

M0029/96B

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

THESE
Présentée par

المدرسة الوطنية المتعددة الفتيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

M^{lle} BOUCHAL Fatima
Ingénieur d'Etat à l'ENP

Pour l'obtention de
Grade de MAGISTER

Spécialité : Génie Chimique

THEME

REALISATION D'UNE INSTALLATION DE
FABRICATION DE DETERGENTS :
PRODUCTION DE SO₃ ET SULFONATION DE
MATIERES PREMIERES ISSUES DU PETROLE

Soutenue le 07 Novembre 1996 devant la commission d'examen:

M^{me} N.BELHANECHÉ
M^{me} A.TAZEROUTI
M. A.BENDJAMA
M. TAHMED ZAID
M. C.E.CHIHOUR

Maître de conférences à l'ENP
Maître de conférences à l'USTHB
Chargé de cours à l'ENP
Chargé de cours à l'ENP
Professeur à l'ENP

Présidente
Examinatrice
Examinateur
Co-rapporteur
Rapporteur

ENP 10, Avenue Hassen Badi El-Harrach. ALGER

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

THESE

Présentée par

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

M^{lle} BOUCHAL Fatiha
Ingénieur d'Etat à l'ENP

Pour l'obtention de
Grade de **MAGISTER**

Spécialité : Génie Chimique

THEME

REALISATION D'UNE INSTALLATION DE
FABRICATION DE DETERGENTS :
PRODUCTION DE SO₃ ET SULFONATION DE
MATIERES PREMIERES ISSUES DU PETROLE

Soutenue le 07 Novembre 1996 devant la commission d'examen:

M^{me} N.BELHANECHÉ
M^{lle} A.TAZEROUTI
M. A.BENDJAMA
M. T.AHMED ZAID
M. C.E.CHITOUR

Maître de conférences à l'ENP
Maître de conférences à l'USTHB
Chargé de cours à l'ENP
Chargé de cours à l'ENP
Professeur à l'ENP

Présidente
Examinatrice
Examineur
Co-rapporteur
Rapporteur

ENP 10, Avenue Hassen Badi El-Harrach. ALGER

THEME

REALISATION D'UNE INSTALLATION DE FABRICATION DE DETERGENTS: PRODUCTION DE SO₃ ET SULFONATION DE MATIERES PREMIERES ISSUES DU PETROLE

ملخص :
يهدف هذا العمل الى انجاز نموذج تجريبي لتمكين دراسة انتاج ثلاثي اكسيد الكبريت ودراسة سلفنة مواد اولية عضوية مختلفة.

ان شروط التجارب الملائمة لجهاز انتاج ثلاثي أكسيد الكبريت السائل (SO₃) قد بحثت.

ان دراسة سلفنة عدم الاتصال بسائل SO₃ ودراسة السلفنة المتصلة بغاز SO₃ - هواء داخل مفاعل ذو غشاء السائل الساقط , قد تمت باستعمال الدوديسيل بنزين (DDB) وأثنا البولينت مواد عضوية.

بالتالي, بعض خصائص المواد الفعالة السطحية المنتجة قد حثت بطرق تحاليل مختلفة.

Résumé :

Le présent travail a pour objet la réalisation d'un dispositif expérimental permettant l'étude de la production de SO₃ et celle de la sulfonation de diverses matières premières.
Les conditions opératoires optimales de l'installation de production du trioxyde de soufre liquide ont été recherchées.

La sulfonation-en discontinu par SO₃ liquide ainsi que la sulfonation en continu par air-SO₃ gazeux sur réacteur à film tombant ont été étudiées en utilisant comme matières organiques le dodécylbenzène et les α-oléfines.

Les tensio-actifs synthétisés ont été caractérisés par différentes méthodes d'analyse.

Abstract :

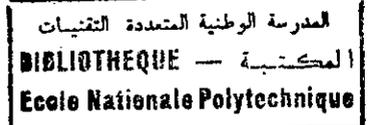
The aim of this work is to realize an experimental device which allows to study the production of SO₃ and the sulfonation of various raw materials.

The optimum operating conditions for the production of liquid sulfur trioxide has been investigated.

Batch sulfonation by liquid SO₃ and continuous sulfonation by gaseous SO₃-air in a falling film reactor have been studied using α-oléfines and dodecylbenzene as organic materials.

The synthetics surfactants have been analysed by different methods.

REMERCIEMENTS



Le présent travail a été réalisé sous la direction de M. C.E. CHITOUR, Professeur et Directeur du Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles à L'ENP. Qu'il trouve ici, l'expression de ma profonde gratitude pour son aide et ses conseils précieux.

J'exprime mes plus vifs remerciements à:

M^{me} N. BELHANECHÉ, Maître de conférence à l'ENP, d'avoir bien voulu accepter de présider le jury de cette thèse.

M^{lle} A. TAZEROUTI, Maître de conférence à l'USTHB et M. A. BENDJAMA, chargé de cours à l'ENP, pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de participer à ce jury.

J'adresse mes profonds remerciements à M.T. AHMED ZAID, chargé de cours à l'ENP, pour l'aide précieuse, les conseils éclairés et les encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer tout au long de ce travail.

Je tiens à manifester ma sincère reconnaissance, à M. J.P. CANSELIER, Professeur et Directeur du Laboratoire de Physico-chimie des procédés à l'ENSIGC de Toulouse. Qu'il me soit permis de le remercier pour m'avoir accueillie dans son laboratoire, dirigée et conseillée durant tout le déroulement de mes stages de courte durée. Mes remerciements vont également à ses techniciens, M. Eric LEDENMAT et M^{me} FAURE, pour leur aide technique et leur sympathie.

Aussi, je remercie vivement :

L'ensemble du personnel de la direction ainsi que celui du laboratoire d'analyse de l'ENAD, particulièrement, M. HADJOU DJ et M. BELKADI.

L'ensemble du personnel du laboratoire d'analyse de l'ENCG, particulièrement M.BELAMRI et M^{me} HADJYOUCEF.

Je voudrais également manifester ma reconnaissance à M. A.bed Madjid RAHIM, pour sa collaboration technique et la mise en forme de ce polycopé.

Mes remerciement s'adressent également à M. A.FEKAIRI, M. M.YALA, M^{ed} Said, Kamel et Djamel, pour leur aide et leur soutien moral.

Enfin, que tous mes amis et mes collègues, particulièrement, Sonia, Fatima, Rachida, Zohra, Aziz et omar, trouvent ici, l'expression de ma profonde affection pour leur soutien moral et leur agréable compagnie.

INTRODUCTION	1
<i>PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE</i>	
I. GENERALITES SUR LES TENSIO-ACTIFS	3
I.1/ Définition et caractéristiques des tensio-actifs.	3
I.2/ Classification des tensio-actifs.	5
I.3/ Notion et détermination de la balance hydrophile et lipophile (HLB).	8
I.4/ Matières premières utilisées dans la fabrication de la matière active d'un tensio-actif.	10
I.5/ Formulation des détergents synthétiques	12
II. AGENTS DE FONCTIONNALISATION	14
II.1/ Généralités sur la fonctionnalisation.	14
II.2/ Les agents de sulfonation.	16
II.2.1 Le trioxyde de soufre.	16
II.2.2 Les hydrates du trioxyde de soufre.	17
II.2.3 Les complexes du trioxyde de soufre.	18
II.3/ Procédés de synthèse du trioxyde de soufre.	19
II.3.1 Gaz de conversion.	19
II.3.2 SO ₃ liquide stabilisé.	20
II.3.3 Stripping de l'oléum.	20
III. PROCEDES DE SULFONATION	21
III.1/ Introduction.	21
III.2/ Procédé de sulfonation en discontinu.	23
III.2.1 Généralités sur la réaction de sulfonation en discontinu.	23
III.2.2 Complexation et dilution des agents de sulfonation.	25
III.2.3 Inconvénients du procédé.	25

III.3/ Procédé de sulfonation en continu.	26
III.3.1 Caractéristiques d'un réacteur à film tombant.	26
III.3.2 Aspects fondamentaux de la sulfonation et de la sulfatation par des mélanges air + SO ₃ gazeux.	27
III.3.3 Fonctionnement du procédé en continu	28
III.3.4 Avantages et inconvénients de la sulfonation en continu par SO ₃ gazeux.	30
IV. SULFONATION DES ALKYL BENZENES	31
IV.1/ Obtention des alkylbenzènes.	31
IV.2/ Caractéristiques principales de la réaction de sulfonation des alkylbenzènes.	32
IV.3/ Thermodynamique et Cinétique de la réaction de sulfonation des alkylbenzènes.	35
V. SULFONATION DES α-OLEFINES	
V.1/ Principaux travaux réalisés sur la sulfonation des α -oléfines. Produits formés.	37
V.2/ Mécanisme réactionnel.	39
V.3/ Influence de la structure de l'oléfine sur la nature des produits.	43
V.4/ Influence de l'agent complexant sur la nature des produits.	44
V.5/ Thermodynamique et cinétique de la réaction de sulfonation des α -oléfines.	44
 <i>PARTIE EXPERIMENTALE :</i>	
I. ETUDE EXPERIMENTALE DE LA SYNTHÈSE DU TRIOXYDE DE SOUFRE LIQUIDE	45
I.1/ Réalisation d'une installation de synthèse de trioxyde de soufre liquide.	45
I.2/ Préparation et conservation du trioxyde de soufre liquide.	46
I.3/ Recherche des conditions opératoires optimales.	47
I.3.1 Etude de l'influence de la masse du catalyseur.	47
I.3.2 Etude de l'influence du débit de gaz SO ₂ .	49
I.3.3 Etude de l'influence de la température du four.	49
I.3.4 Etude de l'influence de la température de l'eau de refroidissement.	49
I.3.5 Etude de l'influence de l'excès d'oxygène.	50
I.4/ Détermination de la pureté du trioxyde de soufre liquide synthétisé.	51
I.5/ Conclusion	54

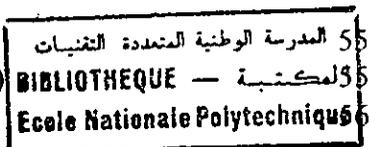
II. SULFONATION EN DISCONTINU PAR LE TRIOXYDE DE SOUFRE

55

II.1/ Essais de sulfonation en discontinu par SO₃ condensé.

II.1.1 Sulfonation en discontinu du dodécylbenzène (DDB)

II.1.2 Sulfonation en discontinu des α-oléfines.



II.2/ Essais de sulfonation en discontinu par SO₃ vaporisé.

57

II.3/ Traitement des échantillons sulfonés.

58

II.4/ Analyse des tensio-actifs anioniques synthétisés.

59

II.4.1 Teneur en matière active anionique.

59

II.4.2 Tension superficielle.

61

II.4.3 Pouvoir moussant.

67

II.4.4 Pouvoir mouillant.

70

II.5/ Conclusion.

72

III. SULFONATION EN CONTINU D'UNE COUPE D'ALKYL-BENZENE PAR UN MELANGE GAZEUX AIR-SO₃ DANS UN REACTEUR A FILM TOMBANT.

73

III.1/ Réalisation d'une installation de sulfonation en continu.

73

III.2/ Etude de la distribution des temps de séjour dans le réacteur à film tombant.

74

III.3/ Essais de sulfonation du DDB par un mélange air - SO₃ gazeux

76

III.4/ Analyse et caractérisation des tensio-actifs synthétisés.

78

III.5/ Conclusion.

81

CONCLUSION GENERALE

82

ANNEXES

Annexe 1 : Etalonnages

Annexe 2 : Protocole expérimental du dosage de SO₂ par iodométrie

Annexe 3 : Propriétés physico-chimiques des tensio-actifs préparés

3.1. Tension superficielle

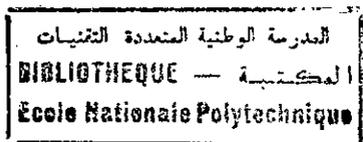
3.2. Pouvoir moussant

3.3. Pouvoir mouillant

3.4. Distributeur du réacteur à film tombant

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

LISTE DES SYMBOLES ET ABBREVIATIONS



<p>DDB Dodécylbenzène</p> <p>HLB Balance hydrophile-lipophile</p> <p>(Re)_L Nombre de Reynolds</p> <p>ū Vitesse moyenne du liquide</p> <p>ρ_L Masse volumique</p> <p>μ_L Viscosité du liquide</p> <p>e Epaisseur du film</p> <p>Q_L Débit d'alimentation total</p> <p>L Périmètre mouillé</p> <p>ΔH Chaleur de la réaction</p> <p>ΔO₂ Excès d'oxygène</p> <p>T Température</p> <p>R Rendement de la réaction</p> <p>v_{SO3} Volume de SO₃ synthétisé</p> <p>v'_{SO3} Volume théorique de SO₃</p> <p>t_s Durée de la synthèse de SO₃</p> <p>D_{SO3} Débit théorique de SO₃</p> <p>D_{SO2} Débit de gaz SO₂</p> <p>V_{SO3} Volume molaire de SO₃</p> <p>V_{SO2} Volume molaire de gaz SO₂</p> <p>a Nombre de moles de soude</p> <p>b Nombre de moles de SO₂</p> <p>c Nombre de moles de SO₃</p> <p>N Normalité</p> <p>V Volume</p> <p>f_{SO2} Fraction molaire en SO₂</p> <p>%f_{SO2} Pourcentage molaire en SO₂</p> <p>I_{est} Indice d'iode estimé</p> <p>I_{ex} Indice d'iode expérimental</p> <p>x Rapport I_{exp}/I_{est}</p> <p>m_o Masse de la prise d'essai</p> <p>V_{thio} Volume de thiosulfate</p> <p>M Masse molaire</p> <p>M_x Masse molaire des sulfonates</p> <p>M_{noy} Masse molaire moyenne</p> <p>t Teneur massique en hydroxysulfonates</p> <p>C Concentration en g/l</p> <p>C (M) Concentration molaire</p> <p>γ Tension superficielle</p> <p>c.m.c Concentration micellaire critique</p> <p>CAE Concentration d'adsorption efficace</p> <p>V_t Volume de mousse à t secondes</p> <p>V_o Volume initial de mousse</p>	<p>t_{MOY} Temps moyen</p> <p>m_{EXP} Masse du tension-actif synthétisé</p> <p>m_{THE} Masse théorique du tensio-actif</p> <p>m(1) Masse du produit neutralisé</p> <p>n Nombre théorique de moles de SO₃ réagis durant la sulfonation</p> <p>d Coefficient de cassage</p> <p>t_{SULF} Durée de la sulfonation</p> <p>TMA(1) Teneur en matière active anionique par rapport à la matière humide</p> <p>TMA(2) Teneur en matière active anionique par rapport à la matière sèche.</p> <p>THL Teneur en huile libre</p> <p>TSI Teneur en sels inorganiques</p> <p>t_{EAU} Teneur en eau</p> <p>S Stabilité relative</p>
---	--

INTRODUCTION

Les premiers détergents utilisés de façon polyvalente, et qui le restent encore largement aujourd'hui en hygiène corporelle, furent les savons : ce sont des sels alcalins d'acide gras, de formule générale RCOOM saturés ou faiblement insaturés, où R est une chaîne $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_n$ avec $n > 10$ et M un élément alcalin, potassium ou sodium [1].

Leur inconvénient principal est la précipitation par les sels de Ca et de Mg en eau dure, généralement, sous forme de savons insolubles. Ces faits amènent les chimistes à élaborer, pour des applications précises, de nouvelles molécules, dont les propriétés détergentes étaient équivalentes sinon meilleures, et qui ne présentaient pas l'inconvénient cité ci-dessus [1].

Ces tensio-actifs appelées détergents synthétiques par opposition aux savons considérés comme détergents naturels présentent des propriétés spécifiques (solubilité des sels de calcium et de magnésium plus élevée, pouvoirs moussant, mouillant et détergent supérieurs...), telles qu'elles se substituèrent rapidement aux savons dans des domaines d'application bien définis [1].

Parmi les groupements fonctionnels, celui obtenu à partir de la sulfonation joue un rôle important dans l'industrie des tensio-actifs. Actuellement, les formulations utilisées pour la production de détergents, contiennent, généralement, des agents de surface composés des anioniques éthoxylés et d'espèces anioniques sulfatées ou sulfonées. La technologie de la sulfonation donne lieu à une grande variété de types de produits qui dérivent d'un large choix de matières premières. Elle a connu beaucoup de progrès depuis son apparition vers 1875, lorsque les réactions des graisses et des huiles avec l'oléum conduisaient à un mélange brut de sulfonation, de couleur noire appelé: «Turkey Red Oil». Aujourd'hui, diverses matières premières telles que les alkyles ramifiés, les alkyles linéaires, les alcools à chaîne linéaire, les phénols d'alkyl éthoxylés, les alcools éthoxylés ou les α -oléfines, alimentent des réacteurs de sulfonation en film mince pour obtenir des acides sulfoniques qui sont continuellement neutralisés par des cations pour produire des tensio-actifs de couleur claire avec des compositions rigoureusement contrôlées [7].

En 1982, plus de deux millions de tonnes d'alcools éthoxylés de sulfates et de sulfonates étaient fabriqués à travers le monde. la sulfonation en film mince avec l'oléum ou le trioxyde de soufre compte plus d'un million de tonnes de tensio-actifs. Les catégories de produits tensio-actifs modernes-les plus demandées par le marché international sont les suivantes [7]:

- * Alkylbenzène Sulfonates Linéaires : LAS
- * Alcool Ether Sulfates : AES
- * Alpha-oléfines Sulfonates : AOS
- * Alcools Sulfates : AS
- * Non ioniques : NI

A titre indicatif, et pour l'année 1990, 7.10^6 tonnes de tensio-actifs synthétiques ont été produits. Il est à noter que la part des savons reste plus élevée. Pour la même année, leur production est de $8,9.10^6$ tonnes. La figure 1 donne la répartition de la production des tensio-actifs dans le monde[81].

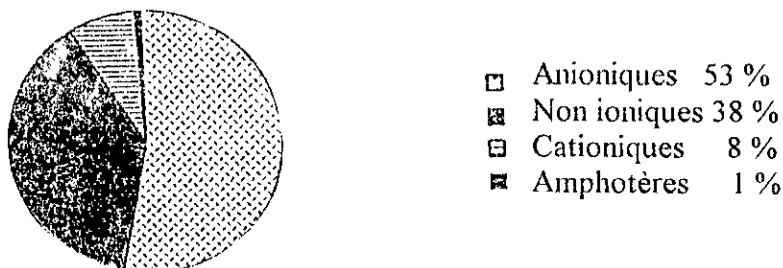


Figure 1 : Répartition (hors savons) de la production de tensio-actifs dans le monde

L'objectif de notre étude est double, d'une part, la réalisation d'une installation de synthèse de l'agent sulfonant, le trioxyde de soufre. D'autre part, la réalisation d'un dispositif expérimental permettant l'étude de la sulfonation de diverses matières premières telles que le dodécylbenzène, les alcools gras et les α -oléfines.

Au préalable, des essais préliminaires de sulfonation en discontinu du dodécylbenzène (DDB) et des α -oléfines par le trioxyde de soufre liquide ont été réalisés.

Etant donné le caractère des réactions envisagées, qui présentent à la fois une forte exothermicité et une cinétique rapide, l'étude de la sulfonation en continu du dodécylbenzène sur un réacteur à film tombant a été également menée.

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

Dans la partie bibliographique, sont traitées sommairement, les parties suivantes:

- * Une vue générale des différentes classes de tensio-actifs et leurs principales voies d'obtention par fonctionnalisation de diverses matières organiques.*
- * Les différents agents sulfonants.*
- * Les procédés de sulfonation en discontinu et en continu.*
- * Sulfonation des alkylbenzènes et des α -oléfines par le trioxyde de soufre.*

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LES TENSIO-ACTIFS

I.1 / DEFINITION ET CARACTERISTIQUES DES TENSIO-ACTIFS :

Les tensio-actifs sont des substances naturelles ou synthétiques dont la molécule comporte au moins un groupement hydrophile capable d'assurer le plus souvent leur ancrage à l'interface eau-air et un radical à long enchaînement carboné à caractère lipophile [2].

Cette structure particulière permet de déterminer un ensemble de propriétés physico-chimiques ou chimiques d'intérêt pratique [3].

Par leur structure amphiphile, les tensio-actifs s'adsorbent aux interfaces liquide-gaz, liquide-liquide ou liquide-solide.

La double polarité des molécules des tensio-actifs implique, de plus, que ces molécules en solution aqueuse sont capables de se regrouper pour donner naissance à des micelles [3].

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 [4].

La partie hydrophile de la molécule est, en général, constituée par des 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'hydrophilie provient de valences résiduelles [4].

Les groupements hydrophiles les plus couramment rencontrés dans les tensio-actifs sont représentés dans le tableau I.1 où R désigne quelques groupements hydrophobes, M un cation organique ou inorganique et X un anion (halogène, acétate, ...) [70]:

Tableau I.1 : Groupements hydrophiles importants.

Sulfonate	$R-SO_3^- M^+$
Sulfate	$R-SO_4^- M^+$
Carboxylate	$R-COO^- M^+$
Phosphate	$R-PO_4^- M^+$
Ammonium	$R_x H_y N^+ X^- (x = 1-3, Y = 3-1)$
Ammonium quaternaire	$R_4 N^+ X^-$
Bétaines	$RN^+(CH_3)_2 CH_2 COO^-$
Sulfobétaines	$RN^+(CH_3)_2 CH_2 CH_2 SO_3^-$
Polyoxyéthylène (PEO)	$R-OCH_2 CH_2 (OCH_2 CH_2)_n OH$
Sucrose	$R-O-C_6 H_7 O(OH)_3-O-C_6 H_7(OH)_4$
Polypeptide	$R-NH-CHR-CO-NH-CHR'-CO-...-CO_2 H$
Polyglycidyl	$R-(OCH_2 CH[CH_2 OH]CH_2)_n-...-OCH_2 CH[CH_2 OH]CH_2 OH$

Grâce d'une part à leur adsorption aux interfaces, et d'autre part à la possibilité qu'ils ont de donner des micelles, les tensio-actifs présentent un certain nombre de propriétés intéressantes. Ces propriétés se traduisent par différents pouvoirs [3], parmi les quels, nous citons :

* Le pouvoir mouillant, qui est le "degré d'aptitude à la mouillance"

La mouillance est la "tendance que possède un liquide à s'étaler sur une surface. Une diminution de l'angle de raccordement entre la solution et la surface se traduit par une augmentation de la mouillance. A un angle de raccordement nul correspond l'étalement".

* Le pouvoir émulsionnant est le "degré d'aptitude d'un produit à faciliter la formation d'une émulsion".

Une émulsion est un "système hétérogène constitué par la dispersion de fins globules d'un liquide dans un autre liquide formant une phase continue".

* Le pouvoir moussant est le "degré d'aptitude à former de la mousse".

La mousse est "l'ensemble de cellules gazeuses séparées par des lames minces de liquide, et formée par la juxtaposition de bulles que donne un gaz dispersé dans un liquide".

* Le pouvoir solubilisant est le "degré d'aptitude d'un agent de surface en solution à donner à certains corps peu solubles dans le solvant pur, une solubilité apparente, par association micellaire".

* 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 selon lequel des salissures (souillures) sont enlevées et mises en solution ou en dispersion. Au sens contraire, la détergence a pour effet le nettoyage des surfaces. Elle est la résultante de la mise en oeuvre de plusieurs phénomènes physico-chimiques".

* Le pouvoir dispersant est le "degré d'aptitude d'un produit à provoquer une dispersion".

Une dispersion est "un système de plusieurs phases dont l'une est continue et dont une autre au moins est finement répartie".

* Le pouvoir suspensif est le "degré d'aptitude de certaines substances à maintenir en suspension des particules insolubles dans la solution".

I.2 / CLASSIFICATION DES TENSIO-ACTIFS :

Il est possible de classer les tensio-actifs de différentes manières (importance économique, solubilité dans l'eau, valeur HLB, propriétés, applications...) [3,16]. Le classement le plus courant est celui fondé sur le caractère ionique. Il existe quatre classes de tensio-actifs (cf. tableau I.2) [5]:

1. Les tensio-actifs anioniques .
2. Les tensio-actifs cationiques.
3. Les tensio-actifs non-anioniques
4. Les tensio-actifs ampholytes ou amphotères.

Chaque classe possédant des propriétés physico-chimiques caractéristiques permettant une utilisation spécifique [3].

I.2.1 Tensio-actifs anioniques :

Ce sont des composés 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 [3]. Ils représentent la majorité des produits entrant dans la composition des formulations utilisées pour le lavage [2].

I.2.2 Tensio-actifs cationiques :

Ce sont des composés possédant un ou plusieurs groupements fonctionnels s'ionisant en solution aqueuse, pour fournir des ions organiques chargés positivement et responsables de l'activité de surface. La plupart des tensio-actifs cationiques sont des produits azotés. Ils contiennent, d'une part une longue chaîne hydrocarbonée R, chargée négativement, et d'autre part un atome d'azote chargé positivement [3]. Ces produits, en général incompatibles avec les anioniques, présentent des propriétés bactéricides et fongicides, qui les font employer dans des domaines bien particuliers, où ces propriétés sont mises à contribution [1].

I.2.3 Tensio-actifs non ioniques :

Ce sont des composés ne donnant pas naissance à des ions en solution aqueuse. Ils sont principalement constitués d'une chaîne hydrocarbonée saturée ou faiblement insaturée sur laquelle sont fixés plusieurs groupements polaires (oxydes d'éthylène ou de propylène). Ces tensio-actifs, pratiquement insensibles aux conditions de pH, sont compatibles avec les anioniques, les cationiques et les ampholytes [3]. Ces produits, du fait de la variété de leur chaîne polyéthoxylique, représentent une gamme de tensio-actifs possédant un rapport hydrophile / lipophile (HLB) variable, donc un large choix dans le domaine des pouvoirs émulsifiants, mis à la disposition des chimistes qui peuvent sélectionner la HLB optimum [1]. La HLB est définie dans le sous-chapitre suivant.

I.2.4 Tensio-actifs ampholytes :

Ce sont des tensio-actifs possédant deux ou plusieurs groupements fonctionnels qui peuvent, selon les conditions du milieu, s'ioniser en solution aqueuse, en conférant au composé le caractère du tensio-actif anionique ou cationique [3]. Ces tensio-actifs, compatibles en toutes proportions avec les autres tensio-actifs qu'ils soient cationiques, anioniques ou non anioniques, sont d'excellents détergents présentant une mousse abondante et stable. Ils sont très comparables aux détergents traditionnels mais sont généralement moins irritants pour la peau et les yeux. La fabrication et l'usage de ces tensio-actifs sont très limités [1,3].

Tableau I.2 : Classification des tensio-actifs [5]

Structure	Nomenclature
Tensio-actifs anioniques :	
$\begin{array}{c} \text{ONa} \\ \\ \text{R-CH}_2\text{-C=O} \end{array}$	$\text{R} = \text{C}_{10} - \text{C}_{16}$ Savons
$\text{R-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{Na}$	$\text{R} = \text{C}_{10} - \text{C}_{13}$ Alkylbenzènesulfonates (LAS)
$\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ \\ \text{R}_2\text{-CH-SO}_3\text{Na} \end{array}$	$\text{R}_1 + \text{R}_2 = \text{C}_{11} - \text{C}_{17}$ Alcanesulfonates (SAS)
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C-(CH}_2\text{)}_m\text{-CH=CH-(CH}_2\text{)}_n\text{-SO}_3\text{Na} \\ + \\ \text{R-CH}_2\text{-CH-(CH}_2\text{)}_x\text{-SO}_3\text{Na} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	$n+m = 9 - 15$ $n = 0, 1, 2, \dots$ $m = 1, 2, 3, \dots$ $\text{R} = \text{C}_{7-13}$ $x = 1, 2, 3$ α -Oléfinesulfonates (AOS)
$\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ \text{R-CH-C=O} \\ \\ \text{SO}_3\text{Na} \end{array}$	$\text{R} = \text{C}_{14} - \text{C}_{16}$ α -Sulfo-esters de méthyl d'acide gras (SES)
$\text{RCH}_2\text{-O-SO}_3\text{Na}$	$\text{R} = \text{C}_{11} - \text{C}_{17}$ Sulfates d'alcool gras Sulfates d'alkyl (FAS)
$\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ \\ \text{R}_2\text{-CH-CH}_2\text{-O-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-O)}_n\text{-SO}_3\text{Na} \end{array}$	Sulfates d'éther d'alkyl
a) $\text{R}_1 = \text{H}, \text{R}_2 = \text{C}_{10-12}$	Sulfates d'éther d'alcool gras (FES)
b) $\text{R}_1 + \text{R}_2 = \text{C}_{11-13}, \text{R}_1 = \text{H}, \text{C}_1, \text{C}_2, \dots, n = 1 - 4$	Sulfates d'éther d'oxo-alcool
Tensio-actifs cationiques :	
$\left[\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ \\ \text{R}_2\text{-N}^+\text{-R}_3 \\ \\ \text{R}_4 \end{array} \right] \text{Cl}^-$	$\text{R}_1, \text{R}_2 = \text{C}_{16-18}$ $\text{R}_3, \text{R}_4 = \text{C}_1$ composés d'ammonium quaternaires (QAC)
Tensio-actifs non ioniques :	
$\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ \\ \text{R}_2\text{-CH-CH}_2\text{-O-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-O)}_n\text{-H} \end{array}$	Ethers d'alkyl poly (éthoxylés glycol)

a) $R_1 = H, R_2 = C_{6-16}$		Ethers d'alcool gras poly (éthoxylés glycol) (AEO)
b) $R_1 + R_2 = C_{7-13}$ $n = 3-15$	$R_1 = H, C_1, C_2$	Éther d'oxo alcool poly (éthoxylés glycol)
$R-C_6H_4-O-(CH_2-CH_2-O)_nH$	$R = C_{8-12}$ $n = 5-10$	Ethers d'alkylphénol poly (éthoxylés glycol) (APEO)
$\begin{array}{c} O \\ \\ R-C-N-(CH_2-CH_2-O)_nH \\ \\ (CH_2-CH_2-O)_mH \end{array}$	$R = C_{11-17}$ $n = 1,2$ $m = 0,1$	Alkanolamides d'acide gras (FAA)
$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ RO-(CH_2-CH_2-O)_n-(CH_2-CH-O)_mH \end{array}$	$R = C_{8-18}$ $n = 3-6$ $m = 3-6$	Ethers polyglycol d'alcool gras (FEP)
$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ H(O-CH_2-CH_2)_m-O-CH-CH_2-O \\ \\ \left[\begin{array}{c} CH_2 \\ \\ H_3C-CH \\ \\ O \end{array} \right]_n \\ \\ H(O-CH_2-CH_2)_m \end{array}$	$n = 2-60$ $m = 15-80$	Polymères : oxydes d'éthylène, oxydes de propylène (EPE)
$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ R-N \rightarrow O \\ \\ CH_3 \end{array}$	$R = C_{12-18}$	Oxydes d'alkyldiméthylamine
Tensio-actifs amphotères :		
$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ R-N^+-CH_2-C=O \\ \quad \\ CH_3 \quad O^- \end{array}$	$R = C_{12-18}$	Alkylobétaines
$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ R-N^+-(CH_2)_3-SO_3^- \\ \\ CH_3 \end{array}$	$R = C_{12-18}$	Alkylsulfobétaines

I.3/ NOTION ET DETERMINATION DE BALANCE HYDROPHILE LIPOPHILE (HLB) :

La balance hydrophile-lipophile (HLB) est une caractéristique des tensio-actifs. Elle est étroitement liée à la structure de leur molécule et représente l'équilibre entre les groupements hydrophiles et lipophiles. Sa valeur est d'autant plus élevée que le tensio-actif est plus hydrophile [3]. L'effet de détergence est d'ailleurs fonction du rapport du poids moléculaire de la partie hydrophobe de la molécule à celui de la partie hydrophile [6].

La détermination de la valeur HLB peut être déterminée expérimentalement et par calcul [3]. Parmi les différentes méthodes de calcul mises au point, on peut citer :

* Méthode de GRIFFIN [3] :

Les équations de calcul varient d'un groupe chimique à l'autre et ont essentiellement une base pondérale :

Pour les esters d'acide gras et de polyols faciles à saponifier, la HLB est calculée à partir des indices de saponification de l'ester, et de l'indice de l'acide gras, selon la formule :

$$HLB = 20 \left(1 - \frac{S}{A} \right) \quad (\text{éq. I.1})$$

S : indice de saponification de l'ester.

A : indice d'acide de l'acide libéré.

Pour les esters dont la saponification est difficile (esters de diverses cires polyoxyéthylénées par exemple), GRIFFIN propose une autre formule de calcul fondée sur la teneur du tensio-actif en oxyde d'éthylène.

$$HLB = \frac{E + P}{S} \quad (\text{éq. I.2})$$

E : pourcentage en poids du groupement éthoxy .

P : poucentage en poids en polyol .

lorsque la partie hydrophile est formée seulement d'oxyde d'éthylène condensé avec un reste d'alcool gras, la formule devient :

$$HLB = \frac{1 \times \text{masse moléculaire partie hydrophile} \times 100}{5 \times \text{masse moléculaire totale}} \quad (\text{éq. I.3})$$

Les formules précédentes ne s'appliquent pas à tous les tensio-actifs.

C'est ainsi que les tensio-actifs non anioniques contenant des groupements oxydes de propylène, de l'azote ou du soufre, présentent un comportement qui ne peut être relié à leur composition .

* Méthode de MOORE ET BELL [3] :

Ces auteurs remarquent qu'une molécule de tensio-actif non ionique polyoxyéthylénée est bien équilibrée lorsque la partie hydrophile exprimée en unités oxyde d'éthylène correspond approximativement au 2/3 de la partie lipophile exprimée en nombres de carbone .

Partant de cette constatation, ils calculent le nombre hydrophile-lipophile d'une molécule en tenant compte du nombre d'unités oxydes d'éthylène et du nombre de carbones présents dans la partie lipophile selon la formule :

$$\text{Nombre H/L} = \frac{\text{Nombre d'unités d'oxyde d'éthylène} \times 10}{\text{Nombre de carbone dans la partie lipophile}} \quad (\text{éq. I.4})$$

Le reproche fait à cette méthode est que seuls les dérivés polyoxyéthylénés sont pris en considération .

* Méthode de DAVIES [3] :

DAVIES pense qu'il est nécessaire, pour calculer la HLB des tensio-actifs d'attribuer à chaque groupement de la molécule un coefficient d'hydrophilie bien déterminé. Ce coefficient est appelé « nombre de groupes » et il positif pour les groupements hydrophyles et négatif pour les groupements lipophiles.

$$\text{HLB} = 7 + \sum (\text{Nombre de groupes hydrophiles}) + \sum (\text{nombre de groupes lipophiles}) \quad (\text{éq. I.5})$$

Parmi les différentes méthodes expérimentales mises au point pour la détermination de la HLB, on peut citer [3] :

- * Dispersion dans l'eau.
- * Nombre d'eau et index phénol.
- * Paramètre de solubilité.
- * Migration d'un colorant.
- * Chromatographie sur papier.
- * Chromatographie en phase gazeuse.
- * Chromatographie en phase liquide.
- * Concentration critique pour la formation de micelles.
- * Coefficient d'étalement.
- * Tension interfaciale.

I.4/ MATIERES PREMIERES UTILISEES DANS LA FABRICATION DE LA MATIERE ACTIVE D'UN TENSIO-ACTIF :

Les principales matières premières pour la fabrication des tensio-actifs sont les suivantes [4] :

1. Huiles et graisses naturelles (Alcools gras, Acides gras).
2. Hydrocarbures (Paraffines, Oléfines).

La figure I.1 montre les principales matières premières et les différentes voies possibles permettant d'aboutir à un type donné de détergent [80].

Les paraffines normales sont extraites du kérosène (coupe pétrolière située entre 177 et 250 °C) Par différents procédés physico-chimiques [6,42] :

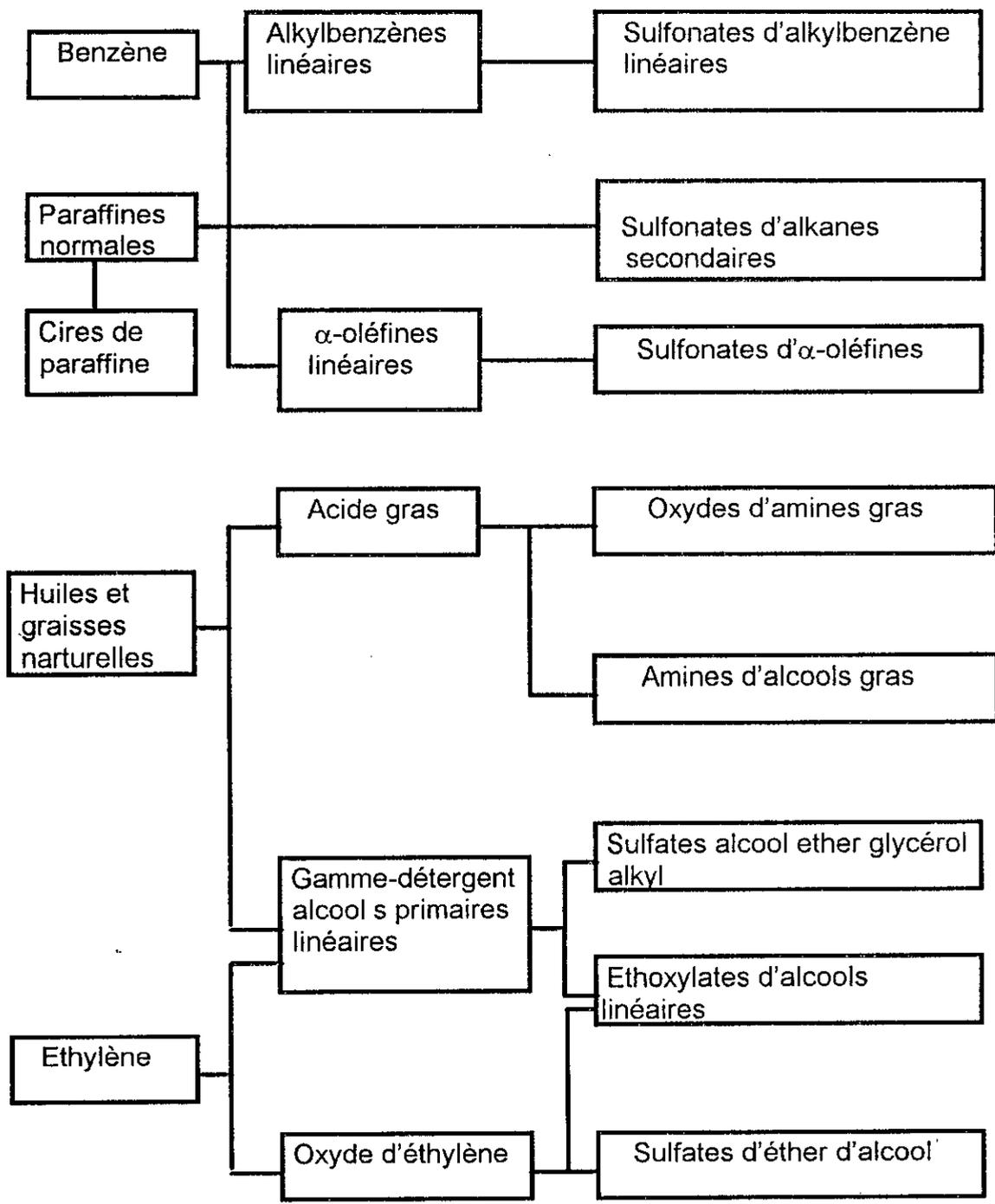
- Par adsorption sur tamis moléculaire.
- Par adduction à l'urée.
- Par cristallisation fractionnée.

Les paraffines linéaires représentent une catégorie de produits clé pour la synthèse de détergents biodégradables. Celles-ci peuvent être d'abord converties en α -oléfines linéaires, elles peuvent aussi être directement sulfo-oxidées en acide alcane-sulfonique puis converties en n-alcane sulfonates [42].

Enfin, elles peuvent être halogénées et utilisées pour l'alkylation du benzène, ce qui permet d'obtenir des produits à base d'alkylates linéaires, par conséquent biodégradables [6,42].

Les oléfines non ramifiées ou oléfines linéaires, ont acquis ces derniers temps un grand intérêt, car leurs dérivés présentent, en raison de leur linéarité, des avantages particuliers comme, par exemple; la biodégradabilité. Les α -oléfines, peuvent être obtenues par les procédés suivants [42]:

- Craquage thermique des paraffines normales.
- Dimérisation d'oléfines en $C_5 - C_{10}$.
- Déshydrogénation chimique.
- Déshydrogénation catalytique.
- Oligomérisation de l'éthylène.



Matières première de base

Intermédiaires

Types de détergents

Figure I.1 : Itinéraires de formation des plus importants types de détergents commerciaux [8]

I.5/ FORMULATION DES DETERGENTS SYNTHETIQUES :

Sous le nom "détergent", on considère toute formulation spécialement étudiée pour concourir aux processus selon lesquelles des souillures ou des salissures sont enlevées et mises en solution ou en dispersion. Ces formulations renferment des composants actifs, les agents tensio-actifs et des composants complémentaires : adjuvant, renforçateurs, séquestrants, charges et additifs [2]. Le tableau I.3 donne à titre d'exemple la composition classique d'une poudre à laver.

Tableau I.3 : Composition classique d'une poudre à laver [2]

1- Matière active	:	Savons Tensioactifs anioniques Tensioactifs cationiques Tensioactifs non ioniques Tensioactifs ampholytes
2- Adjuvants	:	Polyphosphates Carbonates Silicates
3- Renforçateurs	:	Alkanolamides Oxyde d'amines
4- Additifs	:	Agents de blanchiment optique Inhibiteur de corrosion Colorants Parfums Agents bactéricides
5- charges	:	Sulfate de sodium Eau Alcools
6- enzymes	:	

Ces diverses substances sont mises en oeuvre pour compléter l'action du ou des tensio-actifs, pour faciliter la conservation du produit commercial ou tout simplement pour servir de charge [6].

- * les adjuvants sont additionnées pour compléter l'action spécifique du lavage [2].
- * les séquestrants empêchent la précipitation des sels calcaires et magnésiens et accroissent le pouvoir moussant en eau dure. (dérivés de l'acide éthylène diaminotétracétique et de l'acide nitriloacétique) [2].
- * les renforçateurs améliorent l'action des principes actifs [2].
- * les additifs introduisent des propriétés étrangères à l'action principale du lavage [2].
- * les charges qui sont des produits minéraux ou organiques servent à améliorer la présentation des produits [2].
- * les enzymes sont considérés comme des pré-adjuvants et participent à l'hydrolyse de certaines salissures [2].

Ainsi, la base d'une formulation typique pour un détergent en poudre serait :

Tableau I.4 : Formulation typique d'un détergent en poudre [6]:

Matière tensio-active	: 20 - 25	%
Alkyloamides	: 1 - 2	%
Tripolyphosphate de sodium	: 30 - 40	%
Silicate de sodium	: 5 - 10	%
Carboxyméthyl cellulose	: 1 - 2	%
Sulfate de magnésium	: 1	%
Perborate de soude	: 10	%
Sulfate de soude	: 15 - 30	%
Parfum	: 0,1- 0,2	%

Pour les détergents commercialisés sous forme liquide, la formulation exige que le produit soit pauvre en sulfate de soude et comprenne un stabilisant.

En général, en solution, les proportions de la formulation fixent la part des matières tensio-actives à 10 - 15 % et celle de l'eau à 60% [6].

Plusieurs travaux ont été réalisés dans notre laboratoire en vue de l'optimisation de la composition des poudres à laver et des détergents liquides [76,77,78,79].

CHAPITRE II

AGENTS DE FONCTIONNALISATION

II.1/ GENERALITES SUR LA FONCTIONNALISATION :

Les tensio-actifs peuvent être obtenus par différentes méthodes de fonctionnalisation telles que la sulfonation, la sulfatation, la chlorosulfonation et la sulfoxydation (cf. figure II.1).

Le choix de l'agent de fonctionnalisation ainsi que celui du procédé continu ou discontinu sont dictés par un certain nombre de facteurs [85], à savoir :

- l'importance de la production.
- le coût des investissements
- l'utilisation prévue pour les produits finaux.

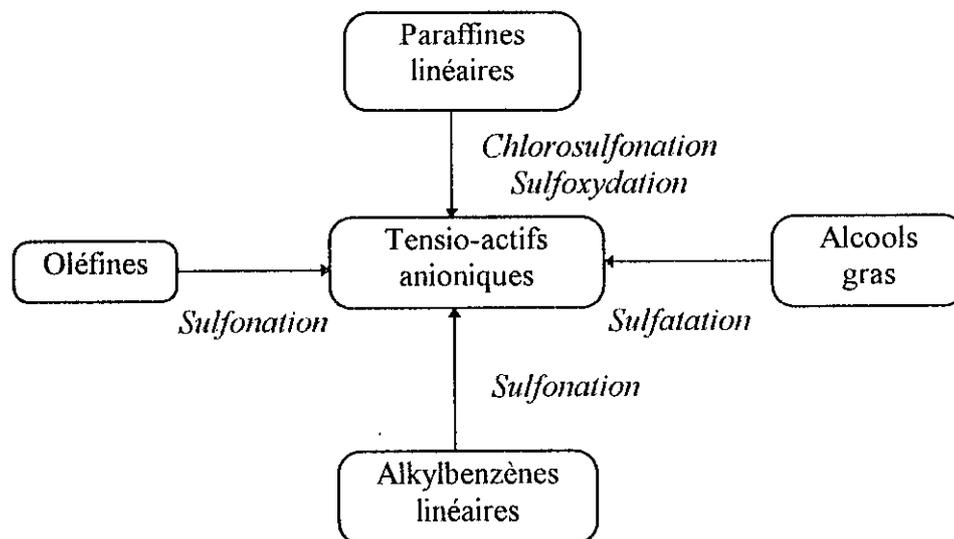


Figure II.1 : Principales voies de synthèse des tensio-actifs anioniques [85]

Les réactions de sulfonation et de sulfatation sont réalisées au moyen des groupements hydrophiles $-CSO_3$ et $-COSO_3$ par addition électrophile [14].

La chlorosulfonation et la sulfoxydation sont des réactions de substitution radicalaires, effectuées par voie thermique ou photochimique [85].

La chlorosulfonation est réalisée par un groupement chlorosulfonyle (chlorure de sulfonyle SO_2Cl_2) ou par l'action combinée de SO_2 et de Cl_2 sous l'action de la lumière (UV) ou des peroxydes. Par contre, la sulfoxydation a lieu par irradiation des alcanes en présence de SO_2 et de O_2 [85].

Laughlin a établi une liste de fonctionnalités polaires additionnelles qui, lorsqu'elles sont associées à une chaîne adéquate d'hydrophobes, produisent des matières ayant des propriétés tensio-actives. La plupart de ces matières sont, toutefois, beaucoup plus intéressantes sur le plan théorique que pratique [70].

Il est possible et parfois avantageux, de combiner deux ou plusieurs fonctionnalités pour améliorer certaines propriétés. Les exemples principaux sont les sulfates d'éther d'alcool dans lesquels un groupement polyoxyéthylène (POE) matière non ionique, est sulfaté en bout de chaîne [70]
 $R(OCH_2CH_2)_nOSO_3-M$.

Le tableau II.1 regroupe les principales matières premières sulfonées à l'échelle industrielle, ainsi que les produits correspondants obtenus et leurs usages prépondérants.

Tableau II.1 : Principaux sulfonates préparés industriellement [87].

Matières premières	Type de réaction	Produits (Abréviation commerciale)	Masse molaire (Sel de Na)	Usages
Paraffines C ₁₂ - C ₁₈	SR	Alcanesulfonates secondaires(SAS)	270 - 360	D
α-oléfines C ₁₂ -C ₁₈	AE	α-oléfinesulfonates (AOS)	270 - 360	D,O,E,C
Alkylbenzènes linéaires : C ₆ H ₅ R R: C ₁₀ -C ₁₄ R: C ₂₀ -C ₂₄	SE	Alkylbenzènesulfonates linéaires(LAS)	320 - 375 460 - 520	D,P,F,L,O
Fractions pétrolières (gas-oil)	SE	Sulfonates de pétrole	400 - 600	L,F,O
Amides et acides gras succiniques	AR	Sulfosuccinamates et succinates de dialkyles	300 - 550	E,F,P,M,S
Esters d'acides gras saturés C ₁₀ -C ₁₈	S	Esters d'acides gras sulfonés (FAES), dont esters méthyliques sulfonés (MES)	320 - 385 ^a	D
Lignines	SR	Lignosulfonates	≈ 4000 ^b	A,F,O

SR : Substitution radicalaire (chlorosufonation ou sulfoxydation)

AE : Addition électrophile

SE : Substitution électrophile

AR: Addition radicalaire avec NaHSO₃

S : Substitution, mécanisme identique à l'halogénéation des acides carboxyliques selon Hell-Vollard-Zelinsky

A : Agents dispersants

O : Production de pétrole

D: Détergents

E: Polymérisation en émulsion

C: Cosmétiques

P: Peintures et laques

F: Flottation des minerais

L: Additifs pour librifants

S : Agents de nettoyage à sec

M: Agents mouillants

a : Valeurs correspondant respectivement à des sulfonates d'esters méthyliques d'huile de noix de coco et d'acides gras de suif de boeuf.

b : Large dispersion de masses molaires

II.2/ LES AGENTS DE SULFONATION :

La réaction de sulfonation peut s'effectuer au moyen de plusieurs sortes de réactifs. Les trois principales sont le trioxyde de soufre, les hydrates du trioxyde de soufre (acide sulfurique, l'oléum) et les complexes du trioxyde de soufre avec des composés organiques donneurs d'électrons. Il existe d'autres agents sulfonants tels que les acides halosulfoniques, l'acide sulfamique, les sulfates d'alkyle et d'acyle [4,8].

II.2.1 Le trioxyde de soufre :

Le trioxyde de soufre existe sous forme monomère mais présente aussi plusieurs formes polymères. La molécule de SO_3 est plane, triangulaire et symétrique. C'est un hybride de résonance dans lequel les atomes d'oxygène sont équivalents. La liaison S-O y est très courte (1,418 Å), ce qui indique un important caractère de double liaison [8].

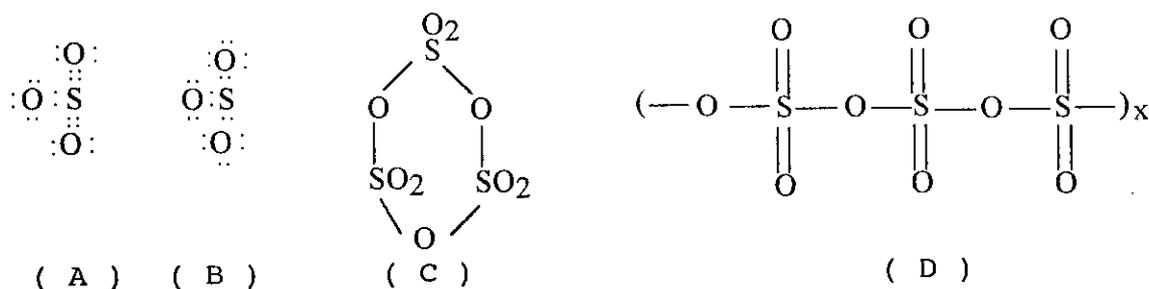
L'atome de soufre est extrêmement déficient en électrons contrairement aux atomes d'oxygène. La molécule de trioxyde de soufre peut donc être considérée comme un acide de LEWIS d'un côté et une base de LEWIS de l'autre côté. Ceci explique la facilité avec laquelle le trioxyde de soufre se polymérise et son activité comme agent sulfonant, l'atome de soufre attaquant les systèmes riches en électrons, l'atome d'oxygène acceptant les protons[8].

Le trioxyde de soufre se trouve sous forme monomère en phase vapeur ainsi qu'en solution diluée de dioxyde de soufre, de tétrachlorure de carbone ou dans d'autres solvants. En solution concentrée, la quantité de trimère augmente. Fraîchement distillé, c'est un liquide incolore qui contient 80 à 90 % de forme trimère et 10 à 20 % de forme monomère [8,9].

Si le liquide fraîchement distillé est exposé à une trace d'humidité ou laissé reposé dans une ampoule scellée à température ambiante pendant un temps court, il devient un polymère solide [8].

Le SO_3 liquide peut être stabilisé (Empêchement de la polymérisation en solide), en ajoutant une faible quantité (<0.1 %) de plusieurs composés en particulier les dérivés de bore, du phosphore ou du soufre [8].

Les formules chimiques suivantes représentent les formes canoniques possibles de SO_3 (A) et (B), la forme trimère (C) et le polymère solide (D) [8,10] :



Quelques propriétés physiques du trioxyde de soufre liquide sont résumées dans le tableau suivant[8]:

Tableau II.2 : Propriétés physiques de SO₃ liquide [8].

Point d'ébullition (°C)	44,5
Point de fusion (°C)	16,8
Densité (20 °C)	1,9224
Chaleur spécifique (cal/g, 25-30 °C)	0,77
Chaleur de dilution (cal/g)	504
Chaleur de vaporisation (cal/g)	127,4
Viscosité (centipoises ,30 °C)	1,524

II.2.2 Les hydrates du trioxyde de soufre :

Le trioxyde de soufre a une très grande affinité pour l'eau. La chaleur dégagée pour convertir un gramme de trioxyde de soufre en acide sulfurique est de l'ordre de 500 calories.

Les études spectrales de RAMAN, ont montré que l'oléum contient HO - (SO₃)_x - H , où x = 1,2,3 et 4 et aussi du SO₃ sous forme monomère et trimère.

Les propriétés physiques de l'acide sulfurique 100 % sont données par le tableau suivant [8]:

Tableau II.3 : Propriétés physiques de l'acide sulfurique 100 % [8].

Gamme d'ébullition (°C)	290 - 317
point de congélation (°C)	10,37
Densité (¹⁵ ₄)	1,8356
Chaleur spécifique (22,5 °C)	0,332
Chaleur de vaporisation (Kcal/Kg)	122,32
Viscosité (centipoise, 25°C)	25,54

Le tableau II.4 donne quelques indications sur la réaction de sulfonation en utilisant comme agent sulfonant, l'acide sulfurique ou le trioxyde de soufre [8].

Tableau II.4 : Comparaison entre les sulfonations des hydrocarbures aromatiques par l'acide sulfurique et par le trioxyde de soufre [8].

Facteur de la réaction	H ₂ SO ₄	SO ₃
Vitesse de la réaction	Lente	Instantannée
Chaleur évacuée	Peu exothermique	Fortement exothermique.
Extention de la réaction	Partielle	complète
Réactions secondaires	Peu importantes	Quelquefois importantes
Viscosité du mélange réactionnel.	Faible	Quelquefois élevée
Point d'ébullition	290-317 °C	44.5 °C
Solubilité dans les solvants halogénés.	Très faible	Miscible.

Les oléums occupent les positions intermédiaires. Les avantages majeurs cités pour SO_3 dans le tableau II.4, à savoir, la réaction complète avec une cinétique élevée et la non-nécessité d'apport d'énergie pour l'achèvement de la sulfonation font augmenter l'intérêt de ce réactif.

Les inconvénients (réaction fortement exothermique et viscosité élevée) peuvent être dominés par le choix des conditions de la réaction ou par l'utilisation d'un solvant [8].

En effet, l'acide sulfurique paraît difficile à éliminer du milieu réactionnel. Du fait qu'il possède un rôle oxydant, sa présence y est préjudiciable. Il est certainement l'une des causes du noircissement des produits de sulfonation [9].

II.2.3 Les complexes formés par le trioxyde de soufre :

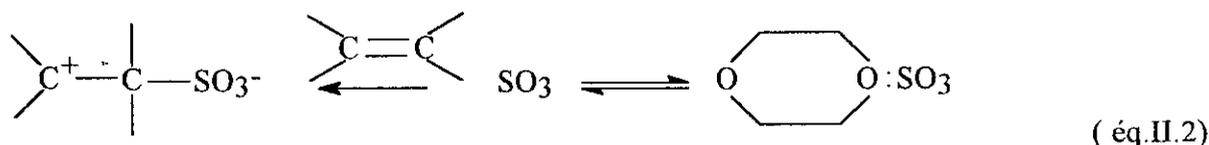
Dans la molécule du trioxyde de soufre, l'atome de soufre est un très grand accepteur d'électrons de sorte qu'il se combine facilement avec des composés donneurs d'électrons pour former des complexes.

Les bases employées peuvent être des amines tertiaires très fortes (triméthyl ou triéthylamine) ou très faibles (pyridine ou diméthylaniline). On utilise aussi des amines tertiaires, des éthers ou des thioéthers [8].

La stabilité du complexe dépend de son enthalpie de formation [9]. Lorsqu'un complexe est employé pour sulfoner un composé organique, le trioxyde de soufre est libéré et la base peut former un sel avec l'acide sulfonique formé [8] :



On peut expliquer la plus faible réactivité d'un complexe de la manière suivante : considérons la sulfonation d'une oléfine par le complexe trioxyde de soufre-dioxane. Par sa double liaison, l'alcène peut être considéré comme une base de LEWIS. Ainsi, lorsque l'on va mettre le complexe en présence de l'oléfine, une compétition entre l'oléfine et le dioxane va avoir lieu à l'égard du trioxyde de soufre [9,11].



Néanmoins lorsque des composés s'associent de manière réversible sans perdre complètement leur individualité, les interactions moléculaires mises en jeu ne produisent généralement pas de variations d'énergie très importantes (quelques Kcal/mol) et conduisent facilement à des systèmes en état d'équilibre. Par contre la réaction du trioxyde de soufre va conduire à une liaison $\sigma\text{-s}$ stable (C-S sulfones : 60,6 Kcal/mol, paramètres Laidler [17]), par conséquent l'équilibre va se déplacer dans le sens de la composition du complexe [11].

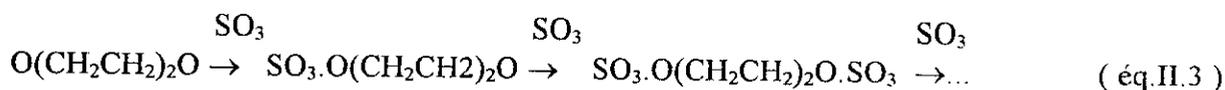
La réaction de sulfonation sera d'autant plus douce que le complexe sera stable. On peut donc, en principe modérer la réactivité du trioxyde de soufre en choisissant convenablement l'agent complexant [9,11].

En phase liquide, le complexe le plus utilisé est celui (1:1) formé avec le dioxane. On rencontre aussi les complexes formés avec un phosphate d'alkyle, le sulfure de diméthyle ou la pyridine, néanmoins ce dernier est très stable et la réaction avec les alpha-oléfines a lieu très lentement à des températures élevées [11].

La nature très exothermique [18,19] des réactions entre SO_3 et les oléfines ($\Delta H = 40 \text{ Kcal/mol}$) et les valeurs élevées de la constante de vitesse de réaction (en phase liquide à 25°C , $k = 1.1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ [20,21] et avec SO_3 gazeux à 25°C , k est environ mille fois plus grande [22]) expliquent bien pourquoi il n'est pas utilisé comme réactif sans dilution préalable afin d'éviter la présence importante des sous-produits. Le trioxyde de soufre est généralement employé dilué ou sous forme de complexes. Industriellement on dilue SO_3 dans l'air ou dans l'azote [23].

Complexe SO_3 - Dioxane :

Une molécule de dioxane peut réagir avec une ou deux molécules de SO_3 ou même davantage.



En raison de sa formation très exothermique, le complexe SO_3 -dioxane doit être préparé en milieu dilué, par exemple dans un solvant chloré tel que le dichlorométhane ou le dichloro-1,2 éthane, moins réactif vis-à-vis de SO_3 . Comme agent de sulfonation, il peut être utilisé en solution ou sous forme cristalline. Le solide risque de se décomposer de manière violente au bout de quelque temps [11].

Le rôle de l'agent complexant est triple [9] :

1. Il permet de modérer la réactivité du SO_3 . Plus le complexe est stable, plus la réaction de sulfonation est douce.
2. Il stabilise les zwitterions d'une part et il neutralise le proton de l'acide formé d'autre part.
3. Il bloque le proton de l'acide formé. Il empêche ainsi la catalyse acide et la réversibilité des acides alcènes sulfoniques en zwitterion pendant la réaction d'isomérisation de la β -sultone.

II.3/ PROCÉDES DE SYNTHÈSE DE TRIOXYDE DE SOUFRE :

Le trioxyde de soufre pur peut être obtenu de trois façons différentes :

III.3.1 Gas de conversion :

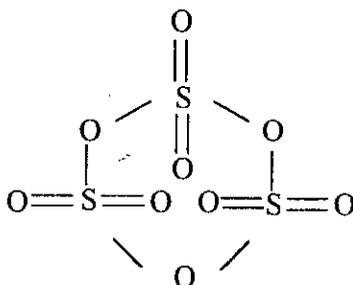
La transformation de SO_2 en SO_3 est obtenue en utilisant le procédé par contact [10,12]. Toute source d'anhydride sulfureux (SO_2) peut servir à la production d'anhydride sulfurique (SO_3), l'oxydation qui est à faire du SO_2 en SO_3 étant aisée par voie catalytique. Ce sont principalement les pyrites (FeS) et surtout le soufre (S) qui, par combustion, sont générateurs de SO_2 [6]. Le gaz SO_2 , préalablement débarrassé des impuretés, est oxydé à $400\text{-}600^\circ\text{C}$ 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'élevation de température déplaçant 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 [10,12].

III.3.2 SO₃ liquide stabilisé :

Il s'agit de la forme gamma du groupe SO₃ dont la formule de structure est [6]:



Il se présente à température ambiante comme un liquide contenant, à côté de 0,1 à 0,3 % de H₂SO₄, un stabilisant à base de bore, de phosphate ou de soufre à raison de 0,1 à 0,2 %.

Une spécification type de trioxyde de soufre liquide stabilisé disponible sur le marché des produits chimiques industriels est donnée par le tableau suivant :

Tableau II.4 : Propriétés de SO₃ liquide stabilisé [6].

Teneur en SO ₃	99,5	%
Densité à 20 °C	1,922	
Point d'ébullition	44,8	°C
Point de fusion	16,8	°C
Tension de vapeur à 25 °C	265	mm Hg
50 °C	950	mm Hg
75 °C	3000	mm Hg
Chaleur de réaction avec l'eau	262	cal/g

Dans les procédés utilisant cette matière première, le SO₃ est dosé à l'état liquide par une pompe doseuse puis vaporisé dans un courant d'air sec et chaud refoulé par une soufflante vers le réacteur de sulfonation.

Le SO₃ liquide stabilisé ne provoque pas d'ennuis de cristallisation sauf en présence de l'eau, mais sa manutention exige beaucoup de précautions. Pour cette raison, il est employé uniquement dans les installations de sulfonation de petites capacités.

III.3.3 Stripping de l'oléum :

Le SO₃ pur peut également être obtenu par stripping de l'oléum réalisé simplement par chauffage. Le procédé utilise de l'oléum à 65 % en SO₃ 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 [6].

CHAPITRE III

PROCEDES DE SULFONATION

III.1/ INTRODUCTION :

La sulfonation est considérée comme l'une des plus importantes réactions de préparation des substances à activité interfaciale [7]. C'est l'une des opérations la plus communément employée aussi bien au laboratoire qu'en pratique commerciale [9].

Il existe deux types de procédés de sulfonation [4]:

- * Les procédés de sulfonation en discontinu.
- * Les procédés de sulfonation en continu.

Les opérations de sulfonation sont pratiquement semblables pour toutes les matières premières, elles se déroulent avec les phases principales suivantes :

- * Sulfonation de la matière organique.
- * Neutralisation de l'acide sulfonique et mise à concentration désirée du produit fini.

La figure III.1 montre les différentes étapes d'un procédé de sulfonation par le trioxyde de soufre [69] :

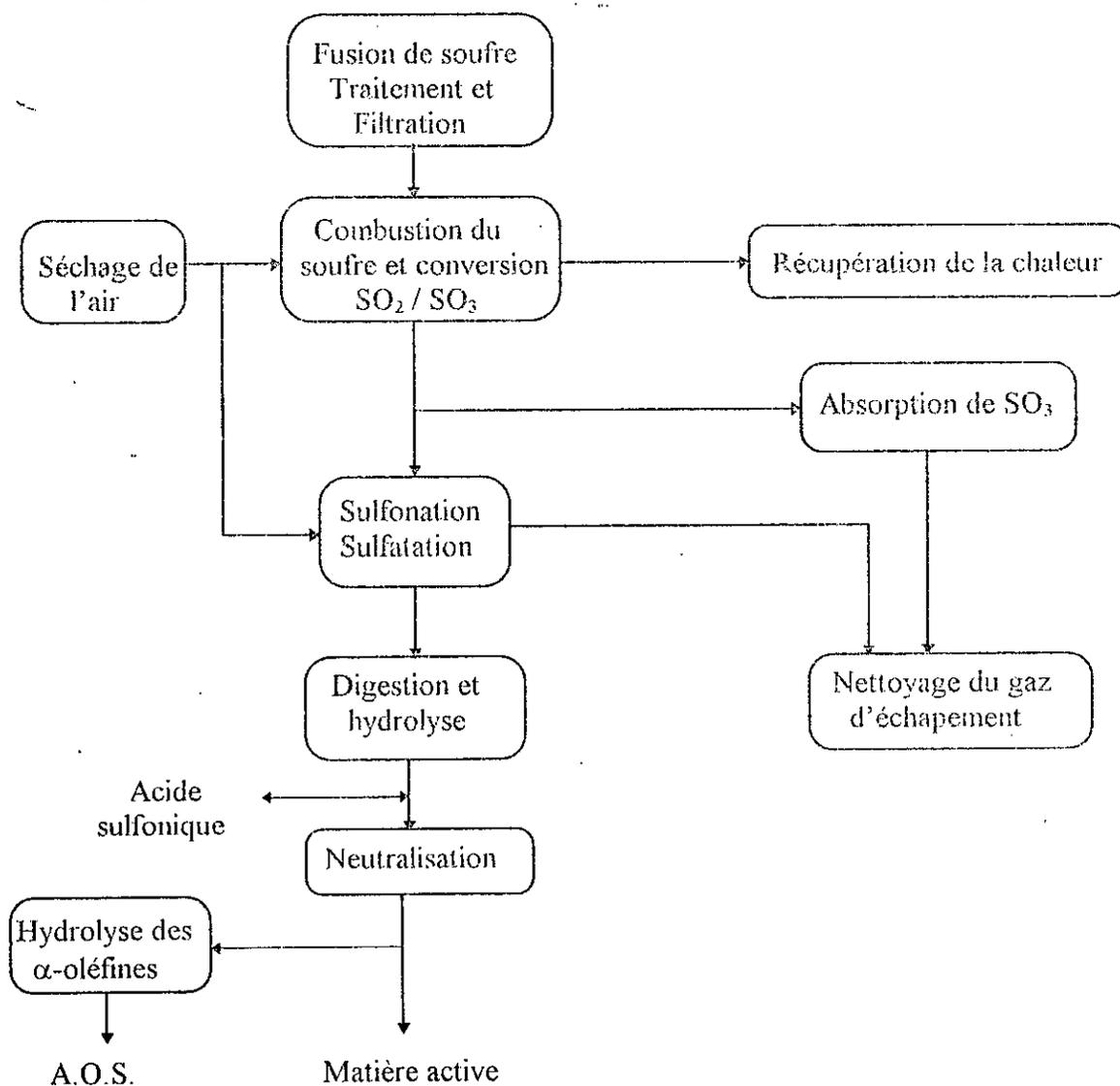


Figure III.1 : Schéma d'un procédé de sulfonation / sulfatation par le trioxyde de soufre

La réaction de sulfonation consiste en la formation d'une liaison C - S entre un atome de carbone et un groupement sulfonique $-\text{SO}_3^-$. Dans le produit final le soufre est lié à trois atomes d'oxygène et se trouve au degré d'oxydation +6 [87].

La réaction de sulfonation par le trioxyde de soufre peut être caractérisée comme suit [69] :

- * La réaction entre SO_3 et l'alimentation organique est presque instantanée.
- * Des réactions parallèles et consécutives indésirables peuvent survenir, notamment à des températures élevées.
- * La viscosité de l'acide organique (500 - 1000 cp) est significativement plus élevée que celle de la charge organique à sulfoner (5 - 10 cp).

La réaction de neutralisation peut être réalisée avec plusieurs produits chimiques alcalins comme la soude caustique, l'ammoniaque et le carbonate de sodium. La soude caustique diluée est la plus utilisée. La neutralisation avec cette dernière est caractérisée comme suit [69]:

- * La réaction entre l'acide organique et la soude caustique est instantanée.
- * Des réactions indésirables peuvent se produire en cas d'échec de la micro-dispersion de l'acide organique dans la phase de la soude caustique diluée.
- * Un gel peut se former à de hautes températures.
- * La réaction est extrêmement exothermique.

III.2 / PROCEDE DE SULFONATION EN DISCONTINU :

III.2.1 Généralités sur la réaction de sulfonation discontinu :

Vers le milieu des années quarante, les détergents sulfonés étaient généralement fabriqués par une sulfonation en discontinu, impliquant la réaction d'une mole de polypropylène de benzène (tétramère) avec l'acide sulfurique en excès à 104,5 % (20 % oléum) (tableau III.1; équation 1)[51]. L'agitation de turbine a facilité le mélange des réactifs des deux liquides immiscibles en manipulant une viscosité de mélange de réaction d'environ 1000 cps [52].

Un échangeur de chaleur à circulation de saumure était employé pour évacuer la chaleur de réaction (tableau III.2), et maintenir la température de réaction entre 25 et 40 °C. Les plus hautes températures de sulfonation étaient évitées car elles conduisent à de produits de couleur sombre[51].

A cette époque encore, les alcools gras étaient généralement sulfatés en discontinu en utilisant l'acide chlorosulfurique, produisant ainsi de l'acide chlorydrique corrosif comme sous produit, tandis qu'on faisait réagir les alkylphénols éthoxylés avec l'acide sulfamique (tableau III.1, équations 2 et 3) [51].

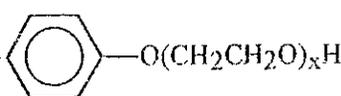
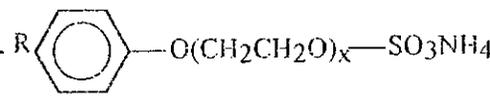
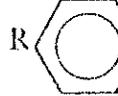
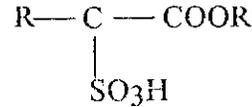
En 1947, Allied Chemical Company a introduit le SO₃ liquide stabilisé (nom commercial: SULFAN) comme agent de sulfonation commercial afin de réduire le temps de réaction et de produire des substances « sans - sels » (tableau III.1, équation 4 et 5) [53].

A noter que la chaleur de sulfonation utilisant le SO₃ gazeux est 3,7 fois plus élevée que celle générée par l'oléum (tableau III.2) [51].

Tableau III.2 : Chaleurs des réactions de sulfonation par l'oléum et le trioxyde de soufre [51]

Agent sulfonant	BTUs/lb SO ₃
Oléum à 20 %	215
SO ₃ liquide	559
SO ₃ gazeux	794

Tableau III.1 : Principales réactions de sulfonation et de sulfatation [51]

1.		+	3-4 moles H ₂ SO ₄	→		+	H ₂ O
	Alkyl benzène		Acide sulfurique		Acide sulfonique d' Alkyl benzène		
2.	ROH	+	ClSO ₃ H	→	RO—SO ₃ H	+	HCl
	Alcool d'alkyl		Acide chlorosulfurique		Ester d'acide sulfurique d'alkool d'alkyl		
3.		+	NH ₂ —SO ₃ H	→			
	Ethoxylate phénol alkyl		Acide sulfamique		Sulfate éthoxy ammonium alkyl phénol		
4.		+	SO ₃	→			
	Alkyl benzène		Trioxyde de soufre		Acide sulfonique d'alkyl benzène		
5.	ROH	+	SO ₃	→	RO—SO ₃ H		
	Alcool d'alkyl		Trioxyde de soufre		Ester d'acide sulfurique alcool alkyl		
6.	RCH ₂ CH=CH ₂	+	SO ₃	$\xrightarrow[\Delta]{\text{NaOH}}$	RCH=CH—CH ₂ —SO ₃ Na		
	Alpha-oléfine		Trioxyde de soufre		Sulfonate d'alkényl de sodium + Isomères + Isomères de sulfonate d'hydroxyl de sodium		
7.	RCH ₂ —COOR'	+	SO ₃	→			
	Ester gras d'alkyl		Trioxyde de soufre		Ester d'alkyl gras α-sulfo		

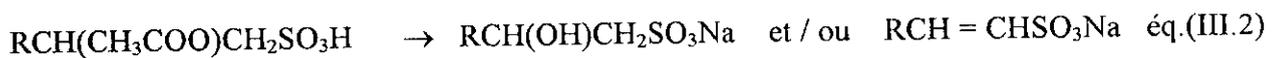
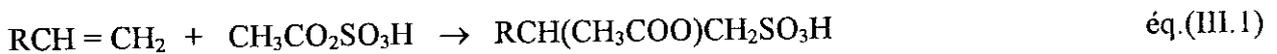
III.2.2 Complexation et dilution des agents de sulfonation :

La réaction de sulfonation en discontinu fortement exothermique (-42 kcal / mole d' α -oléfines $C_{15} - C_{18}$ [39], - 40 kcal /mole de DDB [14]), peut être modérée par la complexation de l'agent de sulfonation et / ou l'utilisation des solvants pour dissiper la chaleur de réaction.

D'anciens procédés de sulfonation développés par Du Pont et J.G. Farben employaient l'acide chlorosulfonique $ClSO_3H$, ou SO_3 liquide à basse température (0 - 5 °C), en présence de diluants [23]. Downing et Clarkson [24] ont trouvé que $ClSO_3H / CCl_4$ et SO_3 liquide / SO_2 agent sulfonant / combinaison de solvants efficaces.

Les sulfonations avec $ClSO_3H / CCl_4$ étaient améliorées par l'addition de substances catalytiques aux oxydes d'argent, de mercure, de cobalt, et de fer aussi bien par NaI que par I_2 [54, 55, 56].

Les sulfonations en discontinu s'effectuent aussi par l'oléum ou H_2SO_4 dans l'anhydride acétique [57, 58]. Le réactif actif est le sulfate acétyle; Les acétoxyulfonates sont formés comme intermédiaires [8], comme le montre les équations III.1 et III.2 .



Wendt et Schmitz [65] ont décrit un nouveau procédé de la sulfonation en discontinu dans laquelle les α -oléfines sont atomisées avec du SO_3 : air (1 - 5 % SO_3), et alimentent directement un neutralisateur. Le refroidissement est aidé par une dilatation adiabatique de gaz vecteur inerte[23].

Dans les sulfonations en discontinu par air-gaz SO_3 dilué, on obtient, d'une certaine manière, une plus grande efficacité et une meilleure couleur [39, 59, 60].

III.2.3 Inconvénients du procédé :

L'inconvénient des β - hydroxysulfonates, comme produits indésirables des sulfonations en discontinu, a été fréquemment décrit comme un sérieux handicap. Eccles et coll. [61] ont sensiblement trouvé que toute la sulfone formée était l'isomère- γ quand le rapport molaire SO_3 : oléfine est limité à un maximum de 1 : 1, et la température est limitée à 25 - 30 °C. Baumann et al. [39] ont avancé que 10 % de 2- hydroxyalcane 1- sulfonate est formé sous des conditions similaires. De grandes quantités de β - hydroxyalcane -1- sulfonate sont obtenues seulement en présence du dioxane [61, 62].

Les procédés de sulfonation en discontinu n'ont pas fourni de preuves suffisamment solides pour justifier une large utilisation industrielle, y compris ceux utilisant les agents de complexation et les solvants. En effet, ces procédés souffrent généralement des désavantages économiques imposés par les contraintes liées à la récupération et au recyclage [23].

En outre, la sulfonation en discontinu expose la charge organique et les produits intermédiaires à des temps de séjour relativement long, ce qui implique des niveaux indésirables de couleur et / ou des produits de formation secondaire.

Les conversions sont généralement insuffisantes pour éviter l'étape de l'élimination de l'huile libre en dépit des excès stoechiométriques des agents de sulfonation.

Les réacteurs à couche mince viennent essentiellement à bout de ces inconvénients et rendent les procédures discontinues obsolètes [23].

III.3/ PROCEDE DE SULFONATION EN CONTINU :

III.3.1 Caractéristiques d'un réacteur à film tombant :

Le réacteur à film tombant est ordinairement utilisé pour la réalisation des réactions rapides et fortement exothermiques entre un gaz réactif et un liquide, particulièrement quand ce liquide est assez visqueux. Le film liquide coule du haut vers le bas d'une paroi refroidie, sous l'influence de la gravité et le cisaillement d'un écoulement simultané; on atteint un transfert de chaleur efficace en gardant le film mince. Un contrôle supplémentaire est réalisé en diluant le gaz réactif avec un gaz de transport, typiquement l'air (ou l'azote si l'oxygène est indésirable) [67].

Le contrôle de la température du film est d'importance considérable du moment que de hautes températures occasionnent la carbonisation du liquide et la formation de sous-produits [67].

Les réactions de chloration et de sulfonation ont été réalisées à une grande échelle en utilisant des réacteurs à film tombant, et le dernier procédé est important pour la fabrication des détergents à usage ménager et industriel. L'introduction de la récupération de l'huile tertiaire dans les gisements pétroliers le rend nécessaire pour produire de grandes quantités de détergents à partir d'une variété d'alimentations, d'où le besoin en réacteurs de sulfonation à grande capacité [67].

Les caractéristiques suivantes : épaisseur du film, vitesse moyenne de l'écoulement et sa structure (profil des vitesses), déterminent la capacité de traitement du réacteur, la rétention en liquide, le temps de séjour moyen et la répartition des temps de séjour [72]. L'écoulement est caractérisé par un nombre de Reynolds, définie comme suit:

$$(Re)_L = \frac{\dot{u} e \rho_L}{\mu_L} \quad (\text{éq.III.3})$$

\dot{u} : vitesse moyenne du liquide

e : épaisseur du film liquide

ρ_L et μ_L : respectivement masse volumique et viscosité du liquide

Suivant la valeur du nombre de Reynolds $(Re)_L$ on observe des régimes d'écoulement différents:

$(Re)_L \leq 25$	régime laminaire
$25 < (Re)_L < 400$	régime de transition
$(Re)_L \geq 400$	régime turbulent

Il faut noter que le film est le plus souvent d'épaisseur fluctuante du fait de la formation d'ondulations à la surface. Néanmoins, on peut calculer une valeur moyenne de l'épaisseur e , à l'aide de la formule suivante [72]:

$$e = A \left(\frac{3\mu^2}{g\rho^2} \right)^{1/3} (Re)^\alpha \quad (\text{éq.III.4})$$

A et α sont des coefficients fonction du nombre de Reynolds.

La vitesse moyenne, \dot{u} , d'écoulement du liquide se calculera donc à partir du débit d'alimentation total Q_L et du périmètre mouillé L [72]:

$$\dot{u} = \frac{Q_L}{e L} \quad (\text{éq.III.5})$$

Du fait du profil de vitesse entre la paroi (où la vitesse est très faible, sinon nulle) et l'interface gaz-liquide où la vitesse est maximale (u_M), On observe une répartition des temps de séjour plus ou moins marquée [72].

Dans un réacteur réel, les molécules séjournent dans le volume réactionnel pendant des temps t qui dépendent notamment du profil hydrodynamique et de la géométrie du réacteur. Ces temps peuvent s'écarter notablement du temps de séjour moyen τ . De même, dans un milieu hétérogène, les temps de contact entre phases peuvent être variables lors de la traversée du réacteur [86].

Les critères d'un réacteur de sulfonation [69] sont donnés sous forme de la liste suivante:

1. Dilution du dioxyde de soufre dans la phase gazeuse pour tempérer la vitesse de la réaction.
2. Rapport élevé de la surface de refroidissement au volume du réacteur.
3. Ecoulement co-courant du liquide organique avec la phase gazeuse SO_3/air .
4. Ecoulement piston des phases liquide et gazeuse.
5. Temps de réaction court dans le réacteur.
6. Bon transfert de masse entre l'interface et la masse du liquide organique.
7. Conception et fonctionnement très simple du réacteur.

III.3.2 Aspects fondamentaux de la sulfonation et de la sulfatation avec air - SO_3 :

Au moyen des réactions de sulfonation et de sulfatation, les groupements hydrophiles $-\text{CSO}_3^-$ et $-\text{COSO}_3^-$ sont introduits dans les composés organiques avec les chaînes hydrophobes. L'agent sulfonant SO_3 est l'un des plus utilisés, car il a un double avantage par rapport à d'autres agents : l'acide sulfurique ou l'oléum. D'une part, il réagit stoechiométriquement avec la charge organique, et d'autre part, il ne génère pas de produits secondaires [14].

Trois critères de la qualité du produit doivent être pris en considération lors de la production des sulfonates ou sulfates : la couleur claire, une faible teneur en huile libre et en sels minéraux [68].

Pour la production de détergents ménagers, la couleur et l'absence de sous-produits indésirables sont importantes, par conséquent, l'optimisation du réacteur implique le maintien des températures à des niveaux suffisamment bas [67].

Une couleur Klett de 60 ou moins (sur 5 % de solution active) est nécessaire pour beaucoup d'applications [68].

La pression partielle de SO_3 dans le courant gazeux détermine la force motrice pour le transport de SO_3 de la phase gazeuse à la phase liquide, et par conséquent, c'est l'une des variables les plus importantes du procédé. La vitesse à laquelle la réaction se produit varie largement suivant le composé organique. Par exemple, les α -oléfines subissent la sulfonation plusieurs fois plus rapidement que les alkylbenzènes avec SO_3 [68].

Il est essentiel de maintenir la concentration de SO_3 suffisamment basse dans le mélange de gaz et que le gaz soit amené à un contact uniforme avec le réactif liquide aussi vite que possible. En outre, le mélange intensif dans la phase liquide doit être maintenu durant toute la réaction de façon à ce que la concentration des molécules réagies à l'interface s'assombrissent immédiatement, et que de nouvelles molécules non-réagies soient disponibles à l'interface pour réagir avec le gaz [68].

La chaleur de réaction avec la vapeur SO_3 dans la sulfonation et la sulfatation est d'environ 40 Kcal par mole de SO_3 , pour la plupart des composés organiques dans la gamme des détergents. L'évacuation de la chaleur doit être très rapide dans le but de maintenir la température à des valeurs compatibles avec la viscosité ou le point de congélation de la phase liquide et de restreindre au minimum les surchauffes locales [68].

Le soucis de minimiser la dégradation du produit est en rapport particulier avec le traitement de certaines matières organiques sensibles. Dans la sulfatation des alcools gras, par exemple, le produit acide tend à subir les réactions de déshydratation, d'oxydation et d'estérification avec formation d'alcènes, d'ethers, d'aldéhydes, d'acides gras et d'esters. Le résultat est un accroissement de l'extrait d'ether de pétrole (alcool non sulfaté apparent) et du sulfate inorganique contenu dans le produit neutralisé [68].

Un autre exemple, lors de sulfonation des α -oléfines, des réactions compétitives comme la disulfonation et l'oxydation, tendent à soustraire le SO_3 de la monosulfonation. Ceci peut nécessiter un accroissement de l'excès de SO_3 pour obtenir une haute conversion des oléfines. Cependant, un excès de SO_3 conduit toujours vers le noircissement du produit. En général, quand les réactions de sulfonation ou de sulfatation atteignent des valeurs de conversions élevées, le produit acide tend à subir, de façon croissante des réactions secondaires indésirables [68].

III.3.3 Fonctionnement du procédé en continu :

Le tableau III.3 montre le fonctionnement typique des variables et les caractéristiques des sulfonateurs commerciaux à film tombant, le procédé pourrait être mieux compris, en examinant la figure III.2 [14,51]. A noter qu'une partie importante de la réaction se produit sur le premier quart de la longueur du réacteur, avec un temps de séjour gazeux voisin de 0,02 seconde.

Ceci aboutit à un élément initial violent dans la température du film, produisant un point chaud typique, d'environ 90 °C, qui est plutôt rapidement réduite par le film refroidissant dans les parois compartimentées du réacteur et par le contact simultané avec le grand volume d'air frais qui traverse le réacteur [51].

Tableau III.3 : Caractéristiques typiques et conditions opératoires des réacteurs commerciaux à film tombant [51]

Paramètres	Gamme estimée	Gamme estimée (Typique)
Concentration du gaz SO_3	2 - 8 %	4 - 5 %
Vitesses linéaires du gaz	50-200 ft/s	50-125 ft/s
Temps de séjour de la phase gazeuse	0,09-0,15 s	0,1 s
Vitesse ^a d'irrigation	5-30	10-20
Température de l'eau de refroidissement	40-212 °F	75 °F
Température à la sortie du produit	100-125 °F	110 °F
Température « point chaud » du produit	115-230 °F	est. 150-200 °F
Chaleur dégagée avec eau de refroidissement		50 % est.
avec vapeur d'air	-	40 % est.
avec le produit		10 % est.

NB: Les viscosités de l'alimentation et de l'acide dérivé ainsi que les points de fusion sont des facteurs importants pour le choix des conditions opératoires.

^a I.R = lbs. Charge / heure / inch de surface circonférentielle mouillée du réacteur.

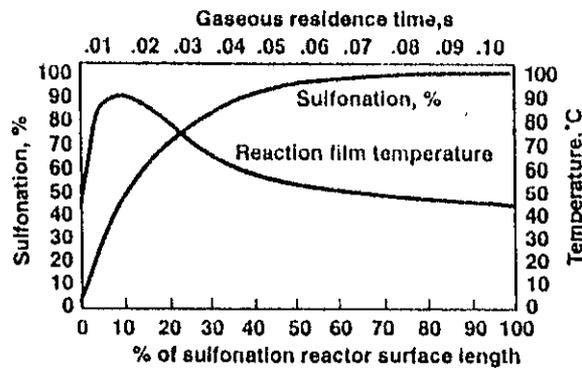


Figure III.2 : Caractéristiques d'un réacteur de sulfonation en continu [51]

L'une des variables importantes contrôlant la performance optimale est la viscosité du film, qui est minimale aux hautes températures du film (figure III.3), favorisant ainsi, un bon mélange de réactifs et un meilleur transfert de chaleur. La dégradation de la couleur normalement associée à de telles températures, tout comme dans les procédés en discontinu, est évitée grâce à la réalisation des temps de contact très courts de l'ordre de quelques 1/100 secondes [51].

Dans le cas où les viscosités de la charge à sulfoner ou de l'acide sulfonique correspondant sont très élevées, les températures de la jackette de refroidissement doivent être suffisamment élevées pour fournir un mélange et un échange de chaleur convenable. Dans certains cas, des compartiments de refroidissement à vapeur ont été utilisés

Les trois quarts restants du réacteur à film sont principalement utilisés pour pourvoir à l'achèvement de la réaction. Il se produit, au fur et à mesure que le produit progresse dans le réacteur, une diminution continue de sa température [51].

La figure III.3 montre que la viscosité de l'acide sulfonique du dodécylbenzène à chaîne ramifiée augmente avec le taux de conversion et diminue à mesure que les températures augmentent. Les températures supérieures à 55 °C sont favorables pour maintenir une viscosité à des valeurs faibles, mais l'instabilité et/ou la dégradation de la couleur des dérivés d'acides sulfoniques discontinus a exclu leur utilisation [51].

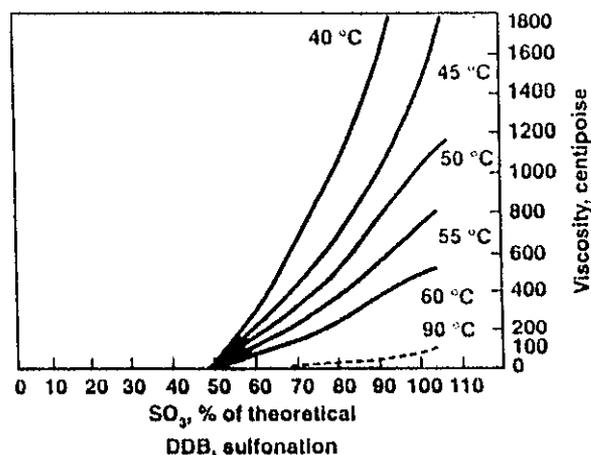


Figure III.3 : Evolution de la viscosité en fonction du taux de conversion [51]

Industriellement, la sulfonation en continu par SO_3 sur film tombant est fréquemment pratiquée commercialement en utilisant essentiellement des sulfonateurs multi-turbines (Stepan Co., Proprietary design; Mazzoni S.P.A., Busto Arsizio, Italie; Ballestra S.P.A., Milan, Italie), ou des sulfonateurs à film tombant concentriques avec deux parois de réaction. (Chemithon Corp., Saettle, Wash., et Meccaniche Moderne [conception concentrique d'Allied], Busto Arsizio, Italie). Le sulfonateur à buée « jet Impact » n'a connu que peu de succès commercial. Ce dernier peut traiter des charges plus visqueuses comme celles rencontrées dans la fabrication des sulfonates destinés à l'industrie du pétrole [66].

Le stockage et la manipulation de produits chimiques corrosifs comme le trioxyde de soufre liquide nécessite un respect des mesures de sécurité. La plupart des dangers peuvent être éliminés par la production directe du trioxyde de soufre gazeux par la combustion de soufre [66].

III.3.4 Avantages et inconvénients de la sulfonation sur film par le trioxyde de soufre :

Les principaux critères qui permettent d'apprécier les avantages et les inconvénients de la sulfonation en continu sont décrits ci-après :

Avantages :

- * Flexibilité du procédé - applicable à une variété d'alimentations liquides.
- * Efficacité élevée - rendement élevé du produit.
- * Réactions stoechiométriques.
- * Produits de pureté relativement élevée - Minimisation de sels et de produits de réactions secondaires.
- * Les réactions sont instantanées.
- * Dimensions réduites de l'installation.
- * Elimine les produits secondaires tels que les effluents.
- * Réduit la corrosion.
- * Grande souplesse des conditions opératoires du procédé.
- * Main d'oeuvre opératoire limitée ainsi que la consommation d'énergie.
- * Faible coût des investissements de base.
- * Système d'évacuation de la chaleur très efficace.

Inconvénients :

- * Nécessite un équipement plus sophistiqué.
- * Nécessite de proportionner précisément les réactifs.
- * Moyens de stockage et de manipulation spécialisés pour le SO_3 liquide.
- * L'extrême réactivité de SO_3 peut conduire à des réactions secondaires.
- * Des chaleurs de réactions élevées.
- * Le procédé est mis au point pour fonctionner continuellement, de ce fait, des réservoirs de matières premières adéquates et de produits finis bien dimensionnés sont essentiels.

CHAPITRE IV

SULFONATION DES ALKYLBENZENES

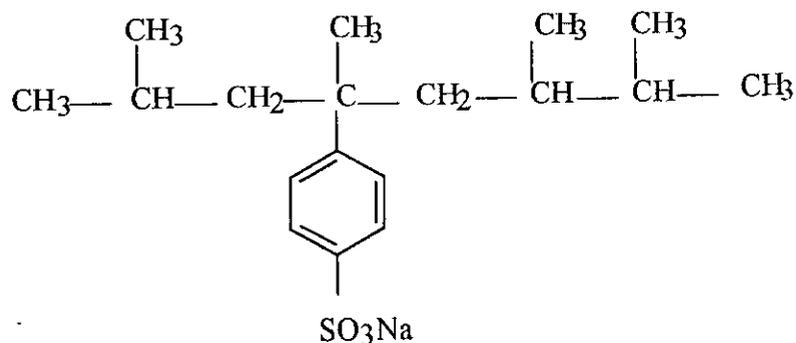
IV.1/ OBTENTION DES ALKYL BENZENES:

La sulfonation des hydrocarbures aromatiques est une opération industrielle importante.

La production des alkylbenzènesulfonates revient aux années 1930, où l'agent sulfonant utilisé était de l'oléum [13].

Au début des années 1950, le propylène a été polymérisé en α -dodécylène ramifié, qui par alkylation avec du benzène conduit à l'obtention du dodécylbenzène. Cette alkylation est en fait une réaction de FRIEDEL et CRAFTS effectuée en phase liquide et en présence d'un catalyseur à base, soit de chlorure d'aluminium, soit de l'acide fluorhydrique [6,13].

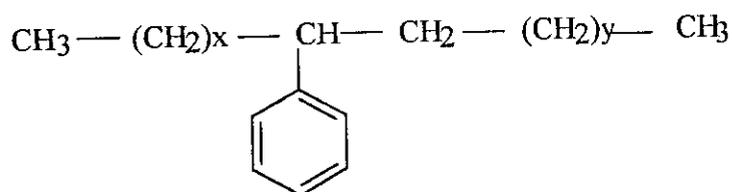
Le tétrapropylène benzène sulfonate (TPS) a alors remplacé le savon considéré comme tensio-actif anionique primaire pour les formulations de détergents [13].



Tétrapropylènebenzène sulfonate (TPS)

La biodégradabilité insuffisante du TPS à chaîne ramifiée, conduit à la contamination des eaux de surface .

Vu les conditions de biodégradabilité imposées aux détergents, les producteurs se sont orientés vers de nouvelles techniques utilisant d'autres matières intermédiaires et, tout particulièrement les oléfines linéaires (α -oléfines ou i-oléfines) dont le nombre de carbone est compris entre 10 et 13 ($\text{C}_{10} - \text{C}_{13}$), obtenus à partir des paraffines normales, extraites des fractions pétrolières. En présence d'un catalyseur acide, les oléfines réagissent avec le benzène pour obtenir des alkylbenzènes linéaires (LAB) [13].



Alkylbenzènes linéaires (LAB)

$$x + y = 6 - 9$$

IV.2/ CARACTERISTIQUES PRINCIPALES DE LA REACTION DE SULFONATION DES ALKYL BENZENES :

La Sulfonation des alkylbenzènes peut s'effectuer par charge ou en continu. Les agents sulfonants sont l'oléum, l'acide sulfurique et le trioxyde de soufre [4].

La sulfonation industrielle du LAB s'effectue actuellement à l'aide du trioxyde de soufre dans les réacteurs spécifiques [13].

L'addition du groupement SO_3 sur le noyau benzénique est directe, rapide et s'accompagne d'un important dégagement de chaleur représentant 40,8 kcal/mole de SO_3 . La position para se trouve favorisée par l'attaque du groupement alkyle (95 % dans le cas du dodécylbenzène) [6].

La réaction d'attaque par l'acide sulfurique ou l'oléum s'écrit:



(éq. IV.1)

Il ya ainsi apparition d'eau libre dans le milieu réactionnel. Cette dernière retarde sinon empêche la réaction de sulfonation.

Pour éviter cet inconvénient, il faut utiliser l'acide sulfurique ou l'oléum en excès, ce dernier se trouve nécessairement en fin d'opération et qui constitue un polluant du détergent synthétisé [6].

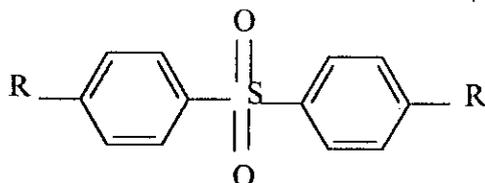
La nouvelle technique utilisant le trioxyde de soufre comme agent de sulfonation a révolutionné la fabrication des détergents de synthèse puisque dans ce cas, la réaction a lieu sans formation d'eau [6].



(éq. IV.2)

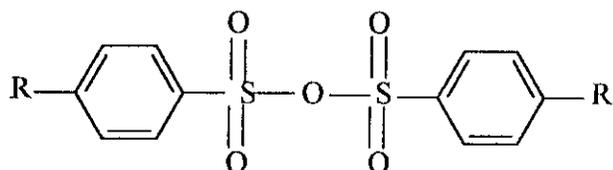
Si l'intervention du trioxyde de soufre sur le dodécylbenzène fournit bien l'acide sulfonique correspondant, un certain nombre de réactions secondaires sont inévitables et ont des effets néfastes sur le déroulement de la sulfonation et sur la qualité du produit obtenu [6].

La première réaction gênante est relative à la formation de sulfones [6] :

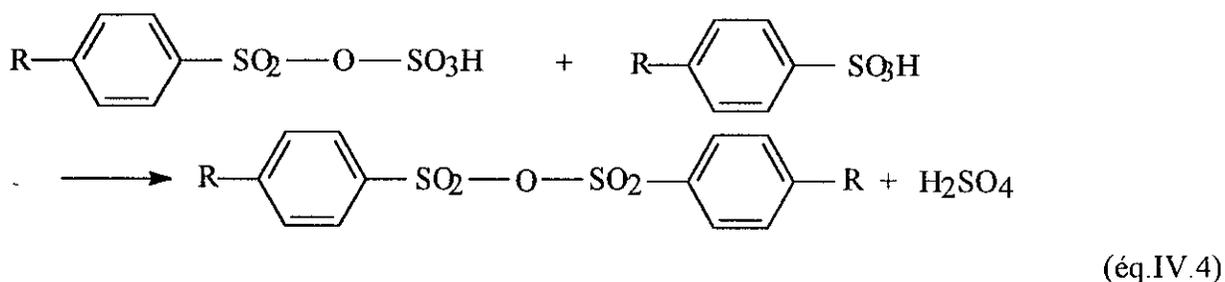
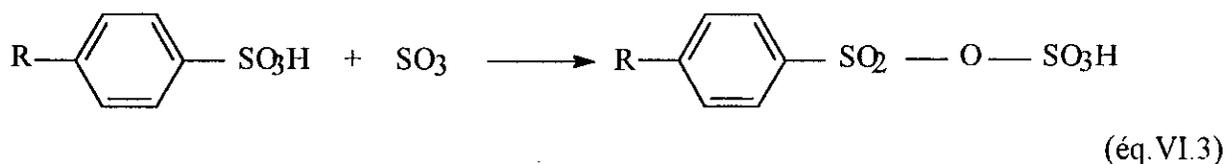


qui est quantitativement d'autant plus importante que la concentration en SO_3 et la température sont élevées.

La formation d'anhydrides du type :

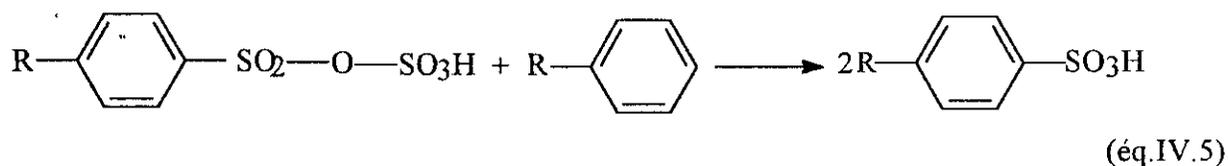


est également favorisée par un excès de SO_3 et par la durée de la réaction, donc par le temps de séjour des matières dans le réacteur. La formation d'anhydrides à partir des acides sulfoniques se ferait en deux étapes comme l'indiquent les équations ci-après [6,13] :

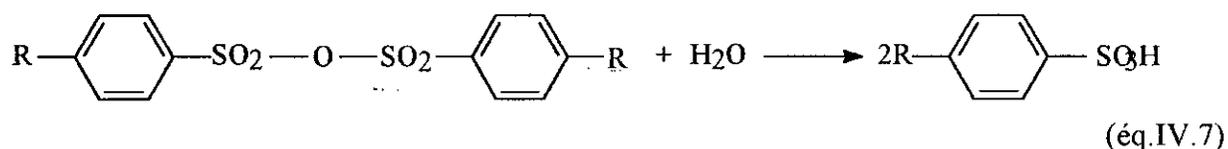
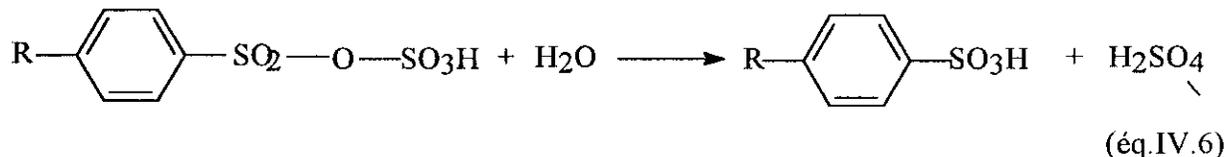


Le produit de la réaction contient alors, en plus de l'acide sulfonique (produit principal), l'alkylbenzène non converti, des anhydrides et de l'acide sulfurique [13].

La quantité d'acide sulfonique d'alkylbenzène augmente après sulfonation par la réaction de l'acide pyrosulfonique présent en faible concentration avec l'alkylbenzène non converti [13].



Au cours de l'étape d'hydrolyse, la quantité en anhydrides acides est réduite par l'addition de l'eau (1-2 %) [13].



Le mélange réactionnel est neutralisé par une solution d'hydroxyde de sodium. Une pâte aqueuse à 60 % de substance active peut être produite [13].

Enfin, d'autres réactions parasites donnent des composés à poids moléculaires plus élevés qui accroissent fortement la viscosité du milieu réactionnel tandis que les dérivés auxiliaires de ces produits colorent les acides sulfoniques obtenus [6].

Du fait que le milieu traité est hétérogène, pour que la réaction se produise uniformément dans toute la masse de dodécylbenzène, un bon contact entre le liquide et le gaz exigera une agitation intense (sulfonation en discontinu). Or, la viscosité de la masse réactionnelle évolue rapidement en fonction du degré d'avancement de la réaction comme le montre le diagramme de la figure IV.1, en particulier, en fin d'opération, la viscosité de l'acide sulfonique est très sensible à la température [6].(cf. figure IV.2).

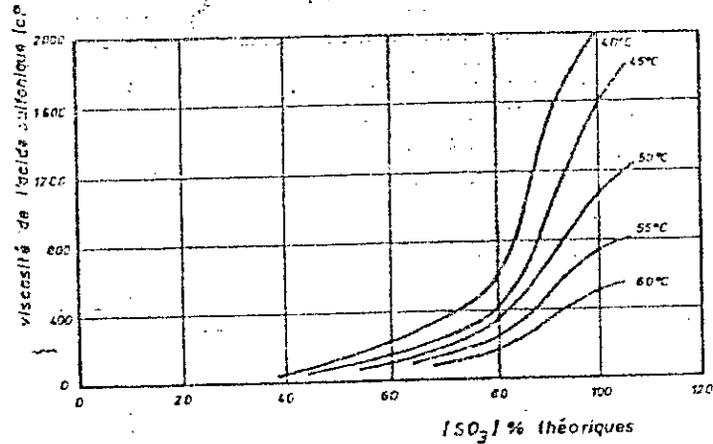


Figure IV.1 : Viscosité de l'acide sulfonique en fonction de la conversion [6]

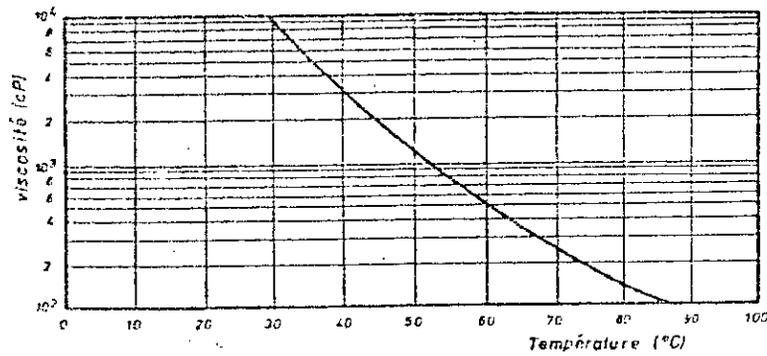


Figure IV.2 : Viscosité de l'acide dodécylbenzène sulfonique [6]

La figure IV.3 [13], exprime la relation entre la longueur de chaîne alkyle et les propriétés suivantes : pouvoir mouillant, pouvoir moussant, stabilité de mousse et la tension de surface.

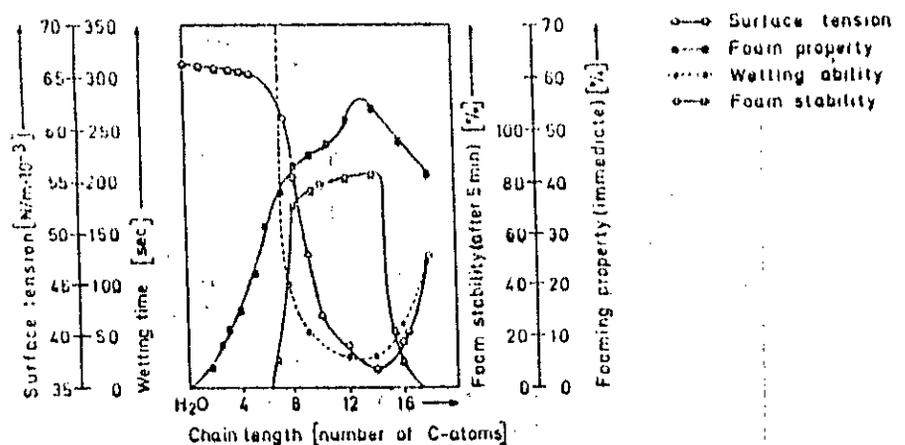


Figure IV.3 : Tension de surface, pouvoir mouillant, pouvoir moussant, stabilité de la mousse en fonction de la longueur de la chaîne-C du LAS [13]

IV.3/ CINETIQUE ET THERMODYNAMIQUE DE LA REACTION DE SULFONATION DES ALKYL BENZENES :

En général, les réactions de sulfonation sont des réactions à cinétique élevée et à grande exothermicité [14].

Dans le cas de la sulfonation du dodécylbenzène par le trioxyde de soufre, la chaleur dégagée est de $-1,68.10^5$ j/mole de SO_3 et cela nécessite une bonne réfrigération pour éviter la dégradation des produits [14,50].

Les études de cinétique et de mécanisme de la sulfonation des composés aromatiques montrent que la réaction est du second ordre, aussi bien avec le SO_3 monomère qu'avec l'acide sulfurique et l'oléum [8].

Pour des faibles teneurs d'oléums, l'expression de la vitesse s'écrit :

$$V = f([ArH][SO_3])$$

où

V : Vitesse de la réaction.

[ArH] : Concentration du composé aromatique.

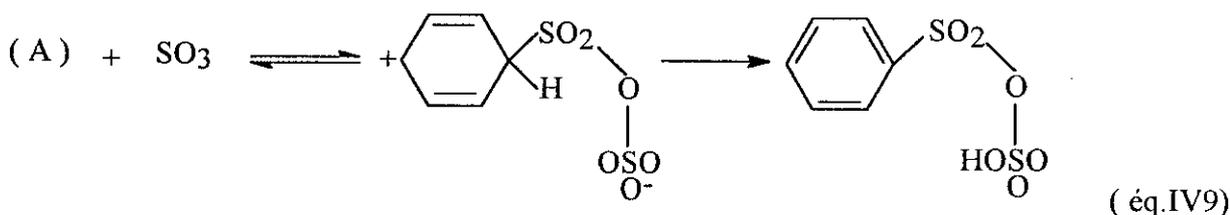
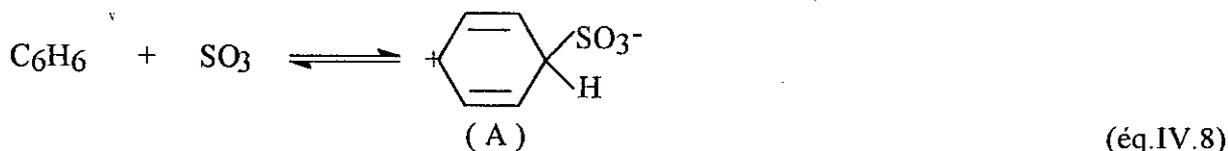
[SO₃] : Concentration du trioxyde de soufre.

f : Fonction de la vitesse de réaction.

Plus la quantité de SO_3 dans l'oléum augmente, plus l'ordre de la réaction par rapport à SO_3 augmente, s'approchant du 2 pour le SO_3 pur. L'expression de la vitesse devient [8] :

$$V = f([ArH][SO_3]^2)$$

Ceci conduit à suggérer que le SO_3 dimère (S_2O_6) pourrait être l'espèce effective. Cependant, une réaction successive avec deux moles de SO_3 monomère peut avoir lieu, l'une attaquant le cycle, l'autre protonant le groupe sulfonate et se comportant comme une base pour l'enlèvement du proton, formant ainsi le pyrosulfonate [8] :

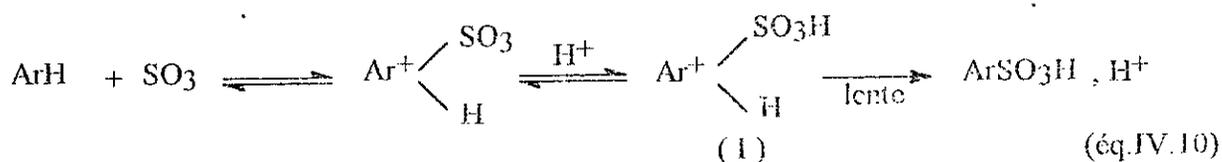


Les études cinétiques de la réaction de sulfonation par les oléums ont permis de montrer que HSO_3^+ n'est pas une espèce sulfonate malgré une équation de vitesse du type [15].

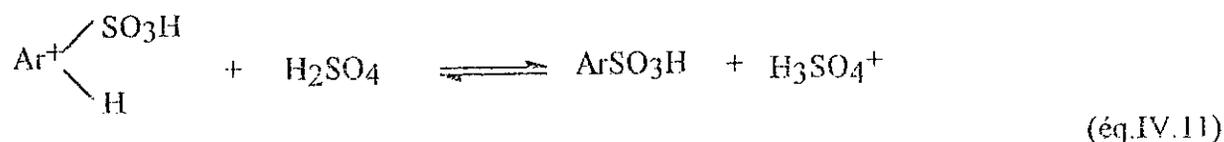
$$V = k [\text{ArH}] [\text{SO}_3] [\text{H}^+]$$

où k est la constante de vitesse.

Brand [48] a proposé le mécanisme suivant [15] :



L'intermédiaire (1) serait susceptible de réagir sur de l'acide sulfurique [49] :



De ces mécanismes, il faut retenir que, dans ces conditions, SO_3 est probablement une espèce réactive, on pourra donc considérer l'étude de la sulfonation par le trioxyde de soufre comme une simplification de la sulfonation par les oléums [15].

CHAPITRE V

SULFONATION DES ALPHA-OLEFINES

V.1/ PRINCIPAUX TRAVAUX REALISES SUR LA SULFONATION DES α -OLEFINES. LES PRODUITS FORMES :

Les produits formés au cours de la sulfonation des α -oléfines peuvent être rassemblés en deux groupes : les acides sulfoniques et les sultones ou plus généralement les anhydrides cycliques. Ces composés sont isomères entre eux. Dans le cas des α -oléfines linéaires, la formule générale des acides alcènes sulfoniques est [9] :



Les sultones ont pour formule générale :



Dans le cas général, les différentes classes de sulfonates dérivant de composés insaturés sont illustrées sur la figure suivante [8] :

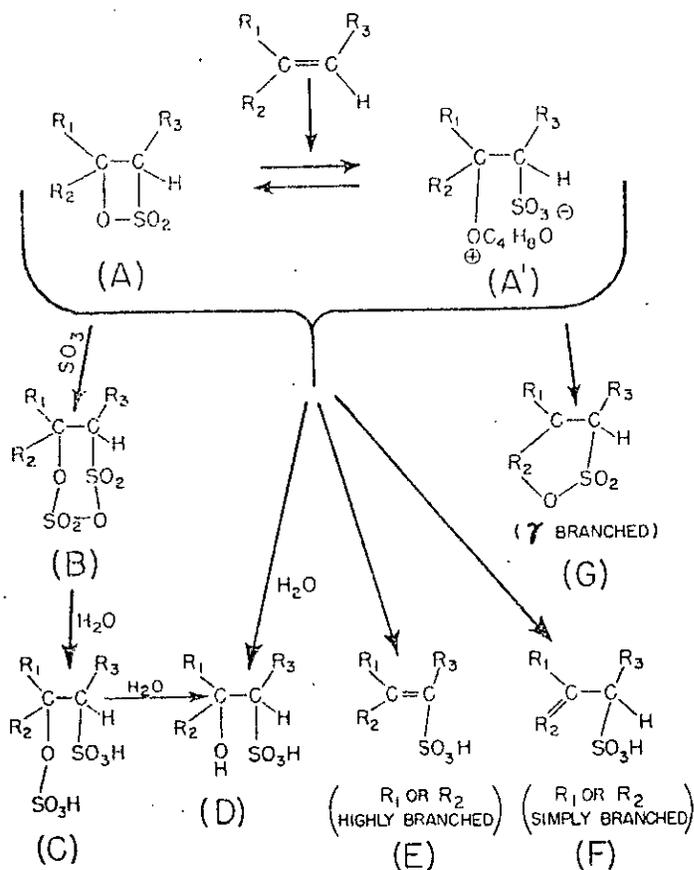


Fig. V.1 : Produits de la sulfonation des alcènes

Les premiers travaux sur la sulfonation en vue de l'obtention des tensio-actifs anioniques étaient surtout empiriques [24,25], jusqu'au moment où Suter [26] découvrit l'influence, modératrice du dioxane. Des études systématiques sur la sulfonation par le procédé en discontinu ont donc commencé après cette découverte. Suter, Bordwell et Coll ont effectué de nombreuses études [27 à 35] sur la sulfonation des alcènes en travaillant avec les complexes SO_3 -dioxane dans les solvants inertes. Ces travaux fournissent les bases théoriques qui permettent de comprendre les mécanismes impliqués dans la formation des composés intermédiaires et produits finis de sulfonation [8,11].

La β -sultone (type A, fig. V.1), ou son ion carbonium solvaté - dioxane (type A', fig. V.1), est considéré comme produit de sulfonation d'alcène primaire. Des produits similaires sont probablement formés à partir de SO_3 libre et à partir d'autres complexes de SO_3 .

Ces β -sultones sont très réactives et instables, et peuvent former un ou plus des différents types des produits finis donnés par la figure V.1, la formation de ces derniers dépend de plusieurs facteurs tels que le rapport molaire oléfine/ SO_3 , la température de réaction, la méthode de préparation et du degré de polymérisation [8].

Les températures élevées (avec des temps de réaction courts) ou les temps longs de réaction à (faible températures) favorisent la formation des sulfonates (type E, fig. V.1) [8].

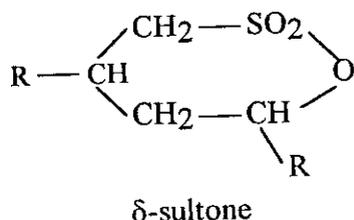
Dans le cas des alcènes à chaînes branchées, le type et la position du branchement de la chaîne, avec l'influence primaire des facteurs stériques, déterminent laquelle des structures E, F ou G peut être formée [8].

Le produit de type B (anhydride cyclique sulfonate sulfate ou sulfate de carbyle) semble être un intermédiaire principal lorsqu'on emploie deux moles d'agent de sulfonation par mole d'alcène qui se forme à partir de la réaction entre la β -sultone et l'agent de sulfonation [8,11].

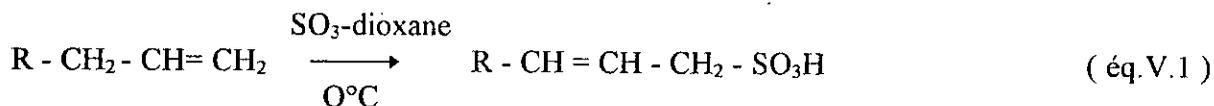
L'addition du complexe SO_3 -dioxane à l'oléfine, au lieu de l'opération inverse, diminue considérablement la formation du sulfate de carbyle [11].

Les types de produits usuels, isolés après la neutralisation aqueuse du mélange réactionnel sont les alcènes sulfonates (structure E ou F) ou les hydroxysulfonates (structure D), ces derniers sont formés soit par hydrolyse directe de la β -sultone (A) soit par l'intermédiaire des produits (B) et (C) [8].

Un autre composé cyclique a été isolé lors des sulfonations avec le complexe SO_3 -dioxane : la δ -sultone à partir de la réaction de deux moles d'oléfine et d'une mole de SO_3 . Elle a la structure suivante [11] :



Les travaux de Boyer [9,19] ont confirmé que les sulfonations d' α -oléfines par SO_3 -dioxane produisent principalement des acides alcène-2 sulfoniques :



La formation des disulfonates est beaucoup plus importante dans le cas des sulfonations avec SO_3 -air [38,43] que dans le cas des sulfonations avec SO_3 -dioxane, cependant seulement des quantités relativement petites de "sulfate de carbyle" sont obtenues à partir des sulfonations avec SO_3 en phase gazeuse.

Mori et Coll. ont réalisé des études avec un réacteur à film [43] et ils ont déduit que la formation des disulfonates a lieu lorsque le rapport molaire SO_3 /oléfine est supérieur ou égal à un [11].

V.2/ MECANISME REACTIONNEL :

Le premier pas vers l'élucidation d'un mécanisme réactionnel est la détermination de tous les produits de réaction, même ceux formés en petite quantité dont la présence peut fournir des renseignements importants [11].

Pour la sulfonation des α -oléfines avec le trioxyde de soufre, un mécanisme a été proposé par Bordwell [35,33] et Püschel [36], (cf. figure V.2) :

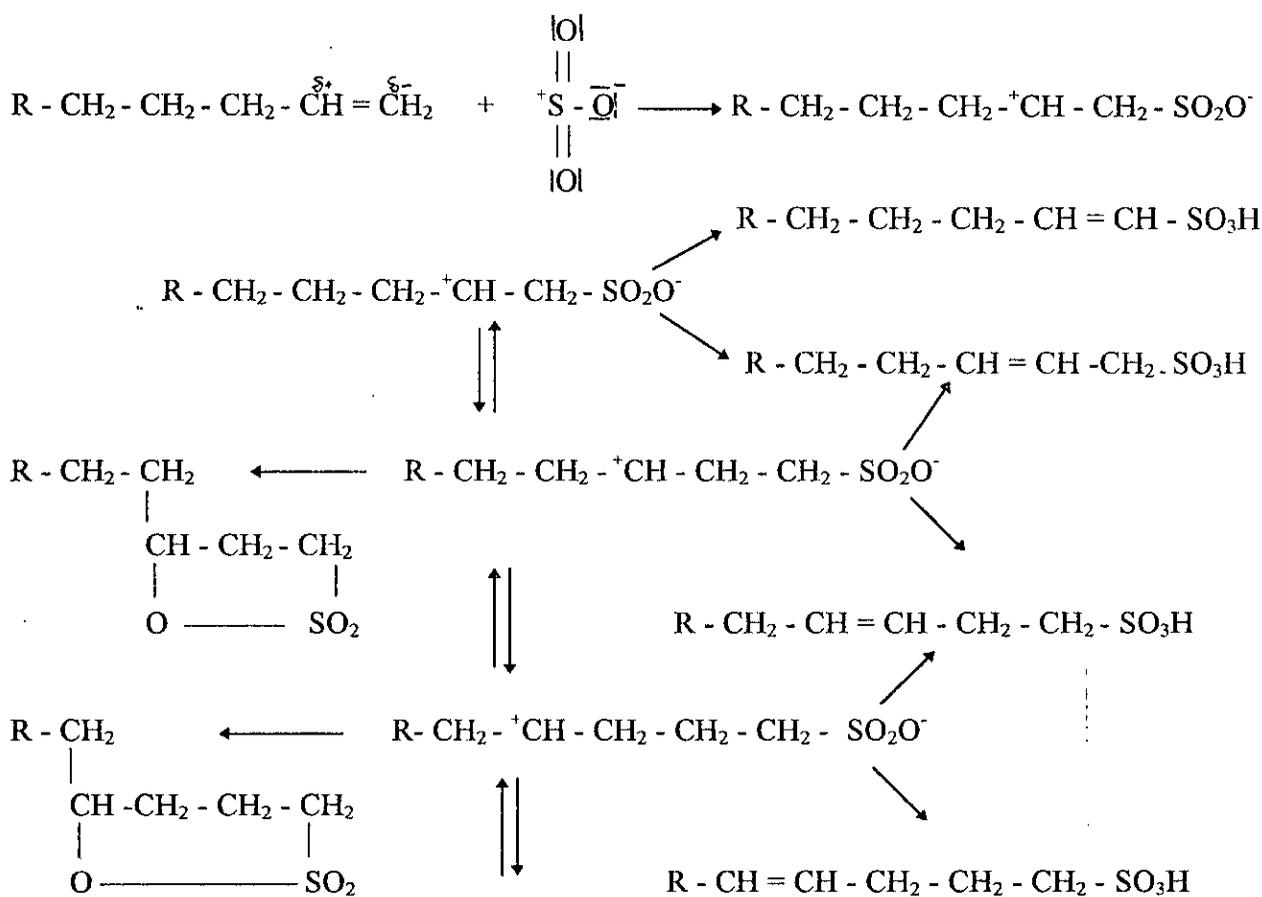


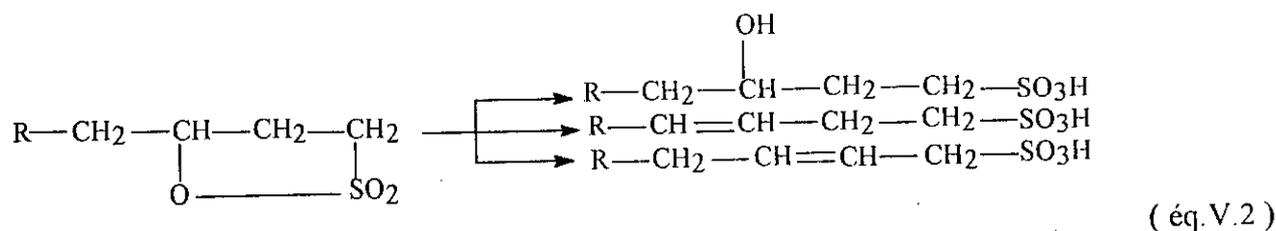
Fig. V.2 : Mécanisme de sulfonation par SO_3 gazeux selon Bordwell et Püschel.

Le trioxyde de soufre s'ajoute à une α -oléfine en formant des zwitterions. Ces derniers se réarrangent de la manière suivante :

1- Les acides alcènes sulfoniques sont formés par élimination d'un proton du groupe méthylène adjacent à l'ion carbonium.

2- Les ions carboniums peuvent réagir par changement de charge intermoléculaire pour obtenir les sultones respectives.

Pour convertir le mélange réactionnel en tensio-actifs solubles dans l'eau, la quantité des sultones du produit de sulfonation primaire brute doit être hydrolysée. L'hydrolyse alcaline des alcanes-1,3 sultones avec l'hydroxyde de sodium donne un mélange d'environ 67% d'hydroxyalcane sulfonate et 33% d'alcènesulfonates [46].



L'hydrolyse est effectuée sous pression et à 160 - 180 °C. Sous ces conditions, l'hydrolyse complète des alcanes-1,3 sultones est achevée approximativement en dix minutes.

A une température d'hydrolyse de 100 °C, environ trois heures sont nécessaires pour la conversion quantitative des alcanes-1,3 sultones. Par hydrolyse acide, un mélange d'environ 80% d'acides alcènesulfonates et 20% d'acides sulfoniques d'hydroxyalcanes sont obtenus [13].

Mori et Okumura [18,47] proposent la formation de la sultone-1,2 comme étape initiale de la sulfonation d'oléfine (cf. figure V.3) [13] :

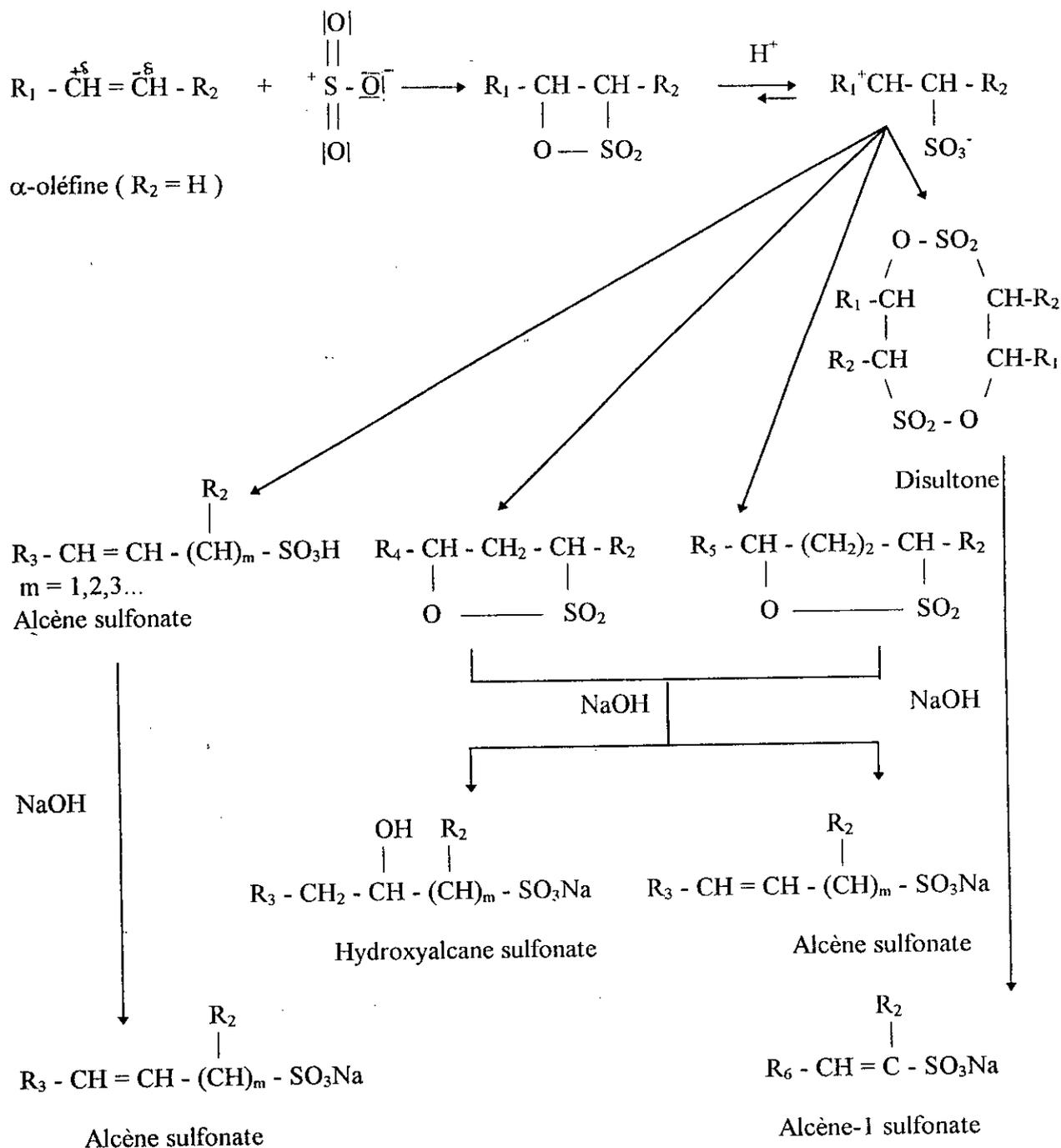


Fig. V.3 : Mécanisme de sulfonation d'oléfine par SO₃ gazeux selon Mori et Okumura [18].

Les sultones-1,3 ou les sultones-1,4 et les acides alcènesulfoniques sont formés à partir du zwitterion présent en équilibre avec la sultone-1,2. Les acides alcènes-1 sulfoniques sont formés à partir des disultones. Sous les conditions du procédé de production, les réactions du réarrangement des sultones-1,2 sont très rapides [13].

La nature des produits pouvant se former lors de la sulfonation des α -oléfines, dépend à une température donnée (-10 °C à 40 °C, dépendant du point de fusion des oléfines utilisées) du rapport SO_3 /oléfine [39].

Les sultones-1,3 sont formées préférentiellement en utilisant un rapport molaire SO_3 /oléfine allant de 1:0,6 à 1:0,7. Le rapport des sultones-1,3 aux sultones-1,4 est déterminé par la température et par le temps de vieillissement des produits de sulfonation avant la neutralisation. Cinq minutes après l'achèvement de la sulfonation, le rapport des sultones-1,3 / sultones-1,4 est 70:30. Après une période de vieillissement de 14 jours, les sultones-1,4 sont les produits principaux (23 °C, sultones-1,3 / sultones-1,4 = 5:95).

A une température de 70 °C, le rapport de 5:95 (sultones-1,3 / sultones-1,4) est atteint après une heure seulement.

Pour minimiser la quantité des sultones-1,4, qui sont difficiles à saponifier, les produits de sulfonation doivent être neutralisés immédiatement après la réaction de sulfonation [39].

La monosulfonation des oléfines est toutefois accompagnée de plusieurs réactions secondaires [13] :

a. L'isomérisation des sultones en acides alcène sulfoniques.

b. Réaction des produits de sulfonation primaire (oléfines, acides alcènes sulfoniques) avec le trioxyde de soufre pour donner les dérivés en utilisant deux moles de trioxyde de soufre avec une mole d'oléfine (c'est à -dire les acides disulfoniques ou les sultones acides sulfoniques).

c. Les réactions d'oxydation (avec réduction du SO_3 en SO_2) ce qui entraîne la formation de produits secondaires de couleur noire.

A cause des réactions secondaires citées ci-dessus (b et c), un excès de 15-35 % molaire de SO_3 est nécessaire dans la sulfonation d'oléfines selon le réacteur de sulfonation employé.

V.3 / INFLUENCE DE LA STRUCTURE DE L'OLEFINE SUR LA NATURE DES PRODUITS :

L'étude de l'influence du substrat (l'oléfine) sur la nature des produits obtenus permet de mieux comprendre le mécanisme réactionnel.

En plus de l'influence éventuelle des facteurs extrinsèques (température, pression, solvant ..) et des proportions initiales de réactifs (intervention de l'ordre d'addition), les facteurs intrinsèques c'est à dire la structure du substrat éthylénique; ou encore le type, le nombre et la position des substituants, agissant par leurs effets électroniques et stériques, déterminent en partie les proportions relatives des produits formés. Le tableau V.1 montre l'influence des substituants du noyau benzénique sur la nature et les pourcentages des produits dans la famille du styrène [11,44].

Tableau V.1 : Produits de réaction des dérivés du styrène avec le complexe SO₃ - dioxane [44]

Substrat	Rendement %		
	Type C	Type F	Type D
Fluoro-2 styrène	58	30	12
Fluoro-3 styrène	39	9	53
Fluoro-4 styrène	15	68	18
Fluoro-2,4 styrène	39	25	35
(Trifluoro méthyl)-3 styrène	59	7	34
(Trifluoro méthyl)-3 styrène	0	0	100
Chloro-2 styrène	10	5	85
Chloro-4 styrène	0	38	60
Bromo-2 styrène	0	6	94
Bromo-3 styrène	0	8	92
Bromo-4 styrène	2	33	65

Les résultats de Robbins et Coll. [45], relatifs à la sulfonation des butènes ramifiés par le trioxyde de soufre libre, représentés dans le tableau V.2 , montrent que l'accroissement du degré de substitution de la double liaison ne change guère le rendement absolu, mais favorise la formation des sultones (type G) [11]. Ces résultats semblent indiquer l'existence d'un zwitterion :

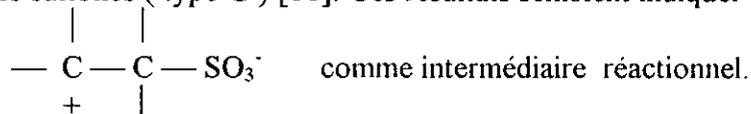


Tableau V.2 : Sulfonation des butènes-1 par le trioxyde de soufre [45]

Oléfine	Rendement %		
	Type G	Type A	Total
Butène -1	78	12	90
Méthyl -2 butène -1	-	90	90
Méthyl -3 butène -1	65	8	73
Diméthyl -2,3 butène -1	72	8	80
Diméthyl -3,3 butène -1	83	-	83
Triméthyl -2,3 butène -1	98	-	98

V.4/ INFLUENCE DE L'AGENT COMPLEXANT SUR LA NATURE DES PRODUITS :

La nature de l'agent complexant peut déterminer les types des produits formés par sulfonation. Le tableau suivant donne les pourcentages des produits formés en sulfonant sous les mêmes conditions des α -oléfines à longue chaîne avec un rapport molaire de 1:1:1 en SO_3 , en agent complexant et en oléfine [8].

Tableau V.3 : Influence de l'agent complexant sur les produits de sulfonation d' α -oléfines [8].

Agent complexant	% en hydroxysulfonates (type D, fig. V.1)	% en alcènesulfonates (type E, fig. V.1)
Tributyl phosphate	19	81
BIS-(2-chloroéthyl) éther	59	41
Dioxane	59	41

V.5/ THERMODYNAMIQUE ET CINETIQUE DE LA REACTION DE SULFONATION DES α -OLEFINES :

Les réactions de sulfonation des oléfines sont des réactions à cinétique rapide et à grande exothermicité. La chaleur dégagée est voisine de 40 Kcal / mole et la cinétique est pratiquement contrôlée par la diffusion du gaz dans la phase liquide dans le cas d'un réacteur à film [14].

A. Mori et Coll. [20,21] ont réalisé une étude cinétique de la réaction de sulfonation par la méthode de l'écoulement arrêté au moyen du spectrophotomètre à réponse rapide [9].

Avec des rapports molaires α -oléfine / SO_3 allant de 0,67 à 1,05, la réaction de sulfonation est d'ordre un par rapport à l' α -oléfine et par rapport à SO_3 [9]. La constante de vitesse k donnée par ces auteurs est la suivante :

$$k = (1,1 \pm 0,1) 10^2 \text{ l/mole.s à } 25^\circ\text{C}$$

Cette valeur est mille fois plus faible que celle obtenue avec le trioxyde de soufre gazeux dans un réacteur à film, la réaction étant toujours d'ordre 2 [22].

PARTIE EXPERIMENTALE

Après avoir donnée une étude bibliographique sur les tensio-actifs et leurs principales voies de synthèse, nous abordons dans la partie expérimentale, les différentes parties suivantes :

- * Réalisation d'une installation de synthèse de l'agent sulfonant: SO_3 .*
- * Etude expérimentale de la synthèse du trioxyde de soufre liquide.*
- * Sulfonation en discontinu du DDB et des α -oléfines par le trioxyde de soufre liquide.*
- * Réalisation d'une installation de sulfonation en continu.*
- * Sulfonation d'une coupe d'alkylbenzène par un mélange gazeux air- SO_3 dans un réacteur à film tombant.*
- * Analyse et caractérisation des tensio-actifs préparés.*

CHAPITRE I

ETUDE EXPERIMENTALE DE LA SYNTHESE DU TRIOXYDE DE SOUFRE LIQUIDE

I.1/ REALISATION D'UNE INSTALLATION DE SYNTHÈSE DE SO₃ LIQUIDE :

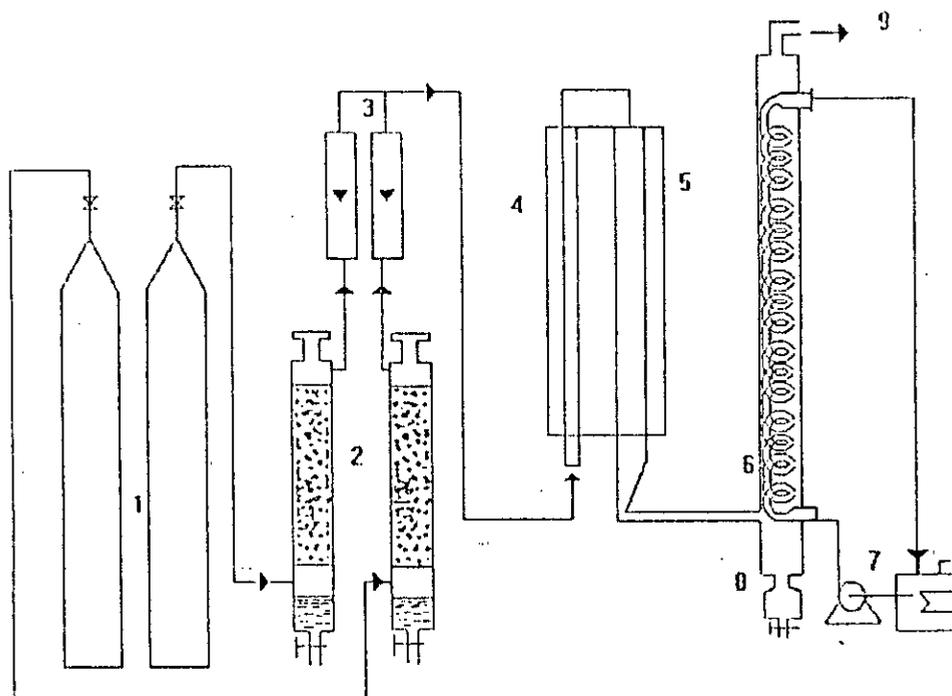
Nous avons réalisé une installation de synthèse de trioxyde de soufre avec tous ses dispositifs de contrôle et de régulation (cf. figure I.1). Les principaux éléments de cette installation sont les suivants:

- * Four d'oxydation catalytique de SO₂ de 23,5 cm de longueur et de 2 cm de diamètre.
- * Colonnes pour séchage des gaz SO₂ et O₂
- * Débitmètres pour SO₂ et O₂
- * Réfrigérant à circulation d'eau
- * Burette de réception de SO₃ liquide.
- * Thermostats de régulation de température (préchauffeur des gaz et four).

Les parties en verre de l'installation (colonnes, four, réfrigérant, burette, raccords rodés) ont été réalisés grâce au concours de l'ENAVA et de NEOFLUX. Les autres accessoires ont été fournis par le magasin de l'ENP.

L'étalonnage des débitmètres de gaz oxygène et dioxyde de soufre et des thermostats du four catalytique (préchauffage et chauffage) a été effectué pour toutes les gammes de mesure (cf. courbes d'étalonnage en annexe 1).

Vu la toxicité du dioxyde de soufre et la très grande réactivité du trioxyde de soufre produit, l'étanchéité de l'installation a été renforcée à maintes reprises au niveau de tous les raccords; l'utilisation de la graisse «Voltalef» résistante à l'action de SO₃ (rodages) et des tubes en teflon a permis d'améliorer la sécurité de l'installation et de régler les problèmes de fuites et de mauvais fonctionnement.



- | | |
|---|--|
| 1: Bouteille de gaz SO ₂ et O ₂ | 6: Réfrigérant à circulation d'eau |
| 2: Colonnes de ponce sulfurique | 7: Cryostat |
| 3: Débitmètres de gaz SO ₂ et O ₂ | 8: Burette de réception de SO ₃ liquide |
| 4: Préchauffeur de gaz | 9: Rejet des gaz résiduels |
| 5: Four de synthèse garni par V ₂ O ₅ | |

Figure I.1 : Schéma de l'installation de synthèse du trioxyde de soufre liquide

I.2/ PREPARATION ET CONSERVATION DU TRIOXYDE DE SOUFRE LIQUIDE :

Le procédé utilisé pour synthétiser le trioxyde de soufre est le procédé par contact. Il est préparé par passage d'un mélange en proportions stoechiométriques d'oxygène et de dioxyde de soufre sur un catalyseur à base d'hémipentaoxyde de vanadium (V_2O_5 fourni par l'ENAD), à une température de 450 - 500 °C, selon la réaction suivante :



Les réactifs utilisés (gaz SO_2 , O_2) sont préalablement desséchés sur des colonnes de ponce sulfurique avant l'entrée au four. A la sortie du four, le trioxyde de soufre condensé est recueilli dans une burette de réception.

Ce produit incolore doit être conservé à l'abri de l'humidité et à une température comprise entre 20 et 35°C afin d'éviter sa cristallisation. Pour cela, l'utilisation d'une burette de réception à double jackette à circulation d'eau tiède est nécessaire.

Le protocole expérimental est le suivant :

- * Mettre en route le chauffage du four catalytique.
- * Vérifier si les colonnes desséchantes d'oxygène et de dioxyde de soufre sont bien garnies de ponce sulfurique et qu'elles sont reliées au four.
- * Adapter la burette de réception de SO_3 à la sortie du réfrigérant. Celle-ci doit être parfaitement propre et sèche.
- * Envoyer dans le four un courant d'oxygène selon le débit choisi pour le gaz SO_2 .
- * Envoyer de l'eau tiède ou froide dans le réfrigérant. En aucun cas, la température ne doit être inférieure à 17°C
- * Lorsque la température de consigne est atteinte ($T = 450^\circ\text{C} - 500^\circ\text{C}$), envoyer un courant de dioxyde de soufre (débit compris entre 5 et 30 l/h).

Après production de la quantité désirée de SO_3 :

- * détacher la burette, la munir aussitôt d'un tube desséchant (silicagel) et la remplacer par un autre tube récepteur. Conserver la burette de SO_3 à l'abri de l'humidité.
- * Arrêter le chauffage du four.
- * Fermer la bouteille d'oxygène.
- * Couper la réfrigération.
- * Laisser passer un courant de SO_2 pendant 5 minutes de façon à purger l'appareil, puis fermer la bouteille de SO_2 .
- * Balayer l'appareil par un léger courant d'oxygène jusqu'à ce que la température du four soit inférieure à 100°C.

I.3/ RECHERCHE DES CONDITIONS OPERATOIRES OPTIMALES :

Afin d'optimiser le rendement de la réaction de synthèse, cinq paramètres ont été étudiés :

1. Masse du catalyseur.
2. Débit de gaz SO₂.
3. Température du four de synthèse.
4. Température de l'eau de refroidissement.
5. Excès d'oxygène.

I.3.1 Etude de l'influence de la masse du catalyseur :

Afin d'évaluer le bilan de la réaction de synthèse de SO₃, quatre granulométries de catalyseur V₂O₅ ont été utilisées pour différents débits de gaz. Le réacteur de synthèse SO₃ a été rempli par les masses de catalyseur suivantes :

Tableau I.1 : Masse et granulométrie du catalyseur.

Masse de V ₂ O ₅ (g)	Granulométrie de catalyseur
25	Granulés cylindriques de 1 cm de longueur et 0,5 cm de diamètre Granulés concassés (1) Granulés concassés (2) Poudre
30	
35	
45	

(1) : 1/4 du granulé cylindrique. (2) : 1/10 du granulé cylindrique

Détermination du rendement de la réaction de synthèse de SO₃ :

Le trioxyde de soufre liquide a été synthétisé sous les conditions opératoires suivantes :

- * Température du four catalytique : 460 - 480 °C
- * Débit de gaz SO₂ : 5 - 30 l/h
- * Rapport molaire SO₂ / O₂ : 1,5
- * Température de l'eau de refroidissement : 20 - 22 °C

Les rendements ont été calculés par rapport au volume de trioxyde de soufre mesuré pendant une durée de synthèse donnée sous une température ambiante de 25 °C.

$$R (\%) = \frac{v_{SO_3} (\text{ml})}{v'_{SO_3} (\text{ml})} \times 100$$

- R (%) : Rendement de la réaction de synthèse de SO₃
- v_{SO₃} (ml) : Volume de SO₃ synthétisé
- v'_{SO₃} (ml) : Volume théorique de SO₃

$$v'_{SO_3} (\text{ml}) = t_S (\text{h}) \times D_{SO_3} (\text{ml/h})$$

- t_S (h) : Temps de synthèse
- D_{SO₃} (ml/h) : Débit théorique de SO₃

$$D_{SO_3} (\text{ml/h}) = \frac{V_{SO_3} (\text{ml})}{V_{SO_2} (\text{l})} \times D_{SO_2} (\text{l/h})$$

V_{SO_3} (ml) : Volume molaire de SO_3 liquide = 41,65 ml. à 25 °C
 V_{SO_2} (l) : Volume molaire de gaz SO_2 = 24,45 l à 25 °C
 D_{SO_2} (l/h) : Débit de gaz SO_2

donc : D_{SO_3} (ml/h) = 1,7 x D_{SO_2} (l/h)

d'où
$$R (\%) = \frac{v_{SO_3} (\text{ml})}{1,7 \times i_s (\text{h}) \times D_{SO_2} (\text{l/h})}$$

Les résultats obtenus pour le rendement de la réaction de synthèse sont récapitulés sous forme du tableau I.2.

Tableau I.2 : Rendement calculé (%) de la réaction de synthèse du trioxyde de soufre liquide

Granulométrie du catalyseur	Granulés cylindriques	Granulés concassés(1)	Granulés concassés (2)
M_{CAT} (g)	25	30	35
D_{SO_2} (l/h)			
30	41	55	50,5
25	43,5	62	56
20	50,5	64	60
15	56	72,5	64,5
10	59,5	77	70
05	73	92	81

Les valeurs moyennes obtenues pour le rendement sont représentées graphiquement en fonction du débit : O_2 à différentes masses de catalyseur (cf. figure 1.2).

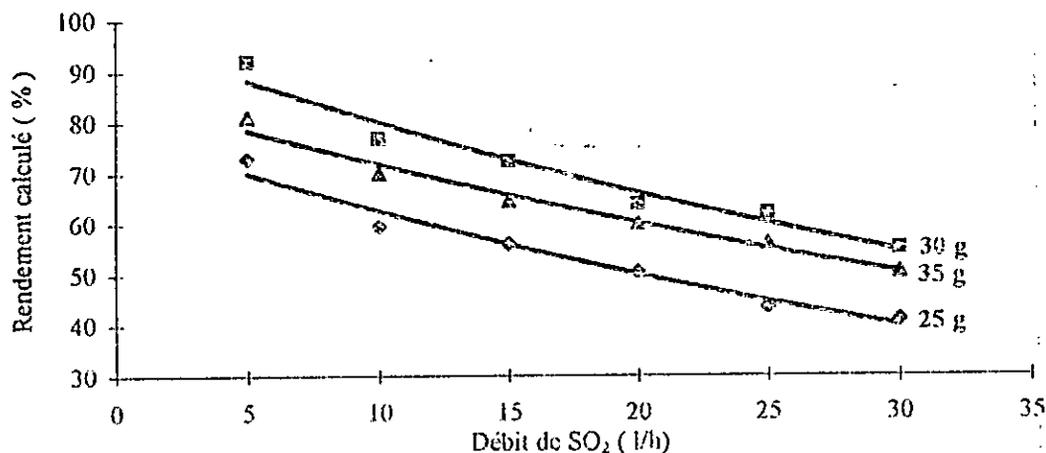


Fig 1.2 : Rendement calculé (%) en fonction du débit de SO_2 à différentes masses de catalyseur .

Interprétation des résultats obtenus :

L'efficacité du catalyseur concassé est de loin meilleure par rapport à celle du catalyseur utilisé sous forme de granulés cylindriques. Ceci peut s'expliquer par l'élévation du temps de séjour donc contact plus long des gaz réactifs sur le lit catalytique.

Pour chaque débit de gaz SO_2 , les rendements obtenus à l'aide du catalyseur concassé (1) et (2) sont meilleurs pour la masse de 30 grammes.

Concernant le catalyseur utilisé sous forme de poudre, la masse a provoqué un colmatage pour le passage des gaz. Pour cela, l'utilisation d'un support s'avère nécessaire pour ce type de granulométrie.

1.3.2 Etude de l'influence du débit de gaz SO_2 :

Pour chaque masse de catalyseur, nous avons fait varier le débit de gaz SO_2 entre 5 et 30 l/h par pas de 5 l/h. Les autres paramètres sont fixés comme suit :

- * Température du four catalytique : 460 - 500 °C
- * Rapport molaire SO_2 / O_2 : 1,5
- * Température de l'eau de refroidissement : 20 - 22 °C

Une sensible augmentation du rendement calculé en fonction de la diminution du débit de SO_2 a été notée pour les différentes masses de catalyseur (Tableau I.2). Ceci montre que l'utilisation de faibles débits permet d'élever le temps de séjour des gaz réactifs.

1.3.3 Etude de l'influence de la température du four :

L'influence de la température du four catalytique sur le volume SO_3 recueilli a été recherché sous les conditions opératoires suivantes :

- * Débit de gaz SO_2 : 10 l/h
- * Rapport molaire SO_2 / O_2 : 1,5
- * Masse de catalyseur : 35 g
- * Température de l'eau de refroidissement : 21 °C

Tableau I.3 : Influence de la température du four catalytique sur le rendement de la réaction de synthèse de SO_3 liquide.

T_F (°C)	v_{SO_3} (ml)	t_s (min)	R (%)
400 - 412	5	37	48
425 - 434	5	29	61
450 - 456	5	25,5	69
480 - 490	5	25,5	69
494 - 497	5	25	71

D'après les résultats ci-dessus, il apparaît que les meilleurs rendements ont été obtenus pour la gamme de température 450 - 500 °C, ce qui est conforme aux données bibliographiques .

1.3.4 Etude de l'influence de la température de l'eau de refroidissement :

Pour chaque masse de catalyseur, plusieurs rendements ont été évalués à différentes températures de l'eau de refroidissement sous les conditions opératoires suivantes :

- * Température du four catalytique : 460 - 500 °C
- * Débit de gaz SO_2 : 30 l/h
- * Rapport molaire SO_2 / O_2 : 1,5

Tableau I.4 : Influence de la température de l'eau de refroidissement sur le rendement de la réaction de synthèse de SO₃ liquide

m _{CAT} (g)	25			30			35		
T _{EAU} (°C)	20-22	22-24	24-26	20-22	22-24	24-26	20-22	22-24	24-26
R (%)	42	40	37	55	52	50	51	47	40

Les résultats ci-dessus montrent que le rendement est meilleur pour les faibles températures d'eau de refroidissement (20 - 22 °C). A des températures plus élevées, une perte de SO₃ non condensé est entraînée avec les gaz résiduels.

1.3.5 Etude de l'influence de l'excès d'oxygène :

L'influence de l'excès de gaz oxygène a été recherchée sous les conditions opératoires suivantes

- * Température du four catalytique : 460 - 500 °C
- * Débit de gaz SO₂ : 30 l/h
- * Masse de catalyseur : 30 g
- * Température de l'eau de refroidissement : 20 - 22 °C

Tableau I.5 : Influence de l'excès d'oxygène sur le rendement de la réaction de synthèse de SO₃ liquide.

Rapport molaire SO ₂ / O ₂	ΔO ₂ (l/h)	D _{O2} (l/h)	v _{SO3} (ml)	t _s (min)	R (%)
1,5	05	20	10	21	56
1,2	10	25	10	21,5	55
1,0	15	30	10	21	56

En mesurant le volume de SO₃ condensé, nous constatons que l'excès d'oxygène dépassant 5 l/h n'a aucune influence sur le rendement calculé, autrement dit l'excès correspondant au rapport molaire SO₂ / O₂ égal à 1,5 est suffisant.

Les conditions opératoires optimales retenues pour la synthèse de SO₃ liquide sont les suivantes

- * Masse de catalyseur : 30 g
- * Température du four catalytique : 450 - 500 °C
- * Débit de gaz SO₂ : 5 l/h
- * Rapport molaire SO₂ / O₂ (excès d'oxygène) : 1,5
- * Température de l'eau de refroidissement : 20 - 22 °C

Le rendement optimal déterminé par rapport au volume de SO₃ mesuré varie entre 89 et 95 %

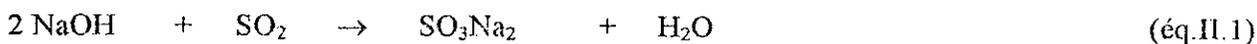
I.4 / DETERMINATION DE LA PURETE DE SO₃ LIQUIDE SYNTHETISE :

Cette partie a pour but de déterminer la quantité de dioxyde de soufre dissoute dans le trioxyde de soufre liquide de façon à en tenir compte dans le réglage des rapports molaires SO₃ / charge organique fixés pour les sulfonations.

La méthode d'analyse chimique retenue est le dosage de SO₂ dissous par iodométrie [75].

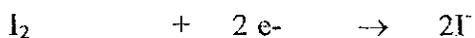
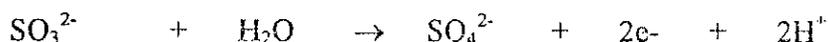
Principe de la méthode de dosage :

Un excès de soude, par rapport aux proportions stoechiométriques, permet la transformation totale des deux anhydrides (SO₂ , SO₃) en sels neutres de sodium suivant les réactions :



Le nombre d'équivalents basiques utilisés par les réactions (éq.II.1 et éq.II.2) est déterminé en neutralisant l'excès de soude par l'acide sulfurique titré en présence de la phénolphtaléine.

Le sulfite de sodium formé (SO₃Na₂) est ensuite oxydé par l'iode suivant le couple rédox :



L'empois d'amidon permet de situer avec une bonne précision, le point d'équivalence de l'oxydo-réduction en titrant l'iode en excès par une solution de thiosulfate.



Le protocole expérimental utilisé pour ce dosage est donné en annexe 2.

Le SO₃ liquide analysé a été synthétisé par oxydation catalytique de SO₂, en utilisant différents rapports molaires SO₂ / O₂ : 1,50 ; 1,75 et 2,00.

De ce fait, l'influence du rapport molaire SO₂ / O₂ sur la teneur en SO₂ dissous dans SO₃ liquide a été recherchée. Les résultats obtenus sont résumés sous forme du tableau I.6.

Tableau I.6 : Dosage de SO₂ dissous dans SO₃ liquide :

Rapport molaire SO ₂ / O ₂	N°exp.	Masse du liquide synthétisé (g)	Volume de solvant (ml)	Volume de NaOH 1N (ml)	Volume de H ₂ SO ₄ 1 N (ml)	Volume d'iode 0,1 N (ml)	Volume de Na ₂ S ₂ O ₃ 0,1 N (ml)
2,00	Blanc	-	25	25	24,40	20	19,75
	Blanc	-	25	50	48,80	20	19,75
	1	0,59	25	25	08,65	20	17,90
	2	0,63	25	25	07,90	20	17,10
	3	0,45	25	25	12,85	20	18,50
	4	1,50	25	50	11,05	20	15,95
1,75	5	1,40	25	50	12,20	20	16,20
	Blanc	-	25	25	24,40	20	19,75
	Blanc	-	25	50	48,80	20	19,75
	6	1,19	25	50	17,00	20	17,90
	7	1,33	25	50	15,10	20	17,55
	8	0,83	25	25	03,50	20	19,10
1,50	9	0,86	25	25	02,95	20	18,10
	10	0,61	25	25	08,50	20	18,85
	Blanc	-	25	25	22,65	20	19,55
	11	0,54	25	25	09,55	20	19,70
	12	0,37	25	25	11,30	20	19,45
	13	0,47	25	25	06,50	20	19,60
	14	0,71	25	25	05,00	20	19,00
	Blanc	-	25	25	23,95	20	19,45
	15	0,53	25	25	09,00	20	18,75
	16	0,50	25	25	10,60	20	19,50
	Blanc	-	25	25	24,40	20	19,75
	17	0,68	25	25	07,50	20	18,60
	18	0,41	25	25	14,40	20	19,05
	Blanc	-	25	50	50,30	20	19,80
19	1,68	25	50	07,70	20	17,60	
20	1,17	25	50	20,20	20	18,40	

Calcul du dosage - Expression des résultats :

Le nombre de moles de soude utilisées pour la neutralisation complète des deux anhydrides est donné par la relation suivante :

$$a = N_A(V_{OA} - V_A)10^{-3}$$

N_A : Normalité d'acide sulfurique (égal à celle de la soude).

V_{OA} : Volume en millilitres de H₂SO₄ nécessaire pour le dosage d'une prise d'essai à blanc.

V_A : Volume en millilitres de H₂SO₄ nécessaires pour le dosage pour une prise d'essai après réaction avec SO₂ et SO₃

L'oxydation de sulfite par l'iode conduit à la détermination du nombre de moles de SO₂ (b) présentes dans l'échantillon :

$$b = \frac{(V_{OT} - V_T) N_T}{2} 10^{-3}$$

N_T : Normalité de la solution de thiosulfate (égal à celle de la solution d'iode).

V_{OT} : Volume en millilitres de thiosulfate nécessaire au dosage d'une prise d'essai à blanc.

V_T : Volume en millilitres de thiosulfate nécessaire au dosage d'une prise d'essai après réaction avec SO₂ et SO₃.

Les (b) moles de SO₂ ont utilisé (2b) moles de soude et (a - 2b) moles de soude restantes, correspondent évidemment à a - 2b moles de SO₃ (c).

2

Ainsi, la fraction molaire en SO₂ de l'échantillon analysé sera :

$$f_{SO_2} = \frac{2b}{a}$$

D'où :

$$f_{SO_2} = \frac{N_T(V_{OT} - V_T)}{N_A(V_{OA} - V_A)}$$

Le pourcentage molaire en SO₂ sera : % f_{SO₂} = f_{SO₂} x 100

Tableau I.7 : Calcul de la teneur en SO₂ dissous dans SO₃ liquide :

Rapport molaire SO ₂ /O ₂	N°exp.	Masse du liquide synthétisé (g)	10 ³ a (mole)	10 ³ b (mole)	10 ³ c (mole)	Masse calculée (g)	Fraction molaire de SO ₂	Pourcentage molaire en SO ₂ (%)
2,00	1	0,59	15,75	0,0925	07,782	0,629	0,0117	1,17
	2	0,63	16,50	0,1325	08,117	0,658	0,0161	1,61
	3	0,45	11,55	0,0625	5,7125	0,461	0,0108	1,08
	4	1,50	37,75	0,1900	18,685	1,508	0,0101	1,01
	5	1,40	36,60	0,1775	18,122	1,462	0,0097	0,97
1,75	6	1,19	31,80	0,0925	15,807	1,272	0,0058	0,58
	7	1,33	33,70	0,1100	16,740	1,347	0,0065	0,65
	8	0,83	20,90	0,0325	10,417	0,835	0,0031	0,31
	9	0,86	21,45	0,0825	10,672	0,857	0,0077	0,77
	10	0,61	15,90	0,0450	07,905	0,636	0,0057	0,57
1,50	11	0,54	13,10	0	06,525	0,528	0	0
	12	0,37	11,40	0,0050	05,697	0,459	0,0009	0,09
	13	0,47	16,15	0	08,075	0,650	0	0
	14	0,71	17,65	0,0275	08,797	0,706	0,0031	0,31
	15	0,53	14,95	0,0350	07,440	0,590	0,0047	0,47
	16	0,50	13,35	0	06,675	0,530	0	0
	17	0,68	16,90	0,0575	08,392	0,670	0,0068	0,68
	18	0,41	10,00	0,0350	04,965	0,400	0,0070	0,70
	19	1,68	42,60	0,1100	21,190	1,700	0,0052	0,52
	20	1,17	30,10	0,0700	14,980	1,200	0,0046	0,46

Interprétation des résultats :

D'après les résultats obtenus (tableau I.7), nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

Le pourcentage molaire en SO₂ dissous dans SO₃ liquide ne dépasse pas 1,6 %. Cette faible valeur peut être négligée lors du calcul des rapports molaires SO₃ / DDB.

L'absence d'un excès d'oxygène (rapport molaire SO₂ / O₂ égal à 2) fait relativement augmenter la teneur en SO₂ dissous dans le SO₃ synthétisé. Ceci montre que l'excès d'oxygène est indispensable pour que la conversion de SO₂ soit totale.

Les écarts trouvés entre les masses introduites et celles déterminées par calcul pour quelques essais peuvent s'expliquer par la présence de traces d'humidité pouvant avoir lieu lors de l'opération de prélèvement de l'échantillon à analyser.

Notons que le SO₃ utilisé pour les sulfonations a été synthétisé en utilisant un rapport molaire SO₂/O₂ égal à 1,50 . Pour cette valeur du rapport molaire, la teneur en SO₂ dissous dans le SO₃ produit n'excède pas 0,7 %.

I.5/ CONCLUSION :

Vu l'extrême réactivité de SO_3 , certaines difficultés pratiques ont été rencontrées dans l'étape des essais préliminaires de production de SO_3 liquide, à savoir; les fuites au niveau de quelques liaisons de l'installation et la prise en masse du SO_3 formé.

La manipulation de ce produit doit être menée avec beaucoup de précautions: éviter toute trace d'humidité dans l'installation et contrôler rigoureusement la température afin de prévenir tout début de cristallisation.

Par mesure de sécurité, l'utilisation d'une hotte, d'un masque anti-gaz, des lunettes de protection, des gants résistants à l'action de SO_3 , est nécessaire lors des manipulations avec ce produit extrêmement corrosif.

Les résultats obtenus pour la meilleure conversion de SO_2 (rendement moyen de 92 %) et le pourcentage molaire de SO_2 dans le SO_3 synthétisé ne dépassant pas 0,7 % (pour un rapport molaire SO_2 / O_2 égal à 1,5), permettent de conclure que notre installation de synthèse de trioxyde de soufre liquide est assez performante.

Il est à remarquer que le faible volume du four de conversion catalytique du SO_2 limite la quantité de catalyseur pouvant être utilisée.

CHAPITRE II

SULFONATION EN DISCONTINU PAR LE TRIOXYDE DE SOUFRE

II.1/ ESSAIS DE SULFONATION EN DISCONTINU PAR SO_3 LIQUIDE :

Après avoir préparé du trioxyde de soufre liquide à l'aide de l'installation de synthèse de SO_3 , quelques essais de sulfonation en discontinu ont été réalisés avec les matières premières suivantes:

- * Dodécylbenzène (Dobane 83, Schell).
- * Coupe d' α -oléfines $\text{C}_{14} - \text{C}_{16}$ (Witco).
- * α -dodécène (Witco).

Durant ces essais, les paramètres suivants sont fixés comme suit :

- * Rapport molaire SO_3 / matière organique = 1.
- * Température du mélange réactionnel $\leq 0^\circ\text{C}$.
- * Ordre d'addition : SO_3 sur la matière organique.
- * Agent sulfonant : SO_3 pour le dodécylbenzène.
 SO_3 - dioxane pour les α -oléfines.

II.1.1 Sulfonation du dodécylbenzène (DDB) :

Le montage utilisé pour ce type de sulfonation est représenté par la figure II.1.

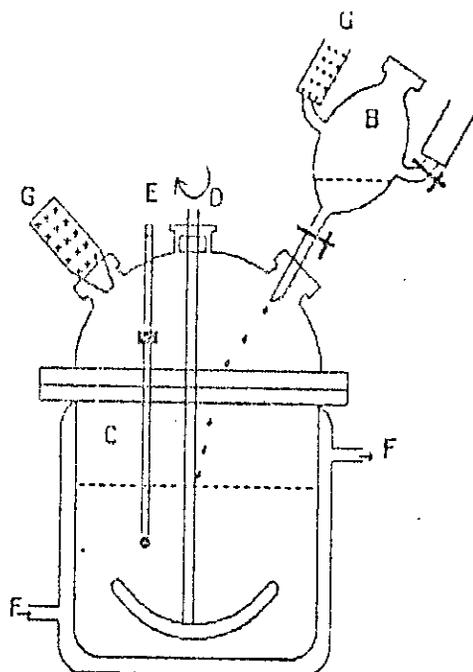
Le réacteur employé est à double paroi, d'un litre de capacité, muni d'une ampoule pour l'addition de SO_3 , d'un système d'agitation mécanique et des dispositifs adéquats pour éviter l'entrée de l'humidité (rodages, tubes de garde remplis de gel de silice, etc...) lors des manipulations. Le réacteur était toujours séché et purgé à l'azote anhydre avant l'expérience.

Le protocole expérimental est le suivant :

Le SO_3 libre mis préalablement en solution dans du dichlorométhane (séché sur tamis moléculaire) est ajouté goutte à goutte et sous agitation énergique à une quantité stoechiométrique de dodécylbenzène dissous dans le même solvant.

La température du milieu réactionnel était maintenue inférieure à 0°C durant toute la sulfonation grâce à un cryostat à circulation de méthanol.

Les rapports volumiques SO_3 / solvant et DDB / solvant sont respectivement fixés à 1:5 et 1:2



- B: Ampoule de préparation de SO_3 liquide
- C: Réacteur de sulfonation
- D: Agitateur mécanique
- E: Thermomètre
- F: Méthanol à -5°C
- G: Gel de silice

Figure II.1 : Montage de sulfonation en discontinu du DDB par SO_3 dissous

II.1.2 Sulfonation des α -oléfines :

Pour la sulfonation des α -oléfines, le trioxyde de soufre a été utilisé sous forme d'un complexe SO_3 - Dioxane (1 : 1). Le montage utilisé pour ce type de sulfonation est représenté sur la figure II.2.

Le protocole expérimental est le suivant :

Le complexe a été préparé en ajoutant goutte à goutte une quantité de SO_3 dissous dans du dichlorométhane préalablement séché sur tamis moléculaire (ampoule A) à une quantité stoechiométrique de dioxane dissous dans le même solvant (ampoule B).

Cette solution de complexe est alors ajoutée goutte à goutte à une quantité stoechiométrique d' α -oléfines dissoutes dans le même solvant.

Les rapports volumiques SO_3 /solvant , dioxane/solvant et α -oléfine/solvant sont respectivement fixés à 1 : 5 , 1 : 4 et 1 : 2 .

Le mélange réactionnel est agité d'une manière très énergique, et sa température est maintenue inférieure à 0°C pendant toute la sulfonation.

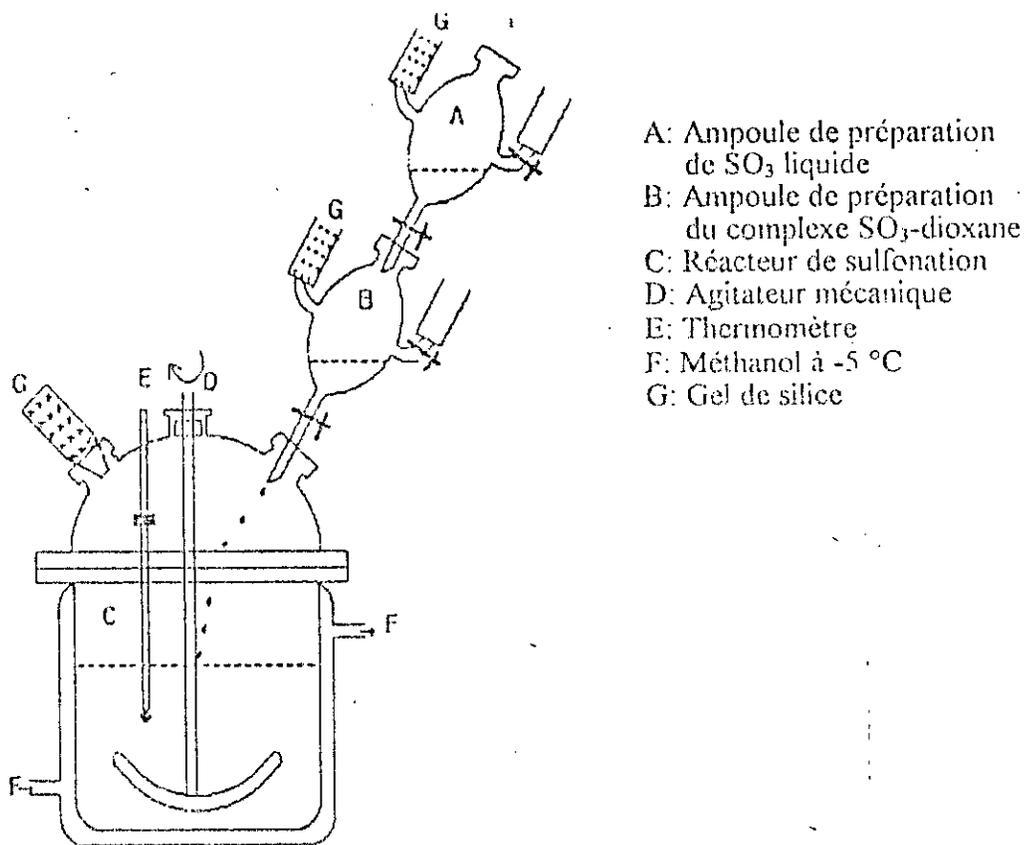


Figure II.2 : Montage de sulfonation en discontinu des α -oléfines par SO_3 dissous

II.2/ ESSAIS DE SULFONATION EN DISCONTINU PAR SO₃ VAPORISE :

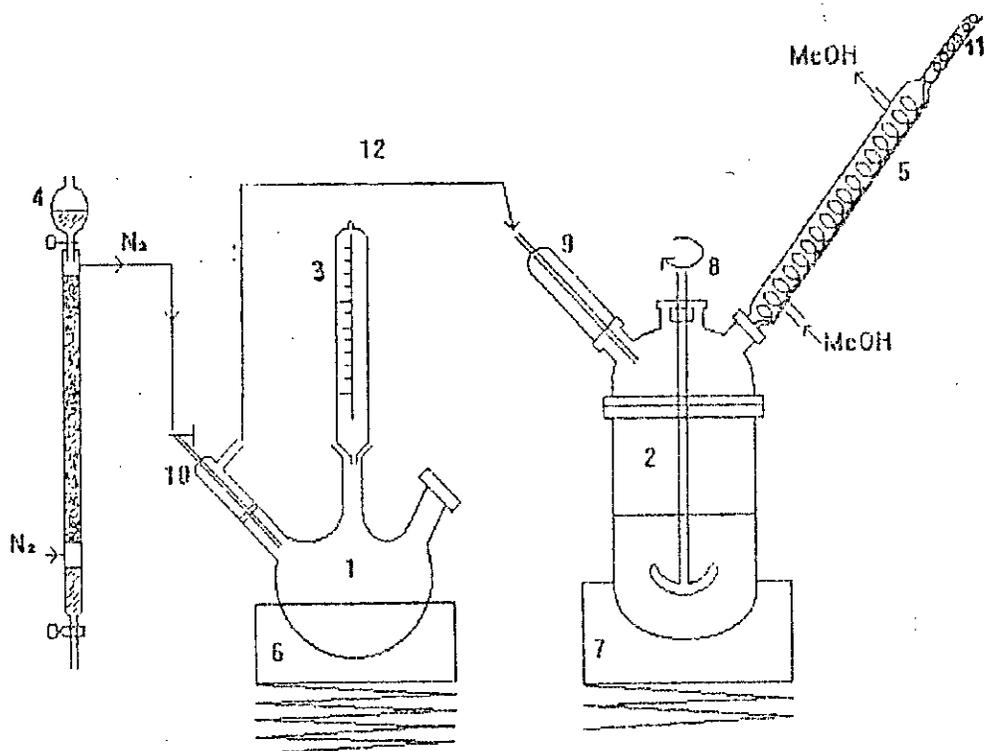
Trois essais de sulfonation en discontinu avec du SO₃ vaporisé ont été réalisés avec du dodécylbenzène et d' α -dodécène. Le montage utilisé est représenté sur la figure II.3

Nous avons procédé selon le protocole expérimental suivant :

Une quantité de matière première (dodécylbenzène ou α -dodécène) nécessaire pour obtenir un mélange équimolaire avec l'agent sulfonant est dissoute dans un volume de dichlorométhane.

Après avoir déclenché la réfrigération (5) et l'agitation mécanique (8) du réacteur (2), nous avons fait couler goutte à goutte le SO₃ liquide de la burette (3) dans le ballon (1) qui une fois vaporisé sera conduit dans un tube en teflon vers le réacteur de sulfonation contenant la matière première. Le rapport molaire SO₃ / matière organique est ainsi à fixé à 1.

Les proportions volumiques matière organique/solvant sont fixées à 1:7 pour le DDB et à 1:25 pour l' α -dodécène.



- 1: Ballon de vaporisation de SO₃ liquide
- 2: Réacteur de sulfonation
- 3: Burette de SO₃ liquide
- 4: Colonne desséchante de N₂
- 5: Réfrigérant à circulation de méthanol
- 6: Chauffe ballon

- 7: Cristalliseur de glace
- 8: Agitateur mécanique
- 9 et 10: Tubes barboteurs
- 11: Tube de garde rempli de gel de silice
- 12: Tube en teflon

Figure II.3 : Montage de sulfonation en discontinu par SO₃ vaporisé

II.3/ TRAITEMENT DES ECHANTILLONS SULFONES :

Les échantillons sulfonés ont subi les opérations suivantes :

1. Neutralisation de l'acide sulfonique :

Après chaque sulfonation, deux types d'agents de neutralisation ont été utilisés : la soude et la triéthanolamine.

Les acides sulfoniques obtenus à partir du dodécylbenzène ont été neutralisés juste après la fin de la sulfonation, par contre ceux obtenus à partir des α -oléfines ont été neutralisés après vieillissement dans un bain marie maintenu à une température de 40 °C pendant 48 heures.

2. Filtration :

Seuls les échantillons contenant les sulfonates de sodium ont été filtrés sous vide à l'aide d'une trompe à eau.

3. Décantation :

Pour une séparation de phase, les échantillons contenant les sulfonates de triéthanolammonium ont été laissés reposer dans des ampoules à décanter pendant 24 heures.

4. Evaporation :

Les filtrats ainsi que les phases inférieures et supérieures obtenues après décantation ont été évaporés à l'aide d'un évaporateur rotatif, afin de séparer le solvant de la matière active. Pour chaque phase supérieure, nous avons ajouté 10 ml d'éthanol comme agent anti-moussant.

5. Séchage à l'étuve :

Les gâteaux obtenus à partir de la filtration ainsi que les différentes phases évaporées ont été séchés à 50 °C dans une étuve sous vide en utilisant une trompe à eau pour les sulfonates de sodium et une pompe à palette pour les sulfonates de triéthanolammonium.

6. Purification des sulfonates :

Le dodécylbenzènesulfonate de sodium a été purifié sur une colonne de SOXHLET en utilisant comme solvant de l'éthanol pur à 95 %.

Aspect des produits préparés :

Les sulfonates de sodium sont sous forme de poudre ou de gel de couleur blanché ou beige. Par contre, les sulfonates de triéthanolammonium sont sous forme de gel jaunâtre ou orangé.

II.4/ ANALYSE DES TENSIO-ACTIFS ANIONIQUES PREPARES :

Les sulfonates de sodium ou de triéthanolammonium ont été caractérisés par différentes méthodes d'analyse des tensio-actifs à savoir :

- * Teneur en matière active anionique.
- * Tension superficielle.
- * Pouvoir moussant.
- * Pouvoir mouillant.

II.4.1 Teneur en matière active anionique :

Détermination des masses molaires des α -oléfines sulfonées par mesure d'indice d'iode :

Au cours de la sulfonation des alcènes, en plus des monosulfonates aliphatiques, des hydroxycalcènes sulfonates peuvent se former. Pour cela, la masse molaire moyenne du tensio-actif doit être corrigée par mesure d'indice d'iode.

L'indice d'iode est le nombre de grammes d'iode fixé sur les doubles liaisons de 100 grammes de solvant. Il exprime donc le degré d'insaturation d'un corps gras.

La méthode de mesure utilisée est celle de WIJS, norme AFNOR NF T60 203 [74].

Tableau II.1 : Résultats obtenus par mesure d'indice d'iode

Sulfonates	M_x (g)	I_{est}	m_o (g)	V_{thi} (ml)	I_{exp}	x	M (g)	M_{moy} (g)	t (%)
α -dodécène sulfonates de sodium	270	94,07	0,352	8,80	40,74	0,433	280,2	279,5	3,4
			0,285	9,00	48,57	0,510	278,8		
α -dodécène sulfonates de triéthanolammonim	397	63,98	0,512	11,20	21,58	0,337	408,9	407,7	2,6
			0,542	6,85	30,57	0,470	406,5		
α - (C ₁₄ - C ₁₆) sulfonates de sodium	304	83,55	0,394	3,55	52,70	0,630	310,6	311,3	2,3
			0,446	3,55	46,55	0,550	312,1		
α -(C ₁₄ - C ₁₆) sulfonates de triéthanolammonim	432	58,79	0,410	9,05	33,60	0,571	439,7	439,8	1,8
			0,520	6,15	33,22	0,560	439,9		

Détermination des teneurs en matière active anionique :

La méthode de dosage utilisée pour la détermination de la teneur en matière active anionique est la norme AFNOR NF T73 250 [74]. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau II.2 suivant :

Tableau II.2 : Teneurs en matière active anionique TMA (pourcentage massique)

Agent sulfonant	Tensio-actif	Type d'échantillon	TMA (%)	Observations	
SO ₃ condensé	Dodécylbenzène sulfonate de sodium	Filtré et séché	95		
		Filtrat évaporé et séché	57		
	Dodécylbenzène sulfonate de triéthanolammonium	Evaporé et séché	66		
	α-dodécènesulfonates de sodium	Filtré et séché (1)	58	Avec vieillissement	
		Filtrat évaporé et séché (8)	55		
	α-dodécènesulfonates de triéthanolammonim	Evaporé et séché	(6)	38	Avec vieillissement
			(2)	37	Sans vieillissement
	α- (C ₁₄ - C ₁₆) sulfonates de sodium	Filtré et séché (3)	86	Avec vieillissement	
		Filtrat évaporé et séché (7)	16		
	α- (C ₁₄ - C ₁₆) sulfonates de triéthanolammonium	Evaporé et séché	(5)	47	Avec vieillissement
(4)			35	Sans vieillissement	
SO ₃ vaporisé	Dodécylbenzène sulfonate de sodium	Evaporé et séché	37		

Interprétation des résultats obtenus :

Le dosage d'indice d'iode a été effectué sur les deux types d'α-oléfines sulfonates (AOS de sodium et AOS de triéthanolammonium).

Afin de confirmer le résultat de la masse molaire du tensio-actif (AOS), nous avons analysé un aliquot de chaque type d'échantillon traité (1 à 8)

Les résultats obtenus par dosage d'indice d'iode montrent que les tensio-actifs synthétisés à base des α-oléfines contiennent des hydroxysulfonates avec un pourcentage massique de 1,8 à 3,4 % (cf. tableau II.1)

Tableau II.4 : Valeurs de la dureté totale et de la conductivité obtenues pour l'eau distillée et l'eau de ville

Nature de l'eau	Dureté totale (ppm)	Conductivité à 25 °C (ms / cm)
Eau distillée	15	0,02
Eau de ville	160	1,92

Résultats expérimentaux des tensions superficielles :

Tableau II.5 : Tension superficielle en fonction de la concentration molaire à T = 24 °C

Agent sulfonant	Type d'échantillon	Concentration molaire C (M)	Tension superficielle γ (dynes / cm)
SO ₃ condensé	Dodécylbenzène sulfonate de sodium	10 ⁻²	28,9
		10 ⁻³	29,5
		0,5.10 ⁻³	29,6
		10 ⁻⁴	30,1
		0,5.10 ⁻⁴	30,9
		10 ⁻⁵	31,0
		0,5.10 ⁻⁵	37,8
		0,3.10 ⁻⁵	51,4
		0,2.10 ⁻⁵	54,1
		10 ⁻⁶	67,0
		0,5.10 ⁻⁶	67,1
10 ⁻⁷	68,0		
0,5.10 ⁻⁷	68,2		
SO ₃ vaporisé	Dodécylbenzène sulfonate de sodium	10 ⁻²	30,0
		10 ⁻³	30,0
		0,3.10 ⁻³	30,3
		10 ⁻⁴	30,9
		0,5.10 ⁻⁴	34,2
		0,3.10 ⁻⁴	41,1
		0,2.10 ⁻⁴	43,2
		10 ⁻⁵	52,5
		0,5.10 ⁻⁵	60,3
		0,3.10 ⁻⁵	64,5
		0,2.10 ⁻⁵	71,1
10 ⁻⁷	72,0		
SO ₃ condensé	α -dodécène sulfonates de sodium	10 ⁻¹	29,1
		10 ⁻²	29,5
		0,2.10 ⁻²	31,0
		10 ⁻³	32,7
		0,2.10 ⁻³	40,2
		10 ⁻⁴	51,9
		0,2.10 ⁻⁴	59,5
		10 ⁻⁵	61,5
		10 ⁻⁶	65,0
		10 ⁻⁷	66,8
		0,2.10 ⁻⁷	67,5

Détermination de la concentration micellaire critique :

Les courbes donnant les évolutions des propriétés physiques des solutions aqueuses d'agents de surface en fonction de leur concentration, présentent toutes un point singulier dans une certaine zone de concentrations très faible [3].

Ce phénomène est lié à la formation d'agrégats orientés de molécules, et la concentration pour laquelle cette modification se produit est dénommée " concentration critique pour la formation des micelles " ou " concentration micellaire critique" (c.m.c) [3].

A l'aide des résultats expérimentaux obtenus par mesure de la tension superficielle (tableau II.5), nous avons établi, pour chaque échantillon analysé, la courbe de variation de ce paramètre en fonction de la concentration du tensio-actif (sur papier logarithmique).

A partir de ces courbes (cf. figures 4 à 8 dans l'annexe 3.1), nous avons déterminé les valeurs de la c.m.c :

Tableau II.6 : Valeurs de c.m.c obtenues graphiquement pour les différents tensio-actifs

Agent sulfonant	Tensio-actif	c.m.c (molaire)
SO ₃ vaporisé	Dodécylbenzène sulfonates de sodium	6.10 ⁻⁵
SO ₃ condensé	Dodécylbenzène sulfonates de sodium	10 ⁻⁵
	α-dodécène sulfonates de sodium	2.10 ⁻³
	α-dodécène sulfonates de triéthanolammonium	2.10 ⁻³
	α-(C ₁₄ - C ₁₆) sulfonates de sodium (a)	10 ⁻³
	α-(C ₁₄ - C ₁₆) sulfonates de sodium (b)	10 ⁻⁴
	α-(C ₁₄ - C ₁₆) sulfonates de triéthanolammonium	4.10 ⁻⁴

(a): Les solutions ont été préparées avec de l'eau distillée.

(b): Les solutions ont été préparées avec de l'eau de ville.

Détermination de l'efficacité d'adsorption :

Rosen a défini une concentration d'adsorption efficace (CAE) qui correspond à un abaissement de 20 dynes / cm de la tension superficielle du solvant [83].

Pour chaque tensio-actif , la concentration correspondante à $(\gamma_{120} - 20)$ a été déterminée. Ces concentrations ainsi que les rapports c.m.c / CAE sont regroupés dans le tableau II.7.

Tableau II.7 : Concentration d'adsorption efficace (CAE)

Agent sulfonant	Tensio-actif	CAE (mole / l)	c.m.c / CAE
SO ₃ vaporisé	Dodécylbenzène sulfonate de sodium	10 ⁻⁵	6
SO ₃ condensé	Dodécylbenzène sulfonate de sodium	2,5.10 ⁻⁶	4,3
	α -dodécène sulfonates de sodium	5.10 ⁻⁵	40
	α -dodécène sulfonates de triéthanol-ammonium	3.10 ⁻⁵	67
	(a) α -(C ₁₄ - C ₁₆) sulfonates de sodium	2.10 ⁻⁵	50
	(b) α -(C ₁₄ - C ₁₆) sulfonates de sodium	0,810 ⁻⁵	12,5
	α -(C ₁₄ - C ₁₆) sulfonates de triéthanol-ammonium	2,5.10 ⁻⁵	16

(a): Les solutions ont été préparées avec de l'eau distillée.

(b): Les solutions ont été préparées avec de l'eau de ville.

Interprétation des résultats obtenus :

Les rapports c.m.c/CAE des α -oléfines sulfonates préparés sont relativement élevés par rapport à ceux du dodécylbenzène sulfonate de sodium. Ceci indique que ces tensio-actifs (AOS) ont une capacité d'adsorption à l'interface eau-air plus prononcée que la tendance à s'associer en micelles. En effet, ce rapport ne dépasse généralement pas 10 pour les tensio-actifs les plus courants, de sulfate ou de sulfonate [83].

II.4.3 Pouvoir moussant :

Le pouvoir moussant d'une solution comprend deux propriétés : la hauteur initiale (ou volume) et sa stabilité au cours du temps. Celles-ci varient non seulement avec la structure du tensio-actif et la composition du solvant utilisé mais aussi avec la température et la concentration du tensio-actif. En ce qui concerne ce dernier paramètre, le pouvoir moussant passe par un maximum aux alentours de la cmc et montre un maximum en fonction de la température [70,80].

La méthode de mesure utilisée est la norme AFNOR NF T73-404 [74].

Les hauteurs de mousse ont été évaluées à 30, 180 et 300 secondes (cf. tableau II.8)

Tableau II.8 : Résultats expérimentaux obtenus pour le pouvoir moussant à T = 50 °C

Agent sulfonant	Tensio-actif	C (g/l)	Volume de mousse (ml)		
			V ₃₀	V ₁₈₀	V ₃₀₀
SO ₃ vaporisé	Dodécylbenzène sulfonate de sodium	1,0	60	51	47
		0,5	50	45	40
SO ₃ condensé	Dodécylbenzène sulfonate de sodium	1,0	324	309	294
		0,5	257	252	250
	α-dodécène sulfonates de sodium	1,0	122	115	110
		0,5	60	59	54
	α-(C ₁₄ - C ₁₆) sulfonates de sodium	0,5	402	383	378
	α-(C ₁₄ - C ₁₆) sulfonates de triéthanolammonium	1,0	58	42	34
0,5		16	12	11	

Les volumes de mousse observées sont portés graphiquement en fonction du temps (cf. figures 9 à 13 en annexe 3.2)

A partir des valeurs expérimentales des volumes de mousse V_t, trois paramètres peuvent caractériser cette dernière : la stabilité relative S, le volume initial de mousse V₀, et le coefficient de cassage d [80] :

$$S = V_{30} / (V_{30} - V_{300})$$

$$V_t = V_0 \cdot 10^{-dt}$$

V₃₀ et V₃₀₀ sont les volumes de mousse mesurés au bout de 30 et 300 secondes à la fin de l'écoulement.

V₀ est le volume initial extrapolé à partir des courbes (cf. figures 9 à 13).

La mousse du dodécylbenzène sulfonate de sodium (SO₃ condensé) est très stable par rapport à celle des α -oléfines sulfonates de sodium ou de triéthanolammonium.

La mousse des α -(C₁₄ - C₁₆) sulfonates de sodium est plus stable que celle des α -dodécène sulfonates de sodium donc plus la chaîne hydrophobe est longue plus la stabilité est meilleure.

La mousse des α -(C₁₄ - C₁₆) sulfonates de sodium est nettement plus stable que celle des α -(C₁₄-C₁₆) sulfonates de triéthanolammonium.

Les performances de mousse peuvent être limitées par une adsorption insuffisante à l'interface pour les chaînes courtes et par une diminution de la solubilité aqueuse pour les chaînes longues [13, 80].

Pour minimiser les problèmes de solubilité avec la longueur de chaîne des sulfonates, dues à la formation des sels de calcium moins solubles dans l'eau dure, les volumes de mousse mesurés (tableau II.8) ont été déterminés dans l'eau distillée à 50 °C.

II.4.4 Pouvoir mouillant :

La méthode de mesure utilisée est la norme DIN 53901.

Résultats expérimentaux :

Les résultats ci-dessous expriment le degré d'aptitude à la mouillance des différents tensio-actifs à une température de 23 - 25 °C. Il est défini par la concentration « extrapolée » en gramme par litre, correspondante à une durée de mouillance de 100 secondes [4].

Le temps moyen est obtenu à l'aide de dix mesures différentes pour chaque solution de concentration donnée.

Tableau II.10 : Résultats expérimentaux obtenus pour le pouvoir mouillant

Agent de sulfonation	Tensio-actif	$10^{+2} C$ (g/l)	t_{MOY} (s)
SO ₃ condensé	Dodécylbenzène sulfonate de sodium	5	45,5
		2,5	64,0
		1	80,3
		0,5	113,5
		0,05	121,0
	α-dodécène sulfonates de sodium	25	34,6
		10	87,5
		5	95,0
		1	151,0
	α-(C ₁₄ - C ₁₆) sulfonates de sodium	5	53,7
		2,5	89,4
		1	135,5
		0,5	125,5
		0,05	158,5
	α-(C ₁₄ - C ₁₆) sulfonates de triéthanolammonium	50	23,3
25		42,0	
5		62,0	
0,5		110,2	
0,05		130,0	
SO ₃ vaporisé	Dodécylbenzène sulfonate de sodium	5	22,0
		2,5	34,5
		2	39,0
		1	49,0
		0,5	79,5
		0,05	157,5

Pour chaque échantillon, les temps de mouillage sont portés en fonction des concentrations sur papier logarithmique double (cf. figures 14 à 17).

Les valeurs des concentrations extrapolées au temps de mouillage de 100 secondes sont les suivantes :

Tableau II.11 : Pouvoir mouillant

Agent sulfonant	Tensio-actif	$10^3 C$ (g/l) à 100 s
SO ₃ vaporisé	Dodécylbenzène sulfonate de sodium	2,5
SO ₃ condensé	Dodécylbenzène sulfonate de sodium	5
	α -dodécène sulfonates de sodium	50
	α -(C ₁₄ - C ₁₆) sulfonates de sodium	16
	α -(C ₁₄ - C ₁₆) sulfonates de triéthanolammonium	5

Interprétation des résultats obtenus :

D'après le tableau ci-dessus, on en déduit les conclusions suivantes :

Le pouvoir mouillant des α -(C₁₄-C₁₆) sulfonates de triéthanolammonium est environ 3 fois plus important que celui des α -(C₁₄-C₁₆) sulfonates de sodium .

Le pouvoir mouillant des α -(C₁₄-C₁₆) sulfonates de sodium est meilleur que celui des α - dodécènesulfonates de sodium.

Le pouvoir mouillant du dodécylbenzène sulfonate de sodium (SO₃ condensé) est environ 3 fois plus important que celui des α -(C₁₄-C₁₆) sulfonates de sodium et 10 fois plus important que celui des α -dodécènesulfonates de sodium.

Le pouvoir mouillant du dodécylbenzène sulfonate de sodium (SO₃ vaporisé) est meilleur que celui du dodécylbenzène sulfonate de sodium (SO₃ condensé).

II.5/ CONCLUSION :

La sulfonation en discontinu par le trioxyde de soufre, nécessite beaucoup de précautions : éviter l'humidité et assurer un refroidissement intense lors de la sulfonation.

L'industrie utilise surtout des procédés continus, tel que la sulfonation dans des réacteurs à film, où il est possible d'évacuer rapidement la chaleur de la réaction (40 Kcal/mole). Le SO_3 est utilisé sous forme de gaz dilué généralement à l'aide de l'air sec; (taux de dilution varie entre 5 et 10 %).

Dans toutes nos expériences, un refroidissement intense a été assuré à l'aide d'une circulation de méthanol à -5°C . Dans le cas où ces précautions ne sont pas prises, la qualité du produit se trouve affectée (forte coloration).

Quelques propriétés tensio-actives ont été déterminées pour les produits préparés: la teneur en matière active anionique, l'abaissement de la tension superficielle, la concentration micellaire critique, le pouvoir moussant et le pouvoir mouillant. L'influence de la structure de ces tensio-actifs (type de composé, longueur de la chaîne hydrophobe, nature du contre ion) sur les différentes propriétés a été discutée.

Globalement, l'ensemble des résultats obtenus (cf. tableau II.2 à II.11) montre que les propriétés tensio-actives des produits sulfonés sont bonnes notamment pour le dodécylbenzène sulfonate de sodium.

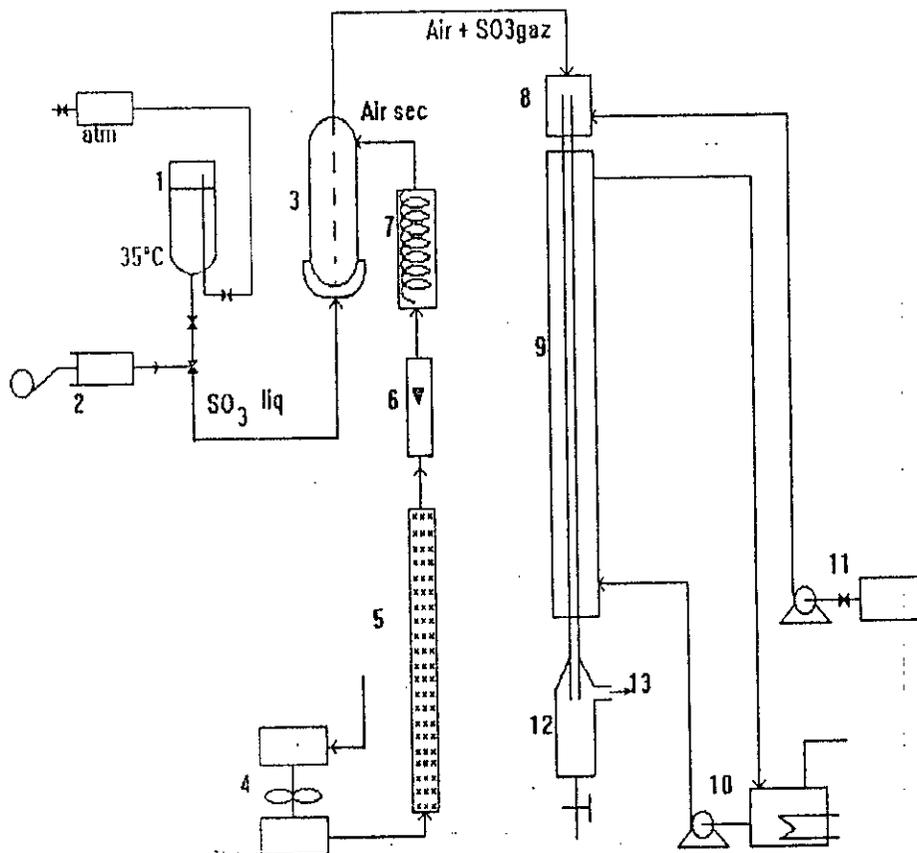
CHAPITRE III

SULFONATION EN CONTINU
D'UNE COUPE D'ALKYLBENZENE
PAR UN MELANGE GAZEUX AIR-
SO₃ DANS UN REACTEUR A FILM
TOMBANT

III.1/ REALISATION D'UNE INSTALLATION DE SULFONATION EN CONTINU :

Une installation complète pour la sulfonation en continu a été réalisée dans notre laboratoire. Elle est composée des éléments principaux suivants (cf. Figure III.1) :

- * Réacteur à film tombant d'un mètre de longueur et de 10 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.
- * Réservoir du trioxyde de soufre liquide.
- * Réservoir de la charge organique.



- 1: Réservoir de SO_3 liquide
- 2: Seringue électrique
- 3: Evaporateur de SO_3 liquide
- 4: Compresseur d'air
- 5: Colonne remplie de gel silice
- 6: Débitmètre d'air
- 7: Préchauffeur d'air

- 8: Distributeur du réacteur
- 9: Réacteur à film tombant
- 10: Cryostat à circulation d'eau
- 11: Pompe d'alimentation
- 12: Récepteur de l'acide sulfonique
- 13: Rejet des gaz résiduels

Figure III.1 : Schéma de l'installation de sulfonation en continu

III.2/ETUDE DE LA DISTRIBUTION DES TEMPS DE SEJOUR DANS LE REACTEUR A FILM TOMBANT :

Afin d'évaluer les caractéristiques hydrodynamiques du réacteur à film, une étude de la distribution des temps de séjour par la méthode des traceurs (colorimétrie) a été réalisée dans notre laboratoire par R. ABISMAIL [86].

Trois paramètres ont été étudiés : le débit de la charge liquide, sa viscosité, le débit du gaz (écoulement co-courant), et leur influence sur le temps de séjour moyen recherché.

La distribution des temps de séjour a été obtenue en portant la valeur de la fonction de distribution d'âge externe E en fonction du temps. Le temps de séjour moyen est calculé en utilisant une méthode statistique décrite dans la littérature [86]

Le volume de rétention a été mesuré pour chaque valeur de débit d'alimentation et pour chaque valeur de la viscosité. Ce volume de rétention permet, entre-autres, d'évaluer l'épaisseur du film liquide sur la paroi interne du réacteur.

Quelques précisions numériques situeront les dimensions des expériences sur l'appareil considéré, les gammes de mesure des paramètres suivants sont :

- * Volume de rétention : 3 à 12 ml
- * Débit : 180 à 600 ml/h
- * Viscosité du produit : 7 à 180 Cst (viscosité du dodécylbenzène est de 7 Cst à 20 °C)
- * Quantité de traceur : 0,1 ml.

la figure III.2 montre l'évolution du volume de rétention en fonction du débit d'alimentation à différentes valeurs de la viscosité.

La figure III.3 représente, à titre d'exemple, la distribution des temps de séjour pour des valeurs de débit et de viscosité respectivement égales à 408 ml/h et 113,5 cst.

L'évolution des temps de séjour moyens en fonction du débit d'alimentation et de la viscosité du fluide est donnée par la figure III.4. Ce paramètre augmente avec la viscosité mais diminue avec le débit d'alimentation. Sa valeur s'étale entre 30 et 120 secondes en fonction des valeurs de la viscosité et du débit d'alimentation.

Etant donné que les réactions envisagées dans ce réacteur sont du type gaz-liquide, l'influence du débit de gaz air sur ce temps de séjour (écoulement co-courant) a été également recherchée.

Les résultats ont montré que ce débit n'a que très peu d'influence sur la distribution des temps de séjour comme le montre le tableau III.1 ci-dessous. Dans cette expérience, le débit de la charge est maintenu constant (300 ml /h) ainsi que la viscosité (180 Cst).

Tableau III.1 :

Débit d'air (l/h)	Temps de séjour (s)
300	95,5
405	90,4
600	95,5

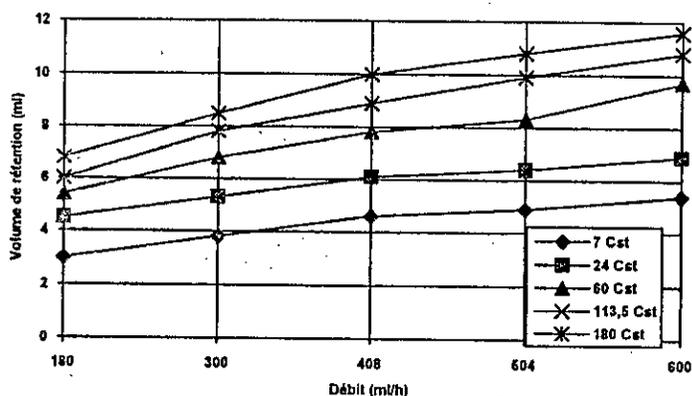


Figure III.2 : Evolution du volume de rétention en fonction du débit d'alimentation pour différentes valeurs de la viscosité.

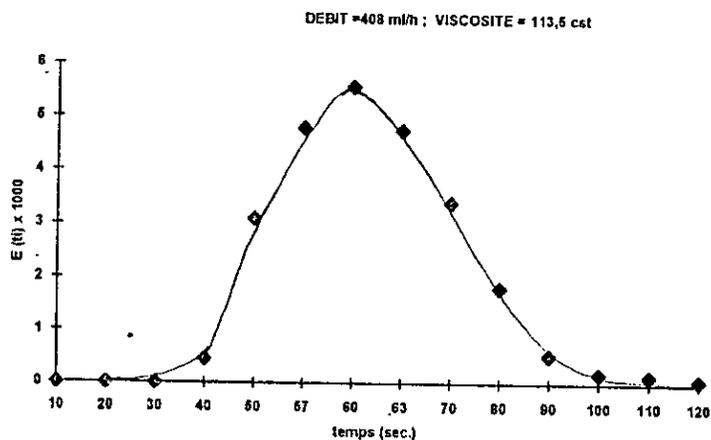


Figure III.3 : Exemple de courbe de distribution des temps de séjour

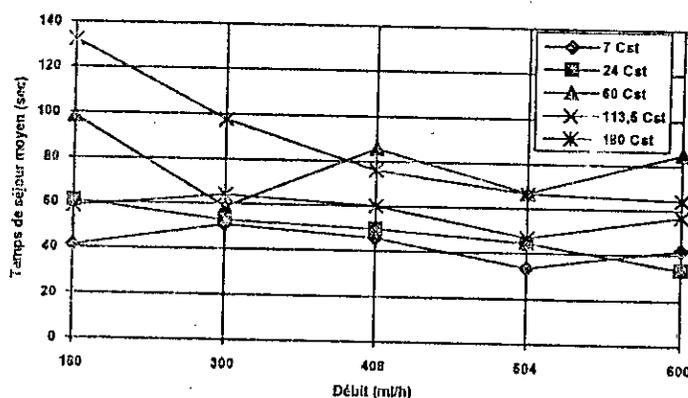


Figure III.4 : Evolution du temps de séjour moyen en fonction du débit d'alimentation pour différentes valeurs de viscosité.

Le travail entrepris lors de cette étude a permis d'évaluer dans une première approche, le comportement d'un tel réacteur envisagé pour l'étude de la sulfonation de matières organiques par le trioxyde de soufre gazeux.

III.3/ ESSAIS DE SULFONATION DU DDB PAR UN MELANGE GAZEUX AIR + SO₃ :

Des essais de sulfonation du dodécylbenzène (DDB) en continu sur un réacteur à film tombant ont été réalisés à l'aide de l'installation schématisée par la figure III.1 et ce en utilisant comme agent sulfonant un mélange air + SO₃ gazeux.

Le protocole expérimental des expériences réalisées est le suivant :

1. Mettre en route le chauffage de l'évaporateur de SO₃ liquide et du préchauffeur d'air .

2. Déclencher la réfrigération du réacteur à film tombant (T_{eau} ≈ 20 °C)

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

3. Mettre en route la pompe d'alimentation organique et fixer le débit désiré.

4. Allumer le compresseur d'air et fixer le débit selon la dilution choisie pour SO₃.

5. Afficher un débit volumique de SO₃ et mettre en route la seringue électrique.

6. Ecarter les premiers millilitres d'acide sulfonique formé à l'aide du robinet du récepteur et noter le temps initial de sulfonation.

Après production de la quantité désirée d'acide sulfonique :

7. Eteindre la seringue électrique.

8. Arrêter le chauffage de l'évaporateur.

9. Eteindre la pompe d'alimentation.

10. Arrêter le compresseur d'air

11. Couper la réfrigération du réacteur à film.

12. Récupérer le produit sulfoné dans un bécher pour l'opération de neutralisation.

13. Noter le temps final de sulfonation ainsi que le volume de SO₃ liquide utilisé.

Paramètres de la réaction de la sulfonation en continu :

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

Les expériences de sulfonation ont été effectuées à des rapports molaire SO₃/DDB de 1,00; 1,05; 1,10; 1,15 et 1,20.

Pour chaque rapport molaire, on établit quatre taux de dilution (V/V %) de SO₃ dans l'air : 6, 8, 10 et 12 %

Le débit d'alimentation en DDB est fixé à 0,927 mole/h pour toutes les expériences.

Les débits de SO₃ liquide et d'air sec sont ajustés de manière à obtenir le rapport molaire SO₃/DDB et le taux de dilution désirés. Ainsi, les valeurs des débits variaient de 0,930 à 1,110 mole de SO₃ / h et de 190 à 450 litre d'air / h.

Résultats expérimentaux :

Après chaque expérience de sulfonation, le mélange réactionnel (l'acide sulfonique) est neutralisé par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 30 %. Une pâte aqueuse de substance active, ayant une couleur blanche ou beige, est obtenue. La viscosité de l'acide sulfonique synthétisé varie de 186 à 258 centistokes.

Les conditions opératoires ainsi que les quantités de produits synthétisés sont donnés par le tableau III.2 suivant :

Tableau III.2 : Paramètres de la sulfonation . Masses des produits synthétisés

N°Exp	Débit de DDB (mole/h)	Débit de SO ₃ (mol/h)	Rapport molaire SO ₃ /DDB	Taux de dilution SO ₃ :air	Temps de sulf. (min)	Masse de l'acide sulfon. (g)	Masse du produit neutralisé (g)	Nombre théorique de moles de SO ₃ réagies
1	0,927	0,930	1,00	6	15,5	70	93,3	0,240
2		0,973	1,05		14	68	91,6	0,227
3		1,020	1,10		19	101	130,7	0,323
4		1,070	1,15		16,5	88	116,5	0,294
5		1,110	1,20		16	78	134,2	0,296
6		8	0,930	1,00	25	118	151	0,387
7			0,973	1,05	25	125	158,6	0,405
8			1,020	1,10	21	107	143,5	0,357
9			1,070	1,15	17,5	92	124,6	0,312
10			1,110	1,20	15	77	106,2	0,277
11		10	0,930	1,00	15	64	87,2	0,232
12			0,973	1,05	16	75	102,2	0,259
13			1,020	1,10	17,5	80	109	0,297
14			1,070	1,15	15	69	105	0,267
15			1,110	1,20	18	85	135,2	0,333
16		12	0,930	1,00	19	80	111	0,294
17			0,973	1,05	16	65	98	0,259
18			1,020	1,10	15	73	104	0,255
19			1,070	1,15	15	70	110	0,267
20			1,110	1,20	15	73	103,5	0,277

III.4/ ANALYSE ET CARACTERISATION DES TENSIO-ACTIFS SYNTHETISES :

Afin d'étudier l'influence des paramètres de la réaction de sulfonation du DDB sur la qualité des produits synthétisés. Ces derniers ont été caractérisés par le dosage de la teneur en matière active anionique TMA (NF T.73.258) [74] et la détermination de la couleur Lovibond (NF 1.2.364 89).

Aussi, les teneurs en huile libre THL (matière insulfonée) et en sels inorganiques TSI (Na_2SO_4) ont été déterminées pour quelques échantillons.

Afin d'évaluer la teneur en matière active anionique par rapport à la matière sèche, la teneur en eau (par entrainement au xylène) a été déterminée pour tous échantillons (NF.T60.218).

A l'aide des données expérimentales obtenues, nous avons déterminé les rendements massiques de la réaction de sulfonation come suit :

$$R (\%) = \frac{m_{\text{exp}}}{m_{\text{theo}}} \times 100$$

m_{exp} : masse du dodécylbenzènesulfonate de sodium synthétisé.

$$m_{\text{exp}} = \frac{\text{TMA (1)} \cdot m (1)}{100}$$

TMA (1) : Teneur en matière active anionique par rapport à la matière humide.
 $m (1)$: masse du produit neutralisé.

m_{theo} : masse théorique du dodécylbenzènesulfonate de sodium

$$m_{\text{théo}} = nM$$

n : nombre théorique de moles de SO_3 réagies durant la sulfonation.
 M : masse molaire du dodécylbenzènesulfonate de sodium.

$$n = \frac{D_{\text{SO}_3} t_{\text{sulf}}}{60}$$

D_{SO_3} : débit de SO_3 liquide (mole / h)
 t_{sulf} : durée de la sulfonation (min)

La masse molaire moyenne de la coupe d'alkylbenzène (DDB) utilisée est égal à 240,5 g. Cette valeur a été déterminée par spectrométrie de masse [82].

Les résultats expérimentaux de toutes les expériences de sulfonation sont récapitulés dans le tableau III.3.

Tableau III.3 : Résultats expérimentaux des sulfonations en continu.

N° Exp	Rapport molaire SO ₃ /DDB	Taux de dilution SO ₃ :air	TMA (1) %	t _{eau} %	TMA (2) %	m _{thé} (g)	m _{exp} (g)	R %	THL %	TSI %	Couleur Lovibond		
											J.	R.	B.
1	1,00	6	53,1	30,0	75,9	82,4	49,5	60,1	14,8	-	4,5	1,2	0,0
2	1,05		56,0	28,5	78,3	78,0	51,3	65,8	9,6	-	4,8	1,7	0,8
3	1,10		60,0	27,0	82,2	111,0	78,4	70,7	8,0	1,87	5,7	0,9	0,0
4	1,15		66,0	29,0	93,0	101,0	76,9	76,1	5,1	-	5,8	1,4	0,0
5	1,20		60,1	37,0*	95,4	102,0	80,6	79,3	-	-	-	-	-
6	1,00	8	51,1	26,0	69,0	133,0	77,2	58,0	20,0	6,84	4,5	0,9	0,0
7	1,05		55,0	25,0	73,3	139,1	87,2	62,7	16,0	-	5,8	0,9	0,0
8	1,10		59,0	24,0	77,6	123,0	84,7	69,0	15,6	2,26	5,8	1,6	0,0
9	1,15		62,0	26,5	84,3	107,2	77,2	72,1	3,1	1,37	6,6	1,8	0,0
10	1,20		65,1	28,0*	90,4	95,1	69,1	72,7	-	-	-	-	-
11	1,00	10	52,1	22,0	66,8	80,0	45,4	57,0	15,4	3,98	6,8	1,5	0,0
12	1,05		53,1	26,0	71,7	89,0	54,3	61,0	13,3	-	8,7	1,6	0,0
13	1,10		61,0	20,0	76,2	102,0	66,5	65,2	4,2	3,03	8,8	1,6	0,0
14	1,15		57,9	29,0	81,5	92,0	61,0	66,3	-	-	-	-	-
15	1,20		57,0	35,0*	87,7	114,4	77,1	67,4	-	-	-	-	-
16	1,00	12	48,9	25,0*	65,2	101,0	54,3	53,7	-	-	-	-	-
17	1,05		50,3	29,0*	70,8	89,0	49,3	55,4	-	-	-	-	-
18	1,10		46,8	35,0*	75,5	88,0	49,0	55,6	-	-	-	-	-
19	1,15		50,0	37,0*	79,4	92,0	55,0	60,0	-	-	-	-	-
20	1,20		59,6	30,5*	85,7	95,1	62,0	64,8	-	-	15,0	6,0	0,0

TMA (2) : Teneur en matière active anionique par rapport à la matière sèche.

* : Déterminée par la méthode gravimétrique

Les résultats expérimentaux obtenus pour la teneur en matière active anionique sont représentés sous forme graphique (cf. figures III.5 et III.6).

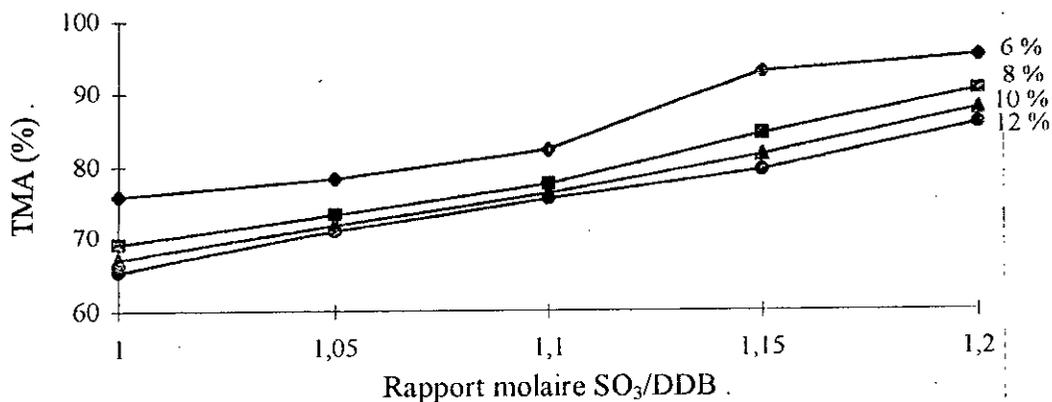


Figure III.5 : Evolution de la teneur en matière active anionique en fonction du rapport molaire SO_3/DDB à différents taux de dilution .

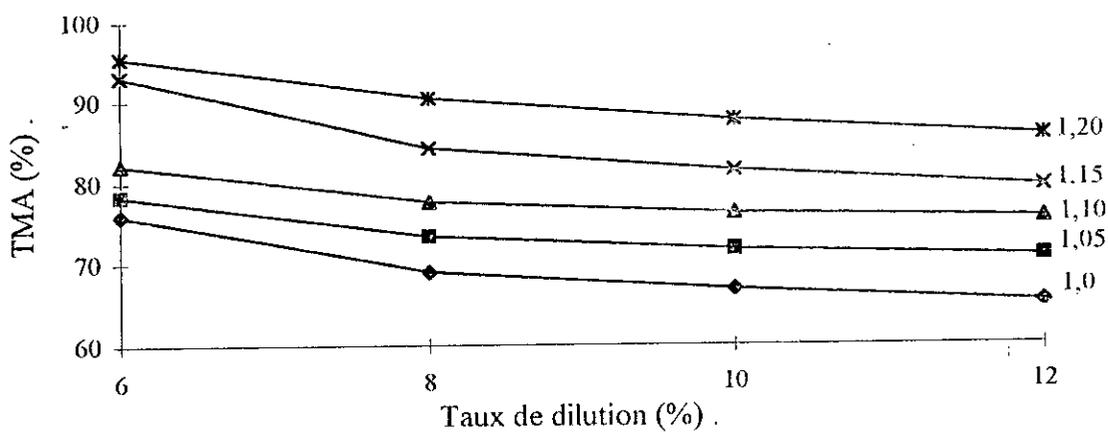


Figure III.6 : Evolution de la teneur en matière active anionique en fonction du taux de dilution à différents rapports molaires .

III.5/ CONCLUSION :

La figure III.5 montre la variation de la conversion en fonction du rapport molaire SO_3/DDB à différents taux de dilution $\text{SO}_3:\text{air}$. Deux facteurs peuvent favoriser l'accroissement de la conversion (T.M.A) pour l'augmentation des rapports molaires SO_3/DDB à un taux de dilution SO_3 / air donné : des concentrations plus élevées de SO_3 dans l'air ou des débits molaires de la charge (DDB) plus faibles, donc une épaisseur plus petite de film.

La figure III.6 illustre l'influence du taux de dilution de SO_3 dans le gaz sur la teneur en matière active anionique à différents rapports molaires. Il est à remarquer que la T.M.A diminue quand le taux de dilution de SO_3 dans le gaz augmente.

Pour un rapport molaire SO_3/DDB constant, la diminution du taux de dilution de SO_3 dans le gaz implique un plus grand débit de gaz air et donc un régime plus turbulent de la phase gazeuse.

Quand il y a diminution du taux de dilution de SO_3 dans le gaz, l'augmentation du débit d'air cause l'amincissement du film et diminue la résistance de la phase liquide dans le transfert de masse.

Aussi, les résultats du tableau III.3 montrent que la présence d'un excès de SO_3 ($R = 1,05$ à $1,20$) fait diminuer les teneurs en huile libre et en sels inorganiques, favorisant alors, l'augmentation de la teneur en matière active anionique dans le produit qui devient de plus en plus foncé. Par contre, pour un rapport molaire constant, plus le taux de dilution $\text{SO}_3:\text{air}$ est faible, plus la couleur du produit est claire.

Les meilleurs résultats sont obtenus pour un rapport molaire SO_3/DDB de $1,20$ et un taux de dilution $\text{SO}_3:\text{air}$ 6% , correspondant à une teneur en matière active anionique de 95% et un rendement de réaction de 79% .

CONCLUSION GENERALE

Le travail entrepris dans le cadre de cette thèse est le prolongement des recherches effectuées dans le domaine de l'extraction et de la valorisation des coupes pétrolières.

Notre travail axé sur l'étude de la fonctionnalisation des différentes matières organiques en particulier le DDB et les α -oléfines, a mis en évidence plusieurs aspects, à savoir:

- * Le choix de l'agent sulfonant
- * Le choix du réacteur
- * La réalisation d'une installation micro-pilote.
- * Etude de la distribution des temps de séjour dans un réacteur à film tombant.
- * La détermination des conditions optimales de la réaction.
- * L'analyse et la caractérisation des produits de la réaction.

Les réactions de sulfonation des composés organiques par le trioxyde de soufre sont très exothermiques et nécessitent donc une bonne réfrigération pour éviter la dégradation des produits. Dans un réacteur à film tombant, à cause du rapport élevé de la surface au volume liquide dans la colonne, une élimination de chaleur efficace peut aisément être réalisée. Aussi, le temps de contact très court, dans ce type de réacteur est compatible avec la cinétique de ces réactions.

Ce travail a mis en relief les problèmes posés lors de la synthèse de SO_3 et lors de la sulfonation proprement dite à l'échelle micro-pilote. Les difficultés techniques résident surtout dans l'étape de production de SO_3 et dans sa manipulation ultérieure. Les problèmes majeurs sont liés à l'extrême réactivité du produit SO_3 et à la toxicité de ce dernier ainsi que celle du réactif gaz SO_2 .

Les essais de synthèse de SO_3 liquide ont permis de déterminer le rendement optimal de la réaction, ce qui est une mesure des performances de l'installation réalisée.

Les essais de sulfonation effectués avaient pour objectif principal la détermination des conditions opératoires permettant l'obtention d'un maximum de matière active anionique. Trois critères de la qualité du produit doivent être pris en considération lors de la production des sulfonates: la couleur, la teneur en huile libre (matière insulfonée) et la teneur en sels inorganiques (Na_2SO_4).

Nos résultats ont été obtenus avec un réacteur à film de un mètre de longueur et de 10 millimètres de diamètre interne. Ce réacteur, selon nous, n'est pas suffisant pour atteindre des taux de conversion élevés. Des réacteurs de longueurs plus grandes feront par ailleurs, l'objet d'études similaires. D'ailleurs, dans l'industrie, les longueurs utilisées atteignent les six mètres.

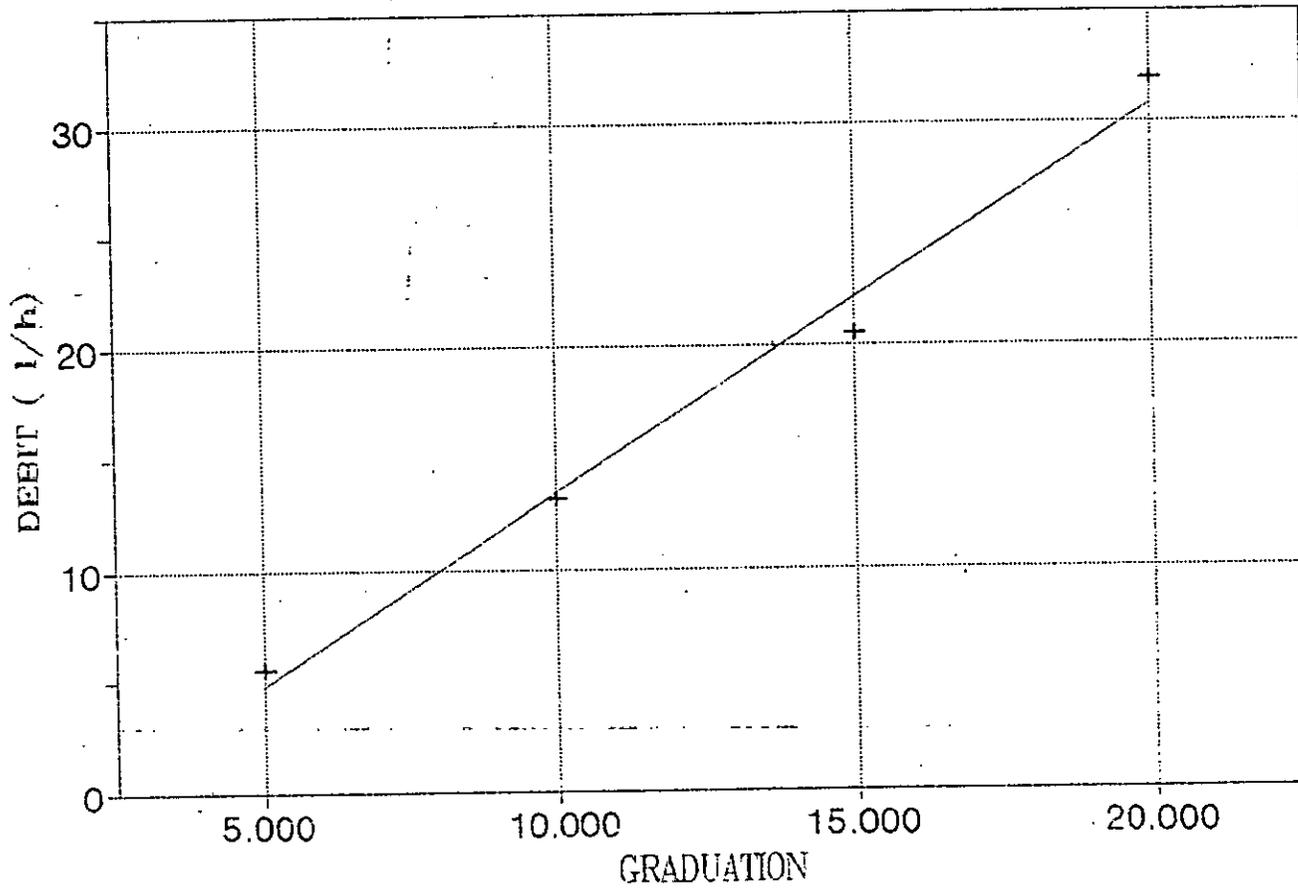
Ce travail offre de larges perspectives d'une recherche plus étendue dans le domaine de la sulfonation de différentes matières organiques.

ANNEXES

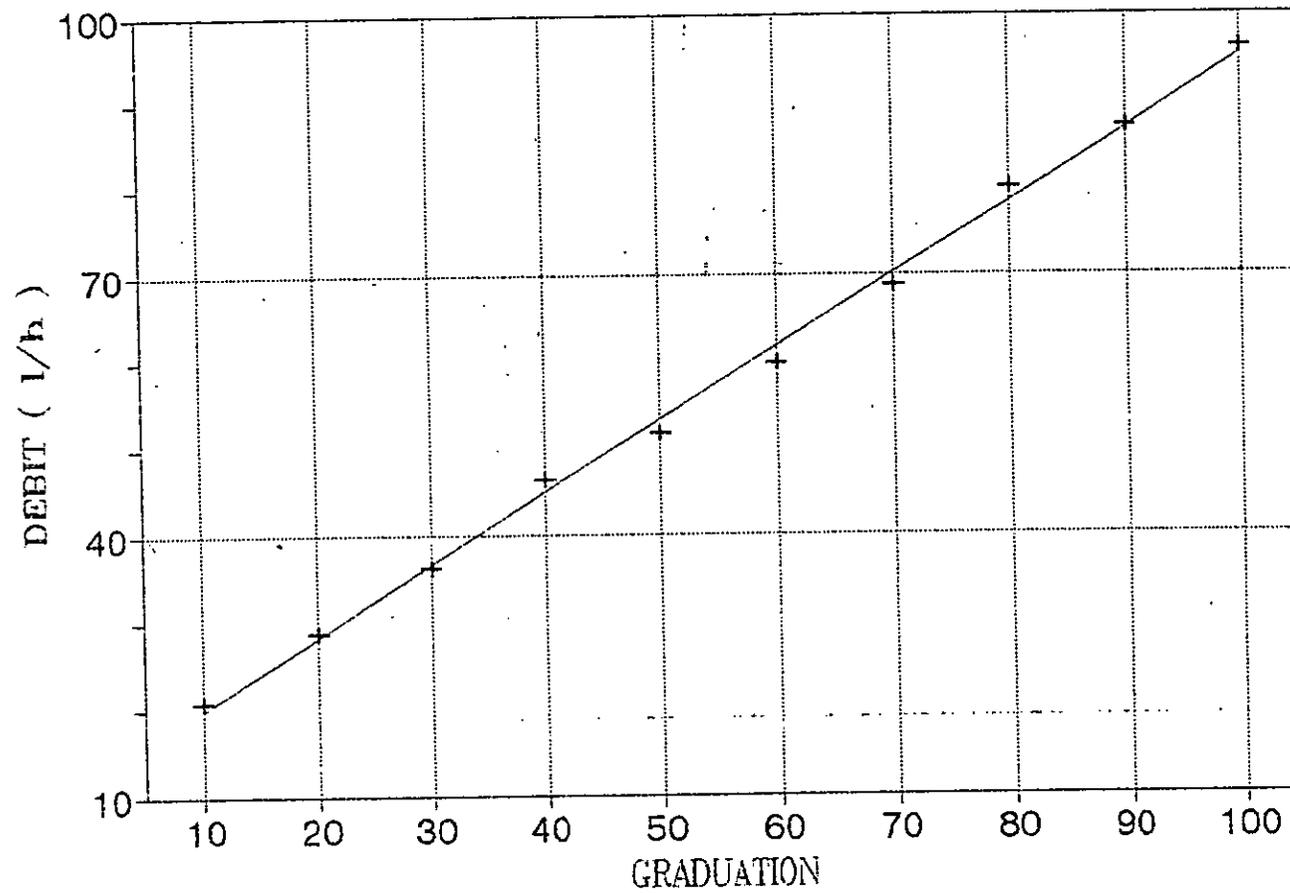
ANNEXE 1

ETALONNAGE

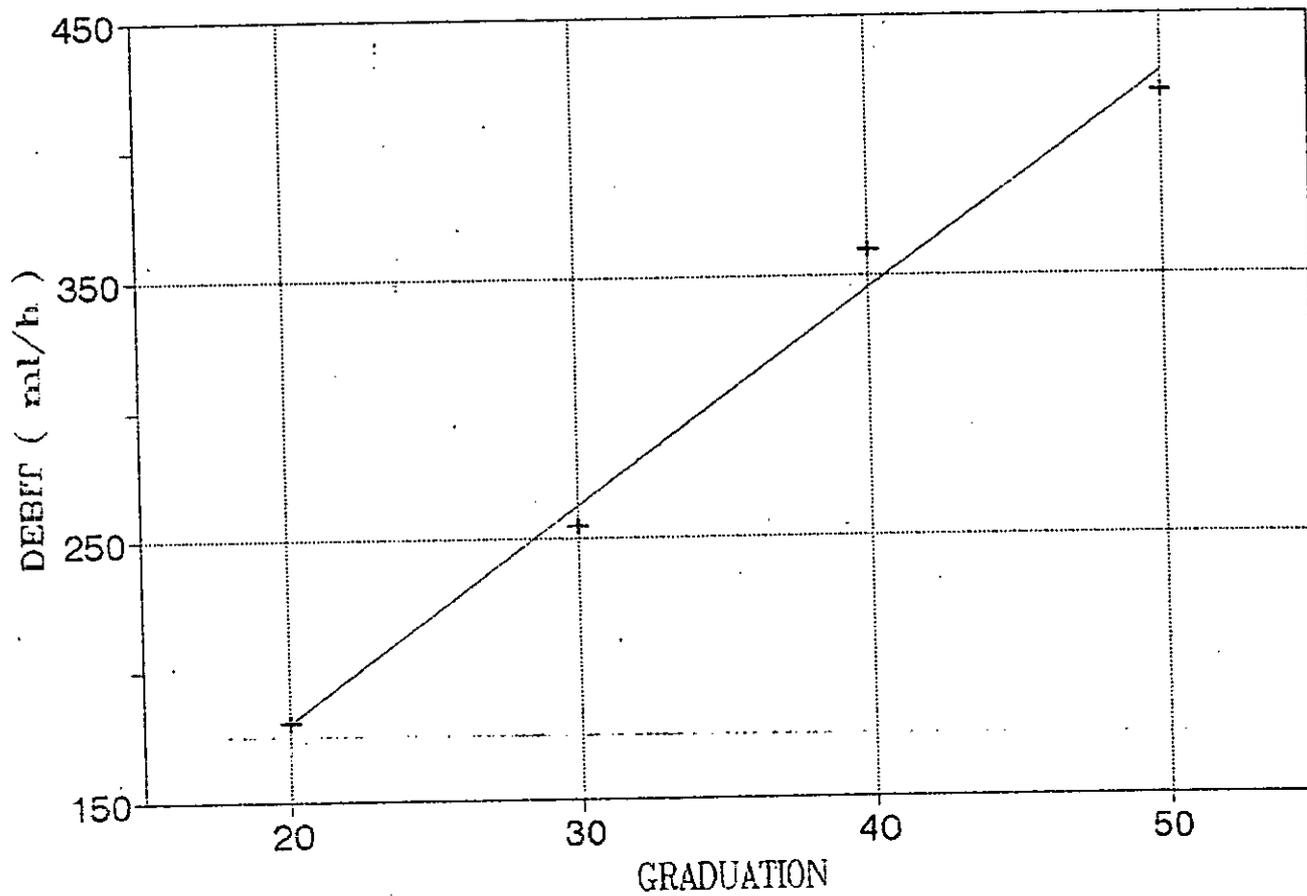
DEBIMETRE DE SO2



ETALONNAGE DEBIMETRE D'OXYGENE

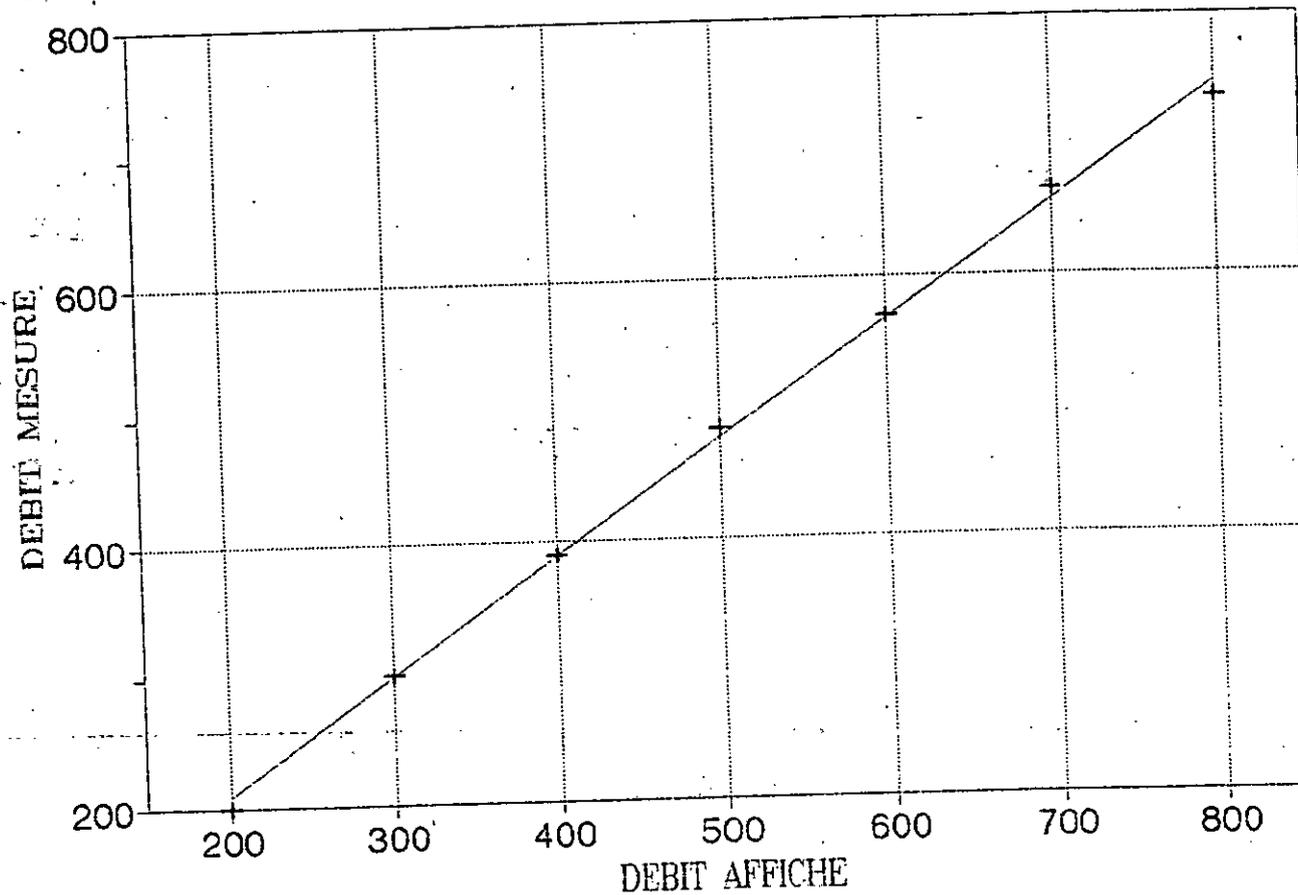


POMPE D'ALIMENTATION ETALONNAGE AVEC DE DODECYLBENZENE



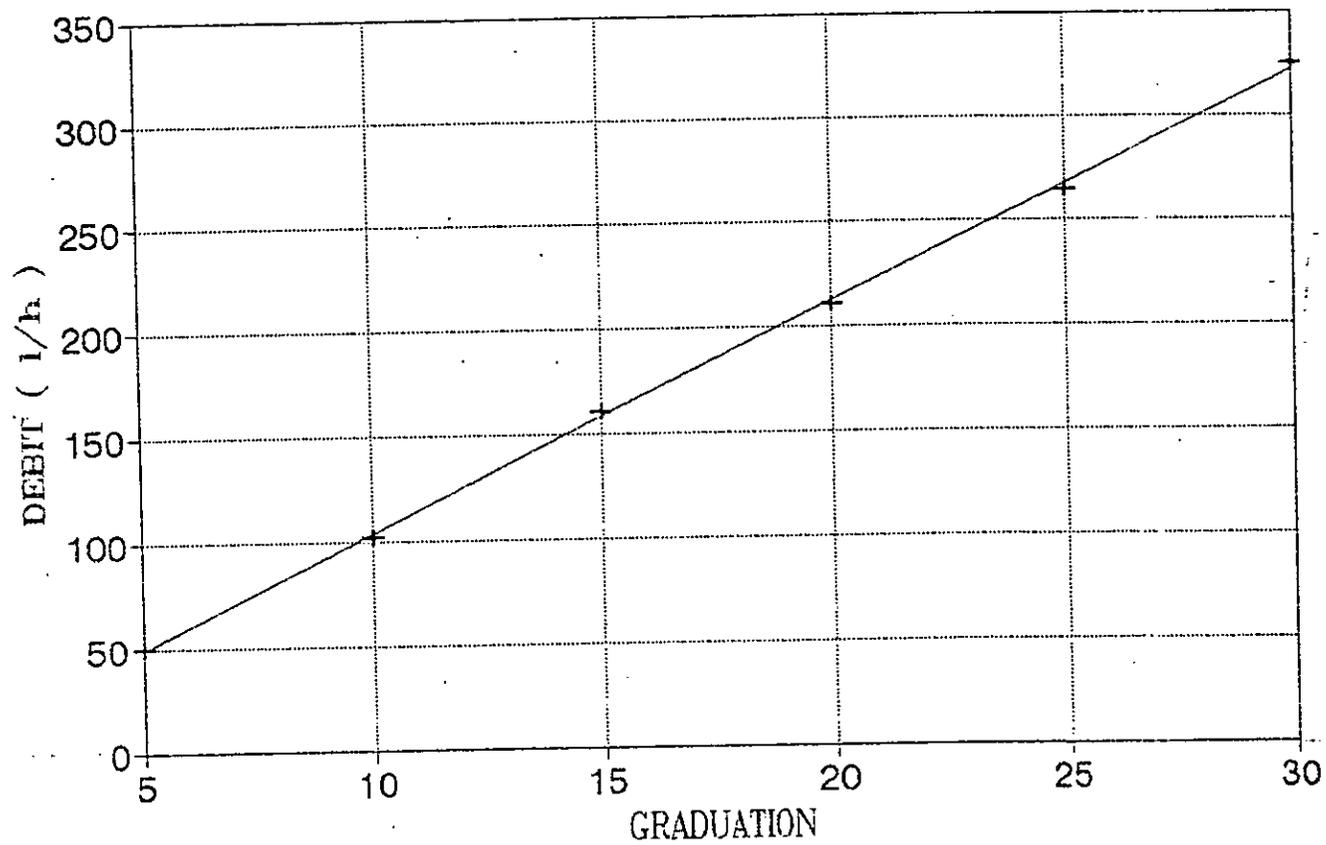
ETALONNAGE

DEBITMETRE D'AIR (0 - 2000 l/h)



ETALONNAGE

DOUBLE DEBITMETRE D'AIR " 0 "



ANNEXE 2

PROTOCOLE EXPERIMENTAL DU DOSAGE DE SO₂, SO₃ PAR IODOMETRIE

1. Réactifs nécessaires :

* Solvant : pentachloroéthane ou CCl₄

* Solution de NaOH 1 N : Titrisol

* Solution de H₂SO₄ 1 N : Titrisol

* Solution d'iode 0,1 N :

Titrisol ou faire dissoudre environ 12,7 g d'iode de pureté garantie dans une solution de 40 g d'iodure de potassium dans un peu d'eau (25 ml environ). Agiter. Après dissolution totale, amener à un litre. La solution est stable si elle est conservée à l'abri de la lumière.

* Phénolphtaléine : Solution étalonique à 10 g/l.

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

* Solution de thiosulfate 0,1 N :

Titrisol ou faire dissoudre 25 g environ de thiosulfate Na₂S₂O₃·5H₂O, dans un litre d'eau bouillie. Attendre 24 heures. Filtrer. La solution se conserve en général; cependant s'il se forme un précipité de soufre, il faut filtrer et retirer. La lumière accélère la décomposition des solutions. L'acidité, certaines bactéries, produisent également une décomposition, c'est pourquoi il est parfois recommandé de préparer la solution en flacons stérilisés et en milieu alcalin.

Afin de conserver la solution de thiosulfate, ajouter 0,1 g de carbonate de sodium par litre et quelques gouttes de chloroforme comme antiseptique.

* Solution d'empois d'amidon :

Délayer 2 g d'amidon dans un peu d'eau, et verser le mélange en agitant dans un litre d'eau bouillante. Faire bouillir quelques minutes et filtrer dans des flacons éméri de 125 ml. Stériliser à l'étuve puis paraffiner les flacons ou ajouter un peu de glycérol.

2. Matériel nécessaire :

Matériel courant de laboratoire et notamment :

2.1. Fioles jaugées, col rodé de 1000 et 500 ml.

2.2. Pipettes jaugées de 20, 25 et 50 ml.

2.3. Erlen Meyers de 250 ml munis de bouchons rodés avec une mise à l'air.

2.4. Burettes 25/0,05/A.

2.5. Plaque d'agitation magnétique.

2.6. Raccord rodé avec robinet de garde.

3. Mode opératoire :

3.1. Essai à blanc :

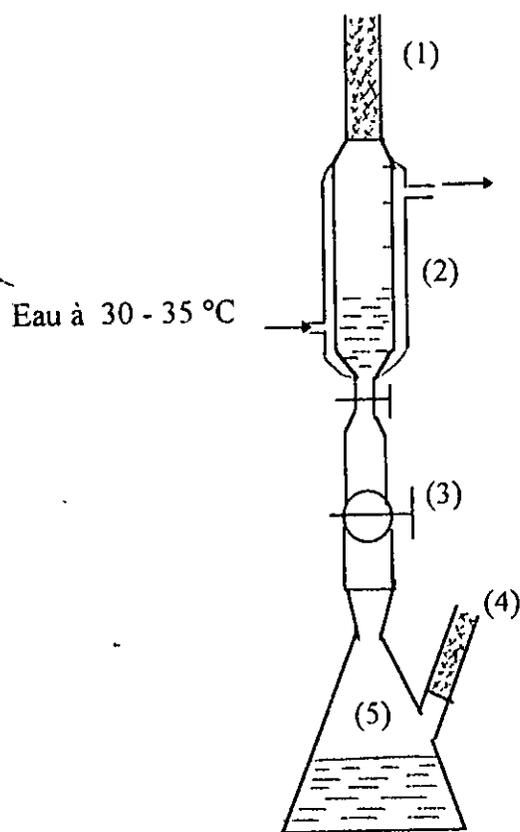
Introduire dans un erlen Meyer, 25 ml de solvant, 25 ml ou 50 ml de soude 1 N et quelques gouttes de phénolphtaléine. Titrer à l'aide de la solution d'acide sulfurique 1N jusqu'à disparition totale de la teinte rose.

Introduire dans un erlen Meyer, 25 ml de solvant, 25 ml ou 50 ml de soude 1 N et quelques gouttes de phénolphaléine. Titrer à l'aide de la solution d'acide sulfurique 1N jusqu'à disparition totale de la teinte rose.

Introduire dans le même échantillon, 20 ml de la solution d'iode 0,1 N et quelques gouttes d'empois d'amidon puis titrer à l'aide de la solution de thiosulfate 0,1 N jusqu'à disparition de la couleur jaune de l'iode.

3.2. Prélèvement d'échantillon pour analyse :

Dans un erlen Meyer contenant 25 ml de solvant, prélever à partir de la burette de réception de SO_3 , 0,50 à 0,75 ml (0,50 à 1,50g). Selon la technique de prélèvement illustré sur la figure suivante :



- (1) et (4) : Tubes de garde remplis de gel de silice
- (2) : Burette de réception de SO_3 liquide
- (3) : Robinet de mise en garde
- (5) : Erlen Meyer contenant le solvant

Schéma de prélèvement de SO_3 liquide

3.3. Détermination :

Ajouter à la prise d'essai, 25 à 50 ml de soude (selon la masse prélevée du liquide synthétisé). Boucher et agiter. Après disparition des fumées dans l'erlen, titrer à l'aide de la solution d'acide sulfurique en présence de la phénolphaléine (comme il est indiqué pour l'essai à blanc).

Introduire dans le même échantillon, 20 ml de la solution d'iode 0,1 N puis titrer à l'aide de la solution de thiosulfate 0,1 N en présence de l'empois d'amidon.

ANNEXE 3

ANNEXE 3.1 : TENSION SUPERFICIELLE

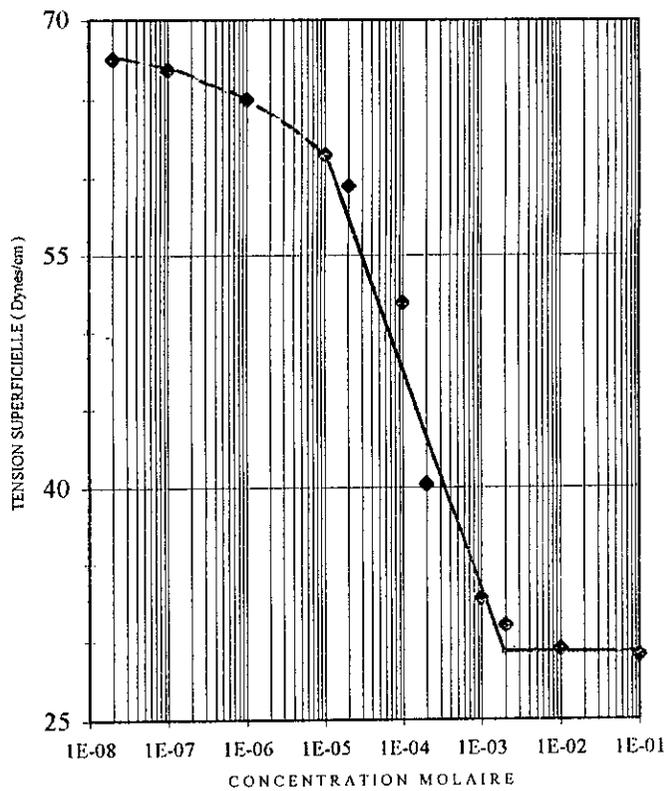


Figure II.4 : Tension superficielle des alpha-dodécène sulfonates de sodium en fonction de la concentration molaire (T = 24 °C) .

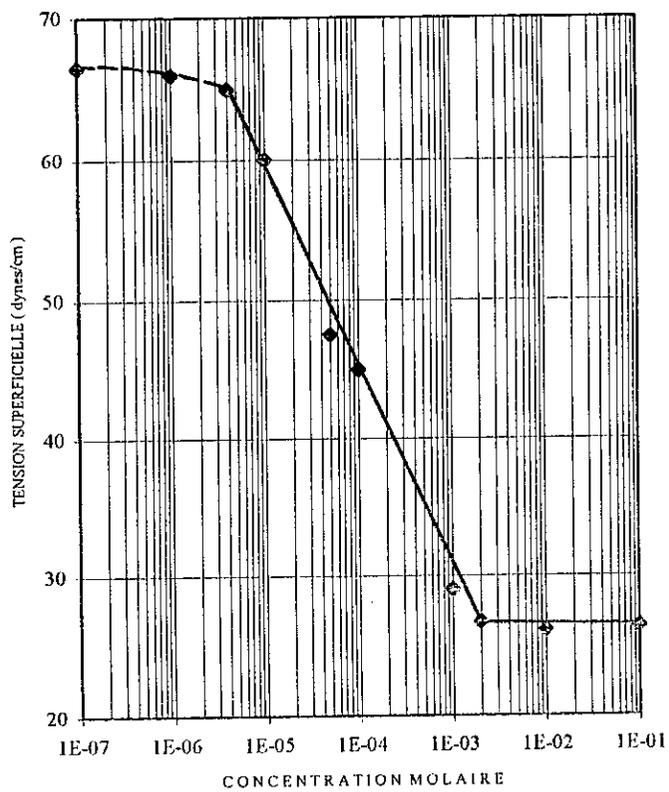


Figure II.5 : Tension superficielle des alpha-dodécène sulfonates de triéthanolammonium en fonction de la concentration molaire (T = 24 °C) .

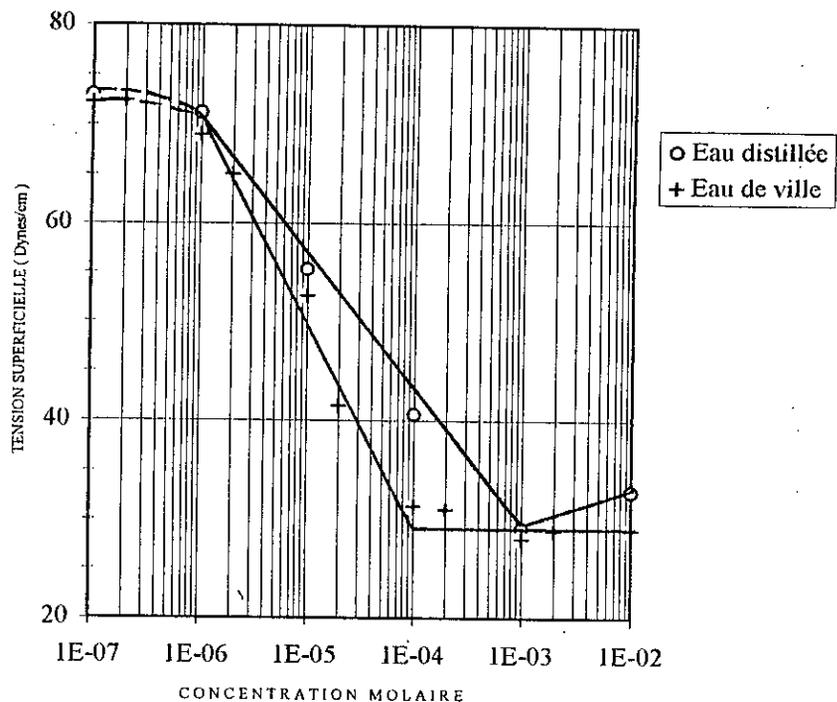


Figure II.6 : Tension superficielle des alpha-(C₁₄-C₁₆)sulfonates de sodium en fonction de la concentration molaire (T = 24 °C).

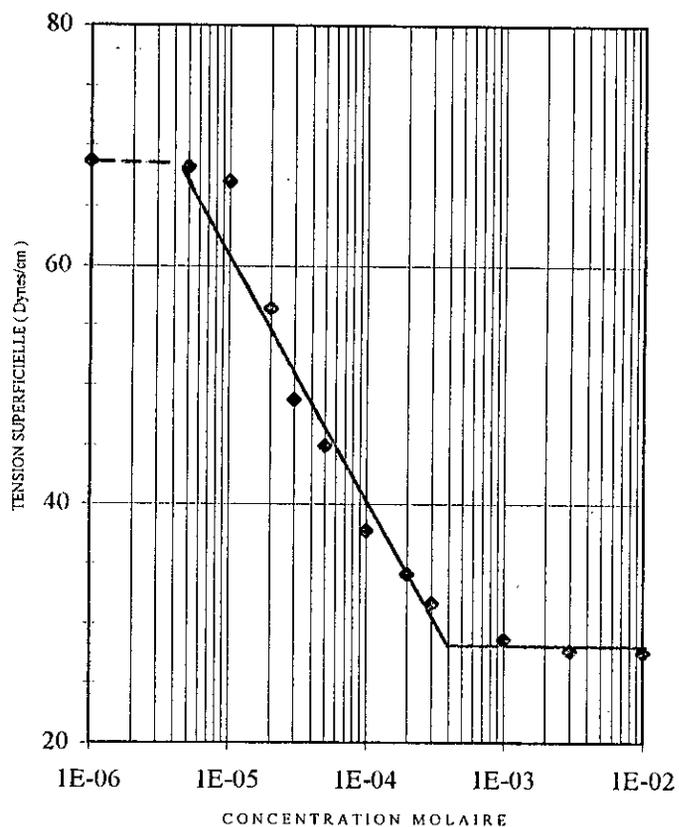


Figure II.7 : Tension superficielle des alpha-(C₁₄-C₁₆) sulfonates de triéthanolammonium en fonction de la concentration molaire (T = 24 °C).

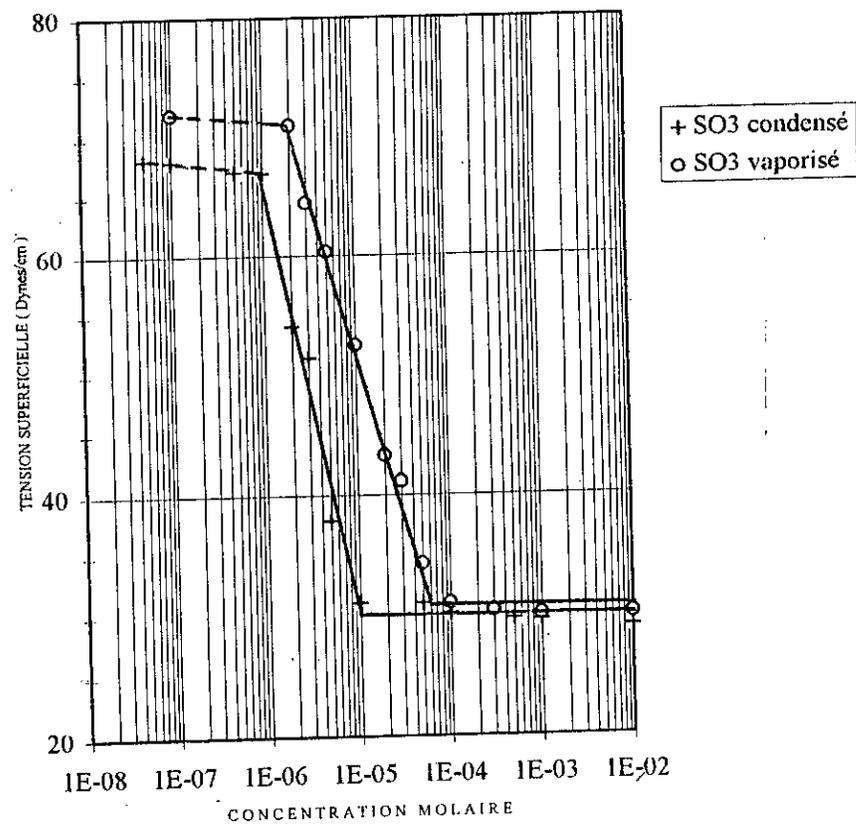


Figure II.8 : Tension superficielle du dodécylbenzène sulfonate de sodium en fonction de la concentration molaire (T = 24 °C).

ANNEXE 3.2: POUVOIR MOUSSANT

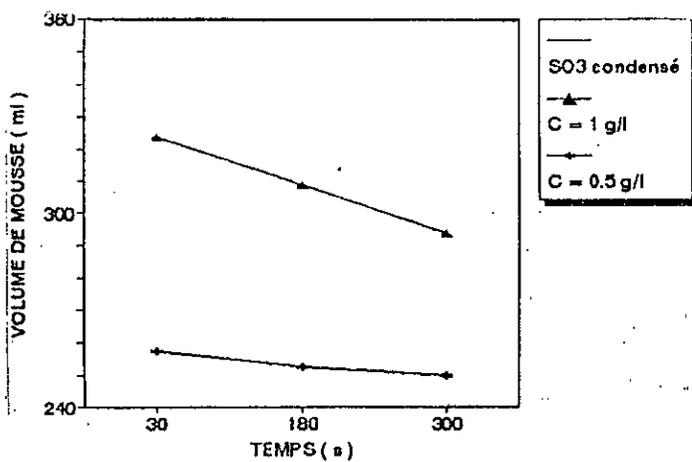


Fig. 9: Dodécylbenzène sulfonate de sodium

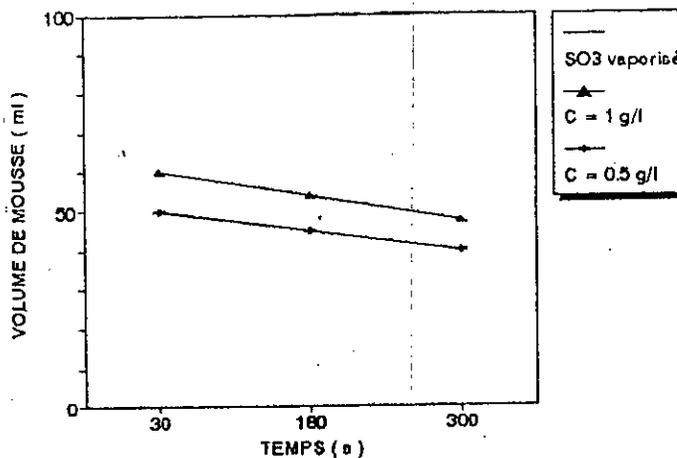


Fig. 10: Dodécylbenzène sulfonate de sodium

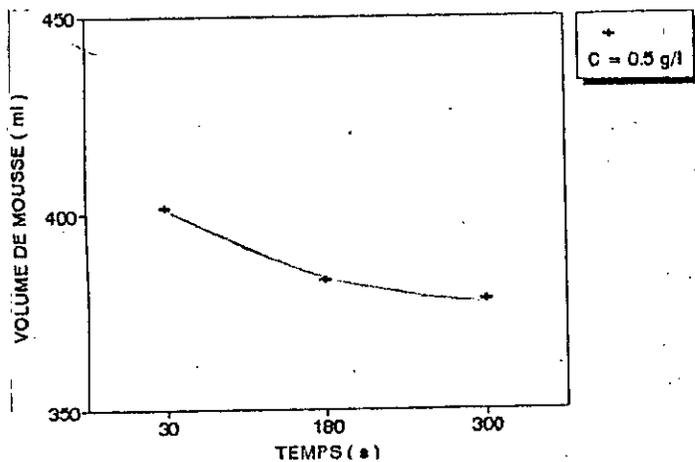


Fig. 11: α -(C₁₄-C₁₆) sulfonates de sodium

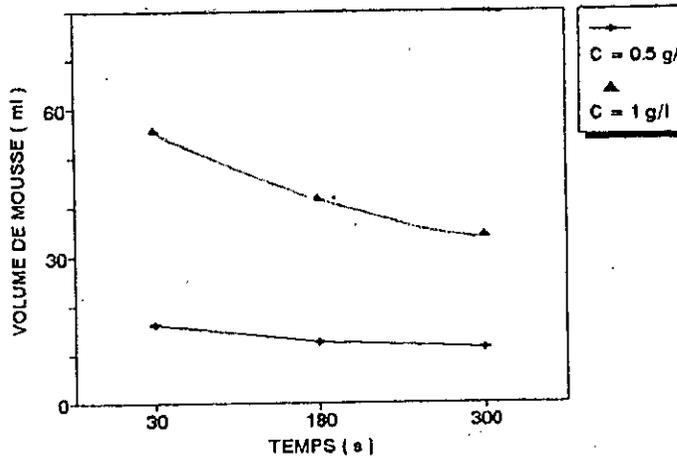


Fig. 12: α -(C₁₄-C₁₆) sulfonates de triéthanol-ammonium

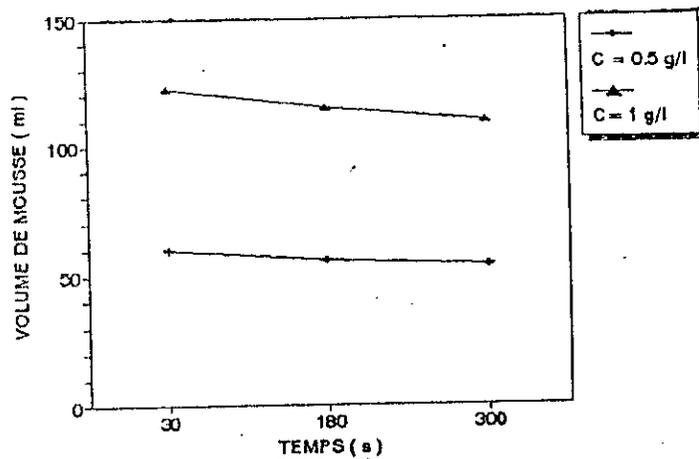


Fig. 13: α -dodécènesulfonates de sodium

ANNEXE 3.3: POUVOIR MOUILLANT

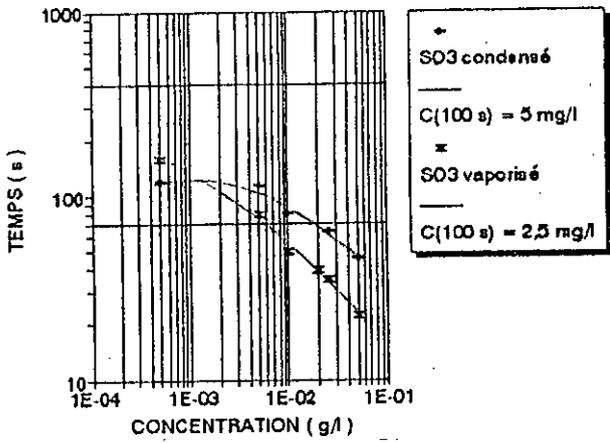


Fig. 14: Dodécylbenzène sulfonate de sodium

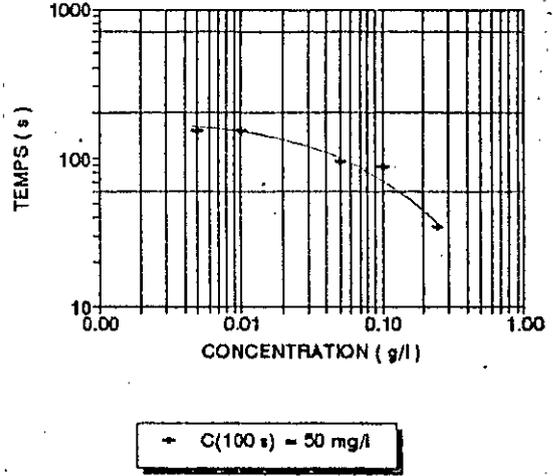


Fig. 15: α -dodécènesulfonates de sodium

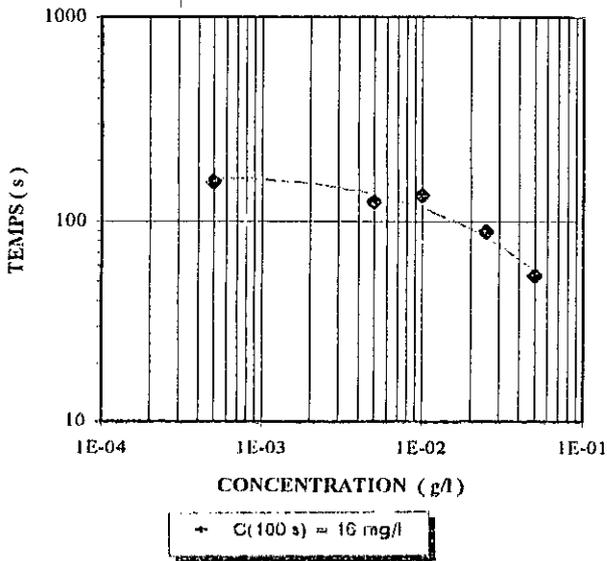


Fig. 16: α -(C₁₄-C₁₆) sulfonates de sodium

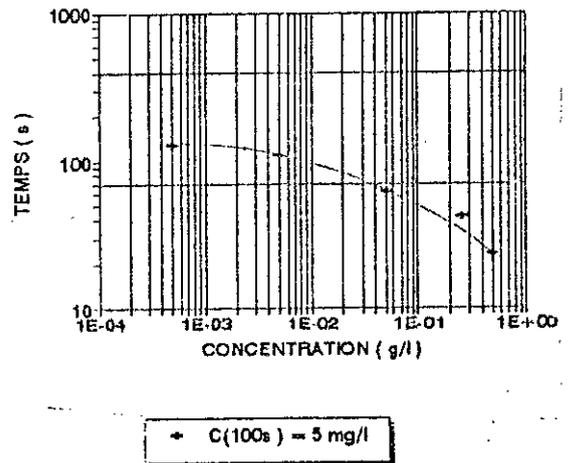
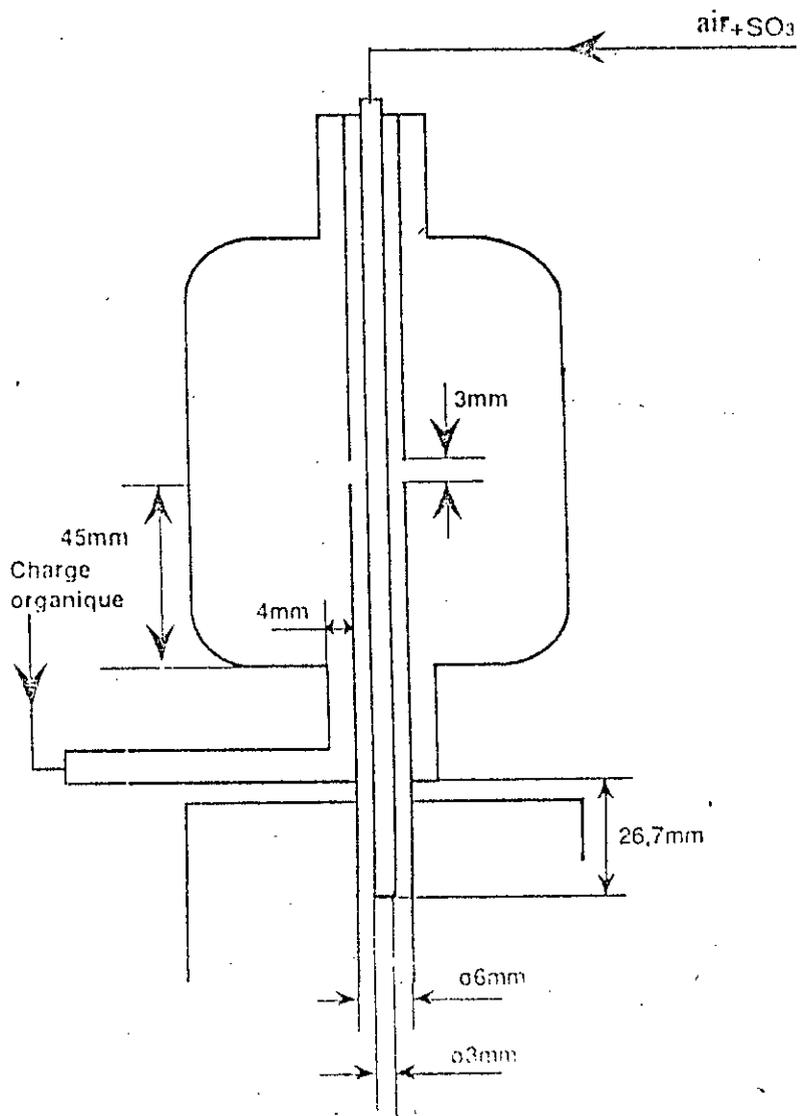


Fig. 17: α -(C₁₄-C₁₆) sulfonates de triéthanol-ammonium

ANNEXE 4

DISTRIBUTEUR DU REACTEUR A FILM TOMBANT



REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] : **J.C DELAHAYE**,
« les tensio-actifs », Informations chimie N° 146, Juin-Juillet 1975
- [2] : **P. PESSON et R.CABRIDENC**,
« La pollution des eaux par les détergents » Edition Gauthier- Villards 1980
- [3] : **F. PUISIEUX , M. SEILLER**,
« les agents de surface et émulsions » Tome 1, édition Tech. et Doc. Lavoisier 1983
- [4] : **K. WINNACKER et L. KUCHLER**,
« Chimie organique » Tome 7, Edition Eyrolles, 1968
- [5] : **G. JAKOBI et A. LOHR** ,
« Detergents and textile washing », Edition WCH, 1987
- [6] : **R. LEENAERTS**,
« Séminaire de chimie industrielle « Tome 1, UCL, 1977
- [7] : **J. A. HARTLAGE, NORTHFIELD** ..
«The role of sulfonation in the surfactant industry », The world surfactants congress,
1984, Munich Germany
- [8] : **E. GILBERT**,
« Sulfonation and related réactions » , Edition JOHN WILEY et SONS, 1965
- [9] : **J. L. BOYER**,
« Sulfonation d'alcènes-1 par le trioxyde de soufre en phase liquide », Thèse de
Doctorat à l' ENSIGC de toulouse, NOV. 1980
- [10] : **M. GUERIN**,
« Chimie Descriptive », Tome II, Edition DUNOD 1969
- [11] : **V.N. CASTRO**,
«Préparation et analyse d'alpha-oléfine sulfonates : Influence de certains paramètres
opératoires sur la composition des produits tensio-actifs », Thèse de Doctorat, ENSIGC
de Toulouse, Janv. 1986
- [12] : **M. PETROV, L. MIKHILEV et Y. KOUKOUCHRIME** ,
« Chimie minérale », Edition Mir Moscou 1984
- [13] : **J. FALBE**,
«Surfactants in consumer Products», Edition Springer-Verlag 1987
- [14] : **J. GUTIERREZ- GONZALEZ, C. MANS-TEIXIDO et J. COSTA-LOPEZ**,
«Improved Mathematical Model for a falling film sulfonation reactor », J. Ind. Eng.
Chem. Res. American Chemical Society 1988, 27, p.1701-1707

- [15] : **A. EL HOMSI**,
« Sulfonation d'hydrocarbures aromatiques par le trioxyde de soufre », Thèse de
Doctorat à l' ENSIGC de Toulouse, Mars 1978
- [16] : **S.E. CHITOUR** ,
« Physico-chimie des surfaces », vol. 1, OPU 1992
- [17] : **R.M. JOSHI-J. MACROMOL**,
Sci. Chem, 1979, A13 (7), 1015
- [18] : **A. MORI et O. OKUMURA**,
« Proceedings of the world surfactants congress , Munich, 6 - 10 Mai 1984, CESIO et
TEGEWA, vol. II, Kurle Druck und verlag, Gelnhausen, 1984, p.93
- [19] : **J.L BOYER, B. GILOT et J.P. CANSÉLIER** ,
« Phosphorus and sulfur », 1984, 20, 259
- [20] : **M. NAGAYAMA, O. OKUMURA, H. MANDAI et A. MORI** ,
Chem. Phys. Chem. Anwendungstech, Grenzflaechenaktiven stoffe, Ber. Int. Kongr.
VIth 1972 (Publ. 1973) Band I, 207
- [21] : **M. NAGAYAMA, O. OKUMURA, S. NODA, H. MANDAI et A. MORI**,
Bull. Chem. Soc. Jap., 1974, 47, 2158
- [22] : **T. MIYAUCHI, T. KIKUCHI, T. DGOSHI, R. SUSUKI et W. KATAOKA**,
J. Chem. Eng. Japan, 1971, 4, 44
- [23] : **H.A. GREEN**,
« Surfactant Scence series, Anionic Surfactants », 1976, P. 345,360-363
- [24] : **F.B DOWNING et R.G. CLARKSON (E.I. Dupont de Nemours et Co.)-**
U.S. Pat. 2, 061, 617 ; Chem. Abstr. 31 , 783⁶ , 1937
- [25] : **C.M SUTER (Procter and Gambe Co.)-**
U.S. Pat. 2, 135, 353, 1938
- [26] : **C.M. SUTER (Procter and Gamble Co.)-**
U.S. Pat. 2, 135, 358; Chem.Abstr. 33, 1064⁹ , 1939
- [27] : **F.G. BORDWELL et C.S. RONDESTVEDT**,
J. Am. Chem. Soc, 1948, 70, 2429
- [28] : **F.G. BORDWELL, M.L. PETERSON et C.S RONDESTVEDT**,
J. Am. Chem. Soc., 1954, 76, 3945
- [29] : **C.M. SUTER , P.B. EVANS et J.M. KIEFER**,
J. Am. Chem. Soc., 1938, 60, 538
- [30] : **C.M. SUTER et W.E. TRUCE** ,
J. Am. Chem. Soc., 1944, 66, 1105

- [31] : **F.G. BORDWELL et G.W. CROSBY**,
J. Am. Chem. Soc., 1956, 78, 5367
- [32] : **F.G. BORDWELL, F.B. COLTON et M. KNELL**,
J. Am. Chem. Soc., 1954, 76, 3950
- [33] : **F.G. BORDWELL et G.E. OSBORNE**,
J. Am. Chem. Soc. , 1959, 81, 1995
- [34] : **F.G. BORDWELL et M. PETERSON**,
J. Am. Chem. Soc., 1954, 76, 3957
- [35] : **F.G. BORDWELL et M.L. PETERSON**,
J. Am. Chem. Soc. , 1954, 76, 3952
- [36] : **F. PUSCHEL**,
« Tenside » , 1967, 4 , 286
- [37] : **F. PUSCHEL et C. KAISER** ,
Chem. Ber. , 1965, 98, 735
- [38] : **D.M. MARQUIS, S.H. SHARMAN, R. HOUSE et W.A. SWEENEY**,
J. Am. Oil Chem. Soc., 1966, 43, 607
- [39] : **H. BAUMANN, W. STEIN et M. VOSS**,
Fette seifen Anstrichm., 1970, 72, 247
- [40] : **W.E. TRUCE , D.N. BURDGE et R.J. STELENKAMP**,
J. Org. Chem., 1962, 27, 3913
- [41] : **A. MORI , M. NAGAYAMA et K. YAGUCHI**, **KOGYO KAGAKU ZASSHI**,
1974, 74, 710
- [42] : **T. AHMED ZAID**,
« Contribution à l'étude de la fabrication de détergents à partir du pétrole et de ses dérivés » Thèse de Magister, Génie Chimique , ENP, Avril 1990
- [43] : **M. NAGAYAMA, H. OKADA, A. MORI et S. TOMIYAMA**, **KOGYO KAGAKU ZASSHI**,
1969, 72, 2248 ; Chem. Abstr. 72, 66310, 1970
- [44] : **S. CARPENTER**,
Ph.D. Dissertation, University of Missoure, Dissertation Abst r. 19, N°10, 2464, 1969
- [45] : **M.D. ROBBINS et C.D. BROADDUS**,
J. Org. Chem., 1974, 39, 2459
- [46] : **Kaiser, C. , Puschel**,
F. : chem , Ber. 97, 2926, 1964

- [47] : **Mori, A. , Nagayama, M.**
Tenside Deterg. 10,64, 1973
- [48] : **J.C.D. BRAND, A.W.D. JARVIE, W.C. HORNING,**
J. Chem. Soc., 1959, p. 3844
- [49] : **H. CERFONTAIN**
Rec. Trav. Chim., 1961, 60, 296
- [50] : **A. BROSTROM,**
« A Mathematical Model for simulating the Sufonation of dodécylbenzene with gaseous sulphur trioxide in an industrial reactor of votator type », TRANS, INSTN, CHEM. ENGRS, vol. 53, 1975
- [51] : **EDWARD A. KNAGGS,**
« Development of continuous falling film SO₃ Sulfonation technology », American Chemical Society. CHEMTECH July 1992
- [52] : **KIRCHER, K.E. et Coll.**
Ind. Eng. Chem. 1954, 46 (9), 1925
- [53] : Allied Chemical Corp. Soap et Sanitary Chemicals advertisement, March 1948.
- [54] : **F.B DOWNING et R.G. CLARKSON,**
U.S. Pat. 2, 061, 619, 1936, to E.I. Du Pont de Nemours et co
- [55] : **F.B. DOWNING et R.G. CLARKSON,**
U.S. Pat. 2, 061, 620, 1936, to E.I. Du Pont de Nemours et CO
- [56] : **T.H. LIDDICOET,**
J. Am. Oil Chemists' Soc., 40, 633, 1963
- [57] : **F. GUENTHER et H. HAUSSMAN,**
U.S. Pat. 2, 094, 451, 1937, to I.G. Farben A.-G.
- [58] : Br. Pat. 358, 583, 1936, to I.G. Farben A.-G.
- [59] : Br. Pat. 983, 056, 1965, to Henkel et Cie, G.m.b.H.
- [60] : **W.D. NEILSON,**
U.S. Pat. 3, 444, 191, 1969, to Chevron Research Co.
- [61] : **R.D. ECCLES et Coll**
U.S. Pat. 3, 409, 637, 1968, to Continental Oil Co.
- [62] : **G.L. BROUSSALIAN,**
U.S. Pat. 3, 346, 629, 1967, to Monsanto Co.
- [63] : **A.F. TURBAK,**
U.S. Pat. 3, 072, 618, 1963, to Esso Research and Engineering Co.
- [64] : Belg. Pat. 651, 270, 1964, to Farbwerke Hoechst A.-G.

- [65] : **H. WENDT et H. SCHMITZ**,
U.S. Pat. 3, 461, 159, 1969, to Farbwerke Hoechst A.-G.
- [66] : **DAVIDSOHN**,
A. Soap Chem. Spec. 1961, 1, 153
- [67] : **E. JAMES DAVIS, M. VAN OUWERKERK et S. VENKATESH**,
« An analysis of the falling film gaz-liquid reactor », Chemical Engineering Science, 1979, vol. 34, pp. 539-550
- [68] : **A. LANTER et G. MAZZONI**,
« Sulfonation and sulfatation technology », J. Am. Oil Chemists' Soc., January 1978, vol. 55, pp. 128-129
- [69] : **W. HERMAN de GROOT**,
« Sulphonation technology in the detergent Industry », Edit. Kluwer Academic Publishers, 1991
- [70] : **DREW MYERS**,
« Surfactant Science and technology », 2^{ème} Edition, VCH Publishers, Inc. 1992
- [71] : **G. DEVORE**,
« Chimie générale, thermodynamique et cinétique chimique », Edit. Vuibert 1966.
- [72] : **J. VILLERMAUX**,
« Génie de la réaction chimique », Edition Tech. Doc. 1982
- [73] : **CHANTAL LARPENT**,
«Tensio-actifs», Techniques de l'ingénieur, K 342-1 à 2, Juin 1996
- [74] : Recueil de Normes Françaises : Agents de Surface, Détergents, Savons, AFNOR, Paris 1986
- [75] : **Y. DE MAUDUIT**,
« Contribution de l'étude liquide - vapeur du binôme anhydride sulfureux- anhydride sulfurique», Thèse du 3^{ème} cycle , spécialité : chimie physique, Institut du Génie Chimique, INP, Juin 1966.
- [76] : **L.LOUZRI, A.M.BENAZOU, T.AHMED ZAID, C.E.CHITOUR, J.P.CANSELIER**
« Optimisation de la formulation d'une poudre à laver »
Cahiers «Formulation et formation », vol 5, 1996, Société Française de Chimie.
- [77] : **M.MOUSSAQUI, L.SACI, T.AHMED ZAID, C.E.CHITOUR**,
« Formulation d'un détergent liquide : Optimisation »
Journal de la société chimique de Tunisie, 1995
- [78] : **L.LOUZRI, A.M.BENAZOU, T.AHMED ZAID, C.E.CHITOUR, J.P.CANSELIER**
« Optimisation de la formulation d'une poudre ménagère »
Actes du Symposium « Optimisation et plans d'expériences »
Conservatoire National des Arts et Métiers (CNAM), Paris, 27-28 Juin 1995, p. 205-208
- [79] : **N.BENZAGHOU, N.GUELAI**
« Optimisation de la formulation d'un détergent pour machine à laver »,
Projet de fin d'étude, ENP 1995

- [80] : **M. PAUBERT and J.P.CANSELIER**,
« Sulphonates derived from dimer acids and esters », Tenside Surfactants détergents, 32,
(1995) 1, Carl Hanser Verlag, München
- [81] : **H. RICHTLER, J. KNAUT**,
Jorn. Com. Esp. Deterg., CED (éd.), Barcelona, 1991, 22
- [82] : **T.AHMED ZAID et C.E.CHITOUR**,
« Caractérisation de la matière active du détergent NOOR (coupe d'alkylbenzène) par
CPG/SM », J. Soc. Alg. Chim. 1991, 1 (2), 137-149
- [83] : **M.J. ROSEN**,
« Surfactants and Interfacial Phenomena, J.Wiley et Son, New York (1978)
- [84] : **M.E. TUVELL, G.O. KUEHNHANS, G.D. HEIDERBRECHT, P.C. HU., and
A.D. ZEILINSKI**, «AOS-An Anionic Surfactant System : Its Manufacture, Composition,
Properties and Potential Application », J. AM. Oil Chemists' Soc., January 1978 (Vol.55)
- [85] : **A. TAZEROUTI**,
«Etude systématique de la chlorosulfonation des n-paraffines par voie photochimique »
Thèse de Doctorat ES-Sciences Physiques à l'USTHB, 23 Janvier 1994.
- [86] : **B.ABISMAIL, T.AHMED ZAID, C.E.CHITOUR**,
«Etude de la distribution des temps de séjour dans un réacteur à film tombant.
Journal of Technology, Série D, Vol.11 N°1, ENP 1995
- [87] : **M. PAUBERT**,
« Préparation et étude d'agents tensio-actifs dérivés d'acides gras monomères et dimères »
Thèse de Doctorat- Génie des Procédés- INP Toulouse Juin 1993