

3/01

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Ecole Nationale Polytechnique
Département de Génie Chimique

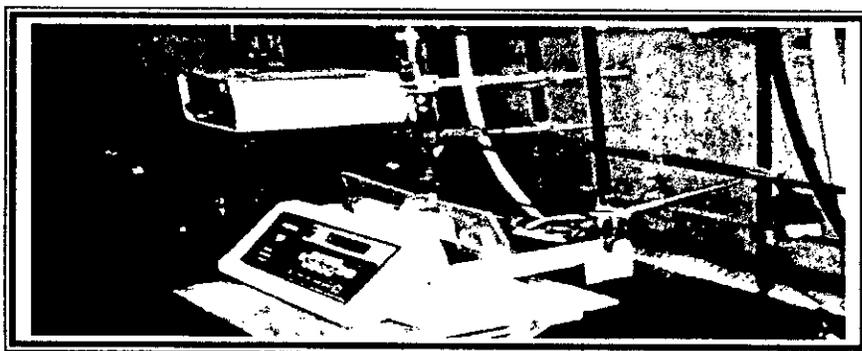


المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

MEMOIRE DE FIN D'ETUDE
En vue de l'obtention du diplôme
D'INGENIEUR D'ETAT EN GENIE CHIMIQUE



ETUDE DE LA SULFATATION EN CONTINU
D'UNE COUPE D'ALCOOLS GRAS ETHOXYLES
DANS UN REACTEUR A FILM TOMBANT



Proposé par :
Pr.C.E. CHITOUR

Etudié par :
M^{elle}. F. FERGANI
M. S. KORABI

Dirigé par :
Pr.C.E. CHITOUR
M.T. AHMED ZAID

Promotion juin 2001

ENP, 10 avenue Hassen Badi El-Harrach Alger

Dédicaces



Je dédie ce modeste travail :

- ❖ A ma **mère** et mon **père**
- ❖ A mes sœurs **FERIEL** et **CHALABIA**
- ❖ A ma famille
- ❖ A mes amis

FARAH

A mes très chers parents avec mon infini reconnaissance.

A mes sœurs, a ma belle sœur et a mes frères pour leur souhaiter beaucoup de succès.

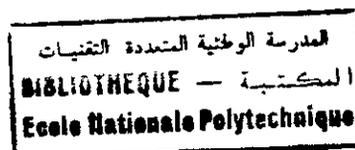
A mon grand-père, a ma regretté grand-mère.

A mes amis, chaqu'un à son nom.

A tous ceux qui combattent pour la démocratie et la liberté.

Je dédie ce modeste travail.

slimane



Remerciements :

Le présent travail a été réalisé sous la direction de monsieur **C.E. CHITOUR**, professeur à l'ENP et monsieur **M^r.AHMED ZAID**, maître de conférences à l'ENP à qui nous adressons nos sincères remerciements pour leurs aides et leurs conseils avisés et leurs assistances permanentes.

Nous remercions également tous nos maîtres pour la formation qu'ils nous ont prodigués tout au long de notre cursus à l'ENP.

Nous exprimons aussi nos plus vifs remerciements à M^{lle} **SCANDER** et monsieur **ZEMOURI** du CRD et monsieur **GHRIB**, professeur à l'ENP.

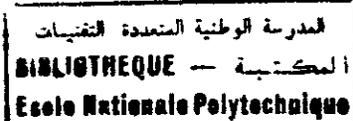
Nous remercions vivement le président et les membres du jury d'avoir bien voulu juger notre travail.

Président : Madame **CHERCHARI** (maître de conférences)

Examineurs : Madame **MEFTI** (docteur) et Monsieur **HADJAJ AOUL** (maître de conférences) .

Promoteurs : Monsieur **CHITOUR** (professeur) et Monsieur **AHMED ZAID** (maître de conférences) .

Sommaire :



Introduction.....	1
Partie théorique	
I-Les tensio-actifs.....	2
I-1 Définition et structure.....	2
I-2 La tension superficielle	3
I-3 Concentration micellaire critique.....	5
I-4 Classification des tensio-actifs.....	6
I-4-1 Les tensio-actifs anioniques.....	6
I-4-2 Les tensio-actifs cationiques.....	6
I-4-3 Les tensio-actifs non ioniques.....	7
I-4-4 Les tensio-actifs amphotères.....	7
I-5 Les propriétés physico-chimiques des tensio-actifs.....	7
I-5-1 Le pouvoir mouillant.....	7
I-5-2 Le pouvoir émulsionnant	7
I-5-3 Le pouvoir moussant.....	7
I-5-4 Le pouvoir détergent.....	7
I-6 Les applications des tensio-actifs.....	9
I-7 Biodégradabilité et impact des agents de surface sur l'environnement.....	9
II-Sulfonation et sulfatation.....	10
II-1 Définitions.....	10
II-2 La sulfonation.....	10
II-3 La sulfatation.....	11
II-3-1 Sulfonation par le trioxyde de soufre.....	11
II-3-2 La sulfatation par l'acide sulfamique H_2NSO_3	11
II-3-3 La sulfatation par la chloridine sulfurique $ClSO_3H$	12
II-4 Agents de sulfonation et de sulfatation.....	13
II-4-1 Le trioxyde de soufre.....	13
II-4-1-1 Procédé de synthèse de SO_3	14



II-4-2 Les oléums.....	15
II-4-3 Le monohydrate H ₂ SO ₄	15
II-4-4 L'acide sulfurique.....	15
II-4-5 Complexes SO ₃ / composés organiques.....	15
II-4-6 Autres agents de sulfonation.....	16
II-5 Procédés de sulfonation et sulfatation en continu.....	16
II-6 Problèmes de la sulfatation.....	17
II-6-1 Formation du dioxane.....	17
II-6-2 Hydrolyse des sulfates.....	18
III- Sulfatation des alcools gras éthoxylés.....	19
III-1 Généralités sur les alcools gras.....	19
III-2 Les alcools gras éthoxylés.....	20
III-2-1 Les spécifications des alcools gras éthoxylés.....	21
III-2-2 Procédés d'obtention des alcools gras éthoxylés.....	22
III-2-3 La sulfatation des alcools gras éthoxylés.....	22
III-2-4 Le mécanisme de la sulfatation.....	23
III-2-5 La neutralisation.....	24
III-2-6 Les applications des alcools gras.....	24
IV- Les réacteurs chimiques.....	26
IV-1 Les différents types de réacteurs industriels de sulfonation et sulfatation.....	26
IV-1-1 Appareils à film mécaniquement agité.....	26
IV-1-2 Appareils à film tombant.....	27
IV-2 Avantages et inconvénients des réacteurs à film tombant.....	30
IV-3 Choix du réacteur de sulfonation et sulfatation.....	30
 Partie expérimentale	
V- Le dispositif expérimental et essais de sulfonation.....	32
Introduction.....	32
V-1 Caractérisation de la charge à sulfoner.....	32
V-1-1 Analyse de la charge par les méthodes normalisées.....	32
V-1-2 Analyse de la charge par chromatographie en phase gazeuse.....	33
V-2 Dispositif expérimental de sulfonation.....	35
V-2-1 Installation de synthèse de l'agent sulfonant SO ₃	35

V-2-2 Sulfonation en continu.....	38
V-3 Neutralisation de l'acide sulfonique.....	39
V-4 Etude de l'influence des paramètres opératoires sur la qualité des produits synthétisés	41
VI- Analyse et caractérisation des tensio-actifs synthétisés.....	45
VI-1 Détermination de la teneur en eau.....	45
VI-2 Détermination de la teneur en matière active anionique.....	46
VI- 2-1 Plan factoriel complet (plan du premier ordre).....	48
VI-2-2 Plan composite (plan du second ordre).....	49
VI-3 Détermination de la couleur KLETT.....	54
VI-3-1 Plan factoriel complet.....	56
VI-3-2 Influence de la TMA ₂ sur la couleur KLETT.....	57
VI-3-3 Plan composite central	58
VI-4 Tension superficielle et concentration micellaire critique.....	60
VI-5 Détermination de la teneur en huile libre.....	64
Conclusion	66
Liste des abréviations.	
Liste des tableaux, figures et graphiques.	
Bibliographie.	
Annexes.	





Introduction :

Les détergents occupent de nos jours une place si prépondérante dans notre vie quotidienne qu'il nécessite l'intérêt des chercheurs et des industriels impliqués dans la fabrication et l'utilisation des tensio-actifs. Ces derniers sont synthétisés à partir de diverses charges organiques telles que les LAB, les alcools gras éthoxylés, les alcools gras, les α -oléfines.

Les catégories de produits tensio-actifs modernes les plus demandées par le marché international sont les suivantes :

- ❖ Alkylbenzène sulfonates linéaires : LABS
- ❖ Alcools éther sulfates : AES
- ❖ Alpha-oléfines sulfonates : AOS
- ❖ Alcools sulfates : AS

La sulfatation des alcools gras éthoxylés est réalisée, pour la première fois dans le laboratoire, en continu dans un réacteur à film tombant. Ces sulfatations ont été menées jusqu'à maintenant en discontinu dans un ballon de 500ml en utilisant l'acide sulfurique concentré comme agent de sulfatation.

Le présent travail consiste à étudier la sulfatation en continu d'une coupe d'alcools gras éthoxylés par le mélange SO_3 /air dans un réacteur à film tombant de 150cm de longueur afin d'étudier l'influence des paramètres opératoires à savoir le rapport molaire SO_3 /AGE et le taux de dilution SO_3 / air sur la qualité du produit synthétisé.

Les essais de sulfatation ont été réalisés en faisant recours à la planification d'expériences. Deux plans ont été considérés : le plan factoriel complet 2^2 et le plan composite central qui permet d'élaborer un modèle quadratique pour quelques réponses du système étudié, en utilisant la méthodologie de surface de réponse.



Partie
théorique

I - LES TENSIO -ACTIFS

I-1 Définition et structure :

On appelle tensio-actif tout composé (substance naturelle ou synthétique) qui à faible concentration diminue sensiblement la tension superficielle du milieu dans lequel il est introduit [1].

L'activité de surface des tensio-actifs (appelés aussi agents de surface) s'explique par leur constitution dans laquelle se trouvent associés un groupe polaire qui confère des propriétés hydrophiles et une chaîne hydrocarbonée non polaire qui confère des propriétés lipophiles (hydrophobes) [1].

La partie hydrophile de la molécule est, en général, constituée par les groupements acides ou basiques dont l'action polyvalente tient à la présence de valences principales tendant à former des sels, ou à celle de groupes non salifiables dont l'hydrophile provient de valences résiduelles [2].

La partie hydrophobe est, en général, un hydrocarbure aliphatique linéaire qui peut comprendre dans sa chaîne des doubles liaisons, des hétéroatomes, ou des hétérogroupe.

Le caractère hydrophobe augmente avec la longueur de la chaîne, tandis que les doubles liaisons, les hétéroatomes, et les hétérogroupe abaissent en général l'hydrophobie, en raison de leurs valences résiduelles [2].

Le schéma du tensio-actif est représenté sur la figure (I-1) :

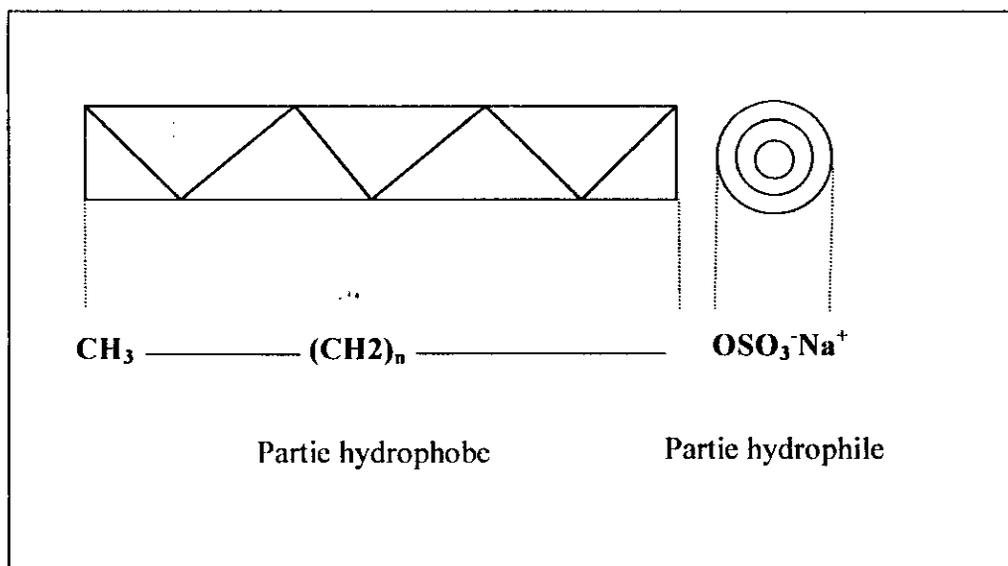


Figure I - 1 : Structure d'un tensio-actif [2]

Une relation semi-empirique permet de calculer le rapport existant entre le caractère lipophile et le caractère hydrophile des tensio-actifs.

C'est la balance hydrophile – lipophile notée par HLB (en anglais : Hydrophile – lipophile balance).

Cette relation est la suivante :

$$\text{HLB} = \sum n_H - \sum n_L + 7 \quad [1]$$

Avec n_H et n_L , les indices hydrophiles et lipophiles.

Le domaine de variation de la **HLB** a été fixé entre 0 et 20.

La connaissance de la HLB d'un tensio-actif permet de déterminer son application éventuelle comme le montre le tableau (I-1) :

Fonction	HLB
Anti – mousse	1.5 à 3
Emulsifiant pour l'eau dans l'huile	3 à 6
Mouillant	7 à 9
Emulsifiant pour l'huile dans l'eau	8 à 13
Détergent	13 à 15
Solubilisant	15 à 18

Tableau I-1 : Relation entre la HLB et la fonction d'agents de surface [1].

I-2 La tension superficielle :

Soit un système comprenant deux phases, il existe une surface qui sépare ces deux phases appelées interface.

Dans le cas d'un liquide et de sa vapeur, on remarque que s'il s'agit de molécules celles ci ne sont pas dans le même état énergétique lorsqu'elles sont dans la masse liquide et à sa surface.

En effet les interactions intermoléculaires qui s'exercent toutes les directions dans la masse du liquide ne s'exercent que dans la moitié de l'espace pour les molécules de surface.

En général, il faut fournir l'énergie pour augmenter la surface d'un système c'est à dire augmenter le nombre de molécules en surface par rapport au nombre de molécules dans la masse.

Cette différence d'énergie correspondant aux liaisons intermoléculaires rompues lors du passage des molécules de la masse à la surface.

De la différence des interactions entre atomes ou molécules qui s'exercent au niveau d'une interface résulte une force appelée tension interfaciale notée par γ .

La relation qui la représente est la suivante :

$$\gamma = (dG / dS)_T \quad [1]$$

La tension superficielle représente l'enthalpie libre par unité de surface à température et pression constante. L'unité de la tension superficielle est le J/m^2 ou erg/cm [1].

L'évolution de la tension superficielle d'une solution très diluée d'agent de surface en fonction de sa concentration est donnée par l'équation de GIBBS :

$$\Gamma = \frac{-1}{RT} \times \frac{d\gamma}{d \ln C} \quad [3]$$

Où

Γ : excès superficiel de l'agent de surface ($mole/cm^2$).

γ : tension superficielle ($dynes/cm$).

C : concentration de la solution ($mole/cm^3$).

R : constante des gaz parfaits, égale à $8.32 \cdot 10^7$ (erg/K).

T : température thermodynamique (K).

Lorsque l'adsorption superficielle devient notable et jusqu'à la saturation de la surface, la tension superficielle est une fonction linéaire décroissante du logarithme de la concentration, ce qui correspond à la partie BD de la courbe (figure I-2), lorsque la surface est saturée, la tension superficielle ne varie plus avec l'augmentation de la concentration (partie DE la courbe).

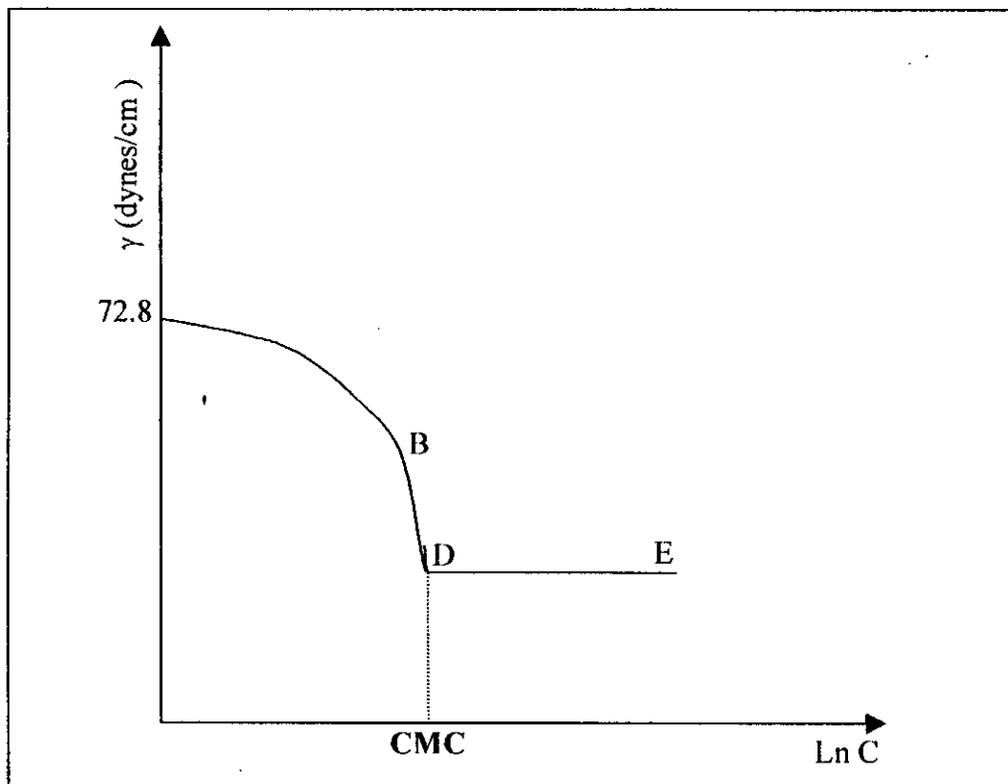


Figure I-2 : Tension superficielle en fonction du logarithme de la concentration [4].

I-3 Concentration micellaire critique :

Un contaminant est éliminé d'une surface sous forme de micelle composée d'un globule graisseux et hérissé de molécules de détergent.

En l'absence de contaminant, au-delà d'une certaine concentration le détergent aura tendance à globuler on atteint ainsi la concentration micellaire critique, celle ci correspond à l'abaissement maximum de la tension superficielle [3].

La concentration micellaire critique pour la formation des micelles est très importante car :

- Les propriétés tensioactives maximales sont obtenues à partir de cette concentration.
- Toutes les courbes de variation des propriétés physiques des solutions d'agents de surface (tension d'adhésion, tension superficielle ... etc.) en fonction de la concentration présentent un point singulier [5].

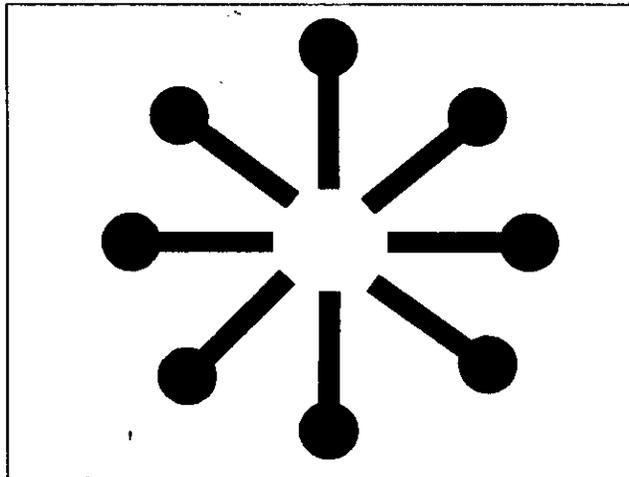


Figure I-3 : Schéma d'une micelle [6].

I-4 Classification des tensio-actifs :

Il existe quatre familles d'agents tensio-actifs qui sont les :

- Les tensio-actifs anioniques.
- Les tensio-actifs cationiques.
- Les tensio-actifs non ioniques.
- Les tensio-actifs amphotères.

I-4-1 Les tensio-actifs anioniques :

Ce sont des agents de surface possédant un ou plusieurs groupements fonctionnels s'ionisant en solution aqueuse pour fournir des ions organiques chargés négativement et responsables de l'activité de surface [1].

Nous pouvons citer comme exemple : les alkylsulfonates de sodium. Ces composés représentent la plus grande part des détergents [7].

I-4-2 Les tensio-actifs cationiques :

Ils contiennent d'une part une longue chaîne hydrocarbonée R chargée négativement et d'autre part un atome d'azote chargé positivement, tels que les sels d'ammonium quaternaire $(R_1 R_2 R_3 R_4)NX$ [6]. Ils sont utilisés dans le lavage domestique pour leurs propriétés de conditionneurs (assouplisseurs, adoucisseurs). Ils sont sans action détergente [1].

I-4-3 Les tensio-actifs non ioniques :

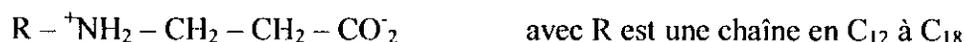
Ils sont constitués d'une chaîne hydrocarbonée saturée ou faiblement insaturée sur laquelle sont fixés plusieurs groupements polaires (oxyde d'éthylène ou de propylène) [8].

Ce sont des tensioactifs bien adaptés au nettoyage de salissures telles que les huiles et les graisses [1].

Exemple : les dodécанols polyéthoxylés.

I-4-4 Les tensio-actifs amphotères :

En milieu acide, ils sont de caractère cationique, tandis qu'en milieu basique, ils sont de caractère anionique [8]. Nous pouvons citer comme exemple le composé suivant :



I-5 Les propriétés physico-chimiques des tensio-actifs :

Du fait que la molécule de l'agent de surface est amphiphile, elle entraîne une modification de certaines propriétés physico-chimiques des solutions aqueuses [9].

Ces principales propriétés se traduisent par différents pouvoirs qui sont :

I-5-1 Le pouvoir mouillant :

Le pouvoir mouillant d'une solution est défini comme son degré d'aptitude à la mouillance ou la tendance qu'elle possède à s'étaler sur une surface [9].

I-5-2 Le pouvoir émulsionnant :

Le pouvoir émulsionnant est le degré d'aptitude d'un produit à faciliter la formation d'une micelle [9].

I-5-3 Le pouvoir moussant :

Le pouvoir moussant représente l'aptitude à former la mousse [1].

I-5-4 Le pouvoir détergent :

Le pouvoir détergent est le degré d'aptitude d'un agent de surface ou d'un détergent à promouvoir la détergence. La détergence est le processus correspondant à la séparation des salissures de leur substrat par mise en solution ou en dispersion [1].

Le tableau (I-2) : Représente les principaux agents tensio-actifs utilisés en détergence

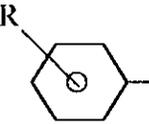
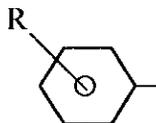
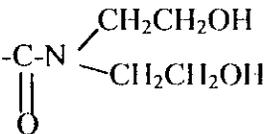
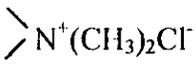
A : Anionique, C : Cationique N : Non ionique.	Queue hydrophobe	Queue hydrophile
Sulfate d'alkyle (A) Alkylbenzènesulfonate (A) Oléfinesulfonate (A) Sulfate d'alkyle éther (A)	R - (C ₁₀ à C ₂₀)  R-CH=CH- R -	-OSO ₃ -Na ⁺ -SO ₃ -Na ⁺ -SO ₃ -Na ⁺ - (OCH ₂ CH ₂) _n OSO ₃ Na ⁺ 2 < n < 20
Ether de polyéthylène Glycol (N) N-éthanolamide d'acide gras (N) polyoxyéthylène d'alkylphénol (N)	R - (C ₁₂ à C ₁₈) R - 	- (OCH ₂ CH ₂) _n OH 2 < n < 30  - (OCH ₂ CH ₂) _n OH
Amine grasse primaire (c) Acétate d'amine grasse (C) Amine grasse N, N Substituée (c) Sel d'ammonium Quaternaire (c)	R- (C ₁₂ à C ₁₈) R - R - R- R'-	-NH ₂ - ⁺ NH ₃ CH ₃ COO ⁻ -N (CH ₃) ₂ 

Tableau I-2 : Principaux agents tensioactifs utilisés en détergence [1].

I-6 Les applications des tensio-actifs :

Les tensio-actifs sont utilisés dans différentes activités industrielles et domestiques :

- 1- Soit comme matières premières de base pour la préparation de différents détergents tels que, les détergents compact (poudre compacte), ou bien les détergents liquides⁶, liquides vaisselles, les produits d'hygiène corporelle et capillaire (shampooing, savon, ...etc) [10].
- 2- Soit comme produits auxiliaires industriels de fabrication, industrie pétrolière, minière, industrie du bâtiment, des peintures, du papier, etc.) [5].

I-7 Biodégradabilité et impact des agents de surfaces sur l'environnement :

La consommation des détergents a augmenté brusquement ces dernières années et a contribué à la pollution des eaux naturelles (rivières), ce qui a posé de sérieux problèmes en matière de protection de l'environnement. Depuis lors, la législation dans différents pays impose aux détergents d'être plus ou moins biodégradable, à structure en chaîne non ramifiée, facilement destructibles par des micro-organismes [3].

Ainsi, pour des raisons écologiques les alkylphénols éthoxylés seront remplacés par les alcools gras éthoxylés qui sont plus biodégradables [10].

La législation n'autorise que les produits possédant des taux de dégradation bactérienne naturel supérieur à 90% dans un laps de temps donné car à long terme, ils sont totalement dégradés [1].

II - SULFONATION ET SULFATATION

II-1 Définitions :

Le terme **sulfonation** désigne la réaction chimique permettant d'introduire un groupement sulfonique $-\text{SO}_3\text{H}$ dans une molécule, par liaison directe carbone-soufre [définition donnée dans les normes ISO 862 (1984) et EN ISO 862 (1995) «agent de surface. Vocabulaire »].

La **sulfatation** est la réaction chimique permettant d'obtenir un ester sulfurique. En pratique on obtient un monoester sulfurique $\text{R} - \text{O} - \text{SO}_3\text{M}$.

La **chlorosulfonation**, ou plus généralement les **halosulfonations** ainsi que la **sulfoxydation**, sont, par extension, considérées comme des sulfonations.

La sulfonation et la sulfatation ont pour but d'apporter ou d'améliorer la solubilité dans l'eau des molécules organique ; elles sont utilisées pour la synthèse d'**agents de surface anionique** ; la sulfonation permet aussi d'obtenir des intermédiaires de synthèse conduisant à des produits plus élaborés comme les phénols, par réactions dites **d'échange** (fusion alcaline)[11].

II-2 La sulfonation :

La sulfonation directe à l'aide du trioxyde de soufre SO_3 ou de H_2SO_4 des composés aromatiques est aisée, elle est utilisée pour la synthèse d'agent de surface anionique du type alkylbenzènesulfonates et l'obtention d'hydrotropes : toluènesulfonate, cumènesulfonate...

La sulfonation des dérivés aliphatiques est plus difficile ; elle est utilisée pour la synthèse d'agents de surface : alphaoléfinesulfonates, esters d'acide gras sulfonés, paraffinesulfonates ; dans ce dernier cas la sulfonation nécessite l'activation préalable de carbones de la chaîne paraffinique, par exemple à l'aide de radiations ultraviolettes.

Si la sulfonation par SO_3 peut être considérée comme une réaction **d'addition**, il en est de même pour la sulfonation par l'acide sulfurique, dans laquelle le véritable agent de sulfonation est normalement la molécule SO_3 , qui bien qu'entité neutre, possède un atome de soufre puissamment électrophile[11].

II-3 La sulfatation :

II-3-1 Sulfatation par SO₃ :

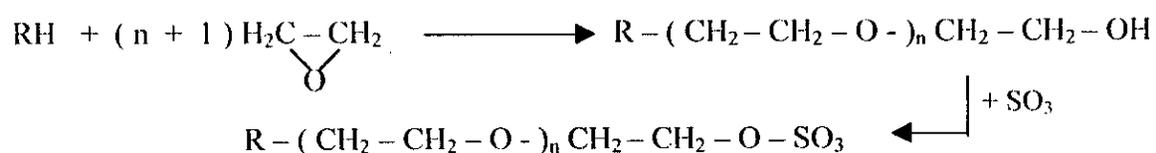
La sulfatation est utilisée pour la synthèse d'agent de surface : alkylsulfates, alkyléthersulfates...

La sulfatation par SO₃ gazeux est une réaction d'addition :



R étant un radical aliphatique.

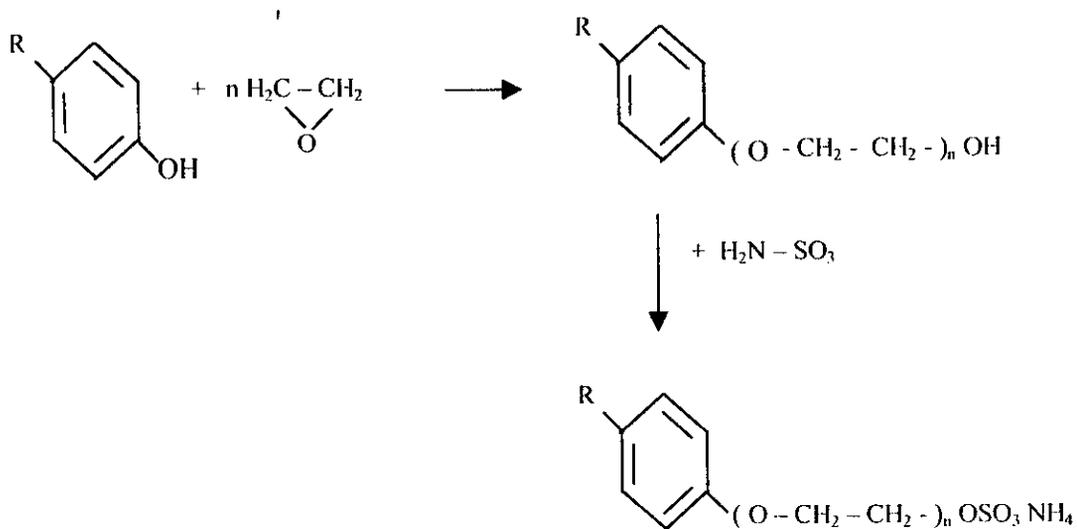
Cette réaction est fortement exothermique. Elle est appliquée aux alcools gras (de C₆ à C₁₈), aux alcools condensés avec quelques molécules d'oxyde d'éthylène, ainsi qu'à tout autre condensât d'oxyde d'éthylène sur des molécules possédant au moins un hydrogène actif :



dans le cas où R correspondrait à un radical aromatique substitué, cette réaction avec SO₃ conduit non seulement au sulfate, mais aussi à des dérivés de sulfonation du noyau aromatique. Afin d'éviter la formation de ces dérivés, il est nécessaire d'utiliser d'autres agents de sulfatation, comme l'acide sulfamique [11].

II-3-2 La sulfatation par l'acide sulfamique H₂NSO₃ :

Cette méthode plus onéreuse que la sulfatation par SO₃ n'est pas utilisée que pour la sulfatation de molécules comprenant un cycle aromatique et lorsqu'il faut éviter la formation de dérivés sulfonés. Ce procédé donne directement le sel d'ammonium du dérivé sulfaté ; il est utilisé, par exemple, pour la sulfatation des alkylphénols éthoxylés [11] :



II-3-3 sulfatation par la chlorhydrique sulfurique ClSO_3H :

Cette méthode, onéreuse, a été utilisée, avant la mise en point des procédés de sulfatation en continu par le SO_3 . Elle n'est plus employée que pour des petits lots de fabrication. La réaction de la chlorhydrique sulfurique (ou l'acide chlorosulfonique) sur un alcool, s'accompagne d'un dégagement d'acide chlorhydrique qui n'est jamais totalement éliminé du produit de la réaction, et donne après neutralisation, des produits contenant une faible quantité de chlorures [11].



Le schéma suivant montre les différentes méthodes d'obtention des tensio-actifs (figure II.1)

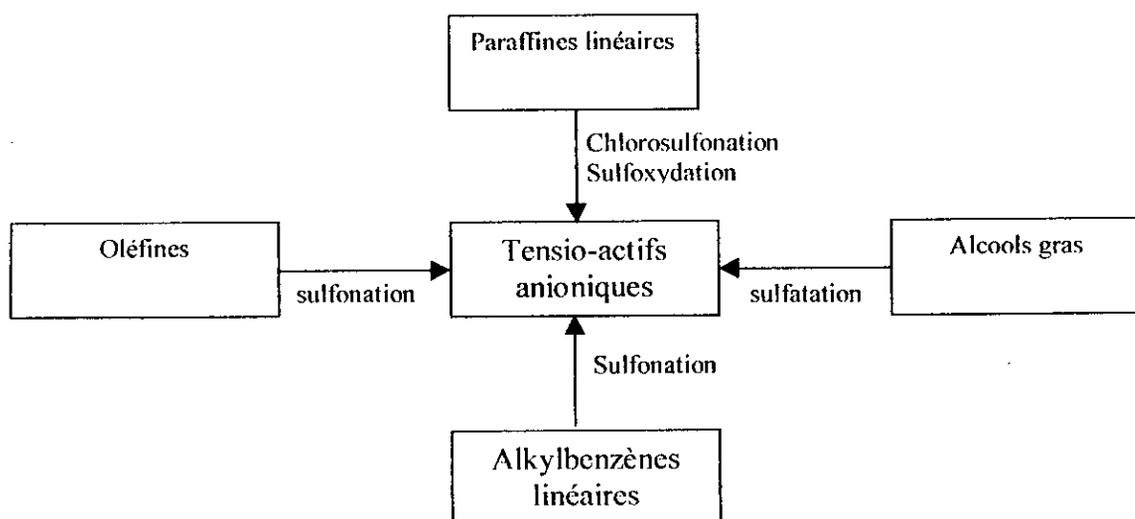


Figure II-1 : principales voies de synthèse des tensio-actifs anioniques [12].

II-4 Agents de sulfonation et de sulfatation :

II-4-1 Le trioxyde de soufre :

SO₃ 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. Cette forme liquide, stabilisée à l'aide de très faibles quantités (0.1% en masse) de dérivés du bore, du phosphore ou du soufre, est connue sous le nom commercial de Sulfan, produit dont la température d'ébullition est de 44.5°C.

La mise en œuvre de SO₃ gazeux, dilué avec de l'air très sec, comme agent de sulfonation/sulfatation, nécessite donc l'installation soit d'un brûleur à soufre et d'une unité de conversion SO₂ à SO₃, soit d'un évaporateur à Sulfan.

SO₃ peut également être utilisé en solution dans les solvants organiques halogénés ou dans du dioxyde de soufre liquide.

Le tableau suivant donne les propriétés physico-chimiques de trioxyde du soufre.

Nom	Trioxyde de soufre (SO ₃)				
Masse moléculaire (g/mol)	80				
Densité liquide à 20°C	1.922				
Apparence.	gaz incolore, fumée en contact avec l'atmosphère.				
Solubilité dans l'eau (g/l)	déliquescant, forme l'acide sulfurique				
Point de fusion °C	16.8				
Point d'ébullition °C	44.8				
Chaleur spécifique (kJ/kg °C)	0.515				
Chaleur de la réaction (kJ/kg)	ΔH	-3063	-3043	-3043	-2990
SO ₂ + ½ O ₂ → SO ₃ + ΔH	T(°C)	327	427	527	627
Chaleur de dilution (cal/g)	504				
Viscosité (centipoise, 30°C)	1.524				

Tableau II - 1 : propriétés physico-chimiques du trioxyde de soufre [13].

II-4-1-1 procédé de synthèse du trioxyde de soufre :

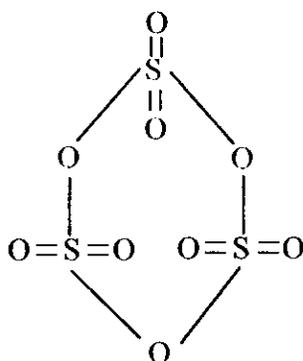
Pour que la sulfonation se produise dans les conditions industriellement acceptables, il faut que l'anhydride sulfurique soit employé sous forme gazeuse. Cependant, à cause de sa haute réactivité et de l'effet thermique important de la réaction, il ne peut être question d'utiliser l'anhydride à l'état pur sans dégrader la matière à sulfoner.

Un déluant doit être utilisé et c'est souvent de l'air déshydraté dont le point de rosée a été réduit à environ -50°C par le passage sur un tamis moléculaire. Le mélange SO_3 -air sec contient généralement 5 à 12% d'anhydride sulfurique, l'optimum pour la majorité des réacteurs employés étant de 7% de SO_3 .

De plus, pour éviter la cristallisation du SO_3 dans les tuyauteries, le mélange gazeux doit être maintenu à la température minimale de 50°C . Quant à l'anhydride sulfurique pur, il est obtenu de trois façons différentes [14].

A/ SO_3 stabilisé :

Il s'agit de la forme **gamma** du groupe SO_3 dont la formule de structure est :



B/ Gaz de conversion :

La transformation de SO_2 en SO_3 est obtenue en utilisant le procédé par contact. Toute source d'anhydride sulfureux (SO_2) peut servir à la production d'anhydride sulfurique (SO_3), l'oxydation du SO_2 en SO_3 étant aisée par voie catalytique. Ce sont principalement les pyrites (FeS), et surtout le soufre (S) qui par combustion, sont générateurs de SO_2 [14]. Le gaz SO_2 , préalablement débarrassé des impuretés, est oxydé à $400-600^{\circ}\text{C}$ en présence de catalyseurs (Pt , V_2O_5) par l'oxygène de l'air dans des caisses de catalyse suivant la réaction :



La réaction est exothermique. L'élévation de température déplace l'équilibre vers la gauche, il devient alors nécessaire d'évacuer la chaleur excédentaire qui est utilisée pour chauffer le gaz envoyé vers le catalyseur [11].

C/ Stripping de l'oléum :

L'anhydride sulfurique pur peut être obtenu par stripping de l'oléum réalisé simplement par chauffage. Le procédé utilise de l'oléum à 65% en SO_3 libre qui est appauvri jusqu'à 20% de façon à éviter l'entraînement d'acide sulfurique. L'avantage ici est de produire la matière réactionnelle directement sous forme gazeuse mais la rentabilité de l'exploitation demande qu'une valorisation de l'oléum appauvri soit possible. Le stripping de l'oléum est également une technique réservée aux petites et moyennes unités de sulfonation[14].

II-4-2 les oléums:

Ce sont des solutions de SO_3 dans l'acide sulfurique ; leur teneur en SO_3 libre peut être réglée de 0 à 65% en masse. Les deux qualités courantes sont :

- L'oléum à 20% (20g de SO_3 libre pour 100g d'oléum).
- L'oléum à 65% (65g de SO_3 libre pour 100g d'oléum).

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

II-4-3 le monohydrate H_2SO_4 :

Cette désignation couvre l'acide sulfurique à 100% ou $\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, d'où son nom. Il cristallise vers -10°C et bout entre 290 et 317 °C.

II-4-4 l'acide sulfurique :

L'acide à 96% en masse est la qualité commerciale courante. La concentration peut être réglée par dilution ou par adjonction d'oléum, par exemple pour obtenir l'acide à 98% utilisé pour certaines sulfonations.

II-4-5 Complexes SO_3 / composés organiques :

Il s'agit de complexes de prix de revient élevé et qui ne sont utilisés que dans des cas très particuliers.

L'atome de soufre dans le SO_3 est un puissant accepteur d'électrons ; il peut se combiner avec des donneurs d'électrons (bases de Lewis) comme les amines tertiaires aliphatiques, les hétérocycles azotés (pyridine) ou oxygénés (dioxane)[11].

II -4-6 Autres agents de sulfonation :

Ils sont utilisés pour la sulfonation d'autres matières organiques :

- L'acide chlorosulfonique : il est convenable pour les alcools gras et les substances polyéthoxylées.
- Le mélange ($\text{SO}_2 + \text{O}_2$) : il s'agit de la sulfoxydation des alcanes linéaires. Ces derniers sont sulfonés par le mélange $\text{SO}_2 + \text{O}_2$ (air) sous l'influence des rayons gamma.
- Les hydrogénosulfites : HMSO_3 (M : métal monovalent).
- L'acide sulfamide : $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ [11].

II-5 Procédés de sulfonation / sulfatation en continu :

Ces procédés sont principalement utilisés pour la fabrication d'agents de surface : alkylbenzènesulfonates, alkylsulfates, alkyléthersulfates...

Les éléments les plus importants du processus de sulfonation ou sulfatation par le SO_3 gazeux sont les suivants :

- Mise en contact le produit à sulfoner et SO_3 .
- Evacuation de la chaleur produite lors de la réaction.
- Neutralisation rapidement du produit acide de la réaction afin d'éviter la formation des sous-produits et de colorations indésirables.

Une unité de sulfonation ou de sulfatation en continu par le SO_3 gazeux, comprend (figure II-2) :

- un brûleur, alimenté en soufre liquide par une pompe doseuse ou un évaporateur à sulfan.
- une unité de séchage de l'air.
- un convertisseur catalytique permettant d'oxyder SO_2 en SO_3 .
- Un réacteur.
- Une installation de neutralisation en continu.
- Une installation de récupération de la chaleur.
- Une installation de traitement des gaz.
- Un hydrolyseur (dans le cas de la sulfonation d' α -oléfines).

Trois critères de la qualité du produit doivent être pris en considération lors de la production des sulfonates ou sulfates : une couleur claire, une faible teneur en huile libre et en sels minéraux (2%) [16].

Pour la production de détergents ménagers, la couleur et l'absence des sous produits indésirables sont importantes, par conséquent, l'optimisation du réacteur implique le maintien des températures à des niveaux suffisamment bas [17,18].

La couleur KLETT de 60 ou moins (déterminée sur une solution de 5% de matière active) est nécessaire pour beaucoup d'applications [16].

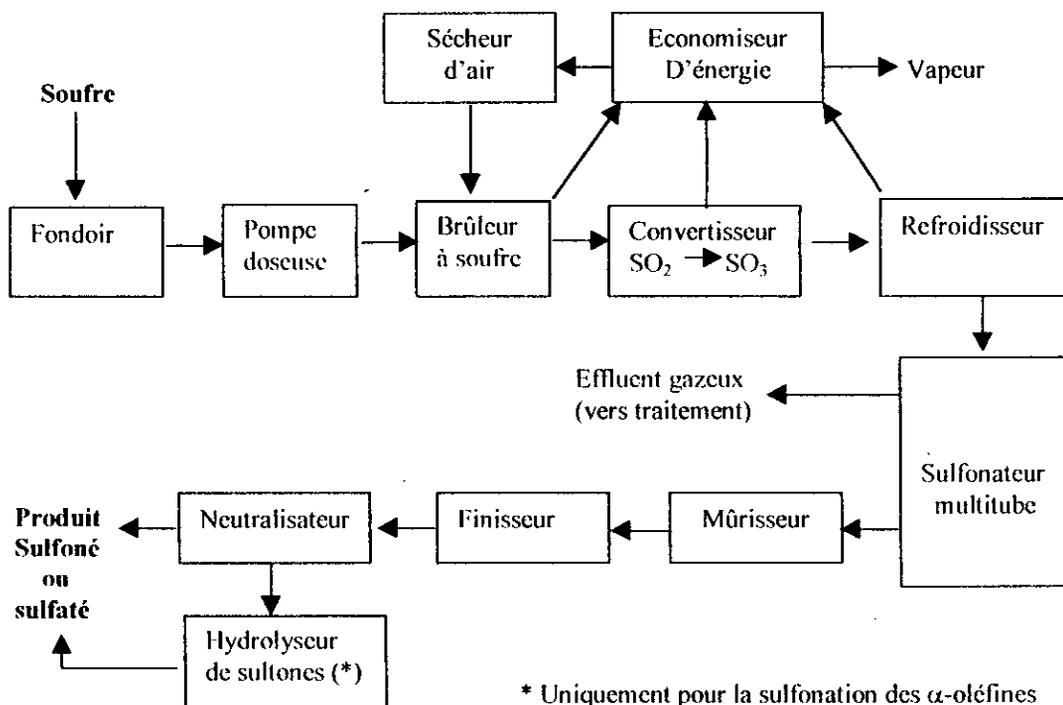
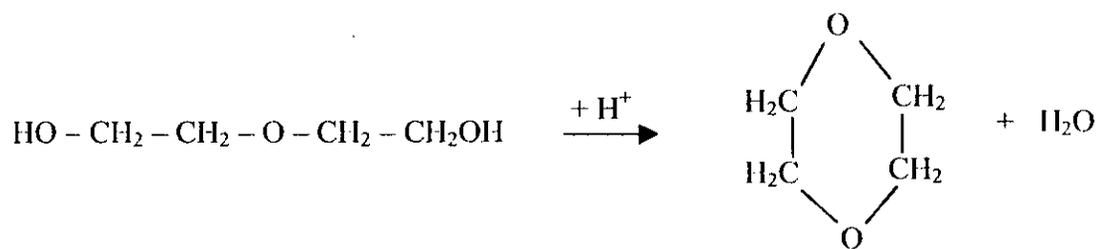


Figure II-2 : Schéma d'une installation de sulfonation en continu par SO_3 gazeux[11].

II-6 les problèmes de la sulfatation des alcool gras éthoxylés:

II-6-1 formation de dioxane :

Lors de sulfatation des alkyléthers résultant de la condensation des molécules d'oxyde d'éthylène sur les alcools gras, il se forme du 1,4-dioxane. Celui-ci résulte de la déshydratation du diéthylèneglycol en milieu acide, selon la réaction :



Ce dioxane est considéré comme toxique; on en limite la formation:

- en effectuant l'éthoxylation des alcools dans des conditions limitant la formation des polyéthylèneglycols.
- En neutralisant les produits sulfatés immédiatement après leurs formations, afin de limiter le temps de stockage en milieu acide.
- En traitant le produit sulfaté sous vide après neutralisation[11].

II-6-2 hydrolyse des sulfates :

Les alkyléthersulfates sont sensibles à l'hydrolyse, qui est rapide en milieu acide ; ils doivent être neutralisés très rapidement après sulfatation[11].

III-SULFATATION DES ALCOOLS GRAS ETHOXYLES

III-1 Généralités sur les alcools gras :

Dans l'histoire de l'industrie, les alcools gras ont été utilisés pour la première fois comme matière de base dans la fabrication des détergents. Ce sont des produits ayant une longueur de chaîne pouvant aller de C₈ à C₁₂ et contenant un groupement OH primaire de formule **RCH₂OH**.

On appelle alcools gras tous les alcools primaires linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés.

Les alcools gras peuvent être obtenus soit des corps gras naturels (graisses, huiles, cires animales, cires végétales, etc.), on les appelle alcools gras naturels ou de façon synthétique, appelés alcools gras synthétiques [19].

Le rôle des alcools gras d'origine naturelle va en s'amplifiant au détriment des alcools synthétiques et cela est dû à leur caractère renouvelable et biodégradable.

Deux grandes catégories de détergents découlent des alcools gras :

- Les détergents ioniques.
- Les détergents non ioniques.

D'un autre côté les alcools gras en C₈-C₁₂ sont également utilisés pour la synthèse d'esters [1].

Les alcools gras naturels et synthétiques sont utilisés pour la synthèse des détergents suivants [19] :

1- alcools sulfates : $\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_n \text{CH}_2 \text{OSO}_3^- \text{Na}^+$

2- alcools éther sulfates : $\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_n \text{CH}_2 \text{O} (\text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{O})_n \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{OSO}_3^- \text{Na}^+$

Les propriétés physico-chimiques des agents de surface dépendent de la longueur de la chaîne. Les sulfates d'alcools gras ou éther sulfatés issue d'un alcool gras en C₈-C₁₀ sont des agents mouillants. En allongeant la chaîne jusqu'à C₁₂-C₁₄ nous obtenons un produit fortement moussant. En allant plus loin jusqu'à C₁₆-C₁₈, la mousse est moins prononcée mais l'effet détergent est plus renforcé [19].

III-2 Les alcools gras éthoxylés :

Les alcools gras éthoxylés sont des alcools gras linéaires saturés, possédant les mêmes propriétés que les alcools primaires[20]. Leurs domaines d'utilisation est variées, ils sont utilisés comme matière de base pour les détergents, les émulseurs, les agents mouillants[21].

Le groupement d'éthylène dans l'éther sulfate, modifie de façon significative les propriétés de la molécule, puisque deux molécules d'oxyde d'éthylène, donnent un éther sulfate ayant des caractéristiques très proches de celle du sulfate d'alcools gras, avec toute fois un effet détergent accru, du fait de l'augmentation de la longueur de la chaîne[19].

Plus de trois groupes d'oxydes d'éthylène diluent la molécule, et de fait, son efficacité. Le tableau (III-1) donne le point de trouble (KRAFFT) en fonction de la longueur de la chaîne et le degré d'éthoxylation :

Longueur de chaîne	C12	C14	C16	C18
Degré d'éthoxylation	Point de trouble °C			
0	16	30	45	56
1	11	25	36	47
2	0	0	24	40
3	0	0	19	32
4	0	0	1	18

Tableau III-1 : point de trouble (KRAFFT) des alkyl éther sulfates[19].

❖ Définition du point de KRAFFT :

C'est la température (plus exactement étroit intervalle de température) à la quelle une solution transparente de savon ou de certains agents de surface ionique devient trouble par refroidissement.

III-2-1 Les spécifications des alcools gras éthoxylés : [23]

Le comité LESAC a conclu que la formation d'allergènes est associée à la qualité de la charge et de l'oxyde d'éthylène. C'est pour cela qu'il est impératif que les alcools éthoxylés répondent à des spécifications :

- L'oxyde d'éthylène utilisé ne doit pas contenir plus de 40 ppm d'acétaldéhyde et un maximum absolu de 30 ppm de résidu volatil.
- L'oxyde d'éthylène fabriqué à partir de la chlorydrine d'éthylène ne doit pas être utilisé.

la température de l'éthoxylation ne doit pas excéder les 180°C

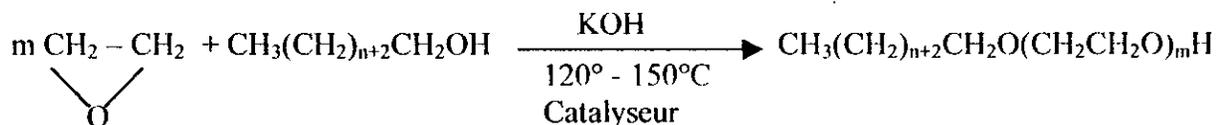
Nous pouvons citer deux exemples d'alcools éthoxylés primaires commercialisés par SHELL (DOBANOL 23-2 EO et DOBANOL 25-3 EO) tableau(III-3) [23] :

	DOBANOL 23-2 EO	DOBANOL 25-3 EO
Masse moléculaire	282	339
% massique des oxydes d'éthylène	31.2	39
HLB	6.2	7.8
Teneur en eau (% massique)	< 0.1	< 0.1
Polyéthylène glycol (% massique)	3 max	3 max
Indice d'acide Mg KOH/g	0.05 - 0.2	0.05 - 0.2
Densité Kg/m ³ (20°C)	910	930
Température de fusion (°C)	4 - 5	5 - 6

Tableau III-2 :Spécifications des alcools gras éthoxylés commercialisés par SHELL [23].

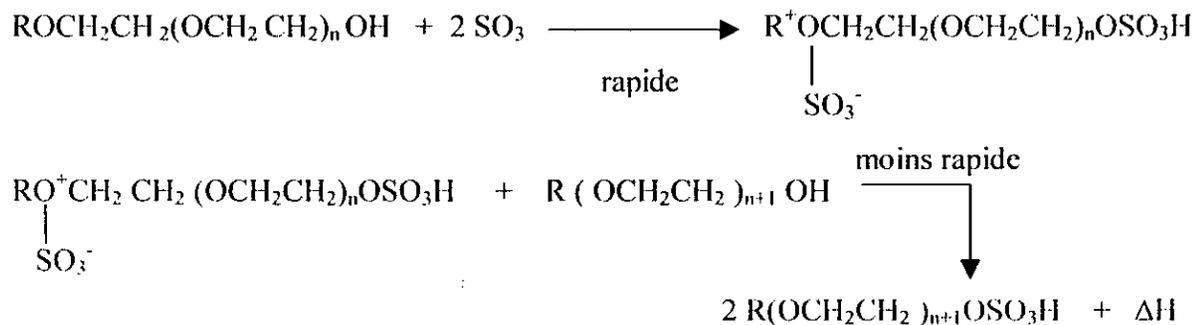
III-3-2 Procédés d'obtention des alcools gras éthoxylés [1] :

Les alcools gras éthoxylés sont souvent obtenus par **condensation** de plusieurs molécules d'oxyde d'éthylène avec les alcools gras, selon la réaction suivante :



III-3-3 La sulfatation des alcools gras éthoxylés : [23]

Théoriquement, le mécanisme de la sulfatation des alcools gras éthoxylés est similaire à celui des alcools primaires, ce qui entraîne la formation rapide de produits instables. La réaction initiale est instantanée et très exothermique.

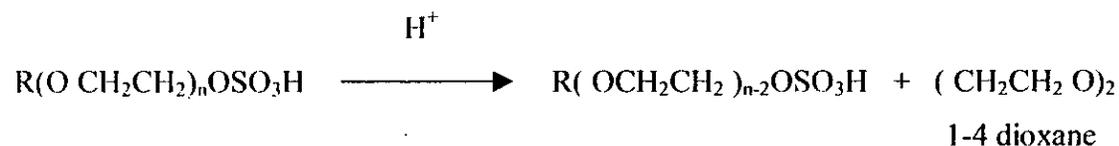


$$\Delta\text{H} = -150 \text{ KJ/g mole.}$$

Le produit désiré formé est l'acide éthoxylé sulfaté. Ce dernier se décompose moins vite sous l'effet de la température que les produits obtenus par la sulfatation des alcools primaires, ceci est dû à la stabilité du produit obtenu et à l'influence moyenne de la chaîne éthoxylée sur la réactivité de SO_3 .

Les sulfates d'alcools éthoxylés exigent une neutralisation rapide et efficace pour garder un produit de bonne qualité, une couleur acceptable et surtout une teneur faible en dioxane (produit secondaire toxique).

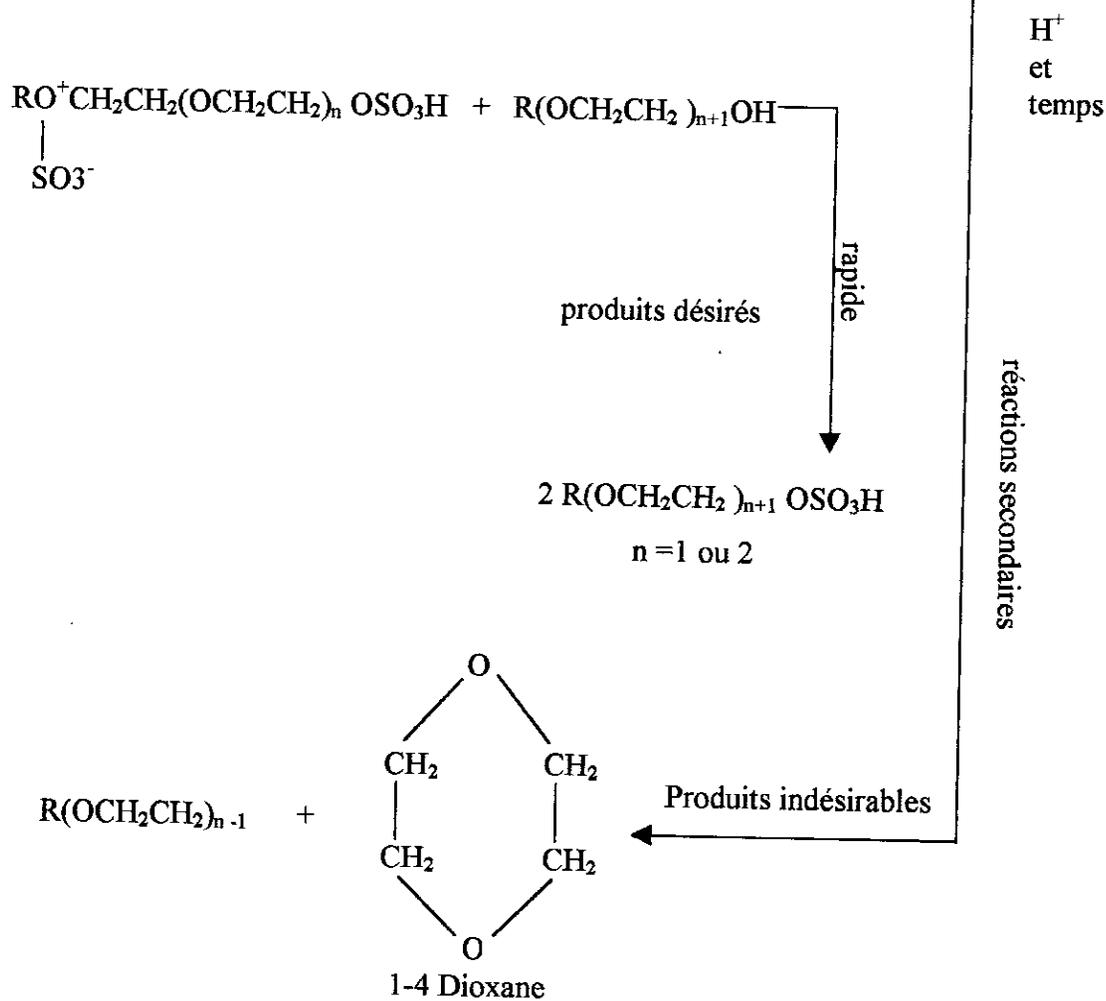
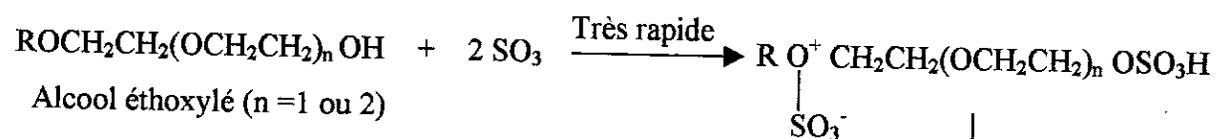
Ce dernier se forme selon de la réaction suivante :



La formation du dioxane est favorisée par :

- Un excès de SO_3 .
- Des températures élevées (quand la réaction exothermique est mal contrôlée).
- l'humidité élevée.
- les ramifications de la chaîne hydrocarbonée de l'alcool.

III-3-4 Le mécanisme de la sulfatation [14] :



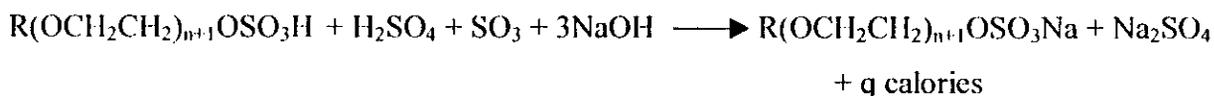
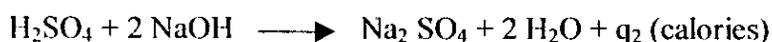
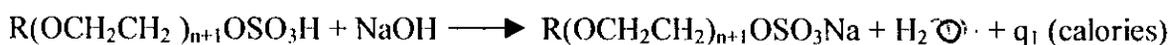
III-3-5 La neutralisation [23] :

Le processus consiste en une réaction exothermique entre l'agent neutralisant et les sulfates acides.

Les agents neutralisants les plus utilisés sont la soude caustique (NaOH) et les carbonates de sodium (Na_2CO_3) à cause du fort caractère basique du NaOH, est une chaleur neutralisation de l'ordre de 100KJ/g mole.

Une petite variation de la température de (+5°C) peut changer la structure de la pâte, qui peut entraîner la formation d'un gel. Donc il est important de contrôler la température pour neutraliser les réactions.

La réaction de neutralisation pour le lauryl éther sulfate (LES) est la suivante [19] :



III-4 Les applications des alcools éther sulfates [10,22] :

Les alcools éther sulfates ont des caractéristiques identiques aux alkyl sulfates :

- ◆ Une basse sensibilité à la dureté de l'eau.
- ◆ Une forte solubilité.
- ◆ bonne compatibilité avec la peau.
- ◆ biodégradabilité accrue.

Ils sont les moins sensibles à la dureté de l'eau nous pouvons citer comme exemple : sodium C_{12-14} n-alkyl diéthylène glycol éther sulfates. En réalité ceci démontre que le pouvoir détergent augmente de la même manière que la dureté augmente. Ceci est le résultat des effets positifs des électrolytes attribués aux ions calcium et magnésium.

L'ajout des sulfates de sodium produit une légère amélioration dans les régions où l'eau est dure.

Cependant le pouvoir détergent s'abaisse en présence du triphosphate de sodium qui isole le calcium et le magnésium.

Les AES sont des produits très mousseux ils sont utilisés pour la formulation de détergents pour machine à laver le linge, pour les assouplissants, bains moussants, shampoings, liquides vaisselles et les produits d'hygiène corporelle [22].

Les tendances récentes indiquent que les alkylbenzène sulfonates commencent mêmes à être concurrencer par ces produits.

Les mélanges alcools gras sulfatés, alcools gras éthoxylés sulfatés associés de plus en plus avec des alkylpolyglycosides (noté : APG, c'est un agent de surface non ionique, connu depuis plus de 100 ans, il est 100% naturel et basé sur des ressources renouvelables) joueront un rôle de plus en plus grand dans les formulations d'aujourd'hui parce qu'ils correspondent aux besoins courants pour les liquides vaisselles c'est à dire :

- 1 - très bonne compatibilité dermique.
- 2 - mélanges de tensioactifs doux.
- 3 - biodégradabilité optimale.
- 4 - formes concentrées.
- 5 - utilisation de sources renouvelables.
- 6 - performances nettoyantes excellentes.

IV - LES REACTEURS DE SULFONATION ET DE SULFATATION

IV-1 Les différents types de réacteurs industriels de sulfonation/sulfatation :

Les premiers réacteurs étaient de simples cuves en acier inoxydable, à double enveloppe de refroidissement et équipées d'agitateurs à ancre. Elles fonctionnaient en discontinu.

Le degré de sulfonation était de l'ordre de 98%, la qualité des produits dépendait de l'attention apportée par le personnel au contrôle de la réaction. Ce mode opératoire, lent et aléatoire, a été plus tard remplacé par des procédés continus, qui utilisent la technique de la couche mince (tableau IV-1).

Les appareils à couche mince sont généralement conçus et utilisés dans le domaine du génie des procédés afin de réaliser des opérations physiques d'évaporation, de distillation, d'adsorption ou de désorption. Ces appareils sont de deux types [17].

- à film mécaniquement agité.
- à film tombant.

Fabricant	Nom de réacteur	Type de réacteur
BALLESTRA	Cascade Sulfurex	agité
BALLESTRA	Sulfurex F	Film tombant, multitubes
CHEMITHON	Chemithon F	Film tombant
CHEMITHON	Jeb-impact	Réacteur à Jet
MECCANICH-MODERNE	MM-FFR	Film tombant
MAZZONI	Réacteur à film tombant	Film tombant, multitubes
LION CORPORATION	Réacteur TO	Film tombant

Tableau IV-1 : Principaux types de réacteurs de sulfonation/sulfatation les plus utilisés à l'échelle industrielle [13].

IV-1-1 Appareils à film mécaniquement agité :

Le procédé **BALLESTRA** appelé réacteur à cascade sulfurex (**CSTR**) utilise plusieurs réacteurs à cuve placés en série, leur taille et leur nombre dépendent de la capacité de production à réaliser. Chacun de ces réacteurs est équipé d'un dispositif de refroidissement et

d'agitation. Le mélange air-SO₃ est alimenté en parallèle à chaque cuve de la série dans des proportions voulues pour l'avancement de la réaction pour qu'il n'y ait pas d'excès d'anhydride sulfurique

Ce procédé a l'avantage de satisfaire mieux et en continu les exigences des conditions réactionnelles, mais il consomme une importante énergie pour l'agitation, et la succession des cuves en série entraîne des frais élevés d'investissement [14].

Le procédé de la société américaine **CHEMITHON (Jet-impact)**, utilise la technique du film mais en l'exploitant dans des appareils à couche mince mécaniquement agitée. L'agitation du film favorise l'échange thermique en paroi ce qui permet, toutes autres conditions égales, de travailler à plus basse température. La viscosité du milieu, du fait de l'agitation mécanique, n'a plus d'influence défavorable et le temps de séjour confère aux produits une qualité constante.

IV-1-2 Appareils à film tombant :

Ces réacteurs sont très utilisés pour la réalisation des réactions gaz-liquide, rapides et exothermiques telle que la sulfonation. Ils sont donc largement utilisés pour la fabrication des détergents [17].

Un exemple de tels réacteurs, est celui du procédé **BALLESTRA** appelé sulfurex (**MT-FFR**), il est constitué d'une tour contenant une série de tubes verticaux de faible diamètre, refroidis à l'extérieur par circulation d'eau. Les tubes sont dimensionnés afin de donner un rendement optimal, la capacité de réacteur est donc déterminée par le nombre de tubes qu'il contient.

Le produit à sulfoner est introduit en haut des tubes et descend sous forme de film mince sur la paroi intérieure. SO₃ gazeux, préalablement dilué avec de l'air sec, est également introduit en haut des tubes. La réaction se produit à 70-80% dans le tiers supérieur des tubes [14].

L'épaisseur du film est contrôlée par la viscosité qui résulte du profil thermique imposé à la paroi refroidie. Il est nécessaire de connaître l'épaisseur du film, le profil des vitesses et la vitesse moyenne de l'écoulement qui permettent de connaître la capacité de traitement en liquide, et le temps de séjours ainsi que la répartition du temps de séjours [13]. Ces réacteurs sont caractérisés par (figure IV-1)

- L'écoulement de haut en bas d'une phase liquide sous forme de film mince le long de la paroi.
- L'écoulement d'une phase gazeuse dans la partie centrale du tube de haut en bas.
- Surface du tube comptée par unité de volume de liquide très importante, ce qui permet un transfert de chaleur efficace entre le liquide et la paroi.
- Transfert de masse possible à l'interface liquide-gaz.
- La réaction se déroule dans un très mince film réactionnel près de l'interface.
- La conversion sera d'autant plus importante que l'aire interfaciale est plus grande alors que la rétention du liquide n'a aucune influence, ce qui justifie le choix de ce réacteur.

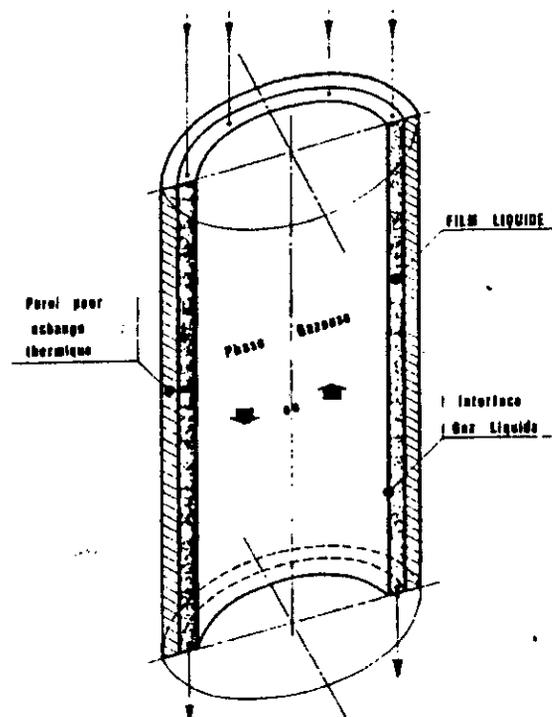


Figure IV-1 : Caractéristiques principales d'un appareil à film tombant utilisé en tant que réacteur [17].

La figure (IV-2) explique bien le processus de sulfonation dans un réacteur à film tombant :

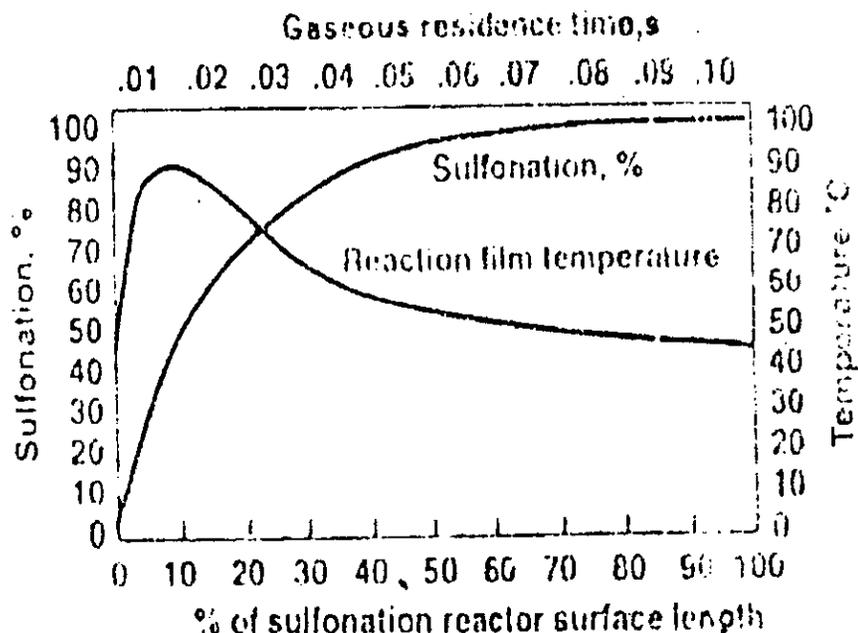


Figure IV-2 : Caractéristiques des sulfoneurs à film tombant [17].

La grande proportion de la réaction se produit dans le premier quart de longueur du réacteur, tandis que le reste du réacteur est utilisé essentiellement comme espace de vieillissement, c'est à dire pour l'achèvement de la réaction, ceci a pour effet une augmentation initiale de la température du film, produisant un endroit de surchauffe dont la température peut atteindre 90°C. le refroidissement est donc d'une grande importance, surtout au sommet du réacteur.

La technique du film peut être exploitée dans des appareils à couche mince mécaniquement agitées. L'agitation du film améliore le transfert de matière et l'échange thermique en paroi. La viscosité de milieu, du fait de l'agitation mécanique, n'a plus d'influence défavorable et le temps de séjour confère au produits une qualité constante. Tant par ses caractéristiques d'exploitation que par ses frais d'équipement, le réacteur à film tombant semble être le meilleur et marque en tout cas un sommet dans les techniques de sulfonation disponibles actuellement sur le marché des procédés industriels[17]

IV-2 Avantages et inconvénients des réacteurs à film tombant :

Le tableau (IV-2) représente les avantages et les inconvénients du réacteur à film tombant à parois lisses.

AVANTAGES	INCONVENIENTS
01 – Susceptible d'être utilisé pour une grande variété de matière première à sulfoner.	01 – Exige un équipement de précision sophistiqué.
02 – Grande efficacité et grande capacité de traitement.	02 – Exige une proportionnalisation précise des réactifs.
03 – Pour des réactions essentiellement stœchiométriques.	03 – Conservation spéciale si SO ₃ est utilisé.
04 – Produit de grande pureté.	04 – Grande chaleur de réaction mise en jeu par le SO ₃ gazeux.
05 – Pour des réactions essentiellement instantanées.	05 – SO ₃ est très fortement réactif, il peut conduire à des réactions secondaires et/ou des réactions excessives.
06 – Réduit les problèmes de corrosion.	06 – Le processus fonctionne en continu, ce qui nécessite des bacs de tailles convenables pour la matière première et le produit fini.
07 – Large intervalle de conditions opératoires.	
08 – Minimum de labour, d'opérations et de coût énergétique.	
09 – Investissement minimum.	
10 – Elimination des produits secondaires.	
11 – Echange de chaleur très efficace.	

Tableau IV-2 : Avantages et inconvénients du réacteur à film tombant [13].

IV-3 Choix du réacteur de sulfonation/sulfatation :

Les différentes formes géométriques des réacteurs dans lesquels se déroulent des réactions gaz-liquide doivent tenir compte des phénomènes compétitifs liés à :

- La thermodynamique chimique (solubilité des gaz, diffusivité des réactifs).
- Le transfert de matière et de chaleur de chaque côté de l'interface gaz-liquide (coefficients de transfert et l'aire interfaciale).

- La cinétique chimique (constante cinétique, ordre de la réaction, sélectivité).

Le choix du réacteur devant fonctionner dans des conditions hydrodynamiques et énergétiques optimales est conditionné par une parfaite connaissance des différents paramètres qui caractérisent ces phénomènes [13].

A partir des caractéristiques générales de la réaction de sulfonation, un certain nombre de critères de choix du réacteur de sulfonation peuvent être établis [13]. Nous pouvons les rassembler comme suit (figure IV-3) :

- Dilution de SO_3 dans la phase gazeuse pour tempérer la vitesse de la réaction.
- Grand rapport surface d'échange/volume du liquide.
- Ecoulement à co-courant de la phase liquide et la phase gazeuse.
- Court temps de séjour dans le réacteur.
- Bon mélangeage local de l'interface réactionnelle avec la masse de la phase liquide.
- Simplicité mécanique de construction du réacteur. Ses caractéristiques doivent être avantageuses.

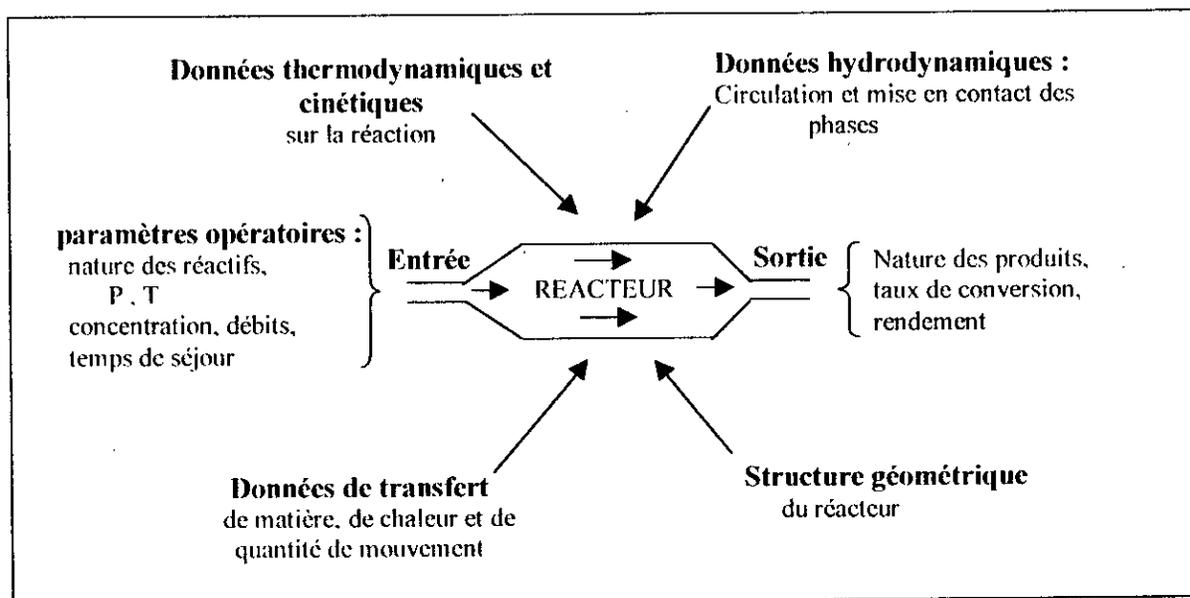
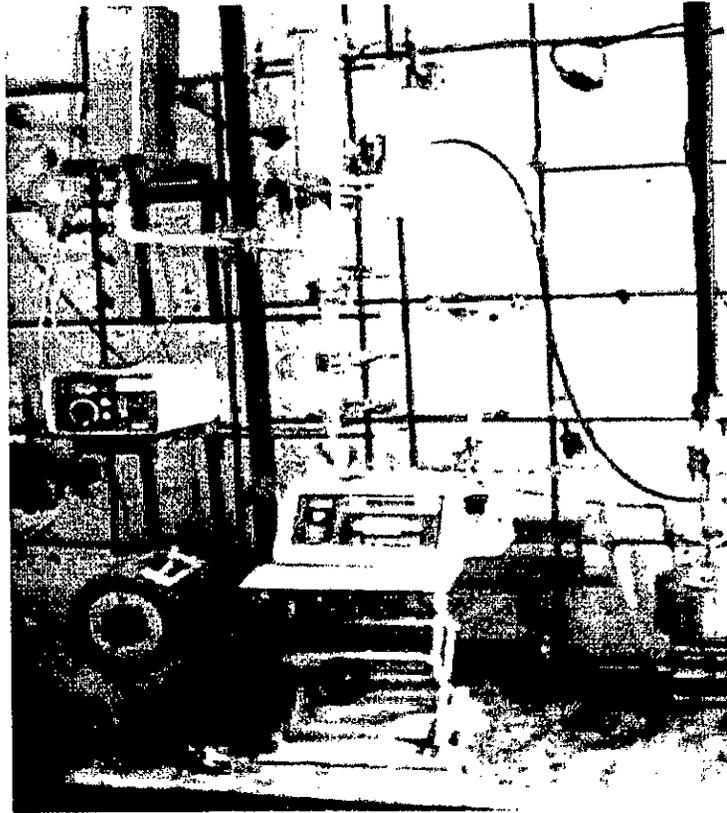


Figure IV-3 : Facteurs gouvernant le fonctionnement d'un réacteur.



L'installation de sulfatation

Partie
expérimentale

V- LE DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET ESSAIS DE SULFATATION

Introduction :

Nous allons procéder dans la partie expérimentale à la sulfatation en continu d'une coupe d'alcools gras éthoxylés (fournie par l'ENAD), par des mélange air-SO₃ gazeux, dans un réacteur à film tombant de longueur de 1.5m. Le but de ce travail est d'étudier les paramètres opératoires influençant la qualité de du produit synthétisé, à savoir :

- ❖ Le rapport molaire SO₃/AGE.
- ❖ Le taux de dilution SO₃ dans l'air.

L'installation complète de sulfatation comporte deux parties : une pour la synthèse de l'agent sulfonant (SO₃), et la partie sulfatation dont le réacteur à film tombant est le principal élément.

V-1 Caractérisation de la charge à Sulfater :

V-1-1 Analyse de le charge par les méthodes normalisées :

Les caractéristiques physico-chimiques de la charge organique (alcool gras éthoxylé) ont été déterminées par différentes méthodes d'analyses.

Ces propriétés sont rassemblées dans le tableau (V-1) suivant :

Propriétés	Méthodes de mesures	Valeurs
Aspect	-	Transparent
Densité	AFNOR NF T 60 101	0.906 à 18 °C
Viscosité (CST)	AFNOR NF T 60 100	28 mesuré à 25 °C
Point d'éclair (°C)	AFNOR NF M 07 019	265
Distillation		
Point initial (°C)	ASTM	260
Point 50% (°C)		320
Point final (°C)		360
Indice de réfraction		1.450
PH		6
Point de congélation (°C)		12

Tableau V-1 : Principales caractéristiques de la charge.

V-1-2 Analyse de la charge par la chromatographie en phase gazeuse :

L'analyse a été réalisée au centre de recherche et de développement (CRD de Boumerdès), à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse CHROMPACK CP 9003. Les conditions opératoires sont :

Colonne : CP-Sil 88 d'une longueur de 25m et d'un diamètre de 0.25mm

Détecteur (FID) à 300°C.

Injecteur (Split) à 270°C.

Température du four : 150 °C pendant 5 min

5 °C/min jusqu'à 200°C.

15 min en isotherme à 200 °C.

Le tableau (V-2) ci dessous donne la composition centésimale du mélange analysé.

Area % Report -- Channel A

File : c:\maitre\chrom\alco.005

Method : c:\maitre\methods\Trh.met

Sample ID : alcoolC12-C16

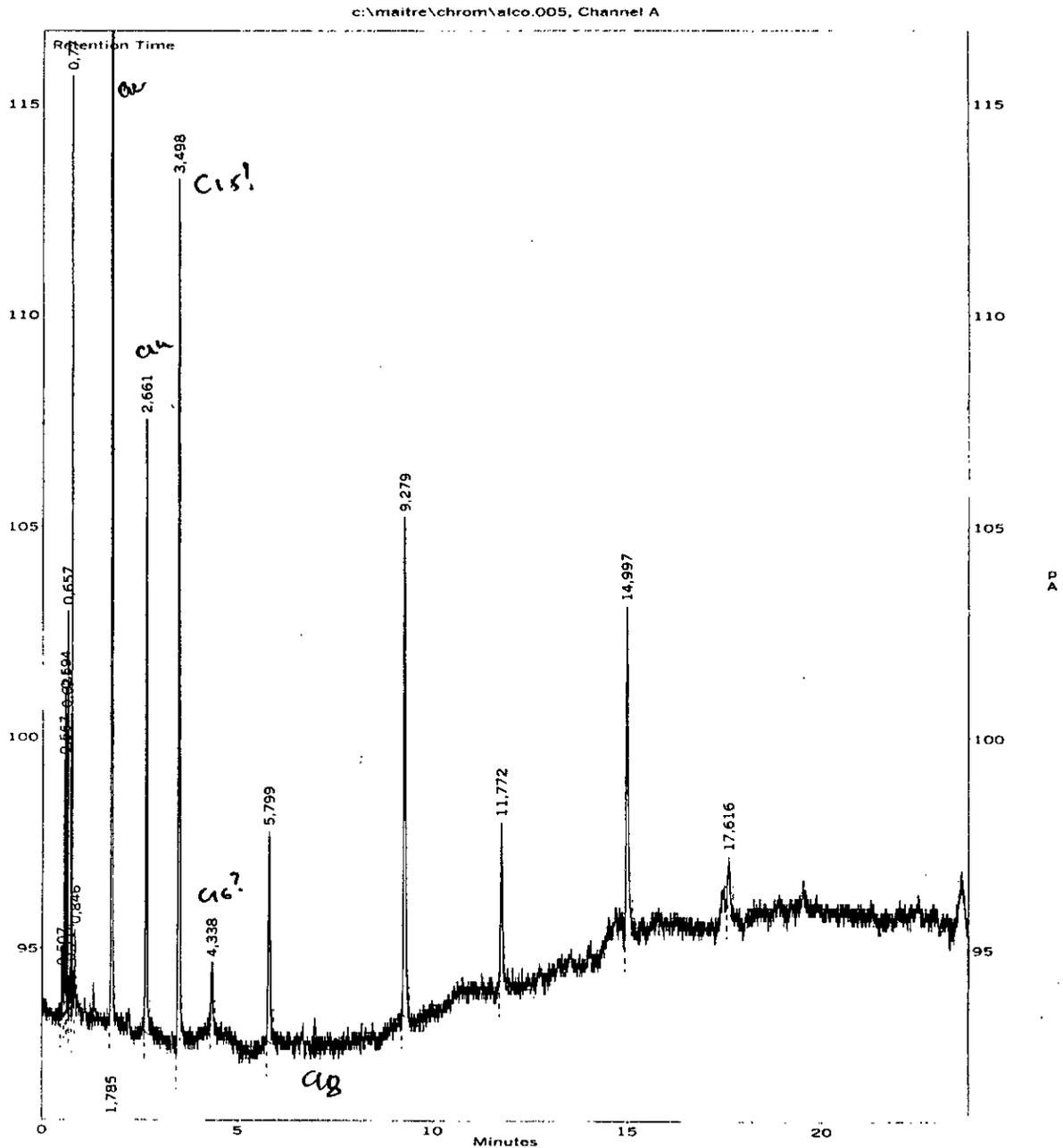
Acquired : May 27, 2001 9:42:17

User : System

Pkno	Ret. Time	Area	Area%	Height	Height%	Flags
1	0,507	269	0,831	102	0,592	BV
2	0,567	336	1,038	605	3,512	VV
3	0,594	596	1,841	763	4,430	VV
4	0,621	227	0,701	719	4,174	VV
5	0,657	671	2,072	966	5,608	VV
6	0,714	384	1,186	122	0,708	VV
7	0,771	533	1,646	2233	12,964	VV
8	0,846	239	0,738	211	1,225	VV
9	1,785	9248	28,563	4867	28,255	BV
10	2,661	3486	10,767	1458	8,464	BV
11	3,493	5466	16,882	2053	11,919	BB
12	4,338	508	1,569	156	0,906	BV
13	5,799	1768	5,460	504	2,926	BV
14	9,279	4164	12,861	1185	6,880	BV
15	11,772	1144	3,533	378	2,194	BV
16	14,997	2816	8,697	778	4,517	BV
17	17,616	523	1,615	125	0,726	BV
Totals		32378	100,000	17225	100,000	

Tableau V-2 : Composition centésimale de la charge.

Le chromatogramme de la coupe d'alcools éthoxylés obtenu par la CPG, est donné ci-dessous :



Graphique V-1 : Chromatogramme de la charge .

- L'identification des pics est difficile à effectuer, cela est dû au manque des spectres de référence (les étalons).
- Deux spectres ont été identifiés (pics : TR = 1.788 pic 10 : TR= 2.661) qui correspondent respectivement aux alcools gras éthoxylés : $C_{12}H_{26}O_3$, $C_{14}H_{30}O_3$

Il y a lieu de souligner ici la différence de distribution en atomes de carbone de l'échantillon avec celle qui est donnée dans la fiche technique (annexe A) de ce même produit.

V-2 Dispositif expérimental de Sulfatation :

Le dispositif comporte deux parties :

- Une installation de synthèse de l'anhydride sulfurique.
- Un réacteur de sulfonation.

V-2-1 Installation de synthèse de l'agent Sulfatant (SO₃) :

A / Description de l'installation de synthèse de SO₃ liquide :

Cette installation est schématisée par la figure (V-1).

Les principaux éléments de l'installation sont :

- Un four de conversion catalytique de SO₃ de 23.5 cm de longueur et de 2 cm de diamètre.
- deux colonnes pour le séchage des gaz SO₂ et O₂.
- deux débitmètres pour O₂ et SO₂.
- Un réfrigérant à circulation d'eau.
- Burette de réception du SO₃ liquide.
- Un thermostat pour réguler la température du four de conversion [17].

Le procédé utilisé pour la synthèse du trioxyde de soufre est le procédé par contact. Celui ci est obtenu par oxydation catalytique du dioxyde de soufre (SO₂) par passage d'un mélange de proportions stœchiométriques d'oxygène et de dioxyde de soufre sur un lit catalytique à base d'hémipentaoxyde de vanadium (V₂O₅) à une température compris entre 450 et 500°C

Selon la réaction suivante : [17]



Une augmentation de la température limite la formation de SO_3 et l'excès d' O_2 favorise l'élimination complète du SO_2 [11].

Les réactifs utilisés (gaz SO_2 , O_2) sont préalablement desséchés sur les colonnes de ponces Sulfuriques avant l'entrée au four.

A la sortie du four, le SO_3 condensé est recueilli dans une burette de réception.

Ce produit est incolore, il doit être conservé à l'abri de l'humidité et à une température comprise entre 20 et 35°C afin d'éviter sa cristallisation [17,11].

B/ Protocole opératoire :

Le SO_3 liquide a été synthétisé en suivant rigoureusement le protocole expérimental suivant :

- Mettre en route le chauffage du four catalytique.
- Vérifier que les colonnes desséchantes d'oxygène et de dioxyde de soufre sont bien garnies de ponce sulfurique et qu'elles sont reliées au four.
- Bien adapter la burette de réception du SO_3 à la sortie du réfrigérant. Celle ci doit être parfaitement propre et sèche.
- Envoyer de l'eau tiède dans le réfrigérant.
- Mettre en route le chauffage du four jusqu'à une température de 460°C.
- Envoyer dans le four un courant d'oxygène fixé à 20 l/h et un courant de SO_2 fixé à 30 l/h.
- Après production de la quantité désirée de SO_3 , nous devons effectuer les opérations suivantes :
- Arrêter le chauffage du four.
- Fermer la bouteille de SO_2 .
- Couper la réfrigération.
- Balayer l'installation par un léger courant d'oxygène jusqu'à ce que la température du four soit inférieure à 100°C, une fois que cette température est atteinte, fermer la bouteille d'oxygène.

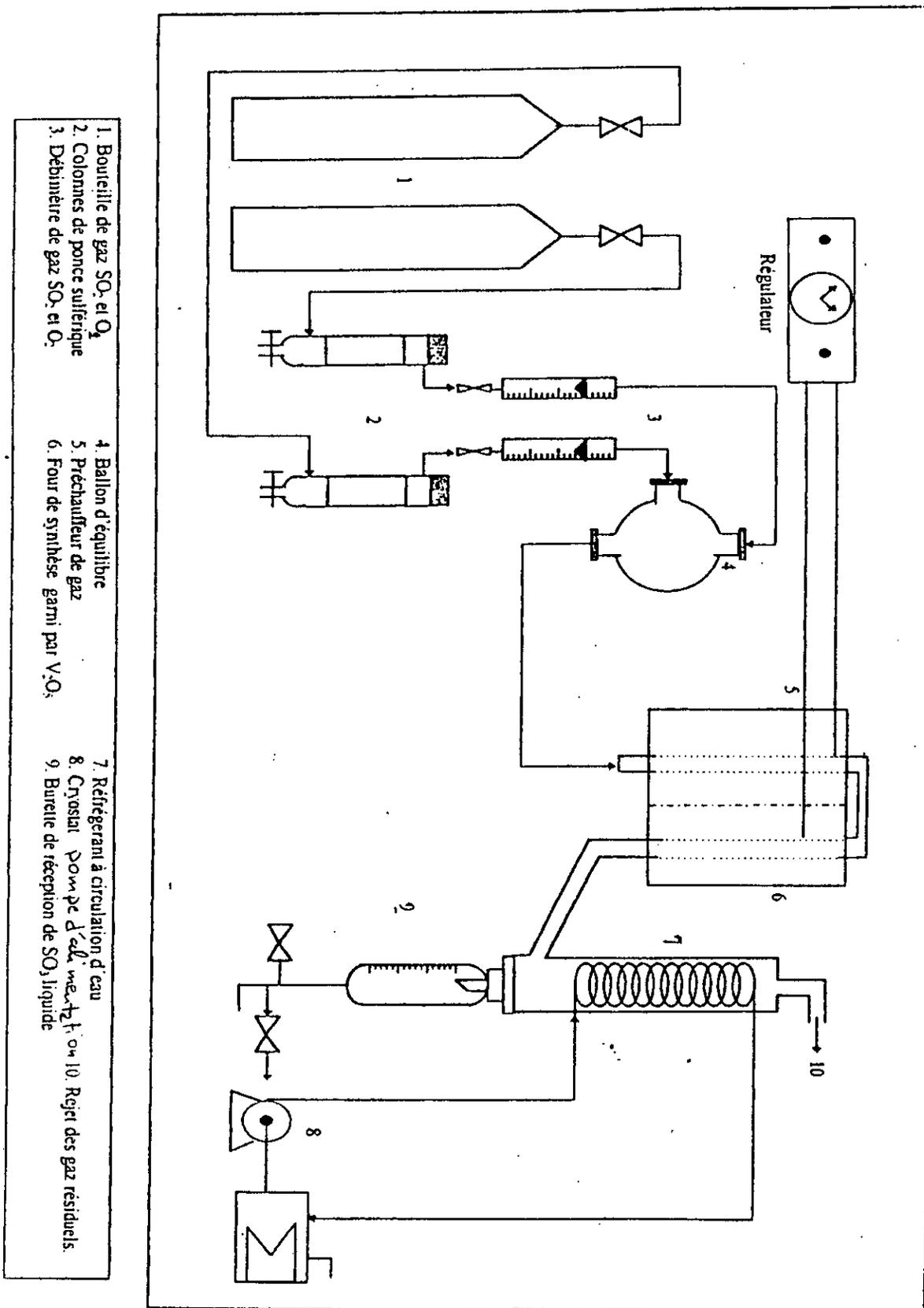


FIGURE (V - 1) : Schéma de l'installation de synthèse de SO₃ liquide [16].

V-2-2 Sulfonation en continu :

A/ Description de l'installation de sulfonation :

Après avoir obtenu la quantité désirée en SO_3 liquide. Nous procédons à une deuxième étape qui est la sulfonation en continu.

L'installation est représentée par la figure(V-2), elle est composée des éléments suivants :

- Réacteur à film tombant de 150 cm de longueur et de 8 mm de diamètre interne.
- Pompe d'alimentation de la charge organique.
- Cryostat à circulation d'eau.
- Seringue électrique.
- Evaporateur du trioxyde de soufre liquide.
- Préchauffeur d'air.
- Une burette contenant du SO_3 liquide.
- Un ballon récepteur de l'acide sulfonique.

B/ Protocole opératoire :

Les étapes à suivre sont les suivantes :

- Mettre en route le chauffage de l'évaporateur de SO_3 liquide et du préchauffeur d'air.
- Mettre en route la réfrigération du réacteur à film (température de l'eau réglée à 35°C).

Lorsque les températures de consigne de l'évaporateur et du préchauffeur d'air sont atteintes.

- Mettre en route le compresseur d'air et régler le débit selon le taux de dilution envisagé.
- Mettre en route la pompe d'alimentation de la charge.
- Transférer le SO_3 liquide dans la seringue électrique et mettre en route cette dernière.
- Après production de la quantité désirée d'acide sulfonique :
- Eteindre la seringue électrique.

- Arrêter le chauffage de l'évaporateur.
- Arrêter la pompe d'alimentation de la charge organique.
- Arrêter le compresseur d'air.
- Couper la réfrigération du réacteur à film.
- Retirer le ballon récepteur de l'acide sulfonique et transvaser le contenu dans un bûcher puis procéder à sa neutralisation.

Pour les différents essais nous avons obtenu :

- Au début de l'expérience de sulfonation (après 10 minutes) le film commence à s'étaler sur la paroi du réacteur à film de façon uniforme, on remarque que le film est visqueux et d'une couleur marron.
- Après 20 minutes, le film est totalement formé sur la paroi du réacteur, le film est d'une couleur foncée.

V-3 Neutralisation de l'acide sulfonique :

On procède à la neutralisation de l'acide sulfonique par de la soude à 30% jusqu'à obtenir un pH légèrement basique.

Cette opération se fait sous agitation mécanique en veillant à refroidir le bûcher par un bain d'eau froide (réaction très exothermique).

En neutralisant l'acide sulfonique avec du NaOH 30%, on remarque que le produit s'éclaircit et devient de consistance pâteuse.

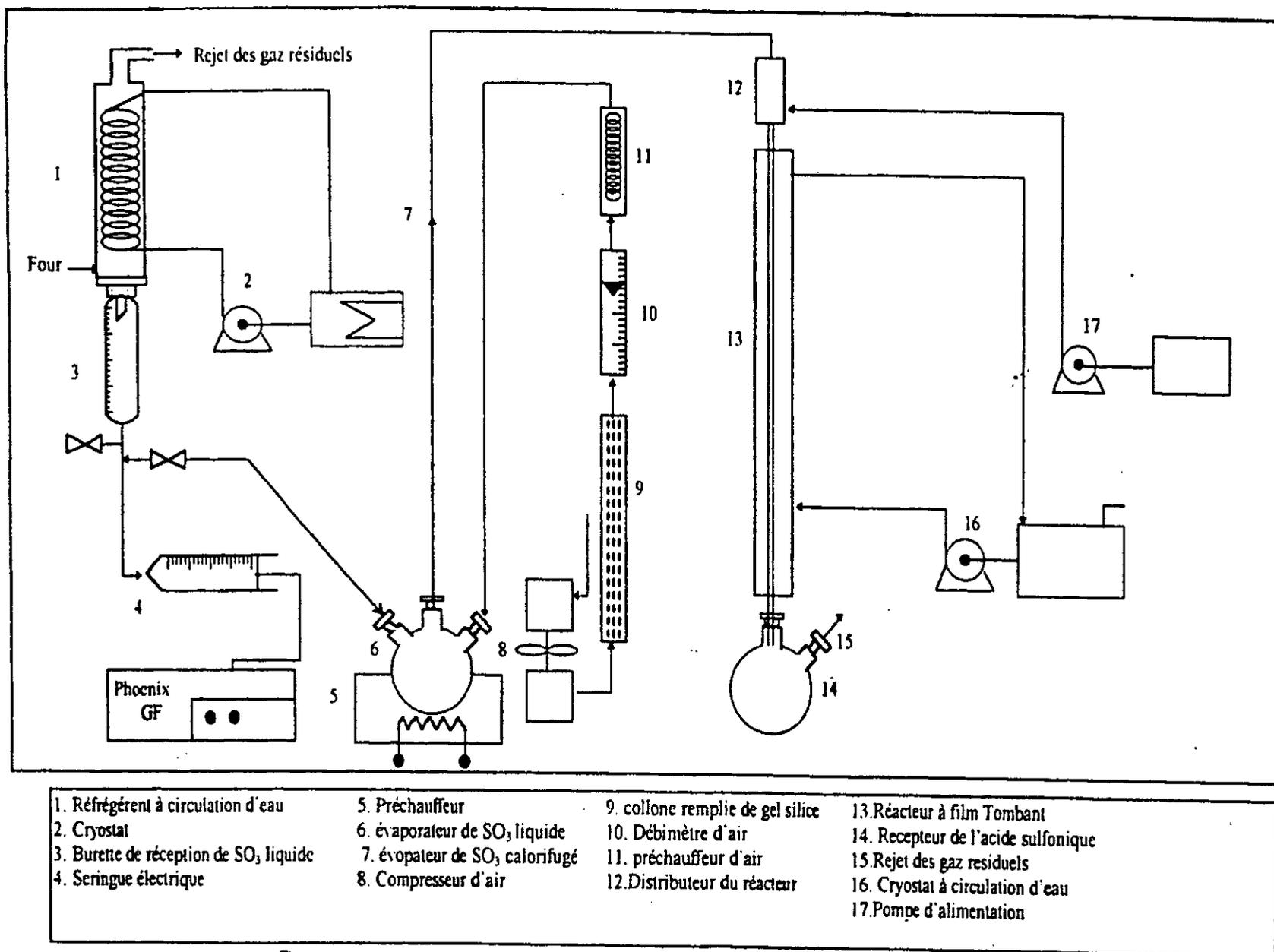


FIGURE (V - 2) : Schéma de l'installation de sulfonation en continu [16].

V-4 Etude de l'influence des paramètres opératoires sur la qualité des produits synthétisés :

A fin d'étudier l'influence des paramètres opératoires sur la qualité du produit synthétisé, nous avons utilisé un logiciel de statistique (STATISTICA) [25], nous avons adopté le plan factoriel complet (4 expériences) et le plan composite central comportant .. total 12 essais (plan composite est donné en annexe G) Les expériences de sulfonation ont été effectuées à des rapport molaires SO_3 / AGE de 1.00- 1.10, tandis que le taux de dilution de SO_3 dans l'air varie de 1 à 5% vol. Sachant que le rapport molaire et le taux de dilution utilisés en industrie pour la sulfatation des alcools gras éthoxylés sont 1.03 et 3 respectivement [23].

Le débit de la charge organique (alcool gras éthoxylé) est fixé à 180 ml/ heure (0.651 mol/h) pour toutes les expériences.

❖ Paramètres fixes :

- Température de la charge organique est de 25°C.
- Température de l'eau de refroidissement est réglée à 35°C.
- Longueur du réacteur est de 1.5 m et 8 mm de diamètre intérieur.

❖ Les réponses à optimiser :

- La pâte doit contenir 30-70% de matière active anionique.
- La couleur KLETT : 10-20 pour 5% de matière active et un filtre n° 42 (40 mm).
- Teneur en dioxane dans la pâte doit être < 100 ppm.

Les débits molaires de SO_3 (D_{SO_3}) et d'air (D_{air}) sont calculés par les relations suivantes :

◆ Rapport molaire :

$$RM = D_{SO_3} / D_{AGE}$$

$$D_{SO_3} = RM \cdot D_{AGE}$$

◆ Taux de dilution

$$\tau (\%) = (D_{SO_3} / D_{Air}) \cdot 100$$

D'où

$$D_{\text{air}} = [\text{RM}/\tau (\%)] \cdot [D_{\text{AGE}} \cdot 100]$$

Avec :

$$d_{\text{SO}_3} = 1.922 \quad \text{MM}_{\text{SO}_3} = 80$$

$$d_{\text{AGE}} = 0.905 \quad \text{MM}_{\text{AGE}} = 250$$

◆ **Débit molaire de l'alcool gras éthoxylé :**

$$D_{\text{AGE}} (\text{mol/h}) = (180 \cdot 0,905) / 250 = 0.652 \text{ (fixé une fois pour toute)}$$

◆ **Débit volumique de SO₃ liquide :**

$$D_{\text{SO}_3} (\text{mol/h}) = 0.652 \cdot \text{RM}$$

$$D_{\text{SO}_3} (\text{ml/h}) = (0,652 \cdot \text{RM} / 1.922) \cdot 80 = 27,138 \cdot \text{RM}$$

$D_{\text{SO}_3} (\text{ml/h}) = 27,14 \cdot \text{RM}$

◆ **Débit d'air :**

En assimilant l'air à un gaz parfait, nous pouvons tirer le volume molaire (VM) aux conditions de travail (20°C et 1 atm), VM = 24.04 l/mol

$$D_{\text{air}} (\text{l/h}) = [\text{RM} \cdot 0.652 / \tau (\%)] \cdot 24.04 \cdot 100$$

$D_{\text{air}} (\text{l/h}) = 1567,41 \cdot \text{RM} / \tau (\%)$

Le tableau (V-3) rassemble les valeurs du débit d'air et du débit mesuré et affiché de SO₃ liquide correspondants aux taux de dilution et aux rapports molaires désirés.

Essai n°	Rapport molaire	Taux de dilution	Débit SO ₃ mesuré (ml/h)	Débit SO ₃ affiché (ml/h)	Débit d'air (l/h)
1	1.05	3.00	28.50	42.8	549
2	1.05	0.17	28.50	42.8	9681
3	1.10	1.00	29.85	44.7	1724
4	1.05	3.00	28.50	42.8	549
5	1.05	3.00	28.50	42.8	549
6	1.10	5.00	29.85	44.7	345
7	1.05	3.00	28.50	42.8	549
8	0.98	3.00	26.58	40.1	512
9	1.00	1.00	27.14	40.9	1567
10	1.05	5.82	28.50	42.8	282
11	1.12071	3.00	30.41	45.5	585
12	1.00	5.00	27.14	40.9	313

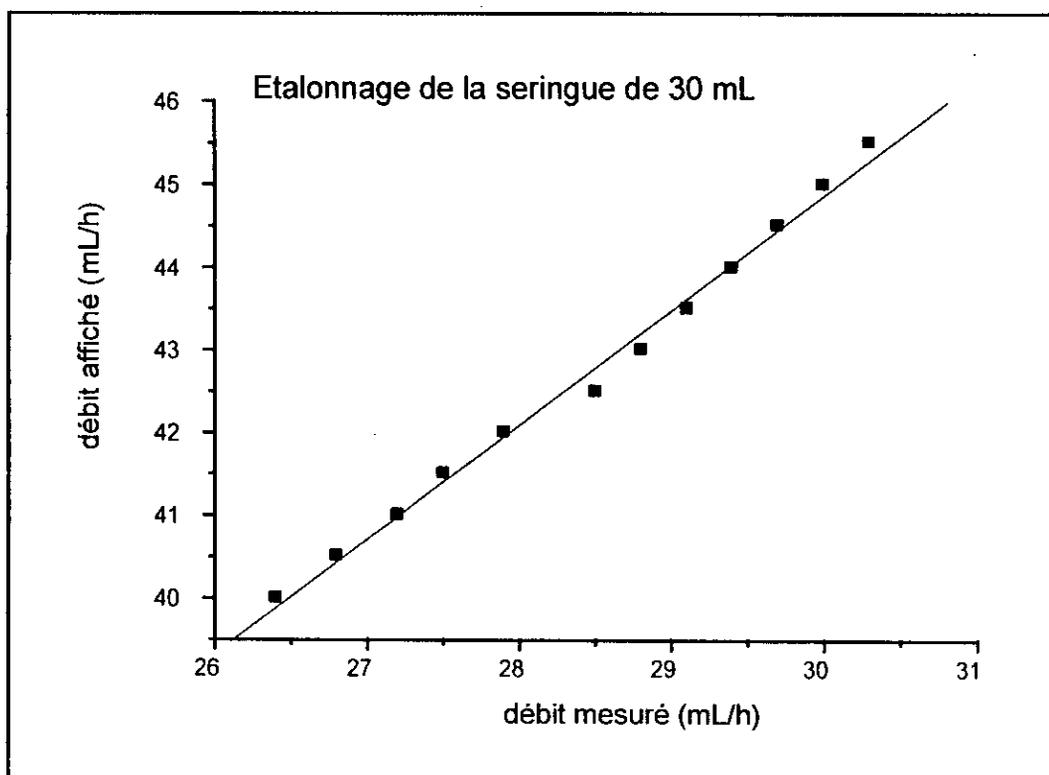
Tableau (V-3) : les débits d'air et de trioxyde de soufre pour chaque taux de dilution et rapport molaire.

❖ **Etalonnage de la seringue :**

Débit affiché (ml/h)	Débit réel mesuré (ml/h)
40,0	26,4
40,5	26,8
41,0	27,2
41,5	27,5
42,0	27,9
42,5	28,5
43,0	28,8
43,5	29,1
44,0	29,4
44,5	29,7
45,0	30,0
45,5	30,3

Seringue électrique **PHOENIX GF**

Tableau (V-4) : débits d'étalonnage de la seringue.



Graphique V-2 : courbe d'étalonnage de la seringue.

$$Y = A + B * X$$

$$\text{débit affiché} = 3,33816 + 1,38449 \cdot \text{débit mesuré}$$

$$R^2 = 0,99335$$

❖ **Remarque :**

Nous ne pouvons pas réaliser l'expérience deux par ce que nous ne pouvons pas atteindre un débit d'air de 9681 l/h dans cette installation .

VI - ANALYSE ET CARACTERISATION DES TENSIO-ACTIFS SYNTHETISES

Dans cette partie, nous allons caractériser le produit synthétisé par différentes méthodes d'analyse normalisées qui sont :

- La teneur en eau.
- La teneur en matière active.
- La couleur KLETT.
- La tension superficielle.
- La concentration micellaire critique.
- La teneur en huile libre.

VI-1 Détermination de la teneur en eau :

Cette méthode consiste à peser une quantité du produit et noter sa masse après chaque séchage (à une température de 105°C).

On arrête le séchage quand la différence des deux pesées successives devient nulle.

La teneur en eau (T_{eau}) est donnée par la relation suivante :

$$T_{eau} (\%) = ((m_0 - m) / m_0) \cdot 100$$

m_0 (g) : Masse de la prise d'essai.

m (g) : Masse du produit après séchage.

Les résultats expérimentaux sont représentés dans le tableaux (VI-1) :

Essai n°	m_0	m	$T_{\text{eau}} (\%)$
1	1.9808	0.8802	55.56
2	-	-	-
3	1.9064	1.2900	32.33
4	2.2286	1.3214	40.70
5	1.8427	1.0494	44.04
6	1.9064	1.2900	38.89
7	1.9742	1.0697	45.81
8	2.0245	1.2703	37.25
9	2.5030	1.4429	42.35
10	1.9245	1.1591	39.77
11	1.4445	0.9941	31.18
12	1.5999	0.9723	39.22

Tableau VI-1 : Teneurs en eau pour les différents échantillons.

VI-2 Détermination de la teneur en matière active anionique :

A/ Principe :

Celle-ci fait l'objet de la norme NFT 73-258 (donnée en annexe B). Elle consiste à doser dans un milieu composé de deux phases : eau-chloroforme, la matière active anionique par titrage volumétrique à l'aide d'une solution étalonnée de matière active cationique (chlorure de benzéthonium) en présence d'un indicateur qui est un mélange de colorant cationique (Bromure de dimidium) et de colorant anionique (bleu désulfine VN 150).

B/ Protocole opératoire :

Le mode opératoire à suivre est le suivant :

- Dissoudre une prise d'essai de matière active (1.5g) dans de l'eau distillée. Ajouter quelques gouttes de phénolphaléine et neutraliser jusqu'à la teinte rose pale soit par NaOH soit par du H_2SO_4 selon le cas.
- Transvaser dans une fiole jaugée de 1 litre et ajuster au volume avec de l'eau bien mélanger et prélever à l'aide d'une pipette de 25 ml la solution, introduire cette dernière dans un erlen rodé puis ajouter 10 ml d'eau et 15 ml de chloroforme et 10 ml de solution d'indicateur mixte.

- Titrer avec la solution de benzéthonium 0.004M et noter le volume correspondant au virage de la couleur rose pale au bleu-gris pale.

❖ Observations :

Lors du titrage avec la solution de benzéthonium, on remarque que l'émulsion se casse en deux phases :

La première est laiteuse et la seconde est d'une couleur rose.

A la fin du titrage la couleur rose pale passe au bleu tandis que la phase laiteuse devient verte.

La teneur en matière active anionique humide est égale :

$$TMA_1(\%) = \frac{V.T.1000.M_{AESNa}}{25.m_0.1000} \cdot 1000 = \frac{4.V.T.M_{AESNa}}{m_0}$$

$$TMA_1(\%) = 5,63.V / m_0$$

Avec :

$M_{AESNa} = 352\text{g/mole}$: masse molaire de la matière active anionique

m_0 : masse en grammes de la prise d'essai

T : molarité de la solution de chlorure de benzéthonium (0.004M)

V : volume en millilitres de la solution de chlorure de benzéthonium utilisé pour le titrage

La teneur en matière active anionique par rapport au produit sec (TMA_2) est donnée par la relation suivante :

$$TMA_2(\%) = \frac{TMA_1(\%)}{100 - T_{\text{eau}}(\%)} \cdot 100$$

où :

T_{eau} : Teneur en eau.

VI-2-1 plan factoriel complet (plan de 1^{er} ordre) [25] :

Les résultats expérimentaux de la TMA₂ sont représentés dans le tableau (VI-2) .

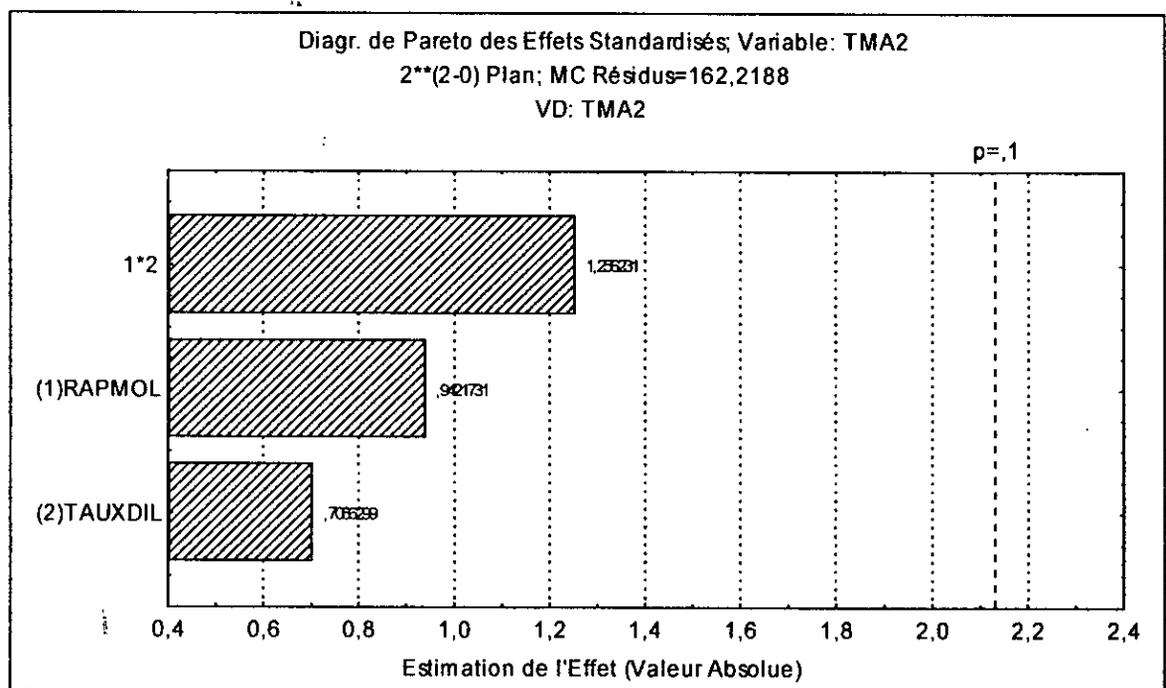
Essai n°	Rap.mol	Taux.dil	T _{eau} (%)	TMA ₁ (%)	TMA ₂ (%)	C.KLETT
3	1.1	1	32.33	30.78	45.48	780
6	1.1	5	38.89	43.17	70.64	75
9	1	1	42.35	28.91	50.14	1000
12	1	5	39.22	26.28	43.23	820

Tableau VI-2 : Résultats expérimentaux pour les différents essais.

❖ Interprétation des résultats :

- ◆ Influence des paramètres opératoires sur la TMA₂ (carte de PARETO des effets (graphique VI-1)) :

$$TMA2 = 180,625 - 120 x - 81,75 y + 80 xy$$



Graphique VI-1 : Carte de PARETO des effets pour la TMA₂

De ce diagramme de PARETO nous remarquons qu'aucun terme est significatif au seuil de signification de 10%, même à un seuil de 20%. Cela nous laisse conclure qu'un modèle de 1^{er} degré (plan factoriel de 1^{er} ordre) ne décrit pas correctement la TMA₂.

VI-2-2 Plan composite central (plan de 2^{ème} ordre) [25] :

les résultats expérimentaux de la TMA₂ sont représentés dans le tableau (VI-2') :

N° essai	Rap. molaire SO ₃ /AGE	Taux dilution SO ₃ /air	TMA ₁ (%)	T _{eau} (%)	TMA ₂ (%)
1	1,05	3,00	32.56	55.56	73.27
2	1,05	0,17	-	-	-
3	1,10	1,00	30.78	32.33	45.48
4	1,05	3,00	41.30	40.70	69.64
5	1,05	3,00	37.54	44.04	67.08
6	1,10	5,00	43.17	38.89	70.64
7	1,05	3,00	36.63	45.81	71.01
8	0,98	3,00	42.42	37.25	67.60
9	1,00	1,00	28.91	42.35	50.14
10	1,05	5,83	35.68	39.77	59.23
11	1,12	3,00	42.05	31.18	61.10
12	1,00	5,00	26.28	39.22	43.23

Tableau VI-2' : teneurs en matière active anionique par rapport aux produits humides (TMA₁) et aux produits secs (TMA₂).
Teneurs en eau pour différents échantillons.

❖ **Interprétation et discussion des résultats de la TMA₂:**

◆ **Interprétations des effets des facteurs étudiés sur la TMA₂ :**

Les effets des différents facteurs sont traduits sur le diagramme de PARETO (graphique VI-2).

- Au seuil de signification de 5%, seul le terme (taux de dilution)² est significatif, il influe négativement sur la TMA₂ car il est de signe négatif.

On aurait du s'attendre à l'effet inverse, c'est à dire une augmentation du rendement (de la conversion) du fait qu'une diminution du taux de dilution implique un plus grand débit gazeux (Reynolds est plus grand), donc une agitation du film plus importante (transfert de matière et de chaleur accru).

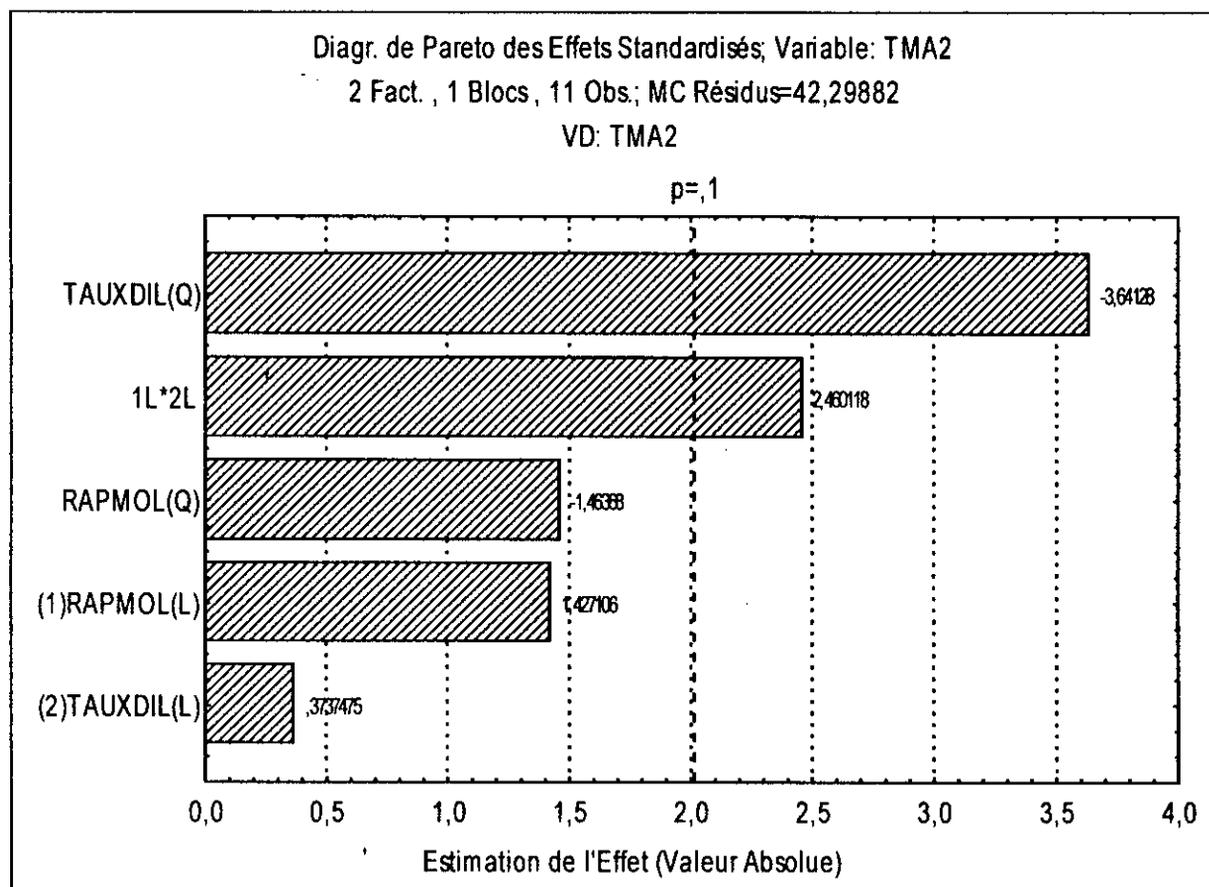
Cependant, au vu de la viscosité très élevée du produit dans le réacteur cet effet devient négligeable. Cette viscosité est tellement grande, ainsi que l'épaisseur du film, nous avons

enregistré à deux reprises un bouchage du réacteur, malgré les mesures prises pour réchauffer le réacteur (eau réglée à 35°C comme recommandé dans les réacteurs BALLESTRA [23]) .

- Au seuil de signification de 10%, seul le terme (taux de dilution)² et $RM \cdot \tau$ sont significatifs, avec une influence toujours négative de τ^2 sur la TMA_2 tandis que $RM \cdot \tau$ influe positivement sur la TMA_2 (car il est de signe positif).

Un rapport molaire plus grand implique une concentration en SO_3 plus importante et donc une conversion plus importante.

$$\text{MODELE : } TMA_2 = -1464,16 + 3059,74 x - 1554,52 x^2 - 63,27 y - 2,96 y^2 + 80 xy$$



Graphique VI-2 : Carte de PARETO des effets pour la TMA_2

♦ **Interprétation de la TMA_2 représenté sur le plan composite (figure VI-1) :**

Pour un taux de dilution constant égal a 5%, on remarque que la TMA_2 augmente avec l'augmentation de RM.

Pour RM constant égal a 1.05%, lorsque le taux de dilution diminue la TMA_2 augmente (voir figure (VI-2), ceci peut s'expliquer par le fait que la diminution du taux de dilution provoque l'augmentation du débit d'air, donc création d'ondulations à l'interface réactionnelle, ce qui augmente la turbulence et permet un bon transfert de chaleur et de matière.

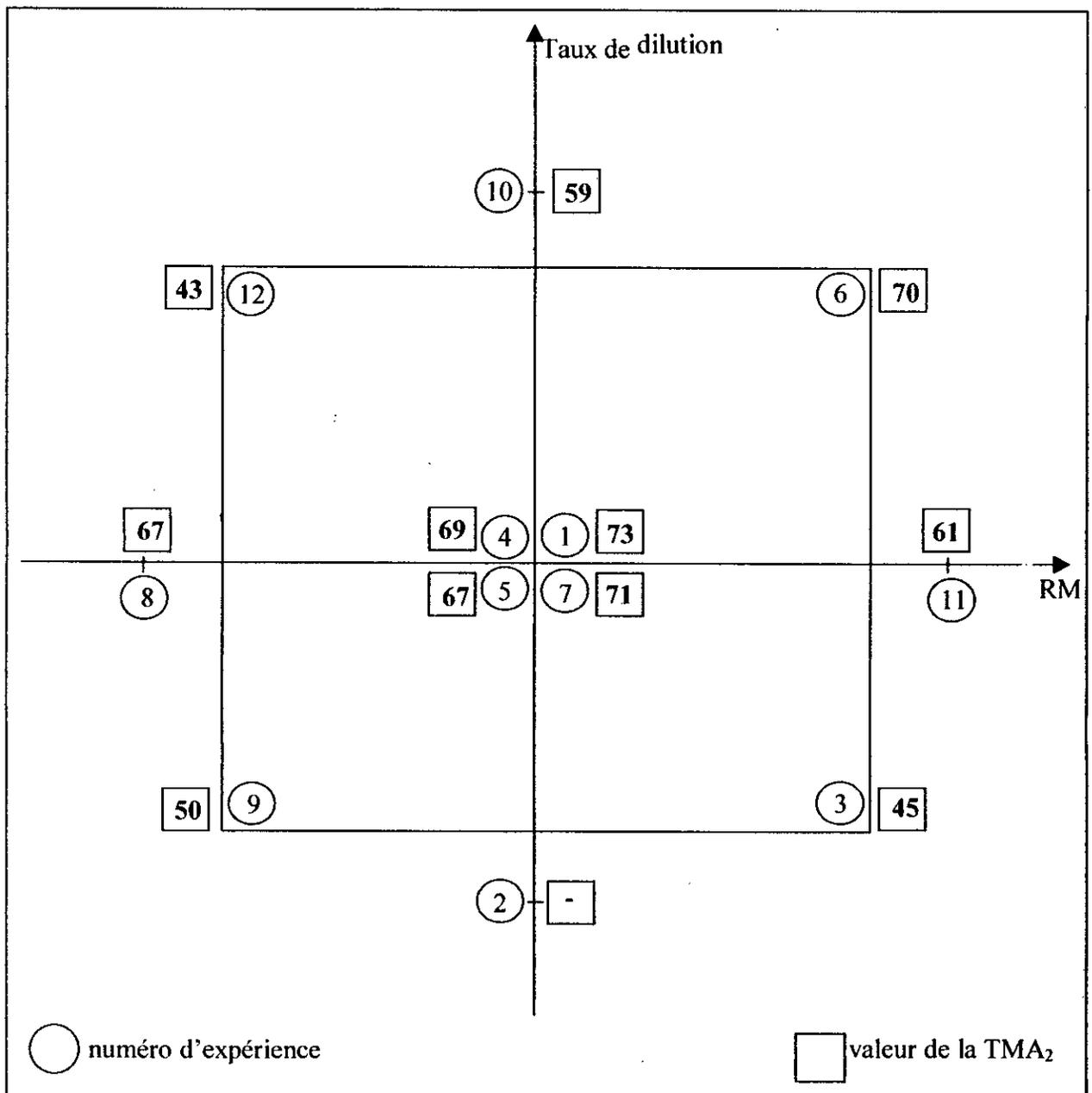
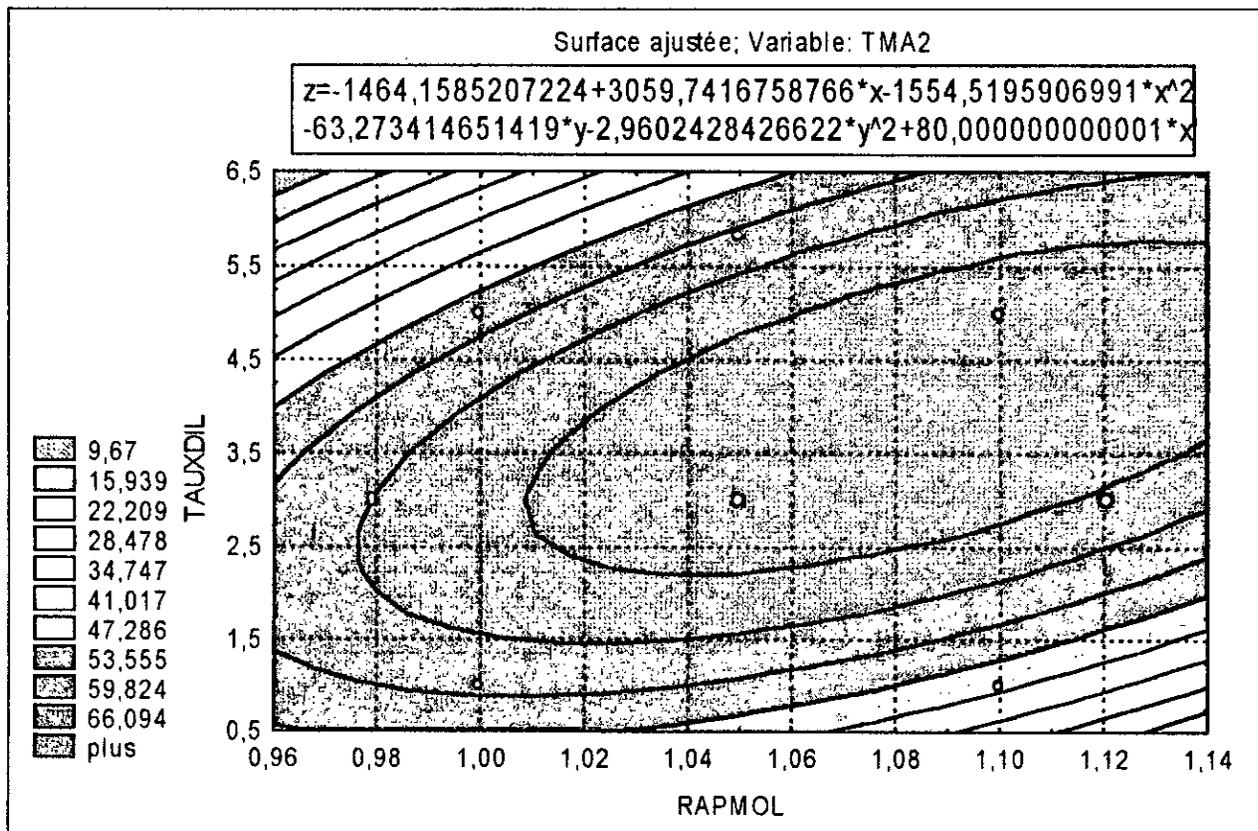


Figure VI-1 : Représentation des valeurs de la TMA_2 dans le plan composite.

◆ Interprétation des surfaces de réponse (graphique VI-3) :

La couleur marron foncé représente la zone du plan où une valeur supérieure à 66.09% de TMA₂ est obtenue

Le logiciel nous donne le maximum qui est de 72.4% pour RM = 1.1 et τ = 4% qui se trouve dans la zone colorée en marron. La grande valeur enregistrée expérimentalement est de 73.27% qui a pour coordonnées RM=1.05 et τ = 3.



Graphique VI-3 : surface de réponse de la TMA₂ en fonction du rapport molaire et le taux de dilution.

❖ **Calcul de l'optimum pour la TMA₂ en utilisant les conditions de SYLVESTRE (annexe D) :**

$$TMA_2 = -1464.16 + 3059.74 x - 1554.52 x^2 - 63.274 y - 2.96 y^2 + 80 xy$$

$$\frac{\partial TMA_2}{\partial x} = 3059.74 - 3109.04 x + 80 y \quad (1)$$

$$\frac{\partial TMA_2}{\partial y} = -63.27 - 5.92 y + 80 x \quad (2)$$

$$\frac{\partial^2 TMA_2}{\partial x^2} = -3109.04$$

$$\frac{\partial^2 TMA_2}{\partial y^2} = -5.92$$

$$\frac{\partial^2 TMA_2}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 TMA_2}{\partial y \partial x} = 80$$

De l'équation 1 et 2, nous pouvons calculer les valeurs de x et y, avec :

x : rapport molaire et y : taux de dilution.

$$x = 1.087$$

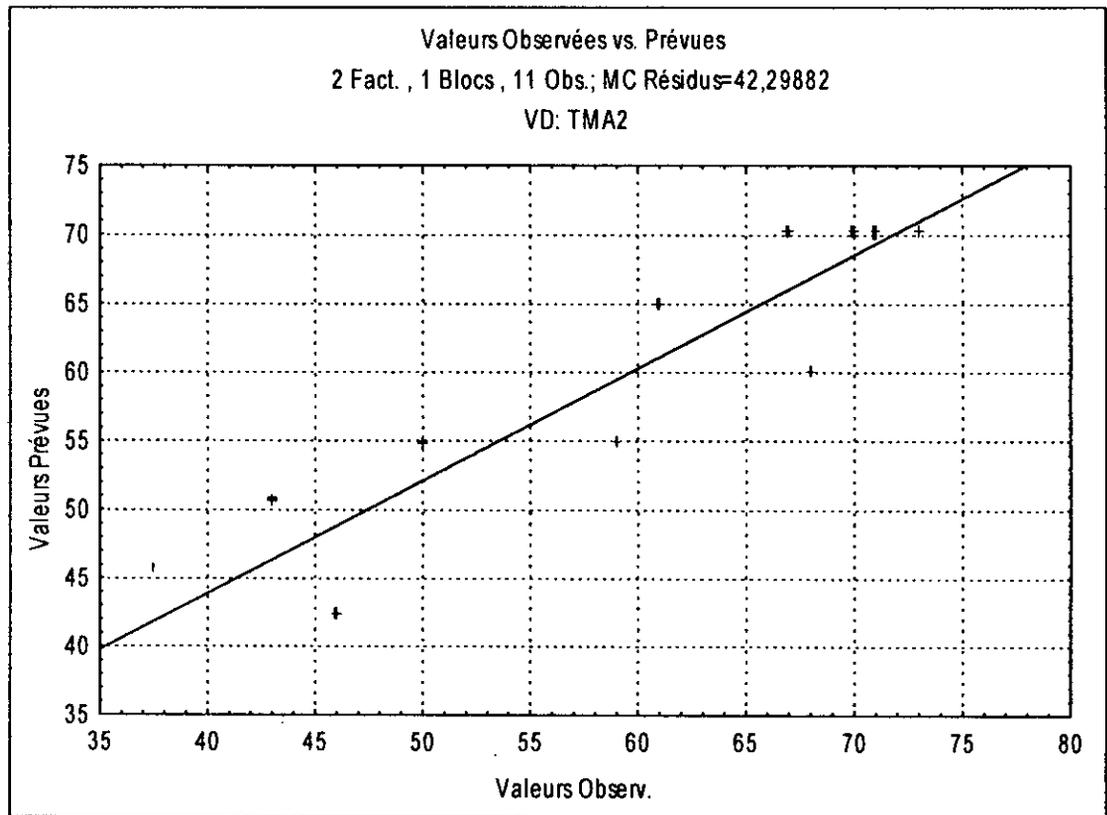
$$y = 4.001$$

$$D_1 = -3059.74$$

$$D_2 = \begin{vmatrix} -3109.04 & 80 \\ 80 & -5.92 \end{vmatrix} = 12005$$

on trouve $D_1 < 0$ et $D_2 > 0$ donc $TMA_2(1.087, 4.001) = 72.36$ est un maximum.

◆ **Précision du modèle :**



Graphique VI-4 : Précision du modèle de la TMA₂

Nous constatons que les valeurs observées et les valeurs prévues sont assez proches de la droite (voir graphique VI-4).

VI-3 Détermination de la couleur KLETT :

Cette méthode d'analyse fait l'objet de la norme donnée en annexe C.

A/ Principe :

La couleur KLETT est obtenue directement au moyen du colorimètre (photoélectrique modèle F-01) qui mesure le pourcentage de transmission avec un filtre n°42 (40mm) pour une cuve d'échantillon de 1cm d'épaisseur.

B/ Mode opératoire :

- Mesurer la couleur KLETT de l'échantillon dilué (1%(m/m) de matière active) selon la méthode :
- Calculer le poids d'échantillon nécessaire à 0.01g près, au moyen de l'équation suivante :
- Poids de l'échantillon(g) : $P = 100/TMA_1$
- Peser la quantité d'échantillon calculée dans un erlen, compléter à 100ml avec de l'eau distillée et homogénéiser.
- Dans les mêmes conditions, faire ensuite la mesure en remplaçant l'eau distillée par l'échantillon à mesurer.

Le calcul de la couleur KLETT se fait par la relation suivante :

Couleur KLETT= DO .1000

DO : densité optique.

Les résultats expérimentaux sont donnés dans le tableau(VI-3) :

Essais	Poids	Densité optique	Couleur KLETT
1	3.07	0.25	250
2	-	-	-
3	3.24	0.78	780
4	2.42	0.51	510
5	2.65	0.43	430
6	2.31	0.075	75
7	2.39	0.37	370
8	2.35	0.21	210
9	3.45	1	1000
10	2.80	0.5	500
11	2.38	0.64	640
12	3.80	0.82	820

Tableau VI-3 : les valeurs de la couleur KLETT pour les différents essais.

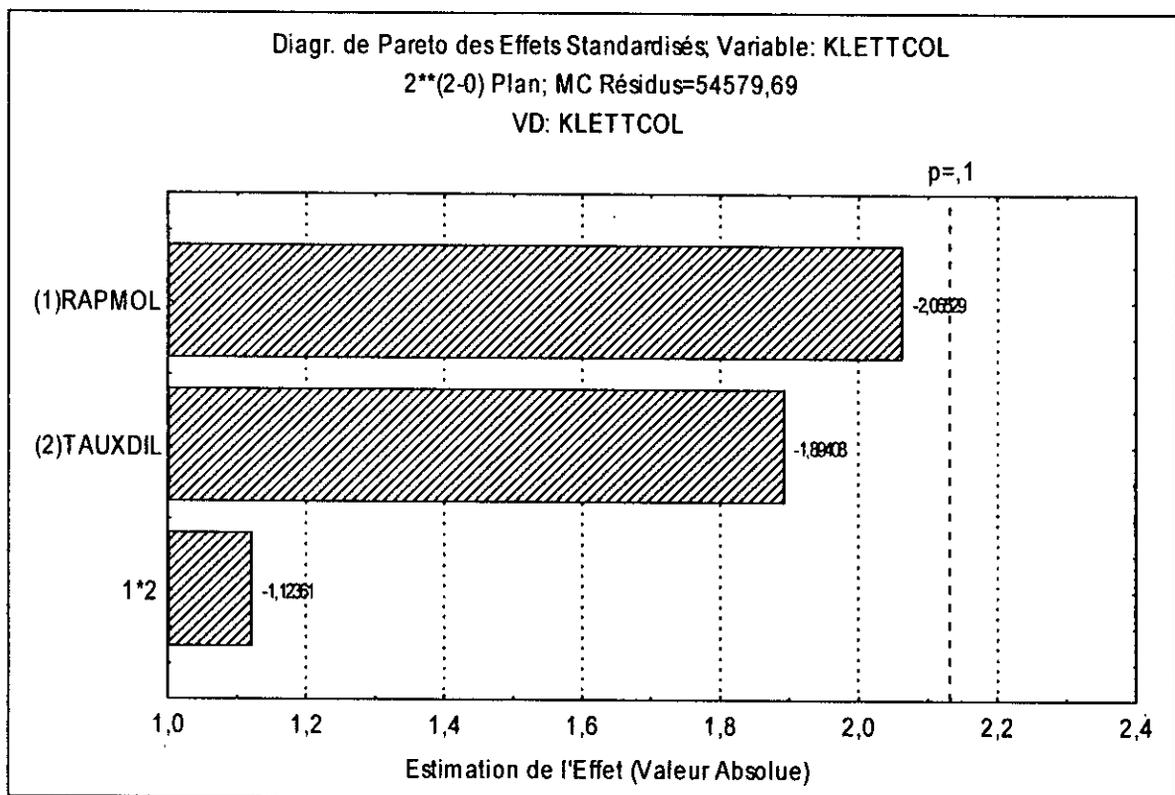
VI-3-1 Plan factoriel complet :

Les résultats expérimentaux de la couleur KLETT pour un plan de 1^{er} ordre sont inclus dans le tableau VI-3 (essais 3, 6, 9 et 12) :

❖ Interprétation des résultats :

◆ Influence des paramètres opératoires sur la couleur klett (carte de PARETO des effets (graphique VI-5)) :

$$\text{Couleur KLETT} = 1787,5 - 887,5 x + 1267,5 y - 1312,5 xy$$



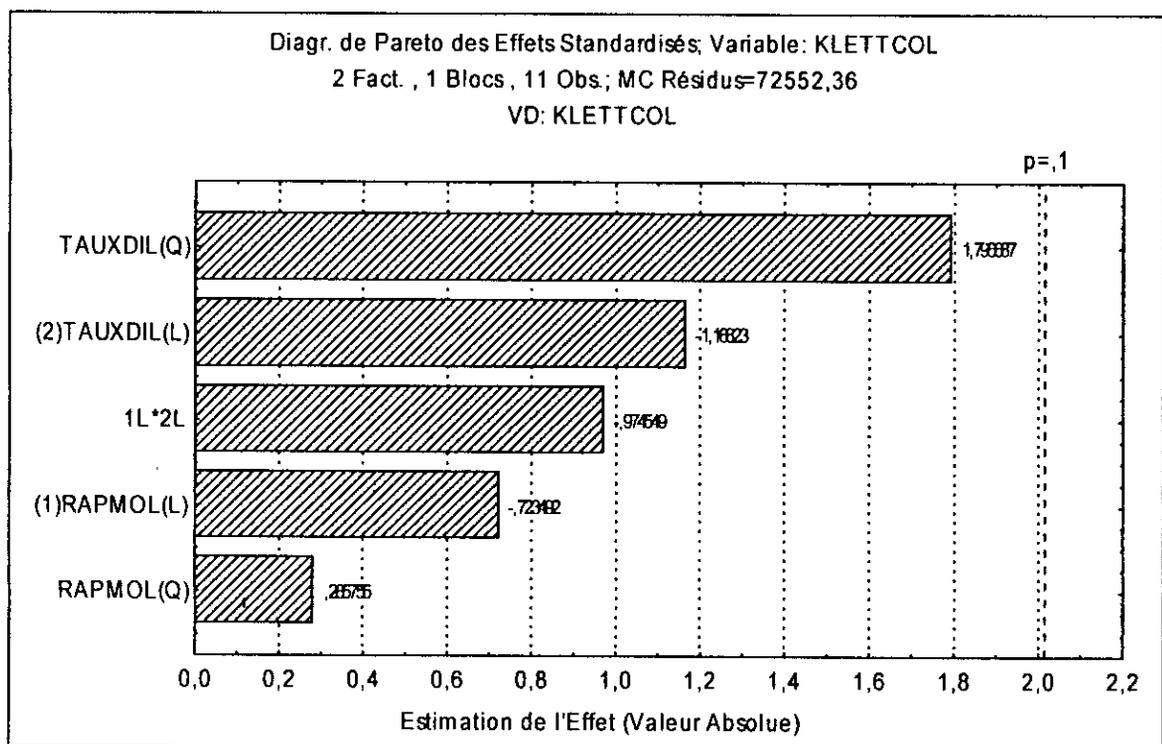
Graphique VI-5 : Carte de PARETO des effets pour la couleur KLETT.

De ce diagramme de PARETO nous remarquons qu'aucun terme est significatif au seuil de signification de 10%. Cela nous laisse conclure qu'un modèle de 1^{er} degré (plan factoriel de 1^{er} ordre) ne décrit pas correctement la couleur KLETT.

VI-3-3 Plan composite central :

◆ Interprétation des effets des facteurs sur la couleur KLETT à partir de la carte de PARETO (graphique VI-7) :

- Au seuil de signification de 10%, ni le rapport molaire ni le taux de dilution n'ont d'effets significatifs.
- De ce diagramme nous pouvons conclure que la couleur KLETT ne semble pas être corrélée avec le taux de dilution, bien que l'influence de ce dernier paramètre et la plus prépondérante.

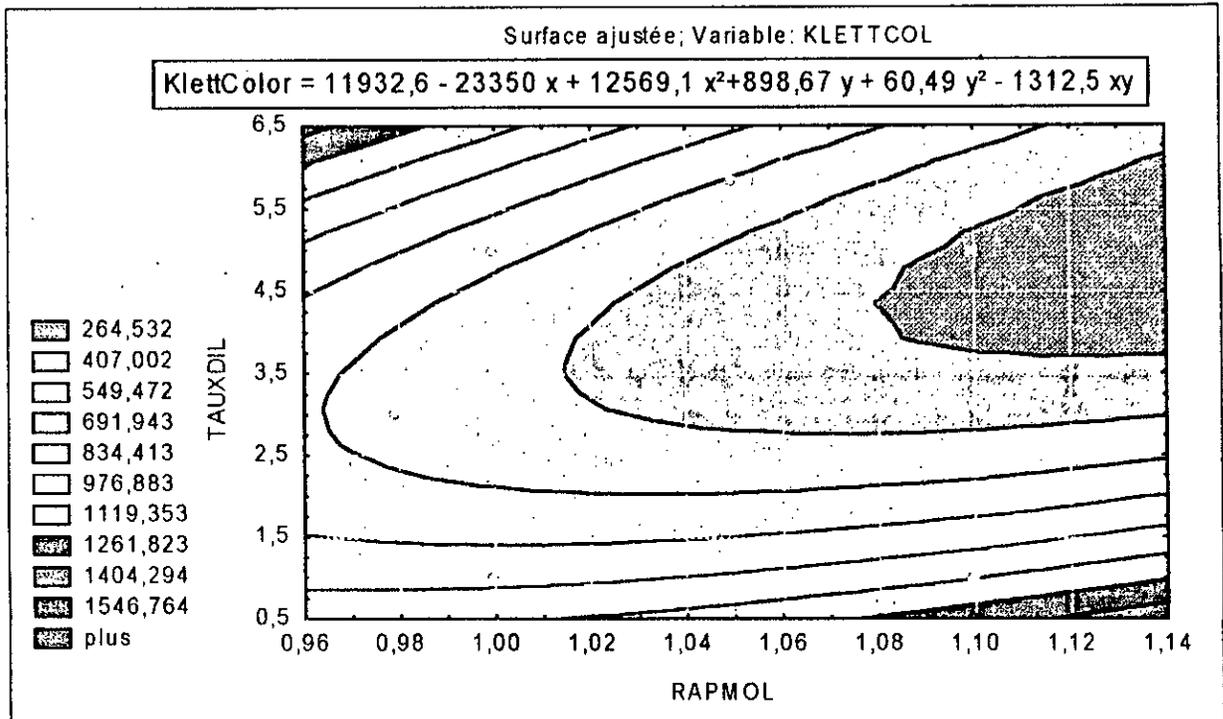


Graphique VI-7 : Carte de PARETO pour la couleur KLETT.

◆ Interprétation des surfaces de réponse pour la couleur KLETT :

Le graphique (VI-8) représente des surfaces de réponse de la couleur KLETT en fonction du rapport molaire et du taux de dilution.

- Le modèle mathématique pour la couleur KLETT, nous permet de déterminer l'optimum (minimum) qui est égal à 109 pour $RM = 1.2\%$ et $\tau = 6.1\%$, par contre le minimum déterminé expérimentalement est de 75 pour $RM = 1.1\%$ et $\tau = 5\%$. Cependant ce modèle est peu fiable puis que nous avons vu que les effets des paramètres ne sont pas significatifs même à des seuils importants.



graphique VI-8 : surfaces de réponse pour la couleur KLETT.

❖ Calcul de l'optimum utilisant les conditions de SYLVESTRE (annexe D) :

Calcul du minimum de la couleur KLETT :

$$\text{Couleur KLETT} = 11932,6 - 23350 x + 12569,1 x^2 + 898,67 y + 60,49 y^2 - 1312,5 xy$$

$$\frac{\partial \text{CK}}{\partial x} = -23350 + 25138,2 x - 1312,5 y \quad (3)$$

$$\frac{\partial \text{CK}}{\partial y} = 898,67 + 120,98 y - 1312,5 x \quad (4)$$

$$\frac{\partial^2 CK}{\partial x^2} = 25138.2$$

$$\frac{\partial^2 CK}{\partial y^2} = 120.98$$

$$\frac{\partial^2 CK}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 CK}{\partial y \partial x} = -1312.5$$

D'après l'équation 3 et 4, nous pouvons calculer x et y :

$$x = 1.2478$$

$$y = 6.108$$

$$D_1 = 25138.2$$

$$D_2 = \begin{vmatrix} 25138.2 & -1312.5 \\ -1312.5 & 120.98 \end{vmatrix} = 131856$$

On a $D_1 > 0$ et $D_2 > 0$ donc la couleur KLETT possède un minimum égal à :

$$CK(1.2, 6.1) = 109.274$$

VI-4 Tension superficielle et concentration micellaire critique :

A/ But :

Détermination de la concentration micellaire critique (CMC) de l'alcool éther sulfate et celle d'un produit de référence (laurylsulfate de sodium).

B/ Principe :

Il s'agit de déterminer la tension superficielle d'une série de solutions de concentration variables et tracer la courbe représentant la variation de la tension superficielle en fonction de la concentration dans le but de déterminer la CMC qui est la concentration notée au palier de cette courbe.

C/ Mode opératoire :

Pour déterminer la tension superficielle, nous avons utilisé un tensiomètre Prolabo N°3 (figure VI-2). Les mesures ont été effectuées à l'aide d'une lame WHIHELMY suivant la méthode de l'arrachement, pour cela, nous avons effectué les étapes suivantes :

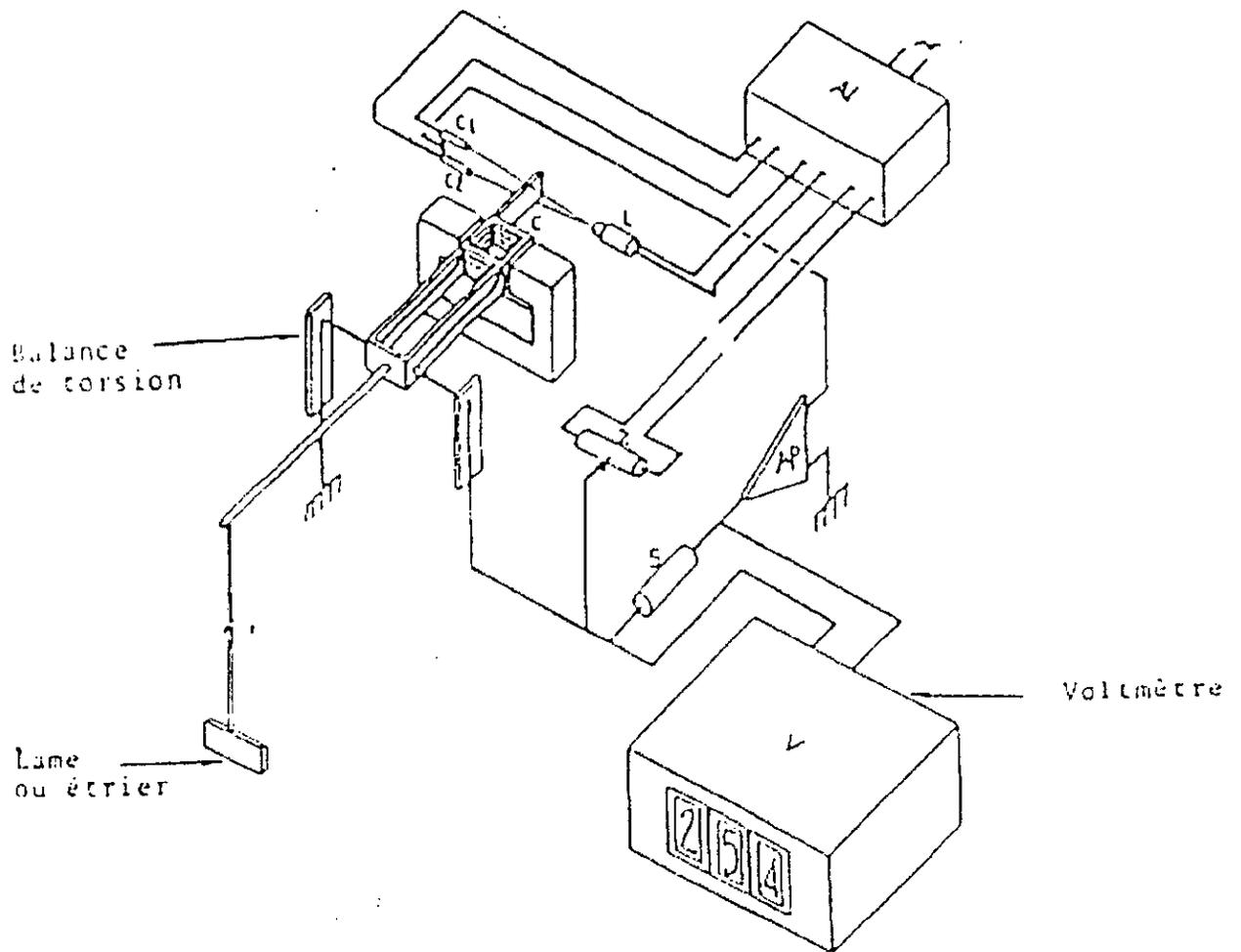


Figure VI-2 : Schéma d'un tensio-mètre Prolabo [17] .

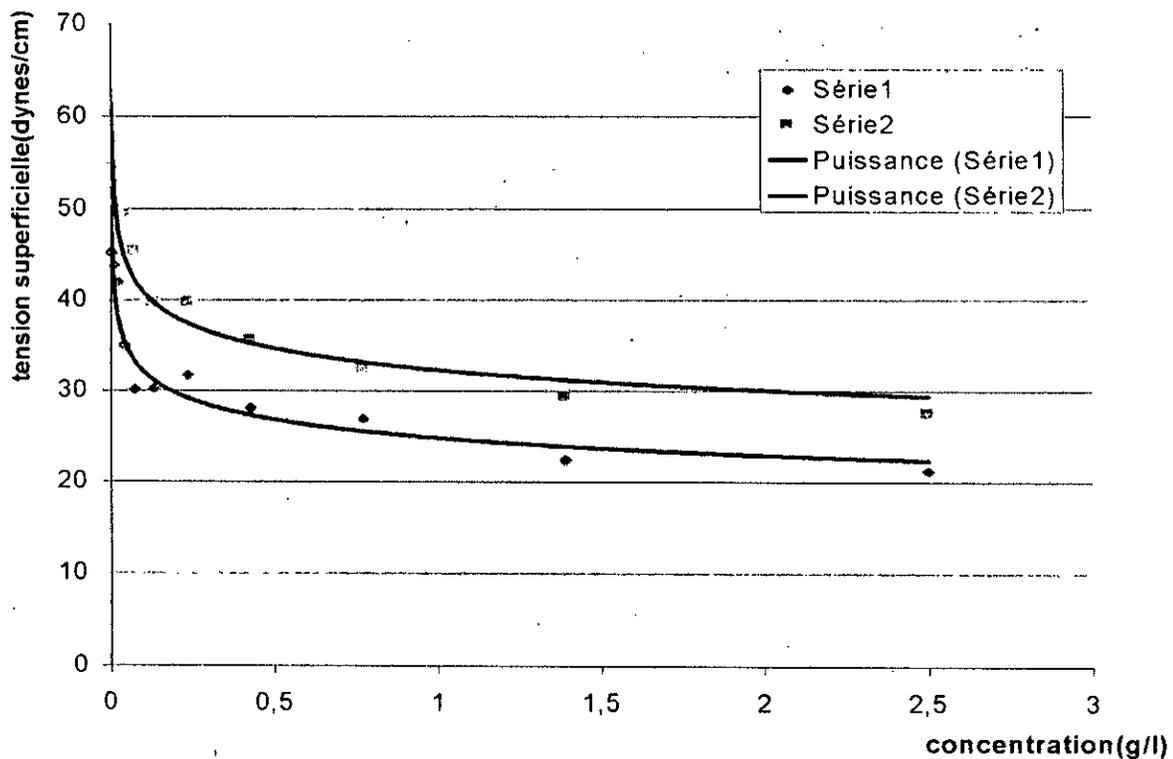
- 1- Préparer une solution de 2.5g/l.
- 2- Mesurer la tension superficielle de cette solution par la méthode de l'arrachement de la lame de la manière suivante :
 - Décrocher la lame, la flamber, la raccrocher et la rincer avec le liquide testé.
 - Régler la balance à zéro.
 - Plonger légèrement la lame et lire la valeur affichée.
- 3- Procéder à la dilution en prenant, à chaque fois, 25ml et ajouter 20ml d'eau distillée et mesurer la tension superficielle.

❖ Résultats et interprétation :

Nous avons procédé à la mesure de la tension superficielle d'un échantillon synthétisé ayant la TMA₂ la plus élevée (échantillon 6) et celle d'un produit pur (dodécylsulfate de sodium). Les résultats expérimentaux sont représentés dans le tableau (VI-4) suivant :

C (g/l)	Tension superficielle γ (dynes/cm).	
	Alcools éther sulfates de sodium $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{SO}_3\text{Na}$	Alcool sulfate de sodium ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$) (dodécyl sulfate de sodium)
2.5	21.2	27.4
1.39	22.4	29.3
0.772	26.9	32.4
0.429	28.1	35.5
0.238	31.7	39.7
0.132	30.2	39.6
0.073	30.1	45.2
00.041	35.00	49.3
0.023	41.9	50.3
0.013	43.8	52.4
0.007	45.1	54.2
0.004	45.1	54.3
0.002	45.2	54.3

Tableau VI-4 : Tension superficielle en fonction des concentrations massiques.



Graphique VI-9 : Evolution de la tension superficielle des alcools éther sulfates de sodium et l'alcool sulfate de sodium en fonction de la concentration

A partir du graphique (VI-9), nous remarquons que :

- La tension superficielle diminue lorsque la concentration augmente.
- Un brusque abaissement de la tension superficielle pour les deux courbes, au-delà d'une certaine concentration pourrait être du aux faites que :

La couche absorbée est constituée de soluté et de solvant dans des proportions différentes de celles au sein de la solution riche en solvant [3].

Le graphique (VI-9), nous donne, les valeurs de la CMC, et de la tension superficielle correspondante pour les deux courbes.

- ◆ Pour le dodécylsulfate de sodium (voir série 2) la CMC = 2.3 g/l et $\gamma = 29.9$ dynes/cm.
- ◆ Pour l'éther sulfate (voir série 1) la CMC = 2.3 g/l et $\gamma = 23.4$ dynes/cm.

Ce sont les micelles qui sont responsables des propriétés détergentes du produit, plus la concentration micellaire critique sera basse plus le produit sera détergent.

VI-5 Détermination de la teneur en huile libre :

Cette méthode d'analyse fait l'objet d'une norme industrielle donnée en annexe E.

A/ Principe :

Extraction des insulfonés d'une solution d'hydroalcoolique neutre en secouant la solution avec de l'éther de pétrole.

B/ Mode opératoire :

- Peser 2 g d'échantillon dans un bêcher de 100ml, ajouter 30ml d'alcool pur et mettre le mélange au bain de sable pendant quelques minutes à une température de 55°C.
- En présence de la phénolphthaleine qui rougit, neutraliser avec du HCl (1%) jusqu'à la disparition de cette couleur rouge. Faire passer dans une ampoule à décantation de 250ml.
- Epuiser par 3 fois avec 50ml d'éther de pétrole.
- Réunir les extraits à l'éther de pétrole dans une seconde ampoule à décantation en les secouant énergiquement avec un mélange de 20ml d'eau distillée et 30ml d'alcool pur (méthanol) et jeter la phase eau-alcool.
- Faire passer sur un filtre sec (bande noire) recueillant dans un bêcher de 500ml et évaporer à la température de 50°-60°C sur un bain de sable puis dans l'étuve pendant 2 heures. Refroidir dans un dessiccateur et repeser le bêcher de 500ml jusqu'à l'obtention d'un poids constant.

La teneur en huile libre est donnée par la relation :

$$\% \text{ huile} = \left(\frac{\text{poids résidu (g)}}{\text{poids de la prise d'essai (g)}} \right) \cdot 100$$

❖ Résultats et interprétation :

Les résultats obtenus sont portés dans le tableau (VI-5) :

Essai n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
THL %	4.08	-	11.13	17.66	15.48	13.72	12.42	10.86	12.48	17.56	18.64	11.93

Tableau VI-5 : teneur en huile libre pour différent essais.

La construction de la carte de PARETO des effets (RM et τ) de THL montre qu'aucun effets n'est significatif (seul le rapport molaire est significatif au seuil de 50%), ceci est du à des paramètres inconnus qui n'ont pas été maîtrisés qui influant directement sur la THL sachant que la THL diminue avec l'augmentation de la TMA2 .

❖ Tous les résultats expérimentaux sont repris dans le tableau (VI-6)suivant :

Essai n°	TMA ₁ (%)	T _{eau} (%)	TMA ₂ (%)	Couleur KLETT	Teneur en huile (%)	Teneur en sel (%)
1	32.56	55.58	73.27	250	4.08	7.8
2	-	-	-	-	-	-
3	30.78	32.33	45.48	780	11.13	25.76
4	41.30	40.70	69.64	510	17.66	0.44
5	37.54	44.04	67.08	430	15.48	2.94
6	43.17	38.89	70.64	75	13.72	4.22
7	36.63	45.81	71.01	370	12.42	5.12
8	42.42	37.25	67.60	210	10.86	9.47
9	28.91	42.35	50.14	1000	12.48	16.26
10	35.68	39.77	59.23	500	17.56	6.99
11	42.05	31.18	61.10	640	18.64	8.13
12	26.28	39.22	43.23	820	11.93	22.57

Tableau VI-6 : Résultats expérimentaux de la TMA₁ teneur en eau, TMA₂, couleur KLETT, teneur en huile libre et la teneur en sel inorganique.

Conclusion :

Le travail réalisé consiste à une étude des paramètres opératoires influençant la qualité du produit de la sulfatation des alcools gras éthoxylés par le mélange SO_3 /air dans un réacteur à film tombant.

Les essais de sulfatation effectués avaient pour objectif principal, la détermination des conditions opératoires permettant l'obtention d'un produit de meilleure qualité avec un maximum de matière active dans un réacteur de 150cm.

Les résultats de la sulfatation montrent que :

- ❖ Un excès du trioxyde de soufre favorise la conversion et conduit à la formation des produits secondaires qui colorent les produits.
- ❖ Un taux de dilution faible, qui favorise en général la conversion en raison d'un nombre de Reynolds élevé, (cas constaté avec la sulfonation du LAB) ne semble pas avoir d'influence quelconque en raison de la viscosité beaucoup élevée de produit de réaction qui ne permet pas une agitation efficace du film.

Cette mauvaise performance du réacteur est donc à imputer aux conditions hydrodynamiques qui ne sont pas favorables. De surcroît, le film devient tellement épais que le réacteur se bouche au bout de quelques heures de fonctionnement.

- ❖ Il nous semble difficile d'obtenir des produits de qualité suffisante avec une telle charge, et avec cette installation.
- ❖ La sulfatation des alcools gras éthoxylés est difficile à conduire, la réaction est par ailleurs presque 1.13 fois plus exothermique que celle des alkylbenzènes linéaires.

Liste des abréviations :

AGE : alcool gras éthoxylé.

D_{SO_3} : débit de trioxyde de soufre.

Dair : débit d'air.

HLB : balance lipophile hydrophile.

γ : tension superficielle.

τ : taux de dilution SO_3 / air.

Γ : excès superficiels de l'agent de surface.

C : concentration.

R : constante des gaz parfait.

T : température thermodynamique.

CMC : concentration micellaire critique.

APG : alkylpolyéthylène glycoside.

TMA_1 : teneur en matière active par rapport au produit humide.

TMA_2 : teneur en matière active par rapport au produit sec.

Teau : teneur en eau dans le produit neutralisé.

RM : rapport molaire SO_3 / AGE.

THL : teneur en huile libre.

m_0 : masse de la prise d'essai.

m : masse du produit après séchage.

M_{AESO_3Na} : masse molaire d'alcool éther sulfate de sodium.

VM : volume molaire aux conditions de travail.

T : molarité de chlorure de benzéthonium.

LABS : alkylbenzène sulfonate linéaires.

AES : alcool éther sulfates.

AOS : alpha oléfines sulfates.

AS : alcools sulfates.

DO : densité optique.

P : poids de l'échantillon.

p : risque . Q : quadratique . L : linéaire.

CK : couleur Klett.

Liste des figures, tableaux et graphiques :

I- Liste des figures :

Figure I-1 : Structure d'un tensio-actif.....	2
Figure I-2 : Tension superficielle en fonction du Log (C).....	5
Figure I-3 : Schéma d'une micelle.....	6
Figure II-1 : Principales voies de synthèse des tensio-actifs anioniques.....	12
FiguresII-2 : Schéma d'une installation de sulfonation en continu par SO ₃ gazeux.....	17
Figure IV-1 : Caractéristiques principales d'un appareil à film tombant utilisé en tant que réacteur.....	28
Figure IV-2 : Caractéristiques des sulfoneurs à film tombant.....	29
Figure IV-3 : Facteurs gouvernant le fonctionnement d'un réacteur.....	31
Figure V-1 : Schéma de l'installation de synthèse de SO ₃	37
Figure V-2 : Schéma de l'installation de sulfonation en continu.....	40
Figure VI-1 : Représentation des valeurs de la TMA ₂	50
Figure VI-2 : Schéma d'un tensio-mètre Prolabo.....	61

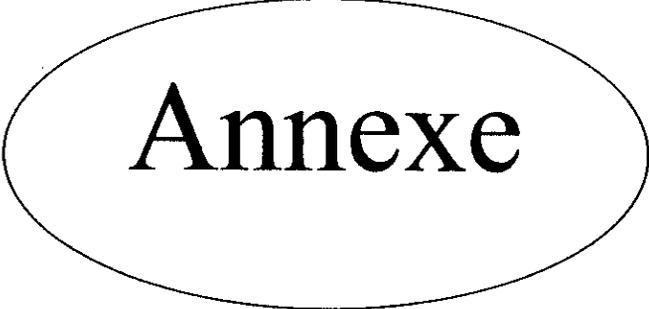
II- Liste des tableaux :

Tableau I-1 : Relation entre la HLB et la fonction d'agents de surface.....	3
TableauI-2 : Principaux agents tensio-actifs utilisés en détergence.....	8
TableauII-1 : Propriétés physico-chimiques du trioxyde de soufre.....	13
Tableau III-1 : Point de trouble (KRAFFT) des alkyl éther sulfates.....	20
Tableau III-2 : Spécifications des alcools gras éthoxylés commercialisés par SHELL.....	21
Tableau IV-1 : Principaux types de réacteurs de sulfonation et sulfatation les plus utilisés à l'échelle industrielle.....	26
Tableau IV-2 : Avantages et inconvénients des réacteurs à film tombant	30
Tableau V-1 : Principales caractéristiques de la charge	32
Tableau V-2 : Composition centésimale de la charge	33
Tableau V-3 : Les débits d'air et de trioxyde de soufre pour la chaque taux de dilution et rapport molaire.....	43
Tableau V-4 : Débits d'étalonnage de la seringue.....	43
Tableau VI-1 : Teneurs en eau pour les différents échantillons.....	46
Tableau VI-2 : Résultats expérimentaux pour les différents essais.....	48

Tableau VI-2' : Teneur en matière active anionique par rapport aux produits humides (TMA ₁) et aux produits secs (TMA ₂).....	49
Tableau VI-3 : Les valeurs de la couleur KLETT pour les différents essais	55
Tableau VI-4 : Tension superficielle en fonction des concentrations massiques.....	62
Tableau VI-5 : Teneur en huile libre pour différents essais.....	65
Tableau VI-6 : Résultats expérimentaux de la TMA1, teneur en eau, TMA2, couleur KLETT, teneur en huile libre et la teneur en sel inorganique.....	65

III- Graphiques :

Graphique V-1 : Chromatogramme de la charge	34
Graphique V-2 : Courbe d'étalonnage de la seringue	44
Graphique VI-1 : Carte de PARETO des effets pour la TMA ₂ (plan du 1 ^{er} ordre).....	48
Graphique VI-2 : Carte de PARETO des effet pour la TMA ₂ (plan du 2 ^{eme} ordre).....	50
Graphique VI-3 : Surface de réponse de TMA ₂ en fonction du rapport molaire et le taux de dilution	52
Graphique VI-4 : Précision du modèle de la TMA ₂	54
Graphique VI-5 : Carte de PARETO pour la couleur KLETT(plan du 1 ^{er} ordre).....	56
Graphique VI-6 : Influence de la TMA ₂ sur la couleur KLETT.....	57
Graphique VI-7 : Carte de PARETO pour la couleur KLETT (plan du 2 ^{eme} ordre)	58
Graphique VI-8 : Surface de réponse pour la couleur KLETT	59
Graphique VI-9 : Evolution de la tension superficielle des alcools éther sulfates de sodium et l'alcool de sodium en fonction de la concentration	63



Annexe

ANNEXE A

Fiche technique

Alcool laurique synthétique +20.E :

Formule $R-CH_2-(CH-CHO)_2-OH$

C12-C15

Index OH	190 ± 4 mg IOH/g
Polyglycol éthylique	1 % max
Aspect	liquide clair
PH (solution 5 %)	5 à 7
H ₂ O	0.05 % max

Composition (indicative)

C ₁₂	20 % ± 5 %
C ₁₃	30 % ± 5 %
C ₁₄	30 % ± 5 %
C ₁₅	20 % ± 5 %

Poids moléculaire 247-253

Approvisionnement : camions citernes calorifuges.

ANNEXE B

NORME FRANCAISE HOMOLOGUEE	AGENTS DE SURFACE DETERGENTS DETERMINATION DE LA TENEUR EN MATIERE ACTIVE ANIONIQUE (Méthode par titrage direct dans deux phases)	NF T 73 -258 Avril 1972
-------------------------------	--	-------------------------------

AVANT PROPOS

Cette norme présente une large concordance technique avec la norme Internationale ISO 2271 « Agents de surface - Détergents- Détermination de la teneur en matière active anionique (Méthode par titrage direct dans deux phases) ».

Les divergences sont uniquement d'ordre rédactionnel.

1. OBJET

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

2. DOMAINES D'APPLICATION

Cette méthode est applicable à l'analyse des alkylbenzène sulfonates, alkylsulfonates, sulfates et hydroxysulfates, alkylphénolsulfates, éthoxysulfates d'alcools gras et dialkylsulfosuccinates et à la détermination des matières actives contenant un groupe hydrophile par molécule.

NOTE:

Les sulfonates à faible masse molaire présents sous forme d'hydrotrope (toluène, xylène) n'interfèrent pas si leur teneur par rapport aux matières actives est inférieure ou égale à 15% (m/m). A une plus grande teneur, leur influence doit être étudiée pour chaque cas particulier.

Le savon, l'urée et les sels de l'acide éthylène diamine tétracétique n'interfèrent pas.

Les composants minéraux typique des détergents tels que chlorure de sodium, sulfate, borate tripolyphosphate, perborate, silicate etc. ne gênent pas; mais les agents blanchissants autres que le perborate doivent être détruits avant l'analyse.

3. 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).

NOTE:

Le processus chimique est le suivant: la matière anionique forme avec le colorant cationique un sel qui dissout dans le chloroforme auquel il confère une coloration rouge-rose.

Au cours du titrage, le chlorure de benzéthonium déplace de ce sel le bromure de dimidium et celui-ci passe dans la phase aqueuse en quittant la phase chloroformique qui perd sa coloration rose. un excès de chlorure de benzéthinium conduit à la formation, avec le colorant anionique, d'un sel qui se dissout dans le chloroforme auquel il confère une coloration bleue.

4. 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 M. Contrôler la pureté du laurylsulfate de sodium et simultanément préparer la solution étalon.

Contrôle de la pureté du laurylsulfate de sodium.

Peser à 1 mg près, 5 g \pm 0.2g du produit dans un ballon de 250 ml à fond rond, muni d'un col rodé.

Ajouter exactement 25 ml d'acide sulfurique et porter à l'ébullition sous réfrigérant à reflux.

Pendant les 5 à 10 premières minutes, la solution s'épaissit et tend à mousser fortement, y remédier en arrêtant le chauffage et en agitant le ballon.

Pour éviter la formation abondante de mousse au lieu de porter à l'ébullition laisser sur un bain d'eau bouillante pendant 60 minutes.

Après une nouvelle période de six minutes, la solution se clarifie et la mousse disparaît.

Chauffer de nouveau à reflux pendant 90 minutes.

Arrêter ensuite le chauffage, refroidir le ballon, puis rincer soigneusement le réfrigérant, d'abord avec 30 ml de méthanol, puis à l'eau.

Ajouter quelques gouttes de phénolphtaléine, titrer la solution avec l'hydroxyde de sodium.

Effectuer un essai à blanc en titrant 25 ml d'acide sulfurique par l'hydroxyde de sodium.

La pureté du laurylsulfate de sodium exprimée en pourcentage est égale à :

$$\frac{28.84 (V_1 - V_0) * T_0}{m_1}$$

Où:

V_0 est le volume, en millilitres, de la solution d'hydroxyde de sodium utilisé pour l'essai à blanc.

V_1 est le volume, en millilitres, de la solution d'hydroxyde de sodium utilisé pour l'échantillon.

m_1 est la masse, en grammes, du laurylsulfate de sodium à contrôler.

T_0 est la normalité de la solution d'hydroxyde de sodium.

Solution titrée de laurylsulfate de sodium 0.004 N.

Peser à 1 mg près, 1.14 g à 1.16 g de laurylsulfate de sodium et faire dissoudre dans 200 ml d'eau.

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

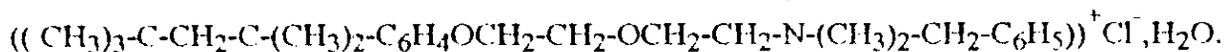
Calculer la molarité T_2 de la solution à l'aide de l'équation:

$$T_2 = \frac{m_s * \text{Pureté \%}}{288.4 * 100}$$

Où:

m_2 est la masse, en grammes, de laurylsulfate de sodium.

- 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.



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.

NOTES:

Pour obtenir une solution 0.004 M, peser, 1.792 g de chlorure de benzéthonium, séché auparavant à 105 °C, faire dissoudre dans l'eau et diluer à 1 litre.

Les essais effectués conduisent à penser que d'autres réactifs cationiques tels que le bromure de céthyl triméthyl animonium et le chlorure de benzélkonium mènent à des résultats identiques à ceux qu'on obtient avec le chlorure de benzéthonium. Toutefois ces essais n'ont pas été conduits en nombre suffisant pour qu'il soit possible d'affirmer que les résultats seront identiques quel que soit le produit analysé: c'est pourquoi, si l'on ne dispose pas de chlorure de benzéthonium, il est possible d'utiliser un autre réactif à condition de le préciser dans le procès-verbal d'essai. En outre en cas de doute, et dans tous les cas s'il y a contestation, seule la méthode de chlorure de benzéthonium fera foi.

- Phénolphtaléine: Solution éthalonique à 10 g/l

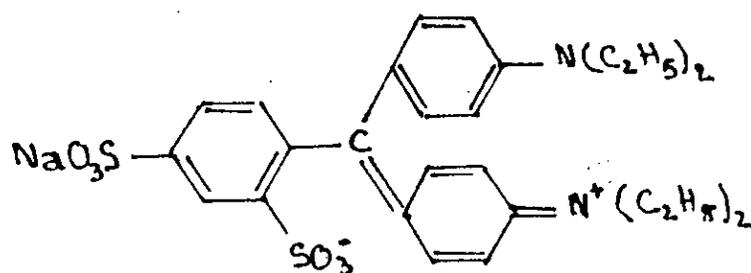
Dissoudre 1 g, de phénolphtaléine dans 100 ml d'éthanol à 95 % (v/v).

- Solution d'indicateur mixte.

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

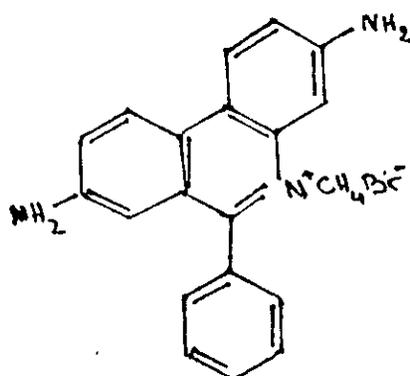
◊ Bleu disulfine VN 150: (CI 42045).

(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, $0.5 \text{ g} \pm 0.005 \text{ g}$ de bromure de dimidium dans un bêcher de 50 ml et $0.25 \text{ g} \pm 0.005 \text{ g}$ 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.

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.

5. 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.

6. 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:

NOTE:

Le tableau ci-dessous, qui a été calculé sur la base d'une masse molaire de 360, peut être utilisé comme guide approximatif.

TABLEAU
Masse de la prise d'essai

Teneur en matière active de l'échantillon (% en masse)	Prise d'essai (g)
15	10.0
30	5.0
45	3.2
60	2.4
80	1.8
100	1.4

♦ **Détermination**

Dissoudre la prise d'essai dans de l'eau. Ajouter quelques gouttes de phénolphtaléine et neutraliser jusqu'à la teinte rose pâle 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.

7. EXPRESSION DES RESULTATS

X

⇒ 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 :

$$M * 40 * V_3 * T_1 / m_0$$

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 millilitres, de la solution de chlorure de benzéthonium (4 e) utilisé pour le titrage d'une aliquote de 25 ml de solution de matière active anionique.

⇒ Répétabilité

La différence maximale trouvée entre les résultats de deux dosages effectués sur le même produit simultanément ou rapidement l'un après l'autre par le même analyste, ne doit pas excéder 1.5 % de la valeur moyenne.

⇒ Reproductibilité

La différence entre les résultats obtenus sur le même échantillon dans deux laboratoires ne doit pas excéder 3 % de la valeur moyenne.

8. PROCES-VERBAL D'ESSAI

Le procès-verbal d'essai doit, outre les résultats, mentionner la méthode utilisée (référence à la présente norme), toutes les conditions de l'essai et tous les détails opératoires non prévus dans la norme ou facultatifs ainsi que tous les incidents susceptibles d'avoir agi sur les résultats.

ANNEXE (C)

WITCO RD usine

MODE OPERATOIRE D'ANALYSE

Code	EL420	Couleur	KLETT
Crée le	19/04/1988	Modifié le
Norme		Validé par	Jacques ROUSSEL
		Unité	KLETT%
		Unité abrégé	KLETT%
		Temps standard	
		Diffusion non contrôlée	

1. OBJET

La couleur Klett est obtenue directement au moyen du colorimètre Klett-Summerson qui mesure le pourcentage de transmission avec le filtre bleu 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.

2. PRINCIPE

La relation existant entre la densité optique (D.o.) et la couleur Klett, avec le filtre n.42 et une cuve échantillon de 2 cm d'épaisseur, est la suivante:

$$D.O. (\text{filtre n.42}) = \frac{\text{Couleur Klett}}{1000} * 2$$

Les caractéristiques du filtre 42 (400-465 nm) donnant 85% de lumière transmise à une longueur d'onde de 400-450 nm et avec un maximum à 425 nm. la mesure spectrophotomètre se fera par conséquent à longueur d'onde de 425 nm. En utilisant une cuve échantillon de 1 cm d'épaisseur, la relation entre la D.O. et la couleur Klett sera :

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

3. APPAREILLAGE

Spectrophotomètre double faisceau à longueur d'onde variable de 700 à 380 nm.

- Cuves en verre optique ou en polystyrène à usage unique; trajet optique 10 mm.

4. MODE OPERATOIRE

- Ajuster la longueur du spectrophotomètre à 425 nm très exactement puis régler le zéro d'absorbante avec les compartiments référence et échantillons vides.
- Remplir la cuve échantillon, avec le produit à mesurer en veillant à ne pas introduire de bulles d'air pour ne pas fausser la mesure. (Si l'échantillon est bullé, laisser débuller et tiédir si nécessaire). De la même façon remplir la cuve référence avec de l'eau distillée.
- Placer les cuves échantillons et références à la bonne place dans le spectrophotomètre et lire directement la densité optique (D.O.).

5. EXPRESSIONS DES RESULTATS

La couleur Klett est donnée par la relation:

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

6. PROCES-VERBAL D'ESSAI

- Le procès-verbal d'essai doit indiquer la méthode utilisée et le résultat obtenu. Il doit, en outre, mentionner tous les détails opératoires non prévus dans la norme, ou facultatifs, ainsi que les incidents éventuels susceptibles d'avoir agi sur le résultat.
- Le procès-verbal d'essai doit donner tous les renseignements nécessaires à l'identification complète de l'échantillon.
- La mesure de la couleur Klett par la méthode spectrophotométrique demande 10 minutes de temps effectif pour des échantillons non bullés ou peu.

Recherche de l'optimum des fonctions à plusieurs variables

Soit la fonction à plusieurs variables suivantes $f(x_1, x_2, x_3, \dots)$, qu'on notera $f(x)$ pour la quelle toutes les dérivées partielles du premier ordre existent en tout point. La condition nécessaire pour que cette fonction présente un extremum est que toutes les dérivées partielles du premier ordre $\partial f / \partial x_i$ s'annulent au point x^* [26].

Conditions de SYLVESTRE (condition suffisante) :

Il faut que les dérivées partielles du second ordre au point qui satisfait la condition nécessaire (dérivées partielles du premier ordre s'annulent au point x^*) existent, de sorte qu'on puisse

définir le déterminant D_i .

$$D_i = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 f}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_2} & \dots & \frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_i} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_1} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_2} & \dots & \frac{\partial^2 f}{\partial x_i^2} \end{vmatrix}$$

La fonction possède un minimum si les mineurs principaux de la matrice des dérivées partielles du second ordre sont tous positifs si $D_i > 0$ avec $i = 1, 2, 3, \dots, n$;

Par contre la fonction possède un maximum si $D_i < 0$ pour i impair ($i = 1, 3, 5, \dots$) et $D_i > 0$ pour i pair ($i = 2, 4, 6, \dots$)

Annexe (E)

Dosages des insulfonants (Huile Neutre)

a) Principe:

Extraction des insulfonés d'une solution d'hydroalcoolique 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 avec un peu d'eau distillée et à chaud (car il y' a risque de formation de SO_3 au cours de l'opération.

b) Appareillage:

Matériel courant de laboratoire et notamment:

- Bêcher de 500 ml,
- Bain de sable,
- Ampoules à décantation de 250 ml.

c) Réactif:

- ◊ Ether de pétrole,
- ◊ Alcool pur (Méthanol),
- ◊ Phénolphtaléine, solution à 0.1 % dans le méthanol,
- ◊ Acide chlorhydrique 1 N.

d) Mode opératoire:

⇒ Peser 5 g environ mais exactement de l'échantillon dans un bêcher(ou autre récipient approprié) de 100 ml, ajouter 30 ml d'alcool pur et mettre le mélange au bain de sable bouillant pendant quelques minutes.

⇒ En présence de Phénolphtaléine (quelques gouttes) qui rougit, neutraliser avec HCl (1 %) jusqu'à la disparition de cette couleur (rouge), faire passer dans une ampoule à décantation de 250 ml.

⇒ Epuiser par 3 fois avec 50 ml d'éther de pétrole.

⇒ Réunir les extraits à l'éthier de pétrole dans une seconde ampoule à décantation en les secouant énergiquement avec un mélange de 20 ml d'eau distillée et 30 ml d'alcool pur (méthanol) et jeter la phase eau-alcool.

⇒ Faire passer sur un filtre (bande noire) sec en recueillant dans un bêcher de 500 ml et « évaporer à la T° de 50 à 60 °C sur un bain de sable, puis dans l'étuve pendant 2 heures, refroidir dans un dessiccateur et repeser le bêcher de (500 ml) jusqu'à l'obtention d'un poids constant.

e) Expression des résultats:

$$\% \text{ Huile} = \frac{\text{Poids du résidu (g)}}{\text{Poids de la prise d'essai (g)}} * 100$$

Annexe F

VII- Analyse des alcools gras éthoxylés et des alcools gras éthoxylés sulfates par chromatographie en phase liquide :

Nous allons déterminer les composants des alcools gras éthoxylés et ceux des alcools gras éthoxylés sulfatés puis comparer les chromatogrammes des deux produits.

VII-1 La méthode d'analyse de la HPLC (la chromatographie liquide haute performance moderne) : [27]

L'appareillage de la HPLC consiste : en un ou plusieurs réservoirs de solvants, une pompe à haute pression, une colonne thermostatée, un détecteur et un enregistreur.

Le compartiment de mélange du solvant doit être placé en amont d'une pompe pour donner un mélange de solvants à basse pression (isocratique réversible) ou bien en aval de deux pompes délivrant différents solvants pour donner un mélange de solvants à haute pression (gradient d'éluion).

Après injection d'un échantillon, les composants de ce dernier sont séparés selon leurs interactions relatives avec le garnissage de la colonne (phase stationnaire) et la phase mobile.

Les détecteurs les plus utilisés sont les détecteurs UV/ VIS et le détecteur à indice réfractomètre donnés dans cet ordre. Le dernier est considéré comme universel mais l'utilisation est limitée aux systèmes d'éluion isocratique quand même plus sensibles que les systèmes à gradient, mais ce genre de détecteurs souffre toujours de sensibilité et de sélectivité.

VII-2 Les différents types d'HPLC :

Il existe deux types d'HPLC :

A-HPLC à phase normale :

La phase stationnaire est le gel de silice ou un autre absorbant ou substance polaire (amines ou diols) et la phase mobile augmente de polarité durant l'élution.

B-HPLC à phase réversible :

La phase stationnaire est une chaîne longue hydrocarbonée (C_{18} en général) en liaison avec un pont siloxane à une silice rigide. La phase mobile diminue de polarité durant le gradient d'élution.

VII-3 Analyse HPLC d'un échantillon :

Nous avons réalisé l'analyse HPLC de l'échantillon N°6 pour lequel la teneur en matière active est la plus élevée.

VII-3-1 Instrumentation et conditions opératoires :

L'appareil utilisé pour ce travail est de marque PHILIPS, il est constitué des éléments suivants :

- ◆ Une colonne apolaire .
- ◆ Une pompe : PYE UNICAM PU04011.
- ◆ Détecteur : PYE UNICAM PU04020.
- ◆ Intégrateur : PYE UNICAM PU4810.
- ◆ Contrôleur : PYE UNICAM PU0430.
- ◆ Four : PYE UNICAM PU4031.

La phase mobile est un mélange méthanol / eau (30 / 70 volume).

Les conditions opératoires :

- ◆ Pressions : 195 bars, 204 bars, 202 bars ;
- ◆ Température : 20°C (température ambiante) ;
- ◆ Débit de la phase mobile : 1 ml/min ;
- ◆ Injection : 10ml ;
- ◆ Phase de rinçage : eau/méthanol ;

Tout d'abord nous avons rincer la colonne en remplissant les flacons par de l'eau et du méthanol.

Lorsque l'appareil est stabilisé, envoyer une injection de l'échantillon(10ml dans 100ml de phase mobile)

VII-3-2 Résultats et discussion :

Nous avons obtenu 2 pics pour la longueur d'onde de 254 nm (absorbance maximale).
Les 2 pics obtenus sont représentés sur le chromatogramme et le tableau VII-1 illustre leurs temps de rétention, leurs surfaces.

En absence d'étalons, nous nous pouvons pas exploiter ce chromatogramme :

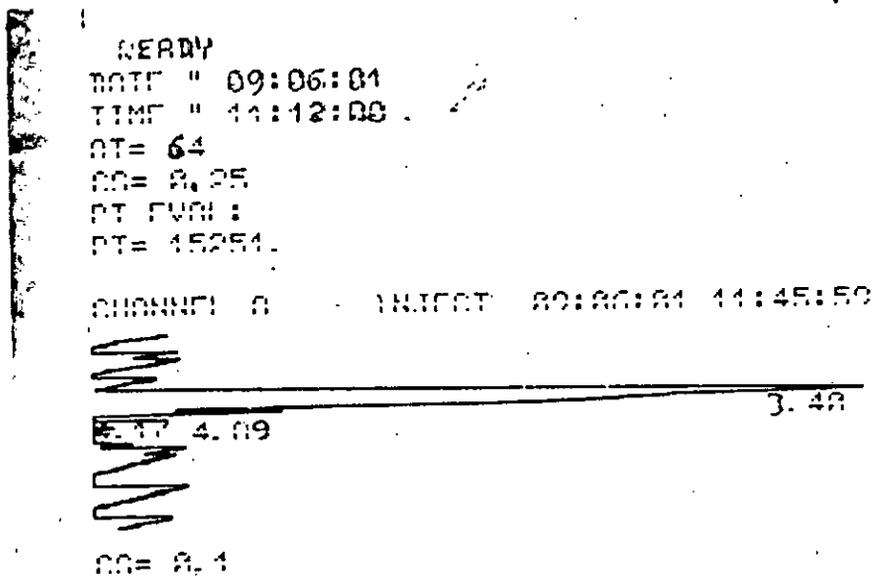


Figure VII-1 : chromatogramme

Pics	surface(%)	Temps de rétention	Surface
1	64.450	3.56	1936445
2	35.542	4.25	1867746
Total	100		

Tableau VII-1 : Rapport de pics

PLANS D'EXPERIENCES

Généralités : [24]

Le bon usage des plans d'expériences doit s'inscrire dans une méthode logique et rigoureuse dont la mise en œuvre est de la responsabilité de l'expérimentateur. Si l'on considère le schéma d'acquisition des connaissances (figure 1), on constate que la première étape consiste à définir le système que l'on se propose d'étudier, puis de poser les questions pour lesquelles on désire des réponses. Cette première phase déterminée, l'expérimentateur doit organiser les essais qui lui permettront de répondre aux questions qui restent pendantes.

La méthode des plans d'expériences s'intéresse donc aux trois étapes de réflexion qui sont encadrées dans la figure 1.

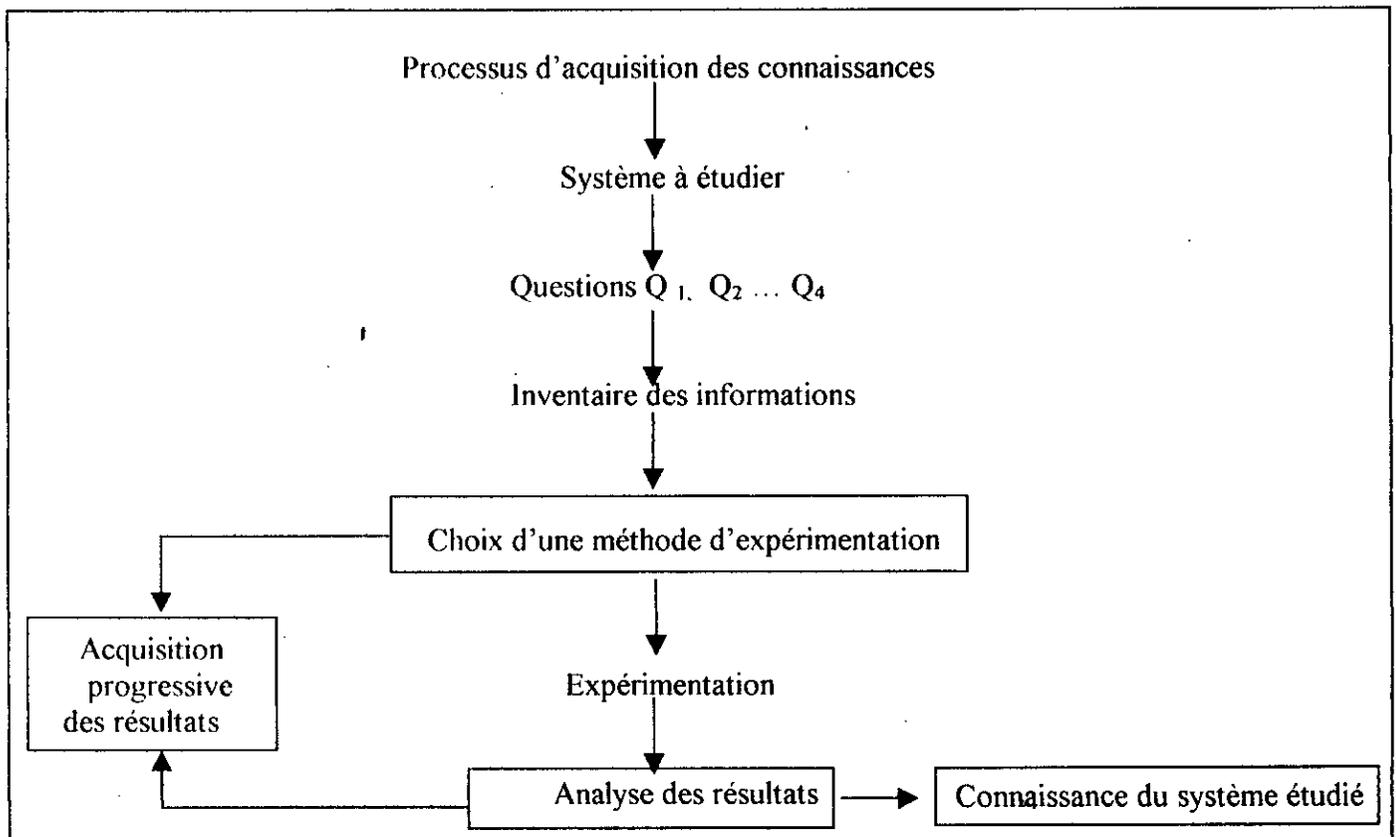


Figure -1 : schéma d'acquisition des connaissances.

II- Coordonnées centrées réduites :

Le passage des variables d'origine A aux variables centrées réduites X, et inversement, est donné par la formule suivante :

$$X = \frac{A - A_0}{\text{pas}}$$

X : la valeur centrée réduite elle est comprise entre -1 et +1.

A : la valeur d'origine.

A₀ : valeur centrale.

L'intérêt des valeurs centrées réduites est de pouvoir présenter les plans d'expériences de la même manière quels que soient les domaines expérimentaux retenus et quels que soient les facteurs, ce qui donne une grande généralité de présentation à la théorie des plans d'expérience.

L'exemple de la figure 2 illustre les valeurs centrées réduites et le domaine d'étude.

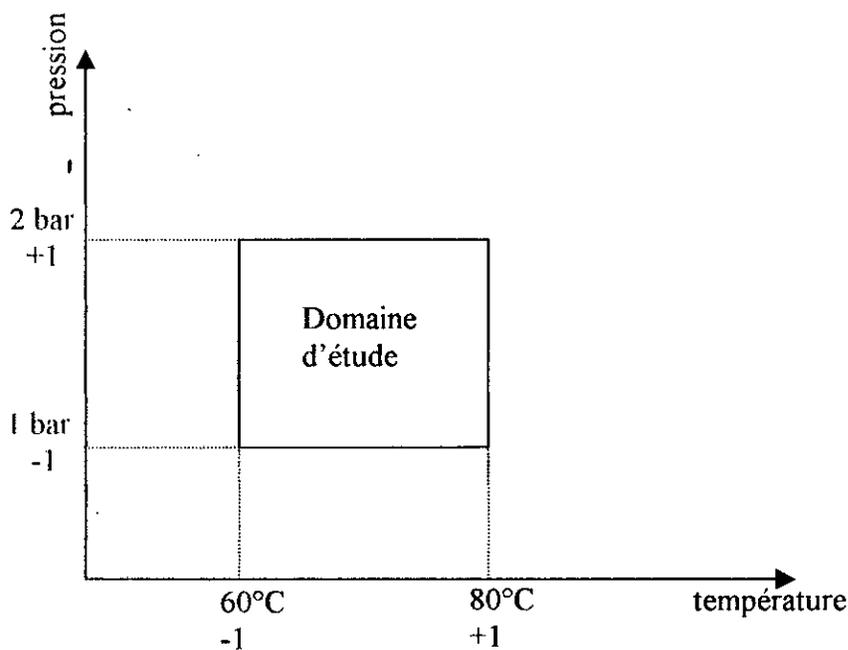


Figure 2 : valeurs réduites et domaine d'étude

II- Plan factoriel complet à 2 facteurs :

Les plans factoriels complets à 2 niveaux sont les plus simples, ils sont utiles car ils forment la base de tous les débuts d'étude.

Nous allons vous décrire le cas simple du plan 2^2 , commençons par expliquer cette notation.

Le 2 en exposant, signifie qu'il y a 2 facteurs étudiés.

L'autre 2, signifie que la chaque facteur prend 2 niveaux.

Cette notation se généralise immédiatement pour un plan comportant l'étude de k facteurs prenant chacun 2 niveaux, on écrira qu'il s'agit d'un plan 2^k .

Nous avons vu que l'on pouvait donner une représentation géométrique du domaine d'étude.

Chaque point de ce domaine représente des conditions opératoires possibles donc des expériences que l'opérateur pourrait réaliser. Le choix des meilleures expériences est le problème fondamental de l'expérimentique. En l'absence de toute informations sur la fonction f, on se donne, a priori, une loi d'évolution de la réponse en fonction des variables. Comme on ne désire effectuer dans un premier temps que 2 essais par facteur, soit 2 niveaux par facteur, on adopte une loi du 1^{er} degré par rapports à chaque variable.

Cette loi est la suivante pour les plans factoriels complets comportant 2 facteurs :

$$Y = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_{12} x_1 x_2$$

a- Représentation géométrique :

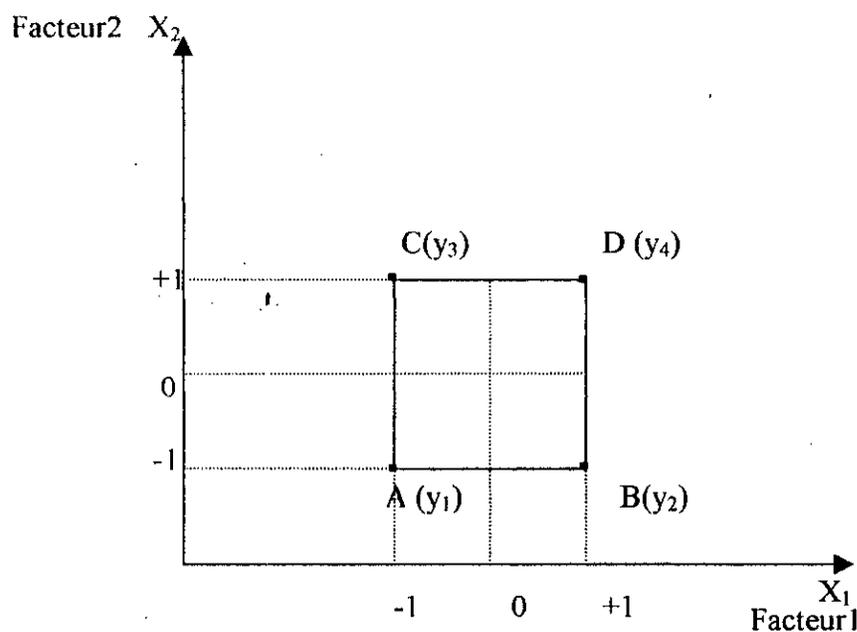


Figure 2 : meilleur emplacement des points expérimentaux.

b- Représentation matricielle : (Tableau1)

Essais à réaliser		
N° Essai	facteur1	Facteur2
1 A	-1	-1
2 B	+1	-1
3 C	-1	+1
4 D	+1	+1

Tableau 1 : matrice d'expérience.

Les 2 représentations matricielle et géométrique sont équivalentes.

III- Modèle du second degré :

Le modèle mathématique est le suivant :

$$y = a_0 + \sum a_i x_i + \sum a_{ij} x_i x_j + \sum a_{ijl} x_i x_j x_l + a_{i...k} x_i \dots x_k + \sum a_{ij} x_i^2$$

Dans le cas d'un plan à 2 facteurs, la formule est la suivante :

$$y = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_{12} x_1 x_2 + a_{11} x_1^2 + a_{22} x_2^2$$

Plan composite central :

C'est un plan du second degré, il est constitué de 3 parties :

- 1- Un plan factoriel à 2 niveaux par facteur à ceux que nous avons précédemment décrit ;
- 2- Au moins un point expérimental situé au centre du domaine expérimental ;
- 3- Les points axiaux. Ces points expérimentaux sont situés sur les axes de chacun des facteurs.

La figure 3 représente un plan composite pour 2 facteurs, les points A, B, C et D sont les points d'un plan 2^2 . Le point E est le point central. Ce point peut avoir été répliqué 1 ou plusieurs fois. Les points F, G, H et I sont les points axiaux. Ces 4 derniers points forment ce qu'on appelle le plan étoile.

Dans cet exemple, l'expérience réalise 9 essais et doit déterminer 6 coefficients.

Il faut résoudre un système de 9 équations à 6 inconnues. Le calcul est effectué à l'aide d'un logiciel. L'intérêt des plans composites réside dans le fait qu'ils prennent facilement la suite d'un premier plan factoriel dont les résultats sont inexplicables pour un mode du 1^{er} degré.

Il suffit d'effectuer les expériences correspondant aux points en étoile et de faire les calculs sur l'ensemble de tous les calculs.

Les plans composites centraux sont parfaitement adaptés à l'acquisition progressive des résultats.

Le nombre de niveaux d'un plan composite est de 5 par facteur : le point central, les 2 niveaux du plan factoriel et les 2 niveaux des points en étoile.

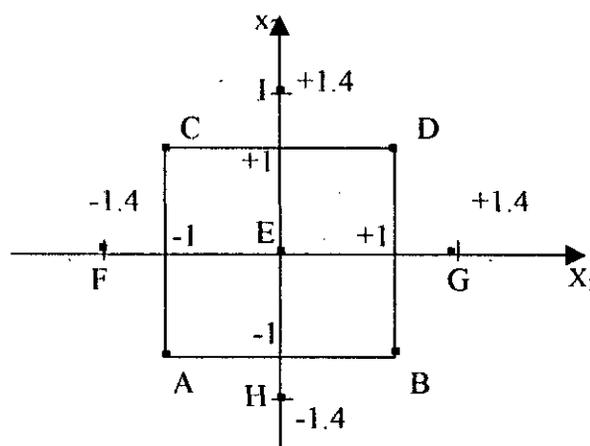


Figure3 : Représentation d'un plan composite pour l'établissement d'un modèle du second degré

IV- Effet d'un facteur :

On définit l'effet d'un facteur comme la variation de la réponse par rapport à la moyenne des réponses. Les effets individuels ne sont pas indépendants, il existe une relation telle que :

$$a_1 + a_2 + a_3 + a_4 + \dots = 0$$

la moyenne des carrés des effets est identique à la variance de l'échantillon :

$$a^2 = \frac{1}{N} (a_1^2 + a_2^2 + a_3^2 + \dots + a_n^2)$$

pour les plans factoriels complets à deux niveaux et deux facteurs, leurs effets sont déterminés par les équations suivantes :

$$a_0 = \frac{1}{4} (+y_1 + y_2 + y_3 + y_4)$$

$$a_1 = \frac{1}{4} (-y_1 + y_2 - y_3 + y_4)$$

$$a_2 = \frac{1}{4} (-y_1 - y_2 + y_3 + y_4)$$

$$a_3 = \frac{1}{4} (+y_1 - y_2 - y_3 + y_4)$$

pour les plans composites (plans de deuxième ordre), le calcul des effets est difficile, l'emploi d'un logiciel se révèle absolument nécessaire.

Bibliographie :

1- R. PERRIN et J.P. SCHARF

« chimie industrielle » édition Masson 1997. Tome 2.

2- K.WINNACKER, KUHLER

«chimie organique » tome7, édition Eyrolles 1968.

3- S.CHITOUR

«chimie des surfaces introduction à la catalyse » tome1, 2ème édition office des publications universitaires 1981.

4- D. MYER

« surfactant science and technology » 2ème édition VCH publishers INC 1992.

5- L. MARCOU

« agent de surface » technique de l'ingénieur A761. 1990.

6-F.PUISIEUX , M.SEILLER .

« les agents de surface et émulsion » tome1, édition technique et documentation. Lavoisier 1983.

7-R. LEENEART

« séminaire de chimie industrielle » tome1.ULC 1977.

8-G.LANG

« Les tensio-actifs » informations chimie N°146 JUIN - JUILLET 1975.

9-C. LE HEN FERRENBACH, B. BRACKMANN, P. HOVELMAIM

« les agents de surface- industrie » l'actualité chimique (AS-1) 1996.

10- K.WINNACKER et L.KULCKER

« traité de chimie appliquée » édition Eyrolles Paris 1968.

11- L. MARCOU

« sulfonation et sulfatation » technique de l'ingénieur 55740. 1996.

12- G.GILBERT

« sulfonation and related reactions », édition JHON NILEY et SOMS. 1965.

13- J. PERRY

« hand book of chemistry and physics », 64 édition (1983-1984).

Références bibliographiques

14- F. BOUCHAL

« réalisation d'une installation de fabrication de détergents » thèse de magistère, département de génie chimique ENP 1996.

15- G. DEVORE

« chimie générale, thermodynamique et cinétique » édition Vuibert 1996

16- A. LANTER et G. MAZONI

« sulfonation and sulfatation technology » JAM oil chemists soc volume 55 . 1978.

17- M. ZAMOUM et O. KACI

« étude de la sulfonation en continu de DDB dans un réacteur à film tombant » PFE, ENP 1997.

18- E. JAMES DAVIS, M. VAMOUWER HERK

« an analysis of the falling film gaz liquide reaction » chemical engeneering science . Volume 34. 1979.

19- J. SCHICKM

« non ionic surfactants » surfactant science series vol 1. Dekkevny 1976.

20- N. DJELOULI, A. MOUDDA-AZZEM

« étude de la sulfonation des □ oléfines » PFE 1999.

21- JAM

« oil chemists » soc. Novembre volume 5, 1979.

22- G. JAKOBI, A. LOHR

« detergents and textile washing » New York, NY : VCH, 1987.

23- W. HERMAN DE GROUT

« sulfonation technology in the detergent industry » édition Kluwer Académic publisher 1991.

24- J. GOUPY

« plan d'expérience » technique de l'ingénieur P 230. 1996

25- STATISTICA

« stat soft France, STATISTICA pour Window ». 1997

26- L. PUN

« introduction à la pratique d'optimisation » édition Dunod 1978.

27- D. C. CULLUM

« introduction to surfactant analysis » Blackie Academic and professional 1994

RESUME

Le présent travail a pour objet l'étude de la sulfatation en continu d'une coupe d'alcool gras éthoxylés par les mélange SO_3/air dans un réacteur à film tombant de 1.5 m de longueur et de 8mm de diamètre. L'influence du rapport molaire SO_3/AGE et le taux de conversion et la qualité du produit obtenu a été recherchée.

Les tensio-actifs préparés ont été caractérisés par différentes méthodes d'analyses.

MOT-CLES :

Tensio-actifs, sulfonation, alcools gras éthoxylés, réacteur à film tombant.

SUMMARY

The aim of this work is to study the continuous sulfatation of alcohol ethoxylates with SO_3/air mixture in a falling film reactor.

The influence of parameters such as SO_3/AE molar ratio, dilution ratio SO_3/air on active matter and quality of product has been investigated.

Key word :

Detergent, sulfonation, alcohol ethoxylates, film reactor.