

Chapitre 9

Extraction liquide-liquide: Introduction et diagramme d'équilibre

Distillation:

Mélange de composés + Apport d'énergie → 2 phases (liquide + vapeur)
La vapeur a tendance à s'enrichir en produit le plus volatil

Extraction liquide-liquide:

Mélange de composés (**soluté + diluant**) + Apport d'un autre composé le **solvant** → **2 phases liquides (extrait + raffinat)**. Une des phases a tendance à s'enrichir en produit le plus soluble

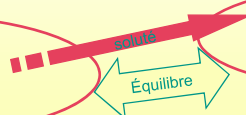
soluté solvant raffinat extrait diluant

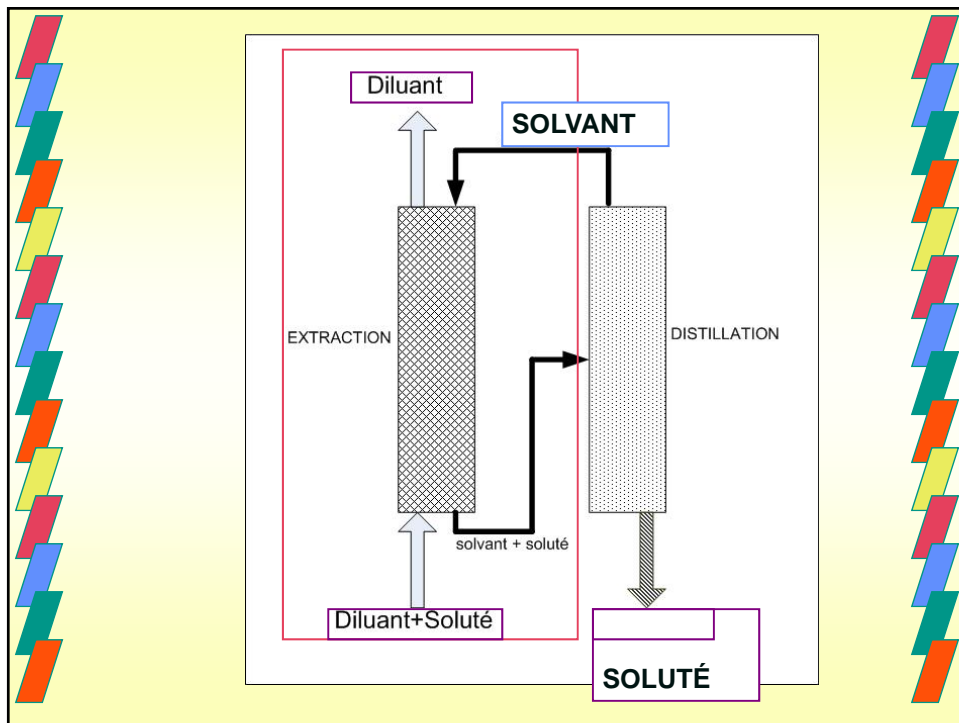
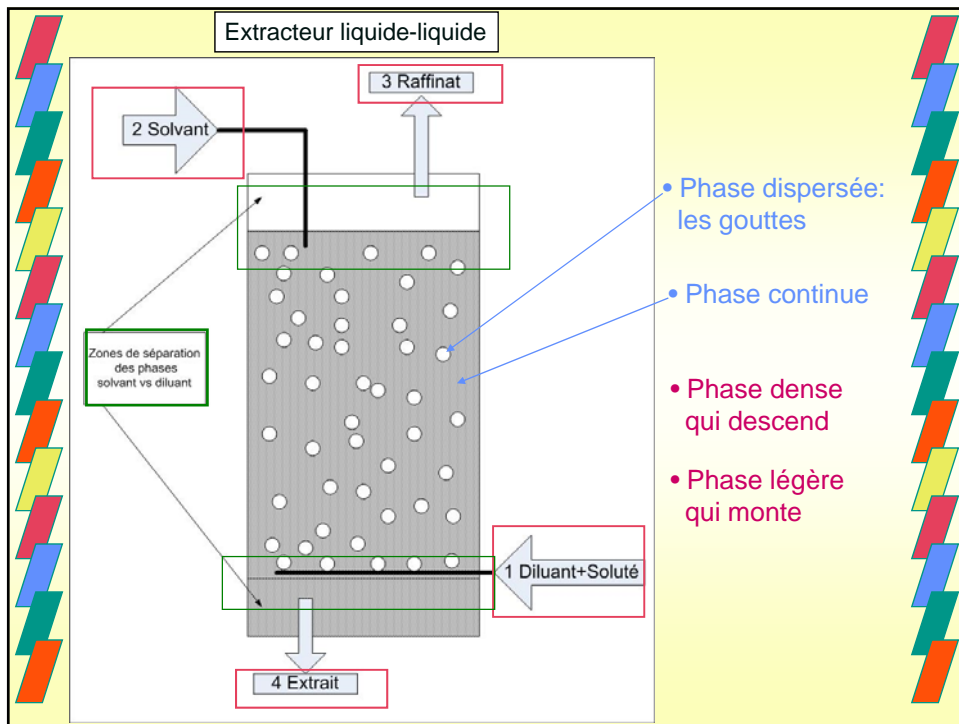
• L'extraction liquide-liquide met à profit les différences de solubilité d'un composé entre deux phases liquides.

• Pour séparer le produit cible (**le soluté**) d'une phase liquide donnée (**le diluant**), on rajoute au système **un solvant** conduisant alors à la formation **d'une deuxième phase liquide** dans laquelle le produit cible à séparer est préférentiellement soluble par rapport aux autres constituants du mélange liquide initial à traiter.

• La phase liquide riche en diluant, est appelée le **raffinat**.

• La phase liquide riche en solvant est appelée l'**extrait**





L'extraction est un procédé utilisé dans de nombreuses industries.

- **Pétrochimie:**
 - pour la séparation entre les composés aromatiques (comme les benzène, toluène, xylènes: les BTX) et les aliphatiques. Différents procédés avec différents solvants: la N-méthyl-pyrrolidone (NMP), le diéthylène glycol (DEG) ou le triéthylène glycol (TEG).
 - extraction du caprolactame (monomère du nylon 6)
 - extraction de l'acide acétique des mélanges aqueux
- **Industries pharmaceutiques:**
 - extraction de la pénicilline et d'autres antibiotiques
 - extraction des vitamines A, B12 et C.
- **Industries alimentaires:**
 - extraction des lipides, de la caféine, des arômes.
- **Hydrométallurgie:**
 - extraction des métaux: cuivre, molybdène, vanadium, tungstène, chrome
 - industrie nucléaire pour combustibles et déchets uranium, plutonium

Principaux avantages d'un procédé d'extraction:

- permet de travailler à basse température (séparation de produit thermo-sensible)
- permet la séparation de produits ayant des volatilités très proches (cas des isomères)
- les équipements peuvent être compacts et très performants
- les expérimentations au laboratoire sont faciles.
- il demande moins d'énergie que la distillation dans le cas de la récupération de produits lourds (à point d'ébullition élevé).

Inconvénients:

- procédé plus récent que la distillation et la littérature est moins abondante
- l'information est détenue (et retenue !) par les fabricants

9.2 Diagramme d'équilibre des systèmes non-miscibles

Dans le cas où **le solvant et le diluant sont immiscibles**, il est possible de représenter l'équilibre thermodynamique entre ces deux phases liquides d'une façon semblable à celle utilisée en distillation (pour laquelle on trace la courbe y (titre de la vapeur) vs x (titre du liquide)).

Par analogie, on va utiliser les variables:

- X pour exprimer les grandeurs se rapportant à la **phase raffinat**

- Y pour exprimer les grandeurs se rapportant à la **phase extraite**

A le diluant, n_A le nombre de moles de diluant, m_A la masse de diluant

B le soluté, n_B le nombre de moles de soluté, m_B la masse de soluté

C le solvant, n_C le nombre de moles de solvant, m_C la masse de solvant

9.2 Diagramme d'équilibre des systèmes non-miscibles (suite)

$$X = \left[\frac{m_B}{m_A} \right]_{\text{raffinat}} = \frac{\text{kg de soluté dans le raffinat}}{\text{kg de diluant dans le raffinat}}$$

$$Y = \left[\frac{m_B}{m_C} \right]_{\text{extrait}} = \frac{\text{kg de soluté dans l'extrait}}{\text{kg de solvant dans l'extrait}}$$

ou

$$X = \left[\frac{n_B}{n_A} \right]_{\text{raffinat}} = \frac{\text{moles de soluté dans le raffinat}}{\text{moles de diluant dans le raffinat}}$$

$$Y = \left[\frac{n_B}{n_C} \right]_{\text{extrait}} = \frac{\text{moles de soluté dans l'extrait}}{\text{moles de solvant dans l'extrait}}$$

L'équilibre thermodynamique est représenté par la variation Y vs X et le rapport $m=(Y/X)$ s'appelle le **coefficient de partage**. Celui-ci n'est pas forcément constant et peut varier avec les concentrations. Cependant, dans de nombreux cas, cette courbe, sur le domaine pertinent pour le problème, est une droite et pourra s'écrire sous la forme:

$$Y^* = m X + Cste$$

l'astérisque * indique qu'il s'agit de la valeur de Y en équilibre avec la variable X. Coefficient de partage = la pente de la droite $Y^*=f(X)$

Exemple: Pour extraire le **DMSO (diméthyl sulfoxide)** mélangé avec du **benzène (le diluant)** on utilise comme **solvant l'eau**. Le coefficient de partage de ce système vaut:

$$m = 2000 \left[\frac{\text{g de DMSO} / \text{g d'eau}}{\text{g de DMSO} / \text{g de benzène}} \right]$$

Plus le coefficient de partage est élevé, plus le soluté présente une forte affinité pour le solvant (et plus l'extraction est favorisée thermodynamiquement). Cependant la valeur de m n'est pas forcément supérieure à 1.

Dans le cas où le diluant contient deux composés A1 et A2, on définit la sélectivité du solvant:

$$\alpha_{A1-A2} = \frac{m_{A1}}{m_{A2}}$$

La séparation entre A1 et A2 est possible si

$$\alpha_{A1-A2} > 1$$

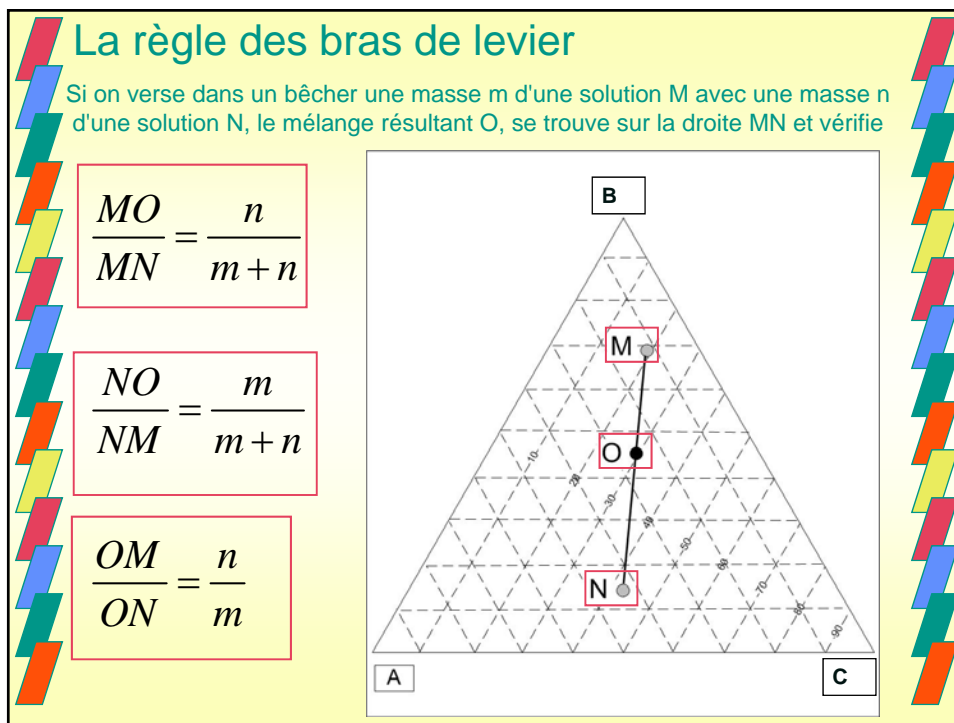
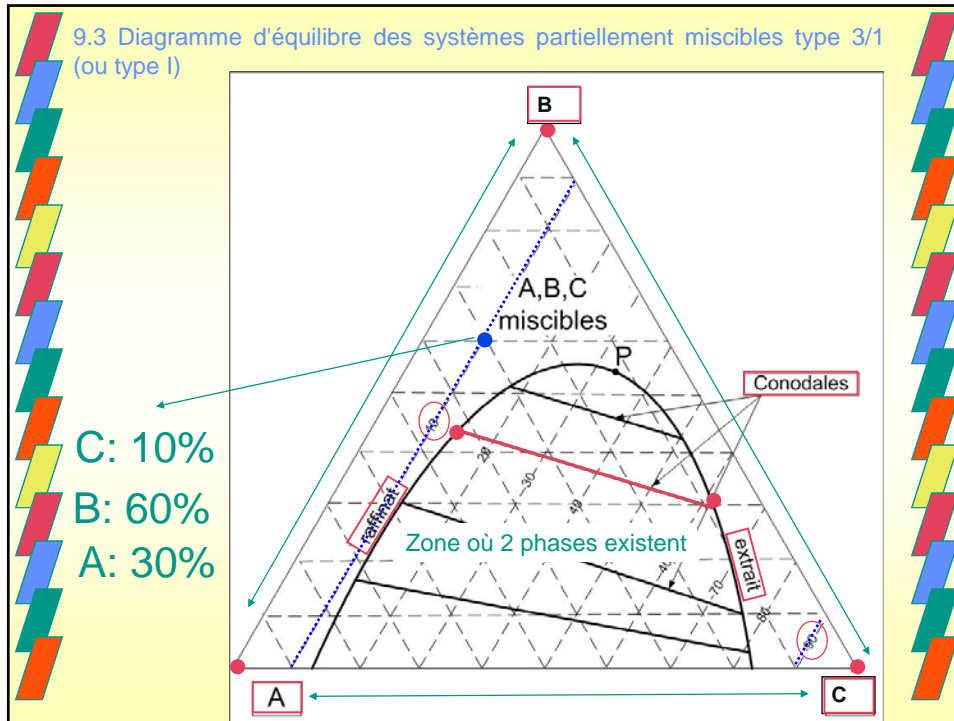
Remarque: Il ne faut pas confondre les variables X et Y définies précédemment avec les fractions massiques ou molaires x ou y habituellement utilisées. Des relations simples entre ces variables existent:

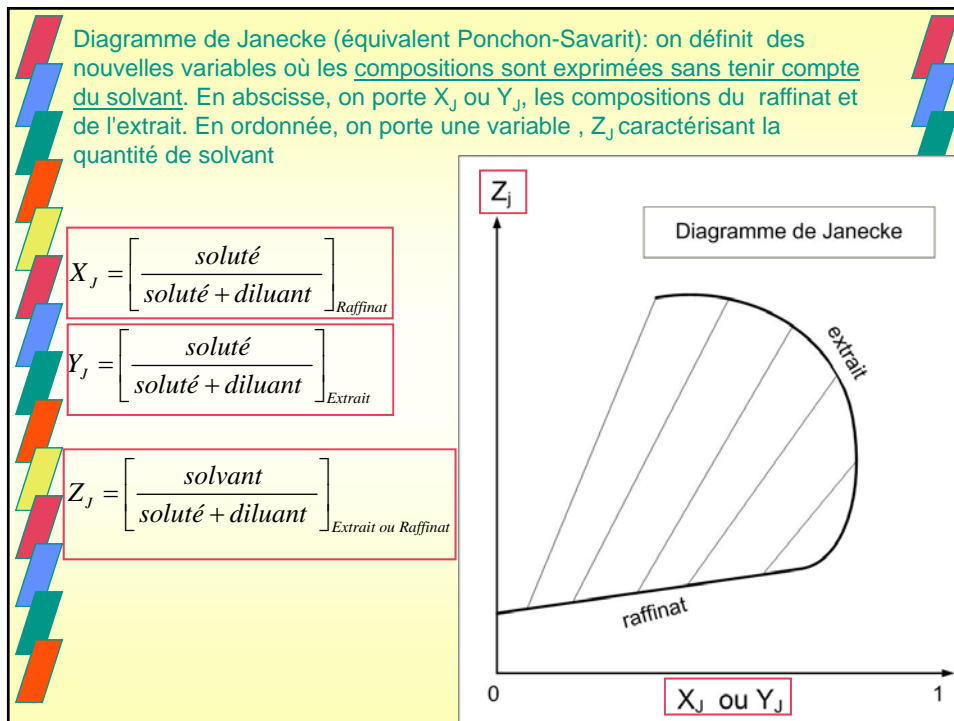
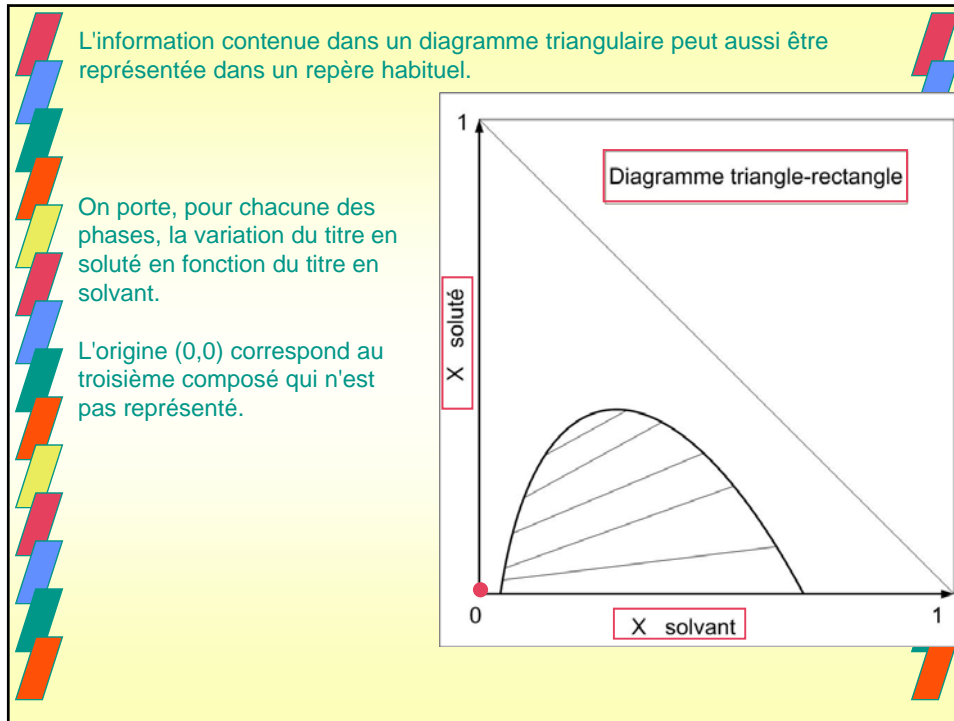
$$x = \frac{X}{1+X} \quad y = \frac{Y}{1+Y}$$

$$X = \frac{x}{1-x} \quad Y = \frac{y}{1-y}$$

Dans le cas particulier où l'on utilise des solutions diluées $x \ll 1$ et $y \ll 1$

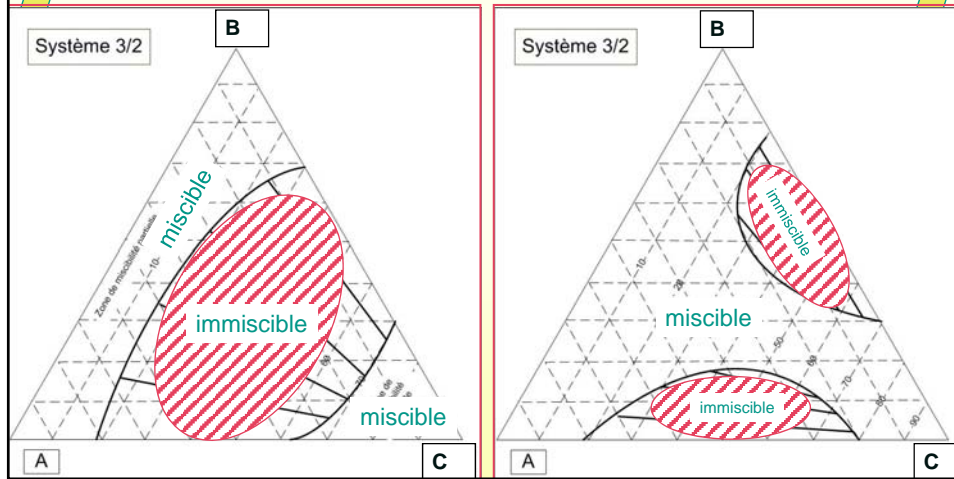
$$x \approx X \text{ et } y \approx Y$$





9.4 Diagramme d'équilibre des systèmes partiellement miscibles type 3/2 (ou type II)

Pour ces systèmes, il existe deux paires (B-C et A-C) de miscibilité partielle et les diagrammes



9.5 Obtention des données d'équilibre

Si celles-ci ne sont pas déjà dans la littérature, les données d'équilibre d'un système quelconque peuvent s'obtenir par:

expérimentation:

on prépare différentes compositions du mélange soluté+diluant+solvant et après obtention de l'équilibre thermodynamique (fort mélange pendant un temps suffisamment long et décantation), on analyse les compositions des phases raffinat et extrait.

simulation:

à l'équilibre thermodynamique, les potentiels chimiques de chaque composé sont les mêmes dans les deux phases. Ce qui se traduit par la relation:

$$\frac{y_i}{x_i} = \frac{[\gamma_i]_{Raffinat}}{[\gamma_i]_{Extrait}}$$

Les coefficients d'activité peuvent être calculés par différentes méthodes: Van Laar, NRTL, UNIFAC, UNIQUAC

9.6 Choix d'un solvant

Le choix du solvant résulte d'un compromis entre les différentes caractéristiques optimales:

- **Bonne sélectivité:** en général, c'est le premier facteur auquel on s'intéresse. La séparation de B d'un mélange A-B est d'autant plus facile que la sélectivité B-A est importante.
- **Bon coefficient de partage:** plus m est élevé, moins de solvant est nécessaire à la récupération du soluté.
- **Facilité de régénération du solvant:** il faut pouvoir récupérer le solvant dans le courant d'extrait (et parfois dans le courant de raffinat). On utilise la distillation, l'extraction la cristallisation.
- **Faible solubilité du solvant dans le diluant:** cela minimise les pertes de solvant dans la phase raffinat.
- **Différence significative des densités des phases:** tout procédé d'extraction comprend une étape de décantation permettant la séparation des phases extraite et raffinat. Celle-ci est d'autant plus rapide que ces phases ont des densités différentes (variation d'au moins 2% et mais préférablement de 5%).

9.6 Choix d'un solvant (suite)

Tension interfaciale modérée: celle-ci doit être suffisamment bonne pour permettre la coalescence des gouttes mais elle ne doit être trop élevée car cela réduit l'aire interfaciale d'échange au travers de laquelle le soluté passe de la phase raffinat dans la phase extraite :

- une tension interfaciale élevée, de l'ordre de 50 dynes/cm, engendre la formation de grosses gouttes et réduit la surface d'échange.
- une tension trop faible, de l'ordre de 1 dyne/cm, va engendrer la formation d'une émulsion stable: on ne peut plus séparer les deux phases

Faible viscosité: en général, on préfère opérer avec des viscosités inférieures à 10 cP afin de minimiser la résistance au transfert de matière et d'augmenter les débits à traiter dans l'équipement.

Solvant peu corrosif: le solvant ne doit pas être plus corrosif que la solution à traiter !

Faibles inflammabilité et toxicité

Faible coût du solvant et facilité d'approvisionnement