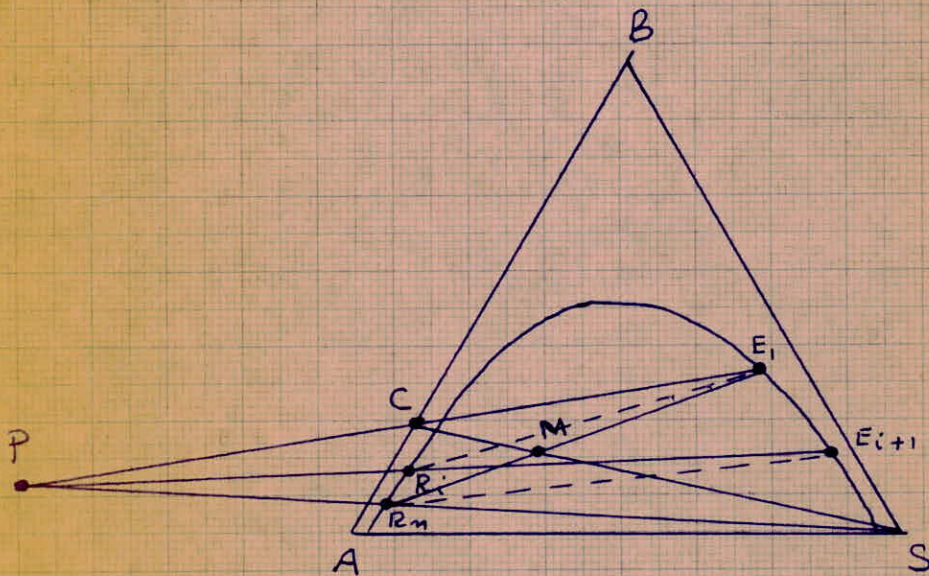


Schéma d'extraction à contre-courant

fig. 1.13



Représentation des bilans et du pôle P

Elles définissent un mélange fictif P, représenté par le point P ; Le point P s'appelle le pôle, il est situé sur les deux droites CE_I et R_nS donc à leur intersection. D'après les relations précédentes toute droite obtenue en joignant le point figuratif d'un raffinat (R_i).

Au point figuratif (E_{i+1}) de l'extrait qui le croise passe par le pôle P. C'est sur cette propriété du pôle que sont basées les déterminations graphiques d'efficacité.

2 - Détermination du nombre d'étages théoriques

Une charge C mélange de A et B est traitée à contre-courant par un solvant S de manière à donner un extrait E_I de composition fixée. Les débits respectifs de charge C et solvant sont connus. Il faut établir la composition du raffinat final R_n et le nombre d'étages théoriques nécessaire pour effectuer cette séparation.

Le bilan total pour l'appareil entier donne :

$$C + S = R_n + E_I M$$

Le point M représente le mélange global, il est situé sur les droites CS et $R_n E_I$,

Nous avons de plus :

$$\frac{\overline{MC}}{\overline{MS}} = \frac{S}{C}$$

Ce qui permet de situer M sur CS.

L'intersection de la droite $E_I M$ avec l'isotherme donne le point R_n , c'est à dire la composition du raffinat final est, d'après la relation :

$$\frac{R_n}{E_I} = \frac{\overline{ME_I}}{\overline{MR_n}}$$

Il est possible de calculer les quantités d'extrait (E_I) et le raffinat R_n obtenus.

Le calcul du nombre d'étages théoriques se fera maintenant d'une manière fort simple, en déterminant étage par étage la composition des phases en équilibre et celle des phases se croisant. Situons d'abord, le pôle de la construction, c'est l'intersection des droites CE_I et $R_n S$.

Commençons le calcul à partir de l'étage I : il en sort l'extrait E_I connu et le raffinat R_I (R_I étant en équilibre avec E_I et sur la ligne d'équilibre $E_I R_I$ que nous pouvons tracer à partir de E_I).

R_I étant maintenant connu, il faut déterminer E_2 ; or E_2 et R_I sont des phases se croisant, donc la droite $R_I E_2$ passe par le pôle. Nous traçons $R_I P$, droite qui coupe l'isotherme en E_2 cherché. La construction se poursuit en alternant le tracé des lignes d'équilibre et des droites passant par le pôle.

3 - Choix du taux de solvant

Le taux de solvant utilisable S/C ne peut être choisi au hasard il doit se situer entre deux limites que nous allons préciser.

- Taux de solvant maximal

Examinons l'effet du taux de solvant sur la position du pôle: Prenons comme exemple le cas d'une charge traitée par des quantités croissantes de solvant. Le raffinat final restant le même, dans ces conditions la figure I - I4 montre que le point M représentant le mélange global se rapproche de S quand le taux de solvant croît, tandis que le pôle situé sur $R_n S$ s'éloigne d'abord de B vers la gauche puis s'approche de S par la droite. Quant M tend vers J, P tend vers S, position limite correspondant au taux de solvant maximal, au delà duquel il y a disparition d'une phase liquide le taux maximal est donné par :

$$\left(\frac{S}{C}\right)_{\max} = \frac{\overline{JC}}{\overline{JS}}$$

- Taux de solvant minimal

Considérons la figure I - 15 sur laquelle nous avons établi une série de lignes d'équilibre en les prolongeant jusqu'à l'intersection avec la droite $R_n S$ que nous nous sommes donnés. Toute une portion de $R_n S$ est coupée par les lignes d'équilibre. Le segment de $R_n S$ ainsi balayé est limité du côté gauche par P_L point d'intersection le plus éloigné de R_n . Sur R_n tout point à droite de P_L se trouve donc aussi sur une ligne d'équilibre. Si ce point est le pôle, la construction devient impossible, ($R_i E_i$ ligne d'équilibre et $R_i E_{i+1}$ ligne de construction étant alors confondus.)

En conclusion, pour que la construction soit possible, il faut utiliser un pôle situé à gauche de P_L c'est à dire qu'il faut employer un taux de solvant supérieur à celui correspondant à P_L qui définit ainsi un taux de solvant minimal.

Le plus riche que l'on peut obtenir à contre-courant simple. Cet extrait étant connu ainsi que le raffinat, il est facile de situer M_L mélange global (intersection de CS et $E_I R_n$) et P_L pôle limite. Le taux de solvant minimal est alors donné par:

$$\left(\frac{S}{C}\right)_{\min} = \frac{\overline{M_L C}}{\overline{M_L S}}$$

fig. 1.14

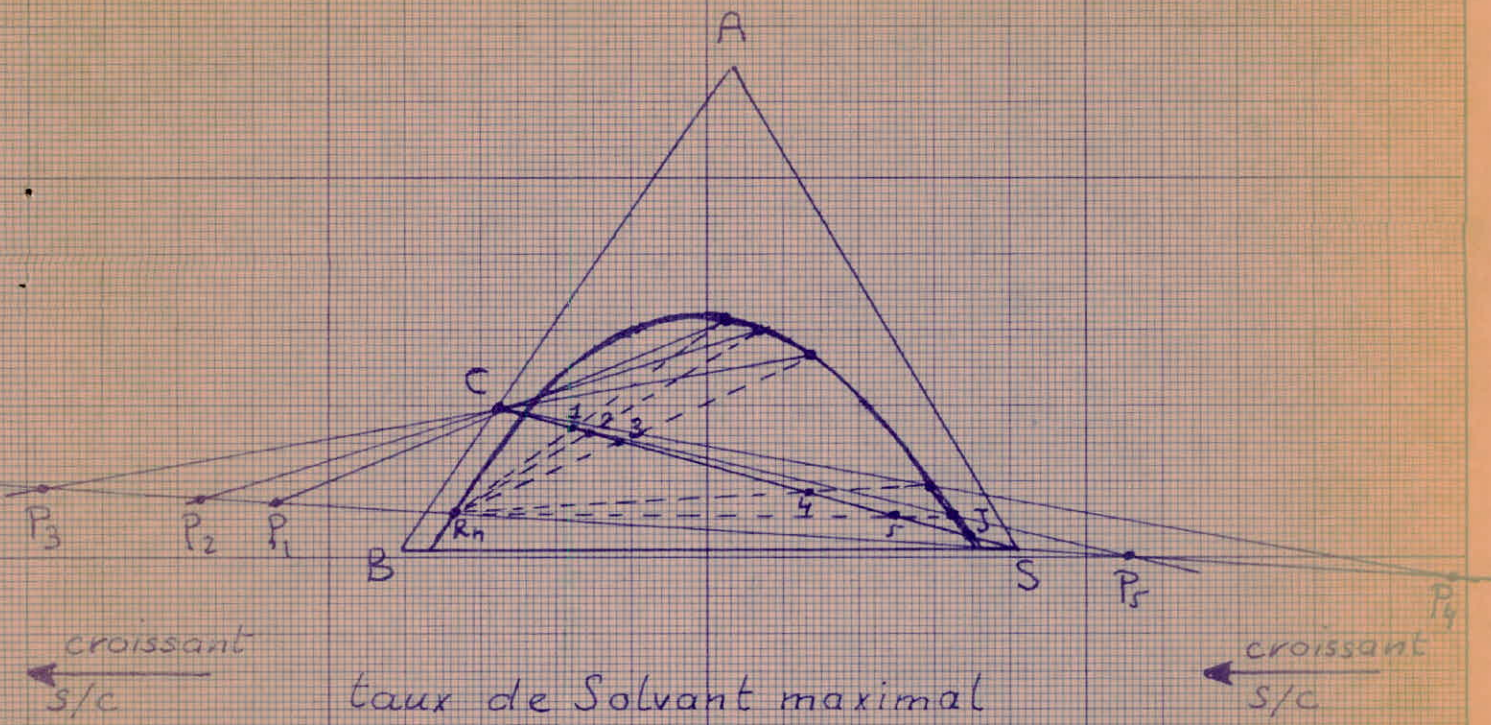
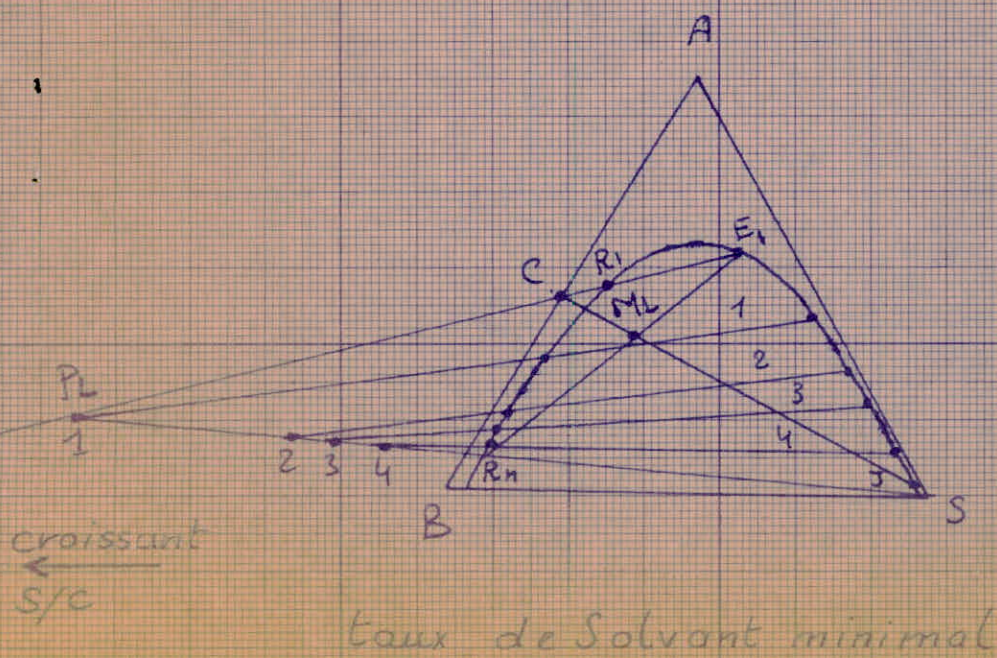


fig. 1.15



4 - Construction en coordonnées rectangulaires

La construction fait appel aux courbes de distribution et opératoire .

La courbe de distribution relie les teneurs en soluté des phases en équilibre . Une ligne d'équilibre du diagramme triangulaire est représentée par un point de la courbe de distribution.

La courbe opératoire traduit les bilans en soluté. Elle relie les titres massiques en A des raffinats R_i à ceux des extraits les croisant E_{i+I} .

Tout point de la courbe opératoire représente donc une droite passant par le pôle sur le diagramme triangulaire.

L'équation de la courbe opératoire s'établit à l'aide du bilan en soluté autour de la section d'appareil comprenant les étages de I à i inclus :

$$C.Z + E_{i+I}.X_{i+I} = R_i .Y_i + E_I . Y_I$$

d'où l'équation de la courbe opératoire :

$$X_{i+I} = \frac{R_i}{E_{i+I}} .Y_i + \frac{E_I.Y_I - C.Z}{E_{i+I}}$$

Ce n'est pas une droite , car R_i et E_{i+I} varient et sont inconnus .

Une construction graphique permet de tracer point par point la courbe opératoire , l'isotherme d'équilibre et le pôle P étant connus , il suffit de tracer les droites passant par P et coupant l'isotherme pour situer les points E_{m+I} et R_m et déterminer ainsi les teneurs en A des solutions correspondantes.

La courbe opératoire est limitée par les points représentant les droites $R_n S$ et CE_I , c'est à dire par le point $U(Y_n, 0)$ et $V(Z, X_I)$.

Au moyen des courbes de distribution et opératoire par construction en escalier, évidente sur la figure I - 16, on détermine alternativement la composition des phases en équilibre et se croisant. Pour des taux de solvant inférieurs au taux minimal une ligne d'équilibre passe par le pôle ; en coordonnées rectangulaires ceci correspond au cas où les courbes de distribution et opératoire ont un point commun.

Il se produit un pincement (Pinch) entre les courbes et la construction précédente ne permet pas d'atteindre V à partir de U. Le nombre d'étages théoriques devient infini c'est ce que montre la figure I - 17.

5 - Cas particuliers simples

a) Raffinats et extraits respectivement sans solvant et diluant

$$(Y_S = X_B = 0)$$

Nous allons utiliser les concentrations suivantes :

$$\xi_i = \frac{Y_{A_i}}{Y_{B_i}} \quad \text{et} \quad \eta_i = \frac{X_{A_i}}{X_{B_i}}$$

Posons de plus, pour la concentration de la charge

$$\xi_0 = \frac{Z_A}{Z_B}$$

On remarque que : $C \cdot Z_B = R_1 \cdot Y_{B_1} = R_i \cdot Y_{B_i} = B$

et que :

$$E_1 \cdot X_{S_1} = E_2 \cdot X_{S_2} = \dots = E_i \cdot X_{S_i} = S$$

L'équation de la courbe opératoire devient :

$$\eta_{i+1} = \frac{B}{S} (\xi_i - \xi_0) + \eta_i$$

avec B et S constants, la courbe opératoire tracée avec les nouvelles unités est une droite.

Ce résultat est d'une très grande importance pratique car si on ne connaît pas l'isotherme ou si on ne peut prélever aucun échantillon dans l'appareil. La connaissance des compositions des solutions entrant et quittant chaque extrémité de l'appareil permet de tracer la droite opératoire. Les points $U(\xi_n, 0)$ et $V(\xi_0, \eta_I)$ étant alors connus.

On dispose donc de la courbe de distribution qui ne dépendant pas du fonctionnement de l'extraction a été établie précédemment du laboratoire et de la droite opératoire tracée à partir des concentrations terminales.

$$b) - (Y_S = X_B = 0) \text{ et } \eta_i = m \xi_i$$

La courbe d'équilibre est une droite, on établit dans ce cas la relation suivante :

$$\xi_n = \frac{E - I}{E^{n+1} - I} \xi_0$$

dans laquelle E représente le groupe $\frac{m \cdot S}{B}$ souvent appelé facteur d'extraction, ce facteur E est le rapport de la pente de la courbe de distribution à celle de la courbe opératoire.

B - CONTRE-COURANT A CONTACT CONTINU

Dans de nombreux types d'appareil , une phase est dispersée au sein de l'autre , les deux liquides s'écoulent à contre-courant sous l'effet de la gravité . Ce fonctionnement correspond au contre-courant continu obtenu , par exemple, dans les colonnes à pulvérisation ou à garnissage . Pour le calcul de l'efficacité dans tel appareil on peut se ramener à la méthode précédente d'évaluation du nombre d'étages théoriques.

On peut aussi utiliser la notion d'unités de transfert plus satisfaisante pour l'esprit car elle est directement déduite des lois réglant le mécanisme du transfert de matière .

Le premier mode de calcul introduit la hauteur équivalente à un étage théorique (H E T) .

Le second mode introduit la hauteur équivalente à une unité de transfert (H U T) .

I - Hauteur équivalente à un étage théorique (H E T)

Découpons par la pensée Fig. I-18, la colonne en sections telles que les phases quittent chacune de ces sections soient en équilibre. Tout tronçon ainsi défini est donc équivalent à un étage théorique. On doit remarquer que les phases en équilibre ne sont pas situées au même niveau , elles sont distantes de la longueur de la section fictive, longueur ordinairement appelée hauteur équivalente à un étage théorique (H E T) .

La hauteur H de l'appareil est alors donnée par la relation :

$$H = N E T \cdot H E T$$

avec N E T étant le nombre d'étages théoriques

et H E T étant l'hauteur équivalente à un étage théorique

2 - Hauteur équivalente à une unité de transfert (HUT)

Nous pouvons écrire les relations suivantes valables pour l'extraction liquide-liquide :

$$(NUT)_A = \int_{X_I}^{X_2} \frac{dX}{X - X^*}$$

$$(NUT)_B = \int_{Y_I}^{Y_2} \frac{-dY}{Y - Y^*}$$

où : $(NUT)_A$ est le nombre d'unité de transfert pour le soluté
 $(NUT)_B$ = = = = = diluant

Les concentrations X^* et Y^* sont celles à l'équilibre, leur sens est précisé par la fig. I - I9 .

La hauteur d'une unité de transfert étant obtenue en divisant la hauteur totale H de l'appareil par le nombre d'unités de transfert , on a donc :

$$(HUT)_A = \frac{H}{(NUT)_A}$$

et $(HUT)_B = \frac{H}{(NUT)_B}$ car $H = HUT \cdot NUT$,

VI-Extraction à contre-courant avec reflux

Il est souvent intéressant d'obtenir un extrait plus riche en soluté que l'extrait E_c obtenu par l'extraction à contre-courant simple . Ceci peut être réalisé en recyclant dans la colonne une fraction de l'extrait déberassé totalement ou en partie du solvant.

Le reflux de raffinat est obtenu en recyclant dans l'appareil une partie du raffinat saturé de solvant .

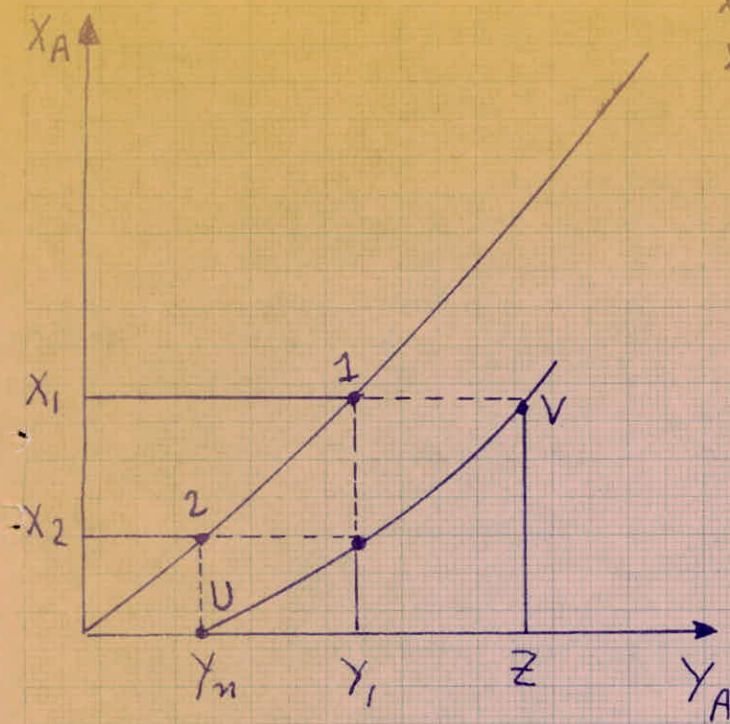


fig. 1.16 - Détermination graphique de l'efficacité

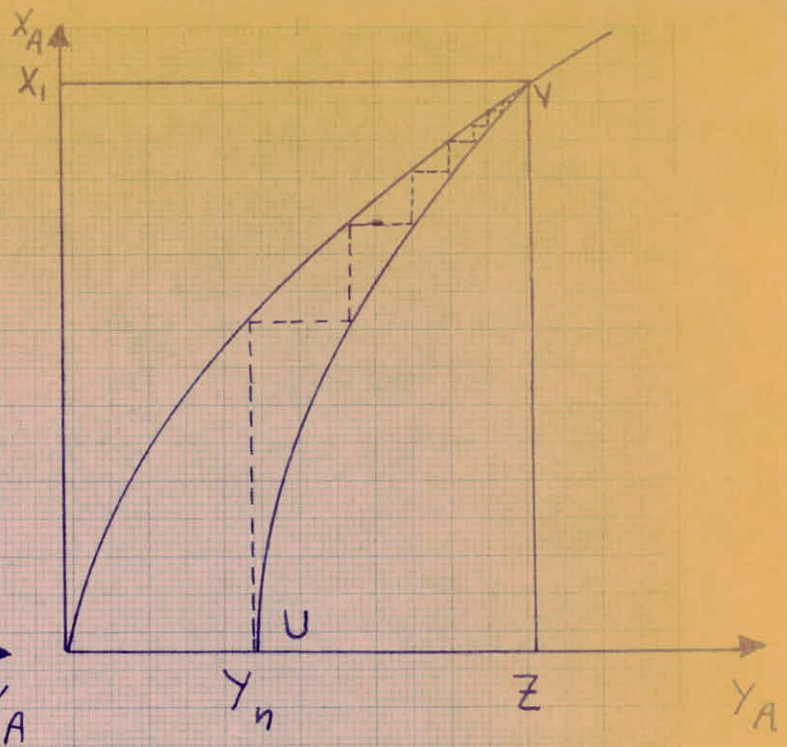


fig. 1.17 - Nombre infini d'étages théoriques

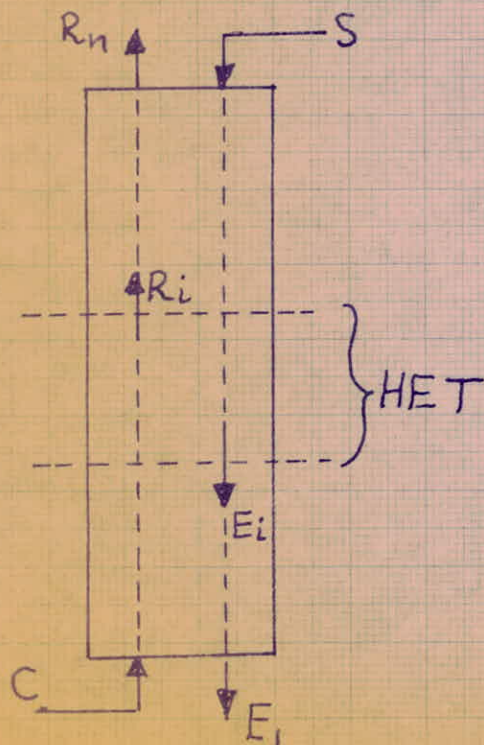


fig. 1.18

Hauteur équivalente à un étage théorique

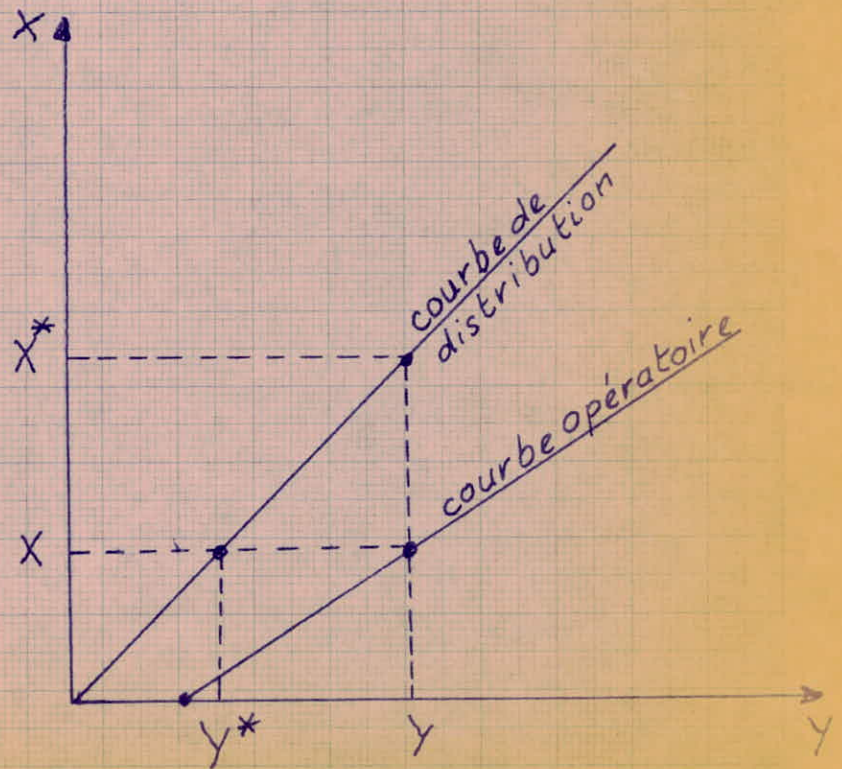


fig. 1.19

Définition des concentrations à l'équilibre

VII - DYNAMIQUE DU TRANSFERT

La recherche des isothermes d'équilibre et du coefficient de partage constitue une première étape importante de la connaissance du phénomène de l'extraction par solvant. Elle permet notamment de déterminer le diagramme-bilan de circulation classique de toute opération de transfert de masse et constitue une approche relativement aux caractéristiques que devront présenter les extracteurs pour obtenir la meilleure efficacité, mais un équilibre n'est jamais atteint, si toutefois il l'est, qu'après un certain temps et l'étude de la cinétique du transfert est nécessaire et importante.

Le problème essentiel se ramène à la détermination du temps nécessaire pour atteindre un point aussi proche que possible de l'équilibre idéal.

- Vitesse de transfert: Il est évident que la vitesse de transfert est proportionnelle à la différence des titres massiques entre l'équilibre et la solution à l'origine (pour l'une ou l'autre phase). Par exemple dans les cas où X_S est le titre massique actuel du soluté dans le solvant et X'_S le titre massique en soluté qui serait en équilibre avec le diluant au contact, on a :

$$V = K (X'_S - X_S)$$

X'_S peut être exprimé en une autre valeur qui fait intervenir m le coefficient de partage, celui-ci est le rapport des titres massique dans les phases (solvant) et (diluant) à l'équilibre :

$$m = \frac{X'_S}{Y_B}$$

Il en résulte que $X'_S = m \cdot Y_B$ et $V = K (m \cdot Y_B - X_S)$

Cette expression est très générale et ne s'applique pas seulement au transfert survenant dans le système.

K est le coefficient de transfert ou conductance globale de transfert, l'expression $(m \cdot Y_B - X_S)$ est le facteur de potentialité.

- Traversée de l'interface-théorie de double film:

Les deux milieux (diluant) et (solvant) sont séparés par un interface. De part et d'autre de l'interface se trouvent deux films servant à l'échange et dans lesquels les titres massiques du soluté peuvent varier en fonction de la distance à l'interface.

La figure I - 20 permet de préciser cette explication.

Au début de l'opération les titres massiques Y_B et X_S sont uniformes dans chacune des phases. Au cours d'une première étape le soluté pénètre dans les zones de transition dont les titres massiques en chaque point (Y_{BI} et X_{SI}) sont variables avec le temps. C'est un régime transitoire caractérisé par une certaine durée dite (temps d'induction ou de pénétration).

Ensuite les titres massiques sont équilibrés, le régime stationnaire est atteint.

Dans la théorie des deux films on suppose que le temps de pénétration (régime stationnaire) est négligeable et que le transfert n'est pas turbulent mais a lieu par diffusion moléculaire (lié au choc entre molécules).

Lewis et Whitman ont exprimé la conductance globale du transfert de la manière suivante :

$$\frac{I}{K} = \frac{m}{K_B} + \frac{I}{K_S}$$

K_B et K_S sont les conductances de transfert dans les deux phases d'alimentation et d'extraction.

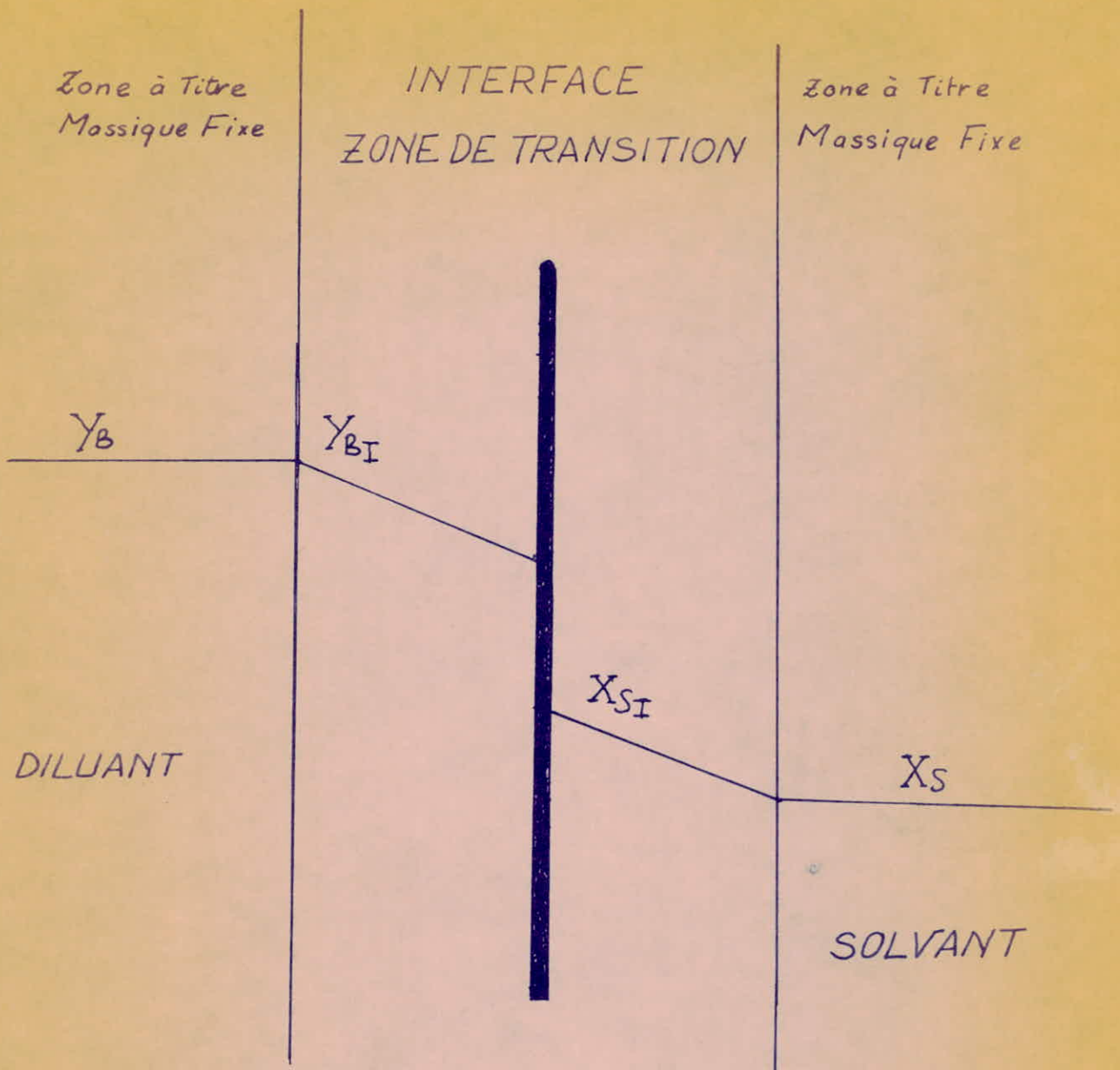


Fig. 1.20

Ce sont des grandeurs respectivement égales à $\frac{D_B}{l_B}$ et $\frac{D_S}{l_S}$
où D_B et D_S sont les diffusivités moléculaires du soluté dans les
deux phases (diluante) et (solvant) et l_B et l_S les épaisseurs,
d'ailleurs mal connues; des films minces dans lesquels l'écoulement
est laminaire.

- Influence de la surface des gouttes : Le diamètre moyen des
gouttes créées lors du phénomène d'extraction, et donc leur sur-
face spécifique est un facteur également plus important de la
cinétique de l'extraction .

PARTIE
EXPERIMENTALE

I - Diagramme Ternaire d'un Système de 3 Liquides
(Acétone - n-Heptane - Eau)

Suivant la règle des phases de Gibbs la variation (V) d'un système, ou nombre de degrés de liberté, est donnée par la relation :

$$V = C - P + 2$$

où C est le nombre des constituant

P est le nombre des phases

2 étant les 2 degrés de liberté correspondants à la pression et à la température.

Si nous fixons la température et la pression la relation devient:

$$V' = C - P$$

Et pour un système ternaire $V' = 3 - P$

Le nombre des phases étant I ou 2 dans un tel système.

On utilise le système de coordonnées triangulaire, les angles correspondent aux constituants purs A, B et S, on porte la proportion d'un constituant, A par exemple sur des droites tracées parallèlement au côté opposé au sommet A.

I - Détermination de la courbe d'équilibre ou courbe de miscibilité ou courbe de démixtion à 18°C

Densité de l'Acétone (A) = 0,792

Densité de l'Heptane (B) = 0,68

= = de l'Eau (S) = 1,000

On prend des mélanges volumiques Heptane-Eau (2 phases) et on ajoute de l'Acétone jusqu'à la disparition des deux phases. le point respectif du mélange ternaire ainsi obtenu est donc sur la courbe d'équilibre.

Fig. 2.1

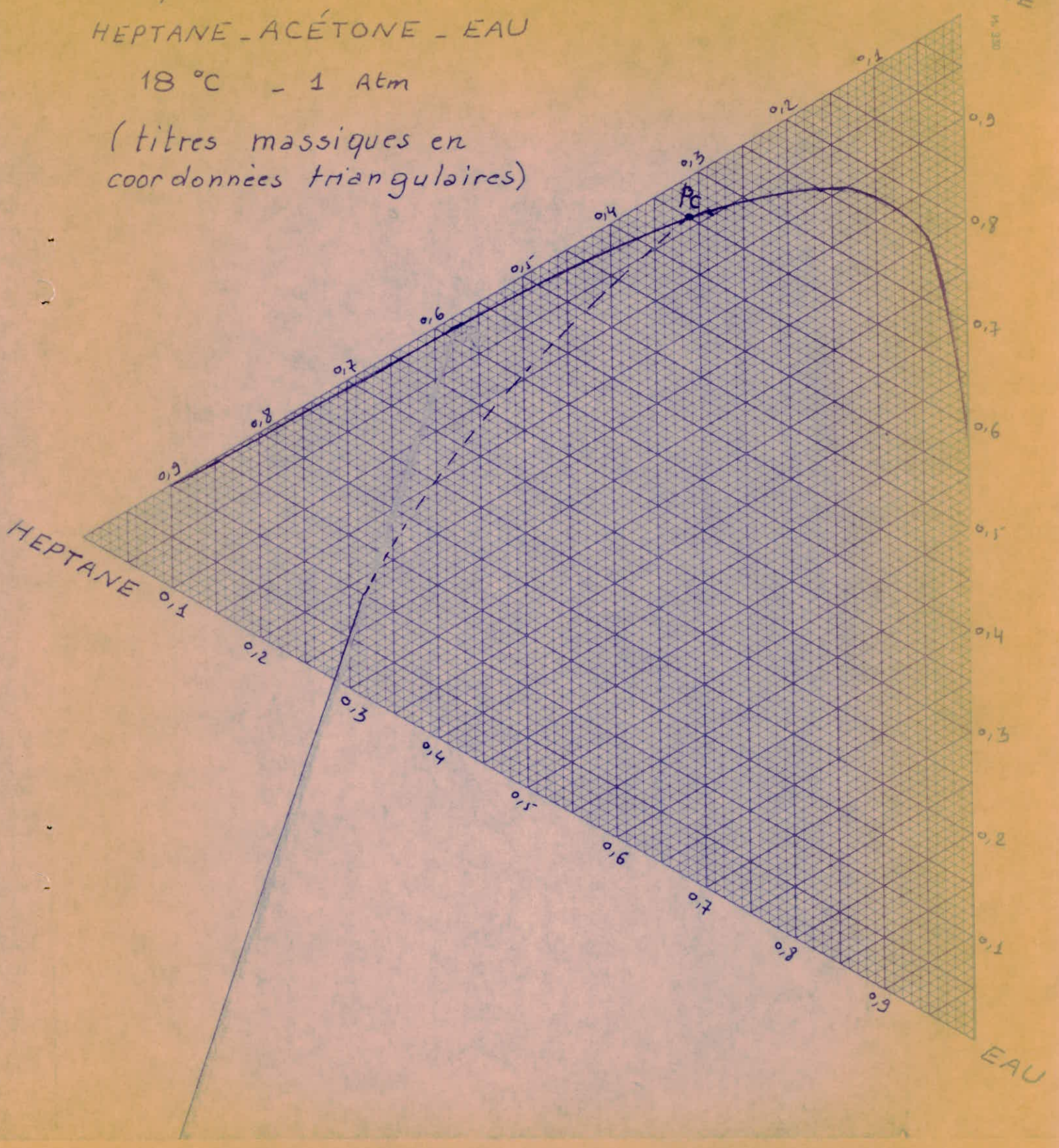
DIAGRAMME D'ÉQUILIBRE ACÉTONE

Système

HEPTANE - ACÉTONE - EAU

18 °C - 1 Atm

(titres massiques en coordonnées triangulaires)



Systeme
HEPTANE - ACÉTONE - EAU
25 °C - 1 Atm
(titres massiques en
coordonnées triangulaires)

Fig. 21'

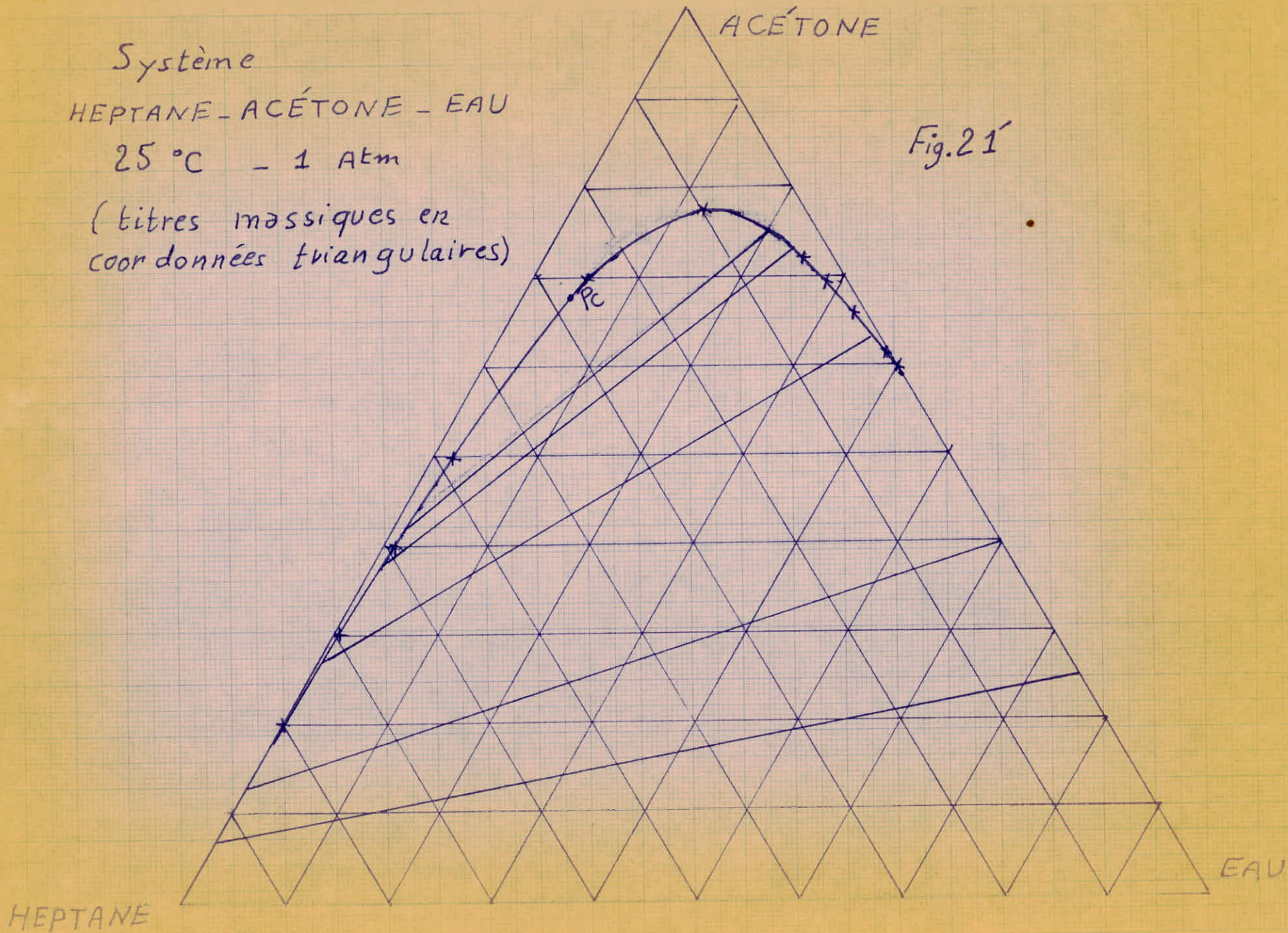


TABLEAU I

HEPTANE			ACETONE			EAU		
Volume en cm ³	Masse en g	Titre Massique	Volume en cm ³	Masse en g	Titre Massique	Volume en cm ³	Masse en g	Titre Massique
10	6,8	0,435	11	8,7	0,558	0,1	0,1	0,007
9,5	6,47	0,405	12	9,5	0,575	0,5	0,5	0,02
9	6,1	0,277	18,8	14,85	0,673	1,1	1,1	0,05
8	5,45	0,198	26	20,06	0,73	2	2	0,072
7	4,76	0,146	31,3	24,7	0,76	3	3	0,084
6	4,07	0,115	34,5	27,3	0,773	4	4	0,112
5	3,4	0,092	36,6	28,7	0,775	5	5	0,133
5	3,4	0,408	6	4,74	0,57	0,2	0,2	0,022
4	2,7	0,715	37	29,2	0,77	6	6	0,1585
3	2,04	0,0545	36	28,4	0,76	7	7	0,186
2	1,36	0,0385	33	26	0,736	8	8	0,226
1	0,68	0,0229	26	20,06	0,675	9	9	0,3
0,5	0,34	0,0127	21,5	17	0,633	9,5	9,5	0,355
0,1	0,068	0,008	9	7,1	0,61	4,5	4,5	0,382

ISOTHERME D'EQUILIBRE

Par cette méthode on obtient des points de la courbe d'équilibre: on connaît la densité et le volume de chaque constituant donc on peut calculer les masses $m = V.d$ (V = volume, d = densité) et les titres massiques de chaque constituant:

$$X_A = \frac{m_A}{m_A + m_B + m_S}$$

$$X_B = \frac{m_B}{m_A + m_B + m_S}$$

$$X_S = 1 - (X_A + X_B)$$

Après on apporte les points sur le diagramme triangulaire et on construit l'isotherme de miscibilité (Fig. 2 - I) Tableau - I. La courbe d'équilibre délimite la lacune de miscibilité des trois constituants c.à.d. la zone où la solution se sépare en deux phases . La figure 2 -I' représente la courbe de miscibilité dans la littérature à 25°C .

Remarque 1 : Tous les Hydrocarbures saturés aliphatiques $C_n H_{2n+2}$ sont insolubles dans l'eau. Ils sont , par contre , très solubles les uns dans les autres donc la courbe d'équilibre Acétone - n-Heptane-eau commence par le point S et se termine par le point B .

Remarque 2 : On s'assurera avant chaque opération que les fioles décanteurs ou béciers utilisés sont propres et secs.

Remarque 3 : Pour maintenir la température constante nous utiliserons un thermostat.

FIG 2.2

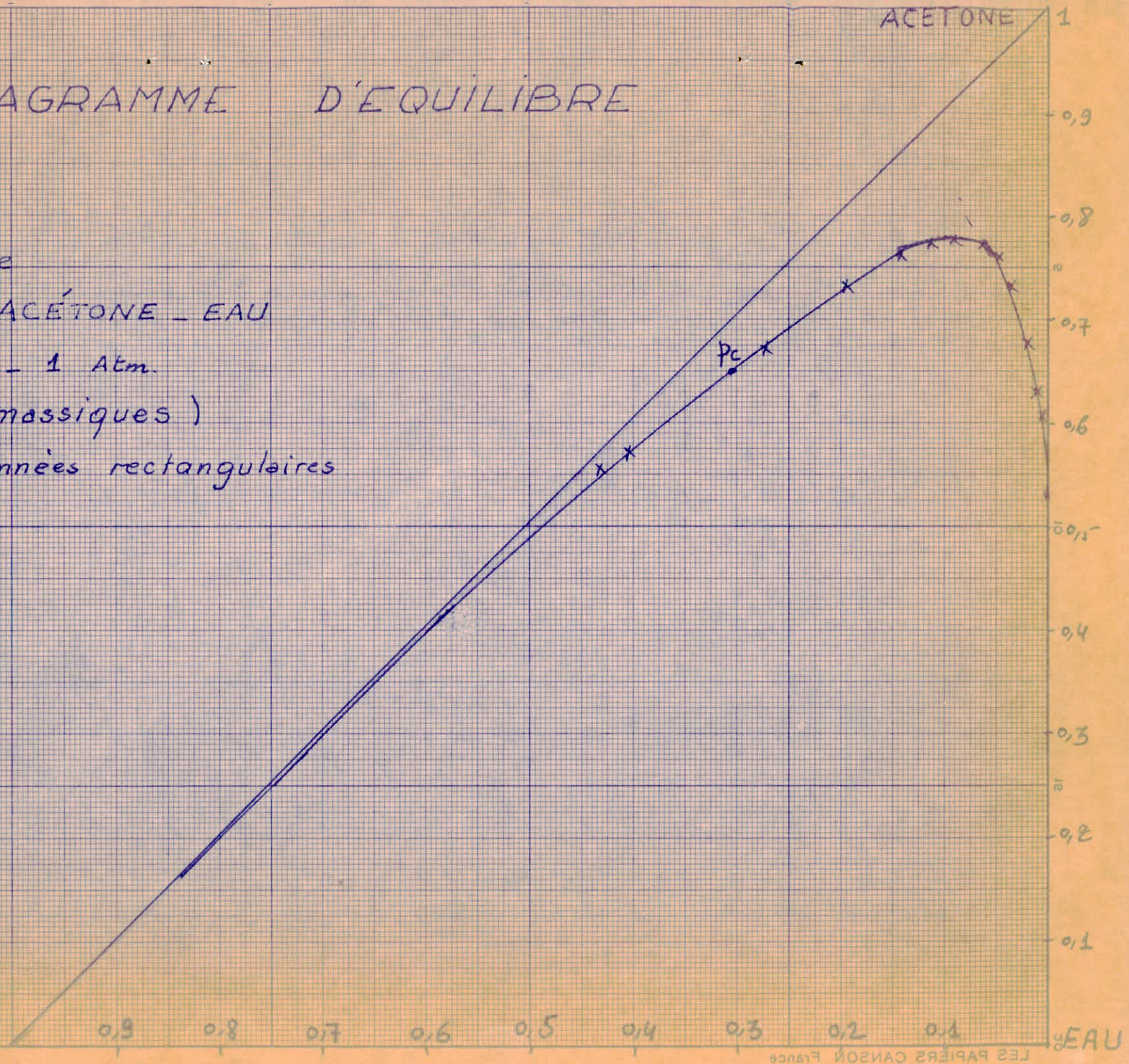
DIAGRAMME D'EQUILIBRE

ACETONE 1

Systeme
 HEPTANE - ACÉTONE - EAU
 18 °C - 1 Atm.
 (titres massiques)
 en coordonnées rectangulaires

HEPTANE

EAU



Coordonnées rectangulaires : (Fig. 2 -2)

Dans certains cas particuliers , on préfère la représentation en coordonnées rectangulaires plusieurs modes de représentation ont été proposés par divers auteurs , le plus important semble être celui de JANECKE dans lequel on porte en abscisse

$$X \hat{=} \frac{\% B}{\% A + \% B} = \frac{\text{Corps B}}{\text{corps A} + \text{corps B}}$$

Les pourcentages étant des fractions massiques , et en ordonnée

$$Y = \frac{\% S}{\% A + \% B} = \frac{\text{Solvant}}{\text{corps A} + \text{corps B}}$$

Les calculs sont effectués de la même manière que pour le diagramme triangulaire, mais il faut remarquer que pour les phases débarrassées du solvant comme dans le diagramme triangulaire, la ligne d'équilibre RE passe par le point M et le rapport des phases en présence est donné par :

$$\frac{ME}{MR} = \frac{\text{Raffinat sans solvant}}{\text{extrait sans solvant}}$$

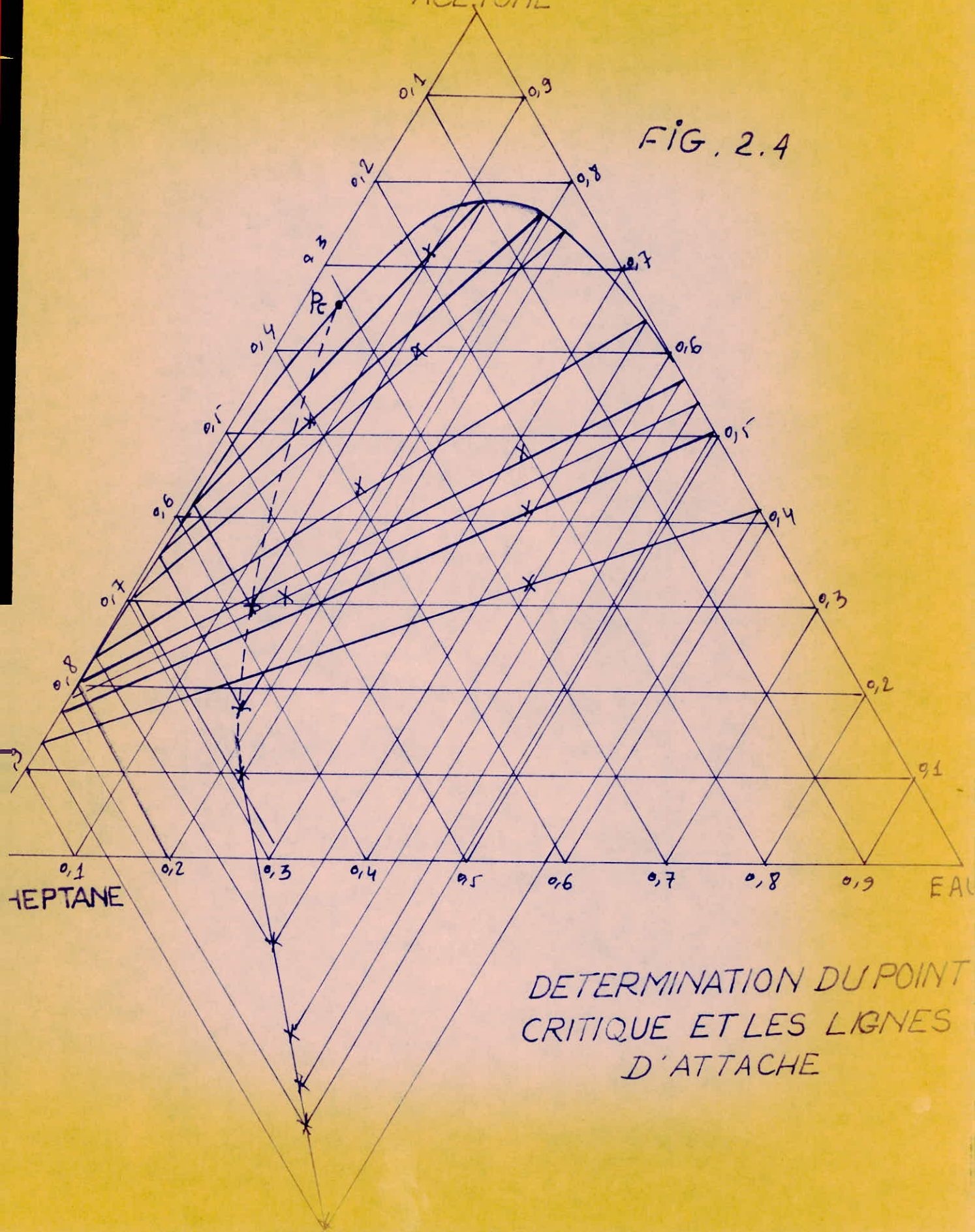
2 - Détermination des lignes d'attache (Fig. 2 -4 , Tableau II)

Cette partie ne pourra être effectuée qu'une fois connue la courbe de démixtion , qui est nécessaire pour le calcul des résultats de cette partie ainsi que les indices de réfraction en chaque point .

- Préparer des mélanges Acétone - Heptane - Eau , ces mélanges devront être préparés à l'aide de pipettes précises.
- Séparer les phases à l'aide des décanteurs .
- Déduire le pourcentage en Acétone à l'aide de la courbe d'étalonnage (Indice de réfraction = f (pourcentage de l'Acétone dans le mélange)) , de chacune des deux phases et placer ce pourcentage

ACETONE

FIG. 2.4



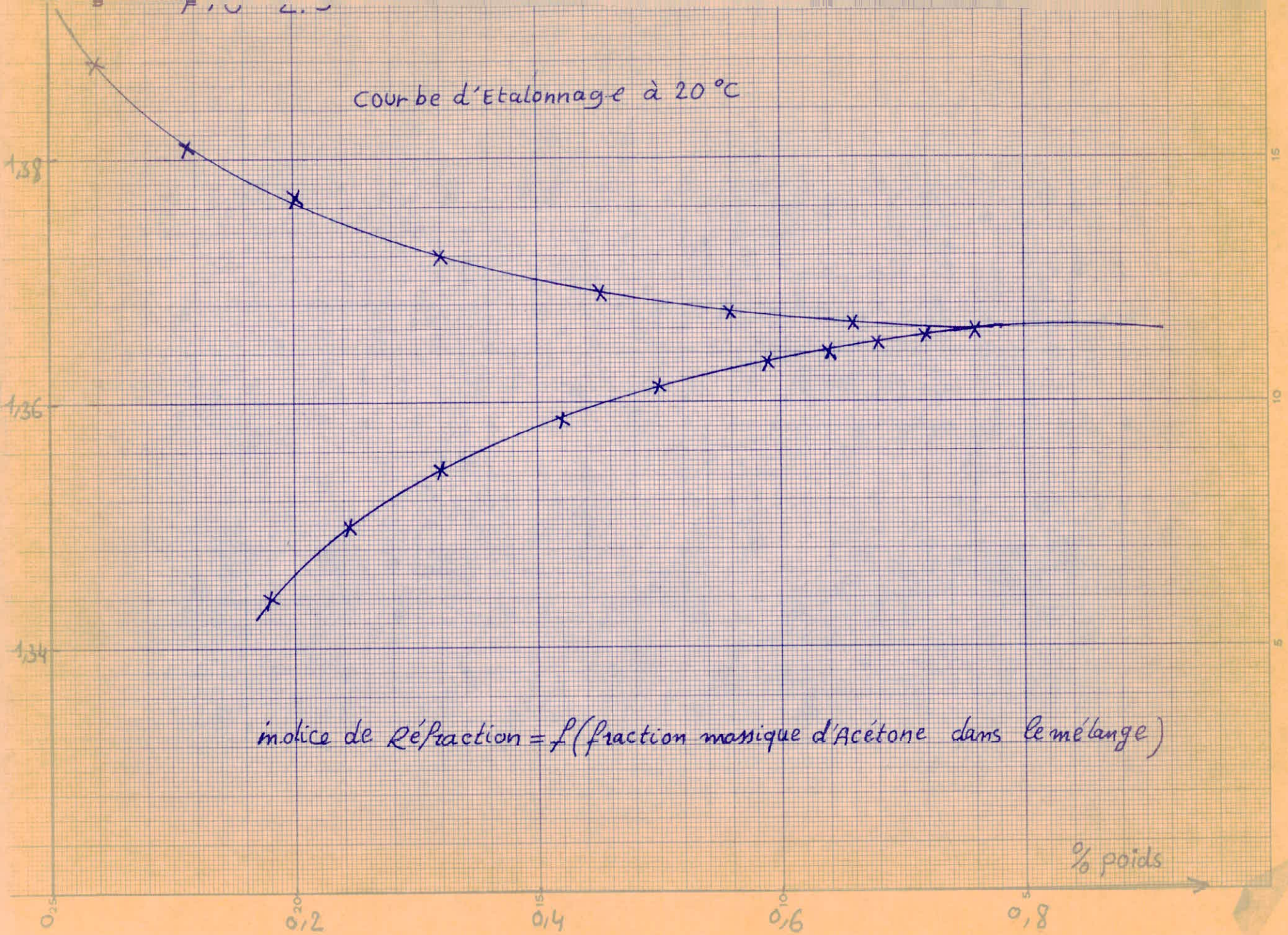
DETERMINATION DU POINT
CRITIQUE ET LES LIGNES
D'ATTACHE

TABLEAU II

HEPTANE			ACÉTONE			EAU		n_D^{20}		Titre Massique D'ACETONE	
Volume cm ³	Masse g	Titre Massique	Volume cm ³	Masse g	Titre Massique	Masse g	Titre Massique	Phase Riche en S	Phase Riche en B	Phase Riche en S	Phase Riche en B
10	6,8	0,208	20	15,8	0,495	10	0,307	1,363	1,38	0,572	0,2
10	6,8	0,238	15	11,85	0,415	10	0,347	1,362	1,3815	0,514	0,172
20	13,6	0,447	15	11,85	0,39	5	0,163	1,364	1,381	0,64	0,184
5	3,4	0,256	10	7,90	0,595	2	0,149	1,364	1,3765	0,64	0,3
10	6,8	0,535	5	3,95	0,31	2	0,155	1,3625	1,381	0,544	0,184
10	6,8	0,384	10	7,90	0,447	3	0,169	1,364	1,379	0,64	0,23
15	10,2	0,532	5	3,95	0,206	5	0,262	1,361	1,383	0,472	0,14
10	6,8	0,276	10	7,90	0,32	10	0,404	1,36	1,383	0,42	0,14

LES LIGNES D'ATTACHE

FIG. 2.1
Courbe d'Etalonnage à 20°C



indice de Réfraction = f (fraction massique d'Acétone dans le mélange)

TABLEAU III

TITRE MASSIQUE ACETONE	TITRE MASSIQUE HEPTANE	TITRE MASSIQUE EAU	n_D^{20}
0,18	0	0,82	1,344
0,244	0	0,756	1,35
0,32	0	0,68	1,3544
0,42	0	0,58	1,3588
0,5	0	0,5	1,361
0,59	0	0,41	1,363
0,64	0,01	0,35	1,364
0,68	0,015	0,305	1,3648
0,72	0,025	0,255	1,3656
0,76	0,04	0,2	1,366
0,66	0,3	0,04	1,3664
0,56	0,42	0,02	1,3678
0,45	0,54	0,01	1,369
0,32	0,67	0,01	1,372
0,2	0,8	0	1,3768
0,11	0,89	0	1,381
0,04	0,96	0	1,388

COURBE D'ETALONNAGE

INDICE DE REFRACTION = f (titre massique de l'ACETONE)

sur le diagramme d'équilibre . Les points E et R intersection de la courbe d'équilibre avec les parallèles correspondants aux pourcentages en Acétone calculés, ainsi que les points H correspondant aux mélanges initiaux

3 - Courbe d'étalonnage

Indice de réfraction = f (Titre massique de l'acétone dans le mélange)

On apporte en abscisse le titre massique de l'Acétone dans le mélange et en ordonnée l'Indice de réfraction à 20°C ,
Fig. 2 - 5 -- Tableau III .

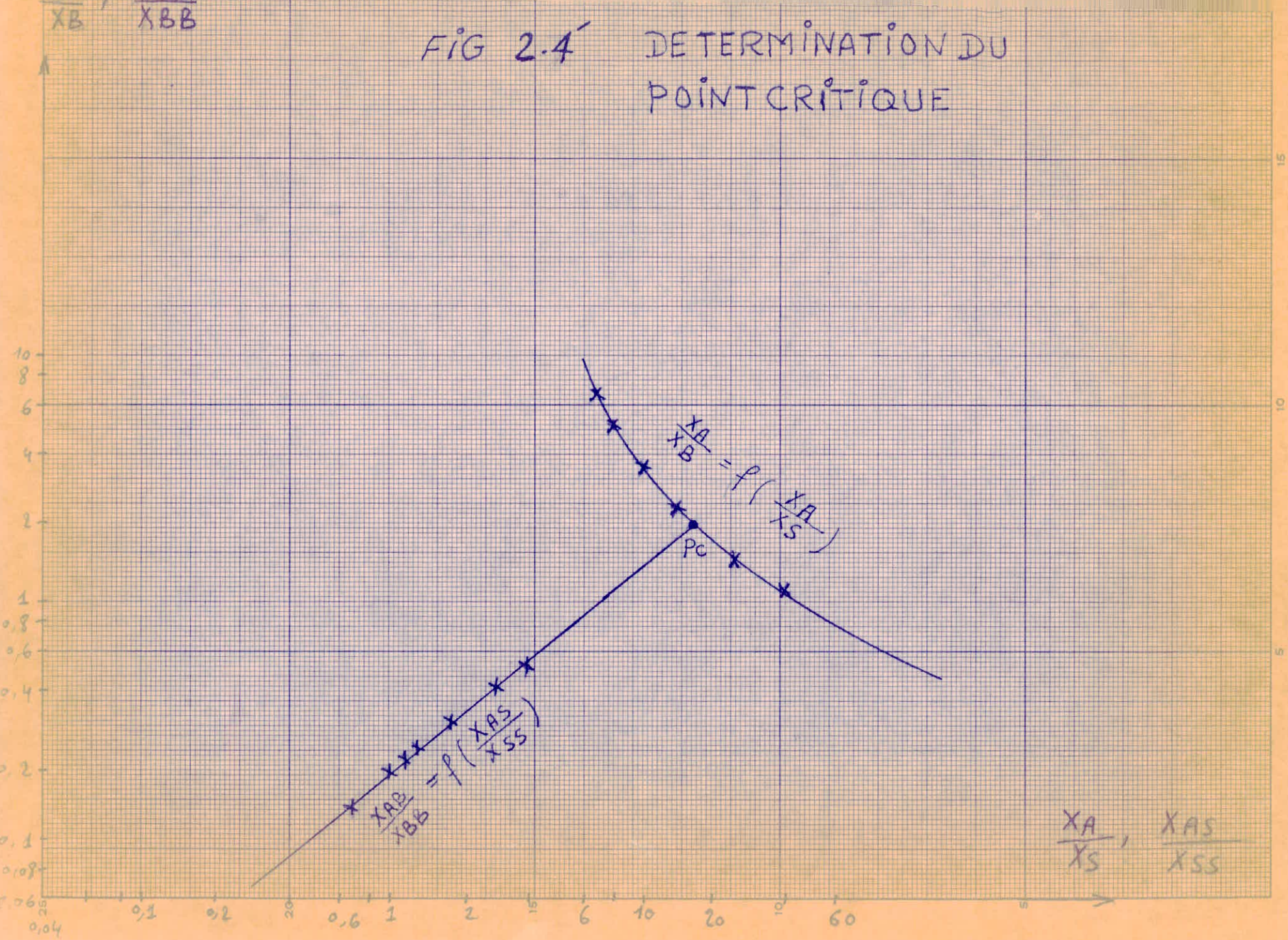
4 - Détermination du point critique:

La détermination du point critique est indispensable pour le tracé définitif de l'isotherme de solubilité ,les lignes d'équilibre déterminées expérimentalement ne nous permettent pas d'obtenir entièrement l'isotherme de solubilité . On utilise des méthodes graphiques pour situer le point critique.

1ère méthode graphique (Fig. 2 - 4) .

Nous avons utilisé la méthode proposée par les International Critical Tables et par Sherwood, cette méthode consiste à tracer à partir des points représentant la composition de raffinats des parallèles à la branche AS et à partir des points représentant la composition des extraits des parallèles à la branche AB, l'intersection de ces parallèles nous donne une courbe qui doit couper l'isotherme au niveau du point critique.
Dans le cas le plus favorable cette courbe est une droite .

FIG 2.4 DETERMINATION DU POINT CRITIQUE



DETERMINATION DU POINT CRITIQUE - TABLEAU IV

COURBE D'ÉQUILIBRE

X_A	X_B	X_S	X_A/X_S	X_A/X_B
0,55	0,435	0,018	30,05	1,265
0,575	0,405	0,022	26	1,42
0,675	0,28	0,045	15	2,41
0,73	0,20	0,07	10,04	3,65
0,76	0,15	0,09	8,45	5,06
0,775	0,115	0,11	7,05	6,75

COURBE DE CORRELATION

X_{AS}	X_{SS}	X_{AB}	X_{BB}	X_{AS}/X_{SS}	X_{AB}/X_{BB}
0,42	0,58	0,135	0,865	0,725	0,156
0,51	0,49	0,17	0,83	1,04	0,205
0,545	0,445	0,19	0,81	1,2	0,235
0,57	0,43	0,21	0,78	1,33	0,27
0,64	0,35	0,24	0,75	1,82	0,32
0,74	0,22	0,3	0,69	3,37	0,435
0,76	0,19	0,33	0,66	4	0,5

2 ième méthode graphique (Fig 2 - 4' -- Tableau IV)

L'équation de la courbe de corrélation peut s'écrire :

$$\frac{X_{AB}}{X_{BB}} = K \left(\frac{X_{AS}}{X_{SS}} \right)^m$$

Si on prend le log on obtient :

$$\log \frac{X_{AB}}{X_{BB}} = m \log \frac{X_{AS}}{X_{SS}} + \log K$$

où m et K sont des constantes pour un système isotherme.

L'équation permet en particulier la détermination exacte du point critique.

Si on trace $\log \frac{X_{AB}}{X_{BB}} = f \left(\log \frac{X_{AS}}{X_{SS}} \right)$

on trouve une droite son intersection avec le tracé :

$$\log \frac{X_A}{X_B} = f \left(\log \frac{X_A}{X_S} \right)$$

obtenu en prélevant des points sur la courbe de démixtion au voisinage de la position présumée du point critique (P_c), donne la position exacte du point critique.

X_{AB} : % en A de la phase riche en B .

X_{AS} : % en A de la phase riche en S .

X_{BB} : % en B de la phase riche en B .

X_{SS} : % en S de la phase riche en S .

X_A, X_B, X_S sont des pourcentage de A , B , S dans le mélange sur la courbe d'équilibre .

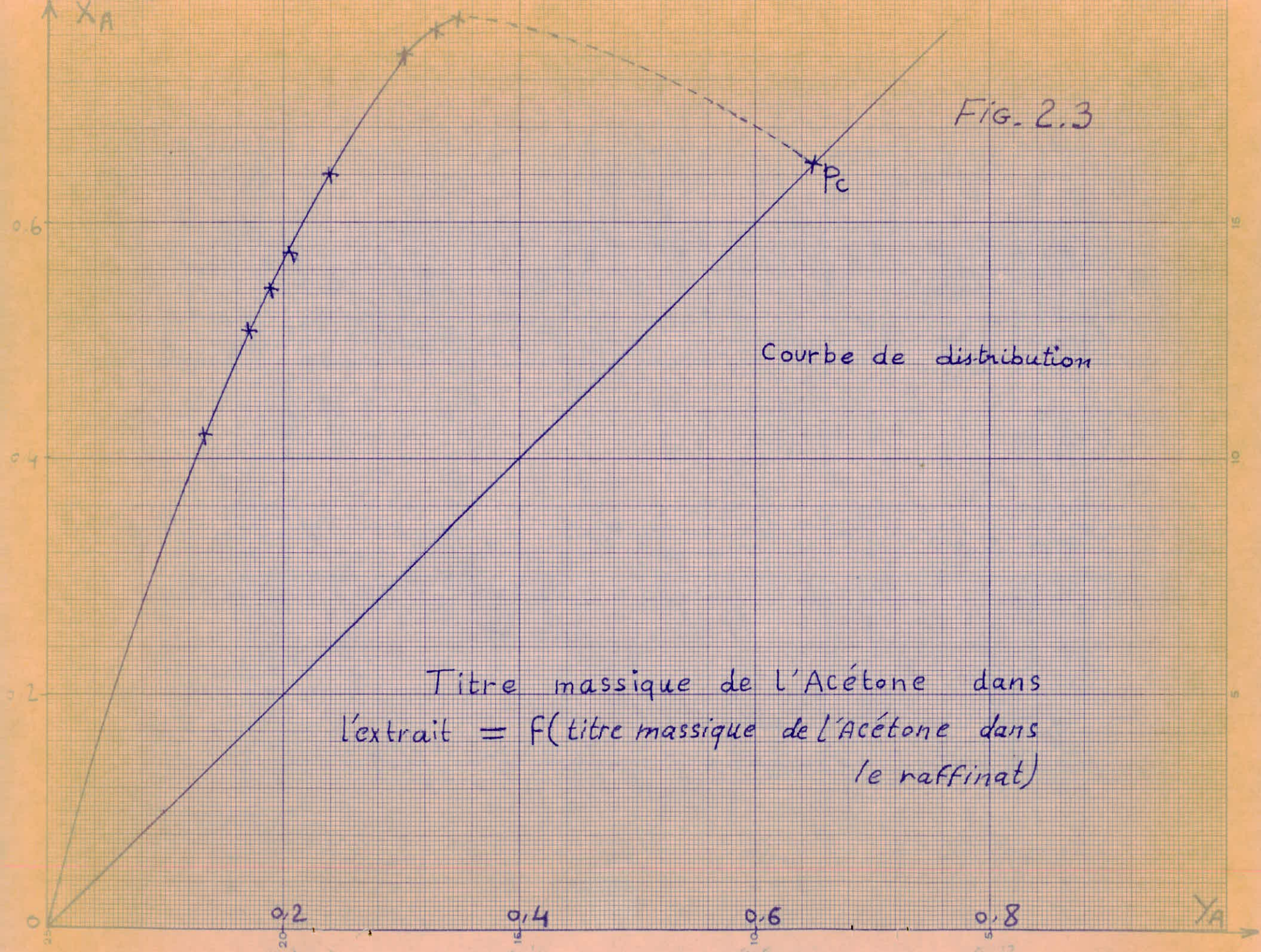
5 - Courbe de Distribution (Fig. 2 - 3 -- Tableau V)

En traçant X_A = f (Y_A) pour les phases en équilibre on obtient une courbe qui s'appelle le courbe de distribution .

X_A = le pourcentage de A dans l'extait

Y_A = le pourcentage de A dans le raffinat .

FIG. 2.3



Titre massique de l'Acétone dans l'extrait = f (titre massique de l'Acétone dans le raffinat)

TABLEAU V

<i>COURBE DE DISTRIBUTION</i>	
X_A	Y_A
0,42	0,135
0,51	0,17
0,545	0,19
0,57	0,21
0,74	0,24
0,76	0,3
0,77	0,335

APPAREILLAGE

d'extraction par solvant

INTRODUCTION

Les extracteurs liquide-liquide ont tous pour but de :

- Mélanger intimement les solutions ; en effet, le transfert de soluté est d'autant meilleur que la dispersion d'une phase dans l'autre est plus grande . Ce mélange s'effectue soit dans les colonnes elles mêmes soit dans les mélangeurs des groupes mélangeurs-décanteurs.
- Séparer les phases obtenues. La séparation est réalisée soit dans les zones élargies à chaque extrémité des colonnes, soit dans les décanteurs. Ils diffèrent, en particulier, par la façon dont ils réalisent le contact entre les phases .

I - Appareils sans apport d'énergie extérieure

a - Colonne à pulvérisation

Les colonnes à pulvérisation, bien que simple, peu coûteuse et pouvant traiter de larges quantités de produits , sont utilisées principalement dans le cas de séparations aisées en raison de leur faible efficacité.

b - Tours à chicanes

Ce sont des colonnes verticales , garnies d'écrans disposés en chicanes et pour but d'augmenter la turbulence des liquides.
Exemple d'utilisation: Extraction de l'acide acétique des produits de distillation du bois.

c - Colonnes à plateaux perforés

Exemple d'utilisation : Traitement des huiles lubrifiantes au Phénol ; dans ce cas, la plupart des tours contiennent 14 à 20 plateaux .

d - Colonnes à garnissage :

Exemples d'utilisation :

- Traitement des produits pétroliers par le furfural ou SO_2
- Élimination de H_2S des coupes de pétrole.
- Traitement des produits organiques corrosifs.

2 - Appareils avec apport d'énergie extérieure

a - Mélangeurs-Décanteurs :

Exemples d'utilisation :

- Procédé Duosol du traitement des huiles.
- Séparation butadiène-hydrocarbures en C_4 par l'Acétate Ammoniacal de cuivre;
- Extraction du Plutonium et des produits de fission.

b - Colonnes à agitateurs rotatifs :

Exemples d'utilisation :

- Purification de détergents synthétiques.
- Traitement au furfural des huiles lubrifiantes.
- Extraction des aromatiques.

c - C O L O N N E A P U L S A T I O N :

La turbulence des liquides dans une colonne peut être augmentée par l'imposition d'un écoulement sinusoïdal supplémentaire. Le dispositif mécanique de pulsations (soufflet ou pompe sans clapet) peut être à une colonne à garnissage existante ou faire partie d'un appareil spécialement conçu tel que les colonnes à plateaux perforés sans rétrograde dont VAN DISCK eut le premier l'idée .

Les appareils à plateaux comportent ordinairement des plateaux espacés de 5 cm, perforés de trous de 2 à 3 mm de diamètre.

La surface perforée étant voisine de 20% . Les pulsations couramment employées correspondent à des fréquences variant entre 60 et 100 coups/mn et des amplitudes comprises entre 1 et 3 cm, (dans l'appareil que nous disposons les fréquences varient entre 0 et 120 c/mn et les amplitudes varient de 0 à 16 mm.)

Les colonnes de large diamètre , même équipées de redistributeurs, ne permettent pas d'atteindre de hautes efficacités .Ordinairement, les colonnes à pulsations à plateaux ont un diamètre inférieur à 60 cm.

Les avantages présentés par ces appareils sont :

- La haute efficacité due à l'augmentation de l'aire de contact entre les solutions et de la turbulence.

- La grande souplesse d'utilisation en raison des variables opératoires supplémentaires (amplitudes et fréquences) sur lesquelles on peut agir pour modifier les performances de l'appareil. Ceci facilite aussi l'extrapolation des résultats pour la construction de colonnes importantes.

- Les colonnes à plateaux gardent sensiblement l'équilibre à l'arrêt,

- La grande simplicité mécanique et la facilité d'utilisation qui prend toute son importance dans l'énergie atomique où les parties mécaniques mobiles doivent être supprimées dans les cellules actives.

Les inconvénients principaux présentés par les colonnes à pulsation

- La capacité de ces appareils est limitée; en effet, les débits diminués par l'accroissement de la résistance à l'écoulement due à l'augmentation de l'agitation . Les colonnes à plateaux ont cependant des capacités convenables très supérieures à celles des colonnes à garnissage.

- Les pulsations du liquide ont tendance à favoriser la formation d'émulsion.

- Les effets de mélange axial (diffusion longitudinale) sont assez importants pour gêner le fonctionnement à contr-courant de l'appareil et par suite diminuer son efficacité.

- Le coût de fonctionnement de l'extraction est relativement élevé car il faut lui fournir de l'énergie. Ces appareils ne doivent pas être comparés aux tours qui traitent des quantités énormes de produits mais sans leur subir une extraction très poussée (colonne à garnissage par exemple). Au contraire, les colonnes à pulsation sont des appareils très efficaces à mettre en œuvre principalement pour les séparations difficiles.

Voir Fig. 2 - 6

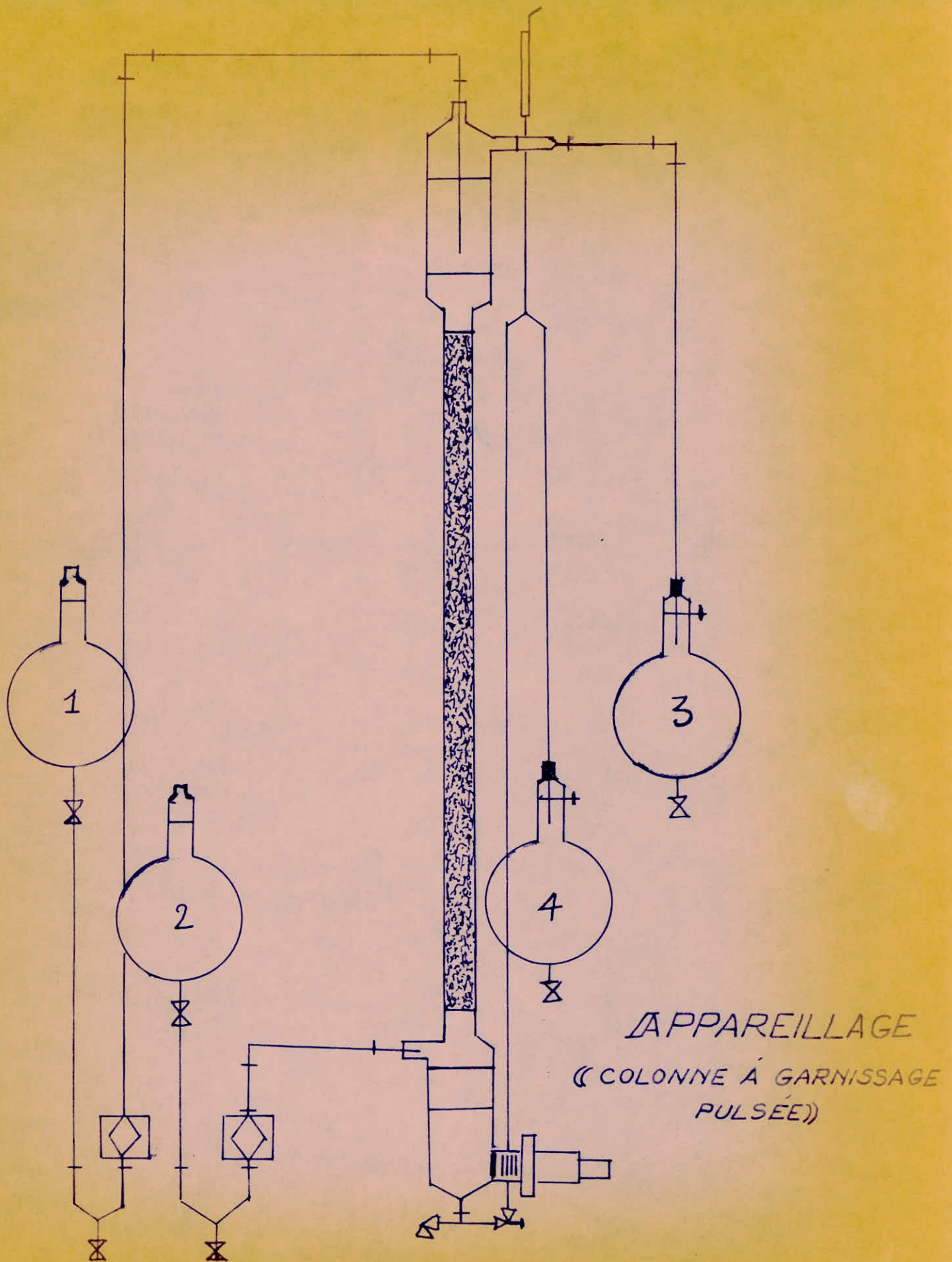


fig. 2.6

Colonne { Diamètre Nominal = 50mm
Type de garnissage: Raschig en verre 10x10
Hauteur de garnissage = 3 500 mm

Zone de décantation { Diamètre Nominal = 100 mm
Hauteur = 350 mm

Pulseur { Modèle E.I.V.S
Diamètre = 100 mm
Fréquence varie de 0 à 120 c/mn
Amplitude varie de 0 à 16 mm
Pression d'air d'alimentation = 5 bars

Reglage de

l'interphase par : Crosse réglable en hauteur + robinet pointes

Charpente { Bâti tubulaire : Tube 26 x 34
Encombrement au sol = 1 500 x 1 000 mm
Hauteur totale = 5 600 mm

EXEMPLE DE TRAVAUX PRATIQUES

La meilleure méthode d'appréciation de l'efficacité d'une colonne d'extraction liquide-liquide est certainement la détermination du nombre d'étages théorique de l'appareillage étudié.

Ce nombre d'étages théoriques, dans le cas d'une colonne à garnissage, dépend de la géométrie du garnissage. Elle est aussi liée à l'utilisation éventuelle d'une pulsation de la colonne, et variera selon l'amplitude et la fréquence de la pulsation.

La détermination expérimentale du nombre de plateaux théoriques sera faite, par exemple, en étudiant le système ternaire: Acétone n-Heptane-Eau. La solution à extraire étant en mélange Acétone-n-Heptane (Phase légère), le solvant d'extraction était l'eau (phase lourde).

a) Variation du nombre d'étages théoriques en fonction du rapport volume solution / volume Solvant Fig. 2-7' Tableau VI.

Cette détermination est faite en régime non pulsé. Phase légère Acétone 40 % n-Heptane 60 %. Phase lourde: eau.

Le nombre d'étages théoriques varie entre 1,2 et 2,4 pour un rapport volume solution / volume solvant variant de 1 à 7.

b) Variation du nombre d'étages théoriques en régime pulsé en fonction de la fréquence des pulsation à amplitude constante

(Fig. 2-8 - Tableau VII)

Phase légère : Acétone 40 % n-Heptane 60 %

Phase lourde : Eau .

Rapport Solution / Solvant = 6,95.

Amplitude = 6 mm.

Le nombre d'étages théoriques varie dans ces conditions entre : 2,4 et 16 pour une variation de fréquence de 0 à 100 C/mn

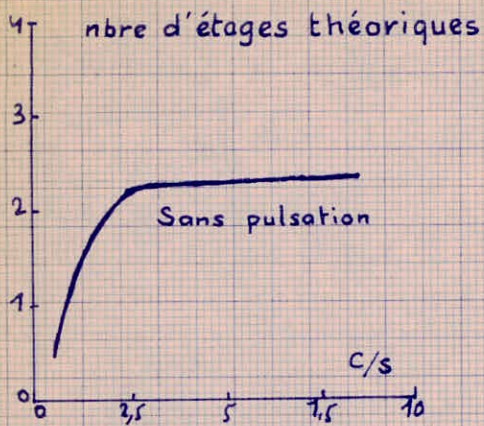


fig. 2.7

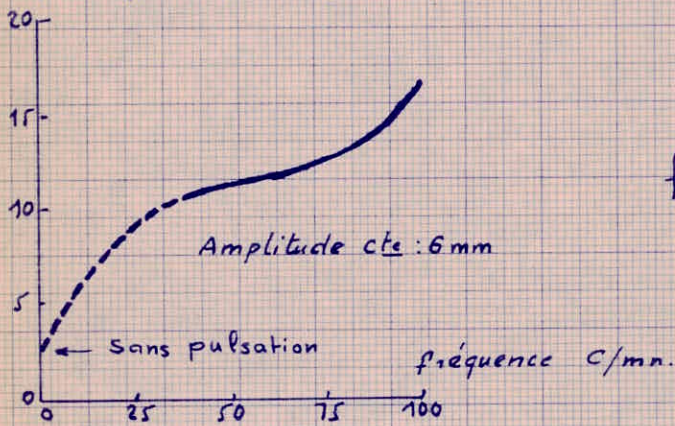


fig. 2.8

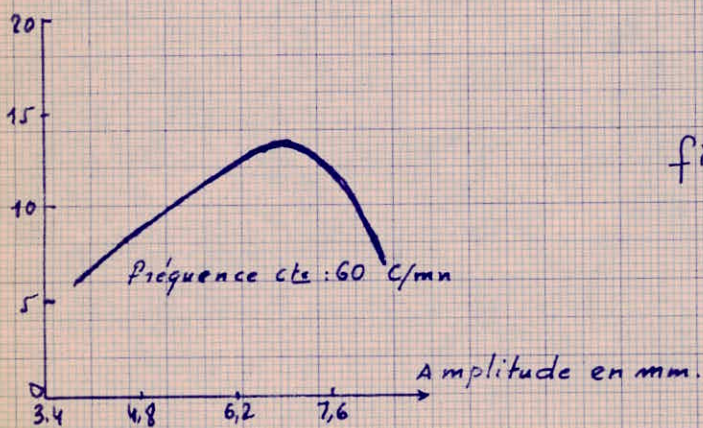
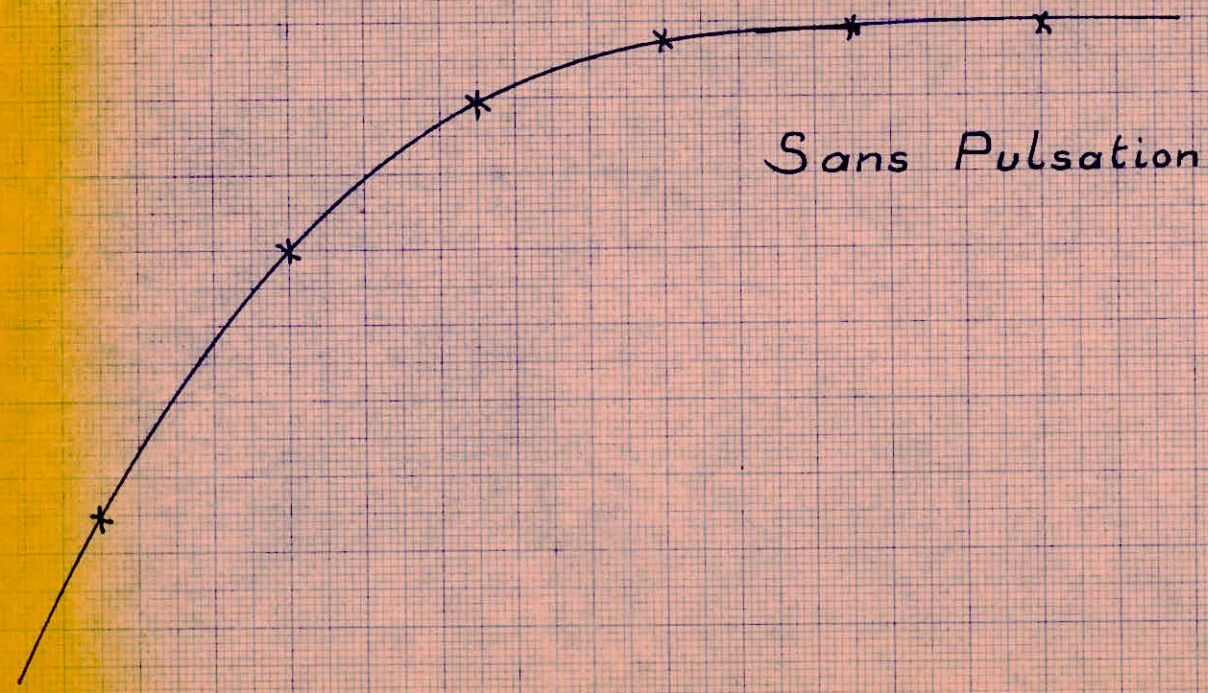


fig. 2.9

↑ nombre d'étages théoriques

Fig. 2.7'



Sans Pulsation

Rapport : $\frac{\text{Solution}}{\text{Solvant}}$

2 4 6 8 →

TABLEAU VI

Débit Volume		C/S	m_D^{20}			X_A	Y_A	Z_A	Nombre d'Etages Théoriques
% C	% S		E	R	C				
10	10	1	1,348	1,388	1,370	0,22	0,04	0,4	1,21
20	10	2	1,353	1,388	1,371	0,31	0,04	0,36	1,8
30	10	3	1,355	1,388	1,3705	0,34	0,04	0,38	2,19
40	10	4	1,362	1,388	1,370	0,52	0,04	0,4	2,37
50	10	5	1,363	1,388	1,370	0,58	0,04	0,4	2,385
60	10	6	1,364	1,388	1,3705	0,6	0,04	0,38	2,39

SANS PULSATION

Fig. 2.8

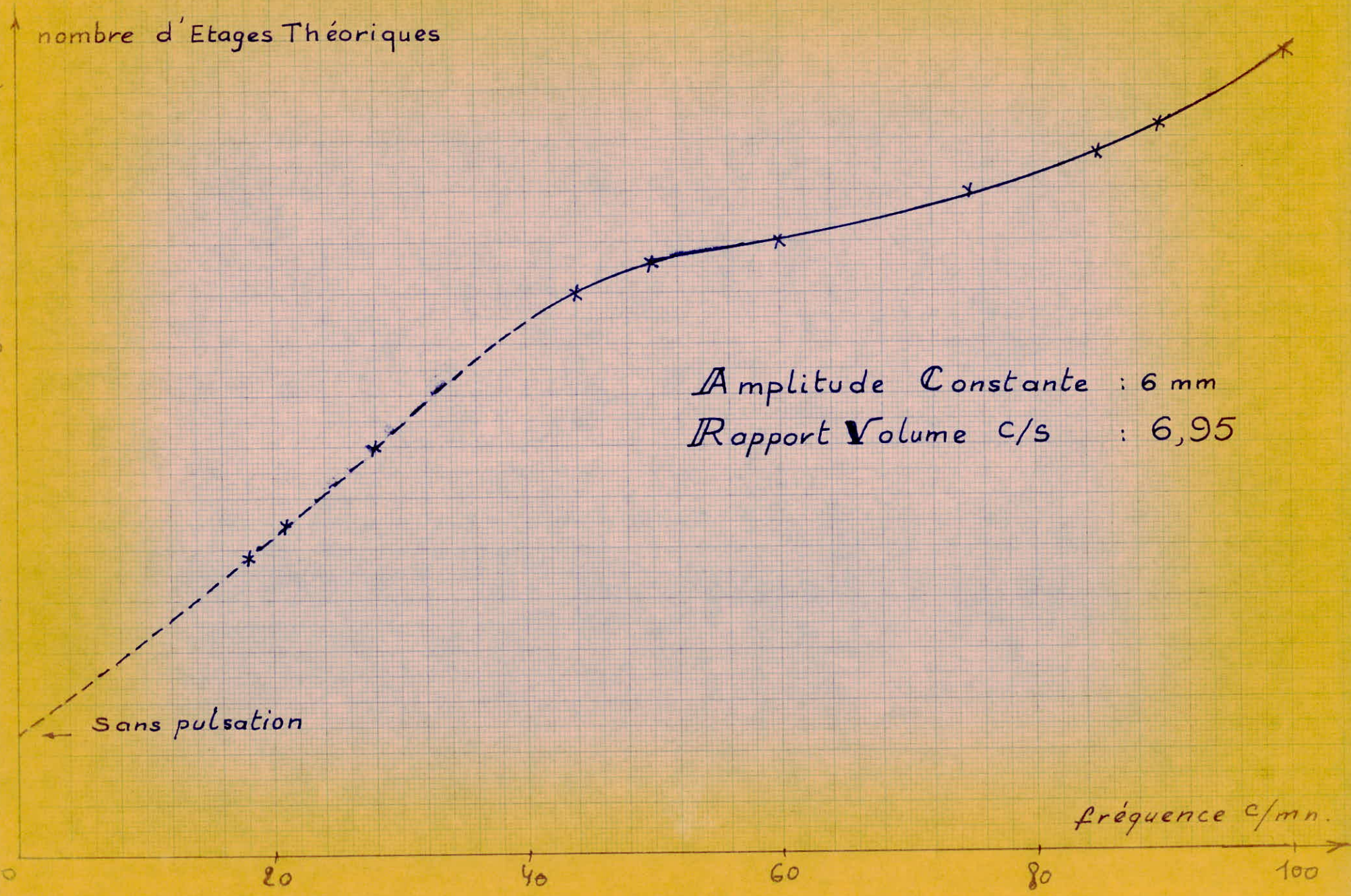


TABLEAU VII

Fréquence c/mn	n_D^{20}			X_A	Y_A	Z_A	nombre d'Etages Théoriques
	E	R	C				
18	1,3645	1,387	1,3705	0,65	0,046	0,38	5,85
21	1,3648	1,387	1,371	0,67	0,046	0,36	6,5
28	1,365	1,387	1,371	0,69	0,046	0,36	8
44	1,3652	1,387	1,3705	0,72	0,046	0,38	11
50	1,3654	1,3865	1,371	0,73	0,048	0,36	11,6
60	1,3655	1,3865	1,370	0,74	0,048	0,4	12
75	1,3656	1,3865	1,370	0,745	0,048	0,4	13
85	1,3658	1,3865	1,370	0,75	0,048	0,4	13,7
90	1,3659	1,386	1,3705	0,755	0,052	0,38	14,25
100	1,366	1,386	1,371	0,76	0,052	0,36	15,6

AVEC PULSATION - AMPLITUDE = 6 mm

Rapport Volume c/s = 6,95

Fig. 2.9'

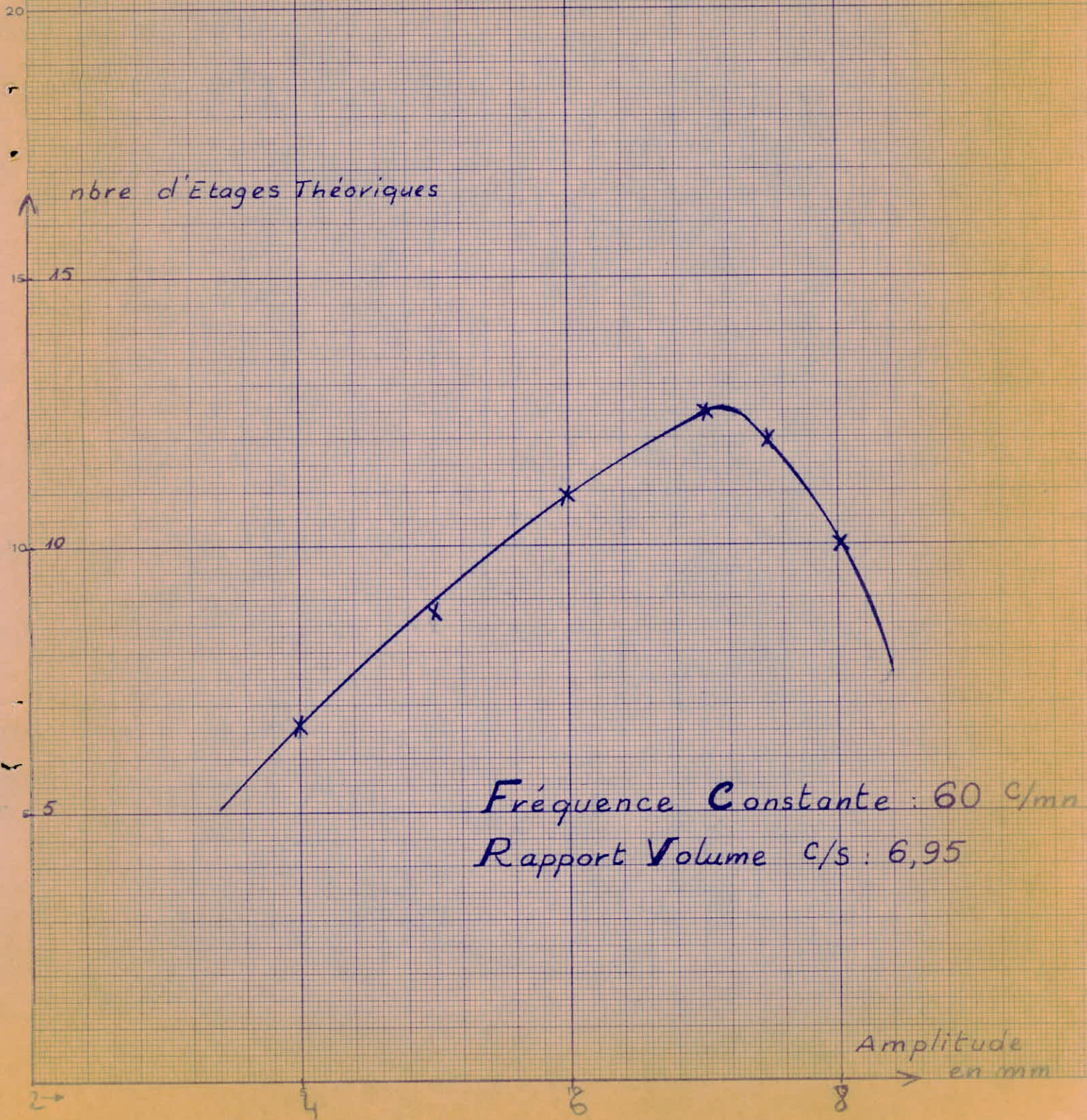


TABLEAU VIII

Amplitude mm	m_D^{20}			X_A	Y_A	Z_A	Nombre d'Etages Théoriques
	E	R	C				
4	1,3649	1,387	1,371	0,68	0,046	0,36	6,65
5	1,3651	1,387	1,3715	0,71	0,046	0,35	8,3
6	1,3655	1,3865	1,371	0,74	0,048	0,36	11
7	1,3657	1,3865	1,3705	0,7445	0,048	0,38	12,5
7,5	1,3655	1,3865	1,370	0,74	0,048	0,4	12
8	1,3652	1,386	1,371	0,72	0,052	0,36	10

FREQUENCE CONSTANTE = 60 C/mn.

RAPPORT VOLUME C/S = 6,95

c) Variation du nombre d'étages théoriques en régime pulsé en fonction de l'amplitude des pulsations à fréquence constante .

Fig. 2-9'- Tableau VIII .

Phase légère : Acétone : 40 % , Heptane : 60 %

Phase lourde : Eau .

Rapport solution/solvant = 6,95

Fréquence = 60 C/mn

Dans ces conditions, le nombre d'étages théoriques varie entre : 2,4 et 13 , et passe par un maximum lorsque l'amplitude augmente.

MANIPULATIONS:

- Mettre la colonne en marche,
- Circulation de l'eau
- Vérification de l'étanchéité
- Contrôler le fonctionnement de l'appareil
- Etalonner les deux pompes doseuses (Chaque pompe a un débit maximum de 55 litres par heure)

Vérification des courbes du constructeur

Mode opératoire

- Préparation de la charge (40 % Acétone et 60 % Héptane)

$$\frac{m_A}{m_A + m_B} = 0,40 \quad \text{et} \quad \frac{m_B}{m_A + m_B} = 0,60$$

$$\text{donc} \quad \frac{m_A}{m_B} = \frac{0,40}{0,60} \quad \text{ou} \quad \frac{V_A \cdot 0,792}{V_B \cdot 0,68} = \frac{0,40}{0,60}$$

$$\text{d'où} \quad \frac{V_A}{V_B} = 0,572$$

Donc il faut 0,572 litres d'Acétone pour chaque litre d'Heptane.

On introduit cette charge(A + B) dans le ballon (2) et le solvant S dans le ballon (1) en réglant les débits par les deux pompes , l'eau monte dans le petit tuyau, Voir Fig. 2-6. Ensuite l'eau descend dans la colonne et rencontre la charge qui monte, donc le solvant (l'eau) extrait l'Acétone que l'on recueille dans le ballon (4) et le raffinat dans le ballon (3).

En mesurant les indices de réfraction de l'extrait et du raffinat on pourra calculer les titres massique d'Acétone dans tous les deux.

REMARQUES (quant à la manipulation, et recyclage des produits)

- I - Pulseur : le pulseur ne marche pas bien à 160% mais à 80 % à peu près.
- 2 - Charge : la charge ne contient pas toujours 40 % Acétone et 60 % Heptane. La détermination du titre massique d'Acétone se fait en mesurant l'indice de réfraction de la charge pour chaque fois.
- 3 - Recyclage de l'Heptane : le raffinat contient toujours un peu d'Acétone, donc en mesurant son indice de réfraction on pourra déterminer le titre massique d'Acétone dans ce raffinat et en le complétant à 40 % nous pouvons l'utiliser à nouveau.
- 4 - Réglage de l'interface (position)- vérifications du régime permanent
L'interface toujours était en bas de la colonne et pour vérifier que l'équilibre est réalisé il faut que l'interface soit fixé et ce qui entre égale ce qui sort (vérifier en mesurant le débit à l'entrée et à la sortie de la colonne).

Détermination du nombre d'étages théoriques

Le nombre d'étages théoriques a été calculé d'après les titres massiques en Acétone des phases légères et lourdes sortant de l'appareil.

Ces titres massiques ont été déterminés par mesure des indices de réfraction .

a) A partir du diagramme d'équilibre

Le bilan total pour l'appareil entier donne :

$$C + S = R_n + E_I = M$$

Le point M représente le mélange global, il est situé sur les 2 droites CS et $R_n E_I$.

Nous avons de plus $\frac{MC}{MS} = \frac{S}{C}$ ce qui permet de situer le point M sur la droite CS, l'intersection de la droite $E_I M$ avec l'isotherme donne le point R_n , c.à.d. la composition du raffinat et, d'après la relation :

$$\frac{R_n}{E_I} = \frac{\overline{ME_I}}{\overline{MR_n}}$$

Il est possible de calculer les quantités d'extrait (E_I) et le raffinat (R_n) obtenus .

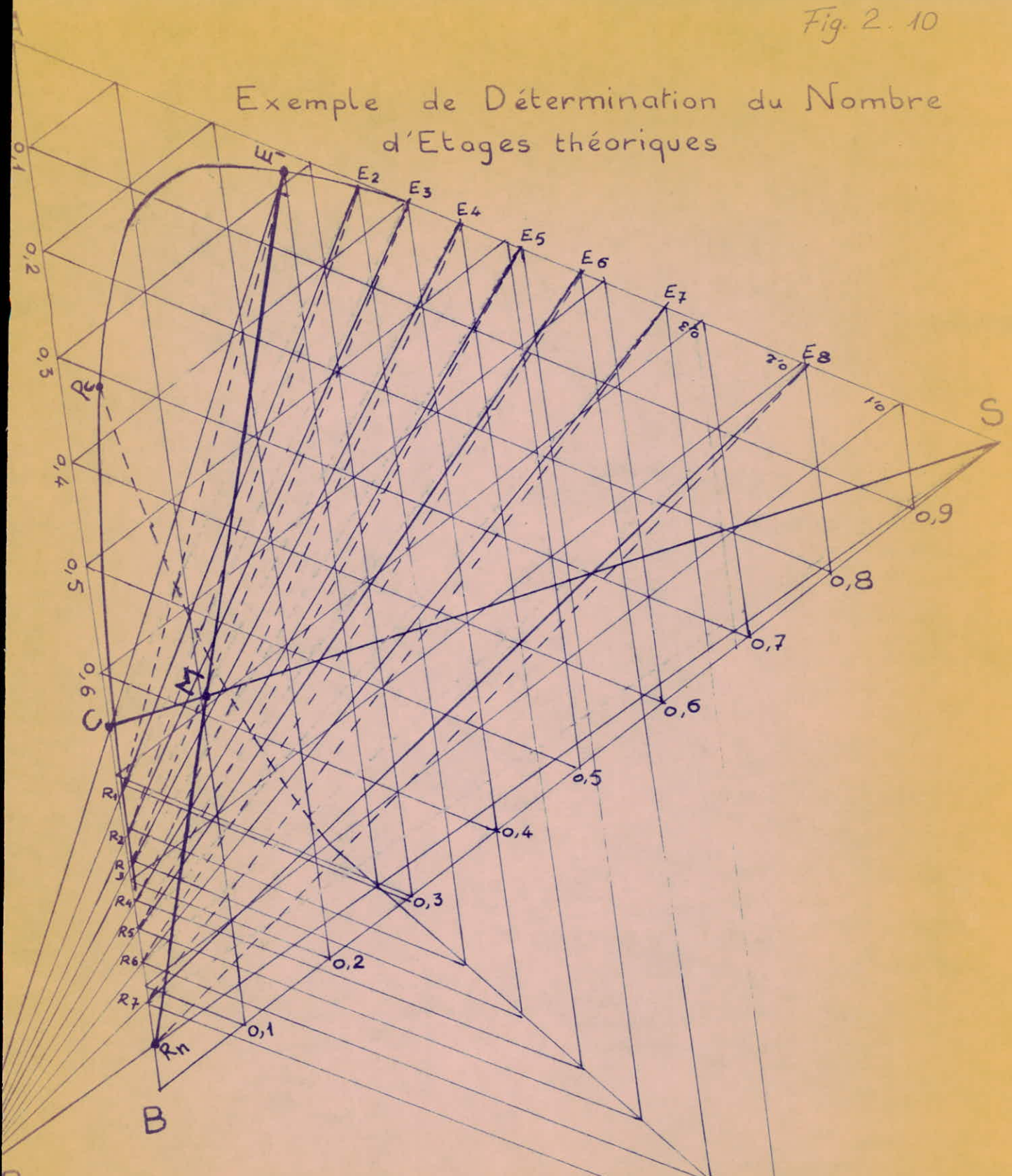
Le calcul du nombre d'étages théoriques se fait maintenant d'une manière fort simple, en déterminant étage par étage la composition des phases en équilibre et celle des phases se croisant.

Situons d'abord, sur la Fig. 2 - IO, le pôle de la construction, c'est l'intersection des droites CE_I et $R_n S$.

Commençons le calcul à partir de l'étage (I) : il en sort l'extrait (E_I) connu et le raffinat (R_I) (R_I étant en équilibre avec E_I est sur la ligne d'équilibre $E_I R_I$ que nous pouvons tracer à partir de E_I).

R_I étant maintenant connu, il faut déterminer E_2 : or E_2 et R_I sont des phases se croisant, donc la droite $R_I E_2$ passe par le pôle. Nous traçons $R_I P$, droite qui coupe l'isotherme en E_2 cherché.

Exemple de Détermination du Nombre d'Etages théoriques



fréquence = 60 Coups/mn.
Rapport Volume C/S = 6,95
Amplitude = 5

La construction se poursuit en alternant le tracé des lignes d'équilibre et des droites passant par le pôle sur la figure 2 - IO .

b) A partir de la courbe de distribution et opératoire

La courbe opératoire traduit les bilans en soluté; elle relie les titres massiques en Acétone des raffinats R_i à ceux des extraits les croisant E_{i+I} .

Tout point de la courbe opératoire représente donc une droite passant par le pôle sur le diagramme triangulaire .

l'équation de la courbe opératoire s'établit à l'aide du bilan en soluté autour de la section d'appareil comprenant les étages (I) à (i) inclus .

$$C.Z + E_{i+I} \cdot X_{i+I} = R_i Y_i + E_I Y_I$$

d'où l'équation de la courbe opératoire :

$$X_{i+I} = \frac{R_i}{E_{i+I}} \cdot Y_i + \frac{E_I \cdot Y_I - C.Z}{E_{i+I}}$$

Ce n'est pas une droite , car R_i et E_{i+I} varient et sont inconnus .

Une construction graphique permet de tracer point par point la courbe opératoire ; l'isotherme d'équilibre et le pôle P étant connus, il suffit de tracer les droites passant par P et coupant l'isotherme pour situer les points E_{n+I} et R_n et déterminer ainsi les titres massiques en A des solutions correspondantes .

La courbe opératoire est limitée par les points représentant les droites $R_n S$ et $C E_I$ c.à.d. par le point U (Y_n , 0) et V (Z , X_I) .

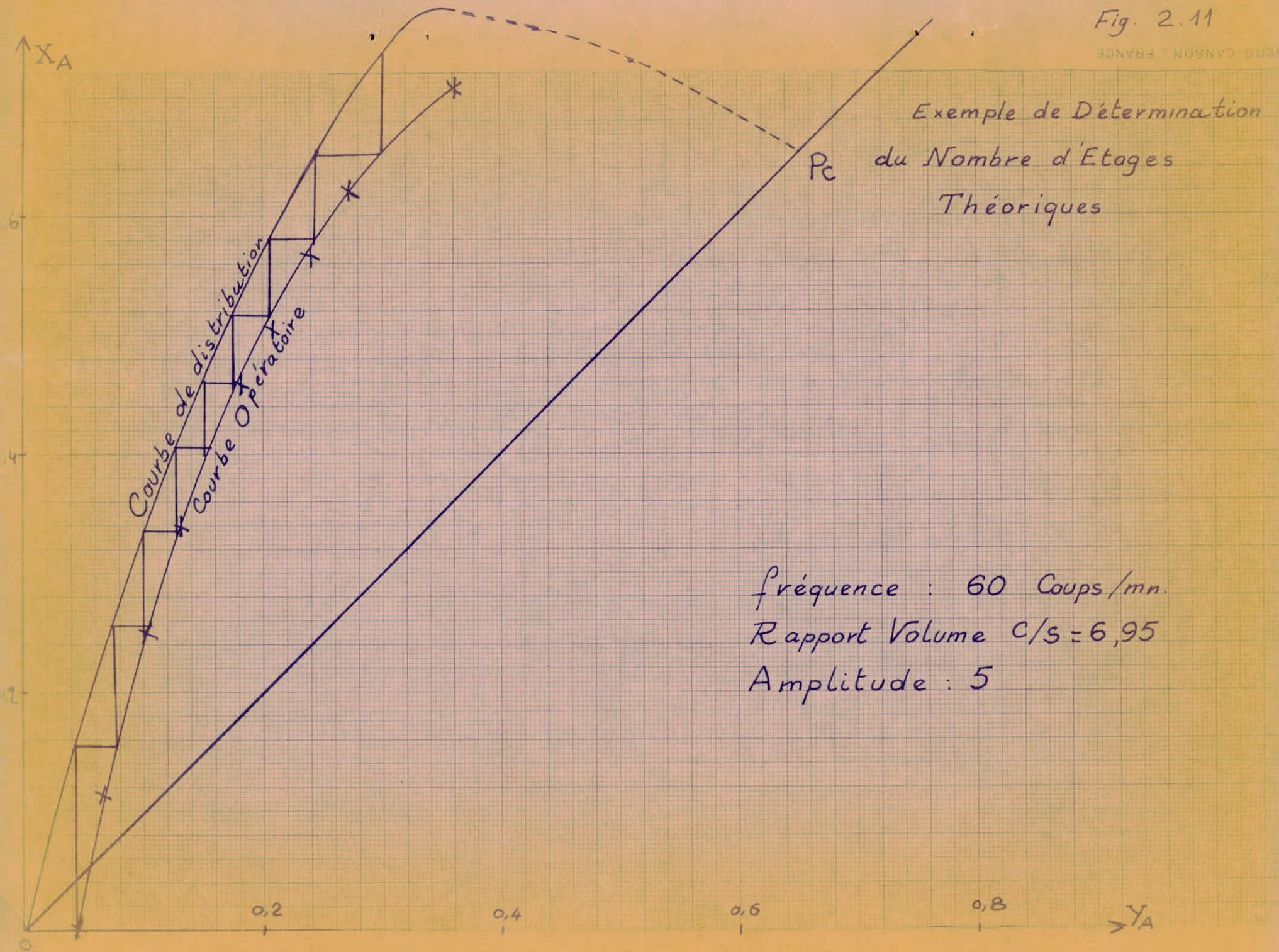
Au moyen des courbes de distribution et opératoire par construction en escalier , évidente sur la figure 2 - II , on détermine alternativement la composition des phases en équilibre et se croiser

Fig. 2.11

LEPS CANSON - FRANCE

Exemple de Détermination
du Nombre d'Étages
Théoriques

fréquence : 60 Coups/mn.
Rapport Volume c/s = 6,95
Amplitude : 5



Récupération des produits

I - Récupération de l'Acétone

L'extrait contient le soluté (Acétone) + le solvant (Eau) et une petite quantité d'Heptane(diluant).

Le point d'ébullition d'Acétone égal 56 °C et celui de l'heptane égal 98 °C qui est proche du point d'ébullition de l'eau (100 °C) Donc on peut séparer l'Acétone par distillation.

L'indice de réfraction pour l'Acétone à 95 % = 1,36 mais cet indice de l'Acétone que l'on a récupéré varie de 1,36 à 1,362 .

2 - Récupération de l'Heptane

Le raffinat contient le diluant (Heptane) + une petite quantité d'Acétone mais ne contient pas de l'eau, en distillant ce raffinat on obtient l'Heptane à 96 % .

C O N C L U S I O N G E N E R A L E

Cette étude sommaire sur l'extraction liquide-liquide nous a permis de montrer qu'il est possible de séparer les constituants d'un azéotrope qu'on n'aurait pas pu faire économiquement par un autre procédé de séparation .

Nous avons remarqué que l'efficacité de l'appareil (colonne à garnissage pulsée) dépend :

- Du système choisi.

- Du rapport des quantité de solvant et de charge.

- De la fréquence et de l'amplitude des pulsations .

Nous ne manquons pas de conseiller le prochain utilisateur de :

- L'équilibre entre phases est atteint après trois heures à peu près pour chaque mesure.
- Etalonner la fréquence des pulsations pour chaque manipulation .
- Travailler à pression comprise entre 4 et 6 bars, car au-dessous de 4 bars l'amplitude sera variée (augmentée)
- Vérifier de temps en temps l'amplitude des pulsations.
- Travailler à fréquence comprise entre 50 à 100 C/mn.

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

- P . WUITHIER
Tome I
- P . WUITHIER
Tome II
- Laboratoire de chimie physique appliquée
(Février 1970)
- Industrial And Engineering Chemistry
- Science et Technique
(Chimie et Industrie - Génie Chimique)
- Cours de M. YOUSSEFI
- TREYBAL (R.E) - Liquid Extraction. M'C GRAW - HILL BOOK CO.
1951 (I St ed)

