

pération des fractions légères. Ce *quench* peut être réalisé avec divers produits, par exemple du résidu refroidi, du distillat ou de l'essence de viscoréducteur. Dans ces derniers cas, la fraction vaporisée à l'entrée de la colonne est augmentée. Un second *quench*, plus froid, est souvent installé en fond de colonne afin de garantir l'arrêt complet des phénomènes de craquage et donc de réduire les risques de cokage.

5.4.3.8 Fractionnement des effluents d'alkylation HF

Il peut y avoir présence d'acide fluorhydrique dans les principales colonnes (isostrippeur et dépropaniseur) de cette section de l'unité d'alkylation. Ceci aura un impact sur le choix des matériaux de construction, généralement de l'acier carbone, et sur les détails de conception.

- Tout frottement est à éviter, ce qui proscriit les pièces mobiles. Les plateaux des colonnes sont donc généralement à clapets fixes, type Nutter «V-grid» ou Glitsch V-0.
- Les points bas, où pourraient décanter l'acide et ses composés, sont à éviter pour des raisons évidentes de sécurité. Il n'y aura donc pas de cuvettes sous déversoir. Les cuvettes de soutirage seront évitées et les déversoirs plongeant en fond de colonne préférés.

5.4.3.9 Traitement des effluents du réformage

Les colonnes sous forte pression, stabilisation en particulier, sont soumises aux mêmes contraintes que celles des sections de traitement des gaz de FCC. Elles seront équipées de plateaux, généralement à clapets, car les débits et les compositions des effluents traités varient au cours du cycle du catalyseur. Les déversoirs de ces plateaux sont souvent inclinés, afin d'être optimisés pour les fortes charges liquides. C'est un domaine d'application privilégié pour les nouveaux plateaux à haute capacité, exploitant les zones sous déversoirs par exemple.

6

Extraction liquide-liquide

Paul Mikitenko

6.1 Généralités

L'extraction liquide-liquide est une technique de séparation qui met à profit les différences de solubilité des constituants d'une charge liquide homogène dans un solvant approprié. L'adjonction à la charge d'un solvant partiellement miscible provoque l'apparition d'une seconde phase liquide vers laquelle transfèrent sélectivement les constituants les plus solubles. La séparation des phases par décantation, suivie de l'élimination du solvant qu'elles contiennent, donne deux fractions dont les compositions dépendent des paramètres de l'extraction.

On fait généralement appel à l'extraction par solvant lorsque la distillation seule ne peut offrir une solution économiquement satisfaisante, notamment dans les cas d'azéotropie ou de trop faibles différences entre les volatilités des constituants du mélange. D'autre part, du fait de la relation étroite qui existe entre solubilité et nature chimique, l'extraction par solvant est particulièrement bien adaptée à la séparation de constituants par familles chimiques. Dans le domaine du pétrole, elle est appliquée de longue date et à très grande échelle pour la désaromatization des gazoles et des huiles lubrifiantes, le désasphaltage des coupes lourdes et l'extraction des aromatiques BTX (benzène, toluène, xylènes) (cf. paragr. 7.1, 7.2 et 7.3). Les grandes industries telles que l'hydrométallurgie, le nucléaire et la chimie organique y ont largement recours.

Un procédé d'extraction par solvant nécessite le plus souvent deux étapes principales complémentaires : l'étape d'extraction proprement dite, et l'étape de régénération du solvant, qui sépare le solvant des constituants qui s'y trouvent solubilisés, en général par distillation. L'étape d'extraction proprement dite peut être réalisée en discontinu (*batch*) ou en continu. L'extraction en continu est surtout pratiquée au laboratoire à des fins analytiques ou dans des ateliers de production de faible capacité, n'ayant pas la possibilité de fonc-

de nuit. Pour des capacités importantes, de l'ordre de 5000 tonnes/an, et plus, l'extraction en continu s'impose. C'est évidemment l'extraction en continu qui est pratiquée en raffinerie sur les coupes pétrolières et c'est la seule qui sera développée dans ce chapitre. Pour une étude plus complète, on pourra se référer aux ouvrages de base sur l'extraction liquide-liquide, par exemple ceux de Treybal (1963) ou de Lo, Baird et Hanson (1983).

L'extraction peut être mise en œuvre suivant différents modes. L'extraction «**en un étage**» s'apparente au «**flash**» en distillation et ne peut conduire qu'à une séparation correspondant au mieux à la distribution à l'équilibre thermodynamique des constituants de la charge entre le raffinat (phase pauvre en solvant) et l'extrait (phase riche en solvant). L'extraction «**à courants croisés**» ainsi que l'extraction «**à contre-courant simple**», qui est généralement préférée car plus économe en solvant, peuvent conduire à un raffinat ayant la spécification de pureté requise, mais avec un rendement limité. L'extraction à «**contre-courant avec reflux**», externe ou interne, est d'une efficacité supérieure et permet, sous certaines conditions, d'accéder aux puretés et rendements désirés pour le raffinat et l'extrait. Enfin, pour accroître encore l'efficacité de la séparation, deux solvants immiscibles entre eux peuvent être combinés suivant le mode connu sous le terme anglo-saxon *dual solvent extraction* ou encore **extraction avec backwash**.

L'objet de ce chapitre est de présenter une étude théorique de ces principaux modes de mise en œuvre, en prenant pour exemple le cas le plus simple, celui d'une charge binaire traitée par un ou éventuellement deux solvants, dans un extracteur idéal constitué par une cascade de plateaux théoriques. Ce choix permet de proposer des méthodes de résolution graphique simples, semblables aux méthodes de Ponchon-Savarit et McCabe et Thiele, bien connues en distillation. Ces méthodes ont longtemps été à la base du développement de nombreux procédés. Dans la pratique, elles sont aujourd'hui concurrencées par le calcul numérique sur ordinateur, qui est incontestablement plus rigoureux dès que le nombre de constituants de la charge s'accroît. Elles gardent cependant leur utilité dans la compréhension des relations qui existent entre les paramètres de l'extraction et dans l'évaluation rapide de ces paramètres.

L'étude théorique de l'extraction est complétée par une analyse des critères qui déterminent le choix du solvant lors de la conception d'un procédé et une description des différents types d'extracteurs industriels.

6.2 Conventions et notations

6.2.1 Notations générales

Débits massiques (ou molaires)

- A débit de soluté A (constituant de la charge le plus soluble dans le solvant).
- B débit de diluant B (constituant de la charge le moins soluble dans le solvant).
- S débit de solvant S.

C débit de charge C.

M débit de mélange hétérogène M de charge et de solvant.

E débit de phase extrait E (la plus riche en solvant).

R débit de phase raffinat R (la moins riche en solvant).

e débit d'extrait hors solvant e.

r débit de raffinat hors solvant r.

Concentrations

x fraction massique (ou molaire) d'un constituant dans le raffinat.

y fraction massique (ou molaire) d'un constituant dans l'extrait.

z fraction massique (ou molaire) d'un constituant dans la charge.

Indices

A, B, S relatif aux composés A, B, S.

1, 2, j, ... m, ... n : relatif aux étages 1, 2, j, ... m, ... n (indice de deuxième niveau, le cas échéant).

Autres

Les segments de droite sont surlignés : ainsi, le segment allant du point M au point P est représenté par MP.

6.2.2 Représentation des équilibres

L'équilibre liquide-liquide a été étudié au chapitre 2 (cf. paragr. 2.2). On apportera simplement ici quelques compléments sur sa représentation graphique dans le cas des mélanges ternaires ainsi que sur l'interpolation des lignes d'équilibre, en précisant la terminologie qui sera utilisée par la suite.

Les données d'équilibre liquide-liquide ternaire à température et pression fixées sont représentées le plus souvent en triangle équilatéral ou sur un diagramme de Janecke (coordonnées rectangulaires). Ces représentations sont généralement associées respectivement à un diagramme de distribution ou à un diagramme de sélectivité.

Le diagramme de distribution traduit la relation entre la teneur en soluté de l'extrait et celle du raffinat en équilibre. Il peut arriver que la courbe de distribution coupe la première bissectrice, on dit alors qu'il y a **solutropie**.

La courbe de sélectivité traduit la relation entre la teneur en soluté d'un extrait et d'un raffinat en équilibre, **hors solvant**. Lorsque la courbe de sélectivité coupe la première bissectrice, il y a **azéotropie**.

Dans la suite nous adopterons la représentation en triangle équilatéral qui présente l'avantage de donner une importance égale à chacun des constituants. Elle sera complétée lorsque nécessaire par le diagramme de distribution.

Les équilibres expérimentaux sont connus par un nombre restreint de lignes d'équilibre. Pour être en mesure de connaître l'équilibre complètement, plusieurs méthodes d'interpolation ont été proposées qui reviennent toutes à

transformer l'ensemble de ces lignes en une courbe aussi proche que possible d'une droite. Signalons la corrélation de Hand :

$$\frac{y_A}{y_S} = k \left(\frac{x_A}{x_B} \right)^n \quad (6.1)$$

et celle de Othmer et Tobias :

$$\frac{1 - x_B}{x_B} = k \left(\frac{1 - y_S}{y_S} \right)^n \quad (6.2)$$

qui, toutes deux, donnent des points pratiquement alignés en coordonnées log-log pour un très grand nombre d'équilibres, à l'exception de ceux présentant un phénomène de solutropie.

Les modèles thermodynamiques (NRTL, UNIQUAC ou UNIFAC) (cf. chapitre 2) sont également très utiles pour interpoler et même extrapoler les données expérimentales mais nécessitent des moyens adaptés.

Nous nous servons du diagramme de distribution. Lorsqu'une phase est connue par sa teneur en soluté, il suffit de lire sur ce diagramme la teneur en soluté de la phase en équilibre. Une ligne d'équilibre passant par un point quelconque situé à l'intérieur du domaine diphasique se détermine par approximations successives. Une première ligne passant par ce point est tracée sur le diagramme triangulaire, avec une pente intermédiaire entre celles de sa voisine inférieure et supérieure. En reportant sur le diagramme de distribution les coordonnées des intersections de cette ligne avec l'isotherme, on vérifie que la ligne tracée correspond à un point de la courbe de distribution. Dans le cas contraire, on corrige sa pente pour qu'il en soit ainsi.

6.3 Extraction en un étage

Considérons une charge C constituée par un soluté A et un diluant B, dont on veut extraire le soluté par un solvant S. L'extraction en un étage consiste à réaliser un mélange hétérogène intime M de la charge et du solvant et à soutenir séparément chacune des deux phases formées : l'extrait, phase riche en solvant, vers laquelle a transféré tout ou partie du soluté, et le raffinat, phase pauvre en solvant. L'extrait et le raffinat doivent ensuite être débarrassés du solvant qu'ils contiennent, par tout moyen de séparation adapté, le plus généralement par distillation.

L'extraction peut être réalisée en discontinu (*batch*) ou en continu. Dans le premier cas, un seul appareil peut suffire pour assurer l'opération de mélange, puis celle de séparation des phases, par exemple en activant puis en arrêtant un dispositif de brassage du mélange. Dans le second cas, il est nécessaire de mettre en œuvre un mélangeur et un décanteur.

Les propriétés de l'extraction en un étage ressortent de l'analyse de la figure 6.1, qui représente un équilibre de type I (isotherme fermée). Pour qu'il puisse y avoir extraction, une condition nécessaire est que le mélange de la charge et du solvant forme deux phases liquides. Sachant que le point M repré-

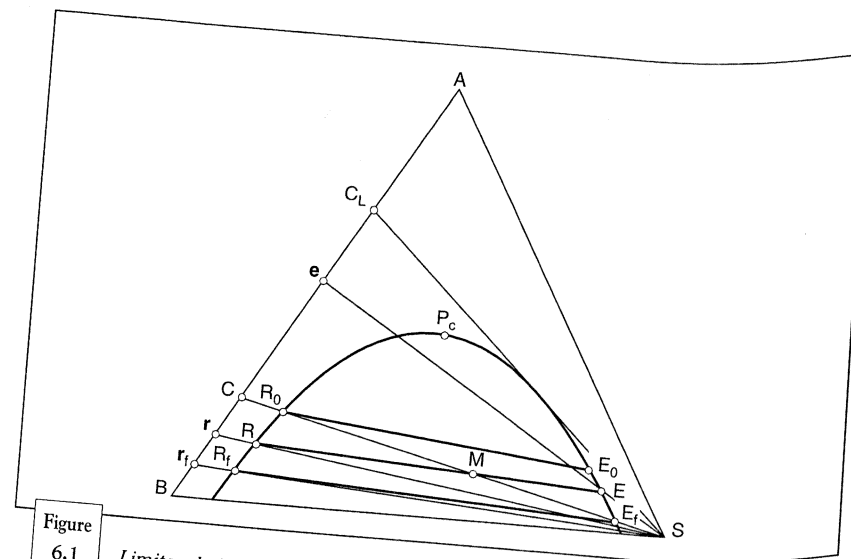


Figure 6.1

Limites de l'extraction en un étage.

sentatif de ce mélange est situé sur la droite CS, avec, selon la règle des leviers :

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

on en déduit que :

- la charge doit avoir une teneur en soluté inférieure à celle de la charge limite C_L , dont la position sur le côté AB du triangle est fixée par la tangente issue de S à l'isotherme d'équilibre. Cette contrainte est évidemment sans objet pour une isotherme de type II (isotherme ouverte) ;
- pour une charge donnée, le taux de solvant à mettre en œuvre S/C doit être compris entre deux limites : $(S/C)_{\min}$ et $(S/C)_{\max}$, telles que, si R_0 et E_f sont respectivement les points d'intersection de la droite SC avec la branche des raffinats et la branche des extraits de l'isotherme de solubilité, l'on ait :

$$(S/C)_{\min} = \overline{R_0C}/\overline{R_0S} \quad \text{et} \quad (S/C)_{\max} = \overline{E_fC}/\overline{E_fS}$$

Avec un taux de solvant compris entre ces deux limites, tout mélange de la charge et du solvant évolue vers deux phases en équilibre E et R situées dans la zone diphasique comprise entre les lignes d'équilibre R_0E_0 et R_fE_f . Les compositions de ces phases peuvent être directement lues sur le diagramme en traçant la ligne d'équilibre ER passant par le point M figurant le mélange. Leurs débits massiques se calculent le plus aisément par les relations :

$$M = C + S = E + R$$

$$E/R = \overline{MR}/\overline{ME}$$

Après séparation du solvant, l'extrait E devient l'extrait final **e**, situé sur le côté AB du triangle, entre C et C_L , et le raffinat R devient **r**, situé entre C et r_L .

L'extraction en un étage a par conséquent une efficacité de séparation limitée. Elle n'est pratiquée que dans les cas très favorables, le lavage d'hydrocarbures pollués par des traces de solvant très soluble dans l'eau par exemple. Dans les autres cas, il est nécessaire de multiplier les étages de contact, en les agencant soit à courants croisés, soit à contre courant.

6.4 Extraction à courants croisés

L'extraction à courants croisés consiste en une suite d'extractions en un étage telle que le raffinat du premier étage est repris par du solvant frais dans le deuxième étage, et ainsi de suite jusqu'à l'obtention d'un raffinat ayant la pureté désirée. La figure 6.2 illustre le principe de ce mode d'extraction que l'on désigne encore par « extraction à co-courant » ou « extraction à contacts multiples ».

Le taux de solvant à utiliser à chaque étage peut être choisi librement, pourvu qu'il réponde aux critères définis pour l'extraction en un étage. En pratique industrielle, il doit être optimisé, de manière à minimiser la quantité totale de solvant mis en œuvre avec un nombre d'étages donné.

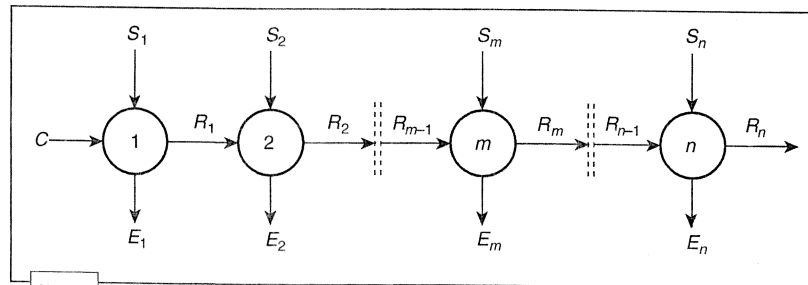


Figure 6.2

Schéma de principe de l'extraction à courants croisés.

Calcul de l'extraction

L'équilibre liquide-liquide entre les constituants de la charge et le solvant étant connu à la température de l'extraction, la charge étant définie en composition et en débit, le problème qui se pose le plus généralement est de déterminer le débit de solvant et le nombre d'étages à mettre en œuvre pour obtenir un raffinat final de composition donnée. La solution physique n'est pas unique. Une optimisation économique permet de choisir le couple de paramètres le plus avantageux.

Dans le cas simple d'une charge binaire traitée par un solvant pur, le problème peut être résolu à l'aide du diagramme d'équilibre ternaire. La procédure à suivre pour obtenir une solution est illustrée sur la figure 6.3.

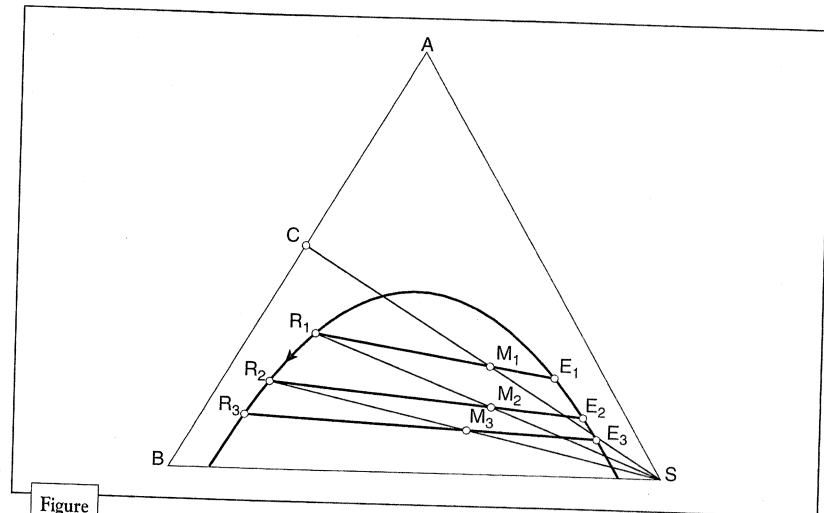


Figure 6.3

Extraction à courants croisés en trois étages.

Soit $S_1, S_2, \dots, S_n$ le débit de solvant introduit à l'étage 1, 2, ..., n. Le premier étage étant défini comme indiqué au paragraphe précédent, on poursuit la construction jusqu'au n^{e} étage, pour lequel le raffinat R_n répond à la spécification de pureté désirée.

Des constructions répétées sur le diagramme triangulaire peuvent être longues et fastidieuses du fait de la nécessité de déterminer chaque ligne d'équilibre par interpolation. Il est possible de procéder plus simplement sur un diagramme de distribution. Les procédures indiquées ci-dessous ne s'appliquent en toute rigueur qu'aux cas particuliers théoriques présentés. Elles peuvent néanmoins être utilisées dans de nombreux cas pratiques pour obtenir rapidement une solution approchée.

Cas particuliers

a) Le solvant et le diluant sont immiscibles, quelles que soient leurs teneurs en soluté

Les raffinats sont donc exempts de solvant et les extraits de diluant :

$$x_{S1} = x_{S2} = \dots = x_{Sm} = \dots = x_{Sn} = 0$$

$$y_{B1} = y_{B2} = \dots = y_{Bm} = \dots = y_{Bn} = 0$$

Le diluant présent dans la charge se retrouve alors totalement dans les raffinats :

$$Cz_B = R_1 x_{B1} = \dots = R_m x_{Bm} = \dots = R_n x_{Bn} = B$$

et le solvant introduit dans un étage se retrouve intégralement dans l'extract :

$$S_1 = E_1 y_{S1} \quad S_m = E_m y_{Sm} \quad S_n = E_n y_{Sn}$$

Le bilan matière autour d'un étage m pour le soluté A s'écrit :

$$R_{m-1} x_{Am-1} = E_m y_{Am} + R_m x_{Am} \quad (6.3)$$

ou encore :

$$B \frac{x_{Am-1}}{x_{Bm-1}} = B \frac{x_{Am}}{x_{Bm}} + S_m \frac{y_{Am}}{y_{Sm}}$$

En posant pour chaque étage :

$$Y = y_A/y_S \quad \text{et} \quad X = x_A/x_B \quad (6.4)$$

avec, pour la charge : $X_0 = z_A/z_B$, et en tenant compte des relations déduites de l'immiscibilité du solvant et du diluant, on obtient finalement, pour le soluté A, la relation :

$$Y_m = - \left(\frac{B}{S_m} \right) (X_m - X_{m-1}) \quad (6.5)$$

qui est l'équation d'une droite de pente $-B/S_m$ passant par les points de coordonnées $(X_{m-1}, 0)$ et (X_m, Y_m) .

Sachant que le point (X_m, Y_m) est également un point de la courbe de distribution du soluté tracée en coordonnées XY, l'évolution des compositions des extraits et des raffinats au cours d'une extraction à n étages peut être représentée sur le diagramme de distribution. La marche à suivre est illustrée sur la figure 6.4, pour une extraction à trois étages.

b) Le solvant et le diluant sont immiscibles, quelles que soient leurs teneurs en soluté, et la courbe de distribution est une droite d'équation¹ :

$$Y = mX \quad (6.6)$$

En admettant que l'on répartit également entre chacun des n étages la quantité totale de solvant S_t mis en œuvre dans l'extraction ($S_t = nS$), la relation précédente devient² :

$$X_{m-1} = \left(\frac{mS}{B} + 1 \right) X_m \quad (6.7)$$

1. Ceci correspond à $n = 1$ aussi bien dans l'équation de Hand que dans celle de Othmer.
2. Dans ce cas particulier, on peut démontrer mathématiquement que c'est l'option la plus avantageuse.

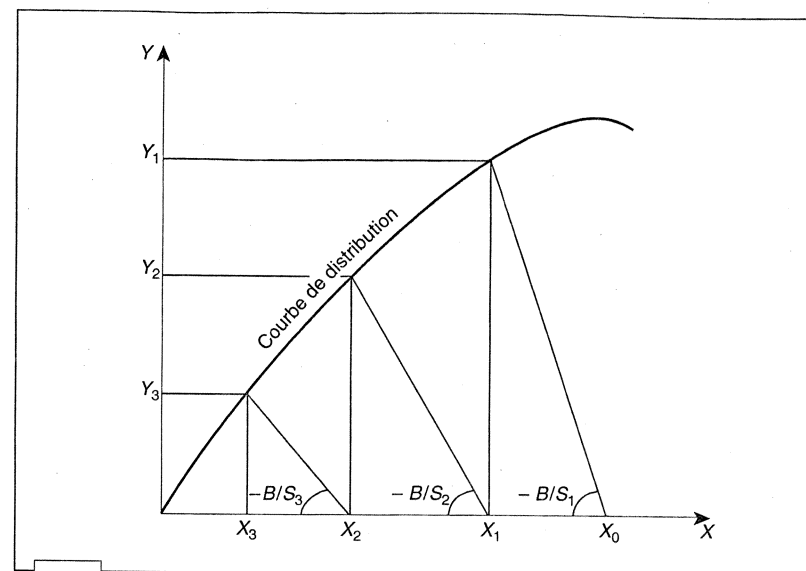


Figure 6.4

Extraction à courants croisés. Détermination du nombre d'étages à l'aide du diagramme de distribution. Rappel : $X = x_A/x_B$ et $Y = y_A/y_S$.

D'où l'on déduit finalement la relation entre la teneur en soluté du raffinat final X_n , celle de la charge X_0 , le coefficient de distribution du soluté m , le taux de solvant par rapport au diluant à chaque étage S/B et le nombre d'étages n :

$$X_n = \frac{1}{\left(\frac{mS}{B} + 1 \right)^n} X_0 \quad (6.8)$$

Remarquons que pour une quantité totale donnée de solvant $S_t = nS$, il n'est pas judicieux de multiplier le nombre d'étages pour accroître la pureté du raffinat final. L'extraction du soluté a en effet une limite théorique donnée par l'expression :

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{X_n}{X_0} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{\left(\frac{mS_t}{nB} + 1 \right)^n} = \exp \left(\frac{-mS}{B} \right) \quad (6.9)$$

et il suffit de trois étages pour atteindre environ 90% de l'extraction limite théorique.

6.5 Extraction à contre-courant simple

L'extraction à contre-courant simple est le mode d'extraction qui consiste à introduire la charge et le solvant aux deux extrémités d'un extracteur, de manière que les phases raffinat et extrait circulent en sens opposé en échangeant progressivement de la matière.

Cet échange de matière est continu dans le cas des extracteurs non compartimentés comme les colonnes à dispersion ou à garnissage. Il est discontinu dans les extracteurs compartimentés tels que les colonnes à plateaux perforés ou une batterie de mélangeurs-décanteurs.

Dans notre étude simplifiée du contre-courant, nous admettrons que les deux types d'extracteurs peuvent être modélisés par un extracteur idéal compartimenté en étages théoriques. Le schéma de principe de cet extracteur idéal est représenté sur la figure 6.5.

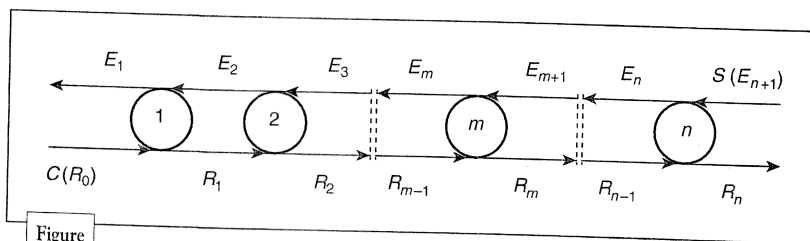


Figure 6.5

Extraction à contre-courant simple. Schéma de principe.

Remarquons que la différence est minime entre le schéma du contact multiple, étudié au paragraphe précédent, et celui du contre-courant simple. Elle réside dans l'alimentation en solvant de chaque étage. Dans le contact multiple, chaque étage reçoit du solvant frais et produit un extrait qui est évacué, tandis que dans le contre-courant, seul le n^{e} et dernier étage reçoit du solvant frais et produit un extrait qui alimente le $(n-1)^{\text{e}}$ étage et ainsi de suite, de telle sorte qu'un seul extrait final est produit. Cette différence a néanmoins pour conséquence pratique que le contre-courant ne peut être opéré qu'en continu.

6.5.1 Relations de bilans matière

À chaque étage de l'extracteur théorique représenté sur la figure 6.5, on peut écrire une équation de bilan par constituant. Pour condenser l'écriture, convenons que l'équation de bilan matière global exprime l'ensemble de ces équations. On aura :

- pour l'étage 1 : $C + E_2 = R_1 + E_1$
- pour l'étage 2 : $R_1 + E_3 = R_2 + E_2$

- pour un étage m : $R_{m-1} + E_{m+1} = R_m + E_m$
- et pour l'étage n : $R_{n-1} + S = R_n + E_n$

De ces relations, il ressort :

$$C - E_1 = R_1 - E_2 = R_2 - E_3 = \dots = R_m - E_{m+1} = \dots = R_n - S = P \quad (6.10)$$

où P est un mélange fictif que l'on introduit pour les besoins de la méthode de résolution graphique proposée ci-dessous³.

6.5.2 Résolution graphique

6.5.2.1 Utilisation du diagramme triangulaire

Le mélange fictif P est tel que son point représentatif sur un diagramme triangulaire est aligné avec ceux de deux phases que nous appellerons de même niveau, par exemple C et E_1 ou R_m et E_{m+1} . Par conséquent, lorsque C , E_1 , R_n et S sont définis et positionnés sur le diagramme d'équilibre du système, il suffit de tracer les segments de droite CE_1 et R_nS pour placer P à leur intersection.

Le point P devient alors le pôle d'une construction graphique qui, en traçant alternativement une ligne d'équilibre E_mR_m et une droite de bilan $R_mE_{m+1}P$, permet de déterminer toutes les phases intermédiaires et par conséquent le nombre d'étages de l'extraction.

En pratique, la charge est connue en débit et en composition et le solvant est connu en composition. Pour un mélange ternaire, le décompte des variables et des contraintes indique qu'il suffit de fixer deux autres variables pour définir complètement un problème.

Les variables supplémentaires fixées sont le plus souvent :

- le débit de solvant et la teneur en soluté de l'extrait E_1 (du raffinat R_n) final;
- le nombre d'étages et la teneur en soluté de l'extrait E_1 (du raffinat R_n) final;
- le nombre d'étages et le débit de solvant.

Le premier cas est le plus simple à résoudre car il existe une solution graphique directe, comme le montre l'exemple présenté ci-dessous.

Les deuxième et troisième cas nécessitent une procédure itérative, respectivement sur le taux de solvant et sur une composition de l'extrait ou du raffinat final.

Exemple. Une charge C , mélange de soluté A et de diluant B , définie en débit et en composition, est traitée par un solvant S , également défini en débit et en composition. On veut déterminer l'efficacité de l'extracteur, exprimée en nombre d'étages théoriques n , qui délivrera un extrait de teneur en soluté spécifiée, le débit de cet extrait ainsi que le débit et la composition du raffinat

3. Notons que, par récurrence, C correspond à R_0 et que S correspond à E_{n+1} . Toutefois, R_0 et E_{n+1} ne sont pas situés sur les branches de l'isotherme.

final. L'équilibre liquide-liquide entre les constituants du système est connu à la température de l'extraction.

Les relations à exploiter pour trouver la solution du problème sont :

- Les relations de bilan autour de l'extracteur, soit, d'après notre convention :

$$C + S = R_n + E_1 = M$$

M n'a pas de réalité physique. Ce mélange fictif est introduit pour la commodité de la résolution graphique.

- Les relations exprimant la règle des leviers :

$$S/C = \overline{MC}/\overline{MS} \quad E_1/R_n = \overline{MR_n}/\overline{ME_1}$$

La démarche graphique est illustrée sur la figure 6.6. Puisque la charge, le solvant et l'extract final sont connus en composition, leurs points représentatifs peuvent être positionnés sur le diagramme d'équilibre. Pour situer R_n , il suffit de situer M sur CS tel qu'il partage le segment dans un rapport égal au taux de solvant. R_n est à l'intersection de la droite ME_1 avec l'isotherme d'équilibre.

Les débits de E_1 et de R_n sont calculés soit par les relations de bilan, soit par une relation de bilan et la règle des leviers, en mesurant les longueurs des segments $\overline{MR_n}$ et $\overline{ME_1}$ sur le diagramme.

La détermination du nombre d'étages théoriques consiste à tracer les lignes d'équilibre correspondant aux extraits et raffinats issus des étages 1, 2... n , en exploitant alternativement les relations d'équilibre et de bilan. Les relations de

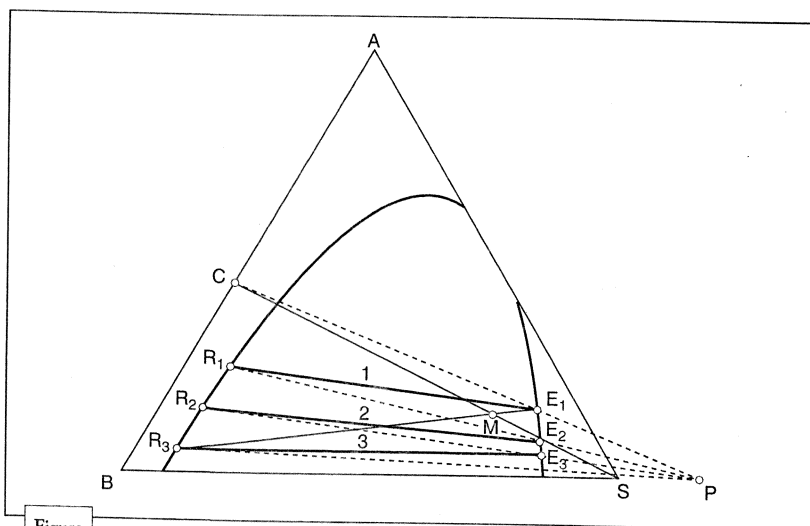


Figure
6.6

Extraction à contre-courant simple. Détermination du nombre d'étages.

bilan nous apprennent que toutes les droites de bilan joignant deux phases de même niveau convergent en P . On commence donc par positionner P à l'intersection des droites R_nS et CE_1 . Partant du premier étage pour lequel E_1 est connu, on trouve R_1 par la ligne d'équilibre E_1R_1 (se référer à la courbe de distribution). Puisque R_1 et E_2 sont deux phases de même niveau, on situe E_2 à l'intersection de l'isotherme et de la droite PR_1 et ainsi de suite jusqu'à ce que l'on aboutisse à un raffinat dont la teneur en soluté est au plus égale à celle du raffinat final désiré. Le nombre de lignes d'équilibre tracées correspond à l'efficacité de l'extracteur, exprimée en étages théoriques. Dans le cas de la figure 6.6, ce nombre est égal à trois.

Dans cet exemple, on s'est fixé un taux de solvant conduisant à un nombre fini d'étages. D'une manière plus générale, lorsque la charge est définie en débit et composition, le taux de solvant doit être choisi à l'intérieur d'un intervalle dont nous allons préciser graphiquement les bornes.

Taux de solvant maximum

Considérons la figure 6.7A qui représente le cas où une charge C est traitée par des quantités croissantes de solvant S , le raffinat final restant le même. Soit J le point d'intersection de CS avec la branche des extraits de l'isotherme. Avec l'accroissement du taux de solvant, les points M , E_1 et P se déplacent comme indiqué par les flèches sur le diagramme. Pour M en J , P est en S et E_1 est en J ; d'après la règle des leviers, on a alors un débit quasi nul pour le raffinat R_n .

Le point J est une position limite pour M et par conséquent le taux de solvant maximal est donné par :

$$(S/C)_{\max} = \overline{JC}/\overline{JS}$$

Taux de solvant minimum

En diagramme triangulaire, la détermination du nombre d'étages ne peut se poursuivre normalement si une droite de bilan tend à se confondre avec une ligne d'équilibre. On est confronté à cette situation lorsque le taux de solvant choisi est insuffisant.

La figure 6.7B indique le sens du déplacement des points M , E_1 et P lorsqu'on diminue le taux de solvant. On a représenté sur le diagramme la ligne d'équilibre $E_L R_L$ dont le prolongement passe par C . Lorsque M est en M_L , E_1 est en E_L et P est en P_L . La ligne d'équilibre passant par E_1 étant alors confondue avec la droite de bilan CE_1P ; elle devient infranchissable. On se trouve dans une situation où l'on accumule les étages sans que l'extraction ne progresse réellement.

La ligne d'équilibre passant par la charge située donc, sauf cas particulier de solutropie, l'extract limite E_L théoriquement accessible avec un nombre d'étages infini. Le taux de solvant qui lui correspond est le minimum théorique en dessous duquel on ne peut descendre pour obtenir une solution au problème. Il est donné par la relation :

$$(S/C)_{\min} = \overline{M_L C}/\overline{M_L S}$$

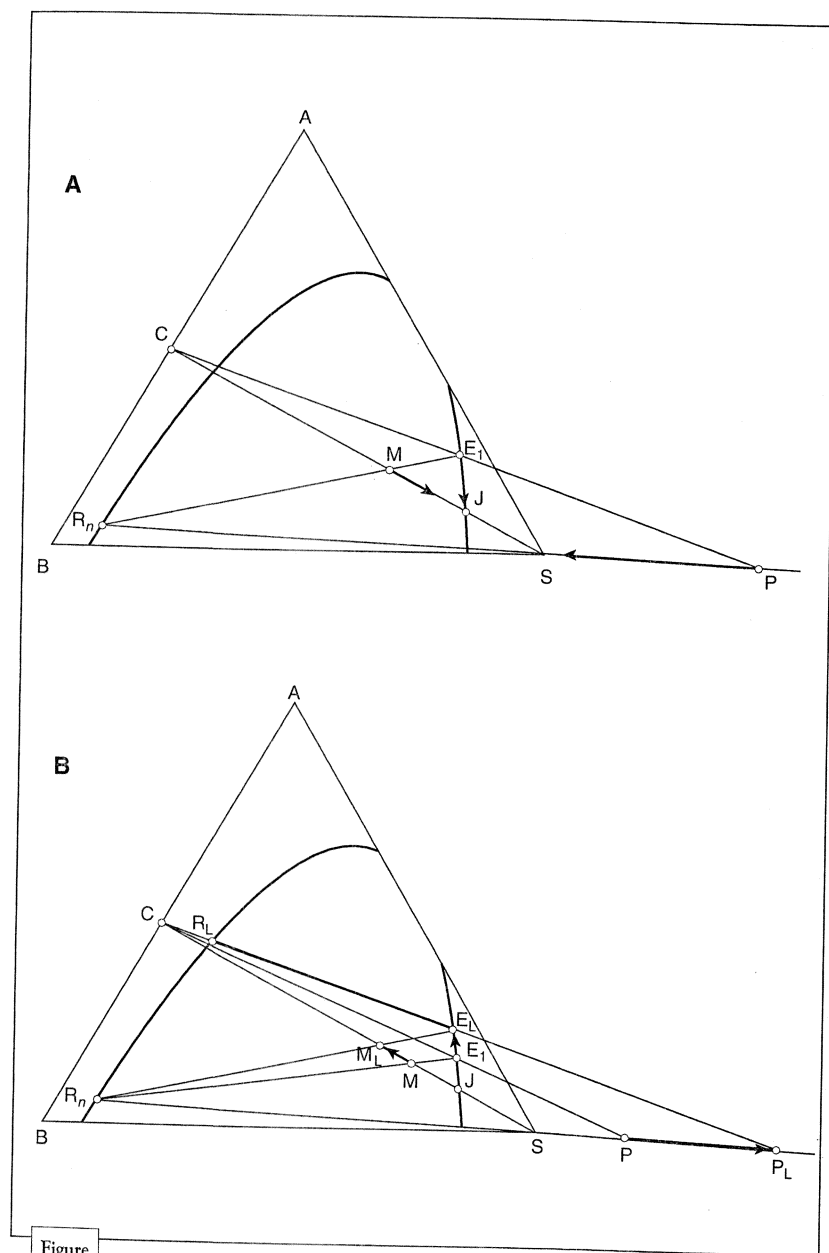


Figure 6.7

Extraction à contre-courant simple.
A. Taux de solvant maximum. B. Taux de solvant minimum.

En extraction à contre-courant simple, le taux de solvant peut donc varier entre un minimum avec M en M_L et un nombre d'étages infini, et un maximum avec M en J et un nombre minimum d'étages. Entre ces deux limites, il existe une relation non linéaire entre le taux de solvant et le nombre d'étages dont la figure 6.8 donne l'allure générale.

En pratique, lorsqu'il s'agit de réaliser une évaluation rapide du coût d'un procédé, il est d'usage de considérer qu'un taux de solvant opératoire de l'ordre de 1,3 fois le taux de solvant minimum constitue un optimum économique. Dans une étude pour construction, il convient toutefois d'affiner cette estimation en prenant en compte les spécificités de l'appareillage. L'extracteur en particulier peut avoir ses propres exigences en matière de rapport de débits de phases pour fonctionner efficacement.

Les constructions graphiques sur le diagramme triangulaire deviennent laborieuses pour les extractions nécessitant un grand nombre d'étages, surtout si elles doivent être répétées pour trouver la solution. On préfère dans ce cas opérer sur le diagramme de distribution.

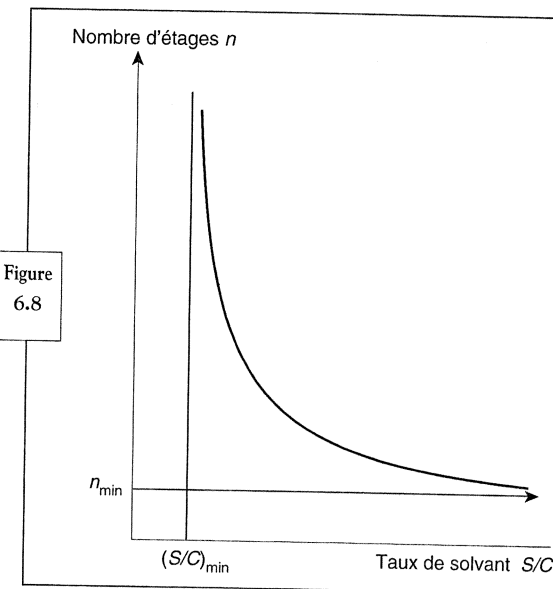


Figure 6.8

Extraction à contre-courant simple. Relation entre le nombre d'étages et le taux de solvant.

6.5.2.2 Utilisation du diagramme de distribution

La détermination du nombre d'étages sur le diagramme de distribution se fait suivant le même principe que sur le diagramme triangulaire, c'est-à-dire en utilisant alternativement une relation d'équilibre et une relation de bilan.

La relation d'équilibre est représentée par la courbe de distribution du soluté. Un point de cette courbe correspond à une ligne d'équilibre sur le diagramme triangulaire.

La relation de bilan est représentée par une courbe opératoire. Un point de la courbe opératoire correspond à une droite de bilan sur le diagramme triangulaire.

L'équation de la courbe opératoire découle d'un bilan en soluté entre une extrémité de l'extracteur et un étage courant, par exemple entre les étages 1 et m compris :

$$Cz + E_{m+1}y_{m+1} = R_mx_m + E_1y_1$$

$$\text{d'où : } y_{m+1} = \left(\frac{R_m}{E_{m+1}} \right) x_m + \frac{(E_1y_1 - Cz)}{E_{m+1}} \quad (6.11)$$

Dans le cas général, cette courbe n'est pas une droite car les débits des phases ainsi que leurs rapports varient tout le long de l'extracteur.

La courbe opératoire doit donc être tracée par points à partir du diagramme triangulaire. Le pôle P étant positionné sur ce diagramme, il suffit de tracer une droite de bilan quelconque comprise entre CE_1 et R_nS . Cette droite coupe l'isotherme en deux points, dont on reporte les teneurs en soluté sur le diagramme de distribution. En répétant l'opération, on obtient autant de points que nécessaire pour tracer la courbe.

La détermination du nombre d'étages se fait par une construction en escalier entre la courbe de distribution et la courbe opératoire, suivant la méthode de McCabe et Thiele bien connue en distillation. La figure 6.9 illustre la

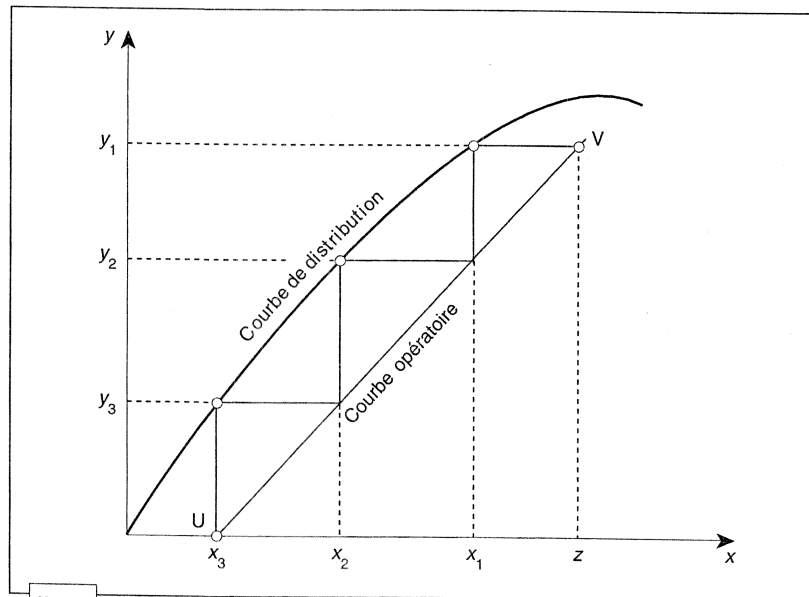


Figure 6.9

Extraction à contre-courant simple. Détermination du nombre d'étages à l'aide du diagramme de distribution.

démarche à suivre. Les extrémités de la courbe opératoire sont notées U et V et ont pour coordonnées respectivement (x_n, y_{n+1}) et (z, y_1) , avec $y_{n+1} = 0$ en considérant que le solvant est pur.

Partant d'une extrémité de l'extracteur, le premier étage par exemple, pour lequel la teneur en soluté de l'extract y_1 est connue, on trouve x_1 par la courbe de distribution, puis y_2 par la courbe opératoire, x_2 par la courbe de distribution et ainsi de suite jusqu'à ce que la construction aboutisse à x_n . Le nombre d'étages est donné par le nombre de couples de phases extrait et raffiné en équilibre qui ont été positionnés sur la courbe de distribution au cours de la construction.

L'allure de la courbe opératoire dépend du taux de solvant. Pour un raffiné R_n donné, elle pivote autour de U en s'éloignant de la courbe de distribution lorsqu'on augmente le taux de solvant et s'en rapproche jusqu'à l'intersecter lorsqu'on diminue le taux de solvant.

Dans le cas du taux de solvant minimum examiné précédemment, correspondant à la colinéarité de la droite de bilan CE_1 et de la ligne d'équilibre passant par la charge, la courbe opératoire et la courbe de distribution se croisent en V, comme indiqué sur la figure 6.10. La construction du nombre d'étages à partir de V ne peut démarrer; en partant de U on aboutit à un pincement (*pinch* dans la littérature anglo-saxonne) au voisinage de V, avec des étages qui s'accumulent sans que l'extraction ne progresse notablement. On est bien dans le cas théorique d'un nombre infini d'étages.

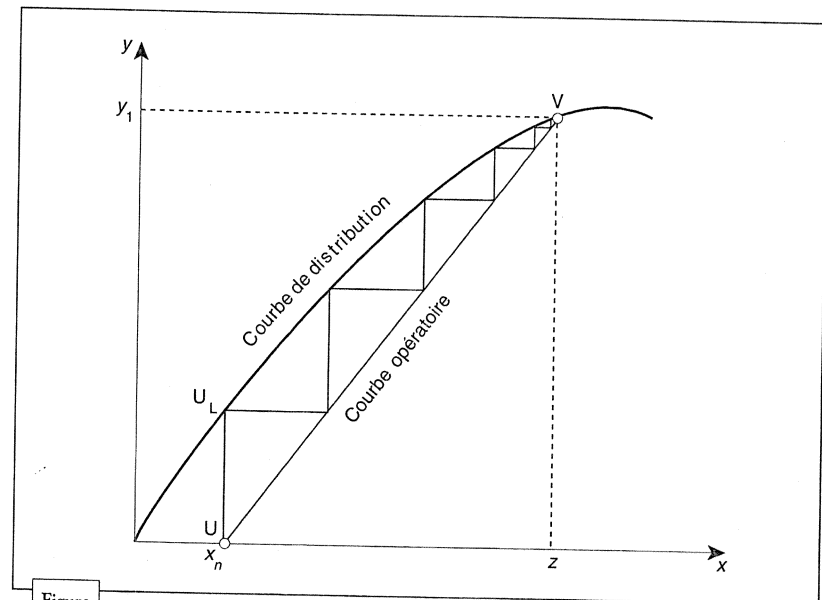


Figure 6.10

Extraction à contre-courant simple. Cas limite : taux de solvant minimum et infini d'étages.

Remarquons que si U est en U_L , on se trouve également dans la situation d'un nombre infini d'étages. L'ordonnée de U_L fixe la teneur maximale en soluté du solvant d'extraction.

6.5.3 Cas particuliers

6.5.3.1 Le solvant et le diluant sont immiscibles

En considérant le solvant et le diluant immiscibles quelles que soient leurs teneurs en soluté, on peut écrire :

$$Cz_B = R_1x_{B_1} = \dots = R_nx_{B_n} = B$$

et :

$$E_1y_{S_1} = E_2y_{S_2} = \dots = S$$

En introduisant pour le soluté A les coordonnées Y et X telles que, pour chaque étage :

$$Y = y_A/y_S \quad \text{et} \quad X = x_A/x_B \quad (6.4)$$

avec, pour la charge : $X_0 = z_A/z_B$, l'équation de la courbe opératoire s'écrit :

$$Y_{m+1} = \frac{B}{S} (X_m - X_0) + Y_1 \quad (6.12)$$

Pour tracer cette courbe opératoire qui est devenue une droite, il suffit de joindre ses deux extrémités connues : $U' (X_m, 0)$ et $V' (X_0, Y_1)$ (car $Y_{n+1} = 0$, dans le cas de solvant ne contenant pas de soluté).

6.5.3.2 Le solvant et le diluant sont immiscibles, et la courbe de distribution est une droite

Nous nous bornerons au cas le plus simple, celui pour lequel la courbe de distribution du soluté est une droite d'équation $Y = mX$. Nous admettrons également que le solvant qui alimente l'extracteur est pur.

Dans ce cas, en prenant en compte les relations découlant de l'immiscibilité du solvant et du diluant ainsi que la relation d'équilibre pour le soluté, et en combinant les relations de bilan écrites pour chaque étage de l'extracteur, on établit :

$$X_n = \frac{\Lambda - 1}{\Lambda^{n+1} - 1} X_0 \quad \text{avec} \quad \Lambda = \frac{mS}{B} \quad (\text{relation de Kremser}) \quad (6.13)$$

Λ , que l'on appelle souvent facteur d'extraction, est le rapport entre la pente de la courbe de distribution et la pente de la courbe opératoire. Dans la plupart des procédés industriels, ce rapport est compris entre 0,5 et 2. Il ne peut être supérieur à 1 lorsqu'un raffinat très pur est désiré.

Ce cas théorique simple permet de calculer rapidement des extractions concernant des systèmes pour lesquels on peut admettre en première approximation les hypothèses simplificatrices formulées ci-dessus. Pour les charges contenant le soluté à l'état de traces, on peut assimiler les coordonnées

réduites YX aux fractions massiques yx , ce qui permet d'utiliser la formule de Kremser sous la forme :

$$x_n = \frac{\Lambda - 1}{\Lambda^{n+1} - 1} x_0 \quad \text{avec} \quad \Lambda = \frac{mS}{C} \quad (6.14)$$

6.5.4 Limites du contre-courant simple

Le contre-courant simple est, comme l'extraction à courants croisés, une méthode d'appauvrissement de la charge en soluté.

Le raffinat peut être aussi pur qu'on le désire, pourvu que le solvant soit lui-même exempt de soluté. En tout état de cause, le solvant doit toujours avoir une teneur en soluté inférieure à la valeur d'équilibre avec le raffinat final.

Le soluté ne peut par contre être produit qu'à une pureté limitée, correspondant généralement à celle de l'extract situé sur la ligne d'équilibre passant par la charge. Lorsqu'une pureté plus grande est requise, il est nécessaire d'avoir recours à un mode d'extraction comportant une section complémentaire dans laquelle l'extract est progressivement enrichi en soluté par déplacement du diluant soit par un reflux de soluté, soit par un second solvant.

6.6 Extraction à contre-courant avec reflux

L'établissement d'un reflux dans un extracteur est une solution qui peut permettre de diminuer la teneur en diluant de l'extract et par conséquent d'augmenter la pureté finale du soluté. Le reflux peut être interne ou externe.

Un reflux interne est provoqué par une diminution locale de la miscibilité solvant/soluté-diluant, au voisinage de l'extrémité de sortie de l'extract, soit par variation de température, soit par adjonction d'un antisolvant. Un exemple de reflux interne induit par abaissement de la température nous est fourni par le procédé de désaromatisation des huiles par le furfural.

Un reflux externe consiste en un recyclage à l'extracteur d'une partie du soluté de l'extract, totalement ou partiellement séparé du solvant. Le soluté est réintroduit dans l'extracteur sur l'étage de sortie de l'extract. La plupart des procédés d'extraction des aromatiques BTX (benzène, toluène et xylènes) sont basés sur le principe du reflux externe.

6.6.1 Conditions favorables à l'établissement d'un reflux

Le bénéfice que l'on peut tirer d'un reflux pour la pureté d'un extract dépend de la nature de l'équilibre liquide-liquide entre les constituants du système. Considérons par exemple le cas d'un reflux externe dans une extraction isotherme. Le recyclage de soluté revient à enrichir la phase solvant en soluté. L'opération ne sera bénéfique pour la pureté finale du soluté que si cet enrichissement s'accompagne d'une diminution relative de la teneur en diluant.

Dans le cas d'une isotherme de solubilité fermée, on voit d'après la figure 6.11A que l'enrichissement en soluté d'un extract E n'est favorable à la

pureté de l'extrait sans solvant e , que si E est situé sous l'extrait limite E_L , auquel correspond l'extrait sans solvant e_L . Dans ce domaine, un reflux peut donc être envisagé pour atteindre une spécification donnée de pureté du soluté, si celle-ci ne peut être atteinte par une extraction à contre-courant simple. Il n'y a aucun intérêt par contre à produire un extrait situé entre E_L et

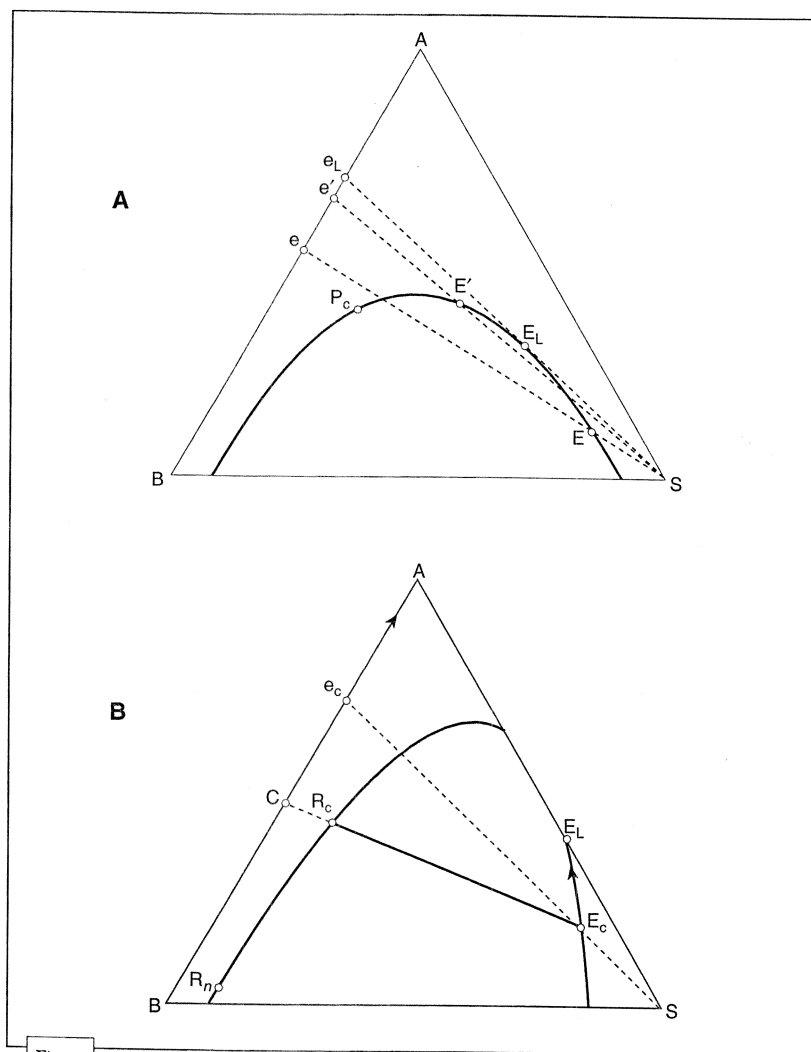


Figure
6.11

Extraction à contre-courant avec reflux.

A. isotherme fermée : intérêt limité. B. isotherme ouverte : cas le plus favorable.

le point critique P_c , l'extrait E' par exemple, puisque cet extrait donnerait un extrait final e' moins pur que e_L .

Dans le cas d'une isotherme ouverte (fig. 6.11B), tout enrichissement en soluté d'un extrait s'accompagne d'une diminution de la teneur en diluant. Un reflux permet dans ce cas de produire, à partir de l'extrait E_c par exemple, qui représente l'extrait limite accessible à contre-courant simple pour une charge donnée C , un extrait situé à la limite en E_L sur le côté AS , donc du soluté pur après séparation du solvant. Lorsque la production de soluté de grande pureté est recherchée par extraction avec reflux, il convient donc de vérifier que la thermodynamique des équilibres le permet. Si nécessaire, on ajuste les solubilités mutuelles du soluté et du solvant en adjoignant à ce dernier un anti-solvant, le plus généralement de l'eau, et en agissant sur la température.

6.6.2 Bilans

La figure 6.12 représente un schéma d'extraction à contre-courant avec reflux dans un extracteur décomposé en n étages théoriques. La charge est introduite sur l'étage d'alimentation k , qui partage l'extracteur en deux sections : la section d'enrichissement en soluté de l'extrait, comprenant les étages 1 à $k-1$, et la section d'appauvrissement en soluté du raffinat, comprenant les étages $k+1$ à n . L'extracteur est également alimenté à l'étage n par le solvant S et à l'étage 1 par le reflux r_0 qui est une partie de l'extrait sans solvant e'_1 généré par le séparateur de solvant à partir de l'extrait E_1 . L'autre partie de e'_1 , désignée par e_1 , constitue la production de soluté. Le rapport r_0/e_1 est le taux de reflux. Sur un diagramme ternaire, r_0 , e'_1 et e_1 sont représentés par un même point puisqu'ils ont même composition. Il en est de même pour S et S' .

Les équations de bilan font apparaître un pôle de construction pour chacune des deux sections de l'extracteur. La figure 6.13 en précise la localisation. Pour simplifier l'écriture, on admettra qu'une équation de bilan global représente également les équations de bilan par constituant.

Section d'enrichissement en soluté de l'extrait

- Bilans entre le séparateur et l'étage j inclus :

$$E_{j+1} = R_j + e_1 + S'$$

- Bilans autour du séparateur :

$$E_1 = S' + e_1 + r_0$$

En posant :

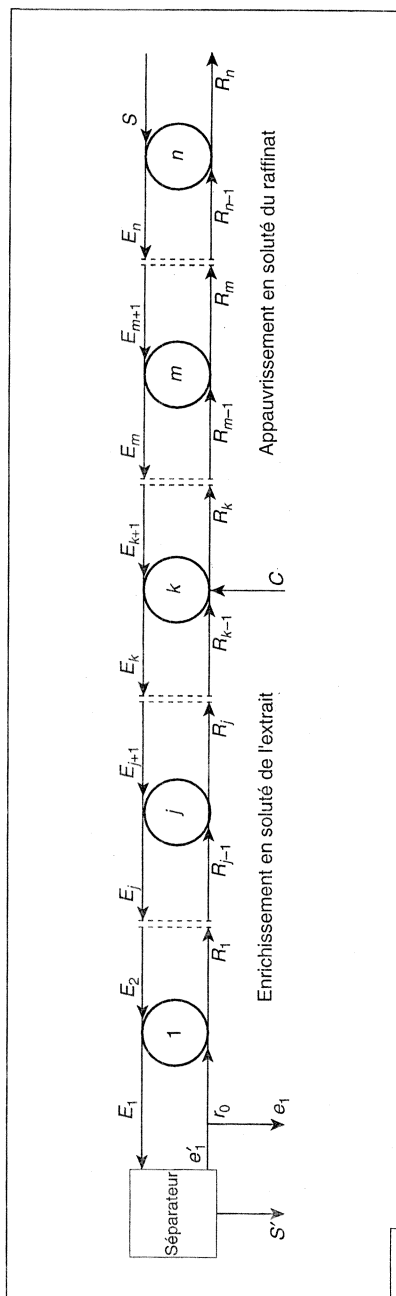
$$S' + e_1 = Q$$

les relations précédentes s'écrivent :

$$E_{j+1} - R_j = Q$$

et :

$$E_1 - r_0 = Q \quad (6.15)$$



Extraction à contre-courant avec reflux. Schéma de principe.

Figure 6.12

UNIVERSITÉ POLYTECHNIQUE
DE MONTRÉAL
BIBLIOTHÈQUE

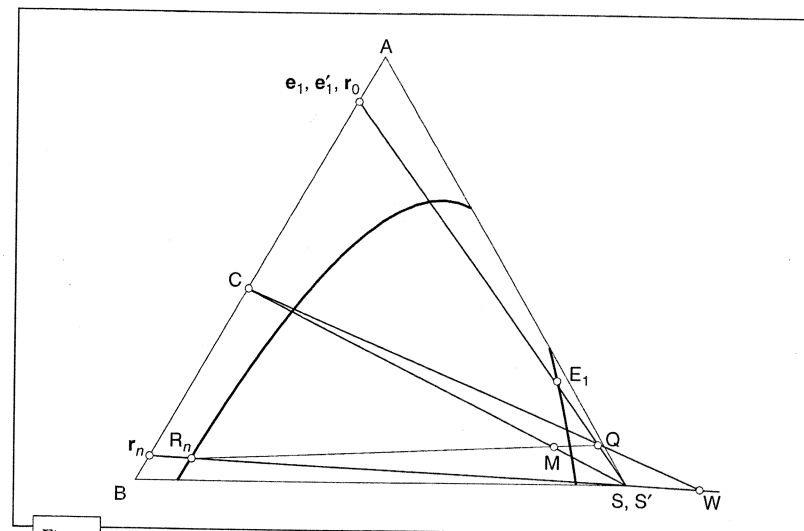


Figure 6.13

Extraction à contre-courant avec reflux. Localisation des pôles Q et W.

Sur un diagramme triangulaire, ces équations de bilan se traduisent par le fait que toutes les droites joignant les points représentant deux phases de même niveau E_{j+1} et R_j se coupent en Q. Ce point, que la relation (6.15) situe sur le prolongement vers S de r_0E_1 , sera par conséquent un pôle de construction pour la section d'enrichissement en soluté de l'extraire.

La position de Q sur E_1S est connue lorsque le taux de reflux r_0/e_1 est donné. D'après les relations précédentes, on peut en effet écrire :

$$S'/e_1 = \overline{Qe_1}/\overline{QS}$$

et, en ajoutant 1 aux deux membres :

$$Q/e_1 = \overline{e_1S}/\overline{QS}$$

d'autre part,

$$r_0/Q = \overline{E_1Q}/\overline{E_1r_0}$$

par conséquent :

$$r_0/e_1 = (\overline{E_1Q}/\overline{QS}) (\overline{e_1S}/\overline{E_1r_0})$$

Section d'appauvrissement en soluté du raffinat

- Bilans autour des étages m à n inclus :

$$S + R_{m-1} = E_m + R_n$$

soit :

$$E_m - R_{m-1} = S - R_n = W \quad (6.16)$$

Pour cette section, toutes les droites de bilan joignant les points représentant deux phases de même niveau E_m et R_{m-1} se coupent donc en W. La posi-

tion de W sur R_nS se déduit des équations de bilan autour de l'étage d'alimentation.

Étage d'alimentation

- Les équations de bilan s'écrivent :

$$C + E_{k+1} + R_{k-1} = E_k + R_k$$

ou encore, en tenant compte des relations établies précédemment :

$$C + W = Q \quad (6.17)$$

Cette relation impose que les points C, W et Q soient alignés, ce qui permet de situer W sur R_nS lorsque la position de Q est connue.

Extracteur entier

- Bilans autour des étages 1 à n inclus :

$$C + S + r_0 = E_1 + R_n$$

relation qui peut encore s'écrire :

$$C + S = Q + R_n \quad (6.18)$$

et, si l'on appelle M l'intersection de CS et de QR_n , le taux de solvant S/C est donné par :

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

6.6.3 Résolution graphique

La construction graphique donnant le nombre d'étages est identique à celle décrite pour le contre courant simple, en utilisant le pôle propre à chaque section de l'extracteur. L'exemple présenté ci-dessous précise la démarche.

Exemple. Déterminer l'efficacité d'un extracteur qui, à partir d'une charge connue en composition et en débit, produirait le soluté avec une pureté et un rendement donnés. L'extracteur fonctionne suivant le schéma représenté sur la figure 6.12.

Pour définir entièrement le problème, la composition du reflux étant connue (r_0 a même composition que e_1), il suffit de fixer un seul paramètre supplémentaire. Supposons que le taux de reflux soit donné.

On commence par calculer la teneur en soluté x_{A_n} du raffinat⁴ sans solvant r_n , en tenant compte du rendement en soluté : $\rho_A = e_1 y_{Ae1} / Cz_A$. Sur le côté AB du triangle on peut alors positionner les points e_1 et r_n , ce qui permet de placer E_1 et R_n sur l'isotherme. Le taux de reflux étant connu, les pôles Q et W sont positionnés et le taux de solvant est calculé.

4. x_{A_n} définit la fraction massique (ou molaire) du constituant A du raffinat sans solvant r_n , provenant du raffinat R_n , dont la fraction massique (ou molaire) est x_{A_n} . y_{Ae1} définit la fraction massique (ou molaire) du constituant A de l'extrait sans solvant e_1 , provenant de l'extrait E_1 , dont la fraction massique (ou molaire) en constituant A est y_{A1} .

Construction en diagramme triangulaire

Partant de l'extrait E_1 par exemple on détermine le raffinat R_1 en équilibre, puis E_2 par une droite de bilan passant par le pôle Q, et ainsi de suite jusqu'à ce qu'une ligne d'équilibre coupe CQ. Le nombre de lignes d'équilibre tracées donne le nombre d'étages théoriques de la section d'enrichissement de l'extrait. On continue alors la construction avec le pôle W jusqu'au raffinat R_n pour obtenir le nombre d'étages de la section d'appauvrissement du raffinat. Le nombre total d'étages ainsi que la position de l'alimentation se trouvent ainsi déterminés.

Construction en diagramme de distribution

De même que pour le contre-courant simple, on construit par points la courbe opératoire, chaque point de cette courbe correspondant sur le diagramme triangulaire à un extrait et un raffinat alignés avec le pôle Q au-dessus de CQ et alignés avec le pôle W, au-dessous. La construction en escalier donne alors, comme l'illustre la figure 6.14, le nombre d'étages de l'extracteur et le niveau de l'alimentation

Lorsque le nombre d'étages est connu et que le taux de solvant et le taux de reflux sont en recherche, la solution ne peut être obtenue qu'en itérant sur

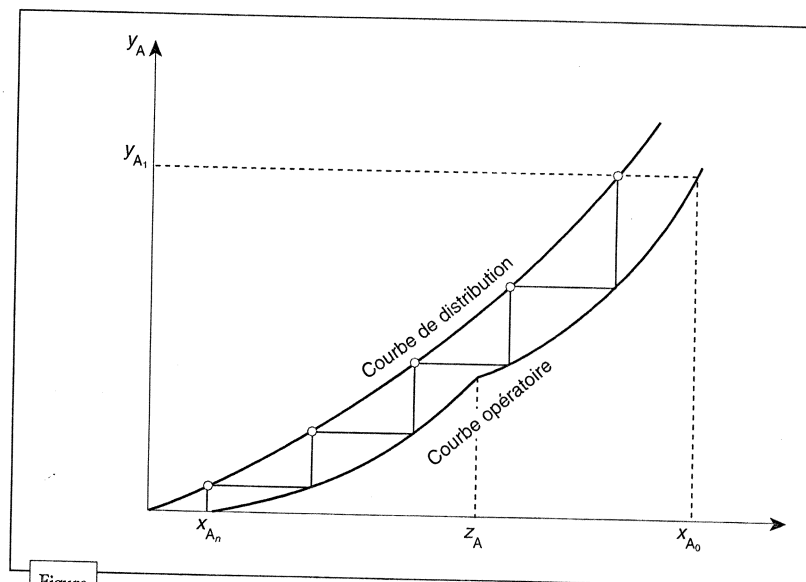


Figure 6.14

Extraction à contre-courant avec reflux. Détermination du nombre d'étages sur le diagramme de distribution : x_{A_n} est la teneur en soluté du raffinat R_n , x_{A0} est la teneur en soluté du reflux r_0 .

l'un de ces paramètres. Ce type de problème se rencontre lorsqu'un extracteur existant doit être utilisé dans des conditions variables de composition de charge ou de spécifications de produits.

6.6.4 Relation entre le taux de reflux et le nombre d'étages

Taux de reflux minimum

La détermination graphique des étages successifs ne peut plus progresser si une droite de bilan tend à se confondre avec une ligne d'équilibre. Le pôle Q ne peut donc se trouver sur une partie de E_1S qui serait intersectée par le prolongement d'une ligne d'équilibre. Le plus souvent, s'il n'y a pas solutropie, le prolongement de la ligne d'équilibre passant par la charge $E_C R_C$ situe, comme indiqué sur la figure 6.15, la position limite Q_L du pôle Q sur E_1S , et par conséquent, la position limite W_L du pôle W sur R_nS .

À cette position limite des pôles correspond :

- un nombre infini d'étages ;
- la valeur minimale du taux de reflux :

$$(r_0/e_1)_{\min} = (\overline{E_1 Q_L} / \overline{Q_L S}) (\overline{e_1 S} / \overline{E_1 r_0})$$

- la valeur minimale du taux de solvant :

$$(S/C)_{\min} = \overline{M_L C} / \overline{M_L S}$$

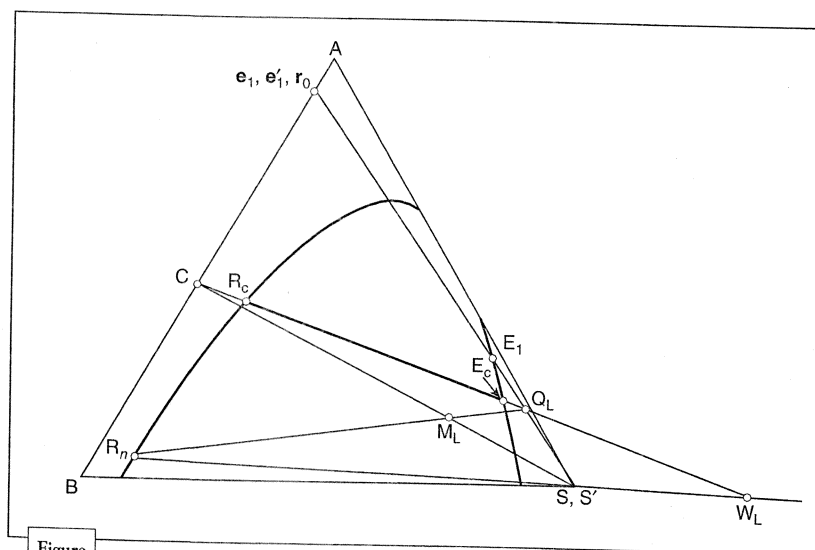


Figure
6.15

Extraction à contre-courant avec reflux. Position des pôles dans le cas limite du taux de reflux minimum.

Taux de reflux maximum

Lorsqu'on fait croître le taux de reflux, les pôles Q et W se rapprochent de S. Dans le cas théorique où les deux pôles sont en S :

- le nombre d'étages est minimum ;
- le taux de reflux est infini ;
- le taux de solvant est infini.

La valeur optimale du taux de reflux est à déterminer au cas par cas. La «règle du pouce» qui la situe aux environs de 1,3 fois le taux de reflux minimum peut être appliquée en première approximation pour l'évaluation rapide d'un procédé.

6.6.5 Reflux induit

Le reflux peut être généré au sein même de l'extracteur, en diminuant les solubilités mutuelles solvant-soluté dans la zone de sortie de l'extract, soit en injectant un anti-solvant (composé visant à réduire le pouvoir solvant du solvant d'extraction), soit en variant la température. Cette solution a l'avantage sur la première de ne pas nécessiter une séparation supplémentaire dans le procédé, pour isoler l'anti-solvant du solvant avant son recyclage à l'extracteur. La figure 6.16 en illustre le principe.

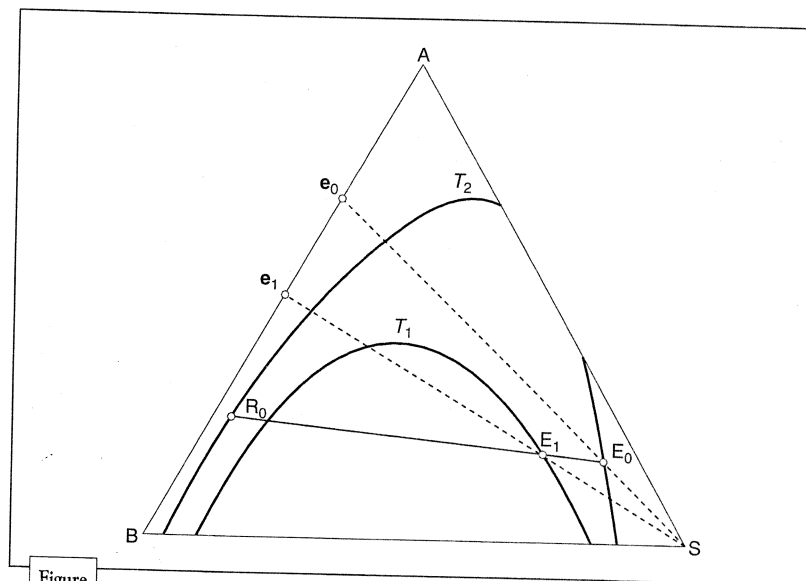


Figure
6.16

Extraction à contre-courant avec reflux. Principe du reflux induit par variation de température.



5. Notons que dans le cas mentionné ici, A joue le rôle de diluant pour B et B joue le rôle

chaque extrémité par un solvant, S ou T, et, sur un étage intermédiaire, par la charge C. Chacun des deux solutés de la charge, A et B, se dissout préférentiellement dans le solvant avec lequel il a la plus grande affinité et, si les débits des solvants sont convenablement choisis, quitte la cascade avec ce solvant. Convenons que le soluté A est préférentiellement extrait par le solvant S et désignons arbitrairement par extrait une phase riche en S et par raffinat une phase riche en T. Si l'on se réfère au soluté A, la section de la cascade comprise entre l'étage 1 et l'étage d'introduction de la charge est une section d'extraction et la section comprenant les étages n' à $1'$ est une section de purification. Ce serait évidemment l'inverse pour le soluté B.

6.7.1 Solution graphique

Dans le domaine de concentrations concerné par l'extraction, admettons les hypothèses simplificatrices suivantes :

- les solvants S et T sont immiscibles ;
- la distribution d'un soluté entre les solvants S et T est indépendante de la concentration de l'autre ;
- la charge ne contient ni S ni T ;
- les solvants sont exempts de solutés.

La première et les deux dernières hypothèses permettent d'écrire :

$$S = E_1 y_{S1} = \dots = E_m y_{Sm} = \dots = E_{m'} y_{S_{m'}} = \dots = E_{1'} y_{S_{1'}}$$

$$\text{et} \quad T = R_{1'} x_{T_{1'}} = \dots = R_{m'} x_{T_{m'}} = \dots = R_m x_{T_m} = \dots = R_1 x_{T_1}$$

6.7.1.1 Droites opératoires

Les bilans matière pour les solutés A et B conduisent aux équations des droites opératoires pour chacune des deux sections de l'extracteur.

Pour simplifier l'écriture des relations, on utilisera pour chaque étage les concentrations réduites :

$$Y_A = \frac{y_A}{y_S} \quad \text{et} \quad X_A = \frac{x_A}{x_T} \quad (6.19)$$

$$\text{de même :} \quad Y_B = \frac{y_B}{y_S} \quad \text{et} \quad X_B = \frac{x_B}{x_T} \quad (6.19 \text{ bis})$$

Section de purification

Pour chacun des deux solutés, un bilan matière entre l'étage $1'$ et un étage courant m' de la section de purification est de la forme :

$$E_{m'+1} y_{m'+1} = E_{1'} y_{1'} + R_{m'} x_{m'}$$

ou encore, avec les fractions massiques réduites :

$$S Y_{m'+1} = S Y_{1'} + T X_{m'}$$

Cette relation s'écrit pour le soluté A :

$$Y_{A_{m'+1}} - Y_{A_{1'}} = (T/S) X_{A_{m'}} \quad (6.20)$$

et pour le soluté B :

$$Y_{B_{m'+1}} - Y_{B_{1'}} = (T/S) X_{B_{m'}} \quad (6.20 \text{ bis})$$

Ces deux dernières relations sont les équations de deux droites opératoires :

- la première, relative au soluté A, de pente T/S et passant par le point $(0, Y_{A_{1'}})$;
- la seconde, relative au soluté B, de pente T/S et passant par le point $(0, Y_{B_{1'}})$.

Section d'extraction

De même que pour la section de purification, les bilans matières pour chacun des solutés entre le premier étage et un étage courant m de la section d'extraction s'écrivent finalement :

$$\text{pour le soluté A :} \quad Y_{A_m} = (T/S) (X_{A_{m+1}} - X_{A_1}) \quad (6.21)$$

$$\text{et pour le soluté B :} \quad Y_{B_m} = (T/S) (X_{B_{m+1}} - X_{B_1}) \quad (6.21 \text{ bis})$$

La droite opératoire relative au soluté A a pour pente T/S et passe par le point $(X_{A_1}, 0)$, et la droite opératoire relative au soluté B a pour pente T/S et passe par le point $(X_{B_1}, 0)$.

6.7.1.2 Détermination du nombre d'étages

La détermination du nombre d'étages nécessite de connaître l'évolution des concentrations des solutés dans chaque section, de manière à identifier l'étage pour lequel ces concentrations s'égarent pour chacun des solutés. Lorsque les origines des droites opératoires et leur pente sont définies, la construction de McCabe et Thiele sur le diagramme de distribution donne directement le profil des concentrations, comme indiqué sur les figures 6.18A et 6.18B pour les solutés A et B respectivement.

Pour le soluté A par exemple, la construction en escalier entre la courbe de distribution et la courbe opératoire ayant pour origine le point $(X_{A_1}, 0)$ et pour pente T/S , définit les concentrations X et Y dans la section d'extraction. La même construction entre la courbe de distribution et la droite opératoire d'origine $(0, Y_{A_{1'}})$ définit les concentrations X et Y dans la section purification.

On choisit alors une phase de référence et, sur un troisième diagramme, on trace les profils de concentration des solutés A et B dans chaque section, comme indiqué sur la figure 6.19, pour la phase T par exemple.

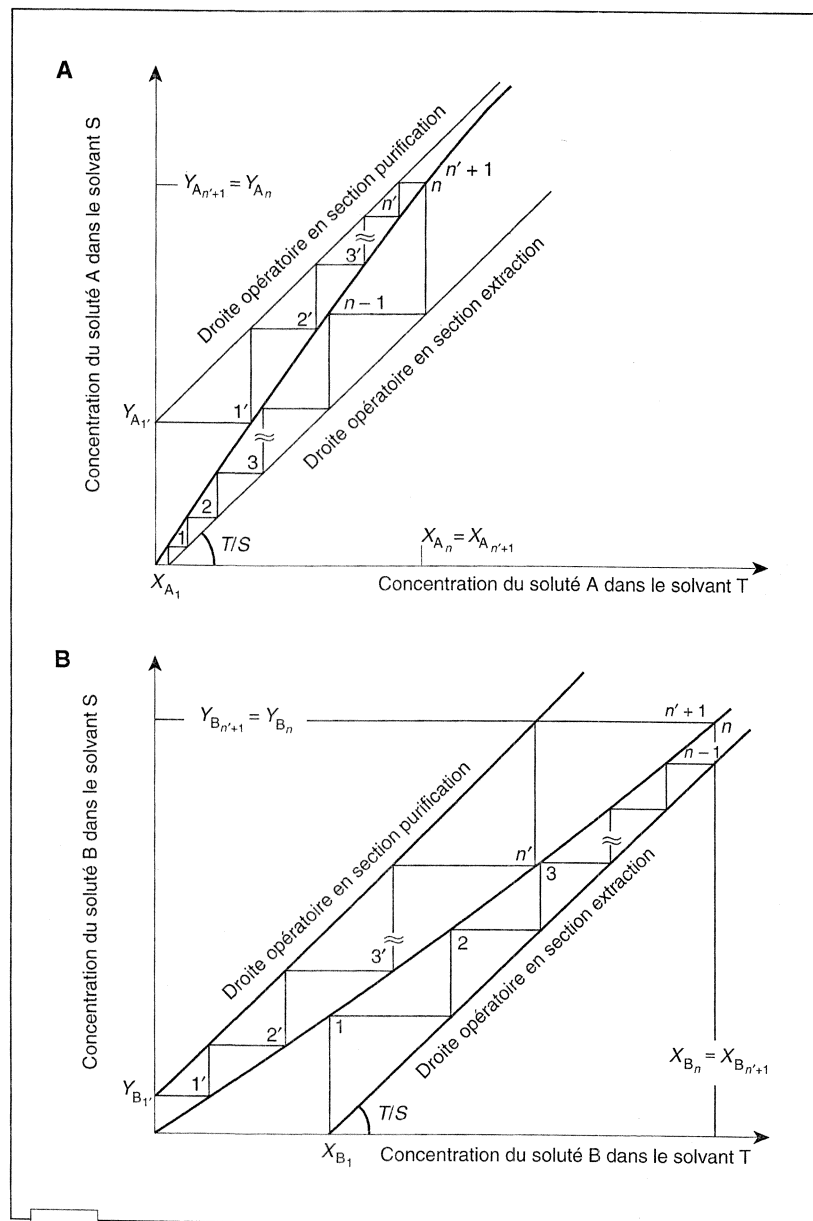


Figure 6.18

Extraction par deux solvants. Évolution de la concentration en soluté en section extraction et en section purification : A. pour le soluté A; B. pour le soluté B.

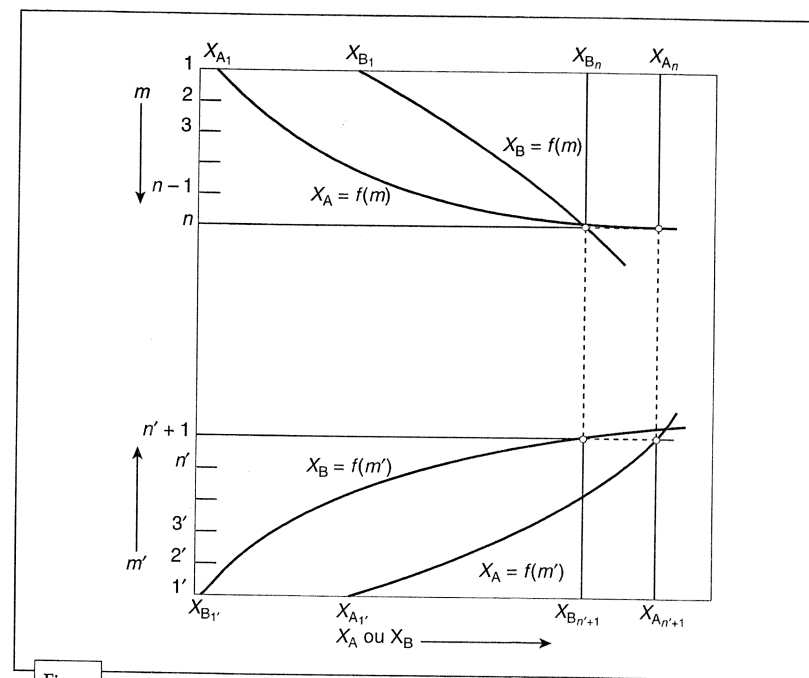


Figure 6.19

Extraction par deux solvants. Recherche de l'étage commun aux deux sections de l'extracteur.

Il reste à rechercher l'étage $n = n' + 1$ pour lequel on a simultanément $X_{A_n} = X_{A_{n'+1}}$ et $X_{B_n} = X_{B_{n'+1}}$, ce qui revient à construire par approximations le rectangle tracé en pointillés.

Remarques

a) Dans ce cas particulier, le problème a une solution si les spécifications des produits peuvent être atteintes avec un nombre fini d'étages, ce qui implique que la construction géométrique ne butte pas dans sa progression sur un pincement entre une droite opératoire et une courbe de distribution. Le simple examen de la figure 6.16 suggère que cette condition impose une limite basse et une limite haute au rapport S/T . Il apparaît également que, entre ces deux limites, le nombre d'étages dans chacune des sections variant en sens inverse, le nombre total d'étages de l'extracteur doit passer par un minimum.

b) La charge peut contenir l'un des solvants, éventuellement les deux. Si S_c et T_c sont les débits de chacun des solvants amenés par la charge, le débit du solvant S dans la section de purification devient $S_p = S + S_c$ et la pente des droites opératoires dans cette section devient T/S_p . De même, le débit de T dans la section d'extraction devient $T_e = T + T_c$ et la pente des droites opératoires dans cette section devient T_e/S .

c) Chacun des solvants peut éventuellement contenir du soluté. Les origines des courbes opératoires ont alors pour abscisses les teneurs en solutés du solvant T dans la section de purification et pour ordonnées, les teneurs en solutés du solvant S dans la section extraction.

Les constructions géométriques sont fastidieuses et imprécises lorsque les spécifications de pureté des produits sont élevées. Il y a intérêt dans ce cas à calculer les profils de concentration à l'aide des équations des courbes opératoires et des coefficients de distribution lus sur le diagramme ou éventuellement donnés par une relation. Si, en plus des hypothèses déjà formulées, on peut admettre que les coefficients de distribution des solutés sont constants dans le domaine concerné par l'extraction, le problème peut être résolu analytiquement.

6.7.2 Solution analytique

En admettant les hypothèses formulées au paragraphe 6.7.1 et en admettant que les courbes de distribution des solutés sont assimilables à des droites d'équation :

$$Y_A = m_A X_A \quad (6.6)$$

et :

$$Y_B = m_B X_B$$

on démontre la relation :

$$\frac{\rho}{1-\rho} = \frac{(\Lambda^n - 1) \Lambda^{n'+1}}{\Lambda^{n'+1} - 1} \quad (6.22)$$

dans laquelle ρ est le taux de récupération d'un soluté dans la phase S, c'est-à-dire quittant l'extracteur par l'extraît E_1 :

$$\rho = \frac{SY'_1}{Cz} \quad (6.23)$$

et Λ est le facteur d'extraction : $\Lambda = mS/T$. (6.13)

Cette relation, écrite pour chacun des solutés, permet en particulier de connaître rapidement l'évolution du nombre d'étages avec le rapport des débits de solvants pour une extraction dans laquelle les spécifications des produits sont fixées.

Remarques

- Si, pour l'un des solutés, $\Lambda = 1$, alors pour ce soluté :

$$\rho/1 - \rho = n/(n' + 1).$$

- Si des puretés élevées sont exigées pour les deux produits,

$$\rho_A/1 - \rho_A \gg 1 \quad \text{et} \quad \rho_B/1 - \rho_B \ll 1$$

et par conséquent, il faut : $\Lambda_A > 1$ et $\Lambda_B < 1$.

À titre d'exemple, n et n' ont été calculés en fonction de S/T pour deux solutés A et B dont les coefficients de distribution entre les solvants S et T valent 0,4 et 0,1 respectivement, et pour lesquels les taux de récupération dans l'extraît issu de l'étage 1' ont été pris égaux à 95,2% pour A et 4,8% pour B. Les résultats sont reportés sur la figure 6.20 pour les valeurs de S/T qui donnent un nombre d'étages réaliste, soit $3 < S/T < 8$. Remarquons qu'à l'intérieur de cet intervalle, on a toujours $\Lambda_A > 1,2$ et $\Lambda_B < 0,8$. Cet exemple illustre l'évolution de n et n' que l'on pouvait prévoir qualitativement d'après la figure 6.18 et fait apparaître le minimum pour le nombre total d'étages de l'extracteur ($n_{\min} = 12$ pour $S/T = 4,5$).

Les hypothèses formulées ci-dessus sont commodes pour mettre en relief les relations entre les principaux paramètres et permettent un calcul simplifié de l'extraction. Lorsqu'elles ne peuvent être admises pour assurer une solution fiable (solubilité mutuelle des solvants non négligeable, dépendant de la teneur en solutés, distribution d'un soluté dépendant de la teneur de l'autre, charge multicomposants) la complexité des calculs devient grande et justifie le recours au calcul numérique sur ordinateur.

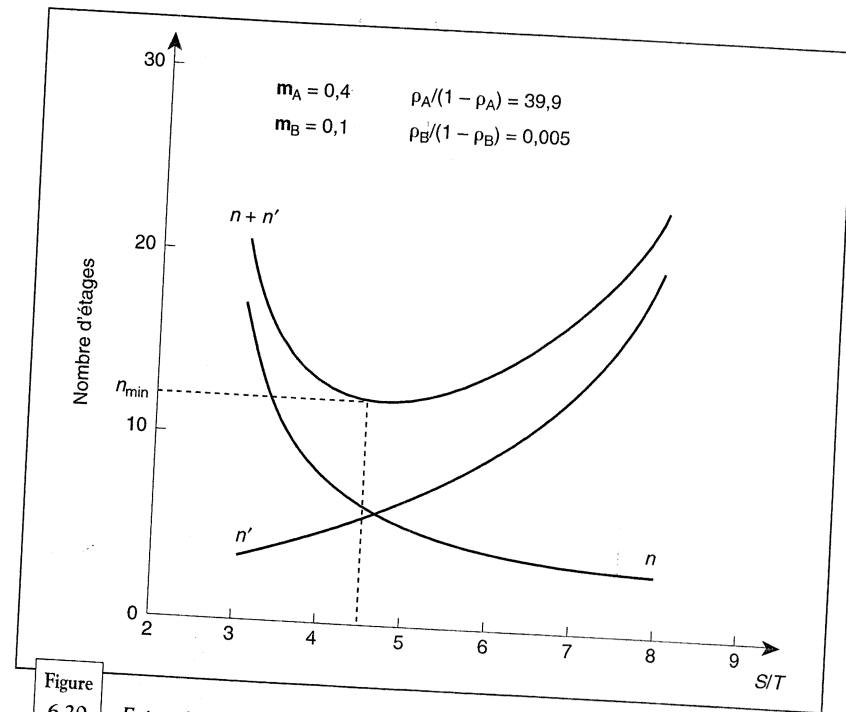


Figure 6.20

Extraction par deux solvants. Relation entre le nombre d'étages de l'extracteur et le rapport des débits de solvants.

6.8 Charges multicomposants : calcul numérique de l'extraction

Lorsqu'on a affaire à une charge comportant plus de deux constituants, les méthodes de résolution présentées dans les paragraphes précédents ne peuvent être appliquées qu'en faisant des hypothèses simplificatrices qui hypothèquent la fiabilité des résultats. Une solution plus rigoureuse peut être obtenue en résolvant par une méthode numérique les équations de bilan et d'équilibre qui régissent l'extraction.

Tous les constituants d'une charge complexe ne peuvent toujours être pris en compte, soit parce qu'ils ne peuvent être tous identifiés ou, le plus fréquemment, parce que les données thermodynamiques ne peuvent toutes être acquises. Il convient alors d'établir au préalable un modèle compositionnel de la charge. Le travail consiste à choisir un nombre restreint de constituants clés, chacun d'entre eux représentant soit un constituant sur lequel porte principalement l'extraction, soit un groupe de constituants proches par leur comportement dans l'extraction, c'est-à-dire proches par leur coefficient de distribution, que l'on peut déterminer par mesure d'un équilibre liquide-liquide au laboratoire. Il est souhaitable en particulier de pouvoir représenter au moins chaque famille chimique par un constituant clé, de préférence celui dont la masse molaire est la plus proche de la masse molaire moyenne des hydrocarbures de la famille.

Le calcul de l'extraction s'apparente à celui de la distillation ou de l'absorption. Il peut même être simplifié si l'on néglige les bilans enthalpiques en considérant que l'extraction est isotherme.

La formulation d'un problème qui se prête le plus facilement à la résolution numérique est la suivante : on considère un extracteur de n étages théoriques pouvant chacun être alimenté par un mélange liquide de c constituants. La pression de fonctionnement, le nombre d'étages de l'extracteur, les débits et compositions ainsi que la localisation des alimentations sont fixés. Les inconnues à calculer sont : les débits et compositions des extraits et raffinats quittant chaque étage et les températures de chaque étage, dans le cas où l'on ne néglige pas les effets thermiques, soit au total $(2c + 2)n + n = (2nc + 3n)$ inconnues.

Le système des $(2nc + 3n)$ équations qui permet de calculer ces inconnues est composé de :

- nc équations de bilan matière par constituant ;
- $2n$ équations de normation des fractions molaires ;
- n équations de bilan enthalpique ;
- nc équations d'équilibre

Différentes méthodes ont été proposées pour résoudre ce système. Le calcul peut être conduit soit plateau par plateau, soit plus globalement par une formulation matricielle, en utilisant différentes variantes d'itération. Pour plus de détails, on pourra consulter par exemple les ouvrages de Smith (1963) et de Renon *et al.* (1971).

Il existe aujourd'hui des logiciels de simulation de schémas de procédés très performants qui incluent le calcul des extracteurs en étages théoriques, parmi lesquels ceux de Aspen Technology Inc. (Aspen Plus™) et de Simulation Sciences Inc. (PRO/II™) sont les plus connus mondialement. Leur utilisation nécessite cependant d'être vigilant quant au choix du modèle thermodynamique et des paramètres de ce modèle, dont dépendra finalement la qualité des résultats.

6.9 Caractéristiques du solvant

Un solvant d'extraction liquide-liquide doit, par principe, présenter une zone d'immiscibilité avec le mélange soumis à l'extraction et une solubilité préférentielle pour le (ou les) constituant(s) à extraire.

Un solvant d'extraction industriel doit posséder, en plus, des propriétés qui assurent l'efficacité et la compétitivité économique du procédé. Il doit avoir des propriétés solvantes qui optimisent l'extraction proprement dite et des propriétés physiques bien adaptées à sa mise en œuvre dans toutes les sections du procédé. Des propriétés complémentaires diverses telles que stabilité, non-toxicité, biodégradabilité, disponibilité et faible coût sont également à prendre en considération.

6.9.1 Propriétés solvantes

Par propriétés solvantes, on désigne les deux propriétés qui relèvent de la thermodynamique des équilibres liquide-liquide et qui caractérisent l'efficacité théorique du solvant dans une extraction donnée : la **capacité** (ou **pouvoir solvant**) et la **sélectivité**. Ces propriétés varient avec la température et la composition en soluté de l'extrait. Pour être comparables entre elles, notamment dans une procédure de sélection de solvants, elles doivent donc être déterminées pour chaque solvant avec un couple soluté-diluant de référence, et dans des conditions de température et de concentrations aussi proches que possible.

- La **capacité** traduit l'aptitude du solvant à solubiliser le soluté, en présence de diluant. Elle s'exprime, soit par le coefficient de distribution du soluté, soit par l'inverse du coefficient d'activité du soluté à dilution infinie dans le solvant (*cf.* paragr. 2.2). Le taux de solvant à mettre en œuvre dans une extraction variant comme l'inverse de la capacité du solvant, il y a évidemment intérêt à utiliser un solvant ayant une capacité élevée.
- La **sélectivité** traduit l'aptitude du solvant à solubiliser le soluté, préférentiellement au diluant. Elle est quantifiée par le coefficient de sélectivité, exprimé soit par le rapport des coefficients de distribution du soluté et du diluant, soit par le rapport des coefficients d'activité du diluant et du soluté, à dilution infinie dans le solvant. La séparation est d'autant plus aisée, et par conséquent l'appareillage nécessaire d'autant plus simple, que le coefficient de sélectivité est élevé.

6.9.2 Propriétés physiques

Un solvant d'extraction doit posséder des propriétés physiques spécifiques, en particulier celles qui interviennent directement ou indirectement dans le dimensionnement de l'extracteur : viscosité, densité, tension superficielle, ou dans le dimensionnement du régénérateur de solvant : la température d'ébullition.

Sans entrer dans les développements assez complexes d'hydrodynamique ou de transfert de matière, on rappellera simplement et de manière qualitative que :

- la **viscosité** est un paramètre qui a une influence sur l'énergie de pompage et de dispersion, les vitesses de transfert de matière et de décantation, le transfert de chaleur dans les échangeurs. Il y a toujours intérêt à choisir un solvant de viscosité faible, ou se placer à une température à laquelle sa viscosité est faible;
- la **masse volumique** du solvant intervient d'une façon prépondérante dans la masse volumique de la phase extrait. Les masses volumiques des deux phases extrait et raffinat en contact dans un extracteur doivent impérativement être différentes pour que l'extracteur puisse fonctionner. Toutes conditions égales par ailleurs, une différence de masse volumique importante favorise l'écoulement et la décantation de la phase dispersée, ce qui est bénéfique pour la taille de l'appareillage;
- la **tension superficielle** du solvant détermine la tension interfaciale entre les phases extrait et raffinat. Une faible tension interfaciale favorise la dispersion d'une phase dans l'autre, donc la création d'une aire interfaciale importante, favorable au transfert de matière. Elle est par contre défavorable à une coalescence rapide des gouttes dispersées et peut, à la limite, conduire à une émulsion stable et, par conséquent, à l'inopérabilité de l'extracteur;
- la **température d'ébullition** du solvant peut être inférieure ou supérieure à celle des constituants de la charge. Si, comme dans la plupart des cas, la régénération du solvant est réalisée par distillation, il y a intérêt à ce que les différences de volatilité soient suffisamment grandes pour éviter les phénomènes d'azéotropie, minimiser la taille de l'appareillage et la consommation d'énergie.

6.9.3 Propriétés complémentaires

La **stabilité thermique** est une propriété fondamentale. Toute décomposition du solvant entraîne en effet une perte économique. D'autre part, elle génère des composés nouveaux qui peuvent, soit polluer les produits, soit engendrer une corrosion de l'appareillage, soit s'accumuler dans le solvant. Dans ces cas, il y a nécessité de traitements complémentaires, qui grèvent le coût du procédé.

L'inertie chimique : sauf dans les cas particuliers d'extraction réactive, le solvant ne doit pas être un réactif potentiel ou un milieu favorisant des réactions possibles. Il doit également être inerte vis-à-vis du matériau de construction de l'appareillage. Lorsque le solvant n'est pas utilisé seul, mais additionné d'eau ou d'un autre solvant, le mélange lui-même doit être chimiquement stable.

Faible toxicité, biodégradabilité et point d'éclair élevé sont des propriétés générales souhaitées pour tout solvant, et mentionnées ici pour mémoire.

Enfin, il est évident que la disponibilité actuelle et future du solvant, ainsi que son coût, sont des facteurs importants pour l'exploitant du procédé.

6.9.4 Antisolvant

Un solvant unique ne satisfait pas toujours à toutes les propriétés requises pour être mis en œuvre dans un procédé d'extraction optimisé. En particulier, si son pouvoir solvant est trop élevé, l'extraction est, soit impossible, soit très peu sélective. En lui adjoignant un « antisolvant », c'est-à-dire un composé dont le pouvoir solvant est faible, on obtient un solvant mixte, dont les propriétés solvantes sont mieux adaptées à la séparation envisagée. On trouvera des exemples de solvants mixtes au chapitre 7.