

Extraction liquide-liquide à l'échelle industrielle

Léo Garcia – Clémentine Martinez – Baptiste Quilez – Sophia Michel

Introduction

Les méthodes d'extraction liquide-liquide (ELL) permettent le transfert d'un soluté initialement contenu dans une phase liquide vers une autre phase liquide immiscible. L'ELL est régie par de nombreux paramètres physico-chimique selon la nature du diluant, du soluté et du solvant.

L'essor industriel des procédés d'ELL dans les années 1960-1970 naît d'un besoin de sels d'une pureté absolue pour l'industrie nucléaire. (Rouaiguia S., Extraction liquide-liquide, 2015)

Désormais, c'est une technique d'extraction couramment employée en pharmacologie/toxicologie, ou encore dans l'industrie pétrochimique afin de purifier ou d'extraire des classes de composés d'intérêts avec une très grande sélectivité. A contrario de la distillation, plus énergivore par ailleurs que les procédés d'ELL, le soluté ne change pas d'état au cours du transfert.

Dans cette étude, nous considérerons qu'aucun transfert ne se produit entre les 2 liquides : ils sont dits 100% immiscibles, bien qu'en réalité les deux liquides sont légèrement solubles l'un dans l'autre. Pour cette raison, nous ne tracerons pas de diagramme ternaire.

En premier lieu, nous allons rédiger un mode opératoire pour le démarrage et pour l'arrêt de l'installation. Le suivi de la réaction se fera par échantillonnage + dosage fréquent de l'extrait et du raffinat. Les débits seront mesurés par empotage. Sur la colonne à garnissage, nous établirons un bilan matière nous permettant d'évaluer les capacités extractives du procédé. Enfin, l'efficacité du transfert sera établie par le calcul de divers paramètres (NET, HEPT, NUT, HUT).

Nomenclature

Soluté : constituant à extraire – **Acide acétique (AA)**

Diluant : Liquide contenant le soluté – **Acétate de n-butyle**

Solvant : Liquide destiné à extraire le soluté – **Eau**

Extrait : Phase contenant le soluté extrait. Riche en solvant. – **Eau + AA**

Raffinat : Phase résiduelle épuisée en soluté. Riche en diluant – **Acétate de n-butyle + ϵ AA**

Modes opératoires

A. Avant de lancer le procédé

- ⇒ Allumer la ventilation
- ⇒ Le raffinat de la manipulation précédente est transvasé dans le réservoir d'alimentation en ouvrant la vanne appropriée



⇒ La pompe qui permet la recirculation de l'alimentation est



B. Protocole du dosage extractif et détermination de la quantité d'AA dans l'alimentation *

⇒ Allumer la ventilation de la hotte

⇒ Récupérer un échantillon de l'alimentation à l'aide de la vanne rouge située sous le réservoir



⇒ Prélever 20mL à l'aide d'une pipette jaugée. Le volume est transvasé dans un récipient, la pipette nettoyée à l'acétone.

⇒ Ajouter 50 - 100mL d'eau au récipient et agiter vigoureusement. L'AA migre vers la phase aqueuse compte tenu de sa solubilité supérieure dans l'eau.

⇒ Ajouter 2 gouttes d'indicateur coloré (phénophtaléine)

⇒ Titrer la solution avec de la soude à 0,1M jusqu'au virage ($pH : 8,2 - 9,9$)

⇒ Ajouter 50mL d'eau supplémentaire. Si la couleur rose persiste, alors le dosage a fonctionné.

L'opération doit être répétée si tel n'est pas le cas.

* : Les détails des calculs et explications du dosage sont donnés ci-après.

C. Mise en route de l'extraction

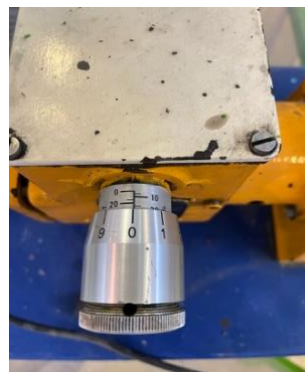
⇒ Ouvrir l'arrivée d'eau à l'aide la vanne rouge située au-dessus du tableau électrique.



⇒ Mettre l'électrovanne en position 1.



⇒ Démarrer la pompe de l'eau (jaune, pompe piston) et régler le vernier au pourcentage souhaité par un mouvement de rotation. Les graduations doivent être bien alignées.



⇒ Appuyer sur le bouton de la pompe eau sur le tableau électrique.



⇒ Ouvrir l'alimentation (réservoir vert) et vérifier que le circuit soit ouvert avant et après la pompe de l'alimentation en acétate. (Vanne métallique sous la cuve verte d'alimentation).



⇒ De la même façon, régler la pompe de l'alimentation grâce au vernier à 75%. Appuyer sur le bouton du tableau électrique.



- ⇒ Mettre en place le pulseur en alimentant l'installation en air comprimé (vanne bleu ciel et vanne noire). La pression est maintenue environ à 6 bars et est lue sur le détendeur. (*NB : la pression n'est pas réglée pendant la manipulation*)
- ⇒ Mettre le commutateur en position 1.
- ⇒ Un chronomètre est démarré à partir de cet instant. L'installation est lancée. L'interface entre les deux phases est régulièrement vérifiée au premier étage.

Un échantillonnage de l'extrait et du raffinat est effectué toutes les 20-25min afin de suivre l'évolution de la concentration en AA. Les résultats sont répertoriés dans les tableaux suivants. L'équilibre est atteint lorsque les volumes à l'équivalence ne varient plus.

Les débits sont mesurés par empotage et sont essentiellement constants tout au long de la manipulation. Pareillement, les résultats sont présentés plus bas.

D. Procédure d'arrêt de l'installation (démarche inverse)

- ⇒ Arrêter le pulseur
- ⇒ Arrêter l'air comprimé (vanne noire et vanne bleue)
- ⇒ Arrêter la pompe d'alimentation acétate
- ⇒ Fermer la vanne sous la cuve d'alimentation
- ⇒ Arrêter l'eau de la pompe et mettre le commutateur de l'électrovanne en position 0.
- ⇒ Fermer la vanne de l'eau
- ⇒ Couper l'aération
- ⇒ Ouvrir la vanne entre la cuve de raffinat et la cuve d'alimentation
- ⇒ Recycler le bidon poubelle de n-acétate (échantillons, dosage) en séparant les deux phases dans une ampoule à décanter
- ⇒ Jeter la phase aqueuse à l'égout
- ⇒ Introduire la phase organique dans la cuve d'alimentation

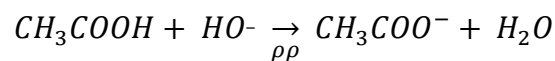
* Explication dosage extractif

Une fois l'alimentation homogène, on procède à un dosage extractif afin estimer la quantité d'AA dans l'alimentation. L'AA est dissous un solvant organique ; en conséquence l'ajout d'eau est nécessaire pour permettre le dosage compte tenu de la solution titrante à disposition (NaOH (aq)).

De la même façon, le dosage du raffinat nécessite l'ajout d'eau et une vive agitation pour pouvoir être dosé par la soude.

* Calcul de la quantité d'AA dans l'alimentation

Équation de dosage :



C'est un dosage acido-basique classique. La concentration en AA est calculée de la manière suivante :

$$[AA] = \frac{[HO^-] * V_{eq}}{V_{Alim, \text{prélevé}}} = \frac{0,1 * 7,9}{20} = 0,0395M = 2,37 \text{ g/L}$$

Nous désirons une alimentation à 6g/L en AA. À cette fin, nous devons connaître le volume dans le réservoir. Pour ce faire, nous mesurons la hauteur du liquide dans le réservoir sur la jauge et nous relevons la valeur de volume correspondante à l'aide de la table. Dans notre cas,

$$10cm \Leftrightarrow 36L$$

Il nous est désormais possible de calculer la masse d'AA nécessaire pour la concentration souhaitée ;

$$m_{AA, \text{ souhaitée}} = 6 * 36 = 216g$$

Or, au vu de la concentration en AA déterminée ci-avant, nous avons

$$m_{AA, \text{ initiale}} = 2,37 * 36 = 85,32g$$

La masse d'AA à ajouter au réservoir est ainsi de $216 - 85,32 = 130,68g$.

L'AA pure est disponible sous forme liquide, nous devons donc prélever un volume

$$V_{AA, \text{ prélevé}} = \frac{130,68}{0,95} \approx 125mL$$

Remarque : L'opération a été réitérée en début de séance 2. Nous ne détaillons pas les calculs, la même méthode est utilisée.

Résultats expérimentaux

Séance 1

Extrait				Raffinat			
<i>Entrée</i>	<i>Q (L/h)</i>	<i>V (L)</i>	<i>t (min)</i>	<i>Entrée</i>	<i>Q (L/h)</i>	<i>V (L)</i>	<i>t (min)</i>
1	28,17	1	2,13	1	8,29	2	14,48
2	28,71	1	2,09	2	7,42	2	16,17
3	28,71	1	2,09	3	7,99	2	15,01
4	29,27	1	2,05	4	7,38	2	16,27
5	28,32	1	2,12	5	7,70	2	15,58
<i>Mean^a : 28,77 L/h</i>				<i>Mean^a : 7,69 L/h</i>			

Tableau 1 : Mesure des débits volumiques par empotage ; vernier réglé à 20%

a : La moyenne a été calculée en prenant les 3 dernières valeurs de débits.

<i>Entrée</i>	<i>Extrait</i>
1	V _{prélevé}
	[NaOH] (mol/L)
	V _{eq} (mL)
	[AA] (mol/L)
	[AA] (g/L)
2	V _{prélevé}
	[NaOH] (mol/L)
	V _{eq} (mL)
	[AA] (mol/L)
	[AA] (g/L)
3	V _{prélevé}
	[NaOH] (mol/L)
	V _{eq} (mL)
	[AA] (mol/L)
	[AA] (g/L)
4	V _{prélevé}
	[NaOH] (mol/L)
	V _{eq} (mL)
	[AA] (mol/L)
	[AA] (g/L)
5	V _{prélevé}
	[NaOH] (mol/L)
	V _{eq} (mL)
	[AA] (mol/L)
	[AA] (g/L)

Tableau 2 : Données permettant le calcul de la concentration d'AA dans l'extrait par dosage acido-basique

V _{eq} , médian (mL)	12,2
[AA], médian (mol/L)	0,0244
[AA], médian (g/L)	1,46

<i>Entrée</i>	<i>Raffinat</i>
1	$V_{\text{prélevé}}$ 25
	[NaOH] (mol/L) 0,1
	V_{eq} (mL) 1,5
	[AA] (mol/L) 0,006
	[AA] (g/L) 0,360
2	$V_{\text{prélevé}}$ 25
	[NaOH] (mol/L) 0,01
	V_{eq} (mL) 13,9
	[AA] (mol/L) 0,00556
	[AA] (g/L) 0,334
3	$V_{\text{prélevé}}$ 25
	[NaOH] (mol/L) 0,01
	V_{eq} (mL) 12,9
	[AA] (mol/L) 0,00516
	[AA] (g/L) 0,310
4	$V_{\text{prélevé}}$ 25
	[NaOH] (mol/L) 0,01
	V_{eq} (mL) 12,5
	[AA] (mol/L) 0,00500
	[AA] (g/L) 0,300
5	$V_{\text{prélevé}}$ 25
	[NaOH] (mol/L) 0,01
	V_{eq} (mL) 12,5
	[AA] (mol/L) 0,00500
	[AA] (g/L) 0,300

Tableau 3 : Données permettant le calcul de la concentration d'AA dans le raffinat par dosage acido-basique

V_{eq} , médian (mL)	12,6
[AA], médian (mol/L)	0,00504
[AA], médian (g/L)	0,302

Séance 2

Extrait				Raffinat			
<i>Entrée</i>	<i>Q (L/h)</i>	<i>V (L)</i>	<i>t (min)</i>	<i>Entrée</i>	<i>Q (L/h)</i>	<i>V (L)</i>	<i>t (min)</i>
1	43,74	1	1,37	1	7,74	2	15,51
2	44,12	1	1,36	2	7,80	2	15,33
3	44,12	1	1,36	3	7,79	2	15,40
<i>Mean : 43,99 L/h</i>				<i>Mean : 7,78 L/h</i>			

Tableau 4 : Mesure des débits volumiques par empotage ; vernier réglé à 30%

<i>Entrée</i>	<i>Extrait</i>
1	V _{prélevé}
	[NaOH] (mol/L)
	V _{eq} (mL)
	[AA] (mol/L)
	[AA] (g/L)
2	V _{prélevé}
	[NaOH] (mol/L)
	V _{eq} (mL)
	[AA] (mol/L)
	[AA] (g/L)
3	V _{prélevé}
	[NaOH] (mol/L)
	V _{eq} (mL)
	[AA] (mol/L)
	[AA] (g/L)
4	V _{prélevé}
	[NaOH] (mol/L)
	V _{eq} (mL)
	[AA] (mol/L)
	[AA] (g/L)

Tableau 5 : Données permettant le calcul de la concentration d'AA dans l'extrait par dosage acido-basique

Veq, moyen (mL)	10,95
[AA], moyen (mol/L)	0,0219
[AA], moyen (g/L)	1,31

1	$V_{\text{prélevé}}$	25
	$[\text{NaOH}]$ (mol/L)	0,01
	V_{eq} (mL)	8,2
	$[\text{AA}]$ (mol/L)	0,00328
	$[\text{AA}]$ (g/L)	0,197
2	$V_{\text{prélevé}}$	25
	$[\text{NaOH}]$ (mol/L)	0,01
	V_{eq} (mL)	10,2
	$[\text{AA}]$ (mol/L)	0,00408
	$[\text{AA}]$ (g/L)	0,245
3	$V_{\text{prélevé}}$	25
	$[\text{NaOH}]$ (mol/L)	0,01
	V_{eq} (mL)	13,7
	$[\text{AA}]$ (mol/L)	0,00548
	$[\text{AA}]$ (g/L)	0,329
4	$V_{\text{prélevé}}$	25
	$[\text{NaOH}]$ (mol/L)	0,01
	V_{eq} (mL)	13,5
	$[\text{AA}]$ (mol/L)	0,00540
	$[\text{AA}]$ (g/L)	0,324
5	$V_{\text{prélevé}}$	25
	$[\text{NaOH}]$ (mol/L)	0,01
	V_{eq} (mL)	13,5
	$[\text{AA}]$ (mol/L)	0,00540
	$[\text{AA}]$ (g/L)	0,324

V_{eq} , médian (mL)	13,5
$[\text{AA}]$, médian (mol/L)	0,00540
$[\text{AA}]$, médian (g/L)	0,324

Remarque :

Les résultats de dosage de la deuxième séance ne sont pas cohérents.

Schéma de la colonne à garnissage ; Bilans matières

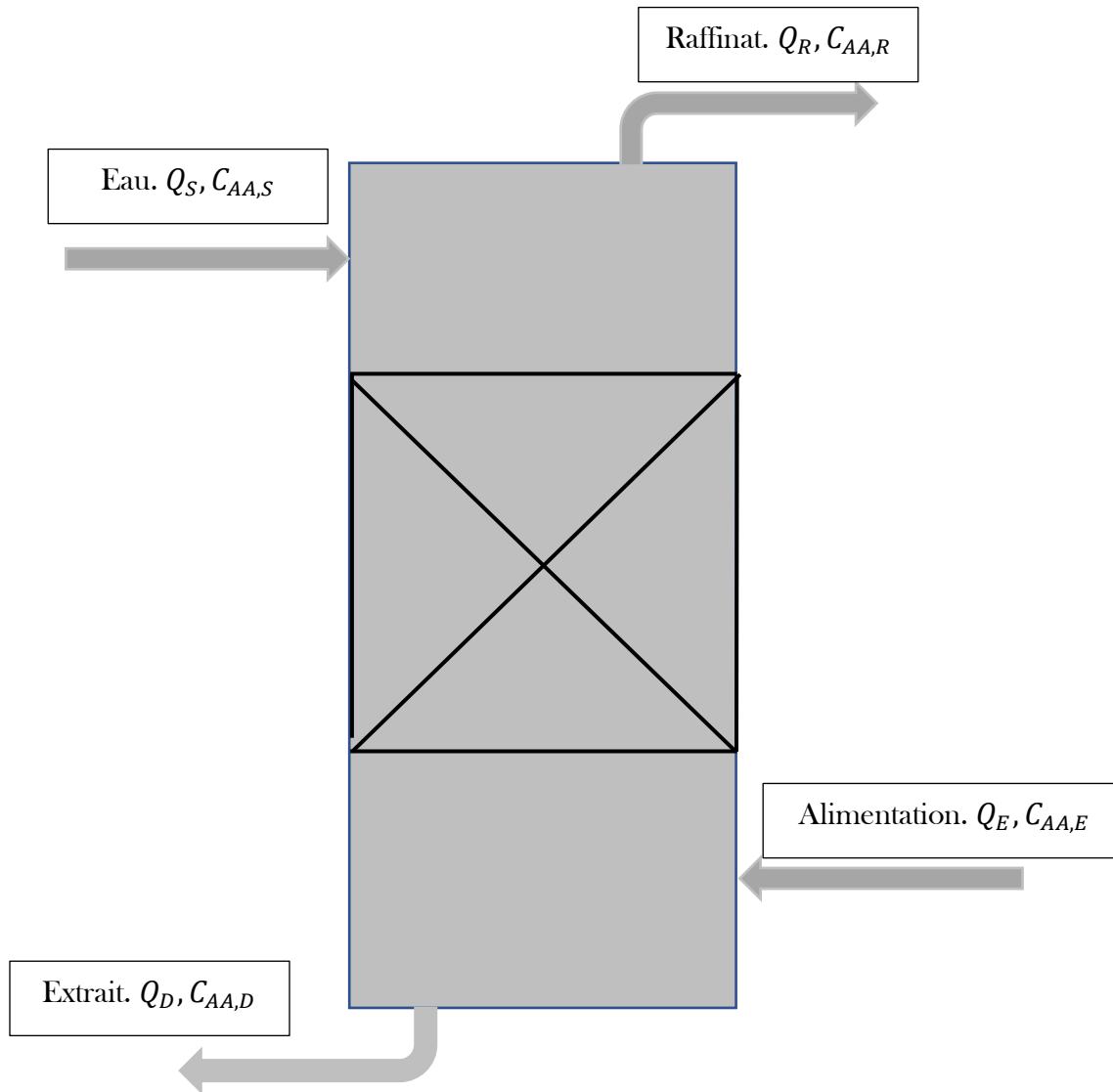


Figure 1 : Schéma de la colonne à garnissage $L = 1,5\text{m} \times 2$; $D_i = 100\text{mm}$; remplie de matériaux céramiques ($d = 12,7\text{mm}$)

$$Q_E + Q_S = Q_R + Q_D \quad \text{BG}$$

$$Q_E * C_{AA,E} = Q_R * C_{AA,R} + Q_D * C_{AA,D} \quad \text{B} \neq \text{AA}$$

Suivant l'hypothèse formulée précédemment, les deux solvants sont parfaitement immiscibles. Il en découle un transfert de matière nul entre les deux phases liquides.

Ainsi, $Q_E = Q_R$ et $Q_S = Q_D$

D'après le **Tableau 1**, $Q_D = 28,77 \text{ L/h}$ et $Q_R = 7,69 \text{ L/h}$

Donc, d'après l'équation du **B%AA**

$$\begin{array}{c}
 7,69 * 6,24 = 7,69 * 0,302 + 28,77 * 1,42 \\
 \underbrace{\hspace{1.5cm}} \quad \underbrace{\hspace{3.5cm}} \\
 \boxed{47,9856} \qquad \boxed{44,3266} \\
 \\
 \boxed{\Rightarrow T\% = 7,63\%}
 \end{array}$$

Le taux d'extraction T% représente la quantité d'AA récupérée dans la phase aqueuse. En somme, il représente l'efficacité de l'opération, c'est un pourcentage. Il se définit comme :

	20%	30%
QE	7,69	7,78
QD	28,77	43,99
CD (extrait)	1,42	1,31
CE* (alim)	6,24	6,12
CR (raffinat)	0,302	0,324
T%	7,63	26,32

Tableau 6 : Synthèse des résultats obtenus

Note : les débits sont exprimés en L/h, les concentrations en g/L.

*CE \approx 6g/L a été calculé en dosant un échantillon d'alimentation après avoir ajouté le volume d'AA nécessaire pour approcher cette concentration.

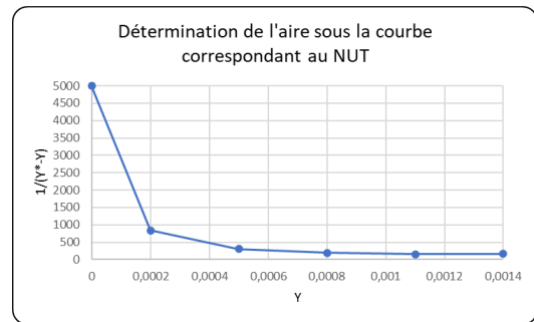
Détermination des caractéristiques de la colonne pour un débit de solvant correspondant au vernier réglé à 30%

Détermination du nombre d'unités de transfert (NUT), et de la hauteur d'une unité de transfert (HUT) :

Une unité de transfert correspond au transfert nécessaire pour produire un changement de composition égal à la différence de composition entre la phase organique et la phase aqueuse. Pour calculer le NUT il convient de s'intéresser aux fractions molaires d'acide acétique dans la phase aqueuse notée Y, et celle d'acide acétique dans la phase aqueuse à l'équilibre, notée Y*. On trace $\frac{1}{Y^*-Y}$ en fonction de Y. On s'intéresse à l'aire sous la courbe puisque nous l'approximons à l'intégrale que nous cherchons à calculer, à savoir : $NUT = \int_{Y_0}^{Y_{max}} \frac{dY}{Y^*-Y}$

On obtient le tableau récapitulatif suivant :

Détermination de NUT				
Y	Y*	1/(Y*-Y)	A _{trapèze}	A _{totale} (NUT)
0	0,0002	5000	0,5833	0,8157
0,0002	0,0014	833,3333	0,1141	
0,0005	0,0038	307,6923	0,0506	
0,0008	0,0059	198,0198	0,0356	
0,0011	0,0075	157,4803	0,0321	
0,0014	0,0075	163,9344		



La colonne est donc caractérisée par un nombre d'unité de transfert de 0,8157. On est maintenant en mesure de déterminer la hauteur d'une unité de transfert (HUT) en considérant une hauteur de garnissage égale à celle de la colonne, autrement dit une hauteur de 3m. On a :

$$HUT = \frac{H}{NUT} = \frac{3}{0,8157} = 3,678$$

Détermination du nombre d'étages théoriques (NET), et de la hauteur équivalente d'un plateau théorique (HEPT) :

On estime l'efficacité de la colonne en déterminant le nombre d'étages théoriques (NET) qui la caractérise. Pour ce faire, on se réfère au diagramme de Mac Cabe et Thiele. Après étude du diagramme, on en conclut que la colonne est caractérisée par un NET de 1,95.

On est en mesure de déterminer la hauteur équivalente d'un plateau théorique (HEPT), d'après la relation :

$$HEPT = \frac{H}{NET} = \frac{3}{1,95} = 1,538$$

Caractéristiques de la colonne étudiée pour l'extraction avec vernier réglé à 30% :

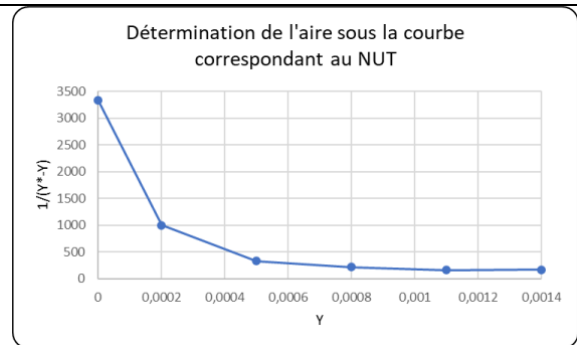
Caractéristiques de la colonne	
Garnissage	Selle Céramique Intalox
Hauteur (en m)	3
NET	1,95
HEPT	1,538
NUT	0,816
HUT	3,678

Détermination des caractéristiques de la colonne pour un débit de solvant correspondant au vernier réglé à 20%

Détermination du nombre d'unités de transfert (NUT), et de la hauteur d'une unité de transfert (HUT) :

Cette étude optionnelle, nous permet de comparer l'efficacité de la colonne en fonction du réglage du vernier, et donc de voir l'influence directe du débit sur l'efficacité de la colonne lors de l'extraction. On obtient le tableau récapitulatif suivant :

Détermination de NUT				
Y	Y*	1/(Y*-Y)	A _{trapèze}	A _{totale} (NUT)
0	0,0003	3333,3333	0,4333	0,6940
0,0002	0,0012	1000,0000	0,1333	
0,0005	0,0035	333,3333	0,0553	
0,0008	0,0054	219,7802	0,0385	
0,0011	0,0072	165,2893	0,0335	
0,0014	0,0073	169,4915		



La colonne est donc caractérisée par un nombre d'unité de transfert de 0,6940. On est maintenant en mesure de déterminer la hauteur d'une unité de transfert (HUT) en considérant une hauteur de garnissage égale à celle de la colonne, autrement dit une hauteur de 3m. On a :

$$HUT = \frac{H}{NUT} = \frac{3}{0,6940} = 4,323$$

Détermination du nombre d'étages théoriques (NET), et de la hauteur équivalente d'un plateau théorique (HEPT) :

De la même façon que précédemment, on se réfère au diagramme de Mac Cabe et Thiele, on en déduit que la colonne est caractérisée par un NET de 1,70.

On est dorénavant en mesure de déterminer la hauteur équivalente d'un plateau théorique (HEPT), d'après la relation :

$$HEPT = \frac{H}{NET} = \frac{3}{1,70} = 1,765$$

Caractéristiques de la colonne étudiée pour l'extraction avec vernier réglé à 20% :

Caractéristiques de la colonne	
Garnissage	Selle Céramique Intalox
Hauteur (en m)	3
NET	1,7
HEPT	1,765
NUT	0,694
HUT	4,323

Conclusion quant à l'efficacité de la colonne :

Expérimentalement, on se rend compte que le débit de solvant joue un rôle important sur la qualité de l'extraction. En effet, plus le débit de solvant augmente, plus le nombre d'unité de transfert NUT augmente, ce qui signifie que plus d'échange de changement de composition entre la phase organique et aqueuse ont lieu. Inexorablement, la hauteur d'une unité de transfert HUT est d'autant plus petite que le NUT est élevé.

Par ailleurs, l'efficacité de la colonne, caractérisée par son nombre d'étages théoriques, est elle aussi directement liée au débit de solvant. En effet, plus celui-ci est élevé, plus le NET augmente. En d'autres termes, plus le débit augmente, plus la colonne se montre efficace. De la même façon que le varie la HUT en fonction du NUT, la HEPT est d'autant plus petite que le NET est élevé.

Pour conclure, il convient de maximiser le débit de solvant pour optimiser l'extraction liquide-liquide à échelle industrielle, tout en évitant des phénomènes indésirables comme l'engorgement de la colonne.

Conclusion

Suite à nos deux manipulations nous avons pu tester 2 débits d'eau différents. En calculant le taux d'extraction d'AA récupéré dans la phase aqueuse, c'est-à-dire l'efficacité de notre extraction, nous avons pu déterminer que pour un débit d'eau à 20% le T% est inférieur à celui pour un débit d'eau de 30% ($T=7,63\%$ à $Q=20\%$ et $T=26,32\%$ à $Q=30\%$). Cela montre que l'extraction est un peu plus efficace pour un débit supérieur. De plus grâce au garnissage de la colonne nous augmentons la surface de contact et donc T%. Néanmoins, nous savons qu'au bout d'un moment, l'augmentation du débit d'influe plus sur T%. Nous pouvons essayer de savoir jusqu'à quel débit nous pouvons aller.