

M0049/99A

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
Département de Génie Chimique

Thèse de Magister

Présentée par : **Kamel BENMAZA,**
Ingénieur, ENP

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA SULFONATION DES
HYDROCARBURES,
MODELISATION DU REACTEUR A FILM TOMBANT.**

Soutenue publiquement le 22 Décembre 1999 devant le Jury composé de :

<i>M.R. Kerbachi</i>	<i>Professeur à l'ENP</i>	<i>Président</i>
<i>Mme R. Derriche</i>	<i>Maître de Conférences à l'ENP</i>	<i>Examinatrice</i>
<i>M. A. Selatnia</i>	<i>Docteur, ENP</i>	<i>Examineur</i>
<i>M. E. H. Benyoussef</i>	<i>Docteur d'Etat, ENP</i>	<i>Invité</i>
<i>M. T. Ahmed Zaïd</i>	<i>Maître de Conférences à l'ENP</i>	<i>Co-Rapporteur</i>
<i>M. C. E. Chitour</i>	<i>Professeur à l'ENP</i>	<i>Rapporteur</i>

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
Département de Génie Chimique

Thèse de Magister

Présentée par : **Kamel BENMAZA,**
Ingénieur, ENP

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA SULFONATION DES
HYDROCARBURES,
MODELISATION DU REACTEUR A FILM TOMBANT.**

Soutenue publiquement le 22 Décembre 1999 devant le Jury composé de :

<i>M.R. Kerbachi</i>	<i>Professeur à l'ENP</i>	<i>Président</i>
<i>Mme R. Derriche</i>	<i>Maitre de Conférences à l'ENP</i>	<i>Examinatrice</i>
<i>M. A. Selatnia</i>	<i>Docteur, ENP</i>	<i>Examineur</i>
<i>M. E. H. Benyoussef</i>	<i>Docteur d'Etat, ENP</i>	<i>Invité</i>
<i>M. T. Ahmed Zaïd</i>	<i>Maitre de Conférences à l'ENP</i>	<i>Co-Rapporteur</i>
<i>M. C. E. Chitour</i>	<i>Professeur à l'ENP</i>	<i>Rapporteur</i>

Résumé

Ce travail traite la sulfonation des hydrocarbures issus du pétrole à savoir une coupe d'alkylbenzenes(LAB) et une coupe d' α -oléfines dans différents réacteurs pour l'obtention des tensioactifs.

La sulfonation en continu du (LAB) d'origine industrielle, est menée dans des réacteurs à film de diverses longueurs et géométrie de paroi, par des mélanges SO_3 + air. L'influence de paramètres opératoires tels que le rapport molaire SO_3/LAB , le rapport de dilution du SO_3 par l'air, a été recherchée et ce en caractérisant l'acide sulfonique neutralisé par différentes méthodes d'analyses normalisées.

La sulfonation des α -oléfine est menée dans un réacteur en discontinu et dans un réacteur continu à film tombant, l'influence des paramètres opératoires a été aussi recherchée.

La partie numérique de ce travail traite la modélisation de la sulfonation du LAB dans un réacteur à film tombant.

Le modèle une fois confirmé peut donner l'évolution des paramètres hydrodynamiques tels que l'épaisseur du film et la viscosité, la conversion en fonction de la longueur du réacteur et les profils de température en fonction de la longueur du réacteur

Abstract

The aim of this work is a contribution to the study of the sulfonation of hydrocarbons in SO_3 /air based sulfonation falling film reactors of different lengths and wall geometry.

the sulfonation of α -olefins is conducted in a batch reactor and a falling film reactor . The influence of various parameters such as SO_3/LAB molar ratio, SO_3 /air dilution ratio, on the active matter yield and Klett color has been investigated.

The numerical part concern modelisation of smooth wall falling film reactor, the model predict the conversion as a fonction of reactor length , the results were compared with laboratory data. The model predict also the axial temperature profiles for interfacial temperature, the bulk gas temperature and the hydrodynamics characteristics as the film thickness and the liquide viscosity

ملخص : يتضمن هذا البحث

الجزء التجريبي الذي يهدف دراسة سلفنة لمواد عضوية مستخلصة من البترول، في مفاعلات،

تمت السلفنة لقسمة من الألكيل بنزين (LAB) في مفاعل ذو غشاء لأطوال مختلفة بواسطة مزيج من SO_3 و الهواء. أما سلفنة الألفين فقد تمت في مفاعل مستمر ذو غشاء سائل ومفاعل مغلق.

أثار العوامل التجريبية كالنسبة المولية SO_3/LAB ، ونسبة SO_3 بالهواء على مردود المادة الفعالة ولونها قد تم البحث فيها.

أما الجزء الحسابي هدفه تمثيل رياضي لسلفنة الألكيل بنزين في مفاعل ذو الغشاء السائل. التمثيل الرياضي يتناول دراسة نقل الحرارة و المادة وكذا حركة السائل.

التمثيل الرياضي يمكن من معلومات مردود المفاعل، و حرارة السائل، سمكه و لزوجته على طول المفاعل.

Mots Clés :

Réacteur à film tombant, Réacteur à paroi ondulée, Alkylbenzènes, α -Oléfines, sulfonation

Key words :

Falling film reactor, coguratefalling film reactor, LAB, α -Olefines, sulfonation

Remerciements



Le travail présenté dans cette étude a été réalisé dans le Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles du Département Génie Chimique de l'École Nationale Polytechnique.

Je tiens à remercier particulièrement, Monsieur le Professeur C. E. Chitour, Directeur du Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles, de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et de m'avoir apporté, à toutes les étapes de ce travail, une aide et des conseils inestimables. Qu'il soit assuré de ma profonde reconnaissance.

J'adresse mes profonds remerciements à M. T. Ahmed Zaïd, Maître de Conférence à l'École Nationale Polytechnique, dont sa disponibilité à mon égard ne s'est jamais démentie, pour ses encouragements incessants, l'aide précieuse, les conseils éclairés qu'il n'a cessé de me prodiguer tout au long de ce travail

Je tiens également à remercier,
M. R. Kerbachi, Professeur à l'École Nationale Polytechnique, qui m'a fait l'honneur de présider le Jury de cette thèse.
Mme R. Derriche, Maître de Conférence à l'École Nationale Polytechnique
M. A. Selatnia, Docteur à l'École Nationale Polytechnique
M. E. H. Benyoussef, Docteur d'Etat à l'École Nationale Polytechnique
Qui ont accepté de m'honorer par leur présence dans le Jury.

Je veux exprimer ma gratitude à Sofiane, Kaci, Naïla, Rachid, Naïla, Brahim, Fadila et à tous mes camarades du Département Génie Chimique pour leur contact amical.

Une attention particulière pour Salim, Badrou, Nabil, Kamel, Nounou et son cousin pour leur aide précieuse.

Mes remerciements vont également à l'ensemble des enseignants du Département Génie Chimique, pour leur aide précieuse et leurs conseils avisés durant mes années d'études. Sans oublier M. Z. Haddad du Département Génie Industriel, Faïza du Centre de Calcul et mes étudiants de 3^{ème} années des Départements : Génie Chimique, Génie de l'environnement, Génie Minier et Métallurgie.

Tables des matières

Résumé		page
Introduction générale		1
Chapitre 1: généralités sur les tensioactifs		
1.1. Définition et structure		2
1.2. Propriétés des tensioactifs		3
1.2.1. Adsorption aux interfaces		3
1.2.2. Micellisation ou autoagrégation		3
1.3. Balance hydrophile lipophile (hlb)		3
1.4. Caractéristiques des tensio-actifs		4
1.5. Classification des tensio-actifs		5
1.5.1. Tensioactifs anioniques		5
1.5.2. Tensioactifs cationiques		5
1.5.3. Tensioactifs non ioniques		6
1.5.4. Tensioactifs ampholytes		6
1.6. Application des tensioactifs		6
1.6.1. Détergence ménagère		6
1.6.2. Détergence industrielle		7
1.6.3. Industries du pétrole		7
1.6.4. Industrie textile et cuir		7
1.6.5. Flottation des minerais		8
1.6.6. autres applications		8
Chapitre 2: La sulfonation		
2.1. Définition		9
2.2. Les agents de sulfonation		9
2.2.1. Le trioxyde de soufre		9
2.2.2. L'acide Sulfurique		11
2.2.3. Les oléums		11
2.2.4. Les complexes formés par le trioxyde de soufre		11
2.2.5. Autres agents de sulfonation		12
2.3. La chimie de la sulfonation		13
2.3.1. La sulfonation des alkylbenzènes		13
2.3.2. La sulfonation des α -oléfines		15
Chapitre 3: Les réacteurs de sulfonation		
3.1. Introduction		18
3.2. La sulfonation en continu		19
3.2.1. Caractéristiques générales des réacteurs de sulfonation		20
3.2.2. Les appareils mécaniquement agités		21
3.2.3. Les appareils à film tombant		21
3.3. Neutralisation de l'acide sulfonique		22
3.4. Les réacteurs de sulfonation industriels		22
3.4.1. Le réacteur Sulphurex de Ballestra		23
3.4.2. Le réacteur Sulphurex F de Ballestra		24

3.5. Les réacteurs à film à paroi ondulée	26
3.5.1. Aspect hydrodynamique	26
3.5.2. Aspects transferts de chaleur et de masse	28

Chapitre 4 : La sulfonation des alkylbenzènes dans les réacteurs à film à paroi lisse

4.1. L'installation de sulfonation	30
4.2. Protocole opératoire	32
4.3. Plan d'expériences	34
4.4. Analyses et caractérisation des produits synthétisés	35
4.4.1. Teneur en matières actives anioniques	35
4.4.2. Couleur Klett	38
4.4.3. Teneur en huile libre	39
4.4.4. Teneur en sels inorganique	41
4.4.5. La concentration micellaire critique	42
4.4.6. Le pouvoir moussant	42
4.5. conclusion	43

Chapitre 5: La sulfonation des alkylbenzènes dans un réacteur à film à paroi ondulée

5.1. Installation	45
5.2. Plan d'expériences	46
5.3. Analyses et caractérisation des produits synthétisés	47
5.3.1. Teneur en matières actives anioniques	47
5.3.2. Couleur Klett	50
5.3.3. Teneur en huile libre	51
5.4. Conclusion	51

Chapitre 6 : La sulfonation des α - oléfines

6.1. Sulfonation en discontinue	53
6.1.1. Installation	53
6.1.2. Plan d'expériences	53
6.1.3. Protocole opératoire	55
6.1.4. Analyses et caractérisation des produits synthétisés	55
6.1.4.1. Teneur en matières actives anioniques	56
6.1.4.2. Couleur Klett	56
6.1.4.3. Teneur en huile libre	57
6.1.4.4. La concentration micellaire critique	57
6.1.4.5. Le pouvoir moussant	57
6.2. Sulfonation en continue	58
6.2.1. Plan d'expériences	58
6.2.2. Analyses et caractérisation des produits synthétisés	58
6.3. Conclusion	59

Chapitre 7 : Aspect Génie Chimique de sulfonation dans un réacteur à film à paroi lisse

7.1. Introduction	60
7.2. Transfert de matière	60
7.2.1. Rappels théoriques	60

7.2.2. Modèles de transfert de matière	61
7.2.3. Absorption physique	63
7.2.4. Absorption avec réaction chimique	63
7.3. Bilan massique	64
7.4. Transfert de chaleur	66
7.4.1. Rappels théoriques	66
7.4.1.1. La conduction	67
7.4.1.2. La convection	67
7.5. Bilans de chaleur	68
7.6. L'hydrodynamique du film tombant	68
7.6.1. Equation de Navier-Stokes	69
7.6.2. Profil de vitesses	69
7.6.3. Epaisseur du film	70
7.7. Conclusion	70



Chapitre 8 : Modélisation du réacteur à film tombant à paroi lisse

8.1. Principe	71
8.2. Equations	71
8.3. Calcul des propriétés	72
8.3.1. Propriétés du gaz	72
8.3.2. Propriétés du liquide	73
8.4. Calculs des coefficients de transfert de chaleur	74
8.4.1. Coefficient individuel de transfert de chaleur	74
8.4.2. Détermination du coefficient de transfert de chaleur paroi-eau	74
8.4.3. Détermination du coefficient de transfert de chaleur côté gaz et liquide	75
8.4.4. Détermination du coefficient de transfert de chaleur global	75
8.5. Programme de calcul	77
8.6. Application du modèle	79
8.6.1. Transfert de matière	79
8.6.2. Transfert de chaleur	81
8.6.3. Hydrodynamique	83
Conclusion Générale	84

Références bibliographiques

Annexes

Introduction générale

Les premiers détergents utilisés, et qui le restent encore aujourd'hui, furent les savons. Leur inconvénient principal est la précipitation en eau dure, ce fait a amené les chercheurs à élaborer de nouvelles molécules tensioactives dont les propriétés détergentes sont équivalentes sinon meilleures.

Parmi les tensioactifs celui obtenu à partir de la sulfonation joue un rôle important dans l'industrie des détergents. La technologie de la sulfonation donne lieu à une grande variété de types de produits qui dérivent d'un large choix de matières premières [1,2].

Lors de cette étude, nous nous sommes intéressés à la sulfonation de deux coupes d'hydrocarbures, dérivant des coupes pétrolières, à savoir une coupe d'alkylbenzènes et une coupe d' α -oléfines.

En premier lieu, nous avons effectué la sulfonation dans des réacteurs à film à paroi lisse. Nous avons étudié l'influence des paramètres opératoires tel que le rapport molaire SO_3/LAB , le rapport de dilution SO_3/air et la longueur du tube de réacteur sur le rendement en matière active et la qualité du produit synthétisé.

Par la suite, nous avons modifié la géométrie de la paroi supportant le film et nous avons constaté l'influence de celle-ci sur le rendement et la qualité du produit.

Pour la sulfonation des α -oléfines, les essais ont été effectués dans un réacteur en continu à film et dans un réacteur en batch, nous avons recherché aussi l'influence des paramètres opératoires sur le rendement et la qualité du produit.

Enfin, nous avons établi un modèle mathématique basé sur des hypothèses simplificatrices décrivant la sulfonation dans un réacteur à film tombant à paroi lisse. Le modèle nous permet d'obtenir à la fin la conversion, les profils de température interfaciale, au sein du liquide et au sein du gaz, il nous permet aussi d'avoir l'épaisseur du film liquide et la variation de la viscosité le long du réacteur.

Chapitre 1

Généralités sur les tensioactifs

1.1. Définition et structure

Les tensioactifs sont des substances naturelles ou synthétiques dont la molécule comporte au moins un groupement hydrophile qui a une affinité pour l'eau et lipophile qui a une affinité pour l'huile (figure 1)[03]

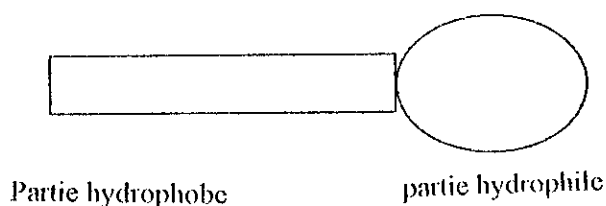


Figure 1 : Schéma représentatif d'un tensioactif

La partie hydrophobe est le plus souvent constituée par une chaîne hydrocarbonée saturée ou non, linéaire ou ramifiée, parfois liée à un cycle aromatique, elle peut comprendre dans sa chaîne des doubles liaisons, des hétéroatomes ou des hétérogroupes, cette partie hydrophobe est soit d'origine naturelle (huiles animales ou végétales) soit d'origine pétrolière [03]

La partie hydrophile de la molécule est, en général, constituée par des groupements acides ou basiques. Les groupements hydrophiles les plus couramment rencontrés dans les tensioactifs sont représentés dans le tableau 1 où R désigne quelques groupements hydrophobes, M un cation organique ou inorganique et X un anion (halogène, acétate, ...) [04]:

Tableau 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)	$R-OCH_2 CH_2 (OCH_2 CH_2)_n OH$
Sucrosé	$R-O-C_6 H_7 O(OH)_3 -O-C_6 H_7 (OH)_4$
Polypeptide	$R-NH-CHR-CO-NH-CHR'-CO-...-CO_2 H$
Polyglycidyl	$R-(OCH_2 CH) CH_2 OH$

1.2. Propriétés des tensioactifs [3,4]

Les tensioactifs ont, du fait, de leurs structure, les propriétés suivantes :

1.2.1. Adsorption aux interfaces

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

L'adsorption des tensioactifs aux interfaces et la diminution de la tension interfaciale sont responsables des phénomènes de mouillage, de dispersion, de détergence et d'émulsification.

1.2.2. Micellisation ou autoagrégation

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

Cette propriété de micellisation est responsable du phénomène de solubilisation : un composé hydrophobe (huile) peut être solubilisé à l'intérieur du cœur hydrophobe de micelles.

La concentration à partir de laquelle un composé tensioactif s'autoassocie sous forme de micelles en solution aqueuse est appelée concentration micellaire critique (CMC).

1.3. Balance hydrophile lipophile(hlb)

Le concept de balance hydrophyle-lipophyle (hlb) qui permet de préciser la nature plutôt lipophile ou plutôt hydrophile d'un tensioactif est couramment utilisé. Le paramètre hlb a été défini par Griffin dès les années 50. Il est facilement accessible par le calcul, il d'ailleurs souvent précisé par les fournisseurs.

Plusieurs équations empiriques permettent de calculer la hlb à partir de la formule chimique du tensioactif.

- Pour les tensioactifs non ioniques polyéthoxylés (esters d'acides gras ou polyols polyéthoxylés), la hlb est donnée par l'équation :

$$hlb = E + P/5$$

Avec E : pourcentage en masse des motifs éthyloxy

P : pourcentage en masse du polyol

- Pour les esters d'acides gras, la hlb est donnée par l'équation :

$$hlb = 20(1 - S/A)$$

Avec S : indice de saponification de l'ester

A : indice d'acide de l'acide gras

La hlb définit l'équilibre qui existe entre les forces hydrophiles et hydrophobes présentes, équilibre qui va conditionner les propriétés du tensioactif et l'orienter par voie de conséquence, vers telle ou telle application (tableau 2) [5,6]

Tableau 2 : Application des tensioactifs en fonction de hlb

Propriété du tensioactif	Valeurs de hlb	
	min	max
Antimousse	1,5	3
Emulsifiant eau dans huile	3	6
Emulsifiant huile dans eau	8	13
Mouillant	7	9
Solubilisant	15	18
Détergent	13	15

1.4. Caractéristiques des tensioactifs

Grâce d'une part à leur adsorption aux interfaces, et d'autre part à la possibilité qu'ils ont de donner des micelles, les tensio-actifs présentent un certain nombre de propriétés intéressantes. Ces propriétés se traduisent par différents pouvoirs [7,8], parmi lesquels, nous citons :

- Le pouvoir mouillant, qui est le degré d'aptitude à la mouillabilité. Cette dernière est la tendance que possède un liquide à s'étaler sur une surface.
- 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 émulsionnant est le degré d'aptitude d'un produit à faciliter la formation d'une émulsion.
- La mousse est l'ensemble de bulles gazeuses séparées par des lamelles minces de liquide, et formée par la juxtaposition de bulles que donne un gaz dispersé dans un liquide". Le pouvoir moussant est le degré d'aptitude à former de la mousse.
- 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.

- Une dispersion est un système de plusieurs phases dont l'une est continue et dont une autre au moins est finement répartie. Le pouvoir dispersant est le degré d'aptitude d'un produit à provoquer une dispersion.
- Le pouvoir suspensif est le degré d'aptitude de certaines substances à maintenir en suspension des particules insolubles dans la solution.
- La détergence est le degré d'un agent de surface ou d'un détergent à promouvoir la détergence. Cette dernière est le processus selon lequel des salissures (souillures) sont enlevées et mises en solution ou en dispersion.

1.5. Classification des tensioactifs

Il est possible de classer les tensioactifs de différentes manières (applications propriétés, structures...) [09]. Le classement le plus courant est celui fondé sur le caractère ionique. Il existe quatre classes de tensioactifs [10-12]:

1. Les tensioactifs anioniques .
2. Les tensioactifs cationiques.
3. Les tensioactifs non anioniques
4. Les tensioactifs ampholytes ou amphotères.

Chaque classe possédant des propriétés physico-chimiques caractéristiques permettant une utilisation spécifique [13].

1.5.1 Tensioactifs anioniques

Ce sont des composés qui, en s'ionisant en solution aqueuse, donnent naissance à des ions organiques chargés négativement (anions), responsables de l'activité de surface et à un cation de faible masse moléculaire. Ils représentent la majorité des produits entrant dans la composition des formulations utilisées pour le lavage [14,15].

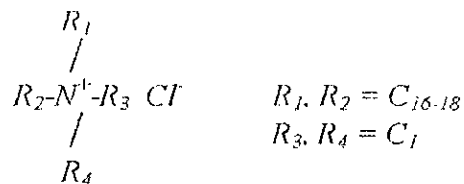
Exemples

Alkylbenzènesulfonates (LAS)	$R-C_6H_4-SO_3Na$	$R = C_{10} - C_{13}$
α -Oléfinesulfonates (AOS)	$H_3C-(CH_2)_m-CH=CH-(CH_2)_n-SO_3Na$	$n+m = 9 - 15$ $n = 0,1,2...$ $m = 1,2,3...$
Hydroxyalcane sulfonate de sodium	$R-CH_2-\underset{\substack{ \\ OH}}{CH}-(CH_2)_x-SO_3Na$	$R = C_{7-13}$ $x = 1,2,3$

1.5.2 Tensioactifs cationiques

Ce sont des composés qui développent en solution aqueuse des ions organiques chargés positivement et responsables de l'activité de surface. Ces agents tensioactifs ont la particularité de s'adsorber sur les surfaces chargées négativement, normalement hydrophiles, pour les rendre lipophiles. La plupart des tensioactifs cationiques sont des produits azotés[11].

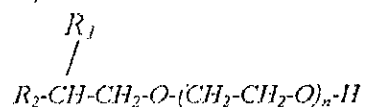
Exemple: Composés d'ammonium quaternaires



1.5.3 Tensioactifs 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). Les deux tiers de ces agents tensioactifs sont obtenus par condensation d'oxyde d'éthylène sur les corps hydrophobes comportant un ou plusieurs hydrogènes actifs : alcools gras, acides gras, amines grasses[11].

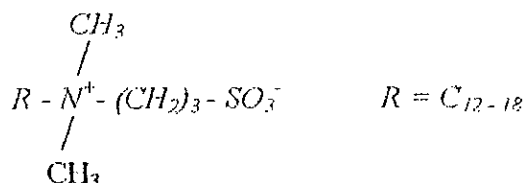
Exemple: Ethers d'alkylpoly (éthoxylés glycol)



1.5.4 Tensioactifs ampholytes

Ce sont des tensioactifs possédant deux ou plusieurs groupements fonctionnels qui peuvent, selon les conditions du milieu, s'ioniser en solution aqueuse, en conférant au composé le caractère du tensioactif anionique ou cationique. Ces tensioactifs, sont d'excellents détergents présentant une mousse abondante et stable [11].

Exemple : Alkylsulfobétaines



1.6.Applications des tensioactifs.

Les agents de surface sont utilisés dans la plupart des activités humaines et industrielles, nous nous sommes contentés de détailler certaines applications et de citer en bref d'autres.

1.6.1. Détergence ménagère

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

Dans les poudres à laver le linge, c'est le couple anionique (dodécylbenzène sulfonate de sodium) - non ionique (alcools gras C₁₂-C₁₅ éthoxylé) qui est la composition type en agent de surface.

Les alkylbenzène sulfonates ont détrôné le savon trop sensible aux sels de dureté de l'eau, les alcools gras éthoxylés renforcent l'action détergente vis-à-vis des fibres synthétiques (polyester en particulier) et permettent un nettoyage à plus basse température. Les formulations liquides contiennent un pourcentage plus élevé en agent de surface [16].

1.6.2. Détergence industrielle

C'est un très vaste secteur si l'on considère que toutes les opérations de nettoyage autres que ménagères se classent dans cette rubrique. Sans les citer toutes, il faut mentionner :

- La blanchisserie industrielle et institutionnelle (hôpitaux, diverses collectivités) dont les formules de poudres à laver sont des spécialisations plus poussées en fonction des salissures à éliminer et du matériel utilisé.
- Le vaste domaine de l'agro-alimentaire où le nettoyage concerne les sols, les murs, les récipients, les accessoires de travail, ... où il faut éliminer des salissures très diversifiées : organiques (protéines, corps gras, glucides), minérales (sel, entartrage, terre) et les micro-organismes.
- La métallurgie (nettoyage des métaux). Cette rubrique concerne toute les opérations de préparation des métaux avant les traitements de surface, la peinture, l'émaillage (automobile, électroménager...) [17].

1.6.3. Industries du pétrole

Les agents de surfaces sont utilisés pour séparer l'eau présente dans le pétrole sur le lieu de production pour de nombreuses raisons : diminuer la viscosité et donc l'énergie de pompage, ne pas transporter un poids inutile, éviter la corrosion des lignes de transport et des stockages. L'utilisation d'agents de surface, le plus souvent non ioniques (dérivés de polymères OE-OP) déstabilise rapidement ces émulsions et permet d'obtenir en quelques heures des teneurs en eau inférieures à 0,5 %. Les agents de surface cationiques, en s'adsorbant sur les surfaces métalliques des équipements, les hydrophobent et les protègent ainsi de la corrosion par H₂S et CO₂. La récupération assistée utilise une microémulsion de balayage pour améliorer le taux de récupération dans les gisements (agents de surfaces anioniques et non ioniques) [18].

1.6.4. Industrie textile et cuir.

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

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

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

comme mouillants, comme émulsionnants (pour les nourritures par exemple), que comme dispersants dans les finissages. Les acides gras éthoxylés sont les plus utilisés [19].

1.6.5. Flottation des minerais

L'enrichissement des minerais par flottation se pratique couramment : la partie noble du minerai est concentrée dans les mousses en surface formées par bullage d'air en présence d'agents de surface (flottation directe) ou, au contraire, déprimée dans le fond de la cellule de flottation (flottation inverse). Le minerai finement broyé est mis en suspension dans l'eau : le choix du produit tensioactif permet donc de séparer la gangue stérile de l'espèce valorisable. On utilise les cationiques pour la flottation directe du quartz (sable de verrerie), de l'oxyde de zinc, du chlorure de potassium et pour la flottation inverse du minerai de fer et des phosphates. Les anioniques sont utilisés pour la flottation directes des phosphates, de la baryte et d'un certain nombre de minerais métalliques sulfurés.

1.6.6. Autres applications

Les agents de surface sont utilisés dans la plupart des activités humaines et industrielles, nous citons, en bref dans ce paragraphe, quelques autres applications :

- Cosmétique et hygiène corporelle : les agents de surface sont des produits de base pour la formulation de la plupart des préparations dans ces domaines : shampooings, produits de rinçage capillaires, bains moussants, gels douche, crèmes et laits de beauté, produits de maquillage, produits solaires, dentifrices, etc.
- Pharmacie : bien que les tonnages utilisés soient relativement peu importants, la pharmacie utilise un grand nombre d'agents de surface pour la mise en émulsion de principes actifs, l'amélioration de la pénétration à travers la peau (pommades), la solubilisation de vitamines, ...
- Matières plastiques : les agents de surface favorisent la polymérisation de monomères: meilleur contrôle de l'exothermicité, viscosité réduite. Ils permettent en outre d'obtenir directement un produit prêt à l'emploi pour certaines applications : peintures, colles, textiles, papiers...
- Phytosanitaires : les agents de surfaces sont très largement utilisés dans les formulations herbicides, insecticides et fongicides
- Industrie agro-alimentaire : les additifs sont utilisés, lors de la préparation des aliments, pour améliorer la stabilité des émulsions (sauces, salades, margarines, produits allégés en lipides, boissons sans alcools...), pour favoriser l'aération et le foisonnement (produits lactés, crèmes glacées, biscuiteries, pâtisserie...) et pour modifier la viscosité de certaines préparations afin d'en favoriser la faisabilité [20,21].

Chapitre 2

La sulfonation

2.1. Définition

La réaction de sulfonation consiste à greffer un groupement sulfonique $-SO_3-$ sur un atome de carbone. C'est ce groupement fonctionnel qui confère à la molécule ses propriétés tensioactifs: il représente l'extrémité hydrophile de la molécule. L'étude de la sulfonation et des réactions apparentées a fait l'objet d'une étude rapportée par [22-23]. Dans la section 2.3, nous présenterons brièvement les éléments de base de la chimie de la sulfonation des principaux substrats utilisés par l'industrie des détergents,

2.2. Les agents de sulfonation

La réaction de sulfonation s'effectue au moyen d'un agent sulfonant. L'étude des agents sulfonants a fait l'objet de plusieurs recherches [24]. Nous nous intéressons dans ce paragraphe aux agents de sulfonation les plus utilisés à l'échelle industrielle:

- le trioxyde de soufre,
- les hydrates du trioxyde de soufre (l'acide sulfurique, l'oléum)
- les complexes du trioxyde de soufre

2.2.1. 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 [24].

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

Le SO₃ liquide est relativement stable entre 32 et 45 °C à la pression atmosphérique. Au dessous de 32 °C, la forme β commence à cristalliser et le risque devient réel que des cristaux β se transforment en cristaux α, qui ne pourront alors être fondus sans augmenter la pression jusqu'à 2,5 atm.

Le tableau 3 ci-dessous donne les principales propriétés physico-chimiques du trioxyde de soufre [24].

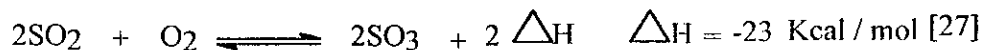
Tableau 3 : Propriétés physico-chimique du trioxyde de soufre [24]

TRIOXYDE DE SOUFRE : SO ₃ ((SO ₃) ₂)				
Aspect	gaz incolore, fumant en présence d'humidité			
Poids Moléculaire	80			
Densité par rapport à l'air	2,75			
Solubilité dans l'eau (g/L)	Déliquescent; formation d'acide sulfurique			
Point de fusion (°C)	16,8			
Point d'ébullition (°C)	44,8			
Chaleur spécifique (kJ/kg°C)	0,515			
Chaleur de Formation (kJ/kg(S))	-3063	-3043	-3018	-2990
SO ₂ + 1/2 O ₂ → SO ₃				
Température °C	327	427	527	627
Constante d'équilibre Kp	397	48,1	0,53	2,63
Température °C	400	500	600	700
Pression de vapeur (mmHg)	300	600	760	1100
Température °C	27	38	44	49
				1750
				60

Le trioxyde de soufre pur peut être obtenu par:

a) L'oxydation catalytique de SO₂

La transformation de SO₂ en SO₃ est obtenu en utilisant le procédé par contact [25,26]. Qui consiste à oxydés le SO₂ en présence d'un catalyseur (V₂O₅, Pt) suivant la réaction :



La réaction est exothermique. l'élévation 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.

b) 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 de cette méthode 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. [11].

2.2.2. L'acide Sulfurique

L'acide sulfurique est un liquide corrosif, de formule H_2SO_4 . L'acide sulfurique anhydre se solidifie à $10,36^\circ C$, son point d'ébullition est de $340^\circ C$. Il est soluble dans l'eau en toutes proportions. Une chaleur importante se dégage lors de l'addition de l'eau à l'acide. L'acide sulfurique est un acide fort, les solutions diluées d'acide sulfurique ont toutes les caractéristiques des acides : elles sont conductrices d'électricité, neutralisent les alcalis et corrodent activement les métaux (hormis l'or) avec émission d'hydrogène gazeux.

L'acide sulfurique concentré, est un agent déshydratant efficace : il fixe l'humidité des composés environnants. Il est utilisé comme dessiccatif dans la synthèse de l'éther, de la nitroglycérine et des colorants.

On emploie deux procédés pour synthétiser l'acide sulfurique. Ils partent tous deux du dioxyde de soufre.

Dans le procédé aux oxydes d'azote. Le dioxyde de soufre gazeux réagit avec l'oxygène et la vapeur d'eau en présence d'oxydes d'azote, utilisés comme catalyseurs. L'acide sulfurique produit de cette façon comporte seulement 62 à 70 % de H_2SO_4 . Le reste est constitué d'eau.

Le second procédé, le procédé de contact utilise l'oxydation du dioxyde de soufre en trioxyde de soufre SO_3 , en présence d'un catalyseur. Le catalyseur le plus efficace est le platine finement divisé, mais il est onéreux et est facilement contaminé par les impuretés du dioxyde de soufre, ce qui limite son activité. De nombreux producteurs d'acide sulfurique utilisent deux catalyseurs l'un après l'autre : en premier lieu un catalyseur comme l'oxyde de fer ou l'oxyde de vanadium puis un second catalyseur qui utilise une quantité réduite de platine pour terminer la réaction. À $400^\circ C$, la conversion du dioxyde de soufre en trioxyde de soufre est presque totale. Le trioxyde est dissous dans l'acide sulfurique concentré, et une arrivée d'eau contrôlée maintient la concentration à un niveau choisi, en général autour de 95 % [28].

2.2. 3. Les oléums

Ils sont constitués de l'acide sulfurique à 100% et de SO_3 libre en solution. La teneur en SO_3 peut être réglée à volonté de 0 à 65 % en masse. Les deux qualités courantes sont :

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

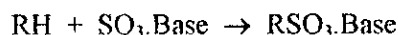
L'oléum à 65% cristallise facilement et doit être stocké à chaud (plus de $35^\circ C$). L'oléum pose beaucoup de problèmes lors de son stockage et de sa manipulation ; il a tendance à fumer en dégageant SO_3 (toxicité), il est corrosif et violent (réaction explosive avec l'eau) [11].

2.2.4. Les complexes formés par le trioxyde de soufre

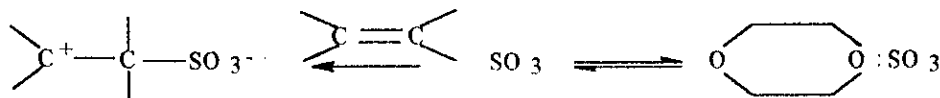
Dans la molécule du trioxyde de soufre, l'atome de soufre est un très grand accepteur d'électrons de sorte qu'il se combine facilement avec des composés donneurs d'électrons pour former des complexes.

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 [24].

La stabilité du complexe dépend de son enthalpie de formation [29]. 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 [24] :



Pour expliquer la plus faible réactivité d'un complexe nous illustrons 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 [29,30].



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 σ -s stable, par conséquent l'équilibre va se déplacer dans le sens de la composition du complexe [30].

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 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 α -oléfines a lieu très lentement à des températures élevées [30].

2.2.5. Autres agents de sulfonation

Il existe d'autres agents de sulfonation qui sont moins répandus que ceux cités plus haut.

Nous citons:

- L'acide chlorosulfonique, ou chlorhydrique sulfurique, qui est utilisé pour la sulfonation et la sulfatation, c'est un liquide bouillant à 152°C, soluble dans les solvants organiques. Cet agent est utilisé, selon les cas, depuis des températures inférieure à 0°C jusqu'à sa température d'ébullition. Il est convenable pour les alcools gras et les substances polyéthoxylés.
- Les hydrogénosulfites: Ce sont, en particulier l'hydrogénosulfite de sodium, les agents de sulfonation réducteurs; ils permettent la sulfonation de dérivés insaturés, par addition sur les doubles liaisons. Ils sont également utilisés pour la sulfonation de certains dérivés naphthaléniques[31]

2.3. La chimie de la sulfonation

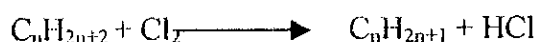
Nous décrirons dans ce qui suit, la sulfonation des substrats utilisés dans notre étude expérimentale et les réactions correspondantes.

2.3.1. La sulfonation des alkylbenzènes

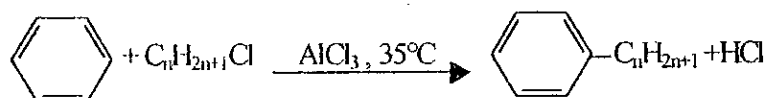
Les alkylbenzènes constituent la principale charge utilisée dans l'industrie des détergents. Pour l'obtention des alkylbenzènes une première façon consistait à l'alkylation (réaction de Friedel et Crafts) du benzène avec le tétrapropylène (Dodécène) en présence de catalyseur (AlCl_3) [11]. La voie de synthèse de tétrapropylène (polymérisation) présente l'inconvénient de fournir des dodécènes fortement ramifiés (branchés) qui conduisent à des détergents peu biodégradables, pour cela les producteurs se sont orientés vers de nouvelles techniques utilisant d'autres matières premières et, tout particulièrement les paraffines normales qui sont extraites des fractions pétrolières (coupe pétrolière distillant entre 177 et 250°C).

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

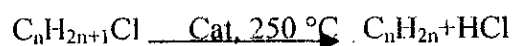
1. Chloration des paraffines, il s'agit d'une monochloration réalisée en bout de chaîne



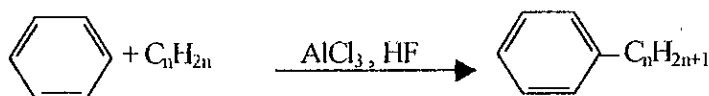
La dérivée chloré est utilisé directement en vue de l'alkylation du benzène



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



Les α -oléfines obtenues peuvent servir directement à l'alkylation du benzène

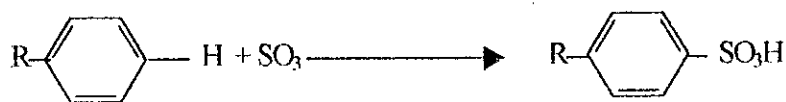


La longueur de la chaîne alkyl présente une distribution qui dépend de la matière première de départ, tandis que la position du noyau benzénique dépend dans une large mesure du procédé de fabrication

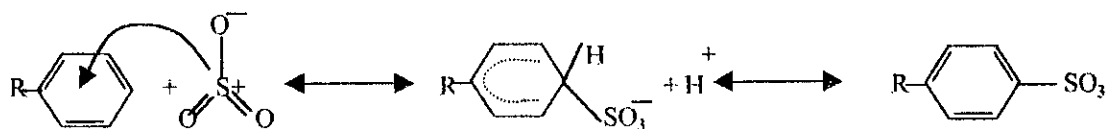
La fraction intéressante pour l'alkylation du benzène est celle en C_8 - C_{15} car les produits à chaîne plus courte ne possèdent pas de bonnes propriétés détergentes tandis que les dérivés à chaîne plus longue sont peu solubles.

La réaction de sulfonation des alkylbenzènes par le trioxyde de soufre est fortement exothermique ($\Delta H = -170,5 \text{ KJ/mol}$), elle permet par l'intermédiaire d'un mécanisme de

substitution électrophile, de donner l'acide sulfonique [32]. La réaction globale de sulfonation des alkylbenzène avec SO_3 s'écrit:

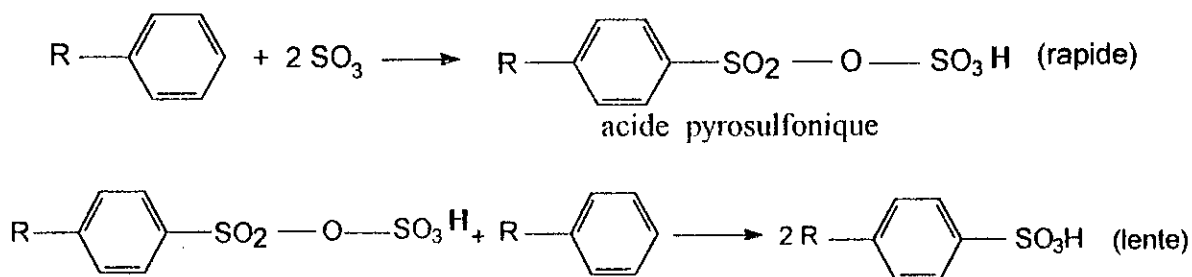


son mécanisme de substitution électrophile s'écrit:

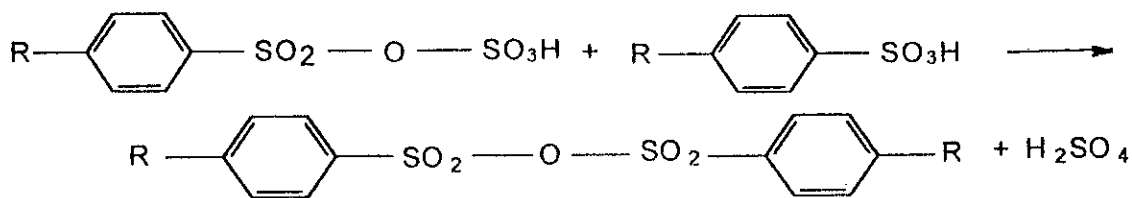


Le groupement alkyl favorise théoriquement l'attaque des positions ortho et para, mais son encombrement constitue un empêchement stérique. C'est la position para qui se trouve favorisée (95% dans le cas du dodécylbenzène)[11].

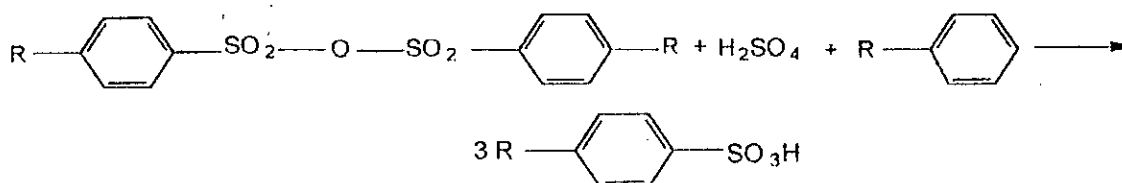
Non seulement cette réaction, conduisant à l'acide sulfonique, a lieu, mais des réactions parallèles et consécutives peuvent aussi avoir lieu, aboutissant à des produits indésirables et des substances colorées, ils peuvent heureusement être convertis en acide sulfonique;



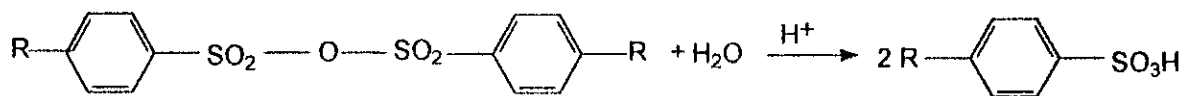
La réaction de formation de l'anhydrides du type $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{O}-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}$ est favorisée par un excès de SO_3 et la durée de la réaction, donc par le temps de séjour des produits dans le réacteur



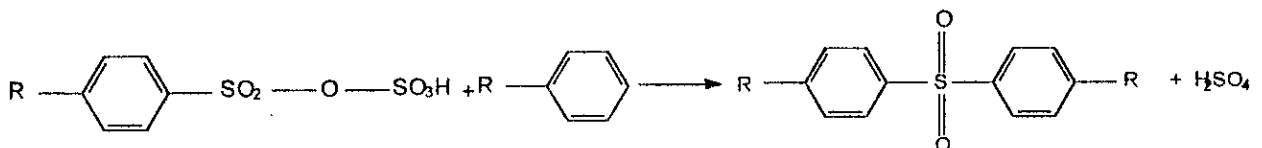
En présence d'alkylbenzène non converti la réaction suivante se produit (vieillessement)



En présence d'eau(hydrolyse), la quantité d'anhydride sulfonique sera réduite selon la réaction



La réaction la plus gênante est la formation des sulfones, qui ne sont éliminés ni par l'étape de vieillissement ni par une quelconque étape ultérieure. Ils sont quantitativement d'autant plus importants que la concentration en SO_3 et la température sont élevées et probablement aussi par une concentration élevée en ion H^+ .



Enfin, d'autres réaction parasites moins bien connues des composés à poids moléculaire plus élevé qui accroissent la viscosité tandis que les dérivées auxiliaires de ces produits colorent les acides sulfoniques. Il existe aussi des traces de l'acide sulfurique dont les sources sont variées, une humidité de la charge de 0,1% conduit approximativement à 0,5% d'acide sulfurique. Un vieillissement insuffisant contribuera également à maintenir une concentration élevée. Une hydrolyse prématurée aura le même effet si on opère avant que tout l'acide pyrosulfonique ne soit converti

2.3.2. La sulfonation des α -oléfines

L'étude de la sulfonation des alcènes, en vue de l'obtention des tensioactifs anioniques, a été menée par plusieurs auteurs[34-41] en utilisant différents agents de sulfonation (SO_3 -dioxane, SO_3 -air).

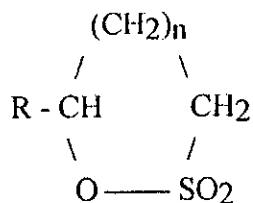
Dans notre étude nous nous sommes intéressés à la sulfonation des α -oléfines, par le trioxyde de soufre. Les α -oléfines conduisent à une autre catégorie de tensioactifs appelées les α -oléfines sulfonates (AOS). Bien que ces produits sont doués de propriétés intéressantes, ils ne représentent qu'une part relativement faible dans la production des tensioactifs anioniques.

L'étude des mécanismes réactionnels de la sulfonation des α -oléfines a été faite par Bordwell [42], Püschel [43] et Mori et Okumura [44]. Ces derniers auteurs que la formation des sultone-1,2 représente l'étape initiale de la sulfonation d'oléfine[45]

Dans le cas général, les produits formés au cours de la sulfonation des α -oléfines peuvent être rassemblés en deux groupes: les acides sulfoniques et les sultones, plus généralement les anhydrides cycliques[47-49]. Ces composés sont isomères entre eux. Dans le cas des α -oléfines linéaires, la formule générale des acides alcènes sulfoniques est la suivante :



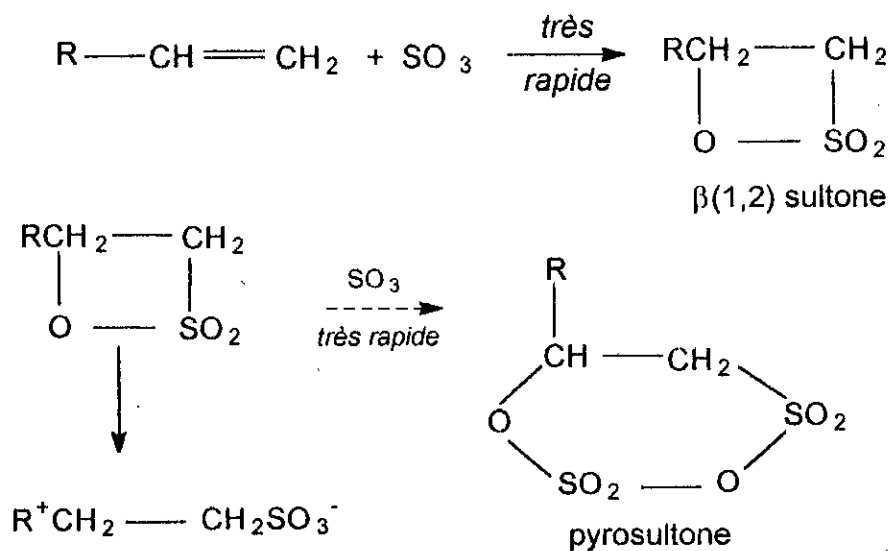
Les sultones ont pour formule générale :



$n = 0$: β -sultone.
 $n = 1$: γ -sultone ou sultone 1,3
 $n = 2$: δ -sultone ou sultone 1,4
 $\text{R} = \text{Alkyle}$

D'un point de vue du mécanisme, la réaction de sulfonation des α -oléfines est généralement décrite en termes de trois étapes :

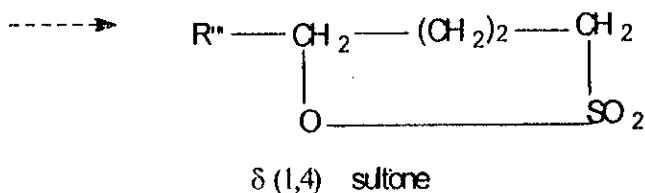
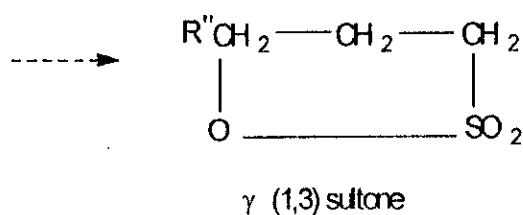
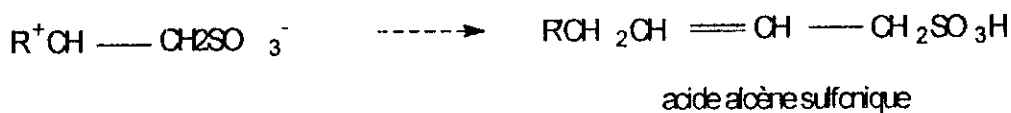
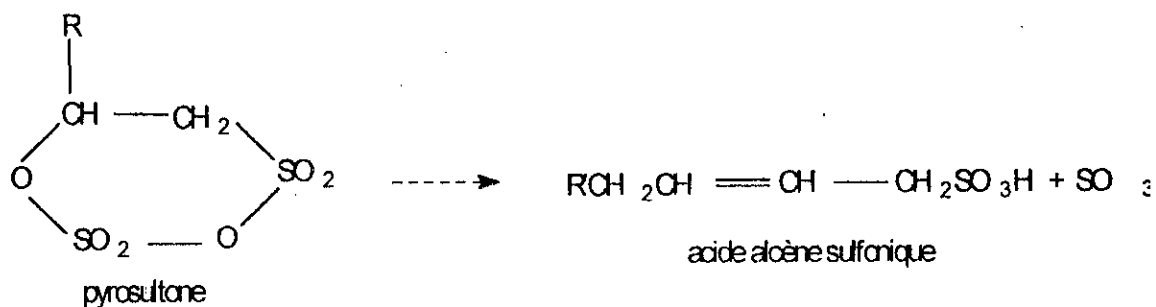
1- Lors de la première, il y a formation de β -sultones. Cette étape est quasi-instantanée. Les β -sultones ainsi formées réagissent à leur tour avec le SO_3 et cette réaction secondaire devient compétitive avec la première et aboutit à la formation d'un sous-produit, vraisemblablement une pyrosultone (ester pyrosulfonate cyclique).



Ces réactions sont hautement exothermiques avec un $\Delta H \approx - 210 \text{ kJ/g mole}$.

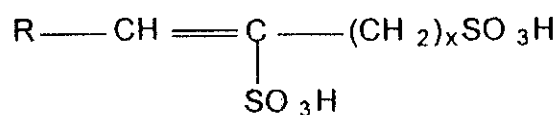
2- Dans le cas de la sulfonation des α -oléfines, la pyrosultone est métastable et se décompose au cours d'une étape de vieillissement en acides alcène sulfoniques en libérant du SO_3 qui peut ensuite réagir avec les oléfines non converties. Au cours du vieillissement, les β -sultones s'isomérisent pour donner un mélange de γ -sultones (sultones 1,3) et de δ -sultones (sultones 1,4). Si cette phase de vieillissement n'est pas observée, le produit neutralisé contiendra une forte proportion de 2-hydroxysulfonate, qui est indésirable en raison de sa faible solubilité.

Après un temps de séjour de 15-20 minutes à 35°C (digestion), les β -sultones auront presque disparu et les δ -sultones ne subsisteront qu'à de très faibles teneurs[50].



3- Les réactions parallèles qui ont lieu à côté de la formation de sultones. Ces réactions se résument globalement :

- en la formation d'acide disulfonique de formule :



- en l'isomérisation de la sultone intermédiaire pour former l'acide alcènesulfonique recherché;

- en des réactions d'oxydo-réduction qui conduisent à la formation de SO₂ dans les effluents gazeux.

Chapitre 3

Les réacteurs de sulfonation

3.1. Introduction

La sulfonation est considérée comme l'une des plus importantes réactions de préparation des substances à activité interfaciale [51]. C'est l'une des opérations la plus communément employée aussi bien au laboratoire qu'en industrie [52].

Il existe deux types de procédés de sulfonation [11]:

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

Vers le milieu des années quarante, les détergents obtenus étaient généralement fabriqués par une sulfonation en discontinu avec l'acide sulfurique.

A cette époque encore, les alcools gras étaient généralement sulfatés en discontinu en utilisant l'acide chlorosulfurique, tandis qu'on faisait réagir les alkylphénols éthoxylés avec l'acide sulfamique [53].

En 1947, la société "Allied Chemical Company" a introduit le SO_3 liquide stabilisé (nom commercial: SULFAN) comme agent de sulfonation commercial afin de réduire le temps de réaction et de produire des substances « sans - sels » [54].

La réaction de sulfonation en discontinu fortement exothermique, peut être modérée par la complexation de l'agent de sulfonation et/ou l'utilisation des solvants pour dissiper la chaleur de réaction[55-60].

Wendt et Schmitz [61] ont décrit un nouveau procédé de sulfonation en discontinu dans laquelle les α -oléfines sont atomisées avec un mélange d'air et de trioxyde de soufre (1 - 5 % SO_3), et qui alimentent directement un réacteur de neutralisation. Le refroidissement est assuré par une dilatation adiabatique de gaz vecteur inerte[55,62-64]

Les réacteurs étaient des simples cuves en acier inoxydable, à double enveloppe de refroidissement pour évacuer la chaleur de réaction et équipées d'agitateurs à ancre.

Les procédés de sulfonation en discontinu n'ont pas connu 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 [54]. En outre, la sulfonation en discontinu expose la charge organique et les produits

intermédiaires à des temps de séjour relativement longs, ce qui implique des niveaux indésirables de couleur et / ou des sous-produits de réactions secondaires. Les conversions sont généralement insuffisantes pour éviter l'étape de l'élimination de l'huile libre en dépit d'un excès d'agents de sulfonant.

Les réacteurs à couche mince viennent essentiellement à bout de ces inconvénients et rendent les procédures discontinues obsolètes [55].

3.2. La 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 2, montre les différentes étapes d'un procédé de sulfonation par le trioxyde de soufre [36].

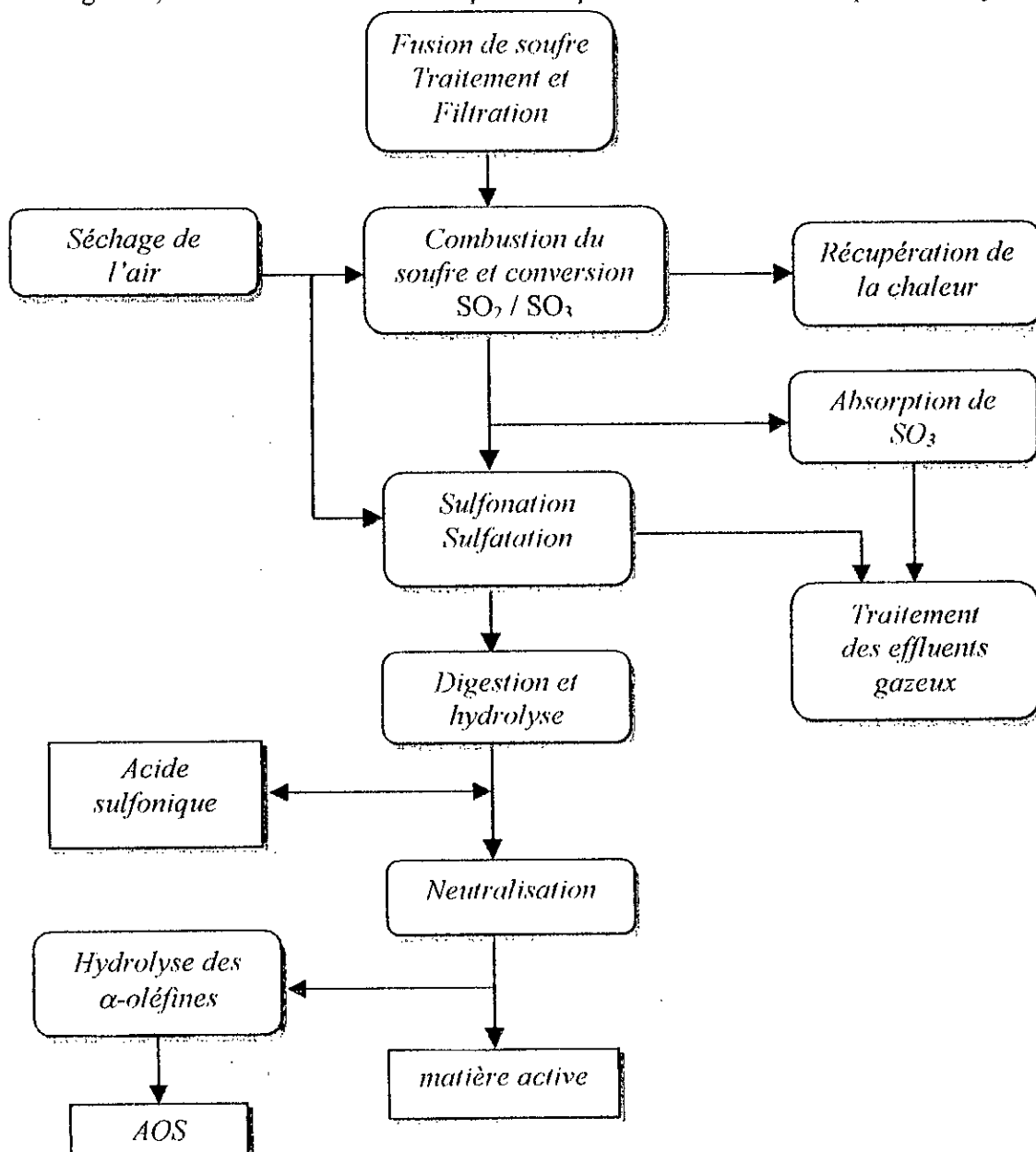


Figure 2 : schéma d'un procédé de sulfonation par le trioxyde de soufre [36].

3.2.1. Caractéristiques générales des réacteurs de sulfonation

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

La réaction d'une mole de charge organique avec deux moles de SO_3 pour produire de l'acide sulfonique est pratiquement instantanée et hautement exothermique.

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

A côté de la réaction conduisant à l'acide organique recherché, des réactions parallèles et consécutives peuvent aussi avoir lieu, conduisant à des produits secondaires généralement colorés. L'exothermicité élevée des réactions et un accroissement rapide de la viscosité du milieu réactionnel conditionnent à eux seuls la conception des réacteurs et les paramètres opératoires de la production à grande échelle.

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

Devant la combinaison d'une réaction instantanée associée à une forte exothermicité et d'un accroissement par un facteur de 50 à 100 de la viscosité [8], il devient évident que le problème majeur à résoudre est celui du contrôle de la température de la phase organique en cours de réaction. Par conséquent, la vitesse de réaction devra être tempérée par des moyens physiques afin de contrôler cette température.

En diluant le trioxyde de soufre dans l'air, le flux de ce dernier vers l'interface liquide sera réduit. En d'autres termes, la vitesse de réaction sera contrôlée par la vitesse de diffusion de SO_3 de la phase gazeuse à la phase liquide. Des taux de dilution compris entre 4 et 7% volumique (par exemple 4% pour la sulfonation d'alcools éthoxylés et 7% pour celle des alkylbenzènes linéaires) sont ainsi utilisés. Il est indispensable que la chaleur de réaction soit évacuée efficacement, d'où nécessité d'avoir une surface de refroidissement importante dans le réacteur et plus précisément une valeur du rapport surface de refroidissement /volume de rétention (hold-up) du réacteur la plus élevée possible. Les températures de la phase organique et de l'interface gaz-liquide pourront alors être maintenues aussi près que possible de la température optimale de manière à éviter les réactions secondaires.

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

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

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

Le temps et la température de réaction doivent être optimaux pour maximiser la production des produits désirés. Des temps de réaction trop longs entraîneront le plus souvent la formation de

produits secondaires. On optera donc préférentiellement pour des réacteurs à faibles temps de séjour, qui conviendront par ailleurs pour traiter une large variété de charges organiques.

Le recyclage, comme nous l'avons signalé plus haut, devra être proscrit mais le rétro-mélange local à l'interface liquide permettra d'éviter les points chauds et par conséquent la formation de produits secondaires indésirés.

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

- 1- Dilution de SO_3 dans la phase gazeuse pour tempérer la réaction;
- 2- Rapport surface de refroidissement/volume de rétention du réacteur élevé;
- 3- Écoulement co-courant de la phase liquide avec la phase gazeuse;
- 4- Écoulement piston de la phase liquide et de la phase gazeuse;
- 5- Réacteur à faible temps de séjour;
- 6- Rétromélange local de l'interface liquide avec la masse de la phase organique;
- 7- Simplicité mécanique dans la conception du réacteur et paramètres de marche fiables et aisés [34].

3.2.1. Les appareils mécaniquement agités

Les appareils mécaniquement agités, se sont des cuves utilisées en série, leurs tailles et leurs nombres dépendent de la capacité de production à réaliser. Chacun est équipé d'un dispositif de refroidissement et d'agitation. Le mélange SO_3 - air est alimenté en parallèle à chaque cuve de la série dans des proportions dictées par l'avancement de la réaction pour qu'il n'y ait pas d'excès d'anhydride sulfurique. Le procédé utilisant ce type d'appareils a l'avantage de mieux satisfaire les exigences des conditions réactionnelles, mais il consomme une importante quantité d'énergie pour l'agitation, de même que la succession des cuves en séries entraîne des frais d'investissement élevés [11].

3.2.2. Les appareils 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. L'écoulement de la phase liquide s'effectue en film mince le long d'une paroi verticale, généralement la paroi interne d'un tube cylindrique il est important de connaître l'épaisseur du film, le profil des vitesses et la vitesse moyenne de l'écoulement qui permettent de connaître la capacité de traitement en liquide, et le temps de séjour ainsi que la répartition du temps de séjour.

Les caractéristiques principales du réacteur à film tombant peuvent être résumées comme suit :

- ◆ Écoulement de haut en bas d'une phase liquide sans forme de film mince le long de la paroi.
- ◆ Écoulement d'une phase gazeuse dans la partie centrale du tube de haut en bas.
- ◆ Rapport surface d'échange par unité de volume liquide élevée ce qui permet un transfert de chaleur efficace entre le liquide et la paroi.
- ◆ Transfert de masse possible à l'interface liquide - gaz : les réactions gaz-liquide, très rapides. La réaction se déroule donc dans un très mince film réactionnel près de l'interface.
- ◆ La conversion sera d'autant plus importante que l'aire interfaciale est plus grande alors que la rétention de liquide n'a aucune influence; ce qui justifie le choix de ce type de réacteurs [62].

La dilution du gaz réactif (SO_3) avec de l'air sec présente un double intérêt. Le contrôle de la vitesse de la réaction et de la température de l'interface réactionnelle pour empêcher la carbonisation du liquide et la formation de sous produits.

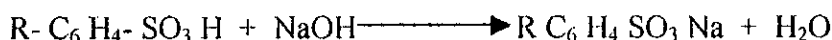
3.3. Neutralisation de l'acide sulfonique

Les qualités détergentes des dérivés d'alkylbenzenes sont sensiblement améliorées lorsqu'on substitue le sel sodique à l'acide sulfonique correspondant, d'où la neutralisation par une solution de soude.

La neutralisation est une réaction exothermique entre l'agent neutralisant et l'acide sulfonique (LABS, AOS où les sulfates d'acide...), elle peut se faire après stockage si l'acide est stable.

On utilise comme agents neutralisants, principalement la soude caustique (NaOH) et les carbonates de sodium (Na_2CO_3).

A cause du fort caractère basique de la soude, la chaleur de neutralisation est de l'ordre de 100 Kj / g mole, bien plus grande que celle dégagée avec d'autres agents. Le contrôle du PH est très essentiel pour aboutir à une bonne qualité du produit. Les faibles valeurs de PH ($\text{PH} < 6$) résultent de la décomposition du produit (hydrolyse des sulfates d'alcool) dans les réservoirs de stockage. Les fortes valeurs de pH ($\text{pH} > 11$) proviennent d'un excès NaOH dans la pâte, ce qui a des conséquences négatives sur le déroulement du processus. Le contrôle du pH est impossible pour les systèmes acide fort / base forte (exemple : LABSA avec NaOH); par contre on peut contrôler le pH à lorsque le virage de la titration devient moins rapide. La réaction de neutralisation entre l'acide sulfonique (LABSA) et la soude caustique s'écrit comme suit :



La réaction est très exothermique à cause de la grande neutralisation et la grande dilution de l'acide fort et la base forte. La grande différence de viscosité entre l'acide sulfonique et la solution de soude nécessite une agitation énergétique de toute la masse pendant la neutralisation.

Dans le cas des ABS, des esters d'acides gras sulfonés et des (α -oléfine sulfonates, produits très résistants à l'hydrolyse acide, il y a intérêt à laisser 'mûrir' la masse acide sortant du réacteur pour parfaire la sulfonation (30 mn à 50 - 55°C) pour les ABSeat de 40 mn à 90°C pour les esters méthyliques sulfonés est de 10 mn à 45 - 55°C pour les (α -oléfine sulfonates. Par contre pour les sulfonates, qu'il s'agisse d'alkylsulfates où d'alkylethersulfates, le milieu acide étant très favorable à l'hydrolyse, la neutralisation doit être effectuée le plus rapidement possible [63,64].

3.4. Les réacteurs de sulfonation industriels

Il existe sept principaux types de réacteurs utilisés de par le monde à l'échelle industrielle pour la conduite de la sulfonation par les mélanges SO_3 /air : La cascade de réacteurs agités Ballestra Sulfurex (CSTR), le réacteur Ballestra Sulfurex F (réacteur à film multitube MT-FFR), le réacteur à film tombant Chemiton (FFR), le réacteur Jet-Impact de Chemithon, le réacteur à film de MM (FFR), le réacteur à film tombant Mazzoni Sulpho (multitube) et le réacteur japonais T-O (FFR). Le tableau 4 résume ces sept principaux types de réacteurs. Nous citons à titre d'exemple deux types de réacteurs: le réacteur sulphurex de Ballestra qui représente les appareils mécaniquement agités et le réacteur sulfurex F de Ballestra à film tombant multi-tube (MTFFR). Le lecteur trouvera plus de détails concernant les autres réacteurs industriels dans Hermann de Groot [34].

Tableau 4 : Principaux types de réacteurs de sulfonation les plus utilisés à l'échelle industrielle.

Fabricant	Nom du réacteur	Type de réacteur
Ballestra	Cascade Sulfurex	CSTR
Ballestra	Sulphurex F	MT-FFR
Chemithon	Chemithon FFR	FFR
Chemithon	Jet Impact	Réacteur à jet
Meccaniche Moderne	MM-FFR	FFR
Mazzoni	Réacteur à film Sulpho	MT-FFR
Lion Corporation	Réacteur T-O	FFR

Légende :

CSTR : Cascade de réacteurs agités

MT-FFR : Réacteur à film tombant multi-tube

FFR : Réacteur à film tombant.

3.4.1. Le réacteur Sulphurex de Ballestra

Le système Sulfurex de Ballestra consiste en une série de réacteurs disposés en cascade. Chaque réacteur est équipé d'un système d'agitation pour assurer la dispersion du gaz dans la phase organique et une bonne circulation de celle-ci à l'intérieur du réacteur. Le refroidissement est réalisé à l'aide de serpentins placés à l'intérieur du réacteur et d'une jackette entourant le corps du réacteur.

Le nombre de réacteurs dans une cascade est dicté par la capacité de l'installation et est généralement compris entre 4 et 6. La charge à sulfoner entre dans le premier réacteur, par sa partie inférieure, et la masse réactionnelle, dans les conditions stationnaires, ressort par le haut et s'écoule dans le réacteur suivant par simple gravité. Le mélange SO_3 /air est introduit dans chaque réacteur individuel, la quantité dépendant de la conversion à réaliser dans chaque réacteur. La conversion dans les réacteurs peut ainsi être contrôlée et les paramètres de marche de chacun d'eux optimisés. Le tableau 5 donne un exemple des conditions opératoires d'une cascade de quatre réacteurs Ballestra [34] pour une charge de 2000 kg/h d'alkylbenzène et un taux de dilution du SO_3 est de 6% vol.

Tableau 5. Exemple de paramètres de marche d'une cascade de réacteurs Ballestra [34].

Numéro du réacteur de la cascade	1	2	3	4
Conversion réalisée dans chaque unité %	49	28	18	3
Conversion cumulée	49	77	95	98
Quantité de chaleur échangée kJ/h ($\times 10^{-3}$)	596	344	223	42
Débit d'air dans chaque réacteur (m^3/h)	1300	750	480	80
Vitesse superficielle (m/s)	0,45	0,26	0,17	0,03
Surface de refroidissement (m^2)	15	12	10	3
Coefficient de transfert de chaleur global ($\text{w}/\text{m}^2\text{°C}$)	320	230	175	115

Par un choix judicieux de la dimension de chaque réacteur et de la quantité de SO_3 ajoutée à chacun d'eux, on peut tirer profit d'une conversion maximum dans les premiers réacteurs de la cascade.

Dans la cascade du système Ballestra, le débit du mélange SO_3 /air est réduit en passant successivement d'un réacteur à l'autre (tableau 5). Cependant, la quantité de gaz admise dans un réacteur donné est limitée à cause des phénomènes d'engorgement pouvant entraîner des gouttes de

liquides dans la phase gazeuse. La vitesse superficielle maximum du gaz tourne aux alentours de 1 m/s. A cause de cette limitation, les systèmes CSTR de Ballestra tendent à opérer avec des concentrations relativement élevées de SO_3 dans l'air, de l'ordre de 6 à 8% vol. L'usage des concentrations élevées est possible pour traiter des charges d'alkylbenzènes linéaires sans préjudices significatifs à la qualité du produit.

Le système CSTR de Ballestra, à cause de ces phénomènes de court-circuits, et du temps de séjour élevé, peut nuire à la qualité du produit du fait de la formation possible de produits secondaires. Ce système convient donc moins bien pour traiter des charges sensibles telles que les alcools primaires, les alcools éthoxylés. De fait, ce système est largement utilisé pour la sulfonation des alkylbenzènes branchés ou linéaires et celle des esters méthyliques d'acides gras

Les points chauds n'ont généralement pas lieu dans ce genre de système. Le film liquide entourant les bulles ascendantes est extrêmement fin et continuellement renouvelé. La chaleur de réaction diffuse ainsi rapidement dans toute la masse réactionnelle et est évacuée efficacement par l'eau de refroidissement circulant dans le serpentin disposé à l'intérieur du réacteur.

De petites quantités de charge organique fraîche peuvent en outre être injectées dans le dernier réacteur de la cascade, avant le vieillissement de manière à ajuster la conversion à la valeur désirée. La figure 3 représente le schéma d'une cascade de réacteurs Sulphurex de Ballestra [34].

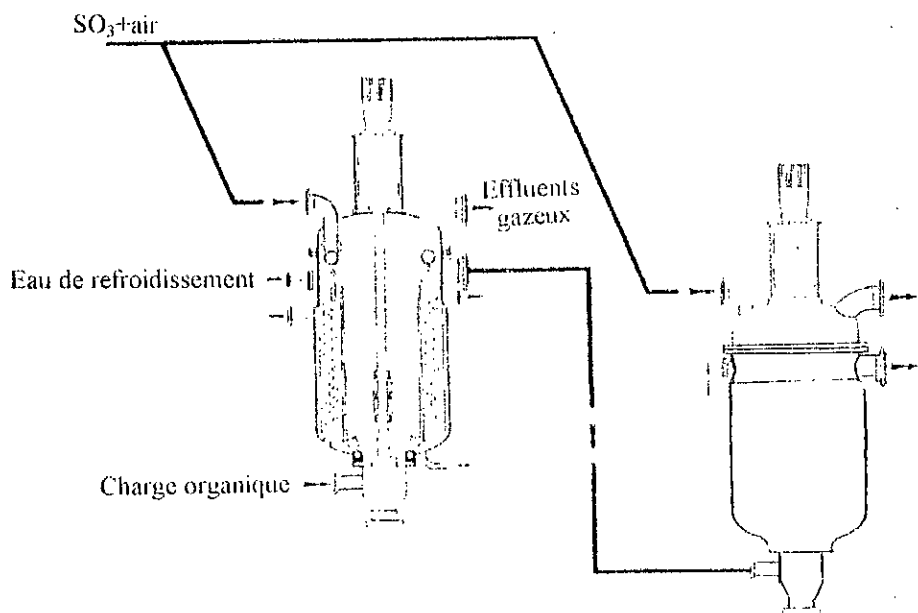


Figure 3 : Cascade de réacteurs Sulphurex de Ballestra.

3.4.2. Le réacteur Sulfurex F de Ballestra

Il s'agit d'un réacteur à film multi-tube (MTFFR) dont la conception fait penser à celle d'un échangeur de chaleur tube et calandre. Les tubes de 1" de diamètre sont disposés verticalement dans une calandre où circule le fluide de refroidissement. La longueur du réacteur atteint 6 mètres (figure 4). On distingue deux zones de refroidissement, une dans la partie supérieure, l'autre dans la partie inférieure. La température du fluide caloporteur peut être réglée à la valeur désirée. La charge

organique est pompée vers une chambre d'alimentation maintenue remplie et s'écoule dans les tubes à travers des distributeurs annulaires qui ont pour rôle de former un film dans la paroi intérieure de chaque tube.

En même temps que la viscosité, l'épaisseur du film liquide s'accroît, réduisant ainsi la section d'écoulement de la phase gazeuse et augmentant l'interaction entre le gaz et le film liquide.

La capacité du réacteur est déterminée par le nombre de tubes qu'il contient. Une installation de 3 tonnes de matière active par heures nécessite environ 70 tubes parallèles, sur la base d'un débit d'alimentation de 0,4 kg d'alkylbenzène par mm de périmètre mouillé et par heure [34].

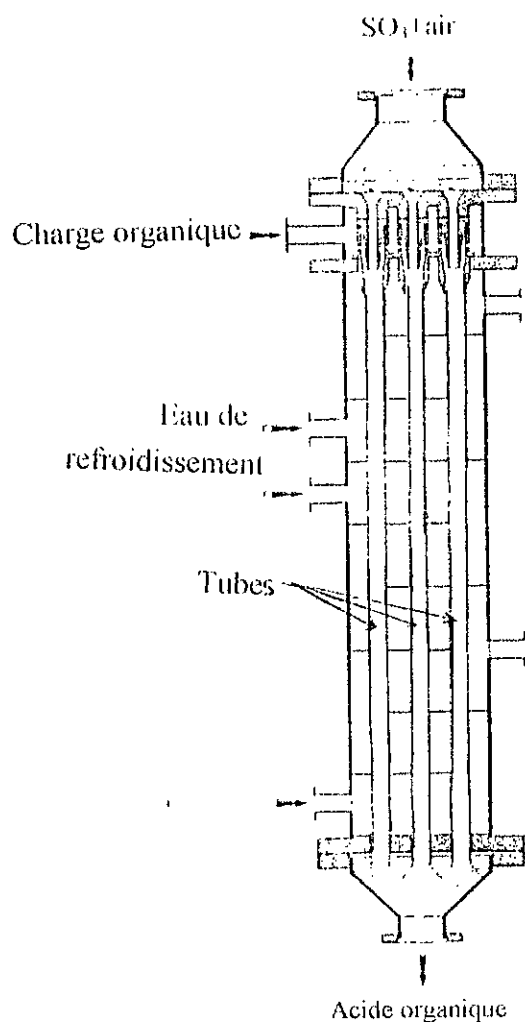


Figure 4 : Le réacteur sulfurex F de Billestra

3.6. Les réacteurs à film à paroi ondulée

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

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

En particulier, les avantages procurés par un rétro-mélange local à l'interface gaz-liquide (critère 6) permettant d'éviter les points chauds et par conséquent la formation de produits secondaires indésirables incitent à considérer à priori un tube à paroi ondulée comme un réacteur pouvant améliorer sensiblement les conditions du processus de sulfonation. Des études existent, par ailleurs, sur le développement de géométrie de paroi améliorant le degré de mélange des films tout en limitant les épaisseurs de ceux-ci [65,66]. Globalement, c'est la distribution des champs de vitesse dans le film qui est modifiée, ce qui induit un mélangeage par le biais de courants de recirculation. Une amélioration des performances du réacteur à film peut également être obtenue en réalisant une turbulence au sein du fluide par le biais d'une agitation mécanique. Cette solution, valable pour certaines applications (évaporation, concentration, distillation...) ne pourrait que difficilement être mise en œuvre dans le cas d'un réacteur à film de sulfonation. D'un autre côté, les avantages procurés par la technique du film mince mécaniquement agité (temps de séjour plus important, amélioration des phénomènes de transfert de masse et de chaleur...) coûtent en frais d'investissement et de fonctionnement.

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

3. 6.1. Aspect hydrodynamique.

L'écoulement d'un film liquide le long de parois planes ou tubulaires est d'une importance capitale dans de nombreuses applications industrielles. La structure des écoulements en film joue en effet un rôle prédominant sur les échanges entre phases et ceux devant être effectués à travers la paroi servant de support à la distribution du liquide[67].

Il existe un nombre considérable de travaux publiés sur la caractérisation des écoulements en film tombant tant du point de vue théorique qu'expérimental, à commencer par l'étude détaillée de Fulford (1964) [68]. Cependant, la très grande majorité de ces travaux portent surtout sur les écoulements en film sur des parois lisses. Quelques travaux, cependant, (Deiber et coll. 1979 [69]; Wang 1981 [70]; Dassori et coll. 1984 [71]; Nishimura et coll. 1984 [72]; Pozrikidis 1988 [73]; Zhao 1991 [74]; Shetty et coll. 1993 [75] et Bourouis et coll. 1994 [76]) ont porté sur les écoulements sur des parois ondulées.

Zhao et Cerro 1992 [77] ont mesuré les épaisseurs de film sur une paroi en laiton présentant des corrugations en forme de S. Ils ont corrélé cette grandeur avec trois paramètres : δ , Re et Ca, où :

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

$$A : \text{l'amplitude de la surface solide.}$$

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

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

Les résultats de cette étude montrent que l'épaisseur du film liquide varie avec l'inclinaison de la surface solide : deux maxima et deux minima de cette épaisseur sont enregistrés pour chaque "période" de la surface, les maxima correspondant aux épaisseurs du film dans les creux et les minima aux arêtes (figures 5 et 6). Les auteurs ont noté qu'au fur et à mesure que le débit est augmenté, les parties concaves du solides se "remplissent" graduellement de liquide bien que la forme de la surface liquide conserve la même périodicité que celle de la paroi solide avec toutefois un décalage de phase. Parallèlement, la surface du liquide devient de plus en plus plate au fur et à mesure que le débit augmente.

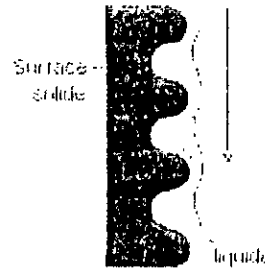


Figure 5 : Evolution de l'épaisseur du film le long de la paroi ondulée [77].

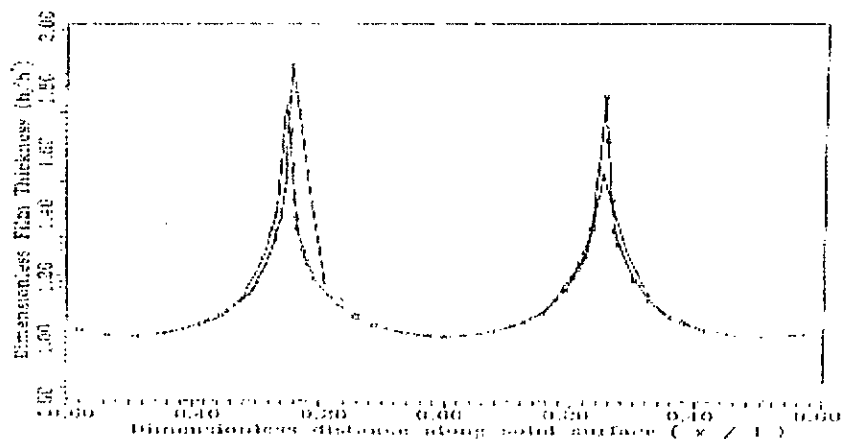


Figure 6: Evolution de l'épaisseur du film le long de la paroi du solide [77].

Une autre étude réalisée par Le Goff et coll. 1992 [78] a montré que le temps de séjour d'un fluide s'écoulant le long de la paroi externe d'un tube comportant des ailettes hélicoïdales est de deux à trois fois plus grand que celui observé dans le cas d'une paroi lisse.

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

Plus récemment, les travaux de Bourouis et Prevost 1994 [76] ont montré l'incidence de l'état ondulatoire de la paroi sur l'hydrodynamique du film liquide. Ainsi, pour les faibles régimes d'écoulement, l'auteur note une nette amélioration de l'hydrodynamique du film liquide développé sur une paroi ondulée par rapport au cas de la paroi lisse. Pour des débits plus élevés, un effet défavorable de l'état ondulatoire de la paroi sur la stabilité du film est observé. De telles parois s'avèrent donc particulièrement intéressantes lorsque de faibles valeurs du nombre de Reynolds sont enregistrées, ce qui est le cas de l'application envisagée dans la présente étude.

3.6.2 . Aspects transferts de chaleur et de masse.

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

Nous avons rapporté plus haut qu'une des voies possibles pour améliorer les phénomènes d'échanges thermiques dans les appareils à film consiste à agiter mécaniquement le film au moyen de racleurs qui permettent en outre d'allonger d'une manière significative les temps de séjours moyens des produits traités. Il existe une littérature très abondante à ce sujet [79-88].

L'autre solution, qui privilégie la modification de la géométrie de la paroi, a également pour objectif l'amélioration à la fois de l'hydrodynamique et des phénomènes d'échange de chaleur et de matière.

La mise en œuvre de réacteur à film à paroi ondulée pour la sulfonation a fait l'objet d'une seule étude publiée [89], néanmoins, il faut citer le brevet d'invention [90] qui a pour objet un procédé pour la sulfonation de compositions liquides organiques, et le réacteur de mise en œuvre du procédé. Le réacteur est caractérisé par le fait que la paroi intérieure du tube est pourvue de mini-ailettes saillant vers l'intérieur de la chambre, ces ailettes continues ou discontinues étant disposées selon une séquence ordonnée, transversalement en regard de la direction du flux de réaction.

Les mini-ailettes peuvent être directement dans les parois de la chambre de réaction, ou bien être appliquées sur la surface de cette dernière en appliquant dans la chambre de réaction, en contact direct avec les parois, des anneaux, des spirales hélicoïdales et autres.

La forme, les dimensions et l'écartement des mini-ailettes sont établis de façon à éliminer toute stagnation du liquide. En effet la présence d'obstacles le long de la surface de réaction pourrait créer des zones inférieures de stagnation.

Nous avons penser qu'une complication de la géométrie de la paroi d'un réacteur à film puisse améliorer la qualité des produits de sulfonation en raison des phénomènes de rétro-mélange induits dans le film [76]. Ces phénomènes pourraient améliorer notamment le comportement du réacteur

dans la zone critique à l'entrée du réacteur, là où le gradient de températures est le plus important. Les temps de séjour significativement plus longs obtenus avec certains réacteurs de ce type [78] par rapport à ceux enregistrés avec des réacteurs à paroi lisse permettrait alors d'envisager des réacteurs plus courts pour une conversion donnée.

Du point de vue transfert de chaleur, beaucoup d'efforts ont été faits en direction de la recherche de meilleures performances dans les processus de transfert d'énergie dans les échangeurs et condenseurs dans les 30 dernières années. Parmi les méthodes entreprises avec beaucoup de succès, celles qui consistent à rendre rugueuse la surface d'échange par la modification de la géométrie de la paroi. Il existe un grand nombre de travaux portant sur l'amélioration des échanges thermiques dans des tubes aussi bien en écoulement plein [91 à 102] qu'en écoulement ruisselant [103 à 108]. Les résultats ont montré que les coefficients de transfert de chaleur à travers des parois ondulées étaient de 1,12 à 3,28 fois supérieurs à ceux obtenus à travers des parois lisses en fonction des liquides utilisés et pour des conditions d'écoulement identiques.

Il est également rapporté dans la littérature que la formation de "vagues" sur la surface d'un film liquide augmente sensiblement le transfert de matière. Ainsi, Seban et Faghri (1978) [109] ont trouvé que les vitesses d'absorption de gaz par des films liquides à surface ondulée (par formation de vagues) étaient plusieurs fois plus grandes que celles calculées pour des surfaces lisses, y compris dans les conditions d'écoulement laminaire.

Force est alors d'admettre que la surface du film est le siège d'un mélange local dès qu'il y a apparition de vagues, ce que Jackson avait par ailleurs supposé dès 1955 [110]. La littérature fait souvent référence par ailleurs au modèle de mélange ou à des concepts similaires pour tenter d'expliquer les augmentations sensibles du transfert de masse dans les films présentant une surface ondulée. Dans la mise au point de Fulford [68] (1964) sur l'écoulement des films liquides par exemple, le terme mélange traduit l'occurrence d'un écoulement en vagues turbulent ou quasi-turbulent. Le concept de mélange a également servi de base pour le développement des théories de transfert de masse qui utilisaient la diffusion tourbillonnaire [111 à 113]. Or, d'un point de vue purement hydrodynamique, une telle notion de mélange est à peine acceptable. La transition vers l'écoulement turbulent a lieu en effet vers des valeurs du nombre de Reynolds compris entre 400 et 800, tandis que des améliorations importantes du transfert de masse étaient déjà observées à des valeurs de Reynolds aussi faibles que 30 [114]. Des méthodes de simulations numériques ainsi que des techniques expérimentales ont été développées depuis pour tenter d'élucider l'effet des vagues sur le transfert de masse [115 à 121].

Chapitre 4

La sulfonation des alkylbenzènes

dans les réacteurs à film

à paroi lisse

Dans ce chapitre nous étudions la sulfonation d'une charge de dodécylbenzène d'origine industrielle dans un réacteur à film tombant à paroi lisse de différentes longueurs. Pour cela, nous décrirons l'installation utilisée pour effectuer les essais de sulfonation, puis le protocole opératoire depuis la synthèse de SO_3 jusqu'à l'obtention de la pâte neutralisée, ensuite nous présenterons les résultats obtenus pour chacun des réacteurs ainsi que l'interprétation de ces résultats.

1.1.L'installation de sulfonation

Les essais de sulfonation effectués au cours de ce travail ont été menés sur l'installation de sulfonation du Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles. Cette installation a été réalisée dans le cadre d'un axe de recherche sur la synthèse des détergents à partir des matières issues du pétrole[89,122].

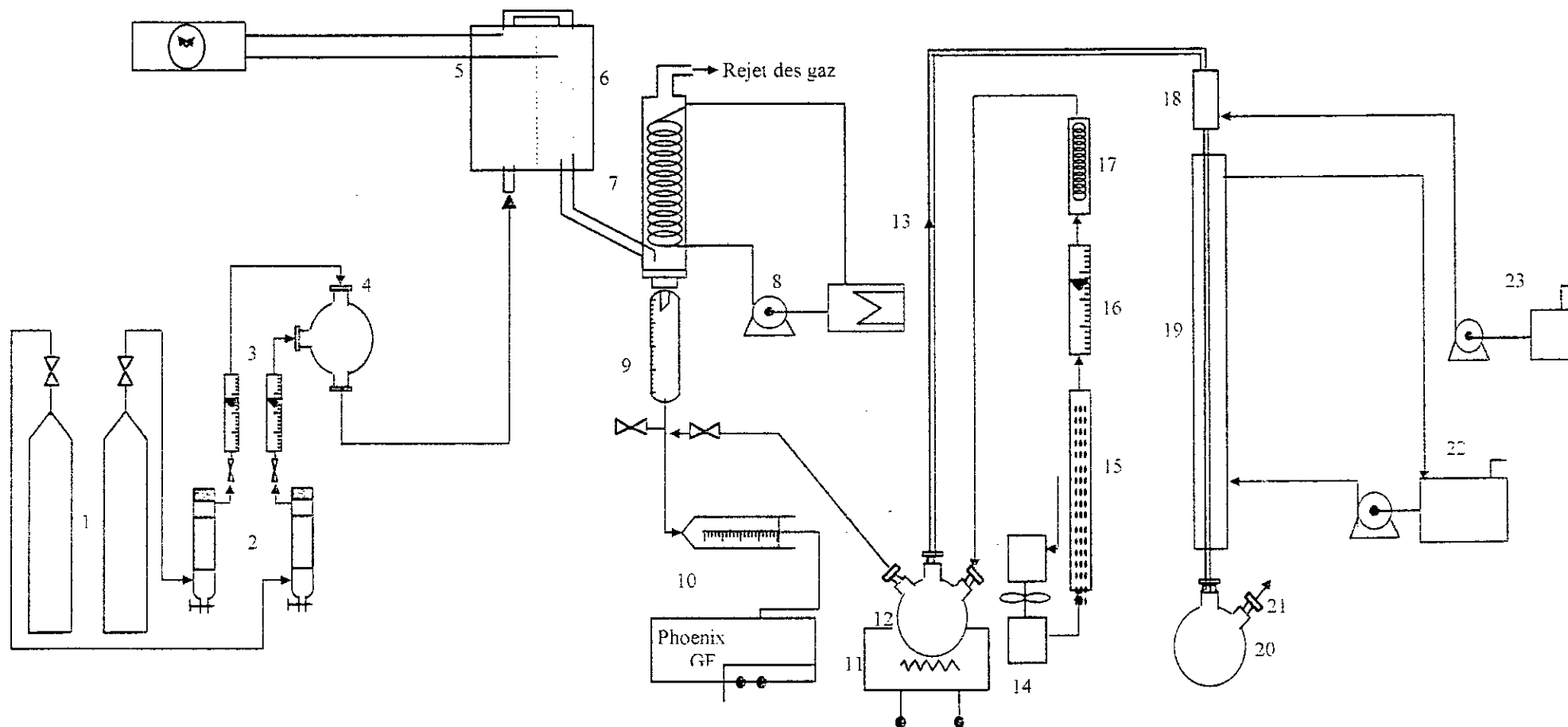
L'installation complète comporte deux parties : Une pour la synthèse de l'agent sulfonant qui est trioxyde de soufre liquide, selon le principe du procédé par contact et la partie sulfonation dont le réacteur à film est le principal élément. Le schéma de cette installation est représenté sur la figure 7.

a) L'installation de synthèse de l'agent sulfonant du trioxyde est composée des principaux éléments suivants:

- Four d'oxydation catalytique de SO_2 de 23,5 cm de longueur et de 2 cm de diamètre.
- Colonnes pour séchage des gaz SO_2 et O_2
- Burette de réception de SO_3 liquide
- Débitmètres pour SO_2 et O_2
- Réfrigérant à circulation d'eau
- Thermostats de régulation de température (préchauffeur des gaz et four).

Le procédé utilisé pour synthétiser le trioxyde de soufre est le procédé par contact. Il est préparé par passage d'un mélange en proportion stoechiométrique d'oxygène et de dioxyde de soufre sur un catalyseur à base de pentaoxyde de vanadium (V_2O_5 fourni par l'ENAD), à une température de 450 - 500 °C.

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.



1. Bouteille de gaz SO_2 et O_2
 2. Colonnes de ponce sulfurique
 3. Débitmètre de gaz
 4. Ballon d'équilibre
 5. Préchauffeur de gaz
 6. Four de synthèse garni par V_2O_5

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

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

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

Figure 7 : Schéma de l'installation de sulfonation en continu

Le produit doit être conservé à l'abri de l'humidité et à une température comprise entre 20 et 35°C afin d'éviter sa cristallisation.

L'étalonnage des débitmètres pour l'oxygène et pour le dioxyde de soufre et des thermostats du four catalytique (préchauffage et chauffage), a été effectué pour toutes les gammes de mesures nécessaires aux expériences.

Vu la toxicité du dioxyde de soufre, et sa très grande réactivité, l'étanchéité de l'installation est renforcée au niveau des raccords; l'utilisation de graisse (de type voltarep) résistante à l'action corrosive de SO₃ aux niveaux des rodages et des tubes en Téflon permet d'améliorer la sécurité de l'installation et d'éviter les problèmes de fuites et de mauvais fonctionnement. La manipulation de ce produit doit être menée avec beaucoup de précautions. Il faut en effet éviter toute trace d'humidité dans l'installation et contrôler rigoureusement la baisse de 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 SO₃, est nécessaire lors des manipulations avec ce produit extrêmement corrosif.

Afin d'optimiser le rendement de la réaction de synthèse de SO₃, les paramètres opératoires optimums de cette installation ont été recherchés[122], les valeurs retenues pour la synthèse de SO₃ utilisé pour les essais sont :

- 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

La pureté de SO₃ liquide synthétisé a été déterminée, en mesurant la quantité de SO₂ dissoute dans le SO₃, la méthode d'analyse chimique est le dosage par iodométrie[123]. Il a été trouvé que le SO₃ utilisé pour les sulfonations à un rapport molaire SO₂ / O₂ égal à 1,5 contient 0,7% de SO₂ qui est une valeur négligeable lors du calcul des rapports molaires SO₃ / DDB.

Les résultats obtenus lors de l'étude de la réalisation de cette installation permettent de conclure que l'installation de synthèse de SO₃ liquide est assez performante [122].

b) L'installation de sulfonation est composée des principaux éléments suivants:

- Réacteur à film tombant
- Evaporateur Température de l'eau de refroidissement : 20 - 22 °C de SO₃ liquide
- Compresseur d'air
- Distributeur
- Pompe d'alimentation
- Bain à circulation d'eau

4.2. Protocole opératoire

a) Production de SO₃

La mise en marche de cette partie d'installation comprend les étapes suivantes :

- 1) Mettre en route le chauffage du four catalytique.
- 2) 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.

- 3) Adapter la burette de réception de SO_3 à la sortie du réfrigérant. Celle-ci doit être parfaitement propre et sèche.
 - 4) Envoyer dans le four un courant d'oxygène selon le débit choisi pour le gaz SO_2 .
 - 5) Envoyer de l'eau tiède dans le réfrigérant. La température doit être supérieure à 17°C
 - 6) Lorsque la température de consigne du four de conversion 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 , nous procédons à l'arrêt de l'installation de SO_3 , comme suit :
- 7) Arrêter le chauffage du four.
 - 8) Fermer la bouteille d'oxygène.
 - 9) Couper la réfrigération.
 - 10) Laisser passer un courant de SO_2 pendant 5 minutes de façon à purger l'appareil, puis fermer la bouteille de SO_2 .
 - 11) Balayer l'appareil par un léger courant d'oxygène jusqu'à ce que la température du four soit inférieure à 100°C .

b) Essai de sulfonation

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

1. Mise en route du chauffage de l'évaporateur de SO_3 liquide.
 2. Mise en route de la réfrigération du réacteur à film ($T_{\text{eau}} \approx 20^\circ\text{C}$)
- Une fois la température de consigne de l'évaporateur atteinte :
3. Mise en route du compresseur d'air et réglage du débit selon le taux de dilution envisagé.
 4. Mise en route de la pompe d'alimentation de la charge.
 5. Transfert de l'anhydride sulfurique liquide dans la seringue électrique et mise en route de cette dernière

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

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

La réaction de sulfonation a lieu le long de tube entre le mélange gazeux et le liquide organique, l'acide sulfonique obtenu est récupéré dans un ballon placé à l'extrémité inférieure du réacteur à film.

Après production de la quantité désirée d'acide sulfonique, nous procédons ensuite à l'arrêt de, comme suit :

6. Arrêter la seringue électrique.
7. Couper le chauffage du vaporiseur de SO_3 .
8. Arrêter la pompe d'alimentation de la charge organique.
9. Arrêter le compresseur d'air
10. Couper la réfrigération du réacteur à film.

c) Neutralisation

A la fin de chaque sulfonation, une étape de vieillissement (maturation) de trente minutes est observée. Le produit est ensuite neutralisé par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 30 %. Une pâte aqueuse de substance active est obtenue

L'installation de sulfonation en continu, mise en place au laboratoire, peut accepter des longueurs de tube de réacteur pouvant aller jusqu'à deux mètres, notons que dans l'industrie, les longueurs sont de 6 mètre pour ce type de réacteur.

Trois réacteurs à film monotube en verre borosilicaté de 1,0, 1,5 et 2,0 m de longueur et 8 mm de diamètre intérieur ont été utilisés. Les trois réacteurs sont pourvus d'une double paroi où circule l'eau de refroidissement.

4.3. Plan d'expériences

L'étude de la sulfonation du dodécylbenzène linéaire a été menée en faisant varier les trois paramètres suivants (tableau 6): le rapport molaire SO_3/LAB , le taux de dilution du SO_3 et la longueur du réacteur. L'influence de chacun de ces paramètres opératoires sur le rendement en matière active et la couleur Klett des produits de réaction a été recherchée.

Tableau 6 : Paramètres opératoires de la sulfonation du LAB

Paramètre	Valeurs
Rapport molaire SO_3/LAB	1,00 ; 1,05 ; 1,10 ; 1,15 ; 1,20
Rapport de dilution du SO_3 (%vol.)	6; 8; 10; 12
Longueur du réacteur (m)	1,0 ; 1,50; 2,00

Le débit volumique du LAB est fixé à 269 ml/h (0,956 mole/h) pour toutes les expériences et les débits du SO_3 et de l'air sont ajustés de telle sorte à obtenir les rapports molaires SO_3/LAB et le taux de dilution SO_3/air désirés, à partir des rapport suivant :

Rapport molaire : $\text{RM} = D_{\text{SO}_3} / D_{\text{LAB}} \Rightarrow D_{\text{SO}_3} = \text{RM} D_{\text{LAB}}$

Rapport de dilution : $\text{RD} = D_{\text{SO}_3} / D_{\text{air}} \Rightarrow D_{\text{air}} = D_{\text{SO}_3} 100 / \text{RD}$

Pour tous les essais de sulfonation, alkylbenzènes d'origine industrielle a été utilisée. Les caractéristiques physico-chimiques de cette coupe sont données dans le tableau 7 [124].

Tableau 7: Caractéristiques physico-chimiques de la charge d'alkylbenzènes utilisée

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

4.4. Analyse et caractérisation des produits synthétisés

Les produits obtenus sont caractérisés par différentes méthodes d'analyse normalisées qui sont : [125 à 127]

- La teneur en matière active anionique (TMA)
- La couleur Klett (CK)
- La teneur en huile libre (THL)
- La teneur en sels inorganiques (TSI)

Deux propriétés physico-chimique des produits sont déterminées qui sont :

- La concentration micellaire critique (CMC)
- Le pouvoir moussant (S,d)

1.4.1. Teneur en matière active anionique

La teneur en matière active consiste en la mesure de la quantité de matière active anionique dans un échantillon donné. Le mode opératoire détaillé est rappelé en annexe 2.

Le tableau 8 regroupe les teneurs en matière active rapportées à la matière humide et sèche. Avant séchage, nos produits synthétisés dans les trois réacteurs renferment un pourcentage en matière active compris entre 32 et 69, après séchage, ce pourcentage s'élève de 65 à 96%

Tableau 8 : Variation de la teneur en matière active pour les trois réacteurs à paroi lisse

RM (%)	Réacteur de 1 mètre			Réacteur de 1,5 mètres			Réacteur de 2 mètres		
	RD (%V)	TMA0 (%)	TMA (%)	RD (%V)	TMA0 (%)	TMA (%)	RD (%V)	TMA0 (%)	TMA (%)
1,00	6	46,2	75,9	4	51,1	80,9	4	50,09	96,44
1,05		51,1	78,3		54,2	85,8		52,2	97,53
1,10		52,5	82,2		49,9	90,8		43,67	90,35
1,15		57,7	93,0		58,1	95,6		43,71	90,23
1,20			95,4		63,4	97,4		37,10	76,38
1,00		8	48,9		69,0	6		54,4	77,4
1,05	50,3		73,3	43,6	82,8		54,48	93,7	
1,10	46,8		77,6	54,4	88,0		50,29	95,6	
1,15	50,0		84,3	60,1	93,0		48,46	96,4	
1,20			90,4	64,5	96,0		51,25	81,4	
1,00	10		60,1	66,8	8		47,2	71,5	8
1,05		65,1	71,7	50,1		77,0	52,56	92,4	
1,10		57,0	76,2	52,2		82,4	50,39	93,0	
1,15		59,6	81,5	60,0		87,6	52,78	93,3	
1,20			87,7	54,4		92,6	57,00	96,4	
1,00		12		65,2		10	42,4	70,1	
1,05			70,8	51,1	75,9		53,60	91,1	
1,10			75,5	53,5	81,8		52,33	92,0	
1,15			79,4	55,9	85,6		55,10	92,6	
1,20			85,7	57,5	89,6		56,30	94,6	

Dans le réacteur de 1 mètre et pour un $RM=1$, et pour différents taux de dilution le pourcentage en matière active anionique varie entre 76 et 66,8. Pour le même rapport molaire et les taux de dilution, le réacteur de 1,5 mètre donne des produit dont les teneurs en matière active anionique varient entre 70 et 77 tandis que le réacteur de 2 mètres donne de teneurs en matière active anionique qui varient entre 86 et 96 %.

Nous remarquons que pour les mêmes conditions opératoires, La TMA augmente en fonction de la longueur du réacteur.

Les figures de 8 à 10 représentent l'évolution de la TMA en fonction du rapport molaire à un taux de rapport de dilution donné.

Les figures de 11 à 14 représentent l'évolution de la TMA en fonction du rapport de dilution à un rapport molaire donné. L'augmentation, dans ce cas, de la concentration de SO_3 dans l'air est obtenue en maintenant le débit de SO_3 constant tant en diminuant le débit d'air. Les résultats obtenus montrent que la TMA diminue avec l'augmentation du taux de dilution de SO_3 , dans la phase gazeuse à un rapport de dilution fixe.

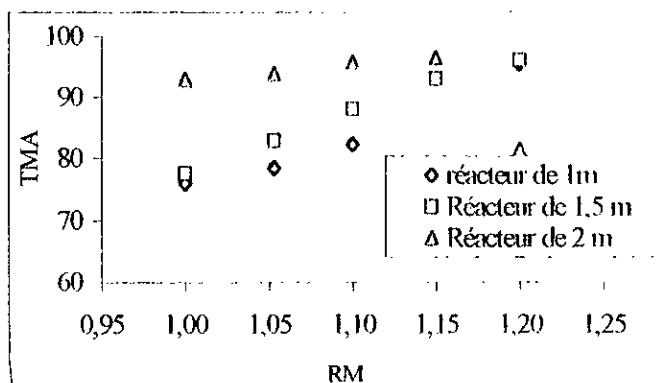


Figure 8: Evolution de la TMA en fonction du rapport molaire RM pour les trois longueurs du réacteur et pour un taux de dilution $\text{SO}_3/\text{air}=6\%$

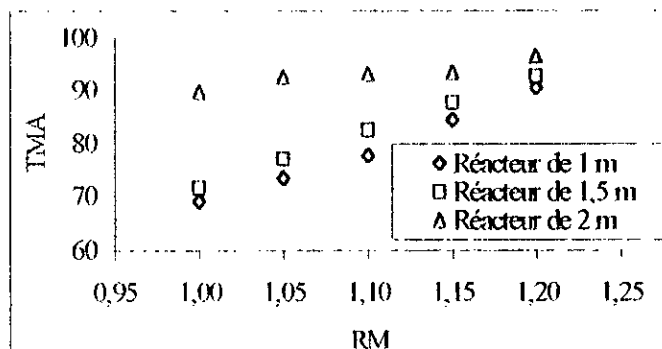


Figure 9: Evolution de la TMA en fonction du rapport molaire RM pour les trois longueurs du réacteur et pour un taux de dilution $\text{SO}_3/\text{air}=8\%$

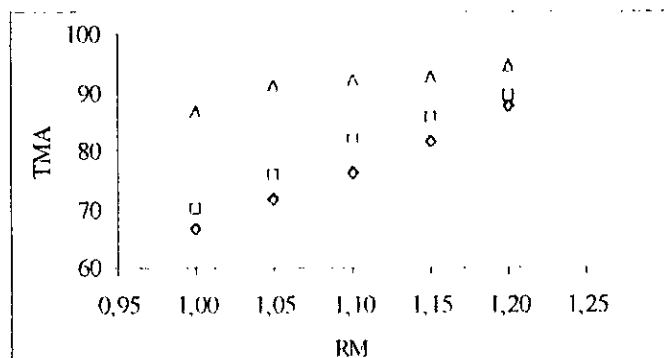


Figure 10: Evolution de la TMA en fonction du rapport molaire RM pour les trois longueurs du réacteur et pour un taux de dilution $\text{SO}_3/\text{air}=10\%$

Par contre, pour une longueur de tube de réacteur et un taux de dilution SO_3/air donné la teneur en matière active anionique augmente avec le rapport molaire SO_3/LAB . Ce résultat paraît contradictoire dans la mesure où à une concentration plus élevée du réactif correspond une diminution du rendement (en matière active). Pour un rapport molaire SO_3/LAB constant, la diminution du taux de dilution de SO_3 dans le gaz implique un plus grand débit de gaz et donc un régime plus turbulent de la phase gazeuse. Cette augmentation du débit d'air cause à son tour, un amincissement du film liquide ce qui a pour effet de diminuer la résistance de la phase liquide, dans le transfert de masse et un bon transfert de chaleur à travers le film. En outre, une augmentation du débit d'air implique une contrainte de cisaillement plus forte du gaz sur le film liquide entraînant un

renouvellement plus rapide du réactif liquide à l'interface et entraînant un avancement de la réaction.

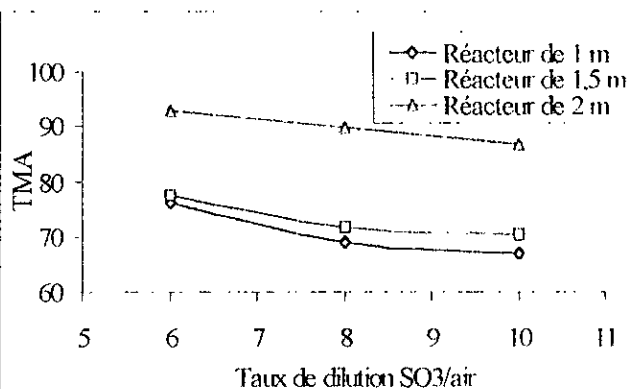


Figure 11: Evolution de la TMA en fonction du taux de dilution SO₃/air pour les trois longueurs du réacteur et pour un RM=1

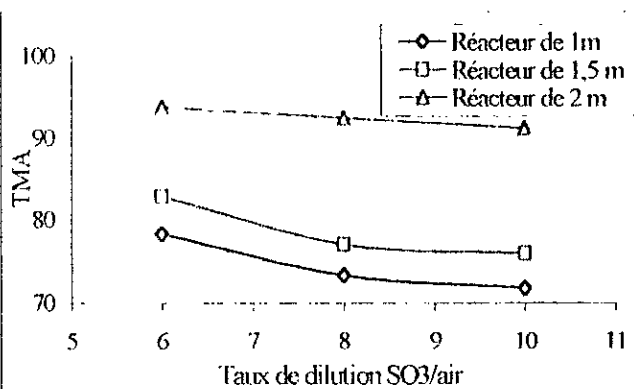


Figure 12: Evolution de la TMA en fonction du taux de dilution SO₃/air pour les trois longueurs du réacteur et pour un RM=1,05

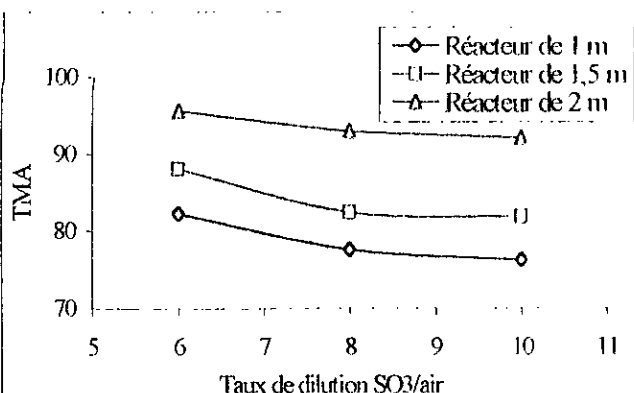


Figure 13: Evolution de la TMA en fonction du taux de dilution SO₃/air pour les trois longueurs du réacteur et pour un RM=1,10

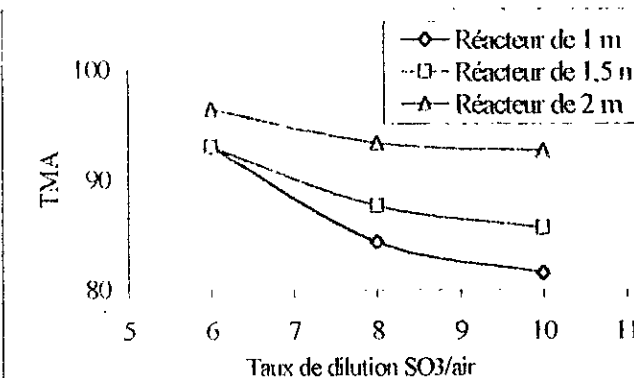


Figure 14: Evolution de la TMA en fonction du taux de dilution SO₃/air pour les trois longueurs du réacteur et pour RM=1,15

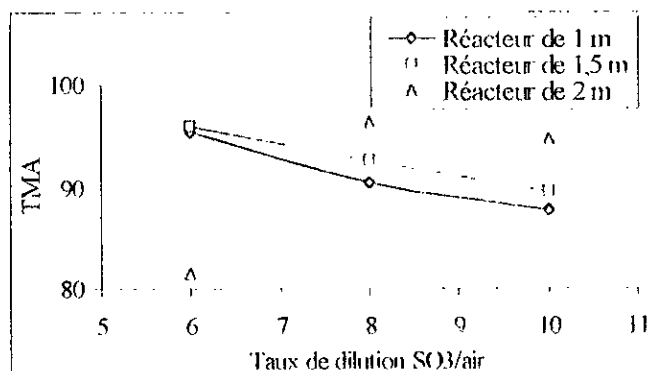


Figure 15: Evolution de la TMA en fonction du taux de dilution SO₃/air pour les trois longueurs du réacteur et pour RM=1,20

4.4.2. La couleur Klett

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

Pour estimer cette propriété nous avons opté pour la norme industrielle de détermination de la couleur Klett. L'essentiel du protocole opératoire est reproduit en annexe 3. Les valeurs de la couleur Klett sont regroupées dans le tableau 9.

Tableau 9 : Variation de la couleur Klett

RM(%)	Réacteur de 1 mètre		Réacteur de 1,5 mètres		Réacteur de 2 mètres	
	RD (%V)	CK	RD (%V)	CK	RD (%V)	CK
1,00	6	500	4		4	
1,05		795				
1,10		1602				
1,15		750				
1,20		25				
1,00	8	470	6	122	6	1500
1,05		1097		140		1800
1,10		200		155		1900
1,15		820		699		2000
1,20		40		245		280
1,00	10	640	8	102	8	1750
1,05		830		68		1040
1,10		420		79		1200
1,15		910		90		1400
1,20		1125		93		1800
1,00	12		10	40	10	185
1,05				1500		90
1,10				50		60
1,15				60		70
1,20				75		100

Les plus faibles valeurs sont obtenues pour le réacteur de 1,5 mètres et un RD=10%. Alors que les valeurs les plus élevées sont obtenues pour un réacteur de 2 mètres et un RD=6%.

Les figures de 16 à 18 représentent l'évolution de la couleur Klett en fonction du rapport molaire RM. Nous pouvons remarquer que la couleur Klett évolue, pour la plupart des cas, de manière erratique d'une expérience à l'autre et ne semble pas être en corrélation avec le rendement en matière active ou le rapport molaire, mais si nous excluons quelques points expérimentaux que nous considérons comme aberrants, dans le cas du réacteur de 2 m, nous pouvons conclure que la couleur Klett augmente globalement avec le rapport molaire.

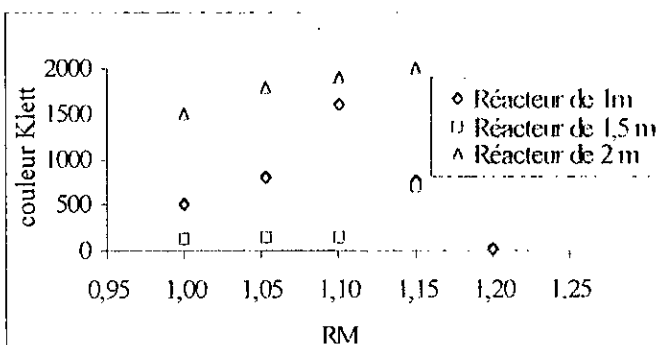


Figure 16: Variation de la couleur Klett en fonction du rapport molaire RM pour les trois longueurs du réacteur et pour un taux de dilution $SO_3/air=6\%$

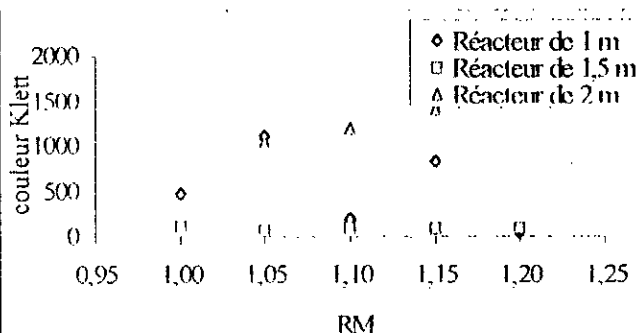


Figure 17: Variation de la couleur Klett en fonction du rapport molaire RM pour les trois longueurs du réacteur et pour un taux de dilution $SO_3/air=8\%$

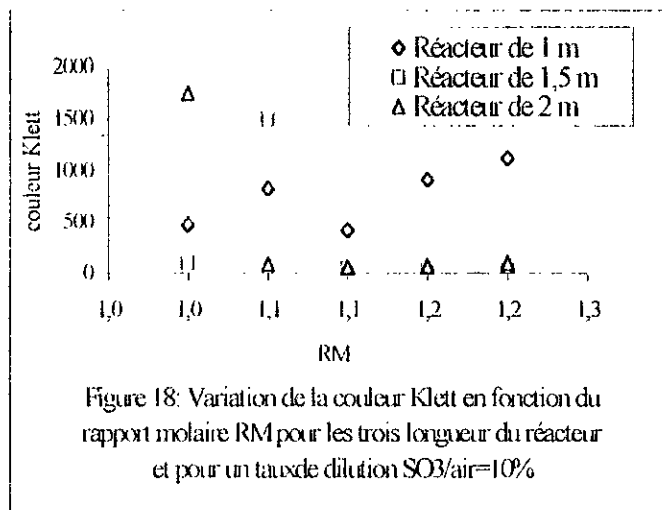


Figure 18: Variation de la couleur Klett en fonction du rapport molaire RM pour les trois longueurs du réacteur et pour un taux de dilution SO₃/air=10%

Un indice de couleur élevé est révélateur de la présence de produits secondaires, souvent de couleur foncée. Ces produits sont favorisés par des températures élevées ou de fortes concentrations en SO₃ durant la réaction. Ceci conduira fatalement à la dégradation de la couleur du produit, même à faible quantité, ils détériorent l'aspect des produits (coloration) et affecte la qualité.

Si la chaleur de la réaction développée n'est pas rapidement dissipée et contrôlée, la plupart des produits obtenus dans la réaction de sulfonation et principalement les esters sulfuriques sont très instables et ont tendance à se décomposer sous l'action de la chaleur et conduisent à la dégradation du produit.

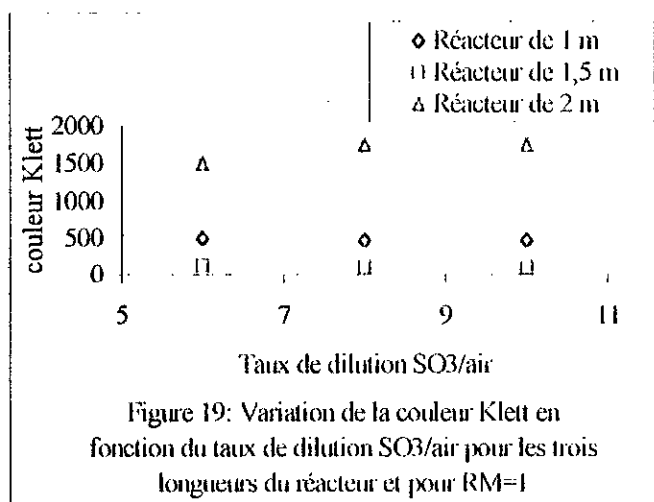


Figure 19: Variation de la couleur Klett en fonction du taux de dilution SO₃/air pour les trois longueurs du réacteur et pour RM=1

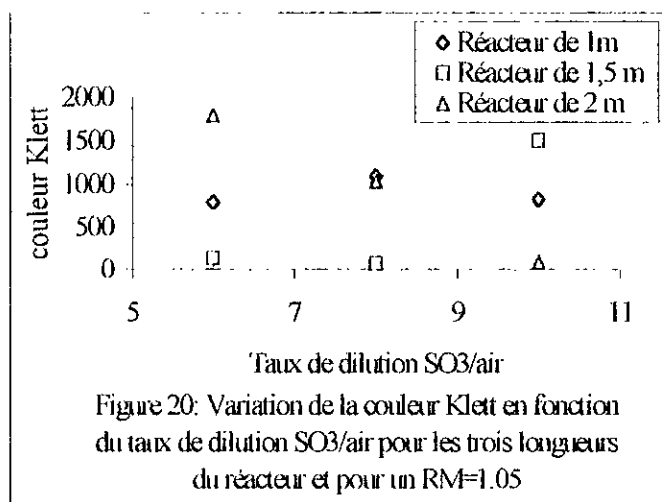


Figure 20: Variation de la couleur Klett en fonction du taux de dilution SO₃/air pour les trois longueurs du réacteur et pour un RM=1.05

4.4.3. Teneur en huile libre

Les produits que nous avons synthétisés ne sont pas des produits totalement purs, car la conversion, quoiqu'elle est élevée, n'est pas complète.

Pour cela nous avons procédé à la détermination de l'huile libre présente dans nos échantillons par une méthode d'analyse normalisée décrite en annexe 4. Le tableau 10 regroupe les résultats de l'analyse

Nous avons présenté la variation de la teneur en huile libre en fonction du rapport molaire sur les graphes 21, 22 et 23.

Tableau 10 : Variation de la teneur en huile libre pour les trois réacteurs à paroi lisse

RM(%)	Réacteur de 1 mètre		Réacteur de 1,5 mètres		Réacteur de 2 mètres	
	RD (%V)	THL(%)	RD (%V)	THL(%)	RD (%V)	THL(%)
1,00	6	14,8 9,6 8,0 5,1	4	0,86	4	0,34 0,33 0,64 0,83 8,58
1,05						
1,10						
1,15						
1,20						
1,00	8	20,0 16,0 15,6 3,1	6	0,20	6	0,52 0,43 0,35 0,29 0,15
1,05						
1,10						
1,15						
1,20						
1,00	10	15,4 13,3 4,2	8	3,0	8	0,65 0,45 0,40 0,36 0,24
1,05						
1,10						
1,15						
1,20						
1,00	12		10	2,1 6,91	10	3,83 1,59 0,95 0,72 1,02
1,05						
1,10						
1,15						
1,20						

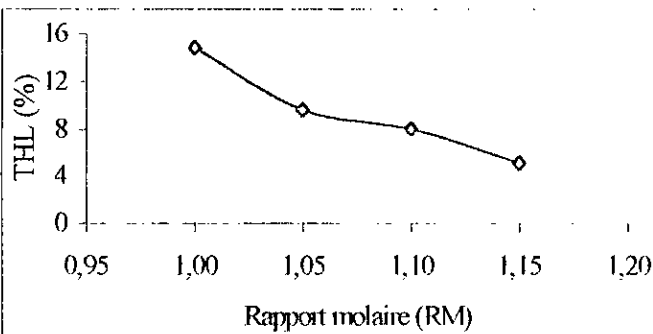


Figure 21: La variation de la teneur en huile libre (THL) en fonction du rapport molaire (RM) pour le réacteur de 1 m et un taux de dilution $SO_3/air=06\%$

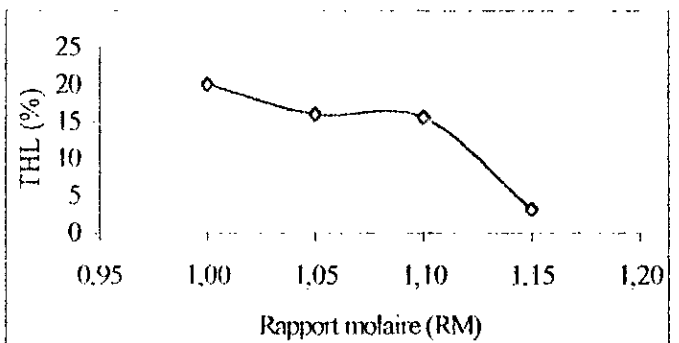


Figure 22: La variation de la teneur en huile libre (THL) en fonction du rapport molaire (RM) pour le réacteur de 1 m et un taux de dilution de $SO_3/air=08\%$

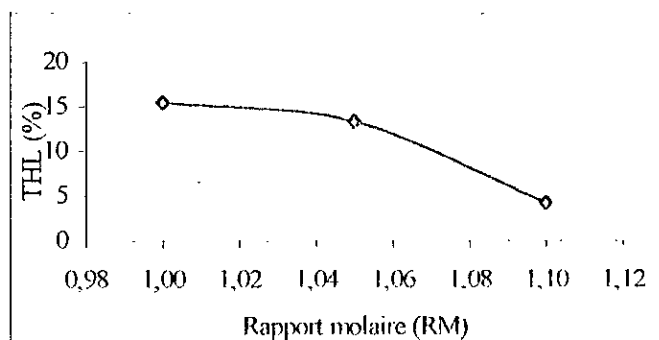


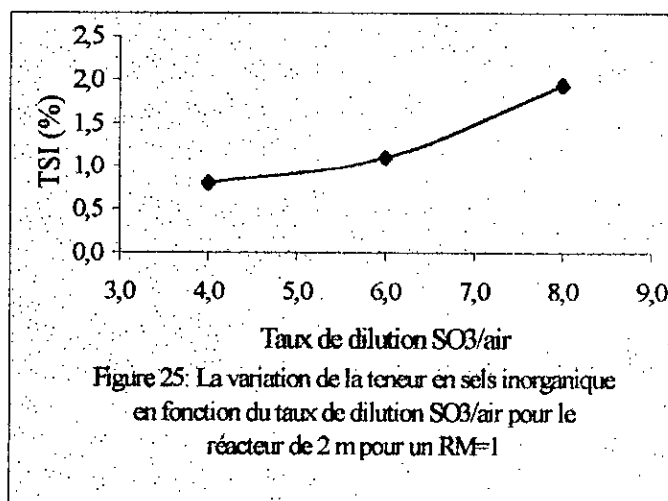
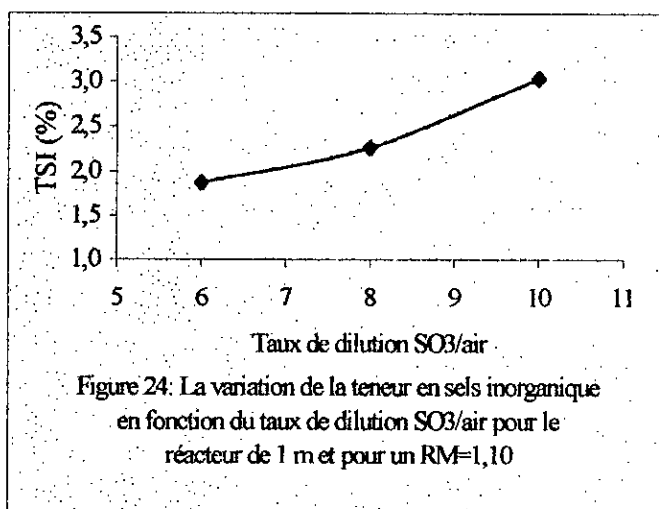
Figure 23: La variation de la teneur en huile libre (THL) en fonction du rapport molaire (RM) pour le réacteur de 1 m et un taux de dilution de $SO_3/air=10\%$

Nous constatons que la teneur en huile libre diminue avec le rapport molaire, et ce pour différent taux de dilution. Ceci veut dire que l'augmentation de la quantité de l'anhydride sulfurique fait augmenter la conversion d'où une diminution des insulfonés (huile libre).

4.4.4. Teneur en sels inorganique

Les produits synthétisés contiennent en outre des sels inorganiques à la suite de l'étape de neutralisation. Pour quantifier la teneur de sels nous avons utilisé la méthode normalisée de détermination des sels inorganiques. Le protocole opératoire est décrit dans l'annexe 5. Les résultats des analyses sont donnés dans le tableau 11.

Nous avons présenté la variation de la teneur en sels inorganique en fonction du taux de dilution sur les figures 24 et 25.



Nous avons remarqué que la teneur en sels inorganique la plus élevée est obtenue pour le réacteur de 1 m alors que les échantillons obtenus à partir du réacteur de 2 m ont donné des faibles teneurs en sels inorganiques. La teneur en sels inorganiques est liée directement à la quantité de l'acide sulfurique présente dans le produit de sulfonation du fait de l'humidité.

4.4.5. La concentration micellaire critique

La CMC peut être mesurée par différentes techniques expérimentales (conductivimétrie, tension superficielle, densité optique, etc...). Elle se manifeste en général par une rupture de pente dans la variation de ces propriétés en fonction de la concentration totale de tensio-actif. Parmi ces méthodes nous avons choisi la tensiométrie,

Nous avons mesuré la tension superficielle de nos produits. Les courbes donnant la tension superficielle en fonction de la concentration ont été tracées [126-127]. A partir de ces courbes nous avons remarqué que la tension superficielle diminue avec la concentration. La rupture de la courbe correspond à la CMC. Les produits synthétisés abaissent efficacement la tension superficielle de l'eau.

Le tableau 12 regroupe les valeurs des CMC ainsi que la tension superficielle correspondante pour chaque échantillon.

Nous remarquons que les valeurs de la CMC des échantillons obtenues par le réacteur de 2 mètres sont faibles voire très faibles par rapport à celles obtenues par le réacteur de 1 mètre et le réacteur de 1,5 mètres car la teneur de la matière active est plus élevée.

Tableau 12 : Variation de la concentration micellaire critique

RM (%)	Réacteur de 1 mètre			Réacteur de 1,5 mètres			Réacteur de 2 mètres		
	RD (%V)	γ (dynes/cm)	CMC (g/l)	RD (%V)	γ (dynes/cm)	CMC(g/l)	RD (%V)	γ (dynes/cm)	CMC(g/l)
1,00	6	31,6	0,20	4	39,6	0,18	4	45	0,0465
1,05		30,1	0,23		35,4	0,26		42,5	0,068
1,10		32,9	0,40		33,5	0,32		44,9	0,058
1,15		34,5	0,32		35,3	0,19		45,6	0,088
1,20					40,0	0,20			
1,00	8	35,5	0,31	6	46,0	0,20	6	44,7	0,090
1,05		29,8	0,32		42,0	0,25		45,0	0,035
1,10		32,2	0,28		40,5	0,28		45,4	0,037
1,15		32,0	0,25		46,5	0,23		55,8	0,053
1,20					37,8	0,29			
1,00	10			8	45,5	0,54	8	45,5	0,093
1,05					45,4	0,18		45,0	0,070
1,10					39,4	0,19		45,0	0,069
1,15					43,2	0,18		45,8	0,053
1,20					42,7	0,19		45,0	0,059
1,00	12			10	44,6	0,29	10	45,0	0,059
1,05					49,0	0,24		45,0	0,046
1,10					45,4	0,21		45,8	0,070
1,15					38,7	0,22		43,0	0,070
1,20					37,08	0,19		44,0	0,053

4.4.6. Le pouvoir moussant

Nous avons mesuré le pouvoir moussant des échantillons synthétisés. Il s'agit, en fait, de mesurer deux propriétés : la stabilité de la mousse (S) et le coefficient de cassage (d).

Nous rappelons l'essentiel de la norme d'analyse (ISO 696-1996).

La stabilité de la mousse est exprimée par la relation suivante : $S = V_{30} / (V_{30} - V_{300})$

Où V_{30} et V_{300} sont les volumes de mousse mesurés au bout de 30 et 300 secondes après la fin de l'écoulement.

V_t : volume de la mousse mesuré au bout d'un temps t à la fin de l'écoulement

V_0 : volume initial extrapolé à partir des courbes.

Nous avons exprimé le pouvoir moussant par ces deux grandeurs. Nous remarquons que la stabilité de la mousse augmente avec le rapport molaire et la teneur en matière active mais le coefficient de cassage varie dans le sens inverse ce qui nous permet de dire que plus la mousse est stable et plus elle est difficile à casser

Les produits synthétisés donnent une mousse stable ceci peut s'expliquer par la faible teneur en sous-produits (les sels inorganiques et l'huile libre) qui s'opposent à la formation de la mousse en se rassemblant à la surface et désorganisant le flux superficiel.

Tableau 13 : Variation du pouvoir moussant en fonction de différents paramètres

RM(%)	Réacteur de 1 mètre		Réacteur de 1,5 mètres			Réacteur de 2 mètres		
	RD (%V)	S	RD (%V)	S	d	RD (%V)	S	d
1,00	6	3,6	4	4	2,67	4	4,54	4,02
1,05		4,0		4,6	3,48			
1,10		5,8		5,6	2,67			
1,15		4,9		6,8	1,88			
1,20				7,4	2,90			
1,00	8	3,2	6	2,6	7,54	6	3,21	6,07
1,05		4,7		3,2	4,97			
1,10		4,2		4,6	2,20			
1,15		3,7		5,9	1,81			
1,20				6,8	1,27			
1,00	10		8	2,1	5,87	8	2,54	7,97
1,05				2,4	5,67			
1,10				2,9	4,61			
1,15				3,8	3,28			
1,20				4,7	3,22			
1,00	12		10	1,8	5,86	10	1,62	15,30
1,05				2,2	6,04			
1,10				2,7	5,71			
1,15				3,6	4,08			
1,20				4,0	3,71			

4.5. Conclusion

Au terme de ce chapitre nous avons effectué la sulfonation du dodécylbenzène, dans trois réacteurs à film de même diamètre intérieur (8mm), et de longueurs différentes. Nous avons caractérisé et déterminé les propriétés physico-chimiques des produits synthétisé par différentes méthode d'analyses. A chaque fois , l'influence du rapport molaire et le rapport de dilution sur le rendement et la qualité de la matière active synthétisée a été recherché.

Les produits que nous avons synthétisés présentent les propriétés tensio-actives (mousse et CMC) des détergents.

Le taux de matière active anionique augmente avec le rapport molaire SO_3/DDB pour un taux de dilution de SO_3 et une longueur de réacteur.

Un emploi excessif d'anhydride sulfurique pour essayer de diminuer le pourcentage des composés non sulfonés, a une influence négative sur la qualité de la matière active anionique, c'est à dire le rendement en matière anionique diminue quand le taux de dilution augmente.

Les résultats ont montré que l'agitation du film obtenue par l'augmentation du débit d'air, provoquant l'apparition des vagues en son sein, a plus d'effet que l'augmentation de concentration de SO_3 sur l'avancement de la réaction. De ce fait si l'anhydride sulfurique n'est pas suffisamment dilué dans l'air, il donne des produits secondaires ne présentant pas les propriétés requises pour être avantageusement employés, dans la fabrication des compositions détersives et cosmétiques

La comparaison entre les trois réacteurs a montré que la teneur en matière active anionique augmente avec la longueur du réacteur, un gain d'environ 20% a été obtenu en doublant la longueur du réacteur pour $\text{RM}=1$

Pour la commercialisation des produits de la sulfonation neutralisés, il est exigé qu'ils présentent des caractéristiques optimales notamment une bonne couleur. Le critère de couleur est d'une importance capitale, malgré la difficulté de le corrélérer d'une façon fine avec les paramètres opératoires.

Chapitre 5

La sulfonation des alkylbenzènes dans un réacteur à film à paroi ondulée

Il est connu que la sulfonation des compositions organiques par les mélanges air + SO₃, est une réaction extrêmement rapide et exothermique, elle est conduite préférentiellement dans des réacteurs à film dans lesquels le film organique est supporté par une paroi lisse.

Dans le but d'obtenir des produits sulfonés de haut degré de pureté et de bonne couleur, un grand nombre de travaux entrepris ces dernières années sur le plan du génie chimique fondamental, aussi bien théorique qu'expérimental [106-108]. Ces travaux tendent à prouver l'avantage de la modification de la géométrie de la paroi interne du réacteur, tant sur le plan de l'hydrodynamique que sur celui des transferts de chaleur et de matière. La mise en œuvre et l'utilisation de telles parois dans les réacteurs de sulfonation fait l'objet de cette partie. A cet effet, nous avons réalisé un réacteur à film à paroi ondulée.

L'objet des essais entrepris est de comparer globalement les résultats de cette sulfonation avec celle conduite dans le réacteur à film à paroi lisse de même longueur. Comme critère de comparaison, nous avons choisi deux propriétés du produit de réaction : la teneur en matière active anionique la couleur Klett et la teneur en huile libre.

5.1. Installation

Nous avons signalé plus haut que la modification de la géométrie de la paroi supportant le film avait comme objet principal celui d'améliorer les phénomènes de transfert de masse et de chaleur dans le système. Nous pensons que cette amélioration peut aussi avoir des incidences positives sur le déroulement de la réaction de sulfonation et notamment sur la qualité des produits de réaction. A cet effet, nous avons réalisé un réacteur à film de 1 mètre de longueur, présentant une paroi ondulée, et mené des essais de sulfonation sur ce réacteur. Les caractéristiques géométriques des ondulations de la paroi est donné sur la figure 26. Le réacteur est pourvu d'une double paroi où circule l'eau de refroidissement

L'installation a été déjà décrite dans le chapitre précédent. Elle comporte deux parties distinctes:

- Un réacteur de conversion catalytique du SO_2 pour la synthèse de l'agent sulfonant (figure 7);
- Une installation de sulfonation en continu pouvant accepter des longueurs de tube de réacteur à film allant jusqu'à deux mètres (figure 7).

Le protocole opératoire est similaire à celui de la sulfonation à film tombant à paroi lisse. Le LAB est introduit au sommet du réacteur par l'intermédiaire du même distributeur. L'anhydride sulfurique est injecté sous forme liquide à l'aide de la seringue électrique, puis vaporisé et mélangé dans un courant d'air sec selon le rapport de dilution désiré avant d'être envoyé au sommet du réacteur.

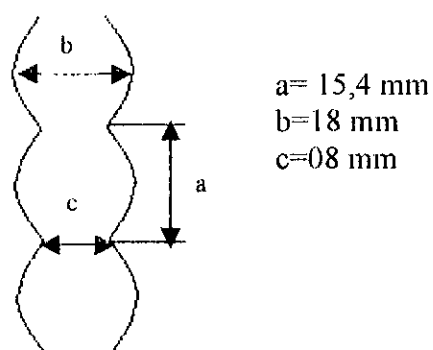


Figure 26 : Les caractéristiques géométriques des ondulations

5.2. Plan d'expériences

Pour pouvoir comparer les résultats avec ceux obtenus avec le réacteur à paroi lisse de 1 m de longueur, le même protocole opératoire est utilisé. Tous les paramètres opératoires, à l'exception de la géométrie de la paroi du réacteur, ont été scrupuleusement maintenus au même niveau dans les deux cas, et tout écart constaté dans la qualité des produits de réaction est attribué à la modification de la géométrie de cette paroi.

Le débit volumique du LAB est fixé à 269 ml/h (0,956 mole/h) pour chaque expérience les débits du SO_3 et de l'air sont ajustés pour obtenir les rapports molaires SO_3/LAB et SO_3/air désirés pour chaque essai.

A la fin de chaque sulfonation, une étape de vieillissement de trente minutes est également observée. Le produit est ensuite neutralisé par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 30 %. Une pâte aqueuse de substance active dont la couleur Klett est mesurée, est obtenue.

5.3. Analyse et caractérisation des produits synthétisés

Nous avons caractérisé les produits obtenus par le réacteur à paroi ondulée par trois méthodes d'analyse normalisées et qui sont les suivantes:

- La teneur en matière active anionique
- La couleur Klett
- Teneur en huile libre

Ces propriétés sont utilisées comme critère de comparaison entre le réacteur à paroi lisse et le réacteur à paroi ondulée.

5.3.1. Teneur en matière active anionique

Le mode opératoire détaillé est rappelé en annexe. Le tableau 14 regroupe les teneurs en matière active.

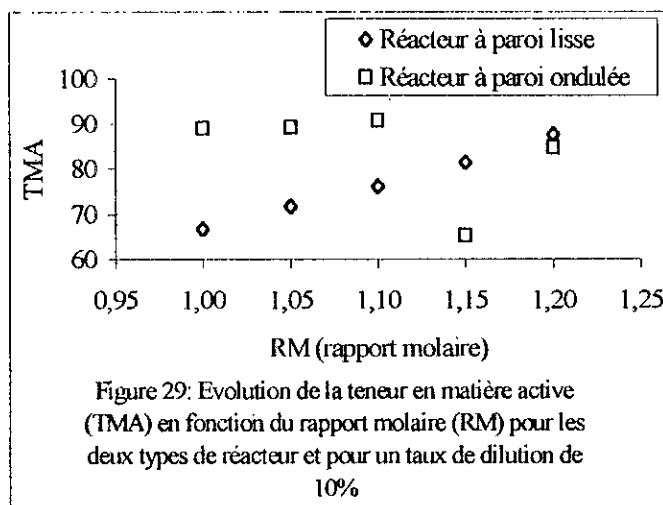
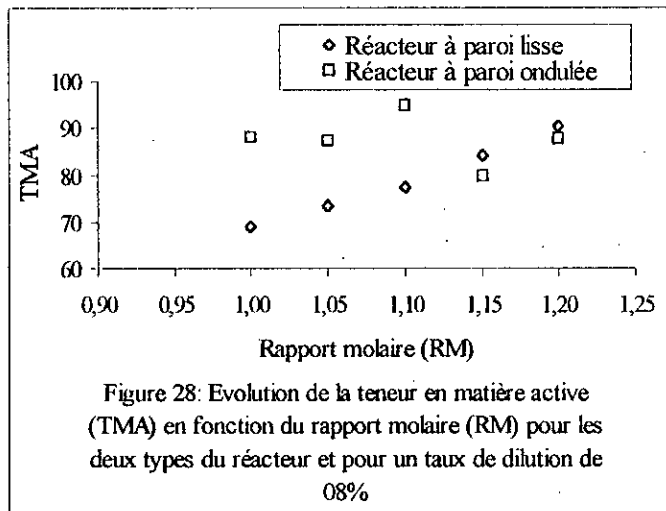
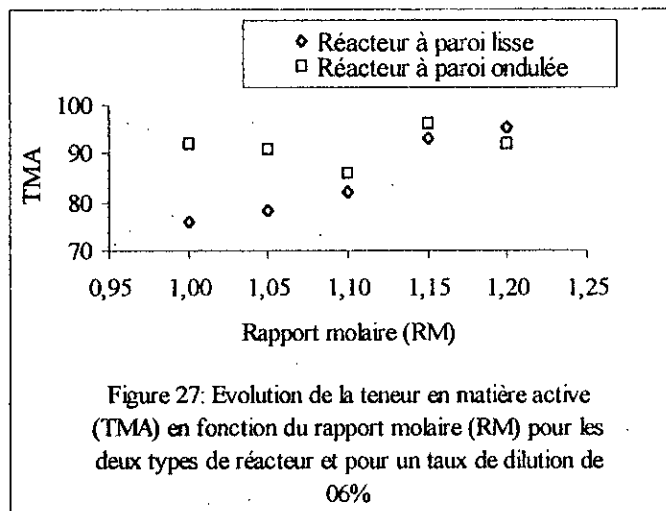
Tableau 14 : Teneur en matière active anionique dans le cas du réacteur à paroi ondulée

RM (%)	R D(%V)	D SO ₃ (mole/h)	D air (l/h)	TMA(%)
1,00	4	0,949	570	89,64
1,05		0,996	600	95,71
1,10		1,044	627	90,22
1,15		1,092	656	95,92
1,20		1,138	684	93,15
1,00	6	0,949	380	92,05
1,05		0,996	400	91,06
1,10		1,044	420	86,00
1,15		1,092	437	96,04
1,20		1,138	456	92,15
1,00	8	0,949	285	88,27
1,05		0,996	300	87,24
1,10		1,044	314	94,94
1,15		1,092	328	79,84
1,20		1,138	342	87,89
1,00	10	0,949	228	89,07
1,05		0,996	240	89,24
1,10		1,044	250	90,75
1,15		1,092	262	65,31
1,20		1,138	274	84,80

La teneur en matière active dans le produit obtenu avec le réacteur à paroi ondulée, pour RM=1 est de 92,05%, est nettement supérieure à celle du produit obtenu avec le réacteur à paroi lisse (75,9%).

Les figures de 27 à 29 représentent la variation de la teneur en matière active en fonction du rapport molaire pour les deux types de réacteurs, il est clair qu'au fur et à mesure que le rapport molaire augmente la teneur en matière active diminue pour le

réacteur à paroi ondulée, contrairement au réacteur à paroi lisse, ceci est bien remarqué sur les graphes 30 à 34 qui représentent la variation de la TMA en fonction du rapport de dilution, la courbe représentant le réacteur à paroi ondulée se trouve au dessus de la courbe représentant le réacteur à paroi lisse, puis elle passe en dessous quand le rapport molaire augmente.



Nous expliquons ceci par le fait que les ondulations jouent le rôle des micro réacteurs agités, améliorant les phénomènes de transfert de chaleur et de matière, ce qui a fait augmenter la teneur en matière active mais ceci a été pour des faibles valeur du rapport molaire, alors que pour des valeurs élevées, ces microréacteurs se comportent effectivement comme étant des zones de stagnation défavorable à cause de la haute réactivité du réactif.

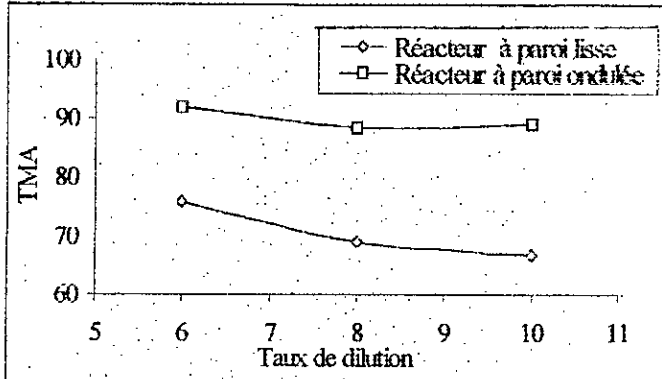


Figure 30: Evolution de la teneur en matière active en fonction du taux de dilution pour les deux types du réacteur et RM=1

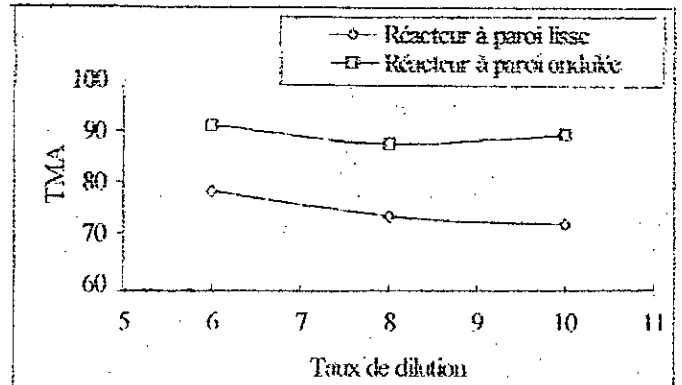


Figure 31: Evolution de la teneur en matière active (TMA) en fonction du taux de dilution pour les deux types de réacteur et RM=1.05

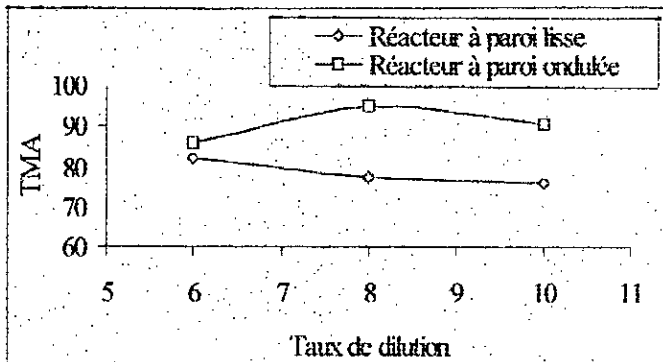


Figure 32: Evolution de la teneur en matière active (TMA) en fonction du tau de dilution pour les deux types de réacteur et RM=1.1

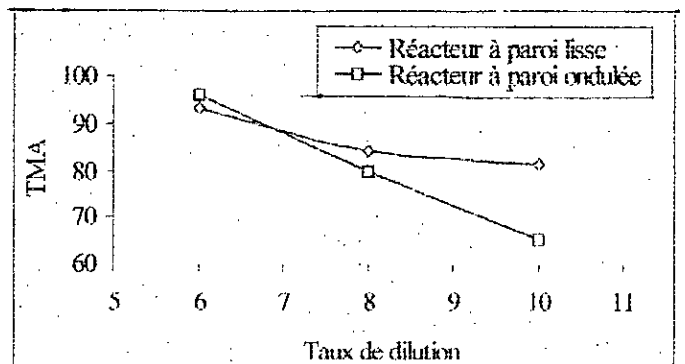


Figure 33: Evolution de la teneur en matière active en fonction du taux de dilution pour les deux types de réacteur et RM=1.15

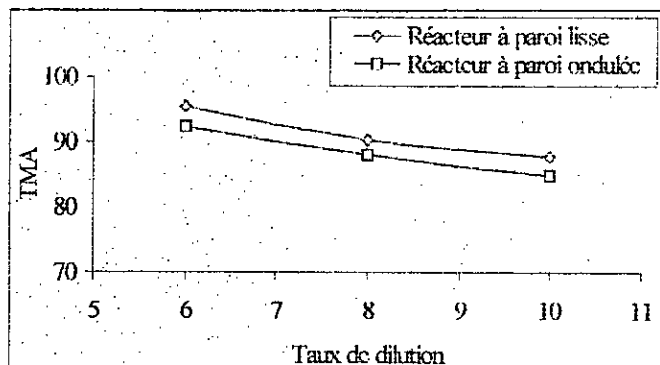


Figure 34: Evolution de la teneur en matière active en fonction du taux de dilution pour les deux types de réacteur et pour RM=1,2

5.3.2. La couleur Klett

L'essentiel du protocole opératoire de la méthode de détermination de la couleur Klett est reproduit en annexe 3. les résultats de l'analyse sont regroupés dans le tableau 15.

Tableau 15 : la couleur Klett dans le cas du réacteur à paroi ondulée

RD(%V)	6					8					10				
RM (%)	1,00	1,05	1,10	1,15	1,20	1,00	1,05	1,10	1,15	1,20	1,00	1,05	1,10	1,15	1,20
CK	1250	240	300	300	350	440	250	200	1750	17000	27,5	1450	700	798	398

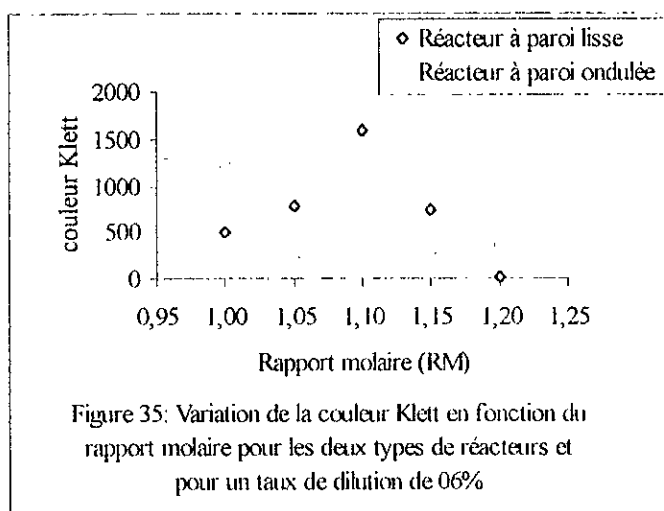


Figure 35: Variation de la couleur Klett en fonction du rapport molaire pour les deux types de réacteurs et pour un taux de dilution de 06%

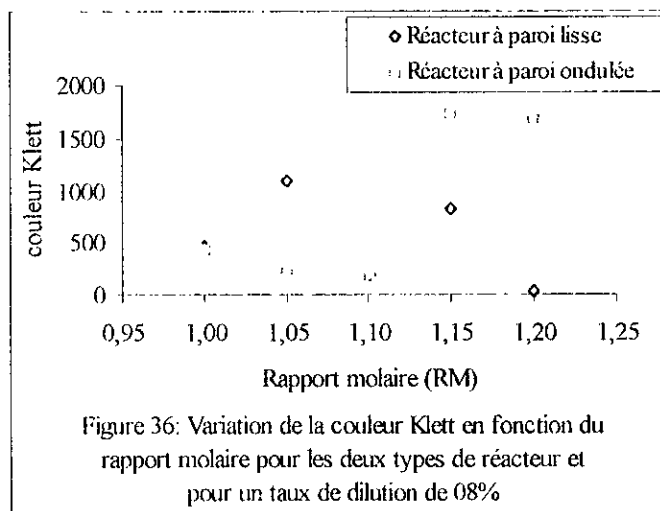


Figure 36: Variation de la couleur Klett en fonction du rapport molaire pour les deux types de réacteur et pour un taux de dilution de 08%

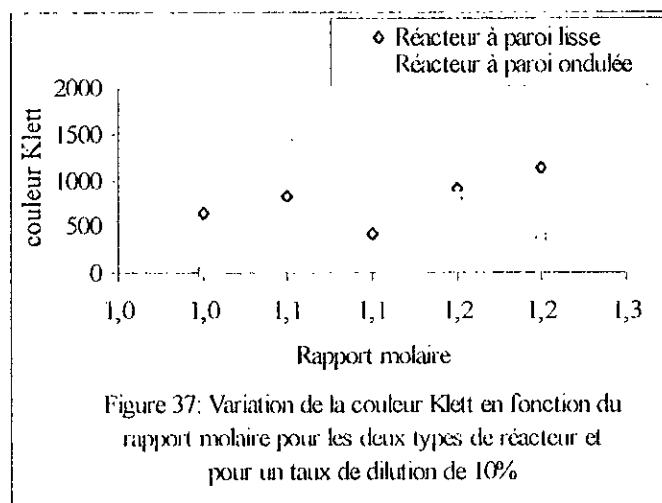


Figure 37: Variation de la couleur Klett en fonction du rapport molaire pour les deux types de réacteur et pour un taux de dilution de 10%

Un examen attentif des figures de 35 et 37 montre, si nous excluons quelques points que nous considérons comme aberrants, qu'une grande partie des points représentant la couleur Klett, obtenus à partir des résultats du réacteur à paroi ondulée, se trouvent au dessous de ceux obtenus à partir des résultats du réacteur à paroi lisse ce qui nous laisse dire que la couleur Klett semble être améliorée par le réacteur à paroi ondulée. Les variations aléatoires de celle-ci rendent très difficile de la corrélérer avec le rapport molaire et le rapport de dilution.

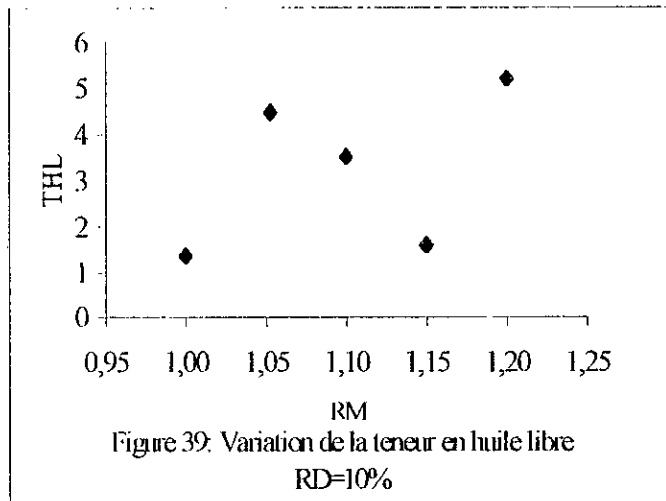
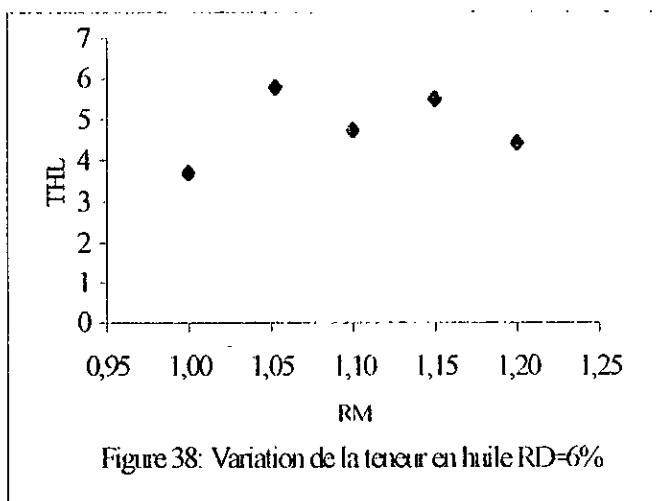
5.3.3. Teneur en huile libre

Les produits que nous avons synthétisés ne sont pas des produits totalement purs. Nous avons procédé à la détermination de l'huile libre présente dans nos échantillons par une méthode d'analyse normalisée décrite en annexe 4. Le tableau 16 regroupe les résultats de l'analyse

Le tableau 16 : variation de la teneur en huile libre

RD(%V)	6					10				
RM (%)	1,00	1,05	1,10	1,15	1,20	1,00	1,05	1,10	1,15	1,20
THL(%)	3,71	5,79	4,75	5,50	4,43	1,37	4,47	3,52	1,06	5,2

Nous avons déterminé la teneur en huile libre par la méthode d'analyse normalisée décrite en annexe 4. Les résultats sont regroupés dans le tableau 16, la comparaison de ces valeurs avec celles obtenues pour un réacteur de 1 mètre à paroi lisse, montre qu'elles sont inférieures. Ce qui était prévisible car la conversion est plus élevée dans le réacteur à paroi ondulée.



Les figures 38 et 39 représentent la variation de la teneur en huile libre en fonction du rapport molaire. Cette variation est aléatoire, nous ne pouvons pas la corrélérer avec le rapport molaire, par contre nous pouvons dire que les valeurs obtenues pour RD=10 % sont plus faibles que celles obtenues pour RD=6%.

5.4.Conclusion

Les résultats ont montré que la teneur en matière active dans le produit obtenu avec le réacteur à paroi ondulée est plus élevée, pour les faibles valeurs du rapport molaire SO₃/LAB. Au fur et à mesure que ce rapport augmente, la TMA diminue variablement d'une expérience à l'autre, au détriment des produits secondaires.

La couleur Klett du produit, est également sujette à des variations aléatoires comme dans le cas des réacteurs à paroi lisse et ne peut, ici non plus, servir de critère pour départager les deux types de réacteurs.

La teneur en huile libre est plus faible en la comparant avec le réacteur de 1 mètre, mais elle est aussi sujette à des variations aléatoires

Il reste toutefois, la possibilité d'explorer plus en détail, les performances du réacteurs à paroi ondulée dans le domaine des faibles valeurs du rapport molaire, par exemple entre 1,0 et 1,5.

Chapitre 6.

Sulfonation des α -oléfines

Dans ce chapitre, nous allons traiter la sulfonation en discontinu et dans un réacteur à film tombant d'une charge d' α -oléfines (AO) et plus précisément d'un mélange équimolaire de C₁₄-C₁₆ de caractéristiques bien déterminées.

Nous présentons le dispositif expérimental utilisé pour la sulfonation, les conditions opératoires, les précautions à prendre et les résultats obtenus par chacun des deux procédés ainsi que leurs interprétations.

6.1.Sulfonation en discontinu

6.1.1.Installation

L'installation de la sulfonation est la même utilisée pour la sulfonation du dodécylbenzène, elle comprend deux parties :

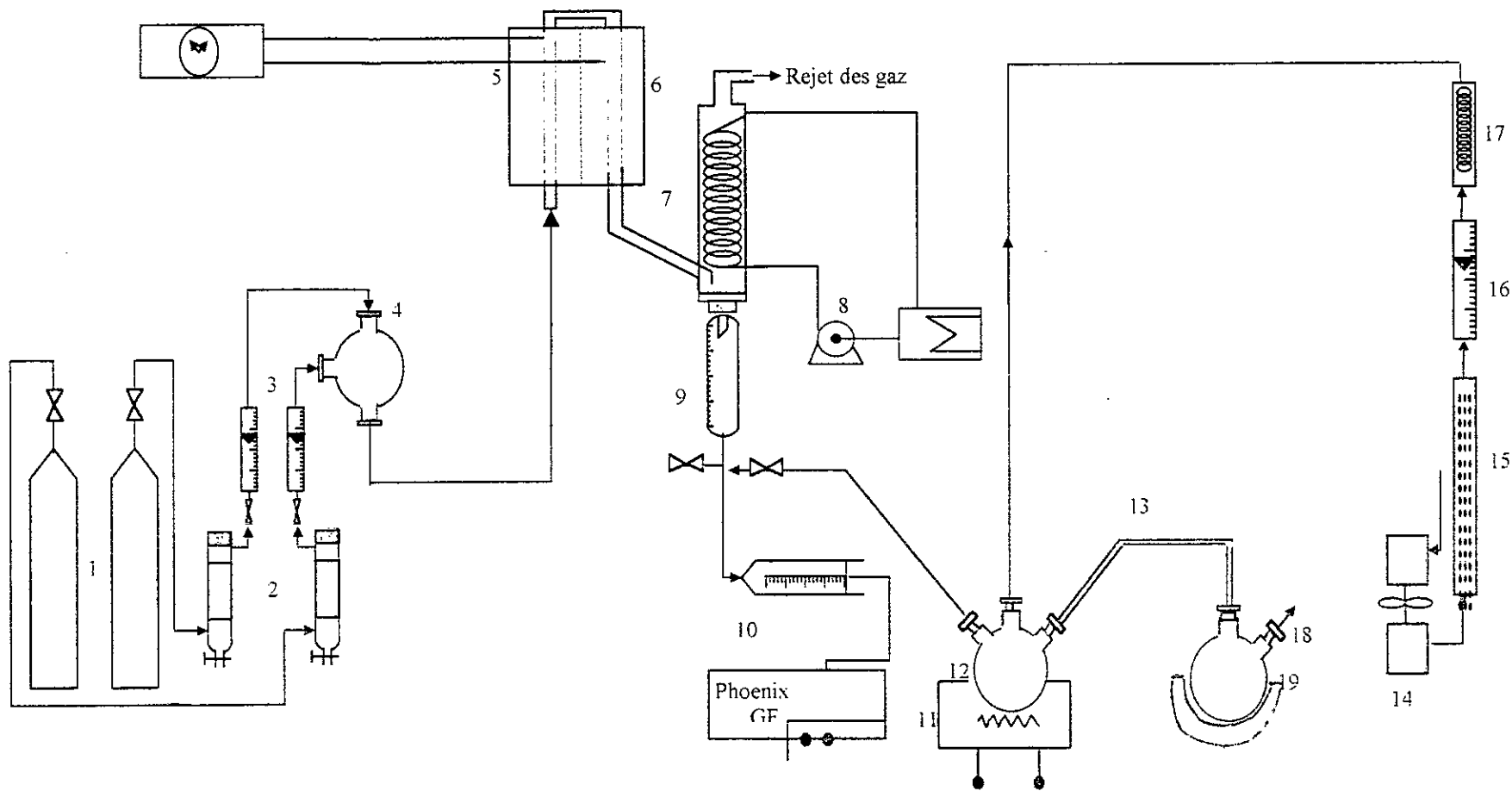
- La partie de synthèse de l'anhydride sulfurique
- La partie sulfonation

Pour effectuer les essais de sulfonation en discontinu des α -oléfines, une petite modification a été faite sur l'installation précédente, le tube de 1 m a été démonté, et l'évaporateur de SO₃ a été raccordé au ballon par un tube en Téflon.

Le schéma donné en figure 40 présente les éléments principaux du dispositif expérimental. Le réacteur en batch est un ballon à deux cols, le premier col est raccordé à l'évaporateur à l'aide d'un petit tube en Téflon de faible diamètre qui assure le passage du mélange sulfonant dans la charge organique, le second permet d'évacuer les gaz. Le ballon est aussi muni d'un petit barreau magnétique pour l'agitation du mélange réactionnel

6.1.2.Plan d'expériences

Pour la sulfonation en discontinu des α -oléfines, deux paramètres ont été fait varier, le rapport molaire SO₃/AO et le rapport de dilution du SO₃ dans l'air. L'influence de ces paramètres



- 1. Bouteille de gaz SO_2 et O_2
- 2. Colonnes de ponce sulfurique
- 3. Débitmètre de gaz
- 4. Ballon d'équilibre
- 5. Préchauffeur de gaz
- 6. Four de synthèse garni par V_2O_5

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

- 13. Tube en téflon
- 14. Compresseur d'air
- 15. Colonne remplie de gel de silice
- 16. Débitmètre d'air
- 17. Préchauffeur d'air
- 18. Rejet des gaz résiduels
- 19. Réacteur en batch

Figure 40 : Schéma de l'installation de sulfonation en discontinu

opératoires a été recherchée et ce en caractérisant l'acide sulfonique neutralisé par différentes méthodes d'analyses normalisées.

Le rapports molaire SO_3/AO varie de 1 à 1.16 avec un incrément de 0,02.

Deux valeurs du taux de dilution ont été prises, sont 6% et 4%.

Le débit molaire des α -oléfin est fixé à 0,772 mole/h pour toutes les expériences, les débits du SO_3 sont calculés à partir du rapport molaire, et les débits d'air sont calculés à partir des rapports de dilution choisis.

6.1.3. Protocole opératoire

Le protocole opératoire, a été déjà décrit dans un chapitre précédent, nous citons ici les précautions à prendre dans le cas de la sulfonation en batch :

- Il faut maintenir la température du SO_3 liquide entre 17 et 32°C afin d'éviter la formation des cristaux blancs qui pourraient boucher le mince tube en Téflon ;
- Il faut aussi assurer une bonne agitation (continue et uniforme) du mélange réactionnel afin d'obtenir une sulfonation uniforme de toute la masse liquide.
- Il est impératif de vérifier à chaque fois l'état du tube en Téflon qui assure le barbotage de l'agent sulfonant dans la charge. Au fur et à mesure que la réaction avance, la viscosité du mélange réactionnel augmente, de ce fait le risque de formation de bouchons à l'extrémité du tube augmente. Afin d'y remédier, il faut penser à faire des entailles au niveau de l'extrémité du tube en Téflon et nettoyer cette extrémité entre deux expériences.
- Il faut aussi vérifier, avant le lancement même de la synthèse du SO_3 , l'état des tubes d'évacuation des gaz afin d'éviter les problèmes de fuites où de bouchage au niveau de l'installation.
- Au début et à la fin de chaque sulfonation, nous avons mesuré la température de l'eau de refroidissement et celle de l'acide sulfonique au moment de l'ouverture du ballon. En général, la température de l'eau de refroidissement varie entre 15 et 20 °C et celle de l'acide sulfonique entre 27 et 35 °C.

A la fin de chaque sulfonation, nous obtenons, de l'acide sulfonique visqueux et de couleur foncée. Avant de procéder à la neutralisation de l'acide sulfonique, il est nécessaire de le laisser "vieillir" pendant 10 minutes environ pour laisser le temps aux produits intermédiaires de se convertir en acide sulfonique.

La neutralisation est effectuée avec de la soude à 30 % jusqu'à un pH légèrement basique. Cette opération doit être conduite sous agitation mécanique, en veillant à refroidir le bûcher (opération très exothermique, chaleur de neutralisation ≈ 100 kJ/g mol [34]).

6.1.4. Analyse des tensio-actifs synthétisés

Les produits obtenus ont fait l'objet d'essais normalisés [130], portant sur:

- La teneur en matière active anionique
- La couleur Klett

- La teneur en huile libre pour quelques échantillons
- La teneur en sels inorganiques pour quelques échantillons

Deux propriétés physico-chimiques des produits sont également déterminées, à savoir :

- La concentration micellaire critique (CMC)
- Le pouvoir moussant

6.1.4.1. Teneur en matière active anionique

Le mode opératoire détaillé est rappelé en annexe 2. Le tableau 17 regroupe les teneurs en matière active rapportées à la matière humide et sèche. Avant séchage, nos produits synthétisés dans les trois réacteurs renferment un pourcentage en matière active compris entre 37,6% et 47,9%, après séchage, ce pourcentage s'élève de 65,4% à 79,4%. Les produits contiennent une quantité d'eau considérable provenant de la neutralisation.

L'examen des résultats du tableau n° montre que la teneur en matière active anionique la plus élevée est de 79,40%, obtenue pour rapport molaire RM=1 et un taux de dilution de 3%, l'augmentation du rapport molaire pour un taux de dilution constant (4%) n'améliore pas la teneur en matière active, elle fluctue autour d'une valeur moyenne de 75%.

Tableau 17 : Teneur en matière active anionique dans le cas de la sulfonation en discontinu

RM(%)	1,00	1,02	1,04	1,06	1,08	1,10	1,12	1,14	1,16
RD (%)	3,00	3,00	3,00	3,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
TMA0 (%)	45,99	37,61	47,9	40,06	44,93	40,56	43,22	46,96	46,42
T eau (%)	42,12	50,01	39,26	38,78	41,44	45,50	40,89	37,9	40,31
TMA (%)	79,46	75,24	78,8	65,43	76,80	74,43	73,11	75,62	77,77

6.1.4.2. La couleur Klett

L'essentiel du protocole opératoire est reproduit en annexe 3. Les valeurs de la couleur Klett sont regroupées dans le tableau 18.

Tableau 18: La couleur Klett dans le cas de la sulfonation en discontinu

RM(%)	1,00	1,02	1,04	1,06	1,08	1,10	1,12	1,14	1,16
RD (%)	3,00	3,00	3,00	3,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
C K	1500	1750	1600	2000	1500	1750	2000	1600	1400

La couleur Klett des produits obtenus a donné des valeurs élevées supérieures à 1400, sa variation est aléatoire, ceci peut être attribué au fait que la charge organique est en contact brusque avec l'agent sulfonant.

6.1.4.3. Teneur en huile libre

Nous avons pu voir qu'une quantité d'huile est présente dans les produits synthétisés, car la conversion n'est pas complète. Pour cela nous avons procédé à la détermination de l'huile libre présente dans nos échantillons par la méthode d'analyse normalisée décrite en annexe 4. Le tableau 19 regroupe les résultats de l'analyse.

Tableau 19: Teneur en huile libre dans le cas de sulfonation en discontinu

RM (%)	1,00	1,02	1,04	1,06	1,08	1,10	1,12	1,14	1,16
RD (%)	3,00	3,00	3,00	3,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
THL (%)	3,29	4,04	5,50	8,37	9,09	10,63	9,49	11,06	10,61

La teneur en huile libre est excessive, ceci a été remarqué expérimentalement. En effet, tous les produits obtenus contiennent une quantité considérable de l'huile libre (insulfonés). La valeur la plus faible (3%) est obtenue pour la teneur en matière active la plus élevée.

6.1.4.4. La concentration micellaire critique

Nous avons mesuré la tension superficielle de nos produits. Le tableau 20 regroupe les valeurs de la CMC ainsi que de la tension superficielle correspondante pour quatre échantillons.

Tableau 20: Concentration micellaire critique et tension superficielle dans le cas de la sulfonation en discontinu

RM (%)	RD (%)	CMC (g/l)	γ (dynes/cm)
1	3	0,274	27,9
1,04	4	0,255	28,0
1,06	3	0,567	29,2
1,08	4	0,356	31,1

La valeur de la tension superficielle la plus élevée est de 31,1 dynes/cm, cette valeur est assez faible en la comparant à celle de l'eau mais. Nous constatons que les composés que nous avons préparés abaissent efficacement la tension superficielle de l'eau.

Les CMC sont plus ou moins élevées. Ceci peut être interprété par la contribution de l'huile libre à l'adsorption.

3.1.4.5. Le pouvoir moussant

Nous avons mesuré le pouvoir moussant des échantillons synthétisés. Il s'agit, en fait, de mesurer deux propriétés : la stabilité de la mousse (S) et le coefficient de cassage (d).

Tableau 21: Le pouvoir moussant dans le cas de la sulfonation en discontinu

RM(%)	1,00	1,02	1,04	1,06	1,08	1,10	1,12	1,14	1,16
S	15,67	12,33	10,05	16,50	10,50	13,67	8,25	8,60	8,50
d .10 ⁴	0,95	1,22	1,45	0,90	1,45	1,10	1,87	1,79	1,81

Les échantillons le plus moussant est celui qui a la teneur en matière active la plus élevée, mais le coefficient de cassage est le plus faible.

Nous remarquons aussi que les échantillons obtenus pour des rapport molaires élevés(1,12-1,20) donnent moins de mousse mais leurs coefficient de cassage sont élevés, ceci peut être attribué à la présence de l'huile libre qui désorganise la mousse.

6.2.Sulfonation en continu

Nous avons entrepris dans cette partie la sulfonation des α -oléfines en continu dans un réacteur à film à paroi lisse de un mètre de longueur. Nous reproduisons ci-après les résultats de sulfonation du mélange équimolaire de n-tétradécène et n-hexadécène.

Le protocole opératoire est similaire à celui suivi pour la sulfonation du dodécylbenzène.

6.2.1.Plan d'expériences

Pour effectuer les essais de sulfonation en continu des α -oléfines, rien n'a été modifié dans l'installation précédente (figure n°01). Nous avons remplacé seulement le réservoir rempli avec le LAB par un autre rempli par le mélange d' α -oléfines

Le débit molaire des α -oléfines est fixé à 0,772 mole/h pour toutes les expériences et les débits du SO₃ et de l'air sont ajustés de telle sorte à obtenir les rapports molaires SO₃/LAB et le taux de dilutionSO₃/air désirés.

Le rapport molaire de SO₃ est fixé à 1,06.

Deux valeurs du taux de dilution ont été prises, sont 4% et 6%, à partir de celles-ci nous pouvons calculé les valeurs de débits volumique d'air

6.2.2.Analyse et caractérisations des produits synthétisés

Les échantillons obtenus ont fait l'objet de la série d'analyses suivantes :

- La teneur en matière active anionique (TMA)
- La couleur Klett(CK)
- La teneur en huile libre (THL)
- Le pouvoir moussant (PM)

Le tableau 22 rassemble les résultats d'analyses de la sulfonation en continu dans le réacteur à film tombant de 1 mètre.

Tableau 22 : Résultats d'analyses dans le cas de la sulfonation en continu

T(%)	TMA0(%)	TMA2(%)	THL(%)	C K	S	d.10 ⁴
4	35,69	60,45	21,45	1625	4,71	3,45
6	35,31	59,00	20,23	1750	4,33	3,79

les résultats de la sulfonation des α -oléfinés en continu dans le réacteur à film tombant montrent que la teneur en matière active anionique est faible par rapport à celle obtenue dans le réacteur fermé, la teneur en huile libre est excessivement élevée ce qui signifie que la conversion est faible. La couleur Klett est du même ordre que celles mesurées pour les échantillons obtenus dans le cas de la sulfonation en discontinu.

6.3. Conclusion

la sulfonation en discontinu a donné des produits de qualité nettement meilleure que ceux issus du réacteur à film. Mais toujours est-il que la qualité du produit synthétisé notamment la teneur en huile libre et la couleur Klett est médiocre. Ceci est dû à la mise en contact brusque de la charge organique avec l'agent sulfonant, de ce fait, presque toutes les réactions secondaires qui engendrent la forte coloration ont lieu juste après le premier contact, le reste provient du mélange de la charge partiellement convertie avec le SO_3 frais.

La teneur en huile libre est excessivement élevée, malgré le respect scrupuleux des conditions opératoires les plus favorables pour conduire la sulfonation.

L'huile libre, en dépit de l'excès du SO_3 dans le batch ne peut pas être complètement éliminée. Ainsi, il semble difficile d'obtenir des produits de qualité suffisante avec un tel substrat, tout du moins sur notre installation. Une cascade de réacteurs, proposée comme procédé intermédiaire, pourra donner des meilleurs résultats.

Il faut signaler en passant, que la synthèse des α -oléfinés sulfonates (AOS) a été des plus difficiles à mettre en œuvre à l'échelle industrielle, en raison de la très forte exothermicité de la réaction. Le procédé industriel n'a connu réellement de succès qu'après la mise au point du réacteur TO de la « Lion Corporation » (dans les années 70) qui prévoit un distributeur très sophistiqué, permettant d'interposer entre la charge organique et le mélange sulfoné (SO_3 -air), un coussin d'air qui va tempérer l'action brutale du trioxyde de soufre, et donner des produits de qualité acceptable du point de vue couleur notamment [34,131].

Chapitre 7

Aspects génie chimique de la sulfonation dans un réacteur à paroi lisse

7.1. Introduction

Le but de cette partie est d'établir un modèle mathématique permettant d'illustrer les échanges de matière et de chaleur qui interviennent lors de la sulfonation de la matière organique (DDB) dans un réacteur à film tombant.

Ce modèle, une fois validé, permettra de déterminer l'influence, ainsi que l'importance des paramètres du procédé sur la sulfonation.

Il nous faut donc évaluer les différents échanges de matière et de chaleur de façon à obtenir le profil de conversion dans le réacteur, les profils de température à l'interface liquide-gaz, au sein du liquide et dans la phase gazeuse. Pour cela nous proposons d'étudier dans ce chapitre la sulfonation dans un réacteur à film tombant à paroi lisse, du point de vue génie chimique.

7.2. Transfert de matière

7.2.1. Rappel théoriques

Pour caractériser le transfert de matière dans une phase, on définit un coefficient partiel ou local de transfert de matière k_l en phase liquide ou k_g en phase gazeuse, en rapportant le flux d'absorption à une force motrice qui peut être, selon le coefficient, un gradient de concentration ou de pression partielle:

$$k_l = \frac{N}{C_{Ai} - C_A}$$

$$k_g = \frac{N}{P_A - P_{Ai}}$$

N : flux de transfert de matière (mole/s m²)

C_{Ai} : concentration du soluté A à l'interface (mole/m³)

C_A : concentration du soluté A au sein du liquide (mole/m³)

P_{Ai} : pression du soluté A à l'interface (Pa)

P_A : pression du soluté A au sein de la phase gazeuse (Pa)

k_l : coefficient local de transfert de matière dans la phase liquide (m/s)

k_g : coefficient local de transfert de matière dans la phase gazeuse (m/s)

Il est très difficile de déterminer expérimentalement les compositions à l'interface, on définit alors des coefficients de transfert de matière globaux K_l et K_g tels que :

$$K_l = \frac{N}{C_A^* - C_A}$$

$$K_g = \frac{N}{P_A - P_A^*}$$

Avec P_A^* et C_A^* des grandeurs fictives qui représentent respectivement la pression partielle et la concentration d'une phase qui serait en équilibre avec des mélanges de concentration C_A et de pression partielle P_A [132,133].

7.2.2. Modèles de transfert de matière

Les phénomènes de transfert de matière dans les opérations unitaires de génie chimique sont souvent complexes car diffusion, convection et réaction chimique ont lieu simultanément. Aussi nous avons recours à des modèles simplifiés pour simuler des situations réelles et tenter de représenter aux mieux les caractéristiques du transfert de matière. La façon de procéder est différente selon que l'absorption a lieu en présence ou non de réaction chimique. Plusieurs modèles de transfert de matière ont été donc proposés s'appuyant sur des hypothèses différentes [134 à 138]:

- Modèle du double film de Lewis et Whithman (1924)
- Modèle de pénétration de Higbie (1935)
- Modèle de Kishinsky (1951)
- Modèle de renouvellement de surface de Danckwerts (1951)
- Modèle en Bakowski (1954)
- Modèle du film-pénétration de Toor et Marchello (1966)
- Modèle de King (1966)
- Modèle de Moyes et coll (1992)

Nous présenterons le modèle le plus approchant, il s'agit du modèle de double film de Lewis et whitman [132]. Le lecteur trouvera des explications concernant les autres modèles dans G. Astarita (1967) [140], P. V. Danckwerts [141] en plus de ceux cités ci-dessus.

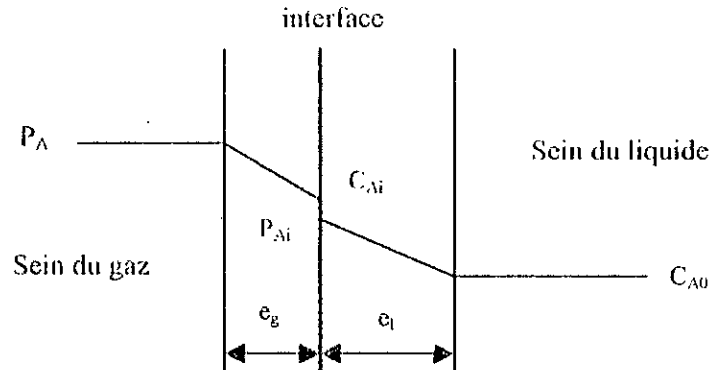


Figure 41 : Profil de concentrations, modèle de Lewis et Whitman.

Nernst [134] a proposé de rendre compte du transfert de matière entre des surfaces solides et un liquide agité par l'existence d'une couche du liquide liée au solide et à travers laquelle le transfert se fait par diffusion moléculaire. Suivant ce modèle la turbulence s'amortit à une certaine distance de la surface solide. Ce schéma a été étendu au cas de deux phases fluides en contact par Lewis et Whitman qui ont admis dans la zone de contact du liquide-gaz l'existence d'un film stagnant d'une certaine épaisseur. On suppose qu'au voisinage de l'interface l'écoulement est laminaire alors qu'il est turbulent au delà, et que la vitesse est parallèle à l'interface et ne dépend que de la surface à celle-ci. De même la composition au sein du liquide est maintenue constante par agitation turbulente. On considère qu'il n'y a pas de convection dans le film, le gaz dissous étant transporté exclusivement par diffusion moléculaire. A l'interface il n'y a aucune résistance et les concentrations en soluté dans la phase gazeuse et dans la phase liquide sont en équilibre. Ce modèle est représenté sur la figure 41.

Avec ces hypothèses, l'équation décrivant le transfert de matière est :

$$D_A \frac{d^2 C_A}{dx^2} = 0$$

D_A : coefficient de diffusion (m^2/s)

C_A : concentration du constituant A ($mole/m^3$)

Avec les conditions aux limites côté liquide :

$$\begin{aligned} x=0 & \quad C_A = C_{Ai} \\ x=e_l & \quad C_A = C_{A0} \end{aligned}$$

D'où le flux de transfert d'absorption :

$$\begin{aligned} N &= -D_A \left[\frac{dC_A}{dx} \right]_{x=0} \\ N &= \frac{D_A}{e_l} (C_{Ai} - C_{A0}) = k_l (C_{Ai} - C_{A0}) \end{aligned}$$

$$\text{soit } k_l = \frac{D_A}{e_l}$$

De même, côté gaz :

$$N = \frac{D_A}{e_g} (P_A - P_{A_i}) = k_g (P_A - P_{A_i})$$

$$\text{soit } k_g = \frac{D_A}{e_g}$$

Les épaisseurs e_l et e_g dépendent de la géométrie de la surface du réacteur, des propriétés physiques des réactifs et de l'agitation des phases. Elles sont le résultat des conditions hydrodynamiques de mise en contact du gaz et du liquide.

7.2.3. Absorption physique

Dans le cas où il y a transfert du soluté à travers l'interface de la phase gazeuse vers la phase liquide puis dissolution sans réaction dans la phase liquide. En appliquant le principe d'additivité des résistances et en négligeant la résistance interfaciale, le flux spécifique d'adsorption est donné par la relation :

$$N = k_g (P_A - P_{A_i}) = k_l (C_{A_i} - C_{A0})$$

N est le flux d'absorption ramené au volume de la phase liquide et à l'aire interfaciale entre le gaz et le liquide rapportée à l'unité de volume.

C_{A0} est la concentration du soluté A dans la phase liquide [132].

7.2.4. Absorption avec réaction chimique

Si on considère un système gaz-liquide contenant respectivement un soluté gazeux A et un réactif liquide B, A est transféré de la phase gazeuse vers la phase liquide où il se dissout et réagit.

La réaction a un double effet :

- L'augmentation de la capacité d'absorption du liquide et donc la force motrice du transfert est accrue.
- L'accroissement de la vitesse avec laquelle le soluté franchit l'interface pour passer dans le liquide et par conséquent,

Ce dernier effet est pris en compte dans les expressions du flux spécifique d'absorption en multipliant le coefficient partiel en phase liquide par un facteur appelé facteur d'accélération noté E.

Le flux spécifique d'absorption avec réaction chimique s'écrit donc :

$$N = k_g (P_A - P_{A_i}) = Ek_l (C_{A_i} - C_{A0})$$

Le facteur d'accélération E est le rapport du flux moyen d'absorption dans un liquide en présence de réaction chimique au flux d'absorption proprement physique s'il n'y a pas de gaz dissous au sein du liquide [140].

7.3. Bilan massique

Nous allons décrire les différents phénomènes qui auront lieu lors de la sulfonation du Dodécylbenzène par le mélange gazeux (l'oxyde sulfurique+air) dans un réacteur à film tombant. Le liquide à sulfoner descend sous l'effet de gravité de haut en bas sous forme de film mince sur une paroi verticale. Le mélange gazeux cohabite avec la phase liquide et descend également de haut en bas, donnant naissance à un écoulement diphasique à co-courant.

En haut du réacteur, le SO_3 dilué dans l'air, entre en contact avec le charge fraîche et réagit, le processus est contrôlé seulement par la diffusion de SO_3 de la phase gazeuse vers l'interface[142]. Dans la zone supérieure du réacteur la température du film est relativement basse, donc la solubilité de SO_3 dans le liquide est très élevée. L'essentiel de la réaction se produit dans cette zone.

Dans les zones du film où la conversion augmente, il y a formation de l'acide sulfonique, produit de la réaction caractérisé par une viscosité élevée, la résistance au transfert de matière dans le film liquide s'accroît et la diffusion de SO_3 dans le film diminue. Le flux de transfert de SO_3 diminue, de haut en bas du réacteur, du fait de la diminution de la concentration dans la phase gazeuse.

L'épaisseur du film est contrôlée par la viscosité du mélange réactionnel. Elle augmente de haut en bas.

En bas du réacteur où le taux de conversion est élevée, la vitesse de réaction est faible à cause de la diminution des concentrations.

Du point de vue de la thermodynamique et de la cinétique, il est connu que la réaction de sulfonation est fortement exothermique, elle est irréversible, totale, et quasi-instantanée.

Le modèle adapté repose sur les hypothèses simplificatrices suivantes :

- Il n'y a pas de bulles gazeuses au sein du liquide
- Le liquide n'est pas entraîné dans la phase gazeuse sous forme de gouttelettes
- Le SO_3 gazeux ne se condense pas
- La cinétique de la réaction n'est pas un facteur limitant du processus ; c'est le transfert de matière (diffusion de SO_3 gazeux au niveau de l'interface gaz-liquide) qui contrôle la sulfonation
- L'écoulement est piston dans les phases liquide et gazeuse

La réaction étant totale, la concentration à l'interface gaz-liquide est nulle[144]

Un bilan de matière effectué sur une portion infinitésimale du tube de réacteur (figure 41), tenant compte des hypothèses simplificatrices, nous permet d'évaluer le profil de conversion le long du réacteur.

$$N_a(z) - N_a(z+dz) = k_g (P_a - P_i) \pi d_i dz$$

N_a (mol/s) : le flux de SO_3 emmené par le courant gazeux

P_a (Pa) : la pression de SO_3 dans le gaz

P_i (Pa) : la pression de SO_3 à l'interface gaz-liquide

k_g (m/s) le coefficient de transfert de matière de SO_3 vers l'interface gaz-liquide

d_i (m) : diamètre du tube

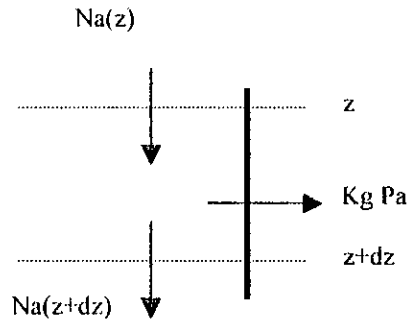


Figure 41 : Schéma représentatif du bilan massique

La concentration à l'interface nulle, nous permet d'écrire le bilan de matière à l'interface :

$$k_g \pi di . dz . C_z = -\pi/4 . di^2 . v . dC_z$$

$$dz = - di . v/4k_g . dC_z/C_z$$

L'intégration de cette équation donne

$$z = [di v/4k_g] \ln C_0/C_z$$

$z(m)$: longueur de tube du réacteur

$v (m/s)$: vitesse du gaz dans le tube

$C_0 (mol/m^3)$: la concentration de SO_3 à l'entrée

$C_z (mol/m^3)$: la concentration de SO_3 à la distance z de l'entrée du réacteur

La dernière équation montre qu'il est possible de calculer la conversion de en
 fonction de la longueur z du réacteur. En effet :

$$x = (C_0 - C_z)/C_0 = 1 - C_z/C_0$$

$$x = 1 - \exp(-4k_g z / di.v)$$

L'expression ci-dessus exprime la conversion en fonction du coefficient de transfert de matière k_g , de la longueur et du diamètre du réacteur et du débit de la phase gazeuse.

Le coefficient de transfert de matière est évalué à partir de la corrélation de Gilliland et Sherwood (1934)[145].

où $Sh = 0,023 Re^{0,83} Sc^{0,44}$
 $Sh = k_g . di / D_{diff}$

Re est le nombre de Reynolds, Sc le nombre de Schmidt, d_i le diamètre intérieur du réacteur et D_{diff} le coefficient de diffusion ($m^2 s^{-1}$) du SO_3 dans la phase gazeuse.

Le coefficient de diffusion D_{diff} est calculé à partir de la corrélation suivante [146]:

$$D_{diff JK} = \frac{10^{-3} T^{1,75} \left(\frac{M_J + M_K}{M_J M_K} \right)^{1/2}}{P \left([\sum V_J]^{1/3} + [\sum V_K]^{1/3} \right)^2}$$

- où :
- P (atm) est la pression du gaz;
 - T (K) la température absolue;
 - $D_{diff JK}$ ($m^2 s^{-1}$) le coefficient de diffusion de J dans K;
 - M_J, M_K les masses moléculaires des constituants J et K;
 - V_J, V_K les volumes de diffusion atomique des constituants J et K.
 - Les indices J et K correspondent respectivement à SO_3 et à l'air.

7.4. Transfert de chaleur

Il a été constaté que la couleur Klett ne peut être utilisée comme critère pour corréler les paramètres opératoires, il n'en demeure pas moins qu'il s'agit d'un critère important pour la commercialisation des produits finis.

Les mesures de la couleur ont donné des valeurs assez élevées pour la plupart des échantillons, supérieures à 25, la valeur spécifiée pour que le produit puisse être utilisé dans les formulations des détergents ménagères.

La dégradation de la couleur est le résultat des produits indésirés (colorés) issus des réactions secondaires, qui ont lieu à haute température du fait du mauvais transfert de chaleur [147 à 149]

La réaction étant très exothermique, il devient évident que le problème majeur à résoudre est celui du contrôle de la température de la phase organique en cours de la réaction.

Dans ce qui va suivre, nous essaierons d'établir des bilans thermiques afin de déterminer les profils de température liquide, dans la phase gazeuse et dans la phase l'interface gaz-liquide.

7.4.1. Rappels théoriques

L'expérience montre que les corps isolés de l'ambiance et se trouvant à des températures différentes échangent de l'énergie sous forme de chaleur jusqu'à disparition complète de leur différence de température. Cet échange peut se faire de trois façons différentes :

- Par conduction, s'il y a contact physique entre les molécules des corps contigus et immobiles.
- Par convection, s'il s'agit de fluides en mouvement et que la transmission de chaleur accompagne le déplacement d'un seul fluide où s'opère par mélange de deux fluides.
- Par rayonnement.

En réalité, tout échange thermique s'effectue simultanément sous les trois formes précédentes mais, généralement, l'une d'elles est prédominante et les autres peuvent être négligées. Cependant lorsque certains modes de transfert sont concurrents, il est nécessaire d'écrire que l'échange est la somme de ces modes de transfert.

Nous présentons, dans ce qui suit, les deux modes de transfert de chaleur qui nous intéressent ici, à savoir : la conduction et la convection [150].

7.4.1.1. La conduction

Un fluide stagnant, au sein duquel température n'est pas uniforme, est le siège d'un flux de chaleur tendant à rétablir, par le jeu des chocs moléculaires, l'uniformité de température ; il est relié au gradient de température par la loi de Fourier qui s'exprime dans le cas d'un champ de températures à une dimension par [151]:

$$\theta = -\lambda \frac{dT}{dz}$$

θ : le flux de chaleur (cal/cm² s)

λ : conductivité thermique (cal/cm s °K)

dT/dz : le gradient de température, c'est à dire la variation de température par unité de longueur

7.4.1.2. La convection

Le flux de chaleur exprimé par la loi de Fourier est un flux qui décrit la transmission de chaleur par conduction, habituellement d'autres modes de transmission sont distingués (convection et rayonnement).

Les échanges de chaleur par convection ont pour origine le mouvement d'un fluide. Ce mouvement peut être provoqué par une cause mécanique (circulation d'un fluide dans une canalisation sous l'effet d'une pompe) il s'agit de convection forcée. Ce mouvement peut également prendre naissance sous l'effet même des échanges thermiques qui font apparaître dans le fluide des différences de température et, par la suite des différences de densité : il s'agit alors de convection naturelle [151].

$$\theta = h \Delta T$$

h : coefficient de transfert de chaleur (cal/ cm²s K)

ΔT : différence de température

Dans les problèmes de transfert de chaleur, on est souvent amené à mettre en rapport ce transfert et le transfert de la quantité de mouvement par l'intermédiaire d'un nombre sans dimension Pr, le nombre de Prandtl :

$$Pr = \frac{\nu}{\alpha}$$

α : diffusivité (cm²/s)

ν : viscosité cinématique (cm/s)

7.5. Bilans de chaleur

La réaction de sulfonation est une réaction fortement exothermique, sa chaleur de réaction est estimée à 167032 J/mole [152], elle libère de la chaleur le long du tube, cette chaleur est estimée par l'expression suivante :

$$q_r = -\Delta H \times S_a$$

ΔH : est la chaleur de réaction, en j/mole

S_a : représente le nombre de moles de SO_3 qui ont réagi

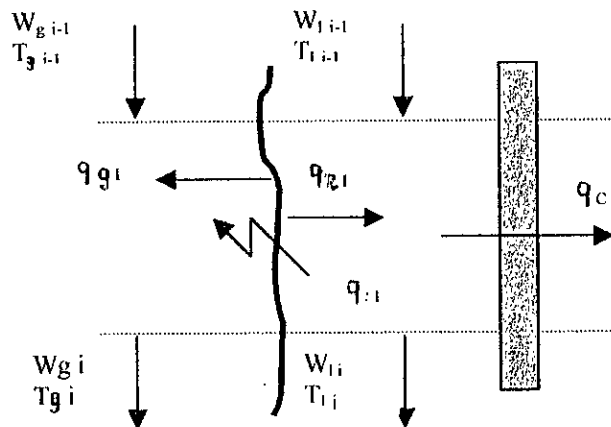


Figure 42 : Schéma représentatif des échanges thermiques

Une partie de cette chaleur est transférée vers la phase gazeuse :

$$q_g = h_g a (t_l - t_g)$$

h_g : coefficient de transfert de chaleur gazeux (J/ m² K)

a : surface d'échange (m²)

t_l : température du liquide (K)

t_g : température du gaz (K)

L'autre partie est transférée vers la phase liquide qui s'échauffe, puis à la paroi du tube (pyrex), où s'effectue un échange de chaleur entre la phase liquide et l'eau de refroidissement :

$$q_c = U a (t_l - t_c)$$

U : coefficient de transfert de chaleur global (J/s m²K)

t_c : température de l'eau de refroidissement (K)

7.6. L'hydrodynamique du film tombant

L'hydrodynamique du film tombant apparaît plus complexe que celle de l'écoulement en section pleine. L'épaisseur est manifestement la caractéristique la plus importante d'un

film tombant. Nusselt [153], dans son essai d'analyse des phénomènes de transferts thermiques en film tombant vertical, présentait les premiers travaux sur l'épaisseur d'un film. Ses travaux conduisent à l'équation suivante :

$$e = \left(\frac{3Q_l \mu_l}{\rho_l g} \right)^{\frac{1}{3}}$$

où e : épaisseur du film (m)

Q_l : débit de la charge liquide par périmètre mouillé (kg/s m²)

μ_l : viscosité du liquide (Pa s)

ρ_l : masse volumique du liquide (kg/m³)

g : accélération de la pesanteur (m/s²)

Des données expérimentales concernant l'épaisseur du film, ont montré une bonne concordance avec les prévisions de Nusselt pour des faibles débits [153].

7.6.1. l'Equation de Navier-Stokes

L'équation générale d'un mouvement d'un liquide réel, régi par l'équation de Navier-Stokes s'obtient en adjoignant les forces de viscosité aux forces s'exerçant sur une masse de fluide élémentaire. autrement dit écrivant l'équilibre d'un système de forces suivantes :

- Forces extérieures \vec{F} .
- Force de pression $\frac{1}{\rho} \text{grad}P$
- Forces d'inertie résultante du mouvement $-\vec{\gamma}$
- Forces de viscosité $\nu \Delta \vec{v}$

D'où l'équation de Navier-Stokes sous sa forme vectorielle $\vec{\gamma} = \vec{F} - \frac{1}{\rho} \text{grad}P + \nu \Delta \vec{v}$ [154]

7.6.2. Profil de vitesse

L'application de l'équation générale de Navier-Stokes pour le film liquide tombant permet d'obtenir le profil de vitesse de ce dernier le long de tube. Pour un régime stationnaire et un écoulement unidirectionnel du film liquide l'équation de Navier-Stokes se réduit à:

$$g - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} + \nu \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = 0$$

Pour un gradient de pression axial constant l'équation devient $\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = \frac{-\rho}{\nu}$

Condition aux limites

L'intégration de cette équation nécessite la connaissance des conditions aux limites suivantes:

- A l'interface gaz-liquide, c'est -à -dire pour une épaisseur du film égale à e, la phase gazeuse exerce un tenseur de contraintes τ_i sur le liquide d'où :

$$\frac{du(e)}{dy} = \frac{\tau_i}{\mu_l}$$

- Au contact de la paroi la vitesse est supposée nulle $u_0(0)=0$.

Après intégration de l'équation Navier-Stokes simplifiée et l'utilisation des conditions aux limites, l'équation du profil de vitesse est obtenue :

$$u(y) = \frac{g}{\nu_l} \left(e y - \frac{y^2}{2} \right) + \frac{\tau_i}{\mu_l} y$$

Pour le calcul du tenseur de contraintes τ_i , Hanratty et Engen[155], Cohen et Hanratty, Davis[156] ont calculé τ_i Pour l'écoulement diphasique gaz-liquide et exprimé en fonction du facteur de friction f_i définie par :

$$f_i = \tau_i / \rho_g u_g^2$$

7.6.3.Epaisseur

L'épaisseur du film est obtenue à partir du débit volumique du liquide par périmètre mouillé (Q_l) qui est lié au profil de vitesse par la relation :

$$Q_l = \int_0^e u(y) dy = \frac{\tau_i e^2}{2 \mu_l} + \frac{\rho_l g e^3}{3 \mu_l}$$

Pour le cas ou le tenseur de contraintes est nul, l'épaisseur du film liquide est la même que celle trouvée par Nusselt pour un écoulement gravitationnel :

$$e = \left(\frac{3Q_l \mu_l}{\rho_l g} \right)^{\frac{1}{3}}$$

Pour un tenseur de contrainte largement supérieur au force de gravité $\tau_i \gg \rho_l g$, l'épaisseur est :

$$e = \left(\frac{2Q_l \mu_l}{\tau_i} \right)^{\frac{1}{2}}$$

7. .Conclusion

Au terme de ce chapitre nous avons étudié du point de vue génie chimique la réaction de la sulfonation dans un réacteur à film tombant à paroi lisse.

Nous avons évalué les échangeurs de matière et de chaleur et nous avons établi les équations correspondantes ainsi que les équations hydrodynamiques. Ces équations serviront pour effectuer le calcul numérique et établir un modèle mathématique permettant de donner le profil de conversion en fonction de la longueur du réacteur, les profils de température à l'interface liquide-gaz, au sein du liquide et dans la phase gazeuse.

Dans le chapitre suivant nous décrirons le principe de calcul, les équations utilisées dans le programme de calcul, les résultats du calcul et les interprétations.

Chapitre 8

Modélisation de la sulfonation dans un réacteur à film à paroi lisse

Dans ce chapitre nous allons présenter l'essentiel du modèle mathématique de la sulfonation d'un réacteur à film tombant à paroi lisse, pour cela nous décrirons le principe de calcul, et présenterons les équations des transferts de matière et de chaleur et hydrodynamique. Ensuite, nous donnerons les corrélations utilisées pour le calcul de certaines propriétés du mélange réactionnel et des différents coefficients de transfert de chaleur.

Enfin nous présenterons quelques résultats de l'application du modèle ainsi que leurs interprétations.

8.1.Principe

Une étude par fractionnement du tube en segments égaux, semble être une bonne approche.

Le tube, d'une longueur total L , et de diamètre intérieur d_i , est 'coupé', suivant la longueur, en i segments identiques, sur chaque segment, on effectue les bilans massiques et thermiques. Cette méthode permet donc, de déterminer pas à pas les différentes températures, ainsi que les débits massiques et thermiques en sortie de chaque segment, connaissant les conditions d'entrée du même segment[114].

8.2.Equations

1.Bilans de transfert de matière :

Le flux de SO_3 transféré pour le segment i s'écrit:

$$S_{a_i} = k_g a P_{i-1}$$

Le débit massique liquide en sortie de segment i s'écrit:

$$W_{l_i} = W_{l_{i-1}} + 0.08 S_{a_i}$$

Le débit massique gazeux en sortie de segment i s'écrit:

$$W_{g_i} = W_{g_{i-1}} - 0.08 S_{a_i}$$

2. Bilans de transfert de chaleur :

La chaleur produite par la réaction dans le segment i s'écrit:

$$q_{r_i} = -\Delta H \times S_{a_i}$$

La chaleur transférée dans la phase gazeuse s'écrit:

$$q_{g_i} = h_g a (t_l - t_{g_{i-1}})$$

La température du gaz à la sortie du segment i s'écrit:

$$t_{g_i} = t_{g_{i-1}} + q_{g_i} / (c_g W_{g_i})$$

Le coefficient global d'échange entre la phase liquide et l'eau s'écrit [151]:

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_r} \frac{d_i}{d_e} + \frac{d_i (d_e - d_i)}{\lambda (d_e + d_i)} + \frac{1}{h_l}$$

La chaleur transférée à l'eau de refroidissement s'écrit :

$$Q_{c_i} = U a (t_l - t_c)$$

La température interne de la paroi s'écrit :

$$T_{p_i} = t_c + q_{c_i} / (U_x a)$$

$$\text{Ou } \frac{1}{U_x} = \frac{1}{U} - \frac{1}{h_l}$$

La chaleur servant à chauffer le liquide s'écrit:

$$q_{l_i} = q_{r_i} - q_{c_i} - q_{g_i}$$

La température du liquide en sortie du segment i s'écrit:

$$t_{l_i} = t_{l_{i-1}} + q_{l_i} / (c_l W_{l_i})$$

La température de l'interface gaz-liquide pour le segment i s'écrit :

$$t_{i_i} = 2 t_{l_{i-1}} - T_{p_i}$$

La température interfaciale déterminée par la relation ci-dessus n'a pas d'influence sur les calculs. Elle est calculée en considérant que la température du liquide est la moyenne arithmétique entre la température interne de la paroi et la température de l'interface.

8.3. Calcul des propriétés

8.3.1. Propriétés du gaz

En ce qui concerne les propriétés physiques de la phase gazeuse, nous les avons assimilés à celles de l'air. En effet, le mélange gazeux est constitué d'une très large majorité d'air. Certaines

fois, elles étaient calculées en se basant sur la règle d'additivité (densité). Un calcul plus précis tient compte du SO_3 présent dans le mélange gazeux sulfonant.

De plus, étant donné que la température et la pression évoluent peu dans le tube, l'hypothèse de la constance des propriétés thermiques (capacité calorifique, conductivité thermique) est vérifiée.

Nous en déduisons donc que k_g et h_g , de même que Reg , Prg et Scg peuvent être considérés comme constants le long du réacteur.

8.3.2. Propriétés du liquide

En ce qui concerne les propriétés physiques de la phase liquide nous avons pris en compte les variations de celles-ci avec la température et la composition. De ce fait, des corrélations déterminées à partir des mesures expérimentales, ont été utilisées.

Densité

La densité du mélange réactionnel varie le long du réacteur, le liquide initialement le dodécylbenzène de faible densité se transforme peu à peu en acide sulfonique de densité plus élevée.

La variation de la densité est importante. Pour tenir compte de cet effet, la relation proposée par Broström [152] a été utilisée lors du calcul.

$$\rho_l = (1056 + 186x - 0,66T) \quad (\text{kg/m}^3)$$

La densité du mélange réactionnel étant très sensible à la température et la composition molaire de l'acide sulfonique, Broström a déterminé la dépendance de celle-ci avec ces paramètres, en effectuant des mesures expérimentales à l'aide de pycnomètres.

Viscosité

Afin de tenir compte de la variation de la viscosité le long de la longueur du réacteur des corrélations déterminées expérimentalement ont été utilisées. Elles traduisent l'évolution de cette dernière en fonction de la température et la composition de l'acide sulfonique.

Johnson et Crynes [144] ont proposé les relations suivantes pour un alkylbenzène linéaire ($M=246$)

$$\text{Viscosité de l'alkylbenzène est} \quad : \mu_1 = 0,0103194 \times \exp\left(\frac{348,7}{1,8T + 492}\right)$$

$$\text{Viscosité de l'acide sulfonique est} \quad : \mu_2 = 2,2928210^{-7} \times \exp\left(\frac{11958,2}{1,8T + 492}\right)$$

La viscosité du mélange est calculée à partir de la relation suivante : $\ln \mu = (1-x) \ln \mu_1 + x \ln \mu_2$

Pour le Dodécylbenzène, nous trouvons aussi la corrélation suivante, donnée par Daubert [157],

$$\mu_1 = \frac{3,1210^{-7} \times T^{0,5674}}{\left(1 + \frac{238,11}{T}\right)}$$

Broström [152] a proposé une autre relation pour la détermination de la densité du mélange réactionnel (Dodécylbenzène – acide sulfonique). Cette relation est le résultat des mesures

expérimentales effectuées à des températures et à des compositions bien déterminées de l'acide sulfonique. Trois corrélations ont été données :

$$\mu_1 = 2,72 \cdot 10^{-7} \exp\left(\frac{2980}{T} + 3,86x\right) \text{ kg/ms} \quad 0 \leq x \leq 0,58$$

$$\mu_2 = 3,70 \cdot 10^{-10} \exp\left(\frac{4850}{T} + 5,22x\right) \text{ kg/ms} \quad 0,58 \leq x \leq 0,9$$

$$\mu_3 = 1,36 \cdot 10^{-11} \exp\left(\frac{5710}{T} + 5,88x\right) \text{ kg/ms} \quad x > 0,9$$

8.4. Calcul des coefficients de transfert de chaleur

8.4.1. Coefficient individuel de transfert de chaleur

Le coefficient individuel de transfert de chaleur est généralement défini par l'équation [150] :

$$h = -\frac{(dq/da)}{T - T_p}$$

dq/da : densité et de flux de chaleur basée sur la surface de contact avec le fluide.

T : température moyenne de fluide

T_p : température de la paroi en contact avec le fluide.

2.4.2. Détermination du coefficient de transfert paroi-eau (h_r)

Pour calculer ce coefficient nous utilisons la corrélation proposée par Chen, Harkins et Solberg, pour une canalisation annulaire [158].

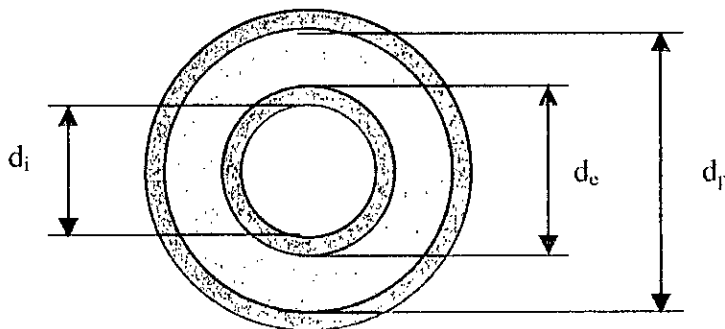


Figure 43 : Détermination du coefficient de transfert de chaleur paroi-eau

$$h_r = 0,02 \frac{\lambda_v}{d_{eq}} Re_{eq}^{0,8} Pr^{0,33} \left(\frac{d_p}{d_e} \right)^{0,53}$$

h_r : coefficient de transfert de chaleur paroi-eau (J/s m² K)

λ_v : conductivité thermique du verre (J/mK)

Re_{eq} : Reynolds équivalent

Pr : Prandlt

d_p : diamètre intérieure de la jackette (m)

d_e : diamètre extérieur du tube (m)

et $Re_{eq} = \frac{d_{eq} v \rho}{\mu}$

avec: $d_{eq} = \frac{(d_p^2 - d_e^2)}{d_e}$

v : vitesse de l'eau de refroidissement (m)

ρ : masse volumique de l'eau (kg/m³)

8.4.3. Détermination des coefficients de transfert de chaleur

Nous avons utilisé les corrélations proposées par Johnson et Crynes [144].

Entre le gaz et le liquide $h_g = 0,046 \frac{\lambda_g}{d} Re_g^{0,8} Pr_g^{0,33}$

h_g : coefficient de transfert de chaleur côté gaz (J/s m² K)

λ_g : conductivité thermique du gaz (J/s m K)

Re_g : Reynolds gazeux

Pr_g : Prandlt gazeux

Entre le liquide et la paroi $h_l = 0,06 \frac{\lambda_l}{d} \left(\frac{\rho_l}{\rho_g} \right)^{0,28} \left(\frac{\mu_g}{\mu_l} \right)^{0,87} Re^{0,87} Pr^{0,4}$

h_l : coefficient de transfert de chaleur côté liquide (J/s m² K)

λ_l : conductivité thermique du liquide (J/s m K)

ρ_l : masse volumique du liquide (kg/m³)

ρ_g : masse volumique du gaz (kg/m³)

μ_g : viscosité du gaz (kg/m s)

μ_l : viscosité du liquide (kg/m s)

Re : Reynolds de la phase liquide

Pr : Prandlt de la phase liquide

8.4.4. Détermination du coefficient global [151]

Considérons un liquide tombant sur la paroi interne du tube de réacteur.

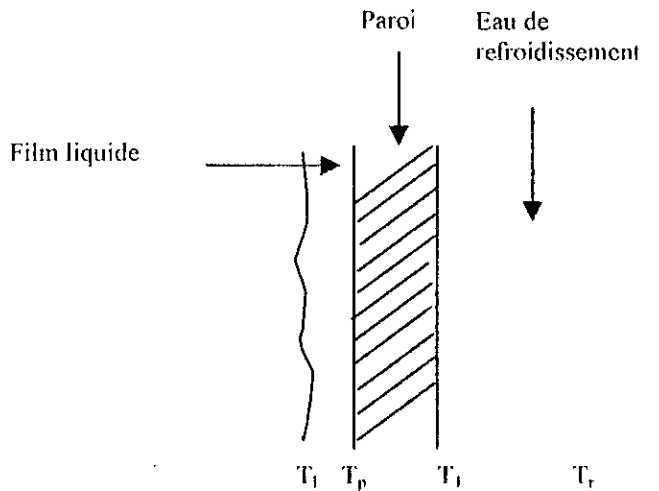


Figure 44: schéma représentant la paroi séparant le film tombant et l'eau de refroidissement

La figure 44. montre la paroi séparant le film tombant et l'eau de refroidissement. Nous distinguons trois régions distinctes, une dans chaque fluide et une à travers la paroi. Chacune des régions offre une résistance au transfert de chaleur du film tombant à l'eau de refroidissement, et dont la résistance est nommée résistance globale.

Le flux de chaleur circulant par conduction à travers une paroi du tube de réacteur est donné par la formule différentielle suivante :

$$-\frac{dq}{da_{ml}} = \lambda \frac{T_p - T_1}{e_p}$$

λ : conductivité thermique de la paroi en pyrex

e_p : épaisseur de la paroi

$\frac{dq}{da_{ma}}$: le flux de chaleur basé sur la surface moyenne arithmétique de la surface interne et externe.

Etant donné que le flux de chaleur (dq) à travers la paroi est conservatif, on écrira alors :

$$dq = \lambda \frac{T_p - T_1}{e_p} da_{ma}$$

$$dq = h_r (T_1 - T_r) da_e$$

$$dq = h_l (T_1 - T_p) da_i$$

En faisant la somme des températures, nous obtenons :

$$\Delta T = T_i - T_r = dq \left(\frac{1}{h_i da_i} + \frac{e_p}{\lambda da_{ma}} + \frac{1}{h_r da_e} \right)$$

Supposant que le flux est basé sur l'aire externe du tube de réacteur, nous obtenons :

$$\frac{dq}{da_e} = \frac{\Delta T}{\left(\frac{da_e}{h_i da_i} + \frac{e_p da_e}{\lambda da_{ma}} + \frac{1}{h_r} \right)}$$

Etant donné :

$$da_i = \pi d_i^2$$

$$da_e = \pi d_e^2$$

$$da_{ma} = \frac{da_e + da_i}{2}$$

$$e_p = \frac{d_e - d_i}{2}$$

Où :

d_i : diamètre intérieur du tube

d_e : diamètre extérieur du tube

da_{ma} : surface moyenne arithmétique

$$\frac{dq}{da_e} = \frac{\Delta T}{\left(\frac{d_e}{h_i d_i} + \frac{d_e - d_i}{\lambda(d_e + d_i)} + \frac{1}{h_r} \right)}$$

En comparant cette équation avec celle du bilan thermique, on peut exprimer le coefficient global de transfert de chaleur U , en fonction des coefficients individuels et de la conductivité thermique du matériau

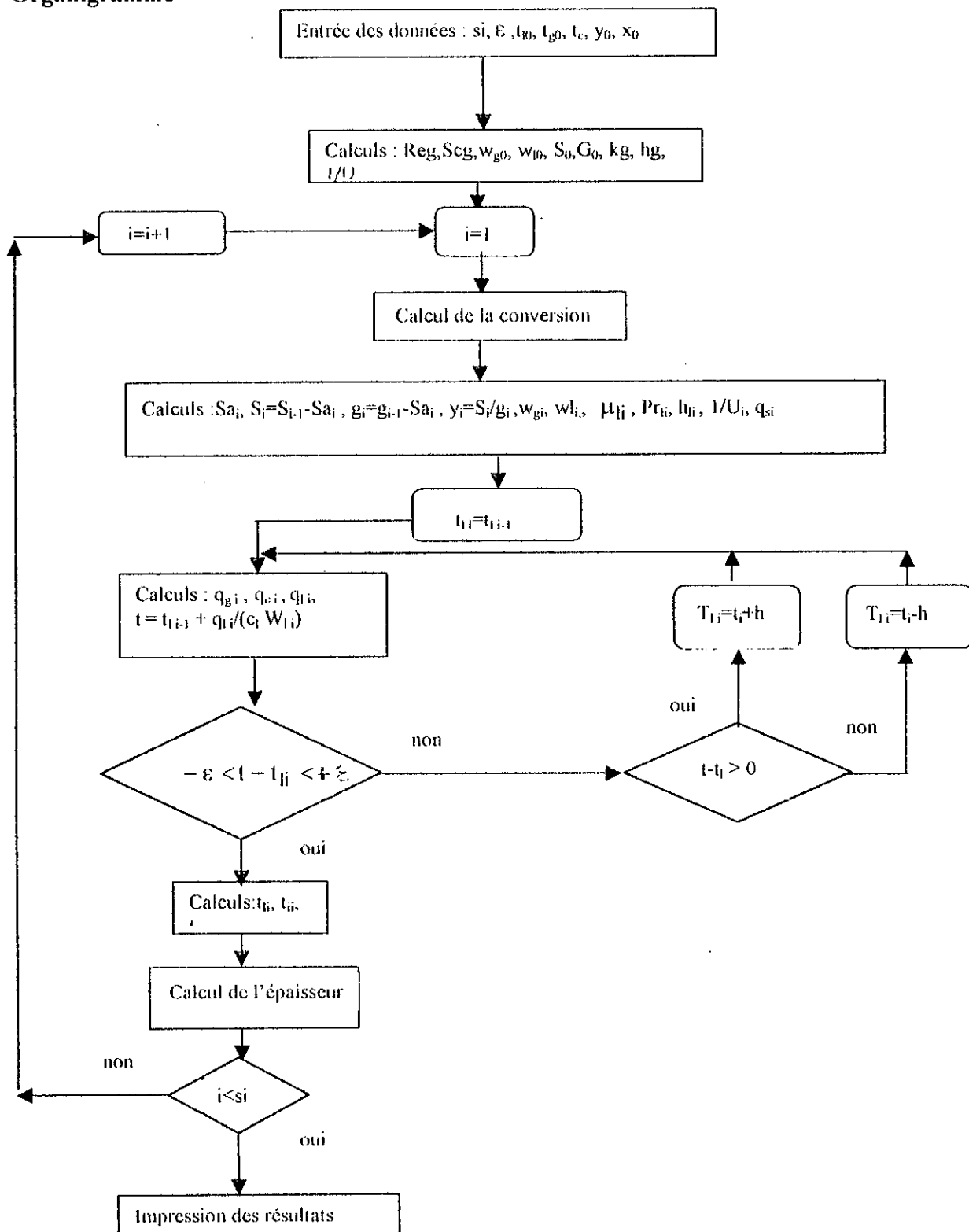
$$U = \frac{1}{\left(\frac{d_e}{h_i d_i} + \frac{d_e - d_i}{\lambda(d_e + d_i)} + \frac{1}{h_r} \right)}$$

8.5. Programme de calcul [159,160]

Le programme calcule à chaque segment, les bilans de matière et de chaleur. Pour ce qui concerne le transfert de chaleur, à chaque segment il manque une inconnue par rapport aux équations. Cette inconnue est la température du liquide, c'est la raison pour laquelle, il faut faire appel à un processus itératif pour la détermination de la température de sortie de la phase liquide.

Le programme nous permet aussi de calculer des paramètres hydrodynamiques caractérisant l'écoulement du liquide tel que l'épaisseur du film, la vitesse du liquide et la viscosité, et ce tout le long du réacteur

Organigramme



8.6. Application du modèle

Dans cette partie, nous présentons les résultats de l'application du modèle pour un réacteur de sulfonation à film tombant à paroi lisse. Les profils de températures, de conversion et d'épaisseur du film seront présentés graphiquement et ce, en utilisant les données d'entrée et les conditions opératoires des expériences citées dans le tableau 23, qui peuvent être changées d'où la flexibilité du modèle et le calcul du process qui doit avoir à sa disposition la possibilité de modifier les conditions opératoires

Dans la pratique, le fonctionnement de l'installation se fait sous certaines conditions :

- Débit de la charge liquide en haut du réacteur fixé.
- Teneur en SO₃ dans l'air donnée
- Le rapport molaire SO₃/charge liquide imposé

Tableau 23 : les conditions opératoires et les données d'entrée pour une réaction de sulfonation

Débit de la charge organique en ml/h	267
Rapport molaire RM (%)	1,05
Rapport de dilution RD (%V)	04
Débit d'air en l/h	600
Température d'entrée de la charge liquide (°C)	26
Température d'entrée du mélange gazeux (°C)	32,5
Pression	1,4
Longueur du réacteur en mètre	02
Diamètre du réacteur en millimètre	08

8.6.1. Transfert de matière

Les courbes présentées, à titre d'exemple, sur les graphes 45 et 46 pour RM= 1,05 et RD=8% et pour RM=1,05 et RD=10%, simulent la variation de la conversion en fonction de la longueur. Le tableau 24 donne les valeurs de la conversion expérimentales et représentatives du modèle.

Les écarts entre le modèle et l'expérience sont faibles ce qui nous permet dire que le modèle traduit bien cette variation et simule avec une précision appréciable le phénomène de transfert de matière.

Nous remarquons que la conversion augmente rapidement en haut du réacteur; cette augmentation continue le long du réacteur mais lentement pour atteindre une valeur maximale à la sortie, supérieure à 90%.

Les points expérimentaux nous ont permis de conclure que la teneur en matière active anionique augmente de façon exponentielle avec la longueur, la courbe relative au modèle confirme cette évolution.

Tableau 24 : Variations de la conversion en fonction de la longueur

Longueur (m)	Modèle	Expérience
1,00	79,21	73,30
1,50	90,86	77,00
2,00	95,97	92,40

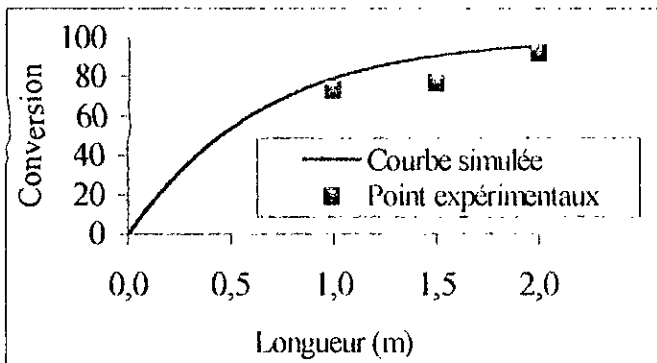


Figure 45: variation de la conversion en fonction de la longueur du réacteur RD=8% RM=1,05

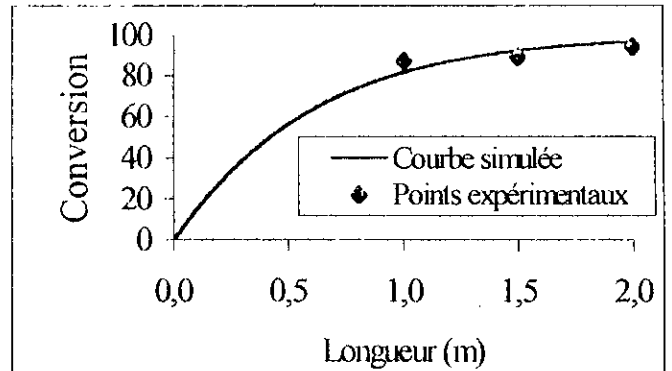


Figure 46: Variation de la conversion en fonction de la longueur du réacteur RD=10% RM=1,05

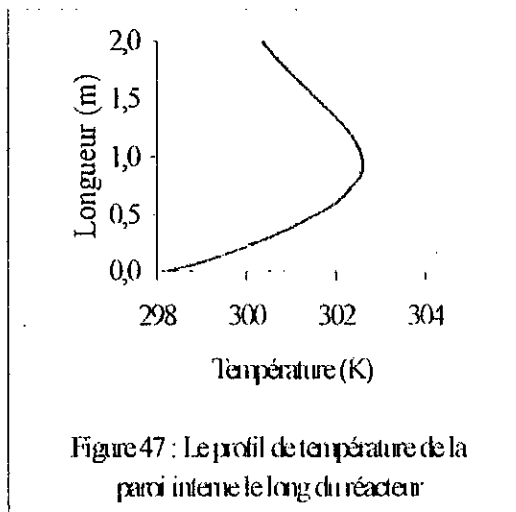


Figure 47 : Le profil de température de la paroi interne le long du réacteur

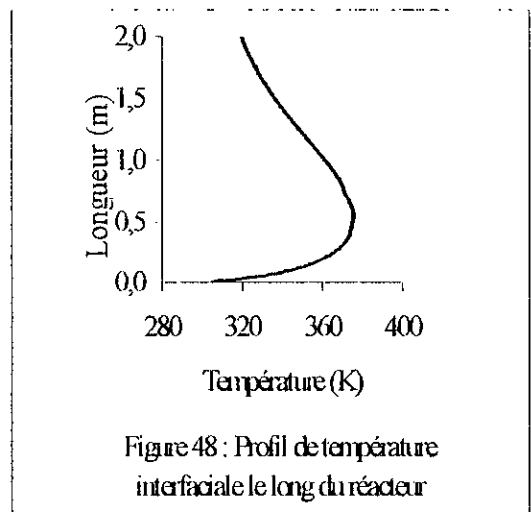


Figure 48 : Profil de température interfaciale le long du réacteur

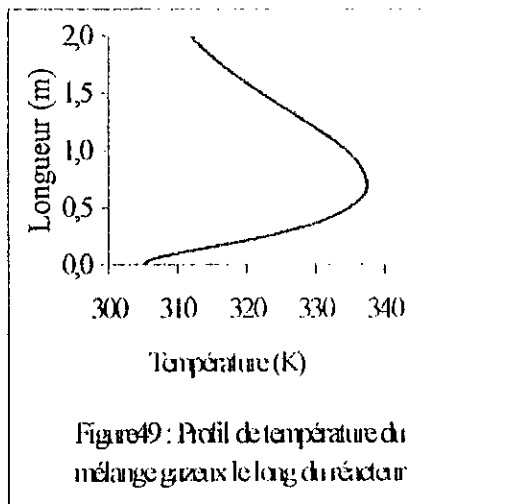


Figure 49 : Profil de température du mélange gazeux le long du réacteur

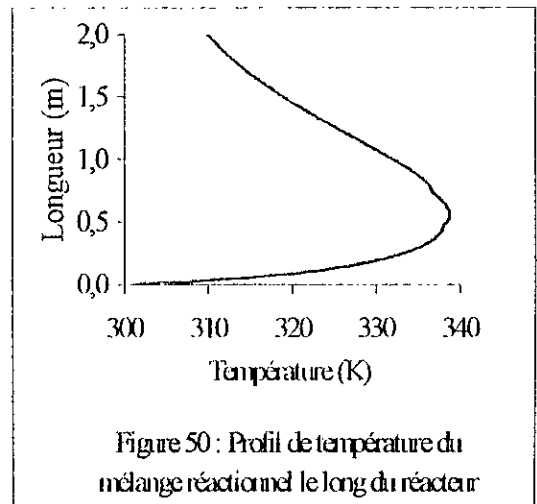


Figure 50 : Profil de température du mélange réactionnel le long du réacteur

Commentaire

Le modèle montre que :

- La totalité de l'anhydride sulfurique est consommée par la matière organique, il ne reste que des traces dans l'air qui s'échappent dans les effluents gazeux.
- La variation de la teneur en matière active anionique avec la longueur du réacteur suit une loi exponentielle qui tend vers une asymptote
- La réaction de sulfonation se déroule en grande partie dans le premier tiers du réacteur quel que soit la longueur.

8.6.2 Transfert de chaleur

L'application du modèle pour $RM=1,05$ et $RD=4\%$ a donné les courbes des profils de température de la paroi interne, interfaciale, au sein du liquide et au sein du gaz présentées sur les figures de 47 à 50. Le tableau 25 donne des résultats représentatifs du modèle mathématique.

L'examen des courbes montre que la température augmente dans la partie supérieure et atteint un pic dans la première moitié, après cette zone la température diminue progressivement jusqu'à la sortie du réacteur.

Nous expliquons cette variation le long du réacteur par le fait qu'une grande quantité d'anhydride sulfurique, est consommée dès le premier contact avec la charge organique en haut du réacteur pour former l'acide sulfonique, la réaction fortement exothermique dégage une quantité de chaleur proportionnelle au nombre de moles consommés. Après, l'acide sulfonique formé, empêche le passage de l'anhydride sulfurique au liquide et fait diminuer le nombre de mole devant réagir. Par conséquent la chaleur dégagée diminue. L'eau de refroidissement contribue efficacement à la diminution de la température en évacuent une quantité de chaleur appréciable.

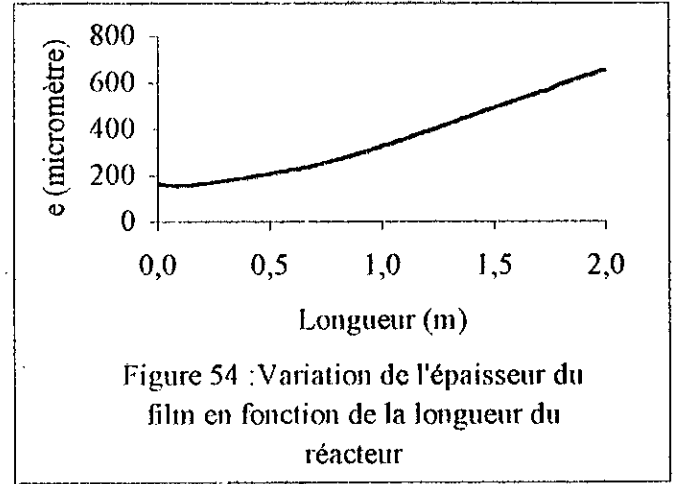
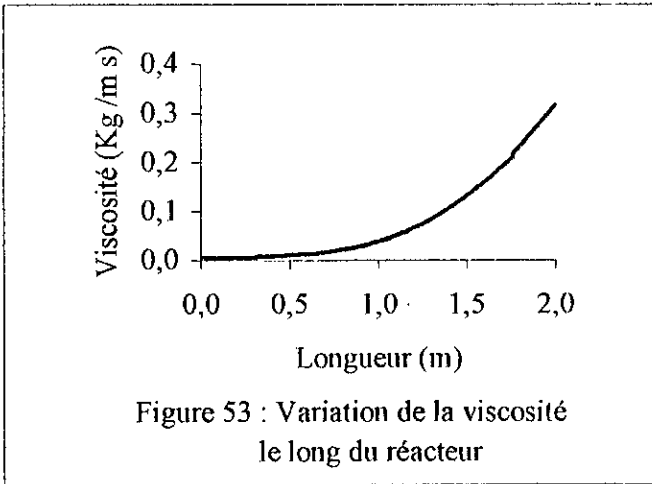
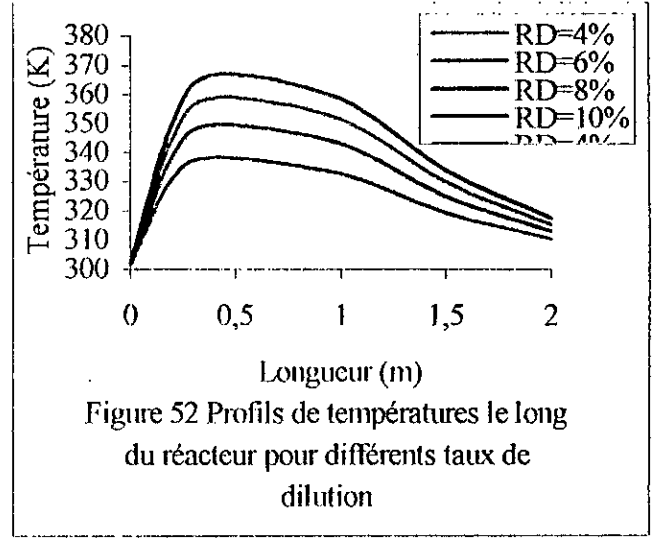
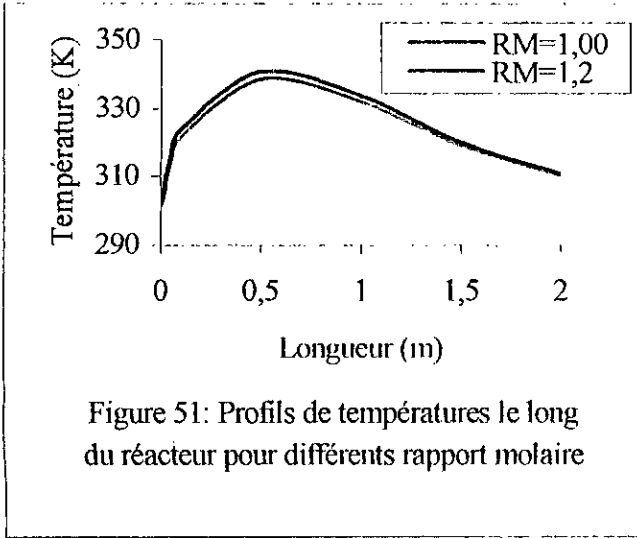
Les figures 51 et 52 présentent, à titre d'exemple, les profils de température du liquide pour différentes valeurs du rapport molaire et du taux de dilution, nous remarquons que la température augmente avec la quantité de l'anhydride sulfurique, ceci est prévisible car le nombre de mole réagit augmente et la quantité de chaleur augmente avec. La diminution du débit d'air avec l'augmentation du rapport molaire et le rapport de dilution réduit la part de chaleur évacuée par l'air.

Tableau 25 : Résultats représentatifs du modèle mathématique des profils de températures.

Longueur (m)	Température interne de la paroi (K)	Température interfaciale (K)	Température du gaz (K)	Température du liquide (K)
0,01	298,27	305,14	305,52	301,71
0,20	299,97	361,61	318,78	330,79
0,40	301,22	374,83	331,97	338,03
1,00	302,80	362,48	335,14	332,64
1,50	301,73	336,80	322,59	319,26
2,00	300,45	319,89	312,20	310,17

Commentaire

L'application du modèle a montré que la température augmente le long du réacteur, elle atteint une valeur maximale puis diminue. Si la chaleur de la réaction développée n'est pas rapidement dissipée, la plupart des produits obtenus sont très instables et ont tendance à se



décomposer sous l'action de la chaleur et conduisent à la dégradation de la couleur qui est un indice révélateur de la présence des produits secondaires, donc un contrôle rigoureux de la température est indispensable pour obtenir un produit de meilleur qualité.

8.6.3. Hydrodynamique

Le modèle que nous présentons fait état de l'influence des paramètres du procédé sur l'épaisseur du film et la viscosité. Le tableau 26 donne, à titre d'exemple, les variations de la viscosité et de l'épaisseur du film en fonction de la longueur du réacteur.

La courbe présentée sur la figure 53, montre l'évolution de la viscosité du mélange réactionnel le long du réacteur, il est clair qu'elle augmente en fonction de la longueur, c'est-à-dire au fur et à mesure que la réaction se déroule, la matière organique réagit avec l'anhydride sulfurique et donne naissance à l'acide sulfonique de viscosité très supérieure à celle de la matière première dont il dérive, ceci a été observé pendant les expériences.

L'application du modèle pour $RM=1,05$ et $RD=04\%$ a donné les variations de l'épaisseur du film en fonction de la longueur du réacteur (54). Nous avons constaté que l'épaisseur du film augmente avec la longueur du réacteur ce qui contredit les résultats expérimentaux de l'étude hydrodynamique sans réaction chimique [161]. Cette contradiction peut être expliquée par le fait que dans le cas de la réaction chimique le mélange réactionnel a une viscosité élevée qui fait accumuler des quantités de matière et par la suite l'épaisseur du film augmente.

Tableau 26: Résultats représentatifs de la variation de la viscosité et de l'épaisseur

Longueur (m)	Viscosité(kg/ms)	Epaisseur(mm.)
0,01	0,0039	0,1602
0,20	0,0040	0,1601
0,40	0,0066	0,1869
1,00	0,0350	0,3192
1,50	0,1278	0,4862
2,00	0,3102	0,6493

Commentaire

Beaucoup de paramètres dans le modèle font intervenir la viscosité, il est préférable d'inclure les variations de celle-ci dans le modèle afin de bien estimer ces paramètres.

L'épaisseur du film quoi qu'elle augmente le long du réacteur, atteint des valeurs maximales qui ne dépassent pas 1 mm, de ce fait le risque de bouchage du tube est quasiment nul.

Conclusion générale

La présente étude a permis d'appréhender dans ses grandes lignes le domaine de la sulfonation des hydrocarbures issus du pétrole, pour l'obtention des tensioactifs dans différents réacteurs.

L'étude expérimentale de la sulfonation des alkylbenzènes a été menée dans des réacteurs de sulfonation à film tombant à paroi lisse de différentes longueurs. Nous avons pu voir l'influence positive de la longueur de tube de réacteur sur le rendement de la réaction.

La modification de la géométrie du tube de la paroi a été étudiée, en gardant la même charge organique et les mêmes conditions opératoires. La forme ondulée de la paroi a donné de meilleurs rendements aux faibles valeurs du rapport molaire

Nous avons aussi étudié la sulfonation d'une coupe d' α -oléines dans un réacteur continu à film tombant et dans un réacteur discontinu. Le procédé en discontinu a donné un rendement meilleur à celui du procédé en continu en raison de la faible longueur du réacteur à film utilisé. Cependant la qualité du produit est plutôt médiocre.

L'étude numérique nous a permis d'établir un modèle mathématique basé sur des hypothèses simplificatrices décrivant la sulfonation dans un réacteur à film tombant à paroi lisse. Le modèle prend en considération le transfert de matière, le transfert de chaleur et l'hydrodynamique.

L'étude expérimentale a confirmé l'étude du transfert de matière et nous a permis d'effectuer le calcul des bilans de transfert de chaleur et la détermination des paramètres hydrodynamiques.

Le modèle nous a permis enfin d'obtenir les profils de conversion, de températures interfaciale, au sein du liquide et au sein du gaz, et aussi d'approcher l'épaisseur du film liquide et la variation de la viscosité le long du réacteur.

Annexes

Annexe 1 Caractéristiques physico-chimiques de la charge de dodécylbenzene utilisée.

Les propriétés physico-chimiques de la charge d'alkylbenzènes utilisée sont rassemblées dans le tableau ci-dessous .

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

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

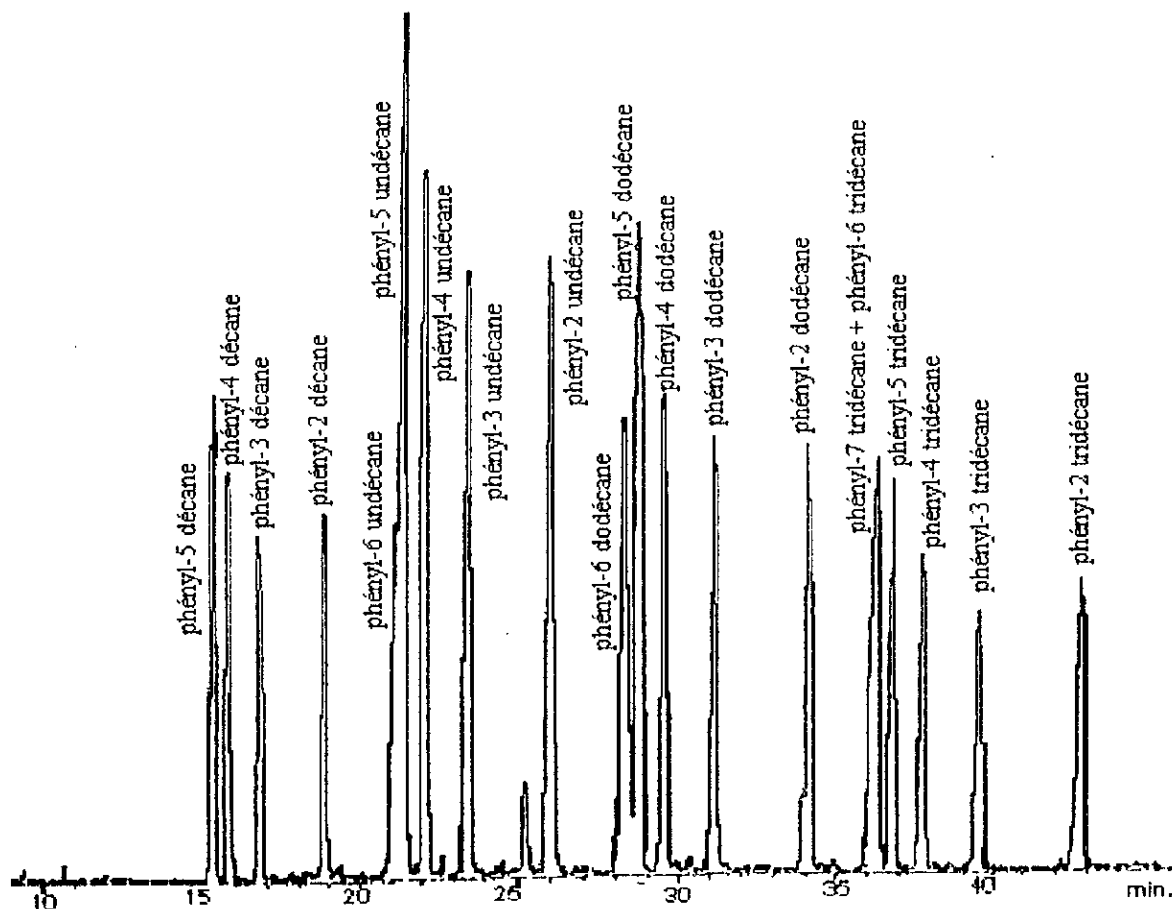
colonne : BP1 (diméthyl siloxane) équivalente à une OV 101
25 mx 0,22mm x 0,25 μ m (épaisseur du film)

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

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

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

détecteur : détecteur de masse HP 5971 A MSD



Annexe 2

Détermination de la teneur en matière active anionique (Méthode par titrage direct dans deux phases)

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

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

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

Clorure de benzéthonium, solution titrée 0.004 M

Phénohphtaléine: Solution étalonique à 10 g/l

Solution d'indicateur mixte.

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

Préparation de la solution mère

Peser à 1 mg près, 0.5 g \pm 0.005 g de bromure de dimidium dans un bêcher de 50 ml et 0.25 g \pm 0.005 g de bleu disulfine dans un second bêcher de 50 ml. Ajouter 20 ml à 30 ml d'une solution chaude d'éthanol à 10 % (v/v) dans chaque bêcher. Faire dissoudre et transvaser les solutions dans une fiole jaugée de 250 ml. Rincer les bêcher avec la solution d'éthanol, introduire le liquide de rinçage dans la fiole jaugée, puis ajouter au volume avec une solution d'éthanol à 10% (v/v).

◇ Solution acide d'indicateur mixte

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

3.Appareillage : Matériel courant de laboratoire et notamment:

- Flacons de 200 ml munis de bouchons rodés, ou éprouvettes graduées de 100 ml munies de bouchons rodés.
- Burettes 25/0.05/A NF B 35-301 et 50/0.1/A NF B 35-301.

- Fiole jaugée, col rodé 1000/B NF 35-307.
- Pipette un trait, 25/A NF B 35-305.

4. Mode opératoire

♦ Prise D'essai

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

♦ Détermination

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

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

Titre avec la solution de chlorure de benzéthonium.

5. Expression des résultats

⇒ Mode de calcul

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

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

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

$$40 * V_3 * T_1 / m_0$$

Où

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

M est la masse molaire de la matière active anionique.

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

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

Annexe 3 Couleur Klett

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

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

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

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

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

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

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

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

où :

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

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

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

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

La couleur Klett est donnée par la relation suivante :

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

Annexe 4

Dosage des insulfonés (huile libre)

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

Réactifs:

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

Mode opératoire:

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

Expression des résultats

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

Annexe 5

Détermination du sulfate de sodium

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

Réactifs:

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

Appareillage: Matériel courant de laboratoire, et notamment:

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

Mode opératoire:

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

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

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

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

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

Expression des résultats:

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

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

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

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

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

Références bibliographiques

-
- [01] Les détergents , Encyclopædia Universalis sur CD-ROM, 1998.
- [02] S.E. Chitour , Physico-chimie des surfaces, vol. 1, OPU,Alger, 1992.
- [03] Chantal Larpent,tensioactifs, techniques de l'Ingénieur-K342, Paris, 1995.
- [04] J. Fripiat, J. Chaussidon, A. Jelli, Chimie-physique de surface, Masson, Paris, 1971.
- [05] D. attwood and A. J. Florence, surfactant systems, Edit. Chapman and hall, London, 1983.
- [06] M. R. Porter, Recent Developments in the technology of surfactants, Elsevier Applied Science,1992.
- [07] Jean Poré, Emulsions Microemulsions, Emulsions multiples, Techniques des Industries des corps Gras (ETIG), Neveully, 1992.
- [08] A. W. Adamson., physical-chemistry of surfaces, J. Wiley, New York, 1982.
- [09] Galinica 5, Agents de surface et émulsion- Les systèmes dispersés, Techniques de l'Ingénieur-A7610, Paris, 1996.
- [10] F. Puisieux , M. Seiller, les agents de surface et émulsions - Tome 1, Edition Tech. et Doc. Lavoisier,1983.
- [11] R. Leenaerts, Séminaire de chimie industrielle - Tome 1, UCL, 1977.
- [12] G. Lang, Les tesioactifs, Informations Chimie, n°146, Juin-Juillet, 1975.
- [13] Lucien Marcou, Agents de surface, Techniques de l'Ingénieur, Paris, 1996.
- [14] Drew Myers, suffactant Science and Technology, VCH Publishers Inc,1992.
- [15] P. Pesson et R.Cabridenc, La pollution des eaux par les détergents , Edition Gauthier- Villards, 1980.
- [16] F.F. Morph, Preservation of surfactant formulation,
- [17] E. J. Armstrong, Bell. Syst. Tech. J., 25, 136, 1946.
- [18] Agent de Surface et Produits Auxiliaire Français ASPA, Le syndicat national.
- [19] Roland Righiti, Agents de surface dans l'industrie du textile et de cuir, L'actualité chimique, 1996.
- [20] J. C. Delaye et P. segan, Tesioactifs- tendances actuelles et évolutions, Informations chimie, n°293, avril, 1988.
- [21] J. Falbe, Surfactants in consumer products, Springer Verlag, 1987.
- [22] E. Everett, Gilbert and E paul jones, Sulfonation and sulfatation, Industriel and engineering Chemistry, Vol.43, n° 9,1950.
- [23] A. J. Stirton, R. F. Peterson and P. H. Groggins, Sulfonated arylstearic acids, Industriel and and engineering Chemistry, 1940.
- [24] E. Gilbert, Sulfonation and related reaction, Interscience Publishers Sons, 1965.
- [25] M. Guerin, Chimie Descriptive , Tome II, Edition DUNOD 1969.
- [26] M. Petrov, L. Mikhilev et Y. Koukouchime , Chimie minérale, Edition Mir Moscou ,1984.
- [27] G. Devore, Chimie générale, thermodynamique et cinétique chimique, Edit. Vuibert 1970.
- [28] « Sulfurique, acide », Encyclopédie Microsoft® Encarta® 99. © 1993-1998 Microsoft Corporation.
- [29] 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.

- [30] 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.
- [31] Lucien Marcou, Sulfonation et sulfatation, Techniques de l'Ingénieur-J5740, Paris, 1996.
- [32] Pierre Bouvet, sulfonation des composés aromatiques, Techniques de l'Ingénieur, J5740.
- [33] A. El hosni, Sulfonation d'hydrocarbures aromatique par le trioxyde de soufre, Thèse de doctorat à l'ENSIGC de toulouse, Mars 1978.
- [34] W. Herman de Groot, Sulphonation technology in the detergent industry , Edit. Kluwer Academic Publishers, 1991.
- [35] F.G. Bordwell et C.S. Rondestvedt, J. Am. Chem. Soc, 70, 2429,1948.
- [36] F.G. Bordwell, M.L. Peterson et C.S Rondestvedt, J. Am. Chem. Soc., 76, 3945, 1954.
- [37] F.G. Bordwell et G.W. Crosby, J. Am. Chem. Soc., 78, 5367, 1956.
- [38] F.G. Bordwell, F.B. Colton et M. Knell, J. Am. Chem. Soc., 76, 3950, 1954.
- [39] F.G. Bordwell et G.E. Osborne, sulfonation of olefins- Formation of insaturated sulfonic acids J. Am. Chem. Soc. , 81,1959, 1995.
- [40] F.G. Bordwell et M. Peterson, J. Am. Chem. Soc., 76, 3957, 1954.
- [41] F.G. Bordwell et M.L. Peterson, Sulfonation of Olefins. Formation of a cyclic sulfonate-sulfate anhydride intermédiaire J. Am. Chem. Soc. , 76, 3952, 1954.
- [42] C.M. Suter , P.B. Evans et J.M. Kiefer, J. Am. Chem. Soc., 60, 538, 1938.
- [43] C.M. Suter et W.E. Truce , J. Am. Chem. Soc., 66, 1105, 1944.
- [44] F. Puschel, Tenside , 4 , 286, 1967.
- [45] A. Mori , M. Nagayama et K. Yaguchi, Kogyo Kagaku Zasshi, 74, 710, 1974.
- [46] A. Mori , M. Nagayama, Tenside detergent, 10, 64, 1973.
- [47] C. Slagt, W. G. B. Huysmans and A. W. J. Raajmarkers, The determination of sultones in alpha-olefins sulphonates by gas and high pressure liquid chromatography, Tenside Detergents 13 , 4,1976.
- [48] R. O. Johannessen, W. J. Dewitt, R. S. Smith and Tuvell, High pressure liquid chromatography of alpha-olefin sulfonates, J. of the Am. Oil. Chemists' Soc., Vol.60, ,n°4,1983.
- [49] Toshio Nagai, Shigeru Hashimoto, Izumi Yamane and Akira Mori, Gas chromatograph analysis for alpha-olefin sulfonate, J. of the Am. Oil. Chemists' Soc., Vol.47, Dec.,1970.
- [50] Kaiser, C. , Puschel, F. chem , Ber. 97, 2926, 1964.
- [51] O. Carl Kerfoot, H. R. Flammer, Synthetic detergents- basics, Hydrocarbon processing, March 1975.
- [52] J. A. Hartlang, Northfield, The role of sulfonation in the surfactant industry, the World Surfactants Congress , Munich, 1984.
- [53] A. Edward. , Knaggs, Devlopment of continuous falling film SO₃ sulfonation technology, American Chemical Society, Chemtech., July, 1992.
- [54] Allied Chemical corp. Soap and sanitary chemicals advertisement, March 1948.
- [55] H. A. Green, Anionic surfactants, Surfactant Scence Series, 1976.
- [56] F. B. Downing and R. g. Clarkson. U. S. Pat. 2,135,358, Chem. Abstr. 33, 10649, 1939.
- [57] F. B. Dowining and R. G. Clarkson, U. S. Pat. 2,061,620, 1936, to E. I. Du pont de Nemours et Co.
- [58] F. B. Dowining and R. G. Clarkson, U. S. Pat. 2,061,619, 1936, to E. I. Du pont de Nemours et Co.
- [59] T. H. Liddicoet, J. Am. Oil Chemists' Soc,40,633,1963.
- [60] H. Baumann, W. Stein, M. Voss, Fette seifen Anstrichm, 72,247, 1972.
- [61] Br. Pat. 983, 056, 1965, to Henkel et Cie, G m. b. H.
- [62] P. Trambouze,H Van Landeghem and J. P. Wauquier, chemical reactors design/engineering/operation, IFP,
- [63] B. Pavlov, Chimie organique, Mir, Moscou, 1967.
- [64] K. Winnacker et L. Kuchler, Chimie organique, tome 7,Eyrölles.
- [65] M.H. Huor, Pompes à chaleur à absorption - Analyse du fonctionnement à charge partielle et à double effet, étude de l'absorbeur, Thèse de Docteur-Ingénieur, I.N.P., Toulouse, 1982.
- [66] M. Bourouis, Etude de l'hydrodynamique du film liquide, isotherme, ruisselant à l'intérieur de colonnes tubulaires à paroi ondulée : approches théorique et expérimentale , Thèse de Doctorat, I.N.P., Toulouse 1992.

- [67] T. Ahmed-Zaïd, Contribution à l'étude de la sulfonation d'hydrocarbures dans les réacteurs à film. Optimisation de la formulation de détergents. Thèse Doctorat, Département Génie Chimique, ENP, 1999.
- [68] G.D. Fulford, The flow of liquids in thin films, *Adv. Chem. Engng.*, 5, pp.151-235, 1964.
- [69] J.A. Deiber, W.R. Schowalter, Flow through tubes with sinusoidal axial variations in diameter, *AIChE J.*, 25, pp. 638-644, 1979.
- [70] C.Y. Wang, Liquid film flowing slowly down a wavy incline, *AIChE J.*, 27, pp. 207-212, 1979.
- [71] C.G. Dassori, J.A. Deiber, A.E. Cassano, Slox two-phase flow through a sinusoidal channel, *Int. J. Multiphase Flow* 10, pp. 181-193, 1984.
- [72] T. Nishimura, Y. Ohori, Y. Kawamura, Flow characteristics in a channel with symmetric wavy wall for steady flow, *J. Chem. Eng. Jpn.*, pp. 466-471, 1984.
- [73] C. Pozrikidis, The flow of a liquid film along a periodic wall, *J. Fluid Mech.*, 188, pp.275-300, 1988.
- [74] L. Zhao, Liquid film flows over complex surfaces. Ph.D. Dissertation, University of Tulsa, OK., 1991.
- [75] S. Shetty, R.L. Cerro, Flow of a thin film over a periodic surface, *Int. J. Multiphase Flow*, vol 19, N°6 pp. 1013- 1027, 1993.
- [76] M. Bouroius, M. Prevost, Etude expérimentale de l'hydrodynamique du film liquide, isotherme, ruisselant à l'intérieur de colonnes tubulaires à paroi ondulée, *The Chemical Engineering Journal*, 54, pp. 23-33, 1994.
- [77] L. Zhao, R.L. Cerro, Experimental characterization of viscous film flows over complex surfaces., *Int. J. Multiphase Flow*, 18, pp. 495-516, 1992.
- [78] H. Legoff, A. Soestrisnanto, B. Schwarzer, P. Legoff, A new falling film evaporator with spiral fins, *Chem. Eng. J.*, 50, pp. 169-171, 1992.
- [79] T.R. Bott, S. Azoory, Heat transfer in scraped heat exchangers, *Chemical & Process Engng.*, pp. 85-90, 1969.
- [80] T.R. Bott, J.J.B. Romero, Heat transfer across a scraped surface, *Can. Journal of Chem. Engng.*, pp. 213-219, 1963.
- [81] T.R. Bott, S. Azoory, K.E. Porter, Scraped-surface heat exchangers, part 1. Hold-up and residence time studies, *Trans. Instn. Chem. Engrs*, vol 46, pp. T33-T36, 1968.
- [82] G. Dinglinger, Die Wärmeübertragung im kratzkühler, *Kältetechnik*, 16 Jargang, Heft 6, pp. 170-175, 1964.
- [83] J.T. Frank, J. Lutcha, Residence time of materials in a rotary film evaporator, *Int. Chem. Engng.* vol17, N°3, pp. 511-519, 1977.
- [84] H.J. Godau, Improved heat transfer performance in film evaporators, *Process Technology International*, vol 17, N°12, pp. 945-946, 1972.
- [85] P. Harriot, Heat transfer in scraped-surface exchangers, *Chem. Engng. Progress Symposium Series*, N° 29, vol 55, pp. 137-139, 1959.
- [86] D.Q. Kern, H.J. Karakas, Mechanically aided heat transfer, *Chem. Engng. Progress Symposium Series*, vol 55, N° 29, pp. 141-148, 1959.
- [87] D. Woschitz, Heat transfer in Mechanically agitated thin film equipment, *Colloque international : "La technique du film appliquée aux opérations de génie chimique"*, IFP, Paris, 1983.
- [88] D. Taeymens, Ecoulement et transfert de chaleur dans les appareils à couche mince mécaniquement agitée, Thèse de Doctorat en Sciences Appliquées, UCL, Louvain-la-Neuve, 1988.
- [89] K. Benmaza, T. Ahmed-Zaïd, and C.E. Chitour, Etude de la sulfonation du dodécylbenzène par le trioxyde de soufre gazeux dans les réacteurs à film tombant, 10^{ème} Journées Nationales de Chimie, 6,7 et 8 Mahdia, Tunisie, Nov., 1998.
- [90] Procédé pour la sulfonation en continu de compositions liquides organiques et le réacteur de mise en œuvre du procédé, C 07 B 13/02, 13/06.
- [91] R.K. Gupta, M. Raja Rao, *Advances in Enhanced Heat Transfer*, éd. J.M. Chenoweth et al., ASME, pp.103-113, 1979.
- [92] R.K. Gupta, Ph.D. Thesis, Indian Institute of Technology, Bombay, 1975.
- [93] G.J. Kidd, *Trans. ASME. J. Heat Transfer*, 92, pp. 513-519, 1970.
- [94] M.H. Mehta, M. RAJA Rao, *Advances in Enhanced Heat Transfer*, éd. J.M. Chenoweth et al., ASME, pp.11-21, 1979.
- [95] E.H. Young, J.G. Withers, W.B. Lampert, *AIChE Symp. Ser.*, 74, 174, pp. 15-24, 1978.

- [96] C.G. Lawson, R.J. Kedl, R.E. McDonald, *Trans. ANS.* 9, 2, pp. 565-566, 1966.
- [97] S. Ganeshan, M. Raja Rao, *Int. J. Heat Transfer*, 25, pp. 1013-1021, 1982.
- [98] R. Sethumadhavan, M. Raja Rao, *Trans. ASME. J. Heat Transfer*, 108, pp. 55-61, 1986.
- [99] N. Sheriff, P. Gumley, Heat transfer and friction properties of surfaces with discrete roughness, *Int. J. Heat and Mass Transfer*, 9, 1297, 1966.
- [100] D.G. Thomas, P.H. Hayes, High performance Heat transfer surfaces, *Ind. Eng. Chem. Fund.*, 9, 41 1970.
- [101] R.L. Webb, E.R.G. Eckert, Goldstein, Heat Transfer and friction in tubes with repeated-rib roughness, *Int. J. Heat and Mass Transfer*, 14, 601, 1971.
- [102] E.M. Hido, Y. Bando, M. Nishimura, Study on Heat Transfer Enhancement by using Spirally Corrugated Tubes, *J. Chem. Engng. of Japan*, vol.27, N°5, pp.632-637, 1994.
- [103] J.T. Davies, K.V. Warner, *Chem. Eng. Sci.*, 44, 231, 1969.
- [104] K. Koziol, L. Broniary, *Int. Chem. Eng.*, 20, 143, 1980.
- [105] N.A. Nikolaev, V.F. Kharin, *Teor. Osn. Khim. Tekhol.*, 8, 712, 1974.
- [106] Shen Zi-Qiu, Liu Chang-Hou, Liu Fang, 8th Int. Heat Transfer Conference, San-Fransisco, 4, pp. 1957-1962, 1986.
- [107] Shen Zi-Qiu, Liu Chang-hou, Luan Shan-dong, Transfer of heat and mass in falling liquid film on a screw grooved surface tube, *Chem. Eng. Comm.*, vol. 77, pp. 209-217, 1989.
- [108] G.I. Sergeev, V.P. Kovalenko, Heat and mass transfer in falling films with low-frequency perturbations of the interface, *Heat transfer - Soviet Res.*, 13, pp. 96-104, 1981.
- [109] R.A. Seban, A. Faghri, Wave effects on the transport to falling laminar liquid films, *J. Heat Transfer, Trans. ASME*, 100, pp. 143-147, 1978.
- [110] M.L. Jackson, Liquid films in viscous flow, *A.I.Ch.E. J.* 1, pp.231-240, 1955.
- [111] C. Stirba, D.M. Hurt, Turbulence in falling liquid films, *A.I.Ch.E. J.*, 1, pp.178-184, 1955.
- [112] V.G. Levich, *Physicochemical Hydrodynamics*, chap.12, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ. 1962.
- [113] C.J. King, Turbulent liquid phase mass transfer at a free gas liquid interface, *Ind. Engng. Chem. Fundam.*, 5, pp. 1-8, 1966.
- [114] K. Javdani, Mass transfer in wavy liquid films, *Chem. Engng. Sci.*, 29, pp.61-69, 1974.
- [115] H. Takahama, S. Kato, Longitudinal flow characteristics of vertically falling films without concurrent gas flow, *Int. J. Multiphase Flow*, 6, pp.203-215, 1980.
- [116] T. Nagasaki, K. Hijikata, A numerical study of interfacial waves on a falling liquid film, *ANS Proceedings : National Heat Transfer Conference, American Nuclear Society (ANS)*, vol 4, pp. 23-30, 1989.
- [117] T. Nagasaki, K. Hijikata, Numerical simulation of CO₂ absorption into wavy water film, *Proceedings of the 3rd Japan Mechanical Engineering Society Symposium on Numerical Dynamics*, N° 900-69, pp. 47-48, 1990.
- [118] D.M. Maron, N. Brauner, G.F. Hewitt, Flow patterns in wavy thin films : numerical simulation, *Int. Comm. Heat Mass Transfer*, 16, pp. 655-666, 1989.
- [119] F.K. Wasden, A.E. Dukler, Insights into the hydrodynamics of free falling wavy films, *A.I.Ch.E. J.*, 35, pp.187-195, 1989.
- [120] F.K. Wasden, A.E. Dukler, A numerical study of mass transfer in free falling wavy films, *A.I.Ch.E. J.*, 36, pp. 1379-1390, 1990.
- [121] T. Nosoko, M. Fang, T. Nagata, T. Shinzato, Measurement of falling liquid films and numerical analysis of heat transfer and fluid flow in the films, in *Transport phenomena : Science and Technology*, Higher Education Press, Beijing, China, 1992.
- [122] F. Bouchal, T. Ahmed-Zaïd, C.E. Chitour, Réalisation d'une installation de fabrication de détergents, *Séminaire de Génie de Procédés*, Alger 1996.
- [123] F. Bouchal, Réalisation d'une installation de fabrication de détergents : production de SO₃ et sulfonation de matières premières issues du pétrole, *Magister Génie chimique*, ENP, 1996.
- [124] T. Ahmed-Zaïd, C.E. Chitour, Contribution à l'étude de la fabrication de détergents à partir du pétrole et de ses dérivés, *J de la Soc. de Tunisie*, vol.II, N°9, 1989.
- [125] *Recueil de Normes Françaises : Agents de Surface, Détergents, Savons*, AFNOR, Paris, 1986.
- [126] N. Zamoum, O. Kaci, Etude de la sulfonation en continu du DDB dans un réacteur à film tombant, *PFE, Département Génie Chimique*, ENP, 1997.

- [127] H. Bousbiat, H. Hamani, Etude de la sulfonation en continu du dodécylbenzène dans un réacteur à film tombant de deux mètres, PFE, Département Génie Chimique, ENP, 1998.
- [128] K. Benmaza, T. Ahmed –Zaid, and C.E. Chitour, sulfonation du DDB dans un réacteur à paroi ondulée, 3^{ème} Journées Franco-phones sur les réacteurs gaz-liquide et gaz-liquide-solide, Saint-Pierre d'Oléron, 8-11 septembre, 1998.
- [129] K. Benmaza, T. Ahmed –Zaid and C.E. Chitour, Sulfonation of LAB in corrugated wall falling film reactor, Chemical Engineering Journal, 2000.
- [130] A. Moudda-Azzem, N. Djellouli, Etude de la sulfonation des alpha-oléfines, PFE, Département de Génie Chimique, ENP, 1999.
- [131] I. Yamane, Recent findings and Experiences with Alpha Olefin Sulfonates, J. AM. Chemists' soc., Vol.55, janv 1978.
- [132] E. Treybal, Mass transfert operation, Mc Graw-Hill.
- [133] A. H. P. Skelland, Diffinuel mass transfert, Wiley-Interscience Publication, 1974.
- [134] W. Nernst, Phy. Chem., Vol. 47, p55, 1954.
- [135] R. Higbie, Trans. Am. Inst. Chem. Eng., Vol.31, p65, 1935.
- [136] P. V. Danckwerts, Ind. Eng. Chem., Vol.43, p1460, 1951.
- [137] C. J. King, Ind. Eng. Chem. Fund., Vol.5, p1, 1966.
- [138] H. L. Toor and J. M. Marcello, AichE J., Vol.4, p97, 1958.
- [139] D. Defives, A. Rojey, Transfert de matière-efficacité des opérations de séparation du génie chimique, Technip, 1976.
- [140] G. Astarita, Mass transfert with chemical reaction, Amsterdam, Elsevier, 1967.
- [141] P.V. Danckwerts, Gas-liquid reaction, New-York, Mc Graw-Hill, 1970.
- [142] P. N. yoshimora, T. Nosoko and Nagata, Enhancement of mass transfert into a falling laminar liquid film by two-dimensional surface waves-some expérimental obsevations and modeling, Chem. Eng. Sc. Vol.51, n°8, pp 1231-1240.
- [143] E. James Davis, M. Van Ouwerkerk and S. Venkatesh, An analysis of the falling film gas-liquid reactor, Chem. Eng. Sc., Vol.34, pp 539-55.
- [144] R. Johnson ; B. L. Crynes, Modeling of thin-film sulfur trioxide sulfonation reactor, Ind. Eng. Chem., Process Develop., Vol.13, n° 1, 1974.
- [145] Mc cabe and Smith, Unit operation of chemical engineering, Edicion Revolucionaria, Lahabana 1966.
- [146] R.C. Reid, M. Prausnitz, The properties of gases and liquids, Mc Graw Hill, 1977.
- [147] F. I. Talens, J. M. Gutiérrez and C. Mans, Prediction of colour and other quality parameters in falling film reactors, Tenside surf. Det. 30 , 5, 1993.
- [148] R. Mann and H. Myes, Exothermic gas absorption with chemical reaction, AIChE J. Vol. 23, n°. 1
- [149] R. Mann, P. Knysh, and J. C. Allan, Exothermic gas absorption with complex reactio : sulfonation and discoloration in the absorption of sulfur trioxide in dodecylbenzene, American Chemical Society, pp441-456, 1982.
- [150] P. Wuithier, Le pétrole –Raffinage et génie chimique-tome1, Technip, 1978.
- [151] W.A. Mc Adams, Heat Transmission, Mc Graw Hill, 1954.
- [152] A. Broström, A mathematical model for simulating the sulphonation of dodecylbenzene with gaseous sulphur trioxide in an industrial reactor of votator type, Trans. Instn. Chem. Engrs, Vol.53, 1975.
- [153] D. Tyemans, Etude de la distribution des temps de séjour dans les appareils à couche mince agitée, Mémoire d'ingénieur Civil Chimiste, Université Catholique de Louvain, 1976.
- [154] R. Comolet, Mécanique expérimentale des fluides Tome1, Edition Masson, Paris 1964
- [155] L.S. Cohen, T.J. Hanratty A.I.Ch.E.J. , Vol 11, p 138, 1966.
- [156] T.J. Hanratty, J.M. Engen, A.I.Ch.E.J., Vol 03, p 299, 1957.
- [157] T. E. Daubert and R. P. Danner, Physical and thermodynamic properties of pure chemicals, tome 2 et 4, Hemisphere Publishing corporation.
- [158] R. H. Perry and C. H. Chilton, chemical Engineers Handbook, Mc Graw Hill book company, fifth Edition, 1973.
- [159] C. Delannoy, Maîtriser TP6 et la programmation orientée objet, Eyrolless, 1991.
- [160] P. Cousot, Algorithmique et programmation en pascal, Berti 1992.
- [161] A. Rahim, Contribution à l'étude expérimentale de l'hydrodynamique du film tombant dans les réacteurs à parois lisses et ondulées, Thèse de Magister, Directeur de Thèse C.E. Chitour, Département Génie Chimique , ENP, 1997.

Symboles et Abréviations

- D_{SO_3} : Débit de SO_3 (mole/h)
 D_{air} : Débit d'air (l/h)
RM : Rapport molaire SO_3 / DDB (%)
RD : Rapport de dilution (%V)
TMA : Teneur en matière active anionique (%)
S : Stabilité de la mousse (%V)
C.M.C : Concentration micellaire critique (g/l)
 Q_l : Débit volumique du liquide par périmètre mouillé ($m^3/m^2 h$)
THL : Teneur en huile libre (%)
TSI : Teneur en sel inorganique (%)
CK : Couleur Klett
a : La surface de la paroi de tube pour un segment i (m^2)
 S_{a_i} : Flux transversal du SO_3 pour le segment i (mole/h)
 s_i : nombre de segments
 k_g : Coefficient de transfert de matière (mole/h $m^2 Pa$)
 h_g : Coefficient de transfert de chaleur côté gaz ($J/m^2 h K$)
 h_l : Coefficient de transfert de chaleur côté liquide ($J/m^2 h K$)
 h_r : Coefficient d'échange entre la paroi externe du tube et l'eau de refroidissement ($J/m^2 h K$)
 W_{li} : Débit massique du liquide à l'entrée du segment i (kg/h)
 W_{gi} : Débit massique du gaz à l'entrée du segment i (kg/h)
 c_g : Chaleur spécifique du gaz ($J/kg K$)
 c_l : Chaleur spécifique du liquide ($J/kg K$)
 t_{g_i} : Température du gaz en sortie de segment i (K)
 t_{l_i} : Température du liquide en sortie de segment i (K)
 t_{i_i} : Température interfaciale en sortie du segment i (K)
 t_p : Température interne de la paroi pour le segment i (K)
 t_o : Température de l'eau de refroidissement (K)
u : Vitesse du liquide (m/s)
U : Coefficient global d'échange entre la phase liquide et l'eau ($J/m^2 K h$)
 λ : Conductivité thermique ($J/m h K$)
 μ : Viscosité dynamique Pa s
 ν : Viscosité cinématique m/s
 ρ_l : Masse volumique du liquide (kg/m^3)
 ρ_g : Masse volumique du gaz (kg/m^3)
 d_i : Diamètre intérieur du tube de réacteur (m)
 d_e : Diamètre extérieur du tube de réacteur (m)
e : Epaisseur du film liquide (m)
y : Fraction molaire de SO_3 en phase gazeuse
x : Fraction de l'acide sulfonique

Indices

l : Liquide

g : Gaz

i : Segment i

Tables des illustrations

Listes des figures

- Figure 1 : Schéma représentatif d'un tensioactif
- Figure 2 : schéma d'un procédé de sulfonation par le trioxyde de soufre
- Figure 3 : Cascade de réacteurs Sulphurex de Ballestra
- Figure 4 : Cascade de réacteurs Sulphurex F de Ballestra
- Figure 5 : Evolution de l'épaisseur du film le long de la paroi ondulée
- Figure 6: Evolution de l'épaisseur du film le long de la paroi du solide
- Figure 7 : Schéma de l'installation de sulfonation en continu
- Figure 8: Evolution de la TMA en fonction du rapport molaire RM pour les trois longueurs du réacteur et pour taux de dilution $SO_3/air=6\%$.
- Figure 9 : Evolution de la TMA en fonction du rapport molaire RM pour les trois longueurs du réacteur et pour taux de dilution $SO_3/air=8\%$.
- Figure 10 : Evolution de la TMA en fonction du rapport molaire RM pour les trois longueurs du réacteur et pour taux de dilution $SO_3/air=10\%$.
- Figure 11 : Evolution de la TMA en fonction du rapport molaire RM pour les trois longueurs du réacteur et pour taux de dilution $RM=1$.
- Figure 12: Evolution de la TMA en fonction du rapport molaire RM pour les trois longueurs du réacteur et pour taux de dilution $RM=1,05$.
- Figure 13: Evolution de la TMA en fonction du rapport molaire RM pour les trois longueurs du réacteur et pour taux de dilution $RM=1,10$.
- Figure 14: Evolution de la TMA en fonction du rapport molaire RM pour les trois longueurs du réacteur et pour taux de dilution $RM=1,15$.
- Figure 15: Evolution de la TMA en fonction du rapport molaire RM pour les trois longueurs du réacteur et pour taux de dilution $SO_3/air=1,20$.
- Figure 16 : Variation de la couleur Klett en fonction du rapport molaire RM pour les trois longueurs réacteurs et pour un taux de dilution $SO_3/air=6\%$.
- Figure 17 : Variation de la couleur Klett en fonction du rapport molaire RM pour les trois longueurs réacteurs et pour un taux de dilution $SO_3/air=8\%$.
- Figure 18 : Variation de la couleur Klett en fonction du rapport molaire RM pour les trois longueurs réacteurs et pour un taux de dilution $SO_3/air=10\%$.
- Figure 19 : Variation de la couleur Klett en fonction du rapport molaire RM pour les trois longueurs réacteurs et pour un taux de dilution $RM=1\%$.
- Figure 20 : Variation de la couleur Klett en fonction du rapport molaire RM pour les trois longueurs réacteurs et pour un taux de dilution $RM=1,05\%$.
- Figure 21 : La variation de la teneur en huile libre (THL) en fonction du rapport molaire (RM) pour le réacteur de 1 m et un taux de dilution $SO_3/air=6\%$.
- Figure 22 : La variation de la teneur en huile libre (THL) en fonction du rapport molaire (RM) pour le réacteur de 1 m et un taux de dilution $SO_3/air=8\%$.
- Figure 23 : La variation de la teneur en huile libre (THL) en fonction du rapport molaire (RM) pour le réacteur de 1 m et un taux de dilution $SO_3/air=10\%$.
- Figure 24 : La variation de la teneur en sels inorganique en fonction du taux de dilution SO_3/air pour le réacteur de 1 m et pour un rapport molaire $RM=1,10$
- Figure 25 : La variation de la teneur en sels inorganique en fonction du taux de dilution SO_3/air pour le réacteur de 2 m et pour un rapport molaire $RM=1$
- Figure 26 : Les caractéristiques géométriques des ondulations
- Figure 27: Evolution de la TMA en fonction du rapport molaire RM pour les deux types du réacteur et pour taux de dilution $SO_3/air=6\%$.

Figure28: Evolution de la TMA en fonction du rapport molaire RM pour les deux types du réacteur et pour taux de dilution $SO_3/air=8\%$.

Figure29: Evolution de la TMA en fonction du rapport molaire RM pour les deux types du réacteur et pour taux de dilution $SO_3/air=10\%$.

Figure30: Evolution de la TMA en fonction du rapport molaire RM pour les deux types du réacteur et pour taux de dilution $RM=1$.

Figure31: Evolution de la TMA en fonction du rapport molaire RM pour les deux types du réacteur et pour taux de dilution $RM=1,05$.

Figure32: Evolution de la TMA en fonction du rapport molaire RM pour les deux types du réacteur et pour taux de dilution $RM=1,10$.

Figure33: Evolution de la TMA en fonction du rapport molaire RM pour les deux types du réacteur et pour taux de dilution $RM=1,15$.

Figure34: Evolution de la TMA en fonction du rapport molaire RM pour les deux types du réacteur et pour taux de dilution $RM=1,20$.

Figure 35 : Variation de la couleur Klett en fonction du rapport molaire RM pour les deux types de réacteurs pour un taux de dilution $SO_3/air=6\%$.

Figure 36 : Variation de la couleur Klett en fonction du rapport molaire RM pour les deux types de réacteurs pour un taux de dilution $SO_3/air=8\%$.

Figure 37 : Variation de la couleur Klett en fonction du rapport molaire RM pour les deux types de réacteurs pour un taux de dilution $SO_3/air=10\%$.

Figure 38 : Variation de la teneur en hile libre pour $RD=6\%$.

Figure 39 : Variation de la teneur en hile libre pour $RD=10\%$.

Figure 40 : Schéma de l'installation de sulfonation en discontinu

Figure 41 : Profil de concentrations, modèle de Lewis et Whitman.

Figure 41bis : Schéma représentatif du bilan massique

Figure 42 : Schéma représentatif des échanges thermiques

Figure 43 : Détermination du coefficient de transfert de chaleur paroi-eau

Figure 44: schéma représentant la paroi séparant le film tombant et l'eau de refroidissement

Figure 45 :Variation de la conversion en fonction de la longueur du réacteur $RD=8\%$
 $RM=1,05$

Figure 46 :Variation de la conversion en fonction de la longueur du réacteur $RD=10\%$
 $RM=1,05$

Figure 47 : Le profil de température de la paroi interne le long du réacteur

Figure 48: Le profil de température interfaciale le long du réacteur

Figure 49 : Le profils de température du mélange gazeux le long du réacteur

Figure 50: Le profils de température du mélange réactionnel le long du réacteur

Figure 51 : Le profils de températures le long du réacteur pour différents rapports molaires

Figure 52 : Le profils de températures le long du réacteur pour différents taux de dilution

Figure 53 :Variation de la viscosité le long du réacteur

Figure 54 :Variation de la conversion le long du réacteur

Listes des tableaux

Tableau 1 : Groupements hydrophiles importants.

Tableau 2 : Application des tensioactifs en fonction de hlb

Tableau 3 : Propriétés physico-chimique du trioxyde de soufre

Tableau 4 : Principaux types de réacteurs de sulfonation les plus utilisés à l'échelle industrielle.

Tableau 5. Exemple de paramètres de marche d'une cascade de réacteurs Ballestra

Tableau 6 : Paramètres opératoires de la sulfonation du LAB
Tableau 7: Caractéristiques physico-chimiques de la charge d'alkylbenzènes utilisée
Tableau 8 : Variation de la teneur en matière active pour les trois réacteurs à paroi lisse
Tableau 9 : Variation de la couleur Klett
Tableau 10 : Variation de la teneur en huile libre pour les trois réacteurs à paroi lisse
Tableau 11: Variation de la teneur en sels inorganiques pour les trois réacteurs à paroi lisse
Tableau 12 : Variation de la concentration micellaire critique
Tableau 13 : Variation du pouvoir moussant en fonction de différents paramètres
Tableau 14 : Teneur en matière active anionique dans le cas du réacteur à paroi ondulée
Tableau 15 : la couleur Klett dans le cas du réacteur à paroi ondulée
Tableau 16 : variation de la teneur en huile libre
Tableau 17 : Teneur en matière active anionique dans le cas de la sulfonation en discontinu
Tableau 18 : La couleur Klett dans le cas de la sulfonation en discontinu
Tableau 19: Teneur en huile libre dans le cas de sulfonation en discontinu
Tableau 20: Concentration micellaire critique et tension superficielle dans le cas de la sulfonation en discontinu
Tableau 21: Le pouvoir moussant dans le cas de la sulfonation en discontinu
Tableau 22 : Résultats d'analyses dans le cas de la sulfonation en continu
Tableau 23 : les conditions opératoires et les données d'entrée pour une réaction de sulfonation
Tableau 24 : Variations de la conversion en fonction de la longueur
Tableau 25 : Résultats représentatifs du modèle mathématique des profils de températures.
Tableau 26: Résultats représentatifs de la variation de la viscosité et de l'épaisseur