

## LC7 : EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

### Bibliographie

1. TI : extraction liquide-liquide
2. AC : séparation des terres rares
3. Elementarium
4. These Keven Turgeon

### Introduction pédagogique

**Niveau :** L3

**Prérequis :**

1. Equilibre chimique [L1]
2. Cinétique chimique [L1]
3. Extraction liquide-liquide en TP [L1]
4. Notion de réacteur [L1]
5. Solvatation [L1]

**Objectifs :**

1. Comprendre les différents moyens d'optimiser une extraction liquide-liquide

**Difficultés :**

- 1.

**Exemple de TD :**

- Analyse d'un réacteur industriel
- Analyse de documentaire sur l'extraction contre-courant

**Exemple de TP :**

- Détermination de coefficient de partage
- Catalyse avec un transfert de phase

### Table des matières

<b>1</b>	<b>Extraction discontinue</b>	<b>2</b>
1.1	Coefficient de partage . . . . .	2
1.2	Rendement d'extraction . . . . .	2
<b>2</b>	<b>Extraction continue en réacteur industriel</b>	<b>4</b>
2.1	Extraction con-courant . . . . .	4
2.2	Extraction contre courant . . . . .	4
<b>3</b>	<b>Séparation de composé par extraction liquide-liquide</b>	<b>5</b>
3.1	Contexte . . . . .	5
3.2	Agent d'extraction . . . . .	7
3.3	Sélectivité des agents d'extraction . . . . .	7

# 1 Extraction discontinue

## 1.1 Coefficient de partage

Exemple : extraction du diiode présent en phase aqueuse par l'octanol

Existence d'un équilibre de partage entre les 2 phases :

$$I_2(aq) = I_2(org)$$

Le diiode étant un composé apolaire aprotique, il aura plus d'affinité avec la phase organique. Cet équilibre est caractérisé par la constante :

$$K = \frac{[I_2(org)]}{[I_2(aq)]} \approx 200$$

Cette constante est appelée coefficient ou constante de partage. Cinétiquement, l'évolution de la fraction molaire en diiode dans chacune des phases a l'allure :

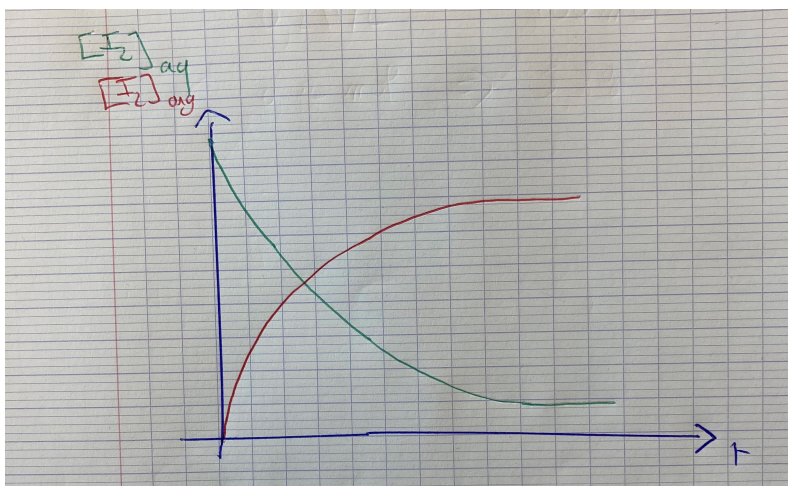


FIGURE 1 – Evolution de la concentration dans les 2 phases au cours du temps

## 1.2 Rendement d'extraction

Soit  $n_0$  la quantité de matière initiale en diiode,  $n_{org}$  la quantité de matière de diiode dans la phase organique,  $n_{aq}$  la quantité de matière de diiode dans la phase aqueuse. On définit le rendement d'extraction :

$$\begin{aligned} r &= \frac{n_{org}}{n_0} \\ &= \frac{n_{org}}{n_{org} + n_{aq}} \\ &= \frac{1}{1 + \frac{n_{aq}}{n_{org}}} \\ &= \frac{1}{1 + \frac{[I_2(aq)]V_{aq}}{[I_2(org)]V_{org}}} \\ &= \frac{1}{1 + \frac{V_{aq}}{KV_{org}}} \end{aligned}$$

Ainsi le rendement d'extraction augmente avec  $K$ , donc avec l'affinité du soluté dans la phase organique ainsi qu'avec le volume d'extraction. Ce volume étant généralement limité du fait des capacités d'une ampoule ou d'un réacteur : est-il intéressant de fractionner ce grand volume en plusieurs petits volumes.

Considérons un volume  $V_{org}$  fixé, fractionné en  $N$  extractions de volume  $\frac{V_{org}}{N}$ . Le rendement d'une étape d'extraction est donnée par :

$$\alpha = \frac{1}{1 + \frac{NV_{aq}}{KV_{org}}}$$

Évaluons l'évolution de la quantité de matière de soluté dans la phase aqueuse qui est extraite au fur et à mesure :

1ère extraction  $(1 - \alpha)n_0$   
 2ème extraction  $(1 - \alpha)^2n_0$   
 Nème extraction  $(1 - \alpha)^Nn_0$

Ainsi la quantité de matière dans la phase organique est :

$$n_{org} = n_0 - (1 - \alpha)^N n_0$$

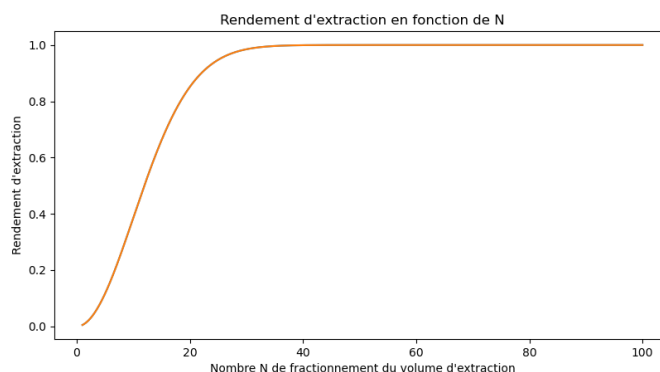
Le rendement total, au bout de  $N$  extraction est donc :

$$r = 1 - \left[ 1 - \frac{1}{1 + \frac{NV_{aq}}{KV_{org}}} \right]^N$$

Pour  $N$  grand on a :

$$r \sim 1 - \left[ 1 - \frac{KV_{org}}{NV_{aq}} \right]^N$$

Si on trace  $r$  en fonction de  $N$  avec Python, pour  $V_{aq} = V_{org}$  et  $K=200$  on obtient :



Ainsi  $r$  croît si on fractionne le volume  $V_{org}$  en plusieurs volumes plus petit.

## 2 Extraction continue en réacteur industriel

En milieu industriel, il est généralement avantageux de travailler en réacteur ouverts avec des flux continus de matière.

### 2.1 Extraction con-courant

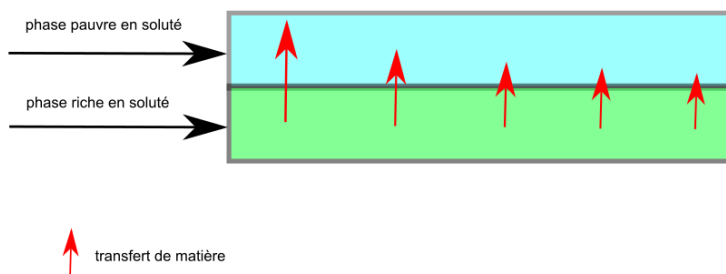


FIGURE 2 – Extraction con-courant

Ici, la composition des 2 phases se rapproche de la composition d'équilibre au fur et à mesure de la canalisation : cette méthode d'extraction n'est pas beaucoup plus efficace d'une suite de réacteur discontinue. On ne peut atteindre qu'une situation d'équilibre en sortie de réacteur :



FIGURE 3 – Évolution de la concentration dans les 2 phases en fonction de la position dans la canalisation

### 2.2 Extraction contre courant

Ici, la phase riche en soluté est en tout point de la canalisation en présence d'une phase d'extraction pauvre en soluté. L'extraction contre-courant permet ainsi de déplacer l'équilibre de la réaction d'extraction en éliminant la phase d'extraction riche en soluté au fur et à mesure :

Si jamais on a trop de temps, on peut essayer de chercher comment optimiser le débit des 2 phases.

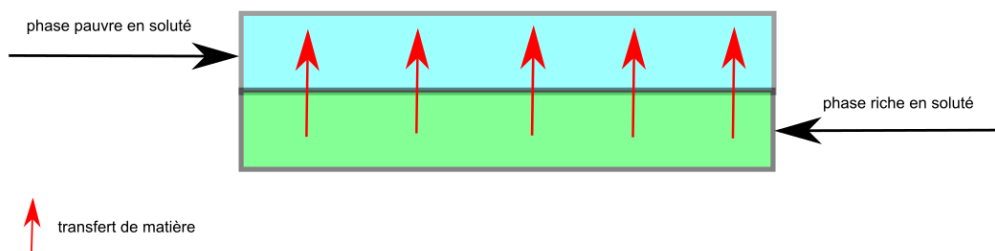


FIGURE 4 – Extraction contre-courant

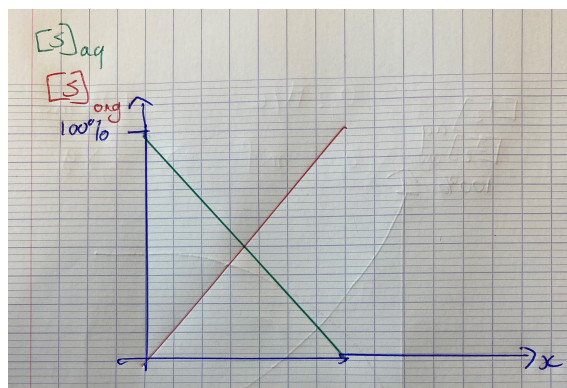


FIGURE 5 – Évolution de la concentration dans les 2 phases en fonction de la position dans la canalisation

### 3 Séparation de composé par extraction liquide-liquide

Nous avons vu que l'on pouvait faire changer un composé de phase par extraction liquide-liquide. Un des intérêts de cette méthode est de séparer un composé d'un mélange. Nous allons nous intéresser à un exemple : la séparation des terres rares :

#### 3.1 Contexte

Les terres rares sont les éléments de la famille des lanthanides auxquels on rajoute le scandium et l'yttrium

FIGURE 6 – terre rare

- Ils interviennent dans de nombreuses applications :
- Pour leurs propriétés optiques : marqueurs biologiques fluorescents

— Pour leurs propriétés magnétiques : aimants aux néodyme, conception d'aimant moléculaire

Pour ces applications, il est nécessaire d'obtenir l'élément avec lequel on travail avec une grande pureté. Cependant, les minerais contiennent généralement toute les terres rares, en proportions variables. Il n'existe pas par exemple de minerai contenant quasi-exclusivement du lanthane comme on pourrait en trouver pour l'or.

Or, les orbitales f étant très faiblement impliqué dans les liaisons chimiques, les propriétés chimiques des terres rares sont très similaire (nombre d'oxydation de III ; propriété acido-basique similaire) Seul le cerium et l'eupromium peuvent être facilement séparé car ils ont accès à un nombre d'oxydation différent de 3 (IV pour le cerium ; II pour l'eupromium).

La seule solution viable industriellement pour séparer les terres rares est l'extraction liquide-liquide comme l'usine Solvay à la Rochelle.

Nous nous intéresserons à la monazite, minerai de composition : La monazite est traité

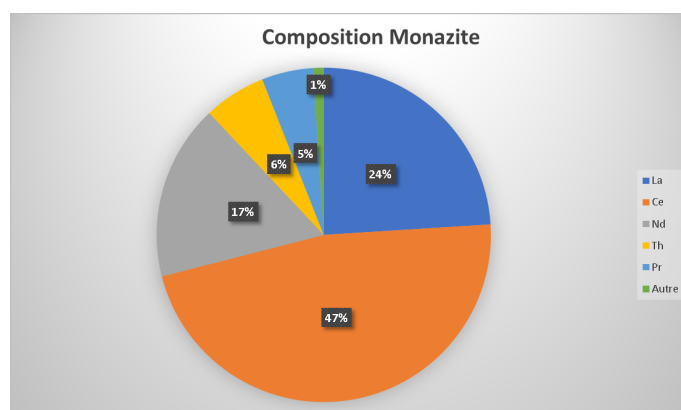


FIGURE 7 – Composition de la monazite

industriellement pour éliminer le cerium et le thorium :

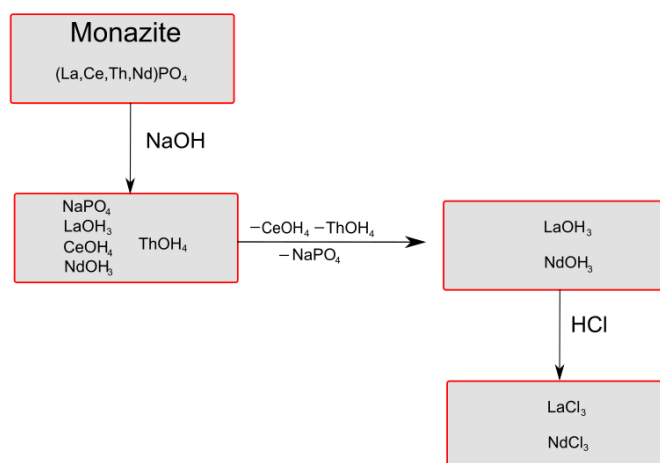


FIGURE 8 – Traitement de la monazite

Par la suite, on cherchera à séparer les ions  $\text{La}^{3+}$  et  $\text{Nd}^{3+}$  présent dans une phase aqueuse.

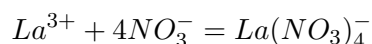
### 3.2 Agent d'extraction

Pour extraire les ions de la phase aqueuse, on a besoin d'une phase organique. Industriellement, cette phase organique est constituée d'hydrocarbure. Il reste un problème : les ions chargés ne sont pas soluble en phase organique.

Afin d'extraire les ions, il est nécessaire d'avoir recours à une autre espèce : un agent de transfert de phase, ou agent d'extraction. Un agent d'extraction est généralement un ion chargé négativement ou positivement qui possède de grande chaîne carbonée le rendant soluble en phase organique.

Un des agents les plus utilisés pour extraire les terres rares est l'aliquat 336.

Ainsi dans un premier temps, les ions nitrates se complexent au lanthanide :



Puis cet ion chargé négativement va pouvoir former une paire d'ion avec l'ammonium quaternaire, permettant de rendre le lanthanide soluble en phase organique.

### 3.3 Sélectivité des agents d'extraction

Ainsi, si on peut extraire les terres rares d'une phase aqueuse, il faut néanmoins que cette extraction soit sélective pour séparer les terres rares les unes des autres. Les constantes de partage des paires d'ions entre la phase aqueuse et la phase organique, notées  $K_{Ln}$ , pouvant varier, le choix de l'agent d'extraction permet de sélectionner les terres rares.

On définit le facteur de sélectivité :

$$F_{La/Y} = \frac{K_{La}}{K_Y}$$

En considérant que  $K_Y=1$ , on peut tracer le facteur de sélectivité de chaque lanthanide pour différents agents d'extraction :

On voit que les agents cationiques comme l'aliquat présenté précédemment sont plutôt sélectif des lanthanides du début de la période, qui sont plus gros tandis que des agents anioniques comme HEHEHP, un phosphate sont plutôt sélectif des petits lanthanides.

Cependant la différence de sélectivité entre le lanthane et le néodyme est limitée : il est nécessaire d'utiliser un grand nombre de réacteur pour pouvoir les séparer efficacement.

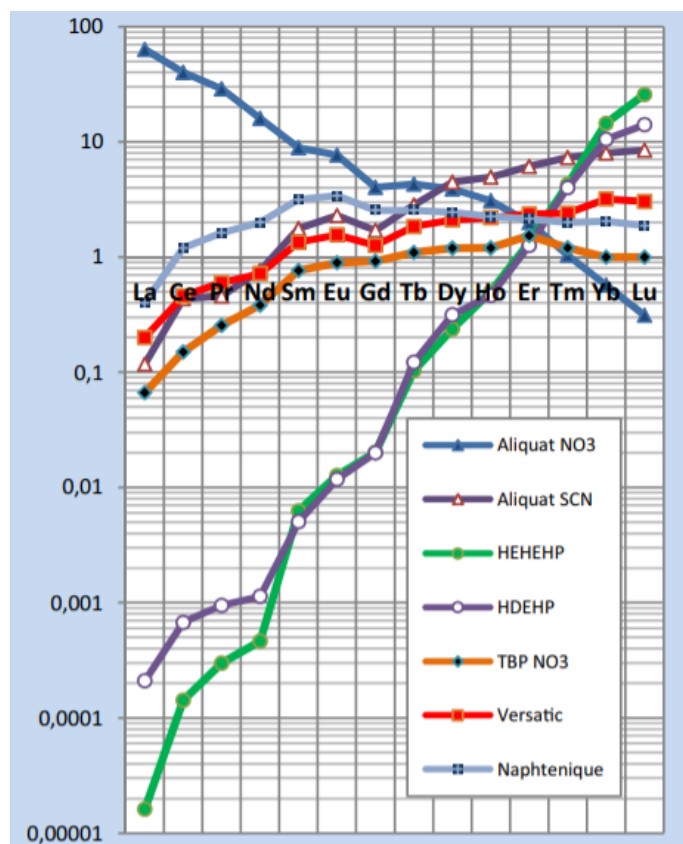


FIGURE 9 – Traitement de la monazite