

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE
ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE D'ALGER

Département de Génie Chimique

**Projet de Fin d'Etude
pour l'obtention du diplôme
D'Ingénieur d'état en Génie Chimique**



THEME :

**SULFONATION DES ALKYL BENZENES DANS
LES REACTEURS A FILM A PAROI LISSE ET A
PAROI ONDULEE : ETUDE COMPARATIVE**

Présenté par :
N. HEMMANI

Devant le jury :

M. E. H. BENYOUSSEF, Docteur d'état à l'ENP,
M^{me}. F. SOUAHI, Maître de conférences à l'ENP,
M. C. E. CHITOUR, Professeur à l'ENP,
M. T. AHMED ZAÏD, Maître de conférences à l'ENP,
M. A. AISSANI, Ingénieur ENAD (SEG),

Président.
Examinatrice.
Rapporteur.
Rapporteur.
Membre Invité.



E.N.P. 10, Avenue Hassen-Badi, EL-HARRACH, ALGER

Promotion : Juin 2000

المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Remerciements :

Tout d'abord louange et remerciement à ALLAH, pour sa noble assistance dans mes études. Puisse ce travail être utile dans le sentier d'ALLAH.

Je tiens à remercier particulièrement, monsieur le Professeur C. E. CHITOUR, Directeur du Laboratoire de Valorisation des Énergies Fossiles, qui m'a accueilli au sein de son laboratoire et qui a dirigé ce travail.

J'adresse mes profonds remerciements à monsieur T. AHMED ZAÏD, Maître de conférences à l'ENP, qui a proposé ce sujet. Son aide et ses précieux conseils m'ont été d'un grand secours.

Je tiens également à remercier :

- **M. E. H. BENYOUSSEF, Docteur d'état à l'ENP, qui a bien voulu accepté de présider le jury de ce projet de fin d'études.**
- **M^{me}. F. SOUAHI, Maître de conférences à l'ENP, qui a bien voulu examiner ce travail.**
- **M. A. AISSANI, Invité (ENAD).**

J'exprime mes profonds remerciements à monsieur K. BENMAZA, pour toute l'aide qu'il m'a apportée pour l'analyse des produits.

Je remercie tous mes enseignants pour la formation qu'il m'ont prodiguée ainsi que mes camarades et amis, pour leur soutien indéfectible, en particulier (M^r BEDREDDINE, SALAH, NOUREDDINE, ABDELKADER, ALI ...).

Enfin j'exprime mes plus vifs remerciements à mes parents qui m'ont aidé et encouragé durant toutes mes études.



Tables des matières

Remerciements	2
Tables des matières	3
Introduction générale	5
Chapitre I. Généralités sur les tensio-actifs	7
I.1. Définition et structure	7
I.2. Classification des tensio-actifs.	7
I.2.1. Tensioactifs anioniques	8
I.2.2. Tensioactifs cationiques	8
I.2.3. Tensioactifs non ioniques	8
I.2.4. Tensioactifs amphotères	8
I.3. Propriétés des tensioactifs [4,6]	8
I.3.1. Adsorption aux interfaces :	8
I.3.2. Micellisation ou auto-aggrégation :	9
I.3.3. Balance hydrophile lipophile (HLB) :	9
I.4. Caractéristiques des tensioactifs	9
I.5. Domaines d'application	10
Chapitre II. La réaction de sulfonation	13
II.1. Les agents de sulfonation	13
II.1.1. Le trioxyde de soufre	13
II.1.2. Les oléums	14
II.1.3. Les acides sulfuriques	14
II.2. La chimie de la sulfonation	14
II.2.1. La sulfonation des alkylbenzènes	14
II.2.2. Chimie de la sulfonation des principaux substrats utilisés dans l'industrie des détergents	20
Chapitre III. Les principaux réacteurs de sulfonation dans l'industrie des détergents.	22
III.1. Généralités.	22
Chapitre IV. Génie chimique de la sulfonation dans les réacteurs à film.	27
IV.1. Le réacteur à film à paroi ondulée.	33
IV.2. Aspects hydrodynamiques.	34
IV.3. Aspects transferts de chaleur et de masse.	36

<i>Chapitre V. Partie expérimentale</i>	38
V.1. Le dispositif expérimental	38
V.2. Protocole opératoire	41
V.2.1. Préparation de l'agent sulfonant.	41
V.2.2. Essais de sulfonation.	43
V.2.3. Etude de l'influence des paramètres opératoires sur la qualité des produits synthétisés	45
V.3. Résultats expérimentaux et discussion	46
<i>Conclusion générale</i>	54
<i>Références bibliographiques</i>	55
<i>Annexes</i>	60
<i>Listes des symboles</i>	67
<i>Listes des figures</i>	68
<i>Listes des tableaux</i>	69

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Introduction

INTRODUCTION

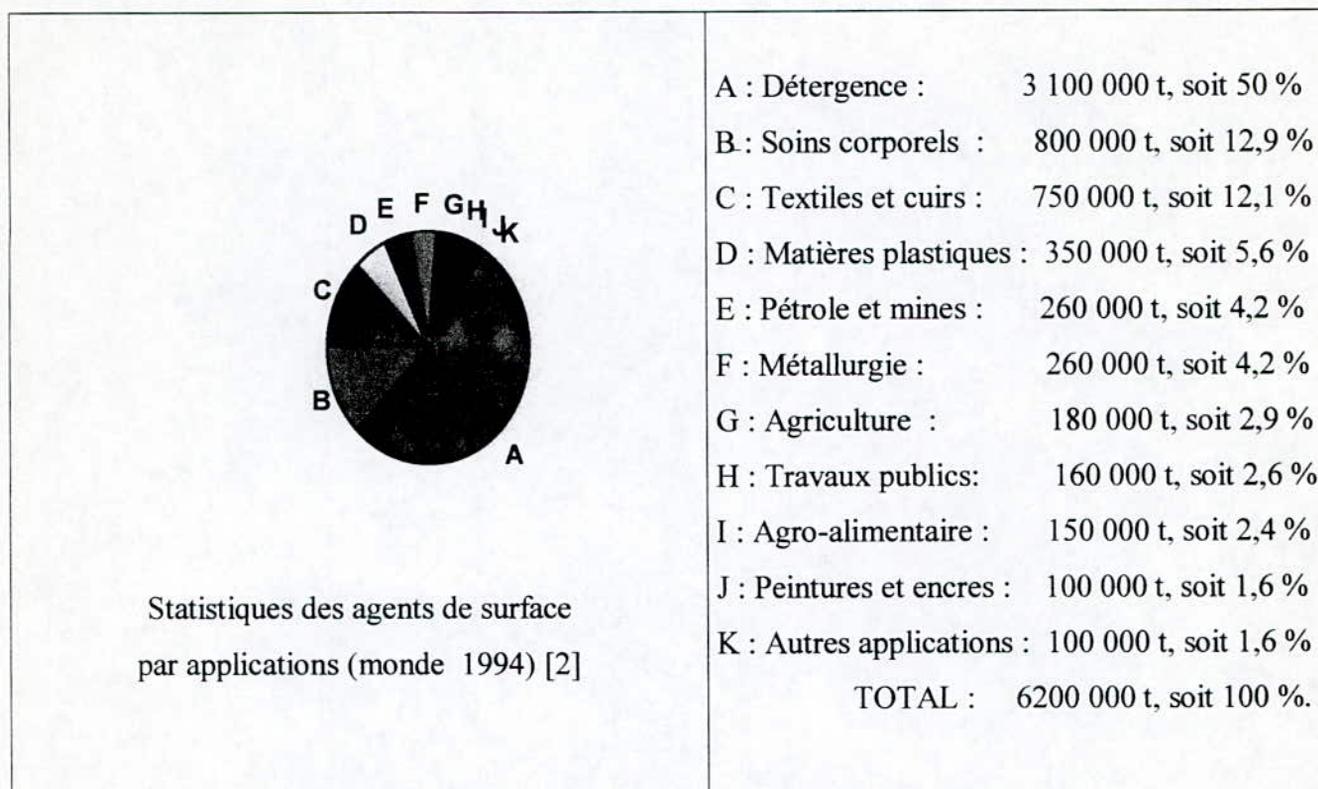


Les agents de surface (dénomination normalisée), également appelés produits tensio-actifs, ou surfactants (dénomination anglosaxonne) représentent une catégorie de substance à la frontière entre les produits *hydrophiles*, présentant une affinité naturelle pour l'eau, et les produits *lipophiles*, présentant une affinité naturelle pour les huiles. Ces substances particulières possèdent en effet une partie lipophile (et donc hydrophobe) constituée par un motif hydrocarbonée de 8 à 22 atomes de carbone, et une partie hydrophile constituée par une fonction : $-OH$, COO^- , SO_3^- , NH_3^+ ...

Parmi ces groupements fonctionnels (partie hydrophile), celui obtenu à partir de la **sulfonation** joue un rôle important dans l'industrie des détergents. La technologie de la sulfonation donne lieu en effet à une grande variété de types de produits qui dérivent d'un large choix de matières premières. Elle a connu beaucoup de progrès depuis son apparition vers 1875, lorsque les réactions des graisses et des huiles avec l'oléum conduisaient à un mélange de produits de couleur noire appelé "Turkey red oil". Aujourd'hui, diverses matières premières telles que les alkyles ramifiés, les alkyles linéaires, les alcools à chaîne linéaire, les phénols d'alkyles éthoxylés, les alcools gras éthoxylés ou les alpha-oléfines, alimentent des réacteurs de sulfonation à film mince pour obtenir des acides sulfoniques qui sont continuellement neutralisés pour produire des tensio-actifs de couleur claire avec des compositions rigoureusement contrôlées [1].

Les agents de surface sont utilisés dans la plupart des activités humaines; La détergence à elle seule consomme près de la moitié de la matière active produite dans le monde avec une croissance annuelle d'environ 3%. L'histogramme ci-dessous donne la consommation des agents de surface par application [2].

- Histogramme de la consommation des agents de surface par application



L'objectif de notre travail est l'étude de la sulfonation par des mélanges SO_3 -air d'une charge commerciale de dodécylbenzène linéaire (LAB) dans deux types de réacteur à film. Le premier, d'une longueur de 1 mètre et de diamètre de tube de 8 mm, présente une paroi lisse. Le second, de même longueur, présente une paroi ondulée.

L'influence de la géométrie de la paroi supportant le film sur la qualité des produits est recherchée. Les travaux antérieurs [3] ont montré que, pour les faibles rapports molaires SO_3/LAB , la qualité et le rendement en matière active sont meilleurs avec le réacteur à paroi ondulée. Pour vérifier et confirmer ces résultats, nous nous proposons de refaire une série d'expériences limitées aux valeurs du rapport molaire comprises entre 1,00 et 1,05 tout en maintenant le taux de dilution du SO_3 à 8%.

Chapitre I

**GENERALITES SUR
LES TENSIO-ACTIFS**

CHAPITRE I. GENERALITES SUR LES TENSIO-ACTIFS

I.1. DEFINITION ET STRUCTURE

Les tensio-actifs sont des substances naturelles ou synthétiques dont la molécule comporte au moins un groupement hydrophile qui a une affinité pour l'eau et un groupement lipophile qui a une affinité pour l'huile (figure 1) [4].

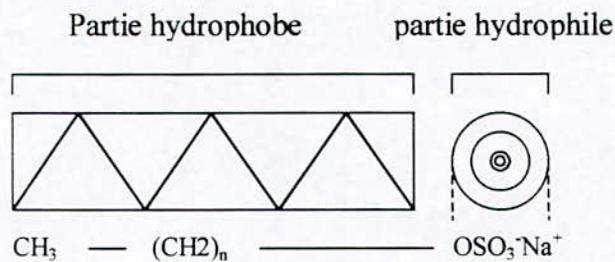


Figure 1 : Structure d'un tensioactif [5]

La partie hydrophobe est le plus souvent constituée par une chaîne hydrocarbonée saturée ou non, linéaire ou ramifiée, parfois liée à un cycle aromatique.

La partie hydrophile de la molécule est, en générale, constituée par des groupements acides ou basiques [6].

I.2. CLASSIFICATION DES TENSIO-ACTIFS.

Il est possible de classer les tensioactifs de différentes manières (applications, propriétés, structures...) [7]. Le classement le plus courant est celui fondé sur le caractère ionique. Il existe quatre classes de tensioactifs [8,9] :

- 1-les tensioactifs anioniques ;
- 2-les tensioactifs cationiques ;
- 3-les tensioactifs non ioniques ;
- 4-les tensioactifs ampholytes ou amphotères ,

chaque classe possédant des propriétés physico-chimiques caractéristiques permettant une utilisation spécifique [10].

1.2.1. TENSIOACTIFS ANIONIQUES

Ce sont des composés qui s'ionisent en solution aqueuse en donnant naissance à un anion organique tensioactif et à un cation de faible masse moléculaire [11], ils représentent la majorité des produits entrant dans la composition des formulation utilisées pour le lavage [8] .

1.2.2. TENSIOACTIFS CATIONIQUES

Ce sont des composés qui développement en solution aqueuse des ions organiques chargés positivement et responsables de l'activité de surface [12].

1.2.3. TENSIOACTIFS NON IONIQUES

Ils ne s'ionisent pas en solution aqueuse, les deux tiers de ces agents tensioactifs sont obtenus par condensation d'oxyde d'éthylène sur les corps hydrophobes comportant un ou plusieurs hydrogénés actifs : alcools gras, acides gras, amines grasse [13].

1.2.4. TENSIOACTIFS AMPHOTERES

Ce sont des tensioactifs possédant deux ou plusieurs groupements fonctionnels qui peuvent, selon les conditions du milieu, s'ioniser en solution aqueuse, en conférant au composé le caractère du tensioactifs anionique ou cationique [12].

1.3. PROPRIETES DES TENSIOACTIFS [4,6]

les tensioactifs ont, du fait de leur structure, les propriétés suivantes :

1.3.1. ADSORPTION AUX INTERFACES :

Les molécules tensioactives ont tendance à s'orienter, a' se concentrer, aux interfaces. Ce phénomène d'adsorption apparaît aussi bien aux interfaces liquide-liquide, liquide-solide qu'aux interfaces liquide-gaz. Cette adsorption du tensioactif provoque une diminution de la tensio-interfaciale entre les deux phases considérées.

I.3.2. MICELLISATION OU AUTO-AGGREGATION :

Un composé tensioactif en solution diluée s'adsorbe préférentiellement à l'interface eau/air. Et à partir d'une certaine concentration, l'interface est saturée. Pour des concentrations supérieures, les molécules de tensioactif en excès s'autoassocient en solution sous forme d'agrégats appelés micelles ; les chaînes hydrophobes constituent le cœur de la micelle et les têtes polaires sont au contact de l'eau.

I.3.3. BALANCE HYDROPHILE LIPOPHILE (HLB) :

Le concept de balance hydrophile-lipophile (HLB) qui permet de préciser la nature plutôt lipophile ou plutôt hydrophile d'un tensioactif est couramment utilisé.

La HLB définit l'équilibre qui existe entre les forces hydrophiles et hydrophobes présentes, équilibre qui va conditionner les propriétés du tensioactif et l'orienter par voie de conséquence, vers telle ou telle application (tableau 1) [14,15].

Tableau 1 : application des tensio-actifs en fonction de la HLB

PROPRIETE DU TENSIOACTIF	VALEUR DE HLB	
	Min	Max
Antimousse	1,5	3
Emulsifiant eau dans huile	3	6
Emulsifiant huile dans eau	8	13
Mouillant	7	9
Solubilisant	15	18
Détergent	13	15

I.4. CARACTERISTIQUES DES TENSIOACTIFS

Grâce d'une part à leur adsorption aux interfaces, et d'autre part à la possibilité qu'ils ont de donner des micelles, les tensioactifs présentent un certain nombre de propriétés intéressantes. Les propriétés se traduisant par différents pouvoirs [16,17], parmi lesquels, nous citons :

- ❶ Le pouvoir mouillant, qui est le degré d'aptitude à la mouillabilité. Cette dernière est la tendance que possède un liquide à s'étaler sur une surface.

- ② Le pouvoir émulsionnant est le degré d'aptitude d'un produit à faciliter la formation d'une émulsion. Une émulsion est un système hétérogène constitué par la dispersion de fins globules d'un liquide dans un autre liquide formant une phase continue.
- ③ Le pouvoir moussant est le degré d'aptitude à former de la mousse. La mousse est l'ensemble de bulles gazeuses séparées par des lames minces de liquide, et formée par la juxtaposition de bulles que donne un gaz dispersé dans un liquide .
- ④ Le pouvoir solubilisant est le degré d'aptitude d'un agent de surface en solution à donner à certains corps peu solubles dans le solvant pur, une solubilité apparente, par association micellaire.
- ⑤ Le pouvoir dispersant est le degré d'aptitude d'un produit à provoquer une dispersion. Une dispersion est un système de plusieurs phases dont l'une est continue et dont une autre au moins est finement répartie.
- ⑥ Le pouvoir suspensif est le degré d'aptitude de certaines substances à maintenir en suspension des particules insolubles dans la solution.
- ⑦ Le pouvoir détergent est le degré d'un agent de surface ou d'un détergent à promouvoir la détergence. Cette dernière est le processus selon lequel des salissures sont enlevées et mises en solution ou en dispersion [18].

I.5.DOMAINES D'APPLICATION

Les tensio-actifs sont utilisés dans de nombreuses activités industrielles et domestique :

⊖ Détergence ménagère

La détergence est un important débouché pour les agents de surface. Depuis plus de 30 ans les formulations évoluent sous l'influence de différents paramètres (nature des textiles, modification des habitudes de lavage, prise en compte de l'impact sur l'environnement,...)[18].

Les alkylbenzènes sulfonates ont détrôné le savon , trop sensible aux sels de dureté de l'eau, les alcools gras éthoxylés renforcent l'action détergente vis-à-vis des fibres synthétiques (polyester en particulier) et permettent un nettoyage à plus basse température. Les formulations liquides contiennent un pourcentage plus élevé en agent de surface [19].

☉ Détergence industrielle

C'est un très vaste secteur si l'on considère que toutes les opérations de nettoyage autres que ménagère se classent sous cette rubrique. Parmi lesquels :

- ◆ La blanchisserie industrielle et institutionnelle (hôpitaux, diverses collectivités) dont les formules de poudres à laver sont des spécialisations plus poussées en fonction des salissures à éliminer et du matériel utilisé.
- ◆ Le vaste domaine de l'agro-alimentaire où le nettoyage concerne les sols, les murs, les récipients, les accessoires de travail,...où il faut éliminer des salissures très diversifiées : organiques (protéines, corps gras, glucides), minérales (sels, entartrage, terre) et les micro-organismes.
- ◆ La métallurgie (nettoyage des métaux). Cette rubrique concerne toute les opérations de préparation des métaux avant les traitements de surface, la peinture, l'émaillage (automobile, électroménager...) [20].

☉ Industries du pétrole

Les agents de surfaces sont utilisés pour séparer l'eau présente dans le pétrole sur le lieu de production pour de nombreuses raisons : diminuer la viscosité et donc l'énergie de pompage, ne pas transporter un poids inutile, éviter la corrosion des lignes de transport et des stockages [21].

☉ Industrie textile et cuir

Textile : de la filature à la confection, l'industrie textile est une importante consommatrice d'agents de surface :

- Les lubrifiants de filature sont à base d'huiles diverses et d'agents de surface émulsionnants, lubrifiants.
- Les produits de nettoyage (débouillissage, désensimage de la laine brute) sont formulés avec des agents de surface : alcools gras éthoxylés, ester phosphates.
- Les opérations de blanchiment, de teinture et d'impression sont facilitées par l'utilisation de spécialités avec des agents de surface très divers.

Cuirs : tout au long du processus permettant de transformer les peaux brutes en cuir, du remouillage au finissage, les agents de surface sont de précieux auxiliaires utilisés aussi bien

comme mouillants, comme émulsionnants (pour les nourritures par exemple), que comme dispersants dans les finissages [22].

● Flottation des minerais

L'enrichissement des minerais par flottation se pratique couramment : la partie noble du minerai est concentrée dans les mousses en surface formées par bullage d'air en présence d'agents de surface (flottation directe) ou, au contraire, déprimée dans le fond de la cellule de flottation (flottation inverse). Le minerai finement broyé est mis en suspension dans l'eau : le choix du produit tensioactif permet donc de séparer la gangue stérile de l'espace valorisante [18].

Chapitre II

LA REACTION DE SULFONATION

CHAPITRE II. LA REACTION DE SULFONATION

La réaction de sulfonation consiste en la formation d'une liaison C-S entre un atome de carbone et un groupement sulfonique $-SO_3-$. Dans le produit final le soufre est lié à trois atomes d'oxygène et se trouve au degré d'oxydation +6. Les principaux agents de sulfonation sont l'acide sulfurique, l'oléum, le trioxyde de soufre gazeux ou dissous sous forme libre ou associée à une base de Lewis. L'étude de la sulfonation et des réactions apparentées a fait l'objet d'une monographie spécialisée [23]. Dans le chapitre IV, nous présenterons brièvement les éléments de base de la chimie de la sulfonation des principaux substrats utilisés par l'industrie des détergents, en faisant ressortir chaque fois les caractéristiques principales qui conditionnent les paramètres opératoires de la sulfonation à l'échelle industrielle.

II.1. LES AGENTS DE SULFONATION

II.1.1. LE TRIOXYDE DE SOUFRE

La molécule de SO_3 est plane, triangulaire et symétrique. Les trois atomes d'oxygène sont donc équivalents. La liaison S-O y est très courte (1,418 Å), contre 1,432 Å dans SO_2 [24]. L'atome de soufre est électriquement fortement déficitaire, alors que les atomes d'oxygène sont riches en électrons. La molécule de SO_3 est donc amphotère, acide de Lewis côté soufre, base de Lewis côté oxygène.

Le trioxyde de soufre est un liquide qui évolue très rapidement vers une forme solide, en particulier en présence de traces d'humidité; il doit donc être utilisé dès sa production ou bien être stabilisé sous forme liquide. En fait, il existe trois formes solides du SO_3 appelées α , β et γ . Seule la forme α est stable. Son point de fusion est de 62 °C, température à laquelle la pression de vapeur est de 2,5 atmosphères [25]. Cependant, cette forme α ne cristallise que si des cristaux de la forme β sont présents dans le liquide. Ces cristaux β se transforment alors peu à peu en cristaux α . Par conséquent, il est essentiel de prévenir toute formation de cristaux β .

Le SO_3 liquide est relativement stable entre 32 et 45 °C à la pression atmosphérique. Au dessous de 32 °C, la forme β commence à cristalliser et le risque devient réel que des cristaux β se transforment en cristaux α , qui ne pourront alors être fondus sans augmenter la pression jusqu'à 2,5 atm.

Les stabilisants (dérivés du bore, du phosphore ou du soufre) utilisés en faibles quantités (0,1% en masse) du SO₃ liquide ne servent en fait qu'à prévenir la cristallisation de la forme β en dessous de 32°C. Si la température descend en dessous de 16,5 °C, c'est la forme γ qui cristallise mais le problème est alors moins grave puisque le passage directe de la forme γ à la forme α est plus improbable [25].

Le trioxyde de soufre est normalement conservé à l'état liquide à une température d'environ 35°C à la pression ambiante. Sa pression de vapeur à cette température est d'environ 410 mm Hg. Le produit commercialisé sous le nom de *Sulfan* a un point de fusion de 16,8 °C et un point d'ébullition de 45 °C.

II.1.2. LES OLEUMS

Ce sont des solutions de SO₃ dans de l'acide sulfurique; leur teneur en SO₃ libre peut être réglée de 0 à 65% en masse. Les deux qualités courantes sont :

- l'oléum à 20% (20 g de SO₃ libre pour 100 g d'oléum);
- l'oléum à 65% (65 g de SO₃ libre pour 100 g d'oléum).

L'oléum à 65% cristallise facilement et doit être stocké à chaud (plus de 35°C) [3].

II.1.3. LES ACIDES SULFURIQUES

L'acide à 66 ° Baumé (96 % en masse) est la qualité commerciale courante. La concentration de ces acides peut être réglée par dilution ou par adjonction d'oléum, par exemple pour obtenir l'acide à 98 % utilisé pour certaines sulfonations [3].

II.2. LA CHIMIE DE LA SULFONATION

II.2.1. LA SULFONATION DES ALKYL BENZENES

Les alkylbenzènes constituent la principale charge utilisée dans l'industrie des détergents. Pour l'obtention des alkylbenzènes une première façon consistait à l'alkylation (réaction de Friedel et Crafts) du benzène avec le tétrapropylène (Dodécène) en présence de catalyseur (Al Cl₃) [12]. La voie de synthèse de tétrapropylène (polymérisation) présente

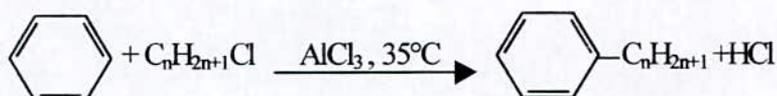
l'inconvénient de fournir des dodécènes fortement ramifiés (branchés) qui conduisent à des détergents peu biodégradables, pour cela les producteurs se sont orientés vers de nouvelles techniques utilisant d'autres matières premières et, tout particulièrement les paraffines normales qui sont extraites des fractions pétrolières (coupe pétrolière distillant entre 177 et 250°C).

L'obtention du DDB à chaîne droite à partir des normales paraffines est réalisée industriellement en exploitant essentiellement deux chemins réactionnels :

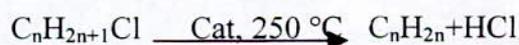
1. Chloration des paraffines, il s'agit d'une monochloration réalisée en bout de chaîne



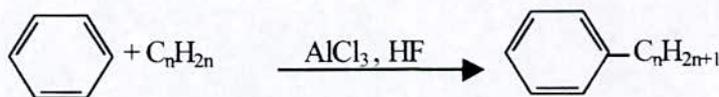
La dérivée chloré est utilisé directement en vue de l'alkylation du benzène



2. Déshydrochloration des dérivés chlorés : dans ce procédé les paraffines subissent encore une monochloration , cette opération est une étape transitoire car le but est d'obtenir les α -oléfines par décomposition de ces dérivés chlorés avec libération simultanées d'acide chlorhydrique :



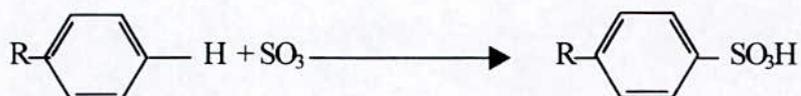
Les α -oléfines obtenues peut servirent directement à l'alkylation du benzène



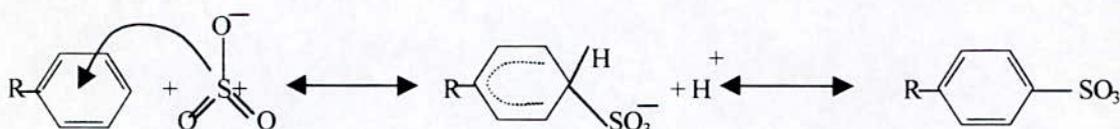
La longueur de la chaîne alkyl présente une distribution qui dépend de la matière première de départ, tandis que la position du noyau benzénique dépend dans une large mesure du procédé de fabrication .

La fraction intéressante pour l'alkylation du benzène est celle en C₈-C₁₅ car les produits à chaîne plus courte ne possèdent pas de bonnes propriétés détergentes tandis que les dérivés à chaîne plus longue sont peu solubles.

La réaction de sulfonation des alkylbenzènes par le trioxyde de soufre est fortement exothermique ($\Delta H = -170,5 \text{ KJ / mol}$), elle permet par l'intermédiaire d'un mécanisme de substitution électrophile, de donner l'acide sulfonique [26]. La réaction globale de sulfonation des alkylbenzènes avec SO₃ s'écrit.



son mécanisme de substitution électrophile s'écrit:



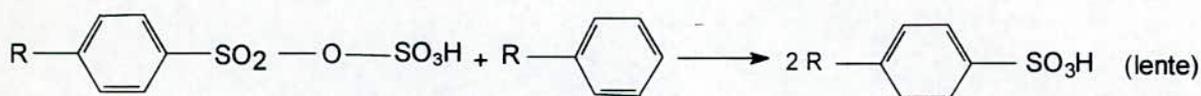
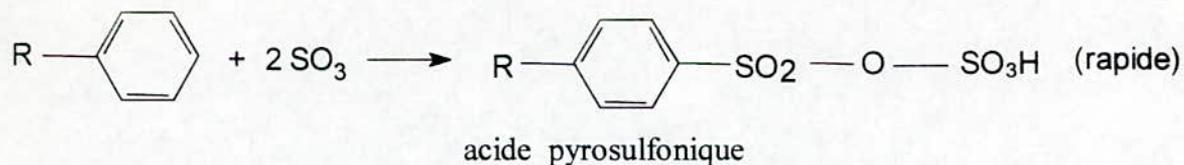
Le groupement alkyl favorise théoriquement l'attaque des positions ortho et para, mais son encombrement constitue un empêchement stérique. C'est la position para qui se trouve favoriser (95% dans le cas du dodécylbenzène) [12].

Non seulement cette réaction, conduisant à l'acide sulfonique, a lieu, mais des réactions parallèles et consécutives peuvent aussi avoir lieu, aboutissant à des produits indésirables et des substances colorées, ils peuvent heureusement être convertis en acide sulfonique.

Notons que les alkylbenzènes linéaires (LAB) ont largement supplanté les alkylbenzènes branchés dans les applications domestiques à cause de leur meilleure biodégradabilité.

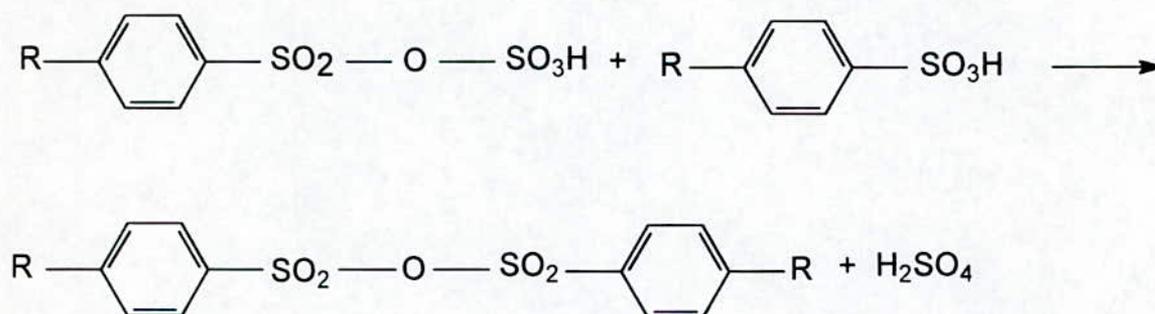
Les spécifications du LAB dépendent des performances désirées du produit. Un exemple de fiche technique donnant les spécifications du LAB utilisé pour la fabrication de poudre à laver est reproduite en annexe 1 [25].

Les principales réactions de sulfonation des alkylbenzènes sont les suivantes :

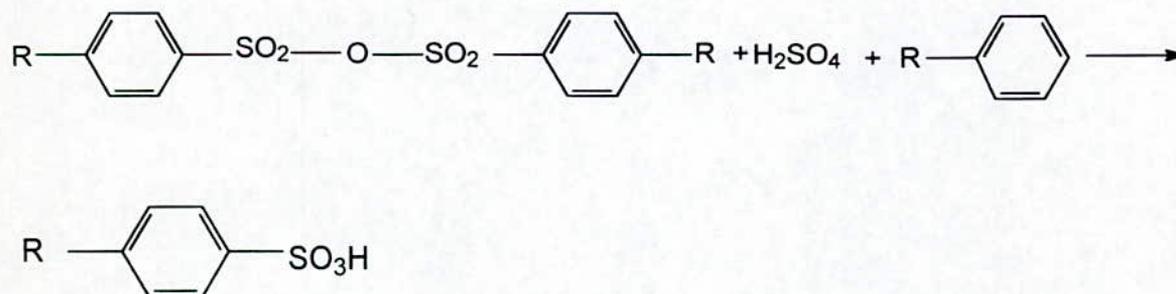


A cause de la lenteur de la seconde réaction, une phase de vieillissement est indispensable afin de convertir l'acide pyrosulfonique en acide sulfonique. Les réactions secondaires sont celles de la formation d'anhydride sulfonique et de sulfone.

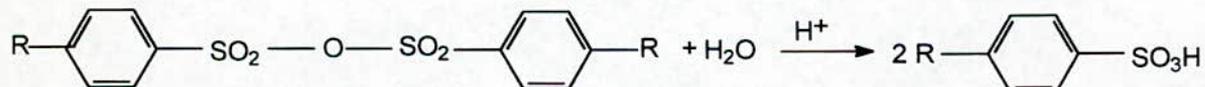
Formation d'anhydride sulfonique:



En présence d'un excès d'alkylbenzène, la réaction suivante se produit (vieillissement) :

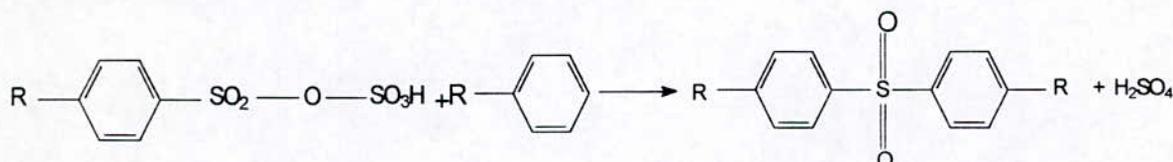


En présence d'eau (étape d'hydrolyse), la quantité d'anhydrides sulfoniques est réduite selon la réaction :



La formation d'anhydride sulfonique est favorisée par un large excès de SO_3 (rapport molaire SO_3 / LAB élevé) ainsi que par une addition rapide du SO_3 (réalisée dans les réacteurs à films).

Formation de sulfone:

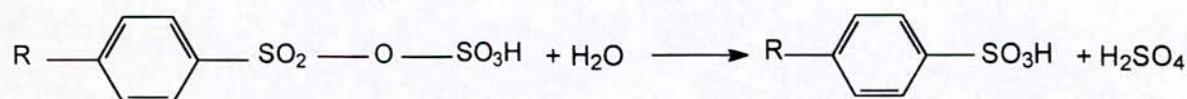


Les sulfones constituent environ 25 à 33% de l'huile libre et ne sont éliminés ni par l'étape de vieillissement ni par une quelconque étape ultérieure. Leur formation est favorisée par les hautes températures et probablement par une concentration élevée en ions H^+ .

La formation de sulfones et la formation d'anhydride sulfonique ne sont pas les seules réactions secondaires. D'autres réactions conduisent à la formation de produits colorés (excès de SO_3 , hautes températures), de traces d'acide disulfonique, d'oléfines et de produits d'oxydation.

La concentration en acide sulfurique devra être conforme à l'application envisagée du produit fini. Les sources d'acide sulfurique dans l'acide sulfoniques sont variées. Une humidité de 0,1% de la charge (LAB) conduit approximativement à 0,5% d'acide sulfurique [25]. Un vieillissement insuffisant contribuera également à maintenir une concentration élevée.

Une hydrolyse prématurée aura le même effet si on opère avant que tout l'acide pyrosulfonique ne soit converti (réaction lente) :



La formation de sulfones est également accompagnée de celle de l'acide sulfurique.

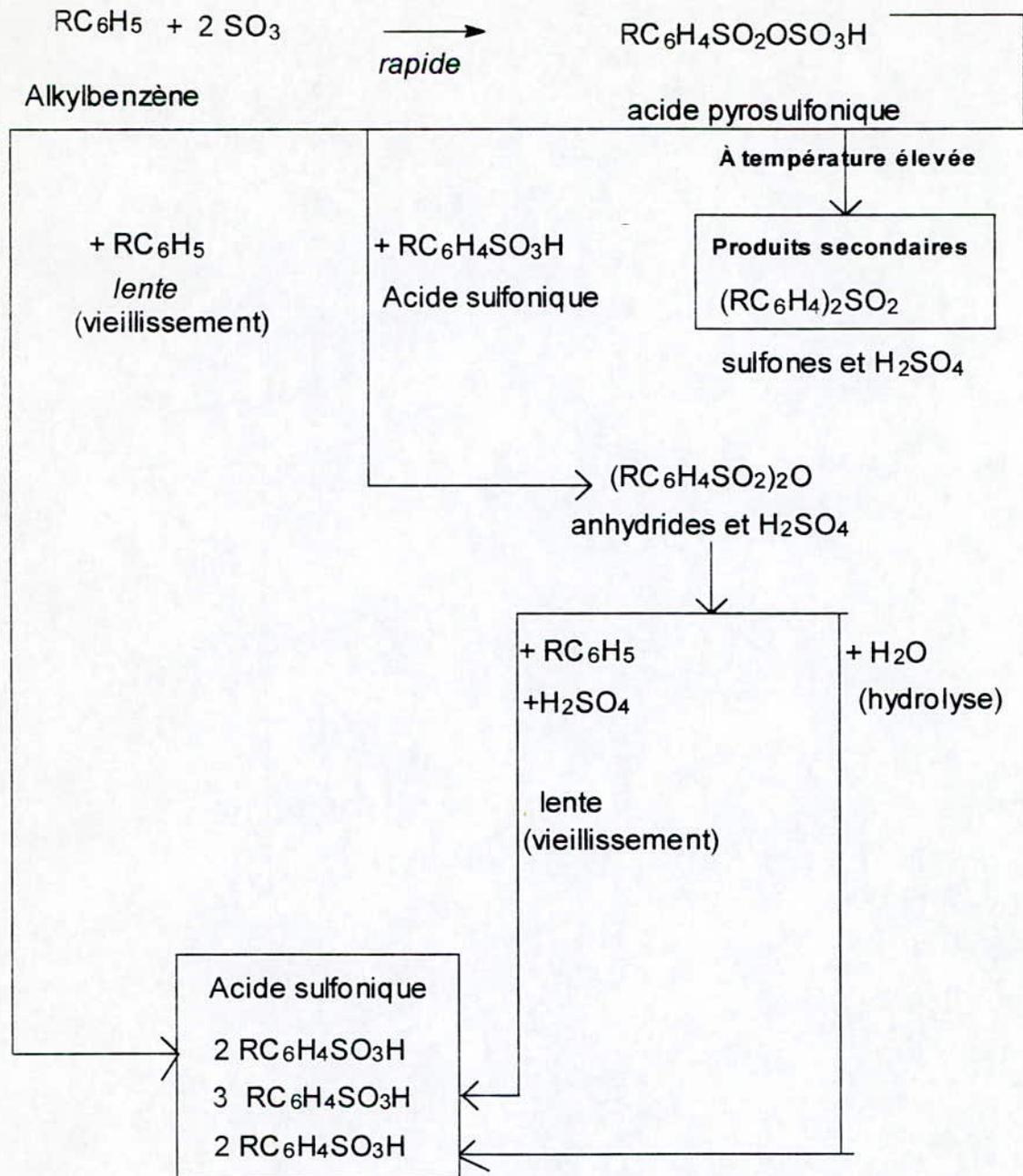


Schéma récapitulatif de la sulfonation des alkylbenzènes

Tenant compte des réactions citées plus haut, les conditions de sulfonation généralement indiquées sont les suivantes [25] :

- * Rapport molaire SO_3 / LAB : de 1,01 à 1,03
- * Rapport de dilution du SO_3 dans l'air : de 5,0 à 7,0 % vol.
- * Vieillesissement : 30 minutes environ (dépend des conditions de sulfonation).
- * Hydrolyse (stabilisation) : On ajoute l'eau à raison de 1% en poids [25] pour convertir les anhydrides sulfoniques présents dans le produit.

II.2.2. CHIMIE DE LA SULFONATION DES PRINCIPAUX SUBSTRATS UTILISES DANS L'INDUSTRIE DES DETERGENTS

a) La sulfonation des matières premières usuelles se déroule en deux étapes, une première quasi-instantanée et hautement exothermique, une seconde, en général moins rapide mais également très exothermique. Dans certains cas (exemple : alkylbenzènes et esters méthyliques d'acides gras), cette seconde réaction n'est pas toujours complète à la sortie des réacteurs à film à faible temps de séjour. Pour ce type de substrat, une étape supplémentaire de "vieillissement" est nécessaire dans des conditions de température et de temps de séjour bien définies.

b) Des réactions secondaires ont généralement lieu, conduisant à la formation de produits colorés. Ces réactions sont favorisées par les hautes températures et les temps de séjour élevés.

c) La viscosité de la phase organique s'accroît très rapidement, notamment dans le domaine de conversion 70-100 %.

L'exothermicité élevée des réactions et un accroissement rapide de la viscosité du milieu réactionnel conditionnent à eux seuls la conception des réacteurs et les paramètres opératoires de la production à grande échelle. Tout l'art dans le domaine de la sulfonation consiste à maintenir optimaux la température et le temps de réaction de manière à minimiser les quantités de produits secondaires et obtenir les produits les moins colorés possibles. Le tableau 2 ci-après résume les conditions les plus favorables pour conduire la sulfonation des principales charges utilisées par l'industrie des détergents.

Tableau 2 : Conditions opératoires usuelles de la sulfonation de divers substrats.

Type de substrat	Poids moléculaire	Rapport molaire SO ₃ /ORG.	Taux de dilution SO ₃ /air(vol/vol)	-ΔH (kJ/gmole)	Température de réaction (°C)	Vieillessement Température(°C) Durée (minutes)	Observations
Alkylbenzène LAB Alkylbenzène LAB Alkylbenzène branchés BAB	230-240 245-260	1,01-1,03	5-7%	170	45-50	45-50 30 min.	vieillessement puis hydrolyse pour transformer les anhydrides
Alcools C ₁₂ -C ₁₄	200-220	1,02-1,03	3-5%	150	35-40	---	produit acide à neutraliser immédiatement après la sulfatation
Alcools C ₁₆ -C ₁₈	250-265				60-65	---	
Alcools gras éthoxylés 2OE	290-310	1,01-1,02	3% max.	150	40	---	produit acide à neutraliser immédiatement après la sulfatation
Alcools gras éthoxylés 3OE	330-350						
Alpha-oléfine C ₁₂	170	1,06-1,08	2,5-4%	210	30-35	30-35°C 25 min.	produit acide à neutraliser puis hydrolyser après la sulfatation
Alpha-oléfine C ₁₆	225						
Esters méthyliques d'acides gras FAME C ₁₈	300	1,20	5-7%	---	80-85	90-95 °C 30 min.	Blanchiment du produit acide et de la pâte neutralisée nécessaire.

Chapitre III

**LES PRINCIPAUX
REACTEURS DE SULFONATION DANS
L'INDUSTRIE DES DETERGENTS**

CHAPITRE III. LES PRINCIPAUX REACTEURS DE SULFONATION DANS L'INDUSTRIE DES DETERGENTS.

III.1. GENERALITES.

Afin de comprendre les diverses conceptions de réacteurs de sulfonation, les caractéristiques globales de la réaction de sulfonation à l'aide de mélanges SO_3 / air doivent être considérées.

La réaction d'une mole de charge organique F avec deux moles de SO_3 pour produire une espèce représentée par le composé $\text{F}(\text{SO}_3)_2$ est pratiquement instantanée et hautement exothermique.

La viscosité de la phase organique augmente sensiblement durant la réaction, et notamment dans l'intervalle de conversion compris entre 70 et 100%.

A côté de la réaction conduisant à l'acide organique recherché, des réactions parallèles et consécutives peuvent aussi avoir lieu, conduisant à des produits secondaires généralement colorés.

L'exothermicité élevée des réactions et un accroissement rapide de la viscosité du milieu réactionnel conditionnent à eux seuls la conception des réacteurs et les paramètres opératoires de la production à grande échelle.

En prenant en compte les caractéristiques citées plus haut, nous pouvons dicter quelques critères qui peuvent guider dans le choix de différents types de réacteurs de sulfonation.

Devant la combinaison d'une réaction instantanée associée à une forte exothermicité et d'un accroissement par un facteur de 50 à 100 de la viscosité [25], il devient évident que le problème majeur à résoudre est celui du contrôle de la température de la phase organique en cours de réaction. Par conséquent, la vitesse de réaction devra être tempérée par des moyens physiques afin de contrôler cette température.

En diluant le trioxyde de soufre dans l'air, le flux de ce dernier vers l'interface liquide sera réduite. En d'autres termes, la vitesse de réaction sera contrôlée par la vitesse de diffusion de SO_3 de la phase gazeuse à la phase liquide. Des taux de dilution compris entre 4 et 7% volumique (par exemple 4% pour la sulfonation d'alcools éthoxylés et 7% pour celle des alkylbenzènes linéaires) sont ainsi utilisés. Il est indispensable que la chaleur de réaction soit évacuée efficacement, d'où nécessité d'avoir une surface de refroidissement importante dans le

réacteur et plus précisément une valeur du rapport surface de refroidissement /volume de rétention (hold-up) du réacteur la plus élevée possible. Les températures de la phase organique et de l'interface gaz-liquide pourront alors être maintenues aussi près que possible de la température optimale de manière à éviter les réactions secondaires.

D'autres critères pour la conception du réacteur peuvent également découler de considérations relatives à la chimie générale des réactions de sulfonation.

Pour réduire les réactions parallèles et consécutives, il est également conseillé d'éviter tout contact de la charge organique partiellement convertie avec le mélange réactif SO_3 /air frais. Par conséquent, on optera pour un écoulement co-courant de la phase organique liquide et du mélange SO_3 / air, de manière à ce qu'une diminution de la concentration en SO_3 dans la phase gazeuse coïncide avec la diminution de celle de la charge organique non encore convertie.

Tout recyclage de la phase organique entraînerait un contact à l'interface gaz-liquide entre un produit partiellement converti et une phase gazeuse relativement riche en SO_3 , conduisant inévitablement aux réactions secondaires. Par conséquent, un écoulement piston de la phase liquide organique et de la phase gazeuse dans un réacteur gaz-liquide à co-courant sera préférée.

Le temps et la température de réaction doivent être optimaux pour maximiser la production des produits désirés. Des temps de réaction trop longs entraîneront le plus souvent la formation de produits secondaires. On optera donc préférentiellement pour des réacteurs à faibles temps de séjour qui conviendront par ailleurs pour traiter une large variété de charges organiques.

Le recyclage, comme il a été dit plus haut, devra être proscrit mais le rétro-mélange local à l'interface liquide permettra d'éviter les points chauds et par conséquent la formation de produits secondaires indésirables.

En résumé, les critères de sélection du réacteur de sulfonation peuvent être résumés comme suit :

- 1- Dilution de SO_3 dans la phase gazeuse pour tempérer la réaction;
- 2- Rapport surface de refroidissement/volume de rétention du réacteur élevé;
- 3- Ecoulement co-courant de la phase liquide avec la phase gazeuse;

- 4- Ecoulement piston de la phase liquide et de la phase gazeuse;
- 5- Réacteur à faible temps de séjour;
- 6- Rétromélange local de l'interface liquide avec la masse de la phase organique;
- 7- Simplicité mécanique dans la conception du réacteur et paramètres de marche fiables et aisés.

De tels conditions ne sont valablement réunies que dans les réacteurs à film.

Il existe sept principaux types de réacteurs utilisés de par le monde à l'échelle industrielle pour la conduite des réactions de sulfonation par les mélanges SO_3 /air : La cascade de réacteurs agités Ballestra Sulfurex (CSTR), le réacteur Ballestra Sulfurex F (réacteur à film multitube MT-FFR), le réacteur à film tombant Chemithon (FFR), le réacteur Jet-Impact de Chemithon, le réacteur à film de MM (FFR), le réacteur à film tombant Mazzoni Sulpho (multitube) et le réacteur japonais T-O (FFR) de la LION CORPORATION (tableau 3).

Tableau 3 : Principaux types de réacteurs de sulfonation les plus utilisés à l'échelle industrielle [25].

FABRICANT	NOM DU REACTEUR	TYPE DE REACTEUR
Ballestra	Cascade Sulfurex	CSTR
Ballestra	Sulphurex F	MT-FFR
Chemithon	Chemithon FFR	FFR
Chemithon	Jet Impact	Réacteur à jet
Meccaniche Moderne	MM-FFR	FFR
Mazzoni	Réacteur à film Sulpho	MT-FFR
Lion Corporation	Réacteur T-O	FFR

Légende :

CSTR : Cascade de réacteurs agités

MT-FFR : Réacteur à film tombant multi-tubes

FFR : Réacteur à film tombant.

Le tableau 4 ci-dessous dresse une comparaison de tous ces réacteurs sur la base des critères cités plus haut.

Tableau 4 : Comparaison des principaux réacteurs de sulfonation à l'échelle industrielle [25]

REACTEUR ⇔ Caractéristiques ↓	BALL - CSTR	BALL- MT-FFR	CHEM - FFR	CHEM - Impact Jet	MAZZ - MT-FFR	MECC-M FFR
1 – Dilution de SO ₃ dans la phase gazeuse	OUI	OUI	OUI	OUI	OUI	OUI
2 – Ecoulement phase org./SO ₃ à co-courant.	NON	OUI	OUI	OUI	OUI	OUI
3 – Ecoulement piston de la phase liquide	NON	Proche	Proche	Proche	Proche	Proche
4 – Faible temps de séjour	NON	OUI	OUI	OUI	OUI	OUI
5 – Système de refroidissement performant	OUI	OUI	OUI	1 ^{re} sect.:oui 2 ^{me} sect.:non	OUI	OUI
6 – Bonne agitation du milieu réactionnel	OUI	Modérée	Modérée	1 ^{re} sect.:non 2 ^{me} sect.:oui	Modérée	Modérée
7 – Simplicité mécanique	OUI	NON	NON	OUI	NON	NON
8 –Facilité, fiabilité de fonctionnement.	OUI	OUI	OUI	OUI	OUI	OUI

1- La dilution du SO₃ dans la phase gazeuse est réalisée dans tous les systèmes considérés.

2- L'écoulement de la phase organique liquide et de la phase gazeuse est co-courant dans tous les réacteurs à film et dans le réacteur Jet Impact de Chemithon.

3 - Bien que parfaitement agité, on peut admettre un écoulement approximativement piston sur l'ensemble de la cascade du réacteur agité de Ballestra. Il est vrai qu'une recirculation (back-mixing) a lieu dans chaque réacteur individuel, conduisant inévitablement au contact entre le produit partiellement converti et du gaz à concentration élevée en SO_3 . Le qualificatif " proche de" (l'écoulement piston) dans le cas des réacteurs à film est probablement optimiste. Le profile de vitesse dans un film tombant est une demi parabole avec un maximum au niveau de l'interface gaz-liquide et une vitesse nulle sur la paroi refroidie. Cependant, à cause de l'interaction gaz-liquide, le film organique subit des perturbations (écoulement en vague) et un mélange local de la phase liquide peut avoir lieu, ce qui contribuera aux caractéristiques de l'écoulement piston.

4 - Les réacteurs à film proprement dit ont les plus courts temps de séjour, de l'ordre de 30 secondes. Dans le cas des réacteurs à film de Chemithon, à cause de la boucle de recirculation qu'il comportent, ce temps de séjour peut aller de 2 à 5 minutes en fonction du niveau de liquide dans le séparateur gaz-liquide. Dans le cas du réacteur agité de Ballestra, il peut atteindre 60 minutes.

5 - Dans tous les réacteurs de sulfonation, un rapport (surface d'échange / volume de rétention) élevé est réalisé. Cependant, un pic de température dans la phase organique ne peut être évité dans la section supérieure de tous les réacteurs à film ainsi que dans le réacteur Jet Impact.

6 - Une recirculation de la phase organique serait bénéfique pour l'uniformisation de la température et l'évacuation de la chaleur de réaction elle contribuerait également à ramener de la charge fraîche dans la zone du front de réaction et d'évacuer la matière convertie de cette zone. Ceci est par ailleurs réalisé dans le cas du réacteur agité. Le film liquide entourant les bulles de gaz ascendantes est non seulement beaucoup plus mince que le film liquide sur la paroi d'un réacteur à film, mais de plus, se renouvelle sans cesse. Dans tous les réacteurs à film, des phénomènes de rétro-mélange peuvent avoir lieu en raison des interactions gaz-liquide conduisant à la formation des vagues sur la surface du film.

Chapitre IV

Chapitre IV

**ASPECTS GENIE CHIMIQUE
DE LA REACTION DE
SULFONATION DANS LES
REACTEURS A FILM**

CHAPITRE IV. GENIE CHIMIQUE DE LA SULFONATION DANS LES REACTEURS A FILM.

Considérons un tube vertical dans la paroi interne duquel s'écoule de haut en bas, par gravité, un film liquide. A co-courant avec cette phase liquide s'écoule un mélange gazeux SO_3 + air à l'intérieur du tube (figure 2).

Supposons une vitesse linéaire du gaz de l'ordre de 25 m / s, une concentration initiale de SO_3 dans le mélange gazeux de 4% et une concentration finale (à l'extrémité inférieure du tube) nulle. Admettons que la vitesse de réaction est contrôlée par la phase gazeuse et que toute molécule de SO_3 de la phase gazeuse entrant en contact avec la phase organique réagisse instantanément; c'est à dire que la concentration de SO_3 à l'interface liquide, $C_i \text{SO}_3$, est nulle. Un bilan massique à travers le tube de réacteur aboutit à l'expression suivante :

$$\ln C_0/C_L = 4 k_g L / D.v$$

Où C_0 est la concentration de SO_3 à l'entrée (4%);

C_L la concentration de SO_3 à la sortie du tube;

en supposant que 95% de ce gaz est consommé par la réaction, nous aurons:

$$C_L = 0,05 \times 4\% = 0,2\%.$$

k_g est le coefficient de transfert de masse dans la phase gazeuse (m/s), de l'ordre de $7,5 \cdot 10^{-2}$ m/s [25], calculé à l'aide de la corrélation de Sherwood / Reynolds / Schmidt dans le cas des écoulements turbulents à travers les tubes. La diffusivité de SO_3 dans l'air est estimée à $1,5 \cdot 10^{-5}$ m²/s.

v représente la vitesse du gaz (m / s).

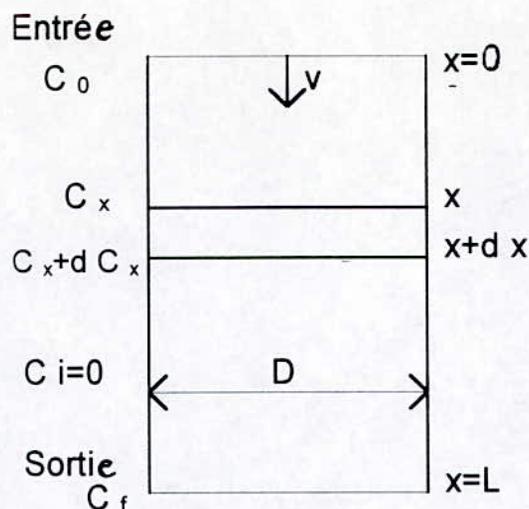


Figure 2 : Bilan massique à travers le réacteur à film

Hypothèse : la vitesse de réaction chimique à l'interface est beaucoup plus grande que la vitesse de transfert de masse de SO_3 à l'interface gaz-liquide ($C_iSO_3 = 0$)

la sulfonation du LAB par SO_3 est une réaction de surface.

Bilan massique:

$$k_g \pi D \cdot dx \cdot C_x = -\pi/4 \cdot D^2 \cdot v \cdot dC_x$$

$$dx = - D \cdot v / 4k_g \cdot dC_x / C_x$$

$$\int_0^L [dx] = +D \cdot v / 4k_g \int_{0,2\%}^{4\%} dC_x / C_x$$

$$L = [D \cdot v / 4k_g] \ln C_0 / C_L$$

L = longueur du tube du réacteur (m)

D = diamètre du tube (m)

v = vitesse du gaz dans le tube (m/s).

Cette équation montre qu'il est possible de calculer la conversion de la charge organique en fonction de la longueur x du réacteur. $x = 0$ correspond au sommet du réacteur, et $x = 6$ m correspond au bas du réacteur. Les conversions sont calculées pour deux valeurs du coefficient k_g de transfert de masse : $k_g = 7,5 \cdot 10^{-2}$ m / s et $k_g' = 2 k_g = 15 \cdot 10^{-2}$ m / s pour tenir compte des vagues apparaissant dans la phase liquide par suite de la vitesse élevée du gaz.

Le tableau 5 ci-après montre clairement que 20% de la conversion a lieu dans les premiers 0,30 m de la longueur du réacteur, 50 % de la conversion a lieu après 1 m et 75% au-delà de 2 m à partir du sommet.

Tableau 5 : Profil de conversion en fonction de la longueur du réacteur [25]

distance à partir du sommet du réacteur (m)	conversion réalisée : $(C_0 - C_x) / C_0 \times 100\%$	
	pour $k_g = 7,5 \cdot 10^{-2}$ m/s	pour $k_g' = 2 \cdot k_g$
0,1	4,8	10,0
0,3	13,5	25,0
0,5	21,3	38,3
1,0	28,3	61,8
2,0	61,8	85,3
3,0	76,3	94,5
4,0	85,3	97,8
5,0	91,0	99,3
6,0	94,5	99,7

La figure 3 donne le profil de cette conversion en fonction de la longueur du réacteur. Cette caractéristique de la conversion a des conséquences directes et significatives sur le profil de température dans la phase organique le long du réacteur (figure 4) et sur le profil de température à l'interface gaz-liquide (figure 5). Ces courbes sont issues d'un modèle développé par Ballestra dans le cas de la sulfonation du dodécylbenzène par un mélange SO_3 /air dans un réacteur à film tombant.

Les deux courbes indiquent clairement un pic de température à environ 0,5 m du sommet du réacteur. Ce pic de température est en outre, d'une importance significative pour la qualité du produit.

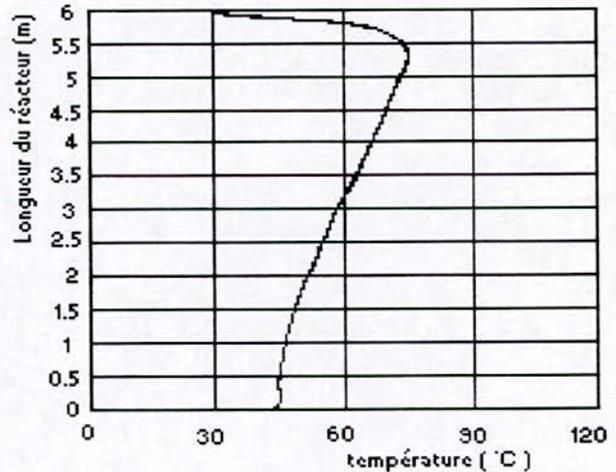
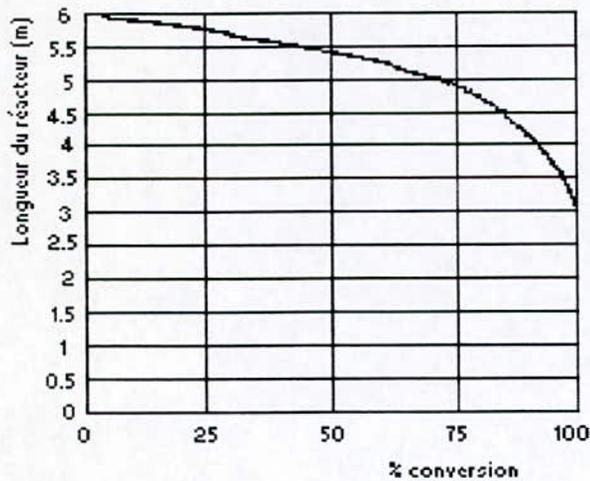


Figure 3 : profil de conversion le long du réacteur à film (modèle) [25]. Figure 4 : profil de température de la phase liquide le long du réacteur [25].

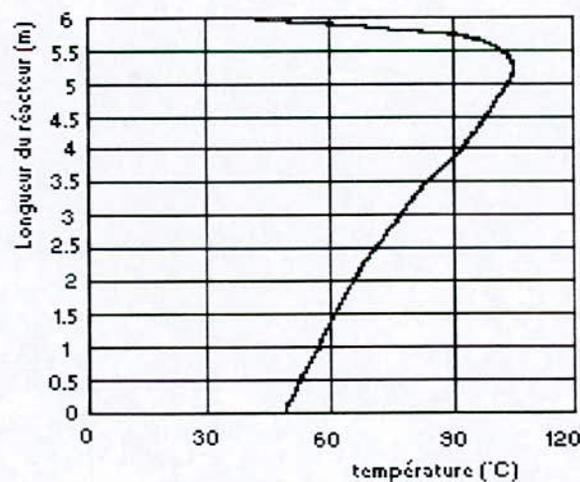


Figure 5 : profil de température à l'interface gaz-liquide le long du réacteur [25].

Une augmentation de l'épaisseur du film liquide, produite par une élévation du débit de la charge provoquera une augmentation du pic de température. La plupart des fournisseurs d'équipements conseillent de limiter la quantité de charge admissible par tube de réacteur. Dans le cas des alkylbenzènes linéaires par exemple, cette valeur est de 0,4 kg de matière organique par heure et par mm de périmètre mouillé [25].

La viscosité de la phase organique évolue avec le taux de conversion. La figure 6 montre cette évolution en fonction de la longueur du réacteur. L'épaisseur du film est également fortement affectée par l'augmentation de la viscosité comme le montre la figure 7.

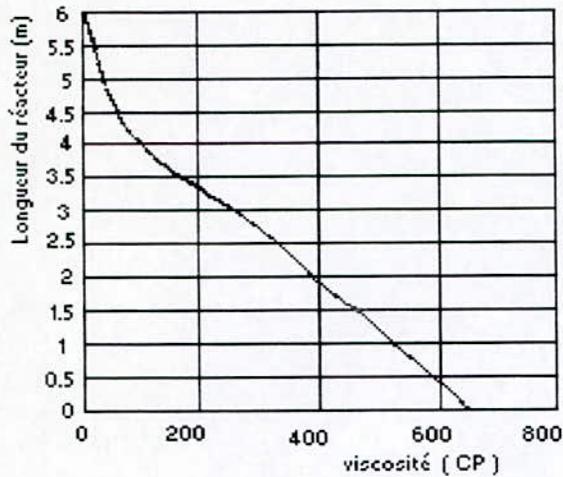


Figure 6: Evolution de la viscosité de la phase liquide en fonction de la longueur du réacteur [25].

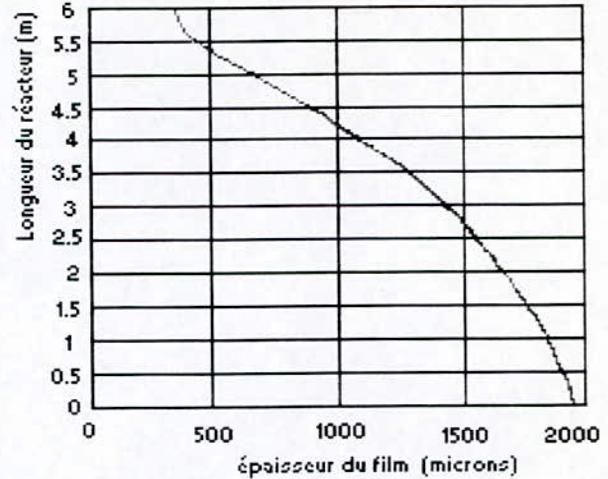


Figure 7: Evolution de l'épaisseur du film en fonction de la longueur du réacteur [25]

La chaleur de réaction est évacuée essentiellement par l'eau de refroidissement. Ce refroidissement est d'une grande importance, notamment au sommet du réacteur. En principe, il est prévu deux zones de refroidissement, une pour la section supérieure, l'autre pour la section inférieure. La température optimale de l'eau de refroidissement est déterminée en fonction de la nature de la charge à traiter. La circulation de cette eau de refroidissement doit être rapide de manière à minimiser la résistance thermique côté eau et l'écart de température entre l'entrée et la sortie de l'eau (1°C max), de manière à maintenir la force motrice au maximum pour évacuer la chaleur de réaction.

Il n'est pas toujours possible d'utiliser de l'eau très froide à cause des risques de congélation de la charge organique ou du mélange réactionnel (charge + acide organique). De même, l'accroissement rapide de la viscosité de ce mélange aux basses températures peut entraîner une réduction sensible du transfert de chaleur.

Pour ces raisons, les sections supérieure et inférieure d'un réacteur à film nécessitent en général des eaux de refroidissement à des débits et températures différents.

Il faut mentionner qu'une partie de la chaleur de réaction est absorbée par la phase gazeuse dans la section critique supérieure du réacteur. La figure 8 montre l'évolution de la température des gaz le long du réacteur.

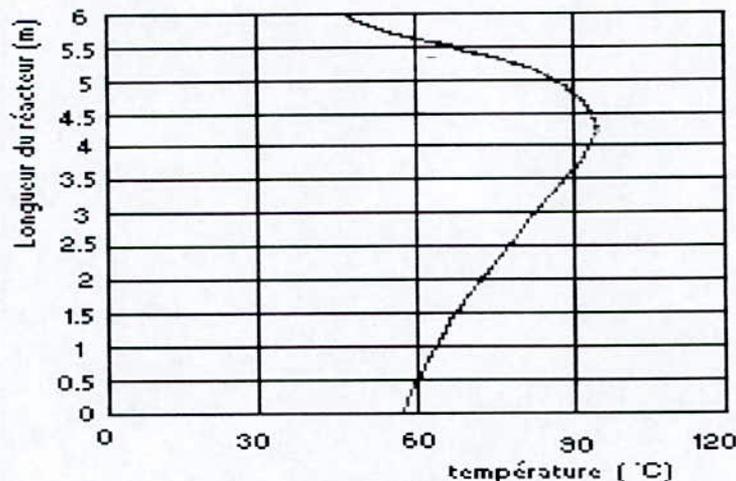


Figure 8 : Evolution de la température dans la phase gazeuse en fonction de la longueur du réacteur [25].

Plusieurs tentatives ont été faites pour l'établissement de modèles mathématiques de la sulfonation par les mélanges air/ SO_3 de matières organiques dans les réacteurs à film.

En 1974, Johnson et Crynes [27] ont publié les résultats d'un modèle mathématique permettant de prédire le profil de température dans la phase organique et dans la phase gazeuse le long d'un réacteur de 3 mètres. Dans ce modèle, les hypothèses simplificatrices suivantes sont avancées :

- (i) il n'y a pas d'entraînement de gouttelettes de liquide dans le flux gazeux;
- (ii) il n'y a pas d'entraînement de bulles de gaz dans le film liquide;
- (iii) l'écoulement est turbulent dans les deux phases organique et gazeuse;
- (v) la conversion est entièrement contrôlée par la phase gazeuse.

Le modèle prédit un pic de température de l'interface gaz-liquide, de la phase liquide et, dans une moindre mesure, de la phase gazeuse, à environ 0,5 mètre du sommet du réacteur. Une conversion voisine de 90% est atteinte après 1 mètre à partir du sommet. La température de l'interface gaz-liquide est obtenue en supposant un profil linéaire de température dans le film, ce qui contredit l'hypothèse d'un écoulement turbulent dans la phase organique.

IV.1. LE REACTEUR A FILM A PAROI ONDULEE.

Les aspects fondamentaux de la sulfonation et de la sulfatation avec des mélanges air-SO₃ ont été passés en revue dans la section précédente. Nous rappellerons ici les quelques critères de sélection d'un réacteur à film de sulfonation déjà énumérés :

- 1- Dilution de SO₃ dans la phase gazeuse pour tempérer la réaction;
- 2- Rapport surface de refroidissement/volume de rétention du réacteur élevé;
- 3- Ecoulement co-courant de la phase liquide avec la phase gazeuse;
- 4- Ecoulement piston de la phase liquide et de la phase gazeuse;
- 5- Réacteur à faible temps de séjour;
- 6- Rétromélange local de l'interface gaz-liquide avec la masse de la phase organique;
- 7- Simplicité mécanique dans la conception du réacteur et paramètres de marche fiables et aisés.

En particulier, les avantages procurés par un rétro-mélange local à l'interface gaz-liquide (critère 6) permettant d'éviter les points chauds et par conséquent la formation de produits secondaires indésirables **incitent à considérer à priori** un tube à **paroi ondulée** comme un réacteur **pouvant améliorer sensiblement** les conditions du processus de sulfonation. Des études existent, par ailleurs, sur le développement de géométrie de paroi améliorant le degré de mélange des films tout en limitant les épaisseurs de ceux-ci [28-30]. Globalement, c'est la distribution des champs de vitesse dans le film qui est modifiée, ce qui induit un mélange par le biais de courants de recirculation. Une amélioration des performances du réacteur à film peut également être obtenue en réalisant une turbulence au sein du fluide par le biais d'une agitation mécanique. Cette solution, valable pour certaines applications (évaporation, concentration, distillation...) ne pourrait que difficilement être mise en œuvre dans le cas d'un réacteur à film de sulfonation. D'un autre côté, les avantages procurés par la technique du film mince mécaniquement agité (temps de séjour plus important, amélioration des phénomènes de transfert de masse et de chaleur...) coûtent en frais d'investissement et de fonctionnement.

Nous limiterons dans ce qui suit à souligner brièvement les avantages procurés par une modification de la géométrie de la paroi supportant le film sur le double plan de l'hydrodynamique et des transferts de masse et de chaleur.

IV.2. ASPECTS HYDRODYNAMIQUES.

L'écoulement d'un film liquide le long de parois planes ou tubulaires est d'une importance capitale dans de nombreuses applications industrielles. La structure des écoulements en film joue en effet un rôle prédominant sur les échanges entre phases et ceux devant être effectués à travers la paroi servant de support à la distribution du liquide.

Il existe un nombre considérable de travaux publiés sur la caractérisation des écoulements en film tombant tant du point de vue théorique qu'expérimental, à commencer par l'étude détaillée de Fulford (1964) [31]. Cependant, la très grande majorité de ces travaux portent surtout sur les écoulements en film sur des parois lisses. Quelques travaux, cependant, (Deiber et coll. 1979 [32]; Zhao 1991 [33] et Bourouis et coll. 1994 [34]) ont porté sur les écoulements sur des parois ondulées.

Zhao et Cerro 1992 [35] ont mesuré les épaisseurs de film sur une paroi en laiton présentant des corrugations en forme de S. Ils ont corrélé cette grandeur avec trois paramètres : δ , Re et Ca, où :

$$\delta = h^* / A \quad \text{avec } h^* : \text{l'épaisseur du film calculée d'après la relation de Nusselt}$$
$$A : \text{l'amplitude de la surface solide.}$$

Re le nombre de Reynolds défini par $Re = q / \nu$
avec q : le débit du liquide et ν sa viscosité cinématique.

Ca le nombre Capillaire, défini par $Ca = \mu q / \sigma h^*$
avec μ : la viscosité absolue et σ la tension superficielle.

Les résultats de cette étude montrent que l'épaisseur du film liquide varie avec l'inclinaison de la surface solide : deux maxima et deux minima de cette épaisseur sont

enregistrés pour chaque "période" de la surface, les maxima correspondant aux épaisseurs du film dans les creux et les minima aux arêtes (figures 9 et 10). Les auteurs ont noté qu'au fur et à mesure que le débit est augmenté, les parties concaves du solides se "remplissent" graduellement de liquide bien que la forme de la surface liquide conserve la même périodicité que celle de la paroi solide avec toutefois un décalage de phase. Parallèlement, la surface du liquide devient de plus en plus plate au fur et à mesure que le débit augmente.

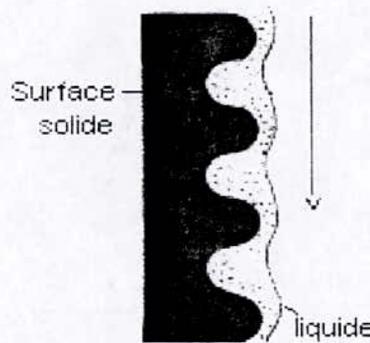


Figure 9 : Evolution de l'épaisseur du film le long de la paroi ondulée [35].

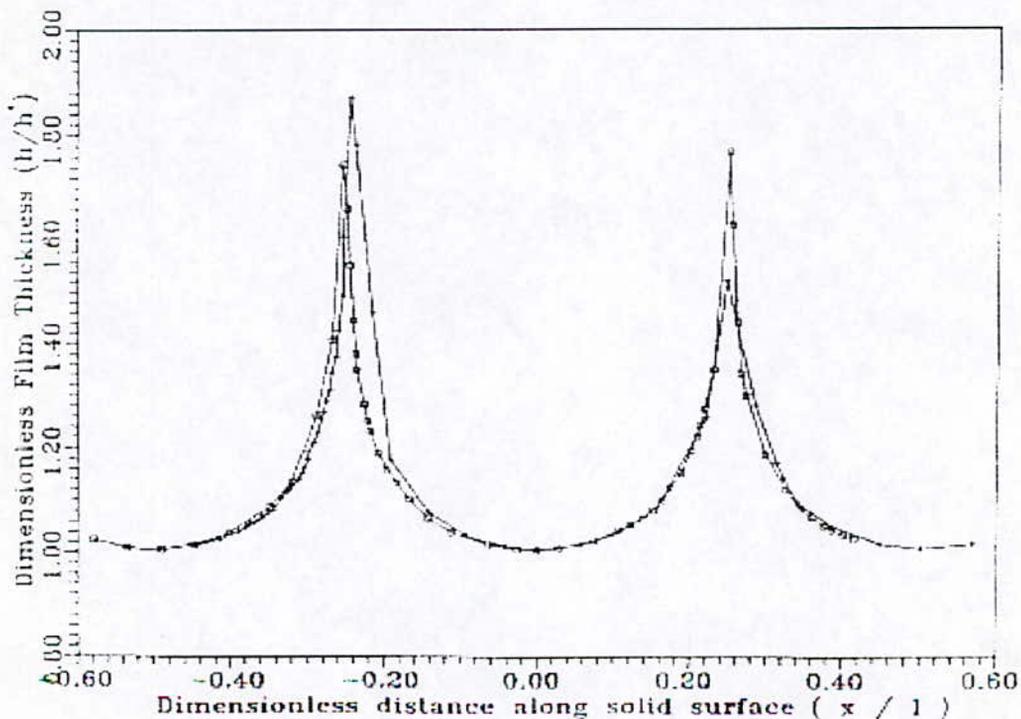


Figure 10 : Evolution de l'épaisseur du film le long de la paroi du solide [35].

Une autre étude réalisée par Le Goff et coll. 1992 [36] a montré que le temps de séjour d'un fluide s'écoulant le long de la paroi externe d'un tube comportant des ailettes hélicoïdales est de deux à trois fois plus grand que celui observé dans le cas d'une paroi lisse.

Ces auteurs ont également noté que la vitesse d'écoulement du fluide n'était pas uniforme sur l'ailette, celle-ci augmentant avec la distance à partir de l'axe du tube. Les résultats de leur travaux montrent également une amélioration du transfert de chaleur à travers ces tubes par rapport à ce qui est observé avec des échangeurs à film tombant conventionnels.

Plus récemment, les travaux de Bourouis 1994 [34] ont montré l'incidence de l'état ondulatoire de la paroi sur l'hydrodynamique du film liquide. Ainsi, pour les faibles régimes d'écoulement, l'auteur note une nette amélioration de l'hydrodynamique du film liquide développé sur une paroi ondulée par rapport au cas de la paroi lisse. Pour des débits plus élevés, un effet défavorable de l'état ondulatoire de la paroi sur la stabilité du film est observé. De telles parois s'avèrent donc particulièrement intéressantes lorsque de faibles valeurs du nombre de Reynolds sont enregistrées, ce qui est le cas de l'application envisagée dans la présente étude.

IV.3. ASPECTS TRANSFERTS DE CHALEUR ET DE MASSE.

L'une des caractéristiques saillantes des appareils à film tombant est leur aptitude à dissiper rapidement la chaleur générée dans le film liquide; celle-ci étant transmise à travers une paroi à un liquide de refroidissement dont la température peut aisément être contrôlée. Inversement, un fluide chauffant peut transmettre de l'énergie au film liquide à travers cette paroi si le phénomène étudié est endothermique comme cela est le cas de l'évaporation par exemple.

Nous avons rapporté plus haut qu'une des voies possibles pour améliorer les phénomènes d'échanges thermiques dans les appareils à film consiste à agiter mécaniquement le film au moyen de racleurs qui permettent en outre d'allonger d'une manière significative les temps de séjours moyens des produits traités. Il existe une littérature très abondante à ce sujet [37-40].

L'autre solution, qui privilégie la modification de la géométrie de la paroi, a également pour objectif l'amélioration à la fois de l'hydrodynamique et des phénomènes d'échange de chaleur et de matière. La mise en œuvre de réacteur à film à paroi ondulée pour la sulfonation n'a

encore, à notre connaissance, fait l'objet d'aucune étude publiée à l'exception d'un brevet français [41]. On peut penser, à priori, qu'une complication de la géométrie de la paroi d'un réacteur à film puisse améliorer la qualité des produits de sulfonation en raison des phénomènes de rétro-mélange induits dans le film [34]. Ces phénomènes pourraient améliorer notamment le comportement du réacteur dans la zone critique à l'entrée du réacteur, là où le gradient de températures est le plus important. Les temps de séjour significativement plus longs obtenus avec certains réacteurs de ce type [36] par rapport à ceux enregistrés avec des réacteurs à paroi lisse permettrait alors d'envisager des réacteurs plus courts pour une conversion donnée. d'autres travaux [42] montrent au contraire que le temps de séjour est plus court dans un réacteur à paroi ondulée.

Du point de vue transfert de chaleur, beaucoup d'efforts ont été faits en direction de la recherche de meilleures performances dans les processus de transfert d'énergie dans les échangeurs et condenseurs dans les 30 dernières années. Parmi les méthodes entreprises avec beaucoup de succès, celles qui consistent à rendre rugueuse la surface d'échange par la modification de la géométrie de la paroi. Il existe un grand nombre de travaux portant sur l'amélioration des échanges thermiques dans des tubes aussi bien en écoulement plein [43 à 46] qu'en écoulement ruisselant [47 à 50]. Les résultats ont montré que les coefficients de transfert de chaleur à travers des parois ondulées étaient de 1,12 à 3,28 fois supérieurs à ceux obtenus à travers des parois lisses en fonction des liquides utilisés et pour des conditions d'écoulement identiques.

Il est également rapporté dans la littérature que la formation de vagues sur la surface d'un film liquide augmente sensiblement le transfert de matière. Ainsi, Seban et Faghri (1978) [51] ont trouvé que les vitesses d'absorption de gaz par des films liquides à surface ondulée (par formation de vagues) étaient plusieurs fois plus grandes que celles calculées pour des surfaces lisses, y compris dans les conditions d'écoulement laminaire.

Force est alors d'admettre que la surface du film est le siège d'un mélange local dès qu'il y a apparition de vagues, ce que Jackson avait par ailleurs supposé dès 1955 [52]. La littérature fait souvent référence par ailleurs au modèle de mélange ou à des concepts similaires pour tenter d'expliquer les augmentations sensibles du transfert de masse dans les films présentant une surface ondulée.

Chapitre V

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE V. PARTIE EXPERIMENTALE

Dans cette partie expérimentale, nous présenterons les résultats de la sulfonation d'une charge commerciale d'alkylbenzènes dans les deux réacteurs à film. La comparaison des résultats obtenus nous permettra de mettre en évidence l'influence de la géométrie de la paroi sur les performances du réacteur de sulfonation, et la qualité des produits synthétisés. Cette dernière sera évaluée par les teneurs en matière active anionique (TMA), en insulfonés (huile libre), en sels inorganiques ainsi que par la couleur Klett. Comme cela a été précisé auparavant, nous avons limité les valeurs du rapport molaire SO_3/LAB entre l'intervalle 1,00 et 1,05 et maintenu le rapport de dilution du SO_3 à la valeur de 8%.

V.1. LE DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Ce dispositif qui a été déjà décrit dans une étude précédente [53] comporte deux parties distinctes:

- Un réacteur de conversion catalytique du SO_2 pour la synthèse de l'agent sulfonant (figure 11);
- Une installation de sulfonation en continu pouvant accepter des longueurs de tube de réacteur à film allant jusqu'à deux mètres (figure 12). Elle est composée des éléments suivants :
 - Le réacteur à film tombant;
 - Un réservoir d'alimentation de charge organique;
 - Une pompe doseuse pour l'alimentation de la charge organique;
 - Un thermostat à circulation d'eau;
 - Une seringue électrique pour l'alimentation du SO_3 liquide;
 - Un chauffe-ballon pour vaporiser le trioxyde de soufre liquide.
 - Une burette de trioxyde de soufre liquide.

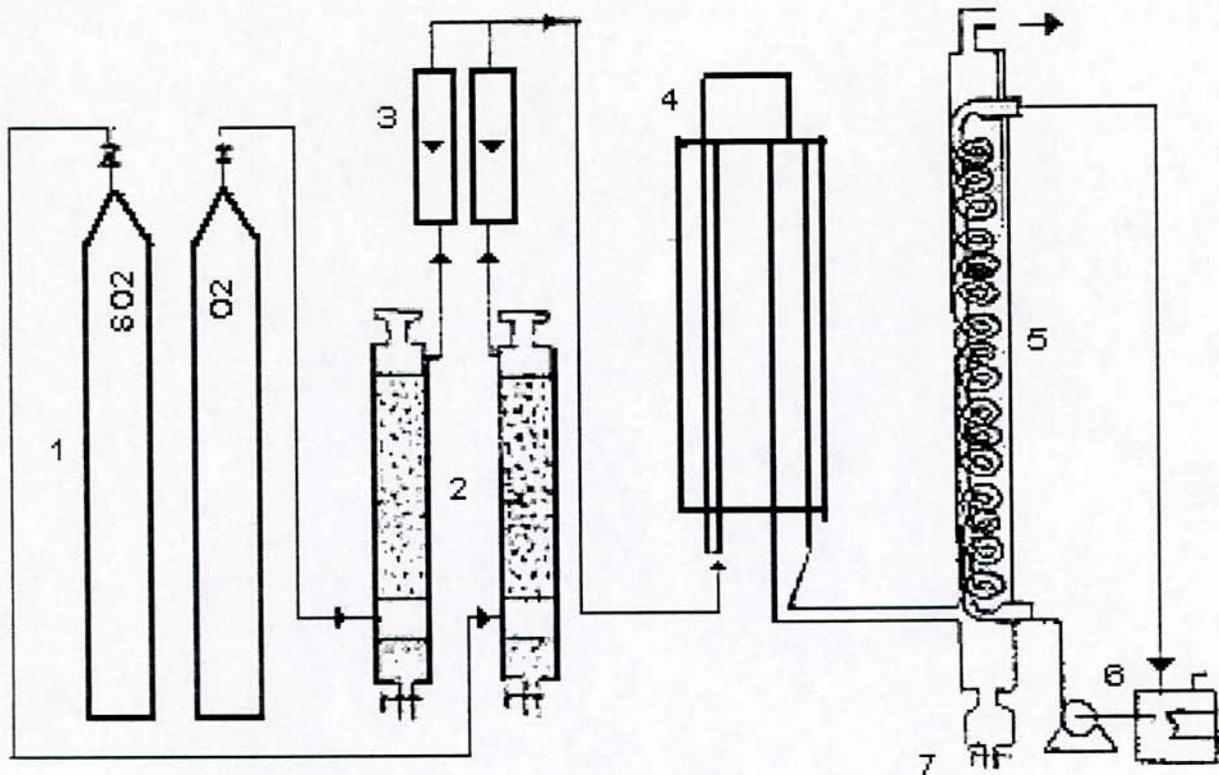


Figure 11 : Dispositif de préparation de l'anhydride sulfurique [53].

- | | |
|---|--|
| 1- Bouteilles de O_2 et SO_2 | 5- Réfrigérant à eau |
| 2- Colonnes de ponce sulfurique | 6- Thermostat et pompe de circulation |
| 3- Débitmètres à flotteurs O_2 / SO_2 | 7- Burette de réception de SO_3 liquide |
| 4- Four de conversion catalytique. | |

1. Boueille de gaz SO_2 et O_2
2. Colonnes de ponce sulfurique
3. Débitmètre de gaz
4. Ballon d'équilibre
5. Préchauffeur de gaz

7. Réfrigérant à circulation d'eau
8. Pompe
9. Burette de réception de SO_3 liquide
10. Seringue électrique
11. Préchauffeur
12. Evaporateur de SO_3 liquide

13. Tube de transfert de SO_3 (Calorifugé)
14. Compresseur d'air
15. Colonne remplie de gel de silice
16. Débitmètre d'air
17. Préchauffeur d'air
18. Distributeur du réacteur

19. Réacteur à film tombant
20. Récepteur de l'acide sulfonique
21. Rejet des gaz résiduels
22. Cryostat à circulation d'eau
23. Pompe d'alimentation

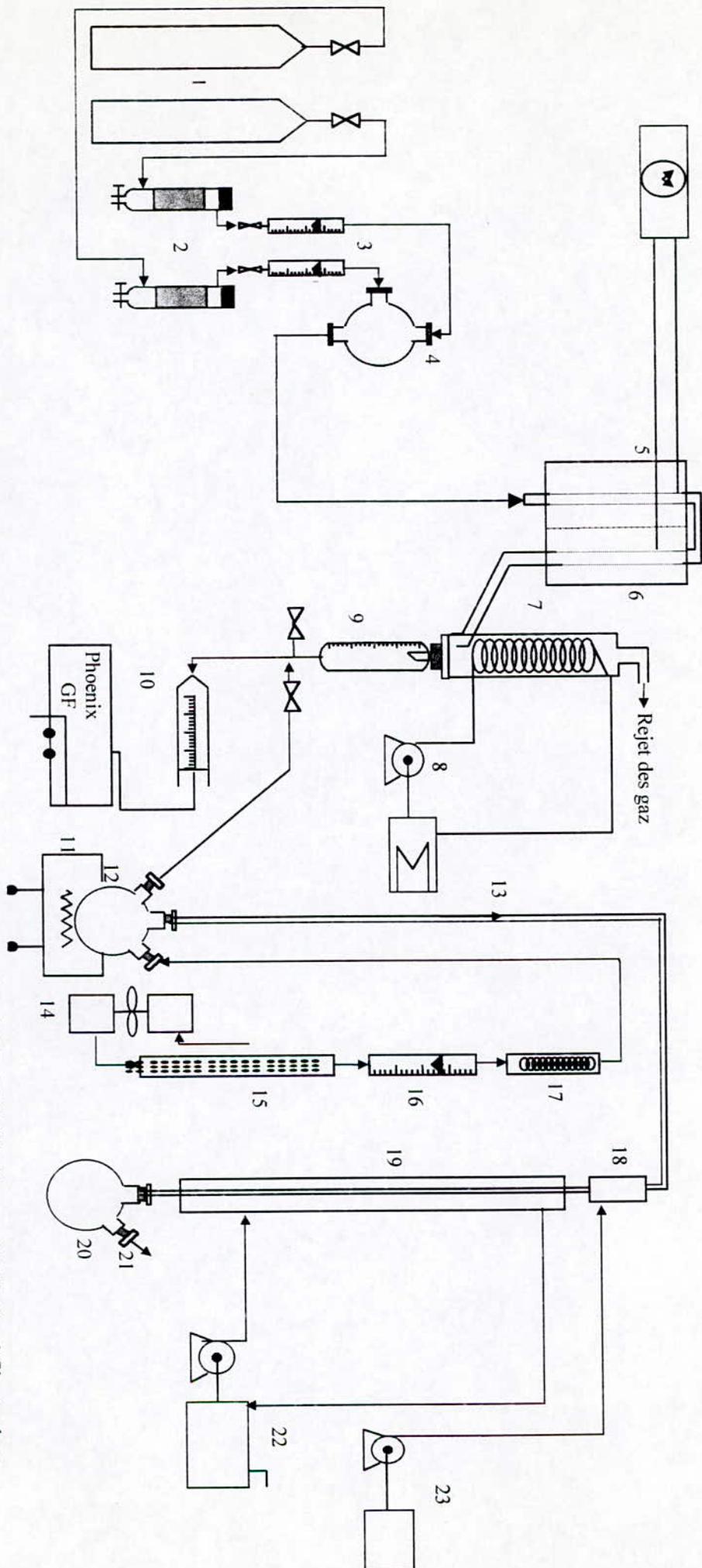


Figure 12 : Schéma de l'installation de sulfonation en continu du LAB

Les paramètres opératoires qui seront étudiés ici sont :

- le rapport molaire agent sulfonant / substrat;
- la géométrie de la paroi du réacteur, (lisse et ondulée) ;
- le taux de dilution a été maintenu à une valeur fixe de 8%.

La température est également bien contrôlée grâce à une circulation d'eau de refroidissement autour du réacteur à film. La température de l'eau de refroidissement a été maintenue autour de 25°C pour tous les essais. L'ensemble de ces paramètres ainsi que l'intervalle de variation de chacun d'eux est reporté dans le tableau 6 ci-dessous.

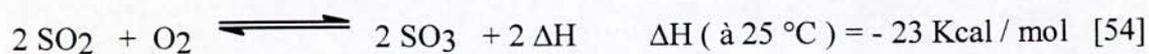
Tableau 6 : Paramètres opératoires de la sulfonation du LAB

Paramètre	Valeurs
Rapport molaire SO ₃ /substrat	1,000 ; 1,025 ; 1,050 ; 1,150
Rapport de dilution du SO ₃ (%vol.)	Constant = 8%
Longueur du réacteur (m)	1,0
Géométrie de la paroi du réacteur (1m)	lisse; ondulée

V.2. PROTOCOLE OPERATOIRE

V.2.1. PREPARATION DE L'AGENT SULFONANT.

Le trioxyde de soufre est préparé par passage d'un mélange en proportions stœchiométriques d'oxygène et de dioxyde de soufre sur un catalyseur industriel à base d'hémipentoxyde de vanadium (procédé par contact), à une température comprise entre 450 et 500 °C, selon la réaction suivante :



Les réactifs utilisés (SO₂, O₂) sont préalablement desséchés sur des colonnes de ponce sulfurique avant l'entrée au four. A la sortie du four, le trioxyde de soufre condensé est recueilli dans une burette de réception.

Le SO_3 est conservé à l'abri de l'humidité et à une température comprise entre 25 et 35°C afin d'éviter sa cristallisation.

Le protocole expérimental est le suivant :

- * Mettre en route le chauffage du four catalytique.
- * Vérifier que les colonnes desséchantes de l'oxygène et du dioxyde de soufre sont bien garnies de ponce sulfurique et qu'elles sont reliées au four.
- * Adapter la burette de réception de SO_3 à la sortie du réfrigérant. Celle-ci doit être parfaitement propre et sèche.
- * Envoyer dans le four un courant d'oxygène selon le débit choisi pour SO_2 . Un excès d'oxygène a été utilisé lors de chaque synthèse (rapport molaire $\text{SO}_2 / \text{O}_2 = 1,5$).
- * Envoyer de l'eau tiède ou froide dans le réfrigérant. En aucun cas, la température ne doit être inférieure à 17-18°C.
- * Lorsque la température de consigne est atteinte ($T = 460^\circ\text{C} - 470^\circ\text{C}$), envoyer un courant de dioxyde de soufre.

Après production de la quantité désirée de SO_3 :

- * Arrêter le chauffage du four.
- * Fermer la bouteille d'oxygène.
- * Couper la réfrigération.
- * Laisser passer un courant de SO_2 pendant 5 minutes de façon à purger l'appareil, puis fermer la bouteille de SO_2 .

* Balayer l'appareil par un léger courant d'oxygène jusqu'à ce que la température du four soit inférieure à 100°C.

* Procéder à l'essai de sulfonation (phase suivante)

Les conditions opératoires optimales retenues pour la synthèse de SO₃ liquide à l'aide de notre installation sont les suivantes :

* Masse de catalyseur	: 30 g
* Température du four catalytique	: 460 - 480 °C
* Débit de gaz SO ₂	: 5 L / h
* Rapport molaire SO ₂ / O ₂	: 1,5
* Température de l'eau de refroidissement	: 20 - 22 °C

Dans ces conditions, le rendement de la réaction varie entre 89 et 95 % et la pureté du trioxyde de soufre synthétisé, déterminée par la mesure du SO₂ dissous dans le SO₃ condensé, est supérieure à 99 % mol. [53].

V.2.2. ESSAIS DE SULFONATION.

Pour les essais de sulfonation, nous avons utilisé une charge d'alkylbenzène d'origine industrielle. Les résultats d'analyse de ce substrat sont donnés dans l'annexe n°2.

Une fois préparée la quantité de trioxyde de soufre liquide désirée, nous procédons à l'étape de sulfonation. Le protocole opératoire, identique pour les deux types de réacteurs, comporte les opérations suivantes :

1. Mise en route du chauffage de l'évaporateur de SO₃ liquide.
2. Mise en route de la réfrigération du réacteur à film (T_{eau} ≈ 20 °C)

Une fois la température de consigne de l'évaporateur atteinte :

3. Mise en route du compresseur d'air et réglage du débit selon le taux de dilution envisagé.
4. Mise en route de la pompe d'alimentation de la charge.

5. Transfert de l'anhydride sulfurique liquide dans la seringue électrique et mise en route de cette dernière

Le SO_3 est injecté sous forme liquide à l'aide de la seringue électrique, puis vaporisé dans le ballon chauffé et entraîné par un courant d'air sec selon le rapport de dilution désiré jusqu'au sommet du réacteur.

Au sommet du réacteur la charge organique est répartie à l'aide d'un distributeur sur la paroi interne du tube et descend par gravité. La pompe doseuse permet de régler le débit de la charge

La réaction de sulfonation a lieu le long du tube entre le mélange gazeux et le liquide organique, l'acide sulfonique obtenu est récupéré dans un ballon placé à l'extrémité inférieure du réacteur à film. Après production de la quantité désirée d'acide sulfonique, nous procédons ensuite à l'arrêt de l'installation.

ARRÊT DE L'INSTALLATION :

Après production de la quantité désirée d'acide sulfonique :

6. Arrêter la seringue électrique.
7. Couper le chauffage du vaporiseur de SO_3 .
8. Arrêter la pompe d'alimentation de la charge organique.
9. Arrêter le compresseur d'air.
10. Couper la réfrigération du réacteur à film.
11. Procéder à la neutralisation de l'acide sulfonique après un temps de vieillissement d'environ 30 minutes.

Le débit d'alimentation en LAB est fixé à 0,927 mole/h pour toutes les expériences, ce qui correspond à un débit spécifique de $0,887 \cdot 10^{-2}$ kg LAB par mm de paroi mouillée et par

heure, valeur très en déca de celle appliquée dans les réacteurs à film industriels (~0,4 Kg /mm de paroi mouillée. heure). Les débits de SO₃ liquide et d'air sec sont ajustés de manière à obtenir le rapport molaire SO₃ / LAB et le taux de dilution désirés. Ainsi, les valeurs des débits étaient comprises entre 0,95 et 1,09 mole/ h pour le SO₃ et entre 200 et 300 litres/h pour l'air de dilution.

Trente minutes parés chaque essai de sulfonation (étape de vieillissement), le mélange réactionnel est neutralisé par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 30 %. Une pâte aqueuse de substance active dont la couleur Klett est mesurée, est obtenue. Les protocoles opératoires pour la détermination de la teneur en matière active anionique (NF T.73.258) [55] et de la couleur Klett sont donnés en annexe 3 et 4.

V.2.3. ETUDE DE L'INFLUENCE DES PARAMETRES OPERATOIRES SUR LA QUALITE DES PRODUITS SYNTHETISES

L'influence du rapport molaire SO₃ / DDB et celle du taux de dilution de SO₃ gazeux dans l'air sec ont été étudiées.

Les expériences de sulfonation ont été effectuées à des rapports molaires SO₃ / DDB de 1.000 ; 1.025 ; 1.050 et 1.150 avec un taux de dilution (V / V%) de SO₃ dans l'air fixe 8.

Le débit d'alimentation en DDB est fixé à 267 ml / h pour toutes les expériences.

Les débits molaires de SO₃ (D_{SO₃}) et d'air (D_{air}) sont calculés par relations suivantes :

Rapport molaire : $RM = D_{SO_3} / D_{DDB} \Rightarrow D_{SO_3} = RM * D_{DDB}$.

Taux de dilution: $\tau(\%) = (D_{SO_3} / D_{DDB}) * 100 \Rightarrow D_{air} = (D_{SO_3} / \tau(\%)) * 100/$

$$D'ou \quad D_{air} = (RM / \tau(\%)) * D_{DDB} * 100.$$

D'après l'annexe 2 on peut tirer :

Densité : $d_{DDB} = 0.855 \text{ g / ml ;}$

Masse moléculaire du DDB = 240.5 g ;

Densité : d_{SO₃} liquide à 20°C = 1.922 g / ml ;

Masse moléculaire de SO₃ = 80 g.

On assimile les gaz SO₃ et l'air à des gaz parfaits, on peut tirer le volume molaire (VM) aux conditions de travail (20°C et 1 atm), VM = 24.04 l / mol.

Le **débit molaire** de DDB est : $D_{DDB} (\text{mol} / \text{h}) = 267 * 0.855 / 240.5 = 0.949$;

L'expression du **débit molaire de SO₃** liquide devient : $D_{SO_3} (\text{mol} / \text{h}) = 0.949 * RM$;

Et le **débit volumique** : $D_{SO_3} (\text{ml} / \text{h}) = (0.949 * RM / 1.922) * 80$;

$$D_{SO_3} (\text{ml} / \text{h}) = 39.5 * RM ;$$

Et le **débit d'air** : $D_{air} (\text{l} / \text{h}) = (RM * 0.949 / \tau(\%)) * 100 * 24.04$;

$$D_{air} (\text{l} / \text{h}) = 2281.4 * RM / \tau(\%).$$

Tableau 7 : rassemble les valeurs du débit volumique d'air et du débit molaire de SO₃ liquide correspondants aux rapports molaires désirés.

N° Expérience	Rapport molaire « SO ₃ / DDB »	Taux de dilution « SO ₃ / air (%) »	Débit de SO ₃ « D _{SO₃} (mol / h) »	Débit d'air « D _{air} (l / h) »
1	1.00	8	0.949	285
2	1.025	8	0.973	292
3	1.05	8	0.996	299
4	1.15	8	1.092	328

V.3. RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

Tableau 8 : Récapitule les teneurs en matière active anionique par rapport aux produits humides (TMAH) et la teneur en eau pour les deux type de réacteurs.

RM « SO ₃ / LAB »	$\tau(\%)$ « SO ₃ / air »	TMAH (%)		Teau (%)	
		RPL	RPO	RPL	RPO
1.000	8	45.84	54.30	49.38	42.69
1.025	8	42.60	48.22	51.27	49.06
1.050	8	45.01	54.17	50.02	44.24
1.150	8	45.67	54.43	48.50	43.50

La **teneur en matière active** consiste en la mesure de la quantité de matière active anionique dans un échantillon donné. le mode opératoire détaillé est rappelé en annexe 3.

Les produits que nous avons synthétisés se présentent sous forme d'une pâte blanche colorée à légèrement colorée.

Pour estimer cette propriété nous avons opté pour la norme industrielle de détermination de la **couleur Klett**. L'essentiel du protocole opératoire est reproduit en annexe 4.

Le tableau ci-dessous rassemble les résultats des essais effectués sur les deux types de réacteurs, pour la teneur en matière active anionique et la couleur Klett.

Tableau 9: Evolution de la teneur en matière active (TMA), et de la couleur Klett.

Rapport molaire « SO ₃ / LAB »	Rapport de dilution «SO ₃ / air » sec	T M A S % mass.		Couleur Klett	
		RPL	RPO	RPL	RPO
1,000		90.55	94.75	280	510
1,025	8	87.42	94.66	1500	1400
1,050		90.06	97.15	880	1000
1,150		88.69	96.34	850	900

le tableau 9 montre que la teneur en matière active anionique augmente globalement avec le rapport molaire SO₃/ LAB voir la figure 13.

Un examen attentif du tableau 9 montre que la couleur Klett évolue de manière similaire pour les deux réacteurs, avec toutefois des valeurs légèrement plus faibles dans le cas du réacteur à paroi lisse.

Un indice de couleur élevé est révélateur de la présence de produits secondaires, lesquels sont favorisés par des températures élevées ou de fortes concentrations en SO₃ durant la réaction.

Une mauvaise évacuation de la chaleur de réaction ou un contrôle insuffisant, même momentané, du rapport molaire SO₃ / LAB conduira fatalement à la dégradation de la couleur du produit. En dehors de tels "incidents", on peut prévoir que la couleur augmentera globalement avec le rapport molaire.

Dans la comparaison des taux de matière active obtenus dans chaque réacteur, il faut cependant tenir compte du fait que le "diamètre moyen" du tube du réacteur à paroi ondulée, estimé à 10,8 mm, est supérieur au diamètre du réacteur à paroi lisse qui est de 8 mm. Les ondulations de la paroi du tube ont ainsi induit une augmentation d'environ 30 % du diamètre du tube initial. Or nous savons que le taux de conversion dans un réacteur à film diminue lorsque le diamètre du réacteur augmente, si tous les autres paramètres restent constants. Ceci provient du fait que la vitesse du gaz diminue lorsque le diamètre du tube augmente (débit fixe) et que le coefficient de transfert de matière est sensiblement proportionnel à cette vitesse du gaz [25].

D'un autre côté, la surface d'échange offerte par le tube à paroi ondulée est supérieure à celle présentée par le tube à paroi lisse, ce qui explique en partie les meilleurs rendements en matière active anionique (conversion). Cette performance relativement meilleure est, selon nous, à attribuer aux meilleurs conditions d'écoulement (agitation du film plus importante améliorant les phénomènes de transfert).

Il est plus difficile en revanche de faire une comparaison des deux réacteurs sur la base de la couleur Klett du produit, comme cela a été rapporté précédemment [3]. Ce paramètre est toujours sujet à des variations plus ou moins aléatoires comme nous pouvons le constater sur la figure 14.

Ainsi, il semble donc qu'une complication de la paroi ne va pas dans le sens d'une amélioration sensible de la qualité des produits.

Il est possible qu'il faut chercher un compromis entre le rendement en matière active et la qualité (couleur Klett).

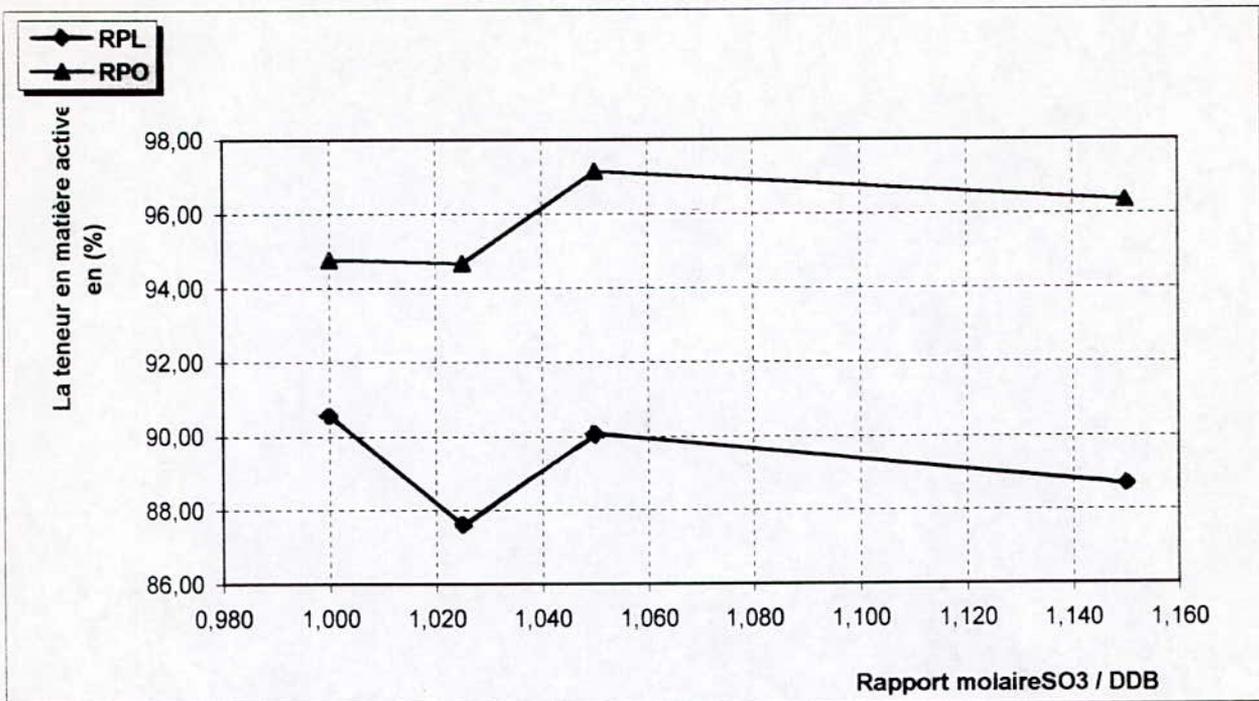


Figure 13 : Evolution de la teneur en matière active anionique en fonction du rapport molaire (SO₃ / DDB).



Figure 14 : Couleur KLETT en fonction du rapport molaire.

Nous avons procédé à la détermination de l'**huile libre** présente dans nos échantillons par une méthode d'analyse normalisée décrite en annexe 5.

Pour la détermination de la **teneur en sels inorganiques** nous avons utilisé une méthode normalisée, voir l'annexe 6.

Le tableau ci-dessous rassemble les résultats des essais effectués sur les deux types de réacteurs, pour la teneur en huile libre, et les sels inorganiques.

Tableau 10 : Evolution de la teneur en huile libre et la teneur en sels inorganique.

Rapport molaire " SO3/ LAB "	Rapport de dilution "SO3 / air " sec	Sels inorg. %.		Huile libre %	
		RPL	RPO	RPL	RPO
1,000	8	4.9	2.22	10.26	10.96
1,025		2.98	2.34	08.05	17.60
1,050		2.1	1.36	11.33	2.39
1,150		2.15	2.15	08.32	11.89

Le tableau 10 montre l'évolution de la teneur en huile libre dans les produits obtenus dans les deux types de réacteurs. Les valeurs de ce paramètre sont comprises dans une fourchette allant de 8 à 12% dans le cas du produit obtenu dans le réacteur à paroi lisse. Par contre, la teneur en huile libre dans le produit obtenu avec le réacteur à paroi ondulée connaît des fluctuations beaucoup plus importants, puisque les valeurs s'échelonnent entre 2 et 18%. Ce paramètre est selon nous, fortement influencé par les perturbations induit en régimes transitoire (démarrage et arrêt de l'essai de sulfonation). En période transitoire, en effet, les rapports molaires sont plus difficiles à contrôler : nécessité de laisser passer d'abord la charge organique pour mouiller toute la paroi du tube au démarrage ; durant l'arrêt : nécessité de couper en premier lieu l'alimentation en agent sulfonant et de purger l'installation pour l'essai suivant.

Afin de limiter ces phénomènes, il serait judicieux d'éliminer les premières et les dernières fractions du produit synthétisé, en disposant un robinet à trois voies à l'extrémité du réacteur.

En toute rigueur la teneur en matière active anionique plus la teneur en huile libre est constant en première approximation, si la teneur en matière active augmente la teneur en huile libre diminue. Les deux courbes d'évolution en fonction du rapport molaire doivent être complémentaires (figure 13).

Du point de vue de la teneur en sel inorganique nous constatons qu'il n'y a pas de différences significatives entre les deux réacteurs et que pour tous les échantillons cette teneur se situe autour de 2%, ce qui est une valeur acceptable du point de vue de la qualité de la matière active, qui prévoit un maximum de 2% (figure 16).

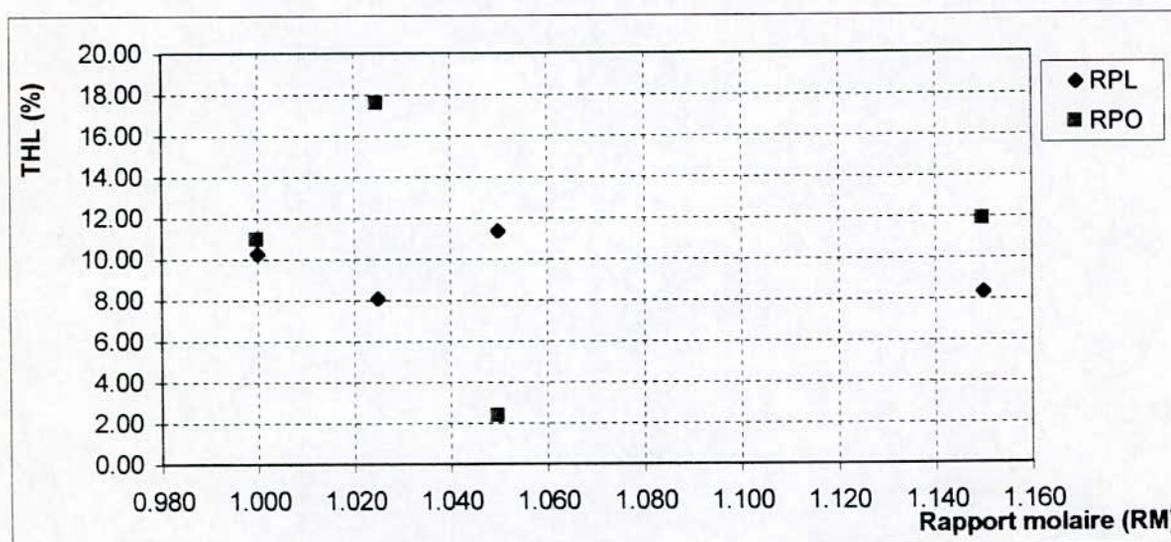


Figure 15 : La variation de la teneur en huile libre (THL) en fonction du rapport molaire (RM)

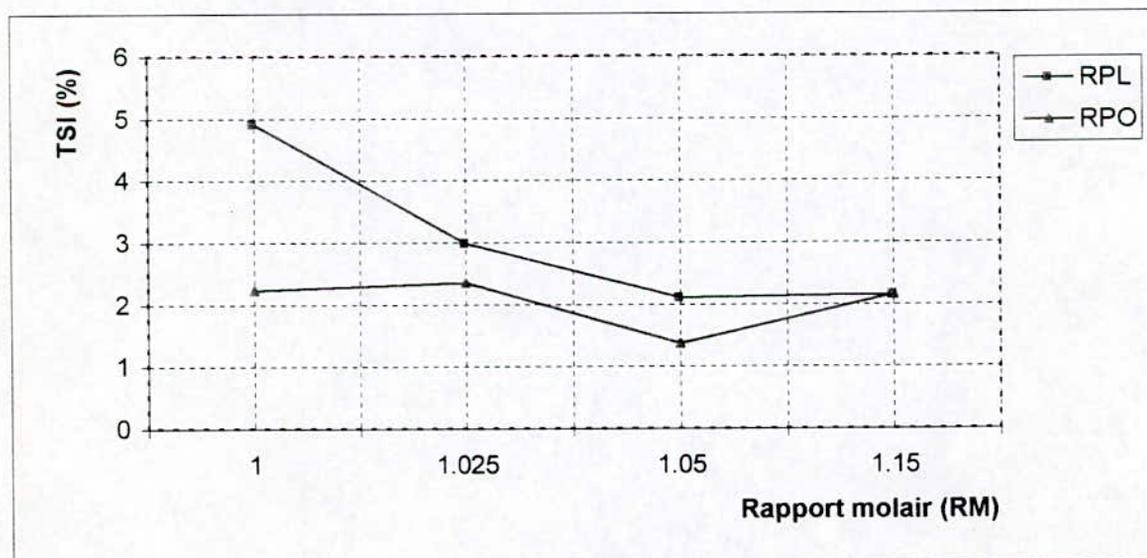


Figure 16 : La variation de la teneur en sels inorganiques (TSI) en fonction du rapport molaire (RM)

Conclusion

CONCLUSION GENERALE

En conclusion, les résultats obtenus à l'issue de cette étude comparative de la sulfonation en continu du LAB dans deux réacteurs à film se différenciant uniquement par la géométrie de la paroi, confirment les résultats observés durant les travaux précédents :

- La conversion exprimée par la teneur en matière active anionique dans le produit de réaction est légèrement supérieure avec le réacteur à film à paroi ondulée, et ceci dans toute la gamme des rapports molaires étudiés (de 1 à 1,15) ;
- La couleur, dont le niveau reste élevé par rapport aux standards industriels, est comparable dans les deux réacteurs. Sauf qu'en tout état de cause, la couleur est meilleure dans le réacteur à paroi lisse. Ce paramètre est difficilement contrôlable et échappe à toute possibilité de corrélation avec les paramètres opératoires du procédé ;
- Il nous faut chercher globalement un compromis entre le rendement en matière active et la couleur Klett. Le réacteur à paroi ondulée donne relativement de meilleurs rendements, le réacteur à paroi lisse donne une plus bonne couleur Klett qui correspond à une qualité relativement meilleure (produit moins coloré).
- Par conséquent, une modification de la géométrie de la paroi, qui prévoit pourtant une amélioration des phénomènes de transferts, ne nous permet pas de conclure une amélioration sensible de la qualité des produits. Cette modification de la paroi entraîne également un surcoût dans le prix de revient des tubes, qui seront en outre plus difficiles à maintenir du fait même de cette géométrie. On peut également présager que dans les régimes d'écoulements en vigueur dans les installations de sulfonation industrielles, les ondulations favoriseraient le décollement du film et l'entraînement de gouttelettes de liquide dans la phase gazeuse, ce qui diminue du rendement de la charge.

Annexes

Annexe 1

Spécification du LAB destiné à la fabrication de poudre à laver [25].

Distribution de la longueur de la chaîne alkyle :

Inf.à C10	1%max.
C10	10-20%
C10 +C11	40-60%
C12	30-50%
C13	10-25%
Sup à C13	1-10%
LAB	98% min.
Masse moléculaire	235-255
Insulfonables	1,5% max.
Humidité	0,05% max.
Doctor test	négatif.
Indice de Brome	20 mg max. Br 2 / 100 g.
Densité à 15 °C	0,850-0,880
Aspect	Liquide incolore

Annexe 2

Caractéristiques physico-chimiques de la charge de dodécylbenzene utilisée.

Tableau 11 : rassemblées Les propriétés physico-chimiques de la charge d'alkylbenzènes utilisée.

Propriété	Méthode de mesure	valeur	Observations
Aspect	--	liquide transparent	
Densité	AFNOR NF T 60 101	0,855	mesurée à 20°C
viscosité, (cSt)	NFT 60 100	7	mesurée à 20 °C
Distillation, (°C)	NF M 07 002	250 - 300	
Point d'éclair, (°C)	NF M 07 019	119	
Poids moléculaire	spectrométrie de masse	240,5	
Indice de réfraction		1,483	n_D^{20}
Point d'aniline, (°C)	NF 07-021	15	

Cette charge nous a été fourni gracieusement par le complexe Détergents de Sour-El-Ghozlane (ENAD) . L'analyse qualitative et quantitative de ce produit a été réalisée à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse HP 5890 séries II équipé d'un détecteur de masse HP 5971 A. Les conditions opératoires assurant la séparation du mélange d'isomères sont les suivantes :

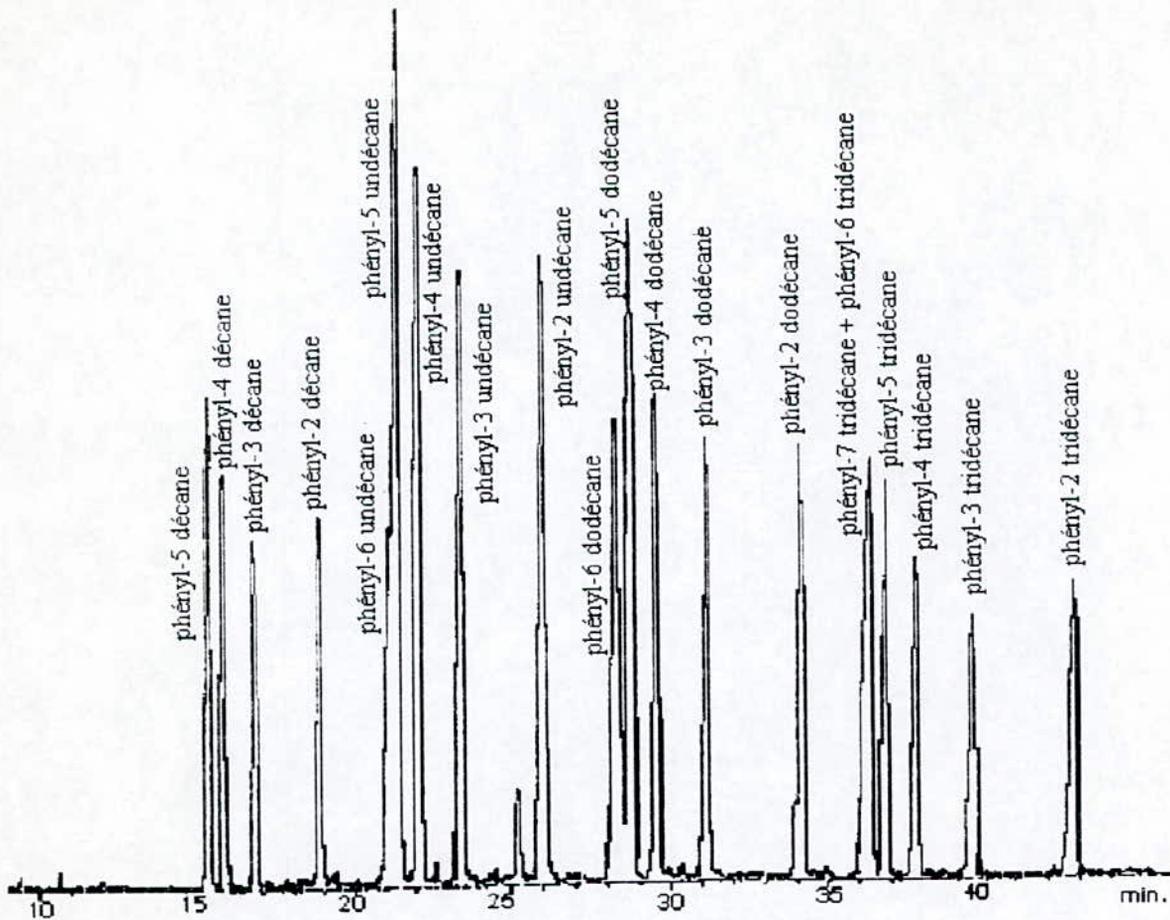
colonne : BP1 (diméthyl siloxane) équivalente à une OV 101
25 mx 0,22mm x 0,25 µm (épaisseur du film)

gaz vecteur : Hélium 12 psi. 0,5 ml/min.

four : 120 à 170°C à raison de 1 °C/min.

injecteur : 250 °C , diviseur de débit 1:100; quantité injectée : 0,2µL

détecteur : détecteur de masse HP 5971 A MSD



Pic n°	tr (min.)	% massique	composé
1	15,26	3,318	phényl-5 décane
2	15,73	2,693	phényl-4 décane
3	16,72	2,283	phényl-3 décane
4	18,88	2,724	phényl-2 décane
5	21,32	6,394	phényl-6 undécane
6	21,53	8,499	phényl-5 undécane
7	22,17	7,378	phényl-4 undécane
8	23,53	6,520	phényl-3 undécane
9	25,23	1,036	non identifié
10	26,12	7,678	phényl-2 undécane
11	28,40	7,705	phényl-6 dodécane
12	28,81	7,491	phényl-5 dodécane
13	29,67	5,385	phényl-4 dodécane
14	31,21	5,021	phényl-3 dodécane
15	34,20	5,594	phényl-2 dodécane
16	36,37	6,675	phényl-6 + phényl-7 tridécane
17	36,88	4,261	phényl-5 tridécane
18	37,81	3,451	phényl-4 tridécane
19	39,59	2,629	phényl-3 tridécane
20	42,79	3,267	phényl-2 tridécane

Annexe 3
DETERMINATION DE LA TENEUR EN MATIERE ACTIVE
ANIONIQUE
(Méthode par titrage direct dans deux phases)

1.OBJET : La présente norme décrit une méthode de détermination de la matière active anionique dans les détergents.

2.PRINCIPE : Dosage dans un milieu composé de deux phases eau-chloroforme, de la matière active anionique par titrage volumétrique à l'aide d'une solution étalonnée de matière active cationique (chlorure de benzéthonique) en présence d'un indicateur qui est un mélange de colorant cationique (bromure de dimidium) et de colorant anionique (bleu Disulfine VN 150).

3.REACTIFS : Les réactifs doivent répondre aux caractéristiques ci-après: l'eau utilisée doit être de l'eau distillée ou de l'eau de pureté au moins équivalente.

Chloroforme; $\rho_{20} = 1.48$ g/ml et distillant entre 59.5 - 61.5 °C.

Acide sulfurique, solution 5 N.

Ajouter 134 ml d'acide sulfurique = 1.83 g/ml à 300 ml d'eau distillée et diluer à 1 litre.

Acide sulfurique, solution à 1.0N.

Hydroxyde de sodium, solution à 1.0 N.

Laurylsulfate de sodium ou Dodécylsulfate de sodium ($\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{11} \text{OSO}_3 \text{Na}$) solution titrée 0.004

Chlorure de benzéthonium, solution titrée 0.004 M

Chlorure de benzyldiméthyl [[[p - tétra-méthyle - 1,1,3, 3, butyl-phénoxy- 2éthoxy]- 2 éthyl] ammonium, monohydraté.

$((\text{CH}_3)_3\text{-C-CH}_2\text{-C-(CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{-OCH}_2\text{-CH}_2\text{-N-(CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5)^+\text{Cl}^-\text{,H}_2\text{O}$.

Peser à 1 mg près, 1.75 g à 1.85 g de chlorure de benzéthonium et faire dissoudre dans l'eau.

Transvaser dans une fiole jaugée, de 1 litre, munie d'un bouchon rodé, et ajuster au volume avec de l'eau.

Phénolphthaléine: Solution étalonique à 10 g/l

Dissoudre 1 g, de phénolphthaléine dans 100 ml d'éthanol à 95 % (v/v).

Solution d'indicateur mixte.

◇ Solution mère: Cette solution doit être préparée à partir du bleu disulfine VN 150 et du bromure de dimidium.

◇ Bleu disulfine VN 150: (CI 42045).

(Sel disodique de l'acide disulfonique - 2.4 diamino diéthyl - 4',4'' triphényl méthane).

◇ Bromure de dimidium

(Bromure de diamino - 3.8 méthyl - 5 phényl - 6 phénanthridinium).

◇ Préparation de la solution mère

Peser à 1 mg près, 0.5 g \pm 0.005 g de bromure de dimidium dans un bêcher de 50 ml et 0.25 g \pm 0.005 g de bleu disulfine dans un second bêcher de 50 ml.

Ajouter 20 ml à 30 ml d'une solution chaude d'éthanol à 10 % (v/v) dans chaque bêcher.

Faire dissoudre et transvaser les solutions dans une fiole jaugée de 250 ml. Rincer les bêcher avec la solution d'éthanol, introduire le liquide de rinçage dans la fiole jaugée, puis ajouter au volume avec une solution d'éthanol à 10% (v/v).

◇ Solution acide d'indicateur mixte

Ajouter à 20 ml de solution mère 200 ml d'eau dans une fiole jaugée de 500 ml.
Ajouter 20 ml d'acide sulfurique 5 N , mélanger et ajuster au volume avec de l'eau.
Conserver à l'abri de la lumière.

4. APPAREILLAGE : Matériel courant de laboratoire et notamment:

- Flacons de 200 ml munis de bouchons rodés, ou éprouvettes graduées de 100 ml munies de bouchons rodés.
- Burettes 25/0.05/A NF B 35-301 et 50/0.1/A NF B 35-301.
- Fiole jaugée, col rodé 1000/B NF 35-307.
- Pipette un trait, 25/A NF B 35-305.

5. MODE OPERATOIRE

♦ Etalonnage de la solution de chlorure de benzéthonium

Prendre à l'aide d'une pipette 25 ml de solution 0.004 M Laurylsulfate de sodium , les introduire dans une éprouvette, ajouter 10 ml d'eau, 15 ml de chloroforme et 10 ml de solution acide d'indicateur .

Titrer à l'aide de la solution 0.004 M de chlorure de benzéthinium après chaque addition boucher l'éprouvette et bien agiter. La couche inférieure est rose. Continuer le titrage, en agitant vigoureusement. Lorsqu'on approche du virage, les émulsions formées pendant l'agitation tendent à se briser facilement. Continuer le titrage goutte à goutte, et en agitant après chaque addition, jusqu'au point final.

Celui-ci est atteint lorsque la couleur rose a complètement disparu du chloroforme, qui prend alors une teinte gris-bleu pale.

La molarité T_1 de la solution de chlorure de benzéthonium est donnée par l'équation :

$$T_1 = T_2 * 25 / V_2$$

Où :

T_2 est la molarité de la solution de Laurylsulfate de sodium.

V_2 est le volume, en millilitres, de la solution de chlorure de benzéthonium utilisé.

♦ Prise D'essai

Peser à 1 mg près, une prise d'essai contenant 3 à 5 milliéquivalents de matière active anionique.

♦ Détermination

Dissoudre la prise d'essai dans de l'eau. Ajouter quelques gouttes de phénolphtaléine et neutraliser jusqu'à la teinte rose pale soit par l'hydroxyde de sodium soit par l'acide sulfurique selon le cas.

Transvaser dans une fiole jaugée de 1 litre , ajuster au volume avec de l'eau. Bien mélanger et prélever, à l'aide d'une pipette , 25 ml de la solution ci-dessus, les introduire dans une éprouvette ajouter 10 ml d'eau, 15 ml de chloroforme et 10 ml de solution acide d'indicateur mixte.

Titrer avec la solution de chlorure de benzéthonium.

6. EXPRESSION DES RESULTATS

⇒ Mode de calcul

La teneur en pourcentage en masse, de matière active anionique est égale à :

$$\frac{V_3 * T_1 * 1000 * M * 100}{25 * 1000 * m_0} = \frac{4 * V_3 * T_1 * M}{m_0}$$

La quantité de matière active anionique, en milliéquivalents par gramme, est égale à :

$$40 * V_3 * T_1 / m_0$$

Où

m_0 est la masse en grammes, de la prise d'essai.

M est la masse molaire de la matière active anionique.

T_1 est la molarité de la solution de chlorure de benzéthonium.

V_3 est le volume en millimètres, de la solution de chlorure de benzéthonium (4.6) utilisé pour le titrage d'une aliquote de 25 ml de solution de matière active anionique.

Annexe 4 COULEUR KLETT

La détermination de la couleur Klett fait l'objet d'une norme industrielle. Nous reproduisons ici l'essentiel du protocole opératoire qui nous a été communiqué par la Société WITCO.

Principe : La couleur Klett est obtenue directement au moyen du colorimètre Klett-Summerson qui mesure le pourcentage de transmission avec le filtre n° 42 (400-465 nm) pour une cuve échantillon de 2 cm d'épaisseur.

La couleur Klett peut aussi être mesurée avec un spectrophotomètre placé dans les mêmes conditions opératoires.

La relation existant entre la densité optique (D.O.) et la couleur Klett, avec le filtre n°42 et une cuve échantillon de 1 cm d'épaisseur est la suivante :

$$D.O.(425 \text{ nm}) = \text{Couleur Klett} / 1000$$

Mode opératoire : Mesurer la couleur Klett de l'échantillon dilué (5% masse de matière active) selon la méthode suivante :

- Calculer le poids de l'échantillon nécessaire à 0,01 g près au moyen de l'équation suivante :

$$\text{Poids de l'échantillon (g)} = 5 * 100 / A$$

où :

A est le pourcentage massique de matière active de l'échantillon déterminé par une méthode appropriée.

- Peser à 0,05 g près la quantité d'échantillon calculée dans un erlen, compléter à 100 ± 1 g avec de l'eau distillée et homogénéiser.

- Régler l'index de mesure à zéro après avoir placé dans le faisceau lumineux une cellule de 10 mm de trajet optique, remplie d'eau distillée, en utilisant le filtre n°42.

- Dans les mêmes conditions, faire ensuite la mesure en remplaçant l'eau distillée par l'échantillon à mesurer.

La couleur Klett est donnée par la relation suivante :

$$\text{Couleur klett} = D.O.(425 \text{ nm}) * 1000$$

Annexe 5

DOSAGE DES INSULFONES (huile libre)

Principe : Extraction des insulfonés d'une solution d'hydroalcool neutre en secouant la solution avec de l'éther de pétrole. Si l'acide soumis à l'essai est obtenu par voie de sulfonation avec SO_3 , procéder à l'hydrolyse de ce gaz un peu d'eau distillé et à chaud (car il y a risque de formation de SO_3 au cours de l'opération)

Réactifs:

Ether de pétrole.
Alcool pur (méthanol).
Phénolphtaleine,
Acide chlorhydrique 1 N.

Mode opératoire:

- Peser 5g environ mais exactement de l'échantillon dans un bêcher de 100 ml, 30 ml d'alcool pur et mettre le mélange dans le bain de sable bouillant pendant quelques minutes
- En présence de phénolphtaleine neutraliser avec HCl jusqu'à la disparition de la couleur rouge, faire passer dans une ampoule à décanter de 25 ml
- Epuiser 3 fois par avec 50 ml d'éther de pétrole.
- Réunir les extraits à l'éther de pétrole dans une seconde ampoule à décanter en les secouant avec un mélange de 20 ml de l'eau distillée et 30 ml d'alcool pur et jeter la phase alcool.
- Faire passer sur un filtre sec et évaporer le filtrat dans un bain de sable à une température de 50 à 60 °C puis dans l'étuve pendant 2 heures, refroidir dans un dessiccateur et reposer le bêcher jusqu'à l'obtention d'un poids constant.

Expression des résultats

% huile = (poids du résidu/poids de la prise d'essai)*100.

Annexe 6

DETERMINATION DU SULFATE DE SODIUM

Principe: Précipitation des ions sulfate (SO_4^{2-}) sous forme de sulfate de baryum, filtration, lavage du précipité et calcination au four à 800°C .

Réactifs:

- Alcool /benzène 98/2, (alcool éthylique),
- Alcool éthylique à 95 % (v/v),
- Acétone pure pour analyse,
- Acide chlorhydrique, solution à 2.5 % environ (solution acidulée),
- Chlorure de baryum, solution à 10%.

Appareillage: Matériel courant de laboratoire, et notamment:

- Four électrique pouvant être réglé à 8900°C ,
- Creuset en porcelaine adéquat,
- Papier filtre (Watman 40 ou similaire).

Mode opératoire:

⇒ Peser, à 1 mg près, 1 g de poudre environ, mais exactement transvaser quantitativement dans un ballon de 250 ml (fond plat).

Ajouter 150 ml d'alcool- benzène, chauffer à ébullition pendant une (1) heure et laisse et décanter. Filtrer la partie claire de la solution sur papier filtre, bande noire (type Wathmann 40 ou similaire) puis procéder au lavage du précipité avec l'alcooléthylique chaud et l'acétone. Jeter le filtrat et placer le filtre et le ballon (contenant encore le déposé) dans l'étuve réglée à 105°C pendant un court instant (évaporation des solvants).

Retirer le filtre et le ballon de l'étuve. Remettre le filtre sur le même ballon de 250 ml avec précaution et dissoudre le contenu du filtre avec l'eau distillée acidulée chaude. l'eau acidulée précipité la silice éventuellement présente. Filtrer de nouveau le filtrat en recueillant dans un bêcher de 250 ml. Ajuster à 200 ml environ avec l'eau distillée et chauffer le bêcher. Ajouter ensuite goutte à goutte, en remuant continuellement, mais doucement, 30 ml de solution de BaCl_2 à 10%. Laisser reposer à température ambiante.

⇒ Filtrer finalement sur papier filtre. Laver à l'eau chaude acidulée le précipité formé, et pour terminer, à l'eau distillée jusqu'à disparition complète des chlorures (réaction négative du filtrat à AgNO_3).

⇒ Calciner pendant 30 mn environ à 800°C dans l'étuve, le précipité dans le creuset en porcelaine préalablement calciné et pesé.

Expression des résultats :

La teneur, en % en masse, en sulfate de sodium est donnée par la formule suivante:

$$\left(\frac{m_2 - m_1}{m_0} \right) (100 \cdot 142) / 233,34 = \left(\frac{m_2 - m_1}{m_0} \right) 60,86$$

m_2 est la masse, en g, du creuset et du précipité après calcination,

m_1 est la masse, en g, du creuset seul,

m_0 est la masse, en g, de la prise d'essai.

Annexe 7

Tableau 12 : rassemble les valeurs du débit calculé et affiché de SO₃ liquide correspondants aux taux de dilution et aux rapports molaires désirés.

N° expérience	Rapport molaire « SO ₃ / DDB »	Taux de dilution « SO ₃ / air (%) »	Débit de SO ₃ calculé (ml / h)	Débit de SO ₃ affiché (ml / h)
1	1,000	8	39,50	57,0
2	1,025	8	40,49	60,5
3	1,050	8	41,47	61,3
4	1,150	8	45,43	67,0

Etalonnage seringue de 30ml

Seringue considérée : OMNIFIX 60 ml (parmi les modèle proposés)

Valeur affichée (ml / h)	Débit réel (ml / h)
57	39,5
58	40
59	40
60	40
61	41
62	42,5
63	43
64	43
65	44,5
66	45
67	45,5

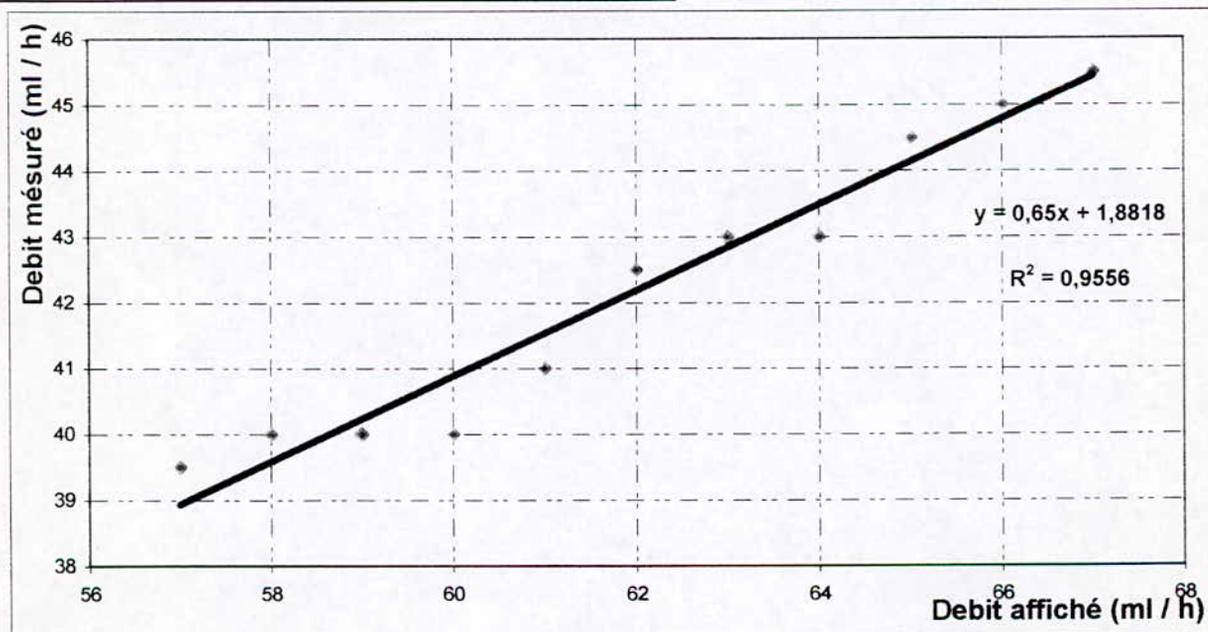
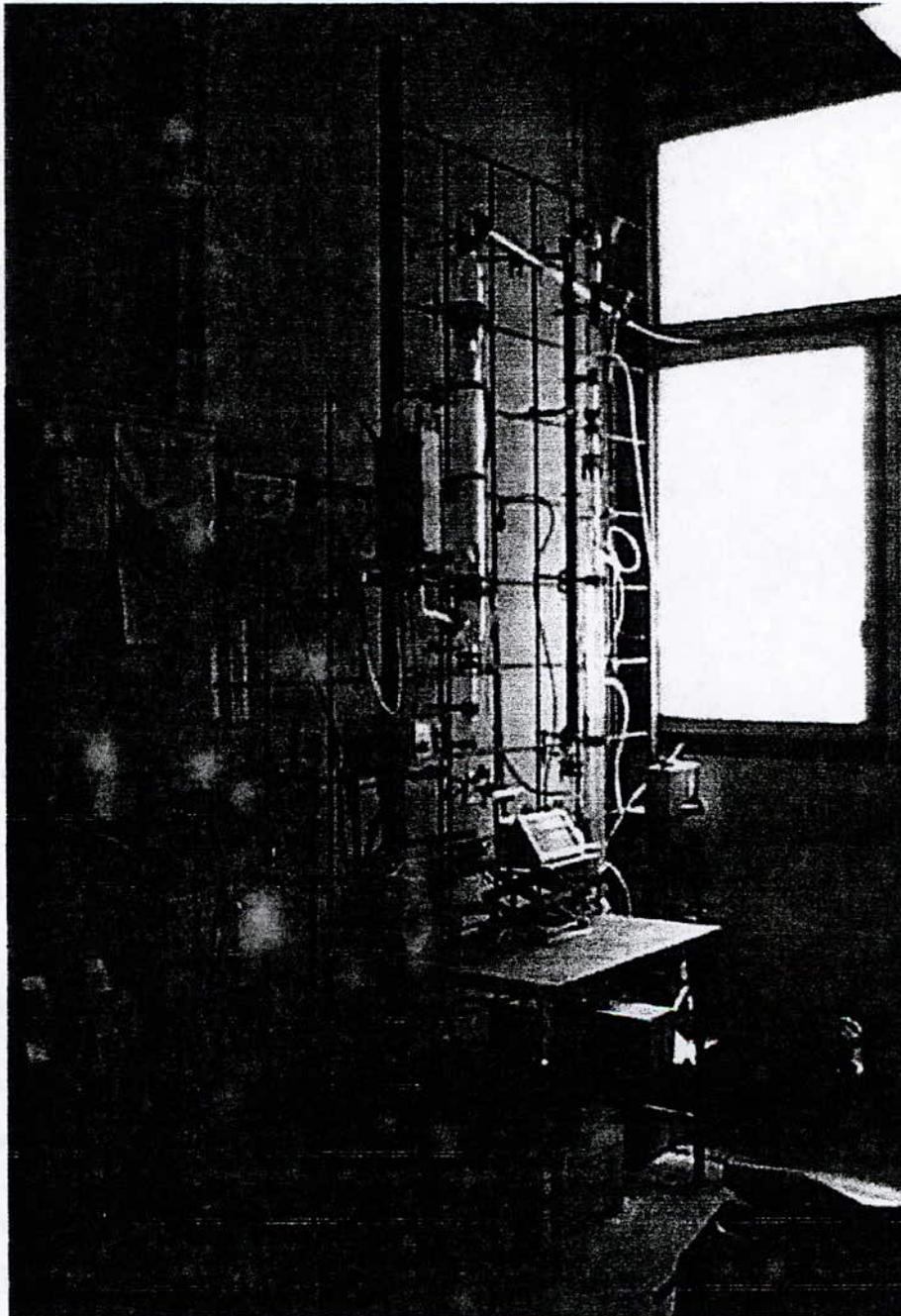


Figure 17 : Courbe d'étalonnage de la seringue de 30 ml (OMNIFIX 60 ml)



*Laboratoire de sulfonation
(Département Génie Chimique)-ENP-*

Bibliographie

Références Bibliographiques

- [1] J. A. HARTLAGE, NORTHFIELD, "The role of sulfonation in the surfactant industry", The world surfactants congress, Munich Germany, (1984)
- [2] J. ROUANET, C. TREZAIN, *l'Actualité Chimique*, Mars, Avril, Mai (1996).
- [3] T. AHMED ZAID, Contribution à l'étude de la sulfonation d'hydrocarbures dans les réacteurs à film. Optimisation de la sulfonation de détergents. Thèse de doctorat, Département Génie Chimique, ENP, (1999). *Directeur de Thèse, Pr, C.F. CHITOUR.*
- [4] CHANAL LARPENT, Tensioactifs, Techniques de l'ingénieur- K 342, Paris, (1995).
- [5] A. TRABELSI, M. BOUDIAB, Etude de la sulfonation en continu du LAB dans un réacteur à film tombant. PFE, Département Génie Chimique, ENP, (1996).
- [6] J. FRIPIAT, J. CHAUSSIDON, A. JELLI, Chimie- physique de ^{phénomènes} surface, Masson, Paris, (1971).
- [7] GALINICA 5, Agents de surface et émulsion- Les système dispersés, Techniques de l'ingénieur- A 7610, Paris ; (1996).
- [8] F. PUISIEUX, M. SEILLER, Les agents de surface et émulsions- Tome 1, édition Tech. Et Doc. Lavoisier (1983).
- [9] G. LANG, Les tensioactifs, Information Chimie, n°146, juin- juillet, (1975).
- [10] LUCIEN MARCOU, Agents de surface, Techniques de l'ingénieur, Paris, (1996). ^{A, 7000}
- [11] SYNDICAT NATIONAL des fabrications d'agents de surface et de produits auxiliaires industriels, Paris, Avril, (1992).
- [12] R. LEENAERTS, Séminaire de chimie industrielle- Tome 1, UCL, (1977).

- [13] H. BOUSBIAT, H. HAMANI, Etude de la sulfonation en continu du Dodecylbenzène dans un réacteur à film tombant de deux mètres, PFE, Département Génie Chimique, ENP, (1998).
Promoteur, Pr. C.E. CHITOUR .
- [14] D. ATTWOOD AND A. J. FLORENCE, surfactant systems.
- [15] M. R. PORTER, Recent Developments in the technology of surfactants, Elsevier Applied Science, 199.
- [16] JEAN PORTI, Emulsions Microemulsions, Emulsions multiples, Techniques des Industries des corps Gras (ETIG), Neveully, (1992).
- [17] A. W. ADAMSON, Physical-chemistry of surfaces, J. wiley, New York, (1982).
- [18] K. BENMAZA, Contribution à l'étude de la sulfonation des hydrocarbures, Modélisation du réacteur à film tombant, Thèse de Magister, ENP, Alger (1999). Directeur de Thèse, Pr. C. E. CHITOUR .
- [19] F. F. MORPH, Preservation of surfactant formulation.
- [20] E. J. ARMSTRONG, Bell. Syst. Tech. J., 25,136, (1946).
- [21] ASPA, Le syndicat national.(1991) .
- [22] ROLAND RIGHITI, Agents de surface dans l'industrie de textile et de cuir, L'actualité Chimique, (1996).
- [23] E.E. GILBERT, Sulfonation and related reactions, Interscience Publishers, New York (1965)
- [24] N. KHARASCH, C.Y. MEYERS, Chemistry of Organic Sulfur Compounds, Tome II, Pergamon Press, Oxford (1966)

- [25] W. HERMAN de GROOT, "Sulphonation technology in the detergent Industry", Edit. Kluwer Academic Publishers, (1991)
- [26] PIERRE BOUVET, Sulfonation des composés aromatiques, Techniques de l'ingénieur, J5740. (1986) .
- [27] G.R. JOHNSON, B.L. CRYNES, " Modelling of a Thin Film Sulfur trioxide Sulfonation Reactor", Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., 13, (1974), pp. 6-14
- [28] M.H. HUOR, Pompes à chaleur à absorption - Analyse du fonctionnement à charge partielle et à double effet, étude de l'absorbeur, Thèse de Docteur- Ingénieur, I.N.P. Toulouse (1982)
- [29] Z.Q. SHEN, C.H. LIU, S. LUAN, Transfer of heat and mass transfer in falling liquid film on a screw grooved surface tube, Chem. Eng. Commun., 77 (1989) pp 209-217
- [30] M. BOUROUIS, Etude de l'hydrodynamique du film liquide, isotherme, ruisselant à l'intérieur de colonnes tubulaires à paroi ondulée : approches théorique et expérimentale , Thèse de Doctorat, I.N.P. Toulouse (1992).
- [31] G.D. FULFORD, The flow of liquids in thin films, Adv. Chem. Engng., 5, (1964)
pp.151-235
- [32] J.A. DEIBER, W.R. SCHOWALTER, Flow through tubes with sinusoidal axial variations in diameter, AIChE J., 25 (1979) pp. 638-644
- [33] L. ZHAO, Liquid film flows over complex surfaces. Ph.D. Dissertation, University of Tulsa, OK. (1991)
- [34] M. BOUROUIS, M. PREVOST, Etude expérimentale de l'hydrodynamique du film liquide, isotherme, ruisselant à l'intérieur de colonnes tubulaires à paroi ondulée, The Chemical Engineering Journal, 54 (1994) pp. 23-33
- [35] L. ZHAO, R.L. CERRO, Experimental characterization of viscous film flows over complex surfaces., Int. J. Multiphase Flow, 18, (1992) pp. 495-516

- [36] H. LE GOFF, A. SOESTRISNANTO, B. SCHWARZER, P. LE GOFF, A new falling film evaporator with spiral fins, Chem. Eng. J., 50, (1992) pp. 169-171.
- [37] T.R. BOTT, S. AZOORY, Heat transfer in scraped heat exchangers, Chemical & Process Engng, (1969) pp. 85-90
- [38] H.J. GODAU, Improved heat transfer performance in film evaporators, Process Technology International, vol 17, N°12, (1972) pp. 945-946
- [39] D. WOSCHITZ, Heat transfer in Mechanically agitated thin film equipment, Colloque international : "La technique du film appliquée aux opérations de génie chimique", IFP, Paris (1983)
- [40] D. TAEYMENS, Ecoulement et transfert de chaleur dans les appareils à couche mince mécaniquement agitée, Thèse de Doctorat en Sciences Appliquées, UCL, Louvain-la-Neuve (1988)
- [41] LUIGI PERANI, Frenchpatent N°. 2416209, 31 August (1979).
- [42] A. RAHIM, Contribution à l'étude expérimentale de l'hydrodynamique du film tombant dans les réacteur à paroi lisse et à paroi ondulée, Magister Thesis, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, (1997). *Directeur de Thèse, Pr. C.E. CHITOUR.*
- [43] R.K. GUPTA, M. RAJA RAO, Advances in Enhanced Heat Transfer, éd. J.M. Chenoweth et al., ASME, (1979) pp.103-113
- [44] E.H. YOUNG, J.G. WITHERS, W.B. LAMPERT, AIChE Symp. Ser., 74, 174, (1978) pp. 15-24
- [45] S. GANESHAN, M. RAJA RAO, Int. J. Heat Transfer, 25, (1982) pp. 1013-1021
- [46] D.G. THOMAS, P.H. HAYES, High performance Heat transfer surfaces, Ind. Eng. Chem. Fund., 9, 41 (1970)

[47] J.T. DAVIES, K.V. WARNER, Chem. Eng. Sci., 44, 231 (1969)

[48] K. KOZIOL, L. BRONIARY, Int. Chem. Eng., 20, 143 (1980)

[49] SHEN ZI-QIU, LIU CHANG-HOU, LUAN SHAN-DONG, Transfer of heat and mass in falling liquid film on a screw grooved surface tube, Chem. Eng. Comm., vol. 77, (1989) pp. 209-217

[50] G.I. SERGEYEV, V.P. KOVALENKO, Heat and mass transfer in falling films with low-frequency perturbations of the interface, Heat transfer - Soviet Res., 13, (1981) pp. 96-104.

[51] R.A. SEBAN, A. FAGHRI, Wave effects on the transport to falling laminar liquid films, J. Heat Transfer, Trans. ASME, 100, (1978) pp. 143-147

[52] M.L. JACKSON, Liquid films in viscous flow, A.I.Ch.E. J.1, (1955) pp.231-240

[53] F. BOUCHAL, Réalisation d'une installation de fabrication de détergents : Production de SO₃ et sulfonation de matières premières issues du pétrole, Thèse de Magister, E.N.P., Alger (1996) . *Directeur de Thèse, Pr. G. E. CHITOUR* -

[54] G. DEVORE, Chimie générale, thermodynamique et cinétique chimique, Edition Vuibert, (1970)

[55] : RECUEIL DE NORMES FRANÇAISES : Agents de Surface, Détergents, Savons, AFNOR, Paris (1986).

Liste des Symboles

LAB : Alkyle benzènes linéaire

HLB : Balance hydrophile lipophile

DDB : Dodécylbenzène

Dso₃ : Débit de SO₃

Dair : Débit d'air

d_{DDB} :Densité de DDB

dso₃ liq :Densité de SO₃ liquide

RM : Rapport molaire SO₃ / LAB

τ(%) :Taux de dilution de SO₃ dans l'air

RPO : Réacteur à parois ondulée

RPL : Réacteur à parois lisse

TMAH :Teneur en matière active anionique par rapport à la matière humide (%)

TMAS : Teneur en matière active anionique par rapport à la matière sèche (%)

THL :Teneur en huile libre (%)

TSI :Teneur en sel inorganique (%)

Teau : Teneur en eau dans le produit neutralisé (%)

Listes des figures

Figure 1 : Structure d'un tensioactif _____	7
Figure 2 : Bilan massique à travers le réacteur à film _____	28
Figure 3: Profil de conversion le long du réacteur à film (modèle) _____	30
Figure 4 : Profil de température de la phase liquide le long du réacteur . _____	30
Figure 5 : Profil de température à l'interface gaz-liquide le long du réacteur . _____	30
Figure 6 : Evolution de la viscosité de la phase liquide en fonction de la longueur du réacteur _____	31
Figure 7: Evolution de l'épaisseur du film en fonction de la longueur du réacteur _____	31
Figure 8 : Evolution de la température dans la phase gazeuse en fonction de la longueur du réacteur _____	32
Figure 9 : Evolution de l'épaisseur du film le long de la paroi ondulée _____	35
Figure 10 : Evolution de l'épaisseur du film le long de la paroi du solide _____	35
Figure 11: Dispositif de préparation de l'anhydride sulfurique _____	39
Figure 12 : Schéma de l'installation de sulfonation en continu du LAB _____	40
Figure 13 : Evolution de la teneur en matière active anionique en fonction du rapport molaire SO_3/LAB _____	49
Figure 14 : Couleur Klett en fonction du rapport molaire _____	49
Figure 15 : La variation de la teneur en huile libre (THL) en fonction du rapport molaire (RM) _____	51
Figure 16 : La variation de la teneur en sels inorganiques (TSI) en fonction du rapport molaire (RM) _____	51
Figure 17 : Courbe d'étalonnage de la seringue de 30 ml (OMNIFIX 60) _____	60

Listes des tableaux

<i>Tableau 1 : Application des tensio-actifs en fonction de la HLB</i>	9
<i>Tableau 2 : Conditions opératoires usuelles de la sulfonation de divers substrats</i>	21
<i>Tableau 3 : Principaux types de réacteurs de sulfonation les plus utilisés à l'échelle industrielle</i>	24
<i>Tableau 4 : Comparaison des principaux réacteurs de sulfonation à l'échelle industrielle [25]</i>	25
<i>Tableau 5 : Profil de conversion en fonction de la longueur du réacteur [25]</i>	29
<i>Tableau 6 : Paramètres opératoires de la sulfonation du LAB</i>	41
<i>Tableau 7 : Rassemble les valeurs du débit volumique d'air et du débit molaire de SO₃ liquide correspondants aux rapports molaires désirés.</i>	46
<i>Tableau 8 : Récapitule les teneurs en matière active anionique par rapport aux produits humides (TMAH) et la teneur en eau pour les deux type de réacteurs.</i>	46
<i>Tableau 9: Evolution de la teneur en matière active (TMA), et de la couleur Klett.</i>	47
<i>Tableau 10 : Evolution de la teneur en huile libre et la teneur en sels inorganique.</i>	51
<i>Tableau 11 : Rassemblées Les propriétés physico-chimiques de la charge d'alkylbenzènes utilisée.</i>	60
<i>Tableau 12 : Rassemble les valeurs du débit calculé et affiché de SO₃ liquide correspondants aux taux de dilution et aux rapports molaires désirés.</i>	67

Sulfonation des alkylbenzènes dans les réacteurs à film à paroi lisse et à paroi ondulée: étude comparative

ملخص :

يهدف هذا البحث التجريبي إلى مقارنة السلفنة المستمرة للدوديسيل بترين الخطي (LAB) بالمزيج الغازي هواء - ثلاثي أكسيد الكبريت (SO_3 / air) بين مفاعلين مختلفين في هندسة الجدار الداخلي. قمنا بدراسة الآثار المترتبة من جراء تغيير هندسة الجدار الداخلي للمفاعل على مردود التحول ونوعية المادة المنتجة. النتائج التي تحصلنا عليها تبدو مطابقة لما توصلت إليه الدراسات السابقة. إستخلصنا من خلال البحث أن تحريك الغشاء الساقط بسبب الجدار الداخلي المتموج يزيد في مردود التحول من حيث المادة الفعالة، أما بالنسبة لنوعية المادة المنتجة فلم يتبين لنا أي تحسن ملحوظ. الكلمات المفتاحية: سلفنة الدوديسيل البترين الخطي؛ مفاعل ذو غشاء؛ جدار داخلي متموج؛ مفاعل السلفنة.

Résumé

Ce travail porte sur l'étude de la sulfonation d'une charge d'alkyl benzènes linéaires (LAB) dans deux réacteurs à film d'un mètre de longueur présentant des géométries de paroi différentes.

L'influence d'une modification de la géométrie de la paroi du tube du réacteur sur le rendement en matière active et la qualité globale du produit synthétisée (pâte neutralisée) a été recherchée.

Les résultats obtenus semblent conforter les conclusions auxquelles ont abouti les travaux précédents.

Une meilleure agitation du film, induite par les ondulations, fait accroître le rendement en matière active. Par contre, nous ne notons pas une amélioration significative de la qualité du produit (couleur, composition en huile libre, etc..).

Mots clés : Sulfonation du LAB, Réacteur a film, Paroi ondulée, Réacteur de sulfonation.

Abstract

This experimental study deals with linear alkylbenzene (LAB) sulphonation using two falling film reactors, one of them presenting a smooth inner wall tube and the other a corrugated wall.

Influence of corrugations on the active matter yield and product quality has been investigated. In previous studies, results show that better performances in regards to the active matter yield are achieved with the corrugated wall falling film reactor, whereas the product quality as regards other characteristics of the product (Klett colour free oil...) are not significantly different in the two kinds of reactors.

Key words: LAB sulphonation, Falling film reactor, Corrugated wall, Corrugation (affect of...).