

EXTRACTION

LIQUIDE/LIQUIDE

René Rhode

Professeur de Génie Chimique en TS2 chimie
Lycée Pradeau La Sède Tarbes

NOVEMBRE 98

Extraction liquide - liquide

1. Introduction

L'extraction liquide-liquide est une partie de l'enseignement de technologie/génie chimique qui présente des difficultés particulières pour les étudiants des classes de BTS Chimie.

Ces difficultés liées, entre autres, au fait que trois constituants sont en présence sont semble-t-il imputables à plusieurs causes :

- Les représentations graphiques de la composition des mélanges et de chacune des phases en présence sont inhabituelles et plus difficiles que dans le cas d'un mélange binaire ;
- La terminologie utilisée est plus complexe ;
- Les méthodes et les appareillages liés à l'extraction sont multiples.

2. Programme

Au niveau du cours	En TP labo	En TP ½ grand
Généralités	Construction	Extraction liquide-liquide
Représentation graphique de l'équilibre entre les différentes phases d'un mélange ternaire	d'un diagramme triangulaire Détermination des	en continu ou en discontinu (le diagramme triangulaire ne sera pas utilisé pour les extractions à contre-courant)
Méthodes d'extraction	Conodales	Absorption ou (et) désorption
Appareillages.		
Extraction solide liquide		
Extraction liquide gaz		
Notions théoriques sur l'équilibre liquide gaz		
Méthodes		
Appareillages		

3. Répartition de l'enseignement

3.1. En classe de ts1 chimie

3.1.1 partie : notions d'équilibre entre trois liquides

3.1.2 Objectifs

Faire la synthèse des connaissances sur l'extraction et définir le vocabulaire utilisé.

Apprendre à représenter les mélanges à trois constituants à l'aide de diagrammes rectangulaires et triangulaires.

Représenter dans ces types de diagrammes l'équilibre entre deux phases contenant chacune les trois constituants.

3.1.3 Rappels sur le procédé d'extraction

Généralités

On se limitera à l'extraction liquide-liquide.

C'est une opération fondamentale de transfert de matière entre deux phases liquides non miscibles, sans transfert de chaleur.

Elle consiste à extraire un ou plusieurs constituants d'une solution par dissolution au contact d'un solvant dans lesquels les corps sont solubles.

Cette opération est fréquemment utilisée pour séparer d'un mélange liquide des constituants dont les volatilités sont faibles ou très voisines, ou qui donnent des azéotropes, ou encore qui sont thermo-dégradables.

Pour que l'opération soit réalisable il est nécessaire :

- que les deux phases ne soient pas complètement miscibles
- que leur masse volumique soient différentes
- qu'il n'existe pas de réactions chimiques entre les divers constituants du mélange.

3.1.4 Terminologie

- Soluté : constituant à extraire
- Diluant: liquide contenant les solutés
- Solution: ensemble soluté + diluant
- Solvant: liquide destiné à extraire les solutés
- Extrait : phase issue de l'opération contenant les solutés extraits. Cette phase est riche en solvant.
- Raffinat : phase résiduelle épuisée en soluté. Cette phase est riche en diluant.
- Phase lourde : phase ayant la plus grande masse volumique.
- Phase légère : phase ayant la plus faible masse volumique.
- Phase aqueuse/Phase organique : ces termes sont liés à la nature du solvant et du diluant.
- Phase continue/phase dispersée : le terme phase continue, utilisé lors de l'utilisation de colonnes d'extraction caractérise la phase de « remplissage de la colonne » au sein de laquelle l'autre phase dite dispersée se présente sous forme de gouttelettes.

3.1.5 Processus de l'extraction :

L'extraction liquide/liquide est réalisée par le contact intime du solvant avec la solution dans des appareils destinés à mélanger les deux phases (ampoules, colonnes, mélangeurs). La séparation des phases s'obtient par décantation gravimétrique ou centrifuge.

Le passage du soluté dans le solvant aboutit théoriquement à un équilibre dans la composition des phases. L'obtention de cet équilibre est liée à la vitesse de diffusion du soluté d'une phase à l'autre.

Les vitesses d'extraction sont d'autant plus grandes que les différences de concentration en soluté des deux phases en contact sont grandes, et que la surface d'échange entre les deux phases est grande. L'agitation du milieu a pour effet d'augmenter la surface de contact entre les phases et de favoriser la diffusion du soluté au sein de chaque phase.

La séparation ou décantation comprend la coalescence des fines gouttelettes de la phase dispersée en grosses gouttes, le regroupement de ces gouttes et leur rassemblement en une phase continue distincte de l'autre. Les émulsions stables, c'est à dire qui ne présentent pas de phénomène de coalescence sont à proscrire.

La décantation sera d'autant plus rapide que l'on utilisera des liquides ayant des tensions superficielles élevées, ne donnant pas des gouttes trop petites (ordre du mm), dans une phase continue de faible viscosité. Des masses volumiques suffisamment éloignées favorisent l'opération.

Coefficient de partage ou de distribution :

La distribution, ou le partage d'un soluté entre les deux phases à l'équilibre est donnée par le coefficient de partage (ou de distribution, ou de répartition). Cette grandeur se définit comme le rapport des teneurs respectives en soluté dans l'extrait et le raffinat lorsque l'équilibre est réalisé.

Ce coefficient varie avec la nature des constituants en présence, leurs concentrations et la température. Il est peu influencé par la pression.

Il est constant dans le cas de mélanges idéaux, constitués de molécules non-associées pour lesquels la loi de Raoult s'applique et lorsque les deux liquides (diluant et solvant) sont parfaitement non miscibles. Dans ce cas la variation de y en fonction de x est une droite dont le coefficient directeur est le coefficient de partage.

Dans tous les autres cas on le détermine expérimentalement pour chaque équilibre et $y = f(x)$ est représenté par une courbe appelée courbe de partage.

$$K_c = y_A/x_A$$

y_A et x_A sont les titres en soluté dans l'extrait et le raffinat.

Remarque 1 : comparer K_c avec la constante d'équilibre utilisée en chimie.

Remarque 2 :

y et x sont les titres massiques en soluté dans les deux phases

Y et X sont les rapports massiques correspondant

On réserve y et Y pour les phases «légères» (souvent solvant et extrait) et x et X pour les phases «lourdes»(souvent charge et raffinat).

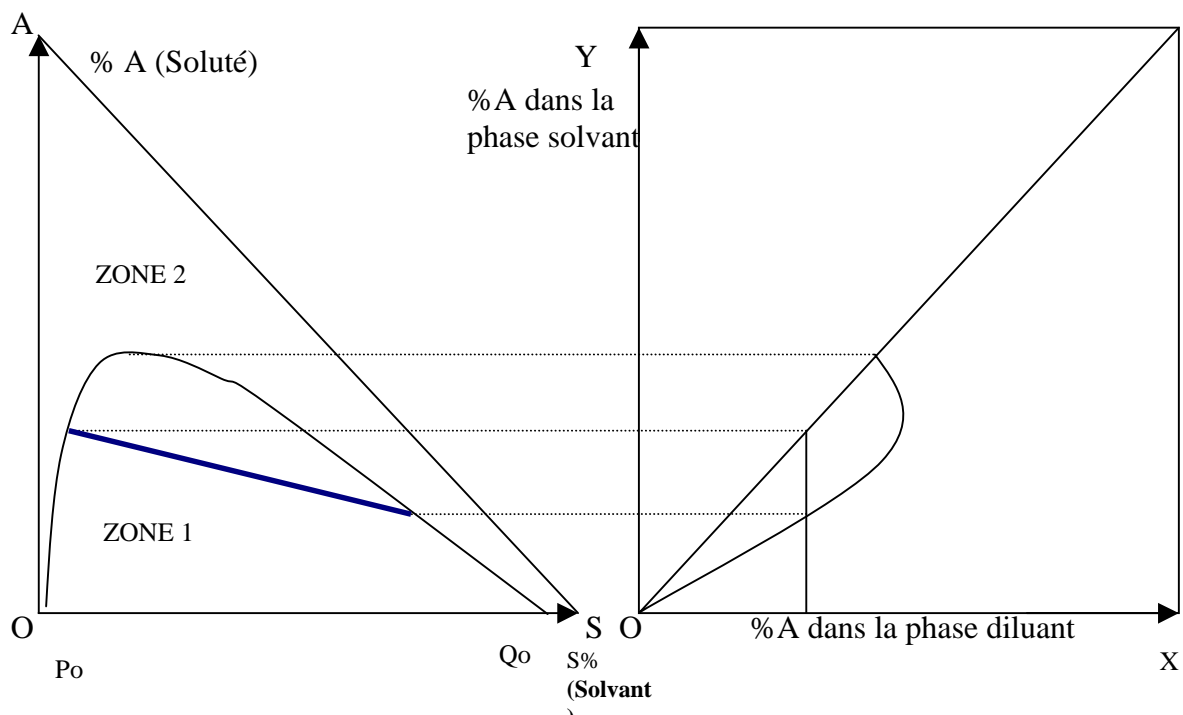
3.1.6 Représentation graphique des mélanges ternaires

Il y a plusieurs façons de représenter des mélanges à 3 constituants : diagramme triangulaire équilatéral, diagramme triangulaire rectangle, diagramme de distribution, diagramme de sélectivité, diagramme de Janecke.

On utilisera le diagramme triangulaire rectangle et le diagramme de distribution

On cherchera à représenter à température et pression constantes, des mélanges de trois constituants (A, B, C) pouvant se trouver dans une même phase ou deux phases en équilibre.

Exemples de diagrammes **représentant deux phases en équilibre contenant chacune trois constituant : mélange acide acétique (A) / eau / MIBK (S)**



La représentation dans le diagramme triangulaire rectangle met en évidence deux zones : l'une correspond à un mélange homogène, l'autre représente les compositions pour lesquelles le mélange est biphasique.

L'eau et l'acide acétique sont miscibles en toutes proportions (binaire sur OA)

La MIBK et l'acide sont miscibles en toutes proportions (binaire sur SA)

La MIBK et l'eau ne sont que partiellement miscibles (OS). P0 correspond à la limite de solubilité de la MIBK dans l'eau et Q0 correspond à la limite de

solubilité de l'eau dans la MIBK. Sur le segment]POQ₀[on a deux phases (contenant uniquement de l'eau et de la MIBK) en équilibre et saturées.

Exemple : valeurs théoriques pour le mélange eau/ MIBK/ acide acétique

Phase aqueuse			Phase organique		
% acide	% MIBK	% eau	% acide	% MIBK	% eau
0	1.5	98.5	0.0	2.0	98.0
2.7	1.7	95.6	1.8	2.8	95.4
11.7	2.4	85.9	8.8	5.4	85.8
20.4	3.9	75.7	17.1	9.5	73.4
26.5	6.0	67.5	23.5	14.0	62.5
32.7	13	54.3	30.5	23.9	45.6
35	23	42.0	34.0	30.5	35.5

On tracera la courbe frontière de miscibilité dans un diagramme triangulaire, ainsi que la courbe de partage dans un système de coordonnées rectangulaires.

3.1.7 Etude de la solubilité réciproque de trois liquides

eau - acide acétique - méthyl isobutyl cétone (MIBK)

On opère à température et pression constantes (celles du laboratoire le jour de la manipulation).

Dans ces conditions :

- l'acide acétique est soluble dans l'eau et dans la MIBK en toutes proportions.
- l'eau et la MIBK sont deux liquides très peu miscibles.

La représentation du mélange des trois constituants sera réalisée à l'aide d'un diagramme rectangulaire et du diagramme triangulaire isocèle rectangle (voir cours).

On se propose

- de déterminer quelques points de la courbe de miscibilité (ou courbe de solubilité, ou courbe binodale) réelle et de les comparer à ceux de la courbe théorique.
- de tracer quelques conodales (ou droites de conjugaison).

3.1.7.1 Manipulation

1° Connaissance des produits utilisés.

Réaliser un tableau résumant les principales caractéristiques des produits utilisés (en particulier aux niveaux de la sécurité)

2° Détermination de la courbe de solubilité

Partie gauche de la courbe :

A chaque étape de la manipulation on pèsera le mélange de façon à connaître très précisément pour chaque point les masses de chacun des trois constituants contenus dans l'erenmeyer.

A 10 cm^3 d'eau déminéralisée introduite dans un erlenmeyer, ajouter tout en agitant vigoureusement la méthyl isobutyl cétone jusqu'à naissance d'un trouble. (Apparition de deux phases).

Peser

Calculer les titres massiques de chaque constituant, et porter le point correspondant P_0 sur le diagramme.

Ajouter alors au mélange 1 cm^3 d'acide acétique (soluté), le mélange ($P'1$) devient limpide. Peser.

Ajouter tout en agitant vigoureusement la méthyl isobutyl cétone jusqu'à naissance d'un trouble. Peser

Calculer les titres massiques de chaque constituant et porter le point correspondant P_1 sur le diagramme.

Recommencer plusieurs fois l'opération afin d'obtenir plusieurs points (P_0, P_1, P_2, P_3).

Partie droite de la courbe :

Elle se fait de la même façon que pour la partie gauche, on démarre avec 10 cm^3 de MIBK.

On comparera les points obtenus avec ceux de la courbe théorique.

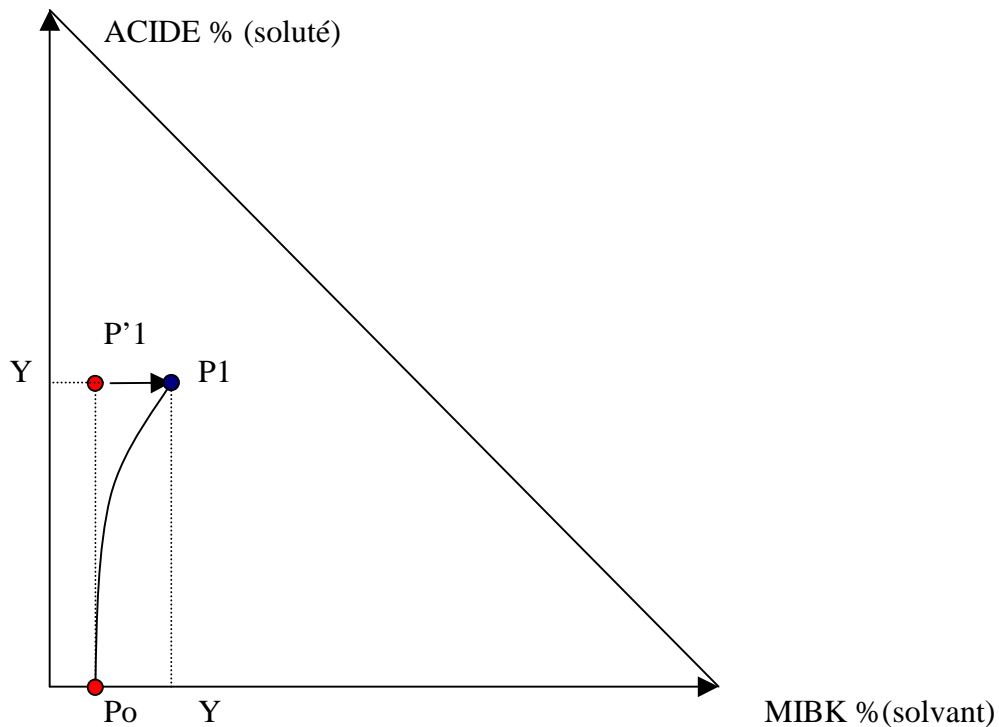
Détermination de la courbe de solubilité : exemple de tableau de mesures

partie gauche

Point	Masse totale (g)	m acide (g)	m eau (g)	m MIBK (g)	y acide	x MIBK	z eau
Eau initiale							
P'_0							
P_0 limpide sur la courbe							
P'_1							
P_1 limpide sur la courbe							
P'_2 limpide sur la courbe							
P'_3							
P_3 sur la courbe							

partie droite (Tableau identique)

Exemple de report d'un point expérimental (P1)



3° Détermination de la composition des deux phases en équilibre, conodales.

Chaque groupe déterminera au moins deux conodales.

On peut opérer de plusieurs façons

Directement:

On prépare dans un erlenmeyer un mélange à 50% en masse d'eau et de MIBK.

On y ajoute $x \text{ cm}^3$ d'acide acétique. On pèse.

On agite vigoureusement le mélange afin de permettre le transfert de l'acide dans chacune des phases.

On laisse décanter et on sépare les deux phases. On pèse chacune des phases.

Un échantillon de chacune d'entre elles est prélevé puis pesé et dosé.

Le titre massique en acide de chaque phase est déterminé.

On porte les points P et Q correspondants sur la courbe de solubilité

A partir du mélange obtenu à la fin de la première partie :

Proposez une méthode pour obtenir deux phases distinctes.

Doser chacune des phases afin d'en déterminer le titre massique.

Portez les points sur la courbe de solubilité.

Tracer la courbe de partage

Les manipulations et les calculs seront soigneusement décrits dans le compte rendu.

On portera dans un tableau récapitulatif l'ensemble des résultats obtenus par le groupe de TP (la demi-classe) afin d'obtenir un diagramme complet.

3.2. En classe de ts2 chimie

3.2.1 Objectifs

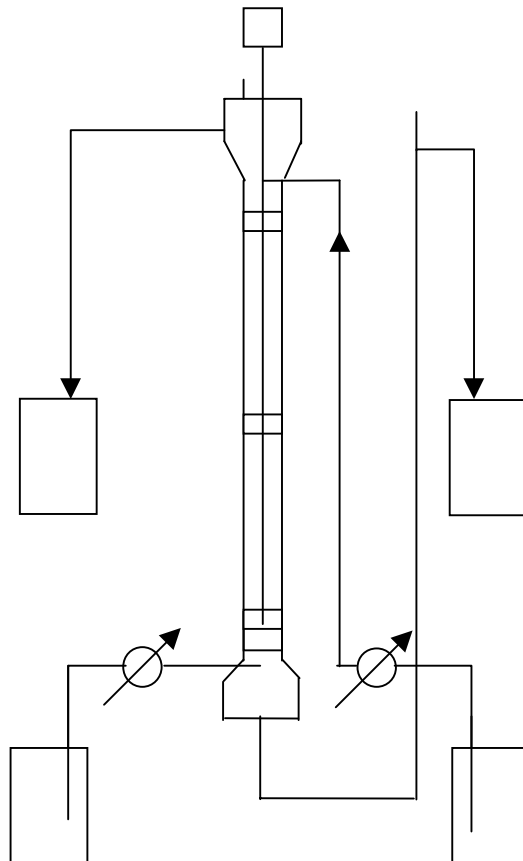
Mettre en application les connaissances acquises en TS1 sur la distribution d'un soluté entre deux phases liquides à l'équilibre pour réaliser une extraction liquide liquide à contre courant dans une colonne agitée.

3.2.2 Appareillage utilisé

L'installation mise à la disposition des étudiants comprend :

- Une colonne de verre constituée de trois tronçons équipée d'un agitateur axial
- Deux décanteurs placés à chaque extrémité de la colonne
- Des prises d'échantillons situées entre chaque tronçons permettent le soutirage sélectif de chacune des phases
- Des alimentations par une pompe doseuse à deux têtes à partir de réservoirs placés sur des balances
- Les soutirages de chacune des phases
- La phase légère par débordement au niveau du décanteur supérieur
- La phase lourde au niveau du décanteur de Pied et d'un col de cygne réglable en hauteur permettant de maintenir un niveau d'interphase constant

Schéma simplifié de l'installation



3.2.3 Manipulations

3.2.3.1 Etude préliminaire

Les alimentations sont stockées dans deux récipients séparés.

La première étape consiste à doser chacune des phases. Les résultats des dosages sont exprimés en rapports massiques.

Rapporter les valeurs des rapports massiques dans le diagramme rectangulaire sur lequel est tracée la courbe de partage. Déduire si l'opération est possible et déterminer la nature du solvant (eau ou MIBK).

3.2.3.2 Mise en marche de l'installation

Travailler en phase lourde continue, phase légère dispersée

Vérifier la position de chacune des vannes de l'installation

Placer les bidons d'alimentation sur les balances prévues à cet effet

Introduire les tubulures d'alimentation

Mettre l'armoire de commande sous pression d'air

Mettre en marche la pompe en réglant le débit de phase aqueuse à son maximum, celui de phase légère à 0

Lorsque le niveau de phase lourde atteint le bas du décanteur supérieur, régler le débit de chacune des pompes à 10%

Mettre l'agitation en marche en réglant sa vitesse vers 250 tr/min

Attendre la constitution d'une couche de phase légère dans le décanteur supérieur et le débordement de chacune des phases dans les réservoirs de recette

3.2.3.3 Mise en régime stationnaire

Régler éventuellement le niveau de l'interface vers le milieu du décanteur supérieur en modifiant la hauteur du col de cygne.

Suivre l'évolution de la composition de chacune des phases en prélevant à intervalle régulier des échantillons sur les sorties vers les récipients de recette.

Déterminer les rapports massiques.

Lorsque les rapports massiques sont constants et le niveau de l'interface stabilisé, on peut estimer que l'installation a atteint un régime stationnaire.

Tracer le graphe permettant de suivre l'évolution des rapports massiques de chacune des phases en fonction du temps afin de mettre en évidence l'obtention du régime stationnaire.

3.2.3.4 Répartition du soluté entre les phases le long de la colonne

L'installation étant stabilisée, prélever des échantillons de chacune des phases à chaque niveau de la colonne

Déterminer par dosage le rapport massique en soluté dans chacun des prélèvements.

Tracer sur un même graphe les rapports massiques en soluté dans chacune des phases en fonction de la localisation du point de prélèvement sur la colonne.

Il est aussi intéressant de porter sur le diagramme rectangulaire les couples Y_{En} et X_{Rn} correspondant aux différents niveaux de prélèvement. Ceux-ci doivent se situer sur la courbe opératoire. Dans la pratique, il est acceptable en raison de la difficulté du prélèvement de trouver ces points placés entre la courbe opératoire et la courbe d'équilibre.

3.2.3.5 Bilan matière

Le bilan matière ne doit être commencé que lorsque l'installation est stabilisée, en particulier au niveau de la position de l'interface.

Pour vérifier le bilan matière, il est indispensable d'obtenir les valeurs :

Des débits et des titres massiques

De l'alimentation en solution à traiter

De l'alimentation en solvant

Du soutirage d'extrait

Du soutirage en raffinat

Pour obtenir ces valeurs :

Vider les recettes et refermer les vannes de soutirage des réservoirs

Très rapidement, noter les masses de l'alimentation en solution ML1 et du réservoir de solvant MS1

Mettre en marche le chronomètre

Préparer deux bidons tarés destinés à recueillir les recettes d'extrait et de raffinat. Identifier ces bidons.

Attendre 30 mn en surveillant attentivement le niveau de l'interface

Couler à partir des recettes l'extrait et le raffinat dans les bidons prévus à cet effet

Noter les masses des alimentations ML2 et MS2

Peser les bidons d'extrait et de raffinat et noter les masses obtenues (en déduisant les tares des bidons). Soit E et R ces masses.

Déterminer les titres massiques en soluté dans l'extrait et le raffinat x_E et x_R

Regrouper les résultats obtenus dans un tableau.

Vérifier le bilan global puis le bilan particulier sur le soluté.

Exprimer les écarts en %. Il est important, si des écarts existent d'en rechercher l'origine : précision des balances, erreurs de manipulation, variation du niveau d'interphase...

Il est intéressant de renouveler le bilan matière en enchaînant à la suite deux bilans d'une ½ heure chacun.

3.2.3.6 Détermination du nombre d'étages théoriques

On utilise pour cette détermination le diagramme rectangulaire.

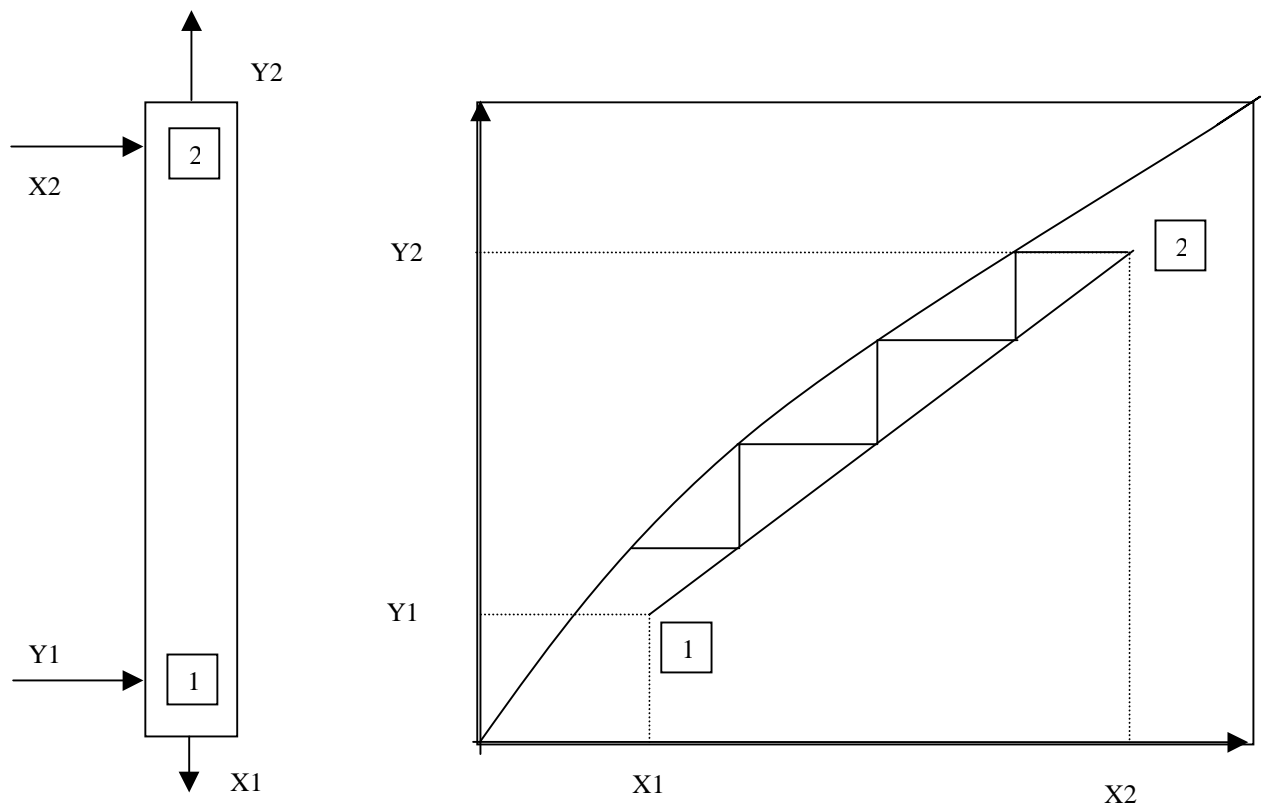
Il est indispensable de connaître :

Les rapports massiques en soluté en tête de colonne dans chacune des phases en présence

Les rapports massiques en soluté en Pied de colonne

La connaissance des débits massiques peut permettre de vérifier la cohérence des résultats, en permettant de déterminer la pente de la droite opératoire.

Ces valeurs seront extraites du tableau précédent en transformant les titres massiques en rapports massiques.



Détermination graphique du NET par la méthode de Mac Cabe et Thiele

4. Conclusion

La prise en compte par les étudiants de ces quelques notions sur l'opération fondamentale de transfert de matière constituant l'extraction liquide liquide, repose essentiellement sur une démarche expérimentale de difficulté croissante, mise en œuvre en TP répartis entre les années de TS1 et TS2.

Après un apport théorique indispensable, les résultats expérimentaux obtenus en TP, sont comparés aux valeurs théoriques puis commentés et exploités en TD.