

3/99

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE  
DEPERTEMENT DE GENIE CHIMIQUE



PROJET DE FIN D'ETUDES

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

THEME

ETUDE DE LA SULFONATION DES  
 $\alpha$ -OLEFINES

Proposé par : Pr CE.CHITOUR

Dirigé par : Pr CE.CHITOUR  
M.T.AHMED ZAID

Etudié par : Melle N.DJELLOULI  
Melle A.MOUDDA-AZZEM

Promotion Juin 1999

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles, 10 Avenue HASSEN BADI, EL-HARRACH, ALGER

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE  
DEPERTEMENT DE GENIE CHIMIQUE



PROJET DE FIN D'ETUDES

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
المكتبة — BIBLIOTHEQUE  
Ecole Nationale Polytechnique

THEME

ETUDE DE LA SULFONATION DES  
 $\alpha$ -OLEFINES

Proposé par : Pr CE.CHITOUR

Etudié par : Melle N.DJELLOULI  
Melle A.MOUDDA-AZZEM

Dirigé par : Pr CE.CHITOUR  
M T.AHMED ZAID

Promotion Juin 1999

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles, 10 Avenue HASSEN BADI, EL-HARRACH, ALGER

## REMERCIEMENTS



Le présent travail a été réalisé sous la direction de M. C. E. CHITOUR, Professeur et directeur du Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles à l'ENP.

Qu'il trouve ici l'expression de notre profonde gratitude pour son aide et ses conseils avisés.

Nous remercions M. T. AHMED ZAÏD, chargé de cours à l'ENP, pour son suivi et ses orientations.

Nous tenons à remercier également :

Mme S. CHARCHARI Docteur d'Etat, d'avoir bien voulu accepter de présider le jury de ce projet de fin d'études.

M. M.E. H. BENYOUCEF, chargé de cours à l'ENP qui nous a fait l'honneur de lire notre mémoire.

Mme A. MEFTI, chargée de cours à l'ENP qui a bien voulu examiner notre travail.

Sans oublier M.K. BENMAZA, Ingénieur d'Etat à l'ENP.

Nous exprimons aussi nos plus vifs remerciements au personnel du laboratoire de chimie analytique de l'URMTP, SAÏDAL.

# DEDICACES

*A ma Mère,  
A mes sœurs Cherazed et Latifa,  
A ma famille,  
A tous mes amis.*

AMEL

*A la mémoire de mon père,  
A ma mère,  
A tous mes frères et mes sœurs,  
A Nassima, Smail, Kamel et Moussa,  
A tous mes amis.*

NAIMA

يهدف هذا العمل إلى دراسة السلفنة الغير مستمرة للمادة العضوية ألفا - أوليفين ( $C_{14}$  -  $C_{16}$ ) بالمزيج الغازي :

ثلاثي أكسيد الكبريت ( $SO_3$ ). هواء في مفاعل مغلق.

إن الشروط التحريية المتمثلة في النسبة المولية  $SO_3 / AO$  المؤثرة في نسبة التحول و كذا نوعية المادة المنتجة قد درست.

قمنا بالسلفنة في مفاعل ذو الغشاء السائل الساقط بهدف المقارنة بين الطريقتين : المستمرة و الغير المستمرة.

#### Résumé :

Le présent travail a pour objet l'étude de la sulfonation en discontinu d'une charge organique d' $\alpha$  - oléfines ( $AO C_{14} - C_{16}$ ) par le mélange gazeux  $SO_3 / air$  dans un réacteur fermé. L'influence du rapport molaire  $SO_3/AO$  sur le taux de conversion et la qualité du produit ont été étudiées.

La sulfonation dans un réacteur à film tombant a été réalisée dans le but de comparer les procédés : continu et discontinu.

#### Abstract :

The present work consists of the study of the sulphonation of a commercial cut of  $\alpha$ -olefin ( $AO C_{14}-C_{16}$ ) in discontinuous with the gaz mixture  $SO_3 / air$  in a batch.

The influence of the molar ratio  $SO_3/AO$  on the conversion rate and the quality of the product had been studied.

The sulphonation in a falling film reactor was achieved in order to compare between the processes : continuous and discontinuous.

## *Liste des mots clés*

$\alpha$ -oléfine

$\alpha$ -oléfinesulfonate

Batch

Chromatographie

Couleur KLETT

Détergent

Hydrolyse

Mûrissement

Neutralisation

Pouvoir moussant

Rapport molaire

Réacteur à film tombant

Sulfonation

Taux de conversion

Taux de dilution

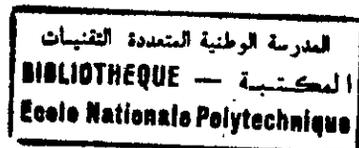
Teneur en huile libre

Teneur en matière active anionique

Tensio-actif

Tension superficielle

# SOMMAIRE



INTRODUCTION.....	1
<b>I. LES TENSIO-ACTIFS .....</b>	<b>2</b>
I.1 DÉFINITIONS ET RÔLES .....	2
I.2 LES DÉTERGENTS SYNTHÉTIQUES .....	4
I.2.1 Origines .....	4
I.2.2 Classification .....	5
I.3 PROPRIÉTÉS DES AGENTS TENSIO-ACTIFS .....	5
I.4 DOMAINES D'APPLICATION DES TENSIO-ACTIFS .....	6
I.5 TOXICITÉ ET BIODÉGRADABILITÉ DES DÉTERGENTS .....	6
<b>II. LA SULFONATION .....</b>	<b>7</b>
II.1 DÉFINITION DE LA SULFONATION .....	7
II.2 AGENTS DE SULFONATION .....	8
II.2.1 Le trioxyde de soufre .....	8
II.2.2 Les oléums .....	8
II.2.3 L'acide sulfurique .....	9
II.2.4 Complexes SO <sub>3</sub> / composés organiques .....	9
II.2.5 Procédés de synthèse du trioxyde de soufre .....	9
<b>III. SULFONATION DES α-OLEFINES .....</b>	<b>11</b>
III.1 PROPRIÉTÉS DES α-OLÉFINES .....	11
III.2 SULFONATION DES α-OLÉFINES AVEC LE SO <sub>3</sub> .....	12
III.3 MÉCANISMES .....	13
III.3.1 Mécanisme ionique .....	17
III.3.2 Mécanisme par cycloaddition concertée .....	19
<b>IV. CHOIX DES RÉACTEURS DE SULFONATION .....</b>	<b>22</b>
IV.1 CRITÈRES DE CHOIX DES RÉACTEURS DE SULFONATION .....	22
IV.2 LES PRINCIPAUX RÉACTEURS DE SULFONATION INDUSTRIELS .....	23
<b>V. ESSAIS DE SULFONATION DES α-OLEFINES .....</b>	<b>27</b>
V.1 DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL DE SULFONATION .....	27
V.1.1 Installation de synthèse de l'agent sulfonant (SO <sub>3</sub> ) .....	27
V.1.2 Sulfonation en discontinu .....	30
V.1.3 Sulfonation en continu .....	33
V.2 NEUTRALISATION DE L'ACIDE SULFONIQUE .....	36
V.3 AVANTAGES ET INCONVÉNIENTS DES DEUX PROCÉDÉS .....	36
V.3.1 Sulfonation en discontinu (en batch) .....	36
V.3.2 Sulfonation en continu (réacteurs à film tombant) .....	36

<b>VI. ANALYSE DES TENSIO-ACTIFS SYNTHETISES .....</b>	<b>38</b>
VI.1 DETERMINATION DE LA TENEUR EN EAU .....	38
VI.2 DETERMINATION DE LA TENEUR EN MATIÈRE ACTIVE ANIONIQUE .....	38
VI.3 DETERMINATION DE LA TENEUR EN HUILE LIBRE .....	41
VI.4 DETERMINATION DE LA COULEUR KLETT .....	42
VI.5 POUVOIR MOUSSANT .....	44
VI.6 TENSION SUPERFICIELLE .....	48
VI.7 COMPARAISON ENTRE LES PRODUITS OBTENUS PAR LES PROCÉDÉS DISCONTINU ET CONTINU .....	52
<b>VII. ANALYSE DES <math>\alpha</math>-OLEFINESULFONATES PAR CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE A HAUTE PRESSION HPLC .....</b>	<b>53</b>
VII.1 LA MÉTHODE D'ANALYSE HPLC .....	53
VII.2 ANALYSE HPLC D'UN ECHANTILLON .....	54
VII.2.1 Instrumentation et conditions opératoires .....	54
VII.2.2 Résultats et discussion .....	55
<b>VIII. ETUDE DE LA REACTION DE SULFONATION DES <math>\alpha</math>-OLEFINES EN CONTINU .....</b>	<b>61</b>
VIII.1 TRANSFERT DE MATIÈRE GAZ-LIQUIDE .....	62
VIII.1.1 Coefficient de transfert côté phase gazeuse .....	62
VIII.1.2 Coefficient de transfert côté phase liquide .....	62
VIII.2 ETUDE DE LA REACTION.....	63
<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>66</b>
LISTE DES ABREVIATIONS.	
LISTE DES TABLEAUX, FIGURES ET GRAPHES.	
BIBLIOGRAPHIE.	

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
المكتبة — BIBLIOTHEQUE  
Ecole Nationale Polytechnique

# INTRODUCTION

## INTRODUCTION

L'industrie des détergents synthétiques date de la première guerre mondiale. Depuis plusieurs matières ont été utilisées pour la synthèse de tensio-actifs, à savoir les alkylbenzène linéaires, les alcools gras et les  $\alpha$ -oléfines linéaires qui sont obtenus à partir de trois matières pétrochimiques principales : l'éthylène, les normales paraffines (précurseurs des  $\alpha$ -oléfines) et le benzène.

Les  $\alpha$ -oléfinesulfonates issus de la sulfonation des  $\alpha$ -oléfines sont de plus en plus utilisées du fait de leur haute biodégradabilité et de leurs pouvoirs détergent et moussant élevés.

Le présent travail consiste à étudier la sulfonation, dans un réacteur fermé ( batch ), de la coupe  $C_{14} - C_{16}$  d'  $\alpha$  - oléfines par le trioxyde de soufre  $SO_3$  dilué dans de l'air , et ce à différents rapports molaires  $SO_3 / AO$  et taux de dilution  $SO_3 / air$  , puis étudier l'influence de ces paramètres sur les propriétés physico-chimiques du produit .

Les quatre premiers chapitres seront consacrés à des rappels théoriques sur les agents tensio-actifs, la sulfonation des  $\alpha$ -oléfines et les réacteurs utilisés dans l'industrie.

Le cinquième chapitre décrit les dispositifs expérimentaux pour la sulfonation ainsi que les protocoles et conditions opératoires adoptés.

Les chapitre VI et VII seront consacrés à l'analyse des produits synthétisés.

Le dernier chapitre traitera la réaction de la sulfonation dans le réacteur à film tombant. Par manque de données relatives au mélange réactionnel, nous n'avons pu établir l'expression du taux de conversion tout au long du film.

La conclusion permettra de résumer les résultats obtenus et de proposer des voies possibles de continuation de l'étude.

# CHAPITRE I

## *Les tensio-actifs*

## I. LES TENSIO-ACTIFS :

C'est la pénurie de corps gras pendant le dernier grand conflit mondial qui a provoqué le développement des produits tensio-actifs de synthèse, comme par exemple le démarrage en 1942 en Grande-Bretagne d'une unité européenne de détergents synthétiques liquides du type alkylesulfates secondaires et l'apparition au début des années 50 des premiers alkylbenzènes ramifiés dont la technologie de fabrication s'apparentait à celle des kérosènes de synthèse utilisés dans l'aviation.

La substitution partielle du savon par les détergents synthétiques anioniques à base d'alkylbenzènesulfonates s'est poursuivie en raison des contraintes de lavage en eau calcaire.

L'évolution récente de ces produits de lavage, les exigences de biodégradabilité ont conduit au développement des alcools gras éthoxylés et par la suite, des  $\alpha$ -oléfines dont une part est obtenue par voie pétrochimique[24].

### I.1 Définitions et rôles :

Une substance est dite tensio-active lorsque, même à faible concentration, elle agit à une interface (eau-air par exemple)[1].

L'action détersive des substances tensio-actives est à mettre en relation avec la propriété qu'elles ont, lorsqu'elles sont en solution dans l'eau, de former des micelles colloïdales ; ces dernières adsorbent les particules constituant les souillures plus énergiquement que les surfaces auxquelles elles adhèrent et provoquent ainsi le nettoyage de ces surfaces [2].

La concentration d'apparition des micelles est appelée concentration micellaire critique (C.M.C) ; elle correspond à une brutale variation de nombreuses propriétés physiques par rapport à la concentration : tension superficielle, conductivité, densité, ...

Une molécule tensio-active comprend deux parties [7] :

- La partie hydrophobe est en général un hydrocarbure aliphatique linéaire qui peut comprendre dans sa chaîne des doubles liaisons, des hétéroatomes ou des hétérogroupe.
- Le caractère hydrophobe augmente avec la longueur de la chaîne, tandis que les doubles liaisons, les hétéroatomes et les hétérogroupe abaissent, en général, l'hydrophobie en raison de leur valence résiduaire.
- La partie hydrophile de la molécule est, en général, constituée par des groupements acides ou basiques dont l'action polyvalente tient à la présence de valences principales tendant à former des sels, ou à celle de groupes non salifiables dont l'hydrophilie provient de valences résiduaire.

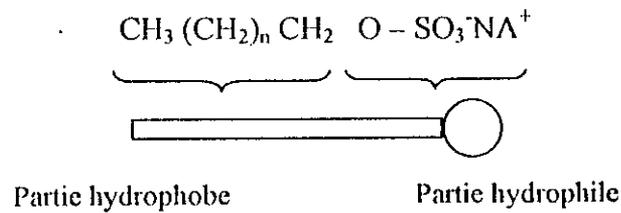


Figure I-1 : Structure d'un tensio-actif.

L'effet de détergence est d'ailleurs fonction du rapport du poids moléculaire de la partie hydrophobe de la molécule à celui de la partie hydrophile [2].

La balance lipophile-hydrophile (BLH) est une caractéristique des tensio-actifs. Elle est étroitement liée à la structure de leur molécule et représente l'équilibre entre les groupements lipophile et hydrophile. Sa valeur est d'autant plus élevée que le tensio-actif est plus hydrophile [8].

La détermination de la valeur BLH peut être déterminée expérimentalement et par calcul. Pour cela, Davis a proposé la relation suivante :

$$\text{BLH} = 7 + \Sigma (\text{nombre de groupes hydrophiles}) - \Sigma (\text{nombre de groupes lipophiles}) \quad (\text{I.1})$$

La connaissance de la BLH d'un tensio-actif permet de déterminer son application éventuelle comme le montre le tableau I-1.

Tableau I-1 : Relation entre la BLH et la fonction d'agent de surface [25].

Fonction	BLH
Antimousse	De 1,5 à 3
Emulsifiant pour l'eau dans l'huile	De 3 à 6
Mouillant	De 7 à 9
Emulsifiant pour l'huile dans l'eau	De 8 à 13
Détergent	De 13 à 15
solubilisant	De 15 à 18

## 1.2 Les détergents synthétiques :

### 1.2.1 Origines :

Les premiers détergents utilisés de façon polyvalente et qui le restent encore largement aujourd'hui en hygiène corporelle, furent les savons.

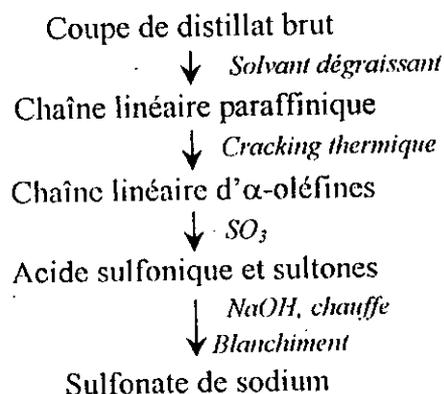
Leurs inconvénients, principalement la précipitation par les sels de calcium et de magnésium, en eau dure par exemple, sous forme de savons insolubles, conduisirent les chimistes à élaborer, d'abord pour des applications précises, de nouvelles molécules, dont les propriétés détergentes étaient équivalentes sinon meilleures.

Ces nouvelles molécules appelées détergents synthétiques présentaient des propriétés spécifiques (limites de solubilité des sels de calcium et de magnésium plus élevées, pouvoirs moussant et mouillant supérieurs, ...) [1].

Tous les procédés industriels de fabrication actuellement utilisés ne peuvent être décrits. Schématiquement, la fabrication des produits tensio-actifs se fait en deux étapes à partir des produits de base (éthylène, propylène, benzène, oléfine) :

- Synthèse ou extraction de la chaîne hydrocarbonée lipophile : cette chaîne comprend 8 à 18 atomes de carbone et peut être obtenue par différents procédés pétrochimiques notamment l'extraction de fractions pétrolières paraffiniques linéaires homogènes et la synthèse directe d'oléfines à partir de l'éthylène (procédé SHOP par exemple).
- Addition de la fonction hydrophile (sulfate, sulfonate ou éthoxylat)[24].

Concernant les  $\alpha$ -oléfinesulfonates, leur voie d'obtention peut être décrite comme suit[15] :



### 1.2.2 Classification :

Les détergents synthétiques se divisent en quatre groupes selon leur caractère anionique, non ionique, cationique, amphotère, chaque groupe possédant des priorités physico-chimiques caractéristiques permettant une utilisation spécifique [1].

– *Les tensio-actifs anioniques :*

Ces composés représentent la plus grande part des détergents [2].

Principalement constitués d'une chaîne hydrocarbonée saturée ou faiblement insaturée sur laquelle est fixé un groupement hydrophile, en général acide fort du type sulfate – O – SO<sub>3</sub> – ou sulfonates – SO<sub>3</sub> – [1].

– *Les tensio-actifs cationiques :*

Tous sels d'ammonium quaternaires, ces détergents, en général incompatibles avec les anioniques, représentent des propriétés bactéricides et fongicides, qui les font employer dans des domaines bien particuliers, où ces propriétés sont mises à contribution [1].

– *Les tensio-actifs amphotères :*

De caractère cationique en milieu acide, anionique en milieu basique, ils sont principalement constitués par une chaîne grasse hydrocarbonée, avec un azote quaternisé par un radical anionique [1].

– *Les tensio-actifs non ioniques :*

Ils sont principalement constitués d'une chaîne hydrocarbonée saturée ou faiblement insaturée sur laquelle sont fixés plusieurs groupements polaires (oxyde d'éthylène ou de propylène). Ces tensio-actifs pratiquement insensibles aux conditions de pH sont compatibles avec les anioniques, les cationiques et les amphotères [1].

### 1.3 Propriétés des agents tensio-actifs :

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 :

- Le pouvoir dispersant ou capacité à augmenter la stabilité de suspensions de petites particules solides dans un liquide ;
- Le pouvoir émulsionnant ou propension à former une émulsion, c'est à dire une dispersion sous forme de fines gouttelettes d'un liquide dans un autre (phase dispersée huileuse dans une phase continue aqueuse par exemple) ;
- Le pouvoir mouillant, possibilité d'étalement d'un liquide sur une surface solide ;
- Le pouvoir moussant prenant en compte la quantité de mousse formée et sa stabilité ;

- Le pouvoir de solubilisation ou amélioration significative et de la solubilité apparente d'un corps dans un solvant, par incorporation d'un soluté hydrophobe à l'intérieur des micelles ou par association d'un soluté amphiphile au sein de la micelle ;
- La détergence est une combinaison des propriétés précédentes [5], faciliter l'élimination des souillures, salissures et leur dispersion dans l'eau [24].

#### **1.4 Domaines d'application des tensio-actifs [1] :**

Les tensio-actifs, de par leurs propriétés émulsionnantes, mouillante, moussante, trouvent des applications dans pratiquement tous les domaines de l'industrie :

l'industrie textile ; recherche pétrolière ; polymérisation en émulsion ; mousse de latex ; peinture ; papeterie ; bâtiment (béton, plâtre, ...) ; flottation des minerais ; traitement de surface ; photographie ; mousses incendie ... , sans oublier les domaines que tous le monde connaît : détergence ménagère, préparations cosmétiques, où les tensio-actifs utilisés pour laver, dégraisser, protéger, constituent l'élément essentiel des produits finis.

#### **1.5 Toxicité et biodégradabilité des détergents :**

L'utilisation de plus en plus répandue des détergents de synthèse, donc leur rejet en égouts et finalement en rivières, a posé de sérieux problèmes en matière de protection de l'environnement. Depuis lors, la législation dans les différents pays impose aux détergents d'être plus ou moins biodégradables, c'est à dire de pouvoir être détruits par les micro-organismes dès leur rejet dans la nature.

En règle générale, les détergents à chaîne droite jouissent d'un degré élevé de biodégradabilité [2]. La biodégradabilité des  $\alpha$ -oléfinesulfonates (AOS) a été examinée par Swisher. Les AOS sont hautement biodégradables sous des conditions aérobies.

Sekuguchi et Al rapportent que la colorimétrie au bleu du méthylène donne des résultats faussés lors de l'examen de biodégradabilité des tensio-actifs anioniques [13].

L'analyse totale du carbone paraît plus sensée et les résultats de chaque test d'analyse montrent la supériorité des AOS sur les alkylbenzènesulfonates linéaires (LABS) [14].

Les publications concernant la toxicité montrent que les AOS sont en quelque sorte plus cléments que les LABS.

Les rapports de Webb [16] montrent que les AOS sont significativement moins irritants que les LABS pendant que Tomiyama [11] cite dans les rapports qu'il y a un degré égal d'irritation de la peau au stade primaire, et une irritation moindre que pour les LABS lors des tests d'immersion de la main dans le produit.

En conclusion, à quelques exceptions près, les agents de surface sont biodégradables [24].

## *CHAPITRE II*

### *La sulfonation*

## II. LA SULFONATION :

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

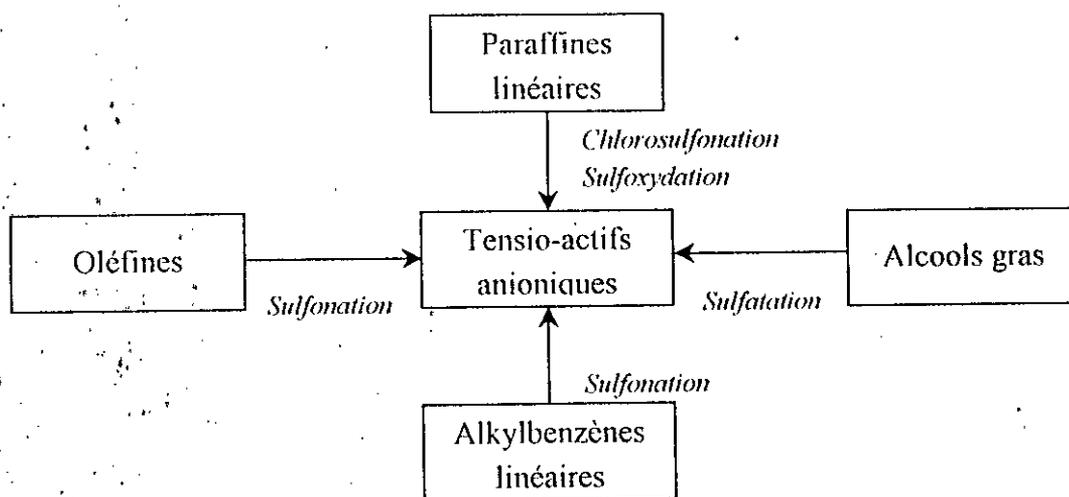


Figure II.1 : Principales voies de synthèse des tensio-actifs anioniques[7].

### II.1 Définition de la sulfonation :

Le terme de sulfonation désigne la réaction chimique permettant d'introduire un groupement sulfonique -SO<sub>3</sub>H dans une molécule, par liaison directe carbone-soufre [3].

Ce dernier se trouve au degré d'oxydation +6 [5], dans les normes ISO 862 (1984) et en ISO 862 (1995) [3].

La sulfonation a pour but d'apporter ou d'améliorer la solubilité dans l'eau des molécules organiques, elle est utilisée pour la synthèse d'agents de surface anionique.

La sulfonation des dérivés aliphatiques est plus difficile, elle est utilisée pour la synthèse d'agents de surface : AOS, esters d'acides gras sulfonés, paraffines sulfonates[3].

## II.2 Agents de sulfonation :

La réaction de sulfonation peut s'effectuer au moyen de plusieurs sortes de réactifs.

### II.2.1 Le trioxyde de soufre :

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, connu sous le nom commercial de sulfan.

La mise en œuvre de  $\text{SO}_3$  gazeux dilué avec de l'air très sec, comme agent de sulfonation, nécessite donc l'installation d'un brûleur à soufre et d'une unité de conversion  $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$  [3].

Les propriétés physico-chimiques du  $\text{SO}_3$  sont représentées par le tableau suivant :

Tableau II-1 : Propriétés physico-chimiques du trioxyde de soufre.

Masse moléculaire	80 g/mol				
Densité liquide à 20°C	1.922				
Apparence	Gaz incolore, fumée en contact avec l'atmosphère				
Solubilité dans l'eau	Déliquescent, forme l'acide sulfurique				
Point de fusion	16.8 °C				
Point d'ébullition	44.8 °C				
Chaleur spécifique	0.515 kJ/kg°C				
Chaleur de la réaction : $\text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3 + \Delta\text{H}$	$\Delta\text{H}$ (kJ/kg)	- 3063	- 3043	-3018	-2990
Température	T (°C)	327	427	527	627
Chaleur de dilution	504 cal/g				
Viscosité (30°C)	1.524 centipoise				
Constante d'équilibre	Kp	397	48.1	0.53	2.63
	T (°C)	400	500	600	700
Pression de vapeur	P (mmHg)	300	600	760	1100 1750
	T (°C)	27	38	44	49 60

### II.2.2 Les oléums [3] :

Ce sont des solutions de  $\text{SO}_3$  dans de l'acide sulfurique, leur teneur en  $\text{SO}_3$  libre peut être réglée de 0 à 65% en masse. Les deux qualités courantes sont :

- L'oléum à 20% (20 g de  $\text{SO}_3$  libre pour 100 g d'oléum) ;
- L'oléum à 65% (65 g de  $\text{SO}_3$  libre pour 100 g d'oléum).

### II.2.3 L'acide sulfurique [3] :

L'acide sulfurique à 96% est la qualité commerciale courante. La concentration de ces acides peut être réglée par dilution ou par adjonction d'oléum.

### II.2.4 Complexes SO<sub>3</sub> / composés organiques [3] :

Il s'agit de complexes de prix de revient élevé et qui ne sont utilisés que dans des cas très particuliers. L'atome de soufre dans SO<sub>3</sub> est un puissant accepteur d'électrons ; il ne peut se combiner qu'avec des donneurs d'électrons (base de Lewis) comme les amines tertiaires aliphatiques, les hétérocycles azotés (pyridine) ou oxygénés (dioxane).

### II.2.5 Procédés de synthèse du trioxyde de soufre :

#### II.2.5.1 Gaz de conversion :

La transformation du SO<sub>2</sub> en SO<sub>3</sub> est obtenue en utilisant le procédé par contact. Toute source d'anhydride sulfureux (SO<sub>2</sub>) peut servir à la production d'anhydride sulfurique (SO<sub>3</sub>), l'oxydation qui est à faire du SO<sub>2</sub> en SO<sub>3</sub> étant aisée par voie catalytique. Ce sont principalement les pyrites (FeS) et surtout le soufre (S) qui, par combustion, sont générateurs de SO<sub>2</sub> [2].

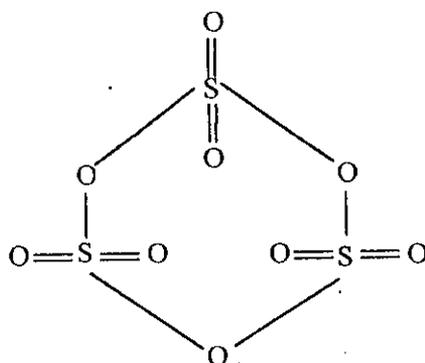
Le gaz SO<sub>2</sub> préalablement débarrassé des impuretés, est oxydé à 400 – 600°C en présence de catalyseur (Pt, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) par l'oxygène de l'air dans des caisses de catalyse suivant la réaction :



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 [7].

#### II.2.5.2 SO<sub>3</sub> liquide stabilisé :

Il s'agit de la forme gamma du groupe SO<sub>3</sub> dont la formule de structure est [2] :



Il se présente à température ambiante comme un liquide contenant, à côté de 0.1 à 0.3 % de  $H_2SO_4$ , un stabilisant à base de bore, de phosphate ou de soufre à raison de 0.1 à 0.2 %.

### II.2.5.3 Stripping de l'oléum :

Ce procédé est réalisé simplement par chauffage. Il utilise de l'oléum à 65 % en  $SO_3$  libre qui est appauvri jusqu'à 20 % de façon à éviter l'entraînement d'acide sulfurique.

L'avantage ici est de produire la matière réactionnelle directement sous forme gazeuse, mais la rentabilité de l'exploitation ne demande qu'une valorisation de l'oléum appauvri soit possible.

Le stripping de l'oléum est également une technique réservée aux petites et moyennes unités de sulfonation [2].

## CHAPITRE III

### *La sulfonation des $\alpha$ -oléfines*

### III. SULFONATION DES $\alpha$ -OLEFINES :

Les  $\alpha$ -oléfines (AO) sont des produits importants dans la synthèse des détergents tout comme les alkylbenzènes.

#### III.1 Propriétés des $\alpha$ -oléfines :

Les propriétés physico-chimiques des AO sont données dans le tableau III.1.

Tableau III-1 : Propriétés physico-chimiques des AO [4].

Nom	AO (C <sub>14</sub> – C <sub>18</sub> ) Poids moléculaire : 225 (C <sub>16</sub> )				
Formule chimique	C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub>				
Apparence	Liquide huileux				
Densité (20°C)	0.781				
Solubilité dans l'eau (g/l)	Insoluble				
Point de fusion	4 °C				
Viscosité (20°C)	3.1 x 10 <sup>-3</sup> Ns/m <sup>2</sup>				
Point d'ébullition	285 °C				
Chaleur spécifique	1.34 kJ/kg °C à 25°C 1.66 kJ/kg °C à température d'ébullition				
Pression de vapeur (m bar)	105.3	263.2	526.3	789.5	1000
Température (°C)	200.7	230.8	257.1	274.2	284.4
Conductivité thermique	0.14 W/m °C				
Chaleur de vaporisation	282.1 kJ/kg à 25 °C 177.6 kJ/kg à 127 °C				
Point éclair	127 °C				

Les AO peuvent être liquides ou solides. Par conséquent, il est nécessaire de les maintenir à une température de 5 °C au dessus de la température de fusion.

De l'eau chaude est souvent utilisée pour chauffer les réservoirs de stockage des AO [4].

### III.2 Sulfonation des $\alpha$ -oléfines avec le $\text{SO}_3$ :

Les éléments les plus importants du processus de sulfonation par le  $\text{SO}_3$  gazeux sont les moyens :

- de mettre en contact le produit à sulfoner et le  $\text{SO}_3$  ;
- d'évacuer la chaleur produite par la réaction ;
- de neutraliser rapidement le produit acide de la réaction afin d'éviter la formation de sous produits et de colorations indésirables.

Tous les procédés [Allied (USA), Ballestra (Italie), Chemithon (USA), Lion (Japon), Mazzoni (Italie), Stefan (USA) ] font appel au même principe : la sulfonation d'un film mince du produit coulant sur une paroi refroidie,  $\text{SO}_3$  gazeux allant dans le même sens.

Le procédé décrit ci-après est le procédé Ballestra, le plus courant en Europe.

Une unité de sulfonation en continu par  $\text{SO}_3$  gazeux (Figure III-1) comprend :

- un brûleur, alimenté en surface liquide par une pompe doseuse ou un évaporateur à sulfan ;
- une unité de séchage de l'air (dans le but d'éviter toute présence d'acide sulfurique) ;
- un convertisseur catalytique permettant d'oxyder  $\text{SO}_2$  en  $\text{SO}_3$  (le catalyseur utilisé est le pentaoxyde de vanadium  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) ;
- un réacteur ;
- une installation de neutralisation en continu ;
- une installation de récupération de la chaleur ;
- une installation de traitement des gaz (des traces de  $\text{SO}_2$ , de  $\text{SO}_3$  et des particules de matière organique) ;
- un hydrolyseur pour la destruction des sultones, produits intermédiaires toxiques, le produit étant chauffé pendant 30 minutes à  $165^\circ\text{C}$ .

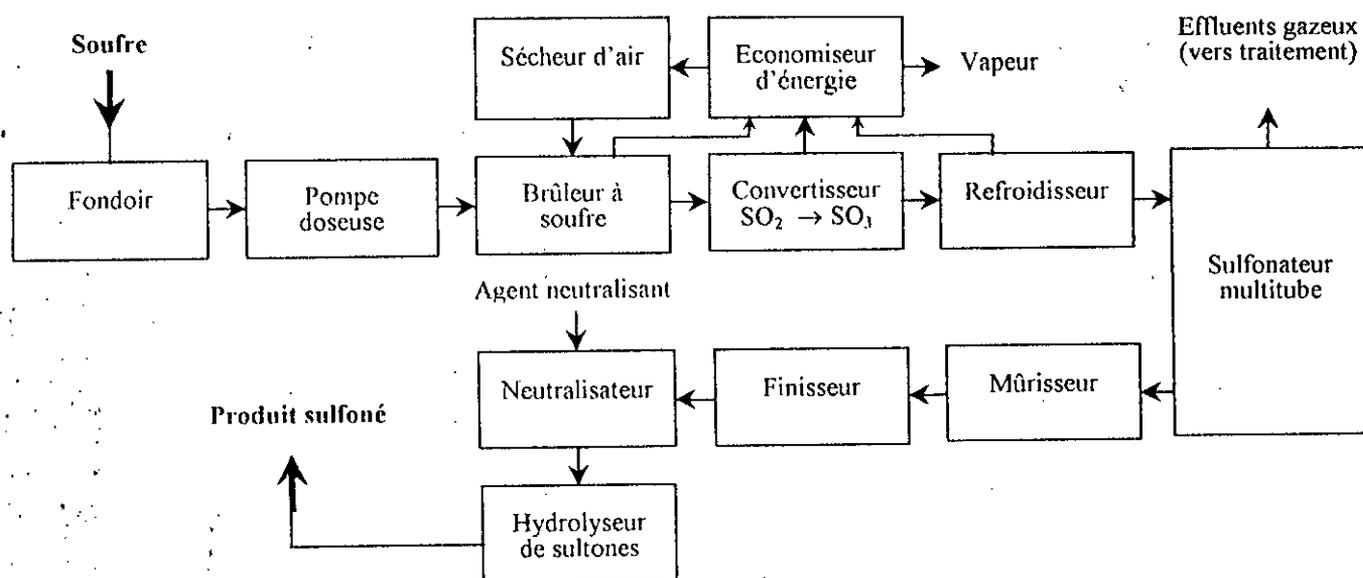


Figure III-1 : Schéma d'une installation de sulfonation en continu par  $SO_3$  gazeux[3].

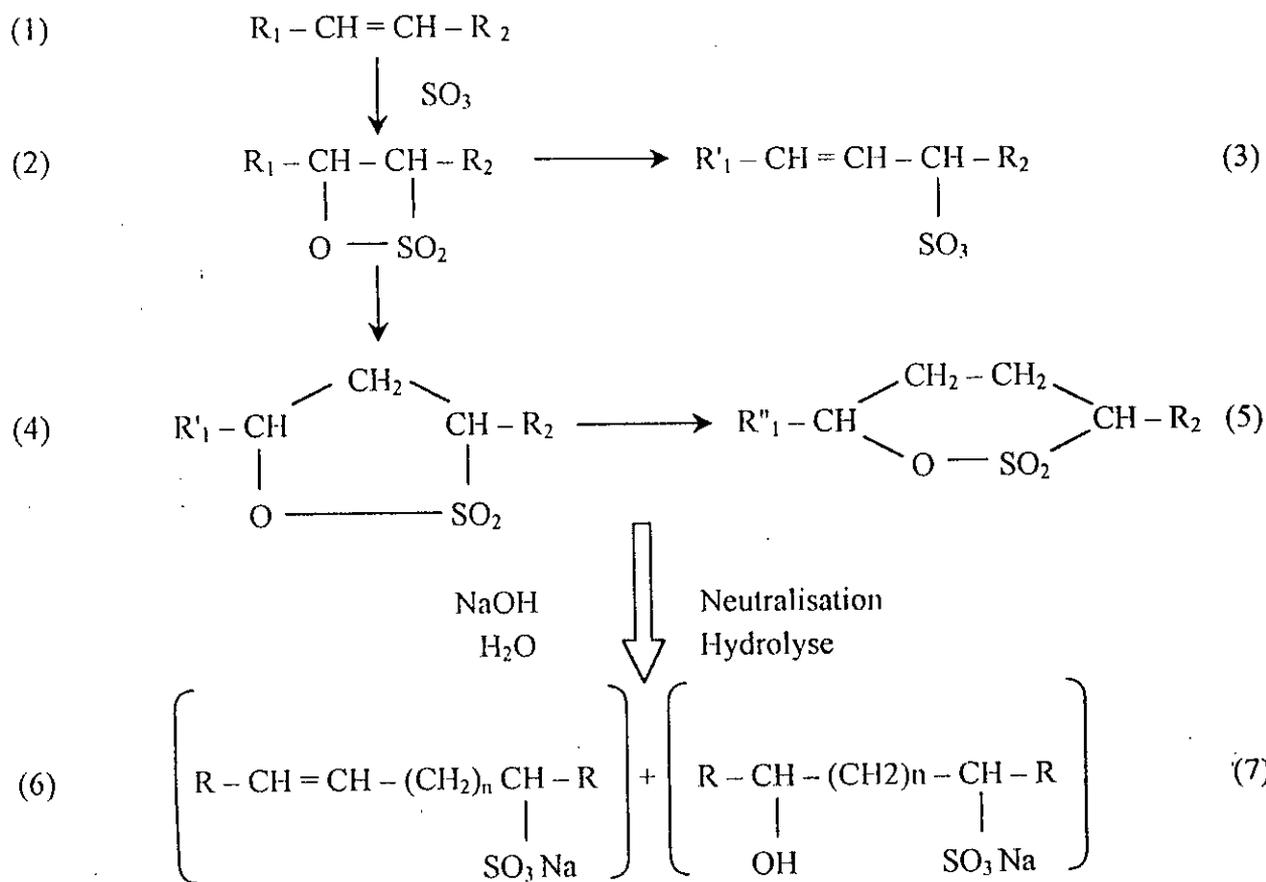
### III.3 Mécanismes :

La sulfonation des AO est très difficile à mettre en œuvre. Les premiers essais qui ont donné des résultats positifs à l'échelle industrielle ont été ceux entrepris durant les années 70 grâce au développement du réacteur à film T.O de la firme japonaise Lion Corporation.

Les AOS sont obtenus par action directe du  $SO_3$  sur les AO dans un réacteur à film tombant. Le produit fini obtenu possédant de très bonnes propriétés provient de la maîtrise et du contrôle de 03 étapes : la réaction, la neutralisation et l'hydrolyse.

Il est indispensable de bien mener les deux premières étapes (la réaction et la neutralisation) qui sont les deux étapes déterminantes du processus.

Un schéma simplifié de cette sulfonation est donné comme suit[12] :

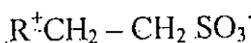
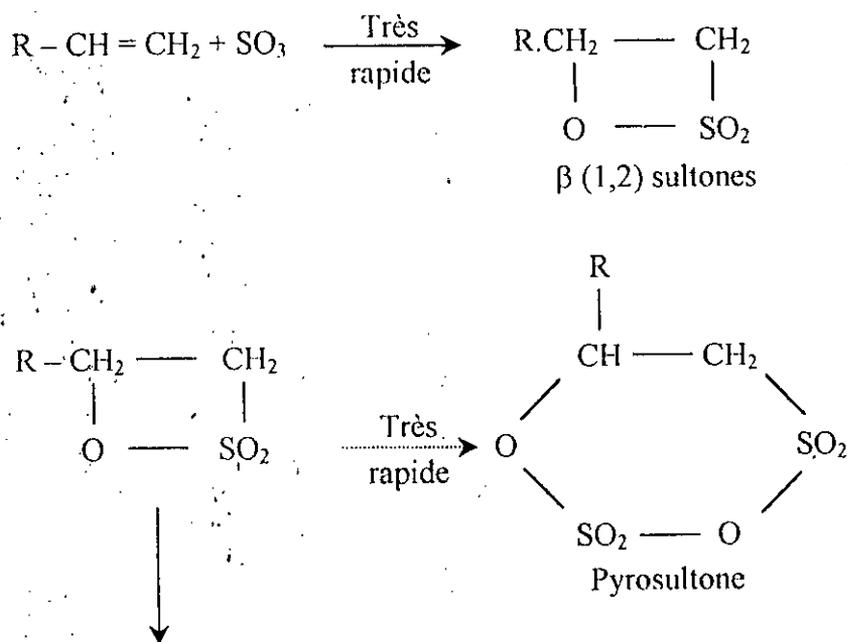


- (1) :  $R_1$  : radical alkyle ( $R_1 = H$  dans le cas d'une  $\alpha$ -oléfine) ;
- (2) :  $\beta$ -sultone ;
- (3) : Alcènesulfonate ;
- (4) :  $\gamma$ -sultone ;
- (5) :  $\delta$ -sultone ;
- (6) : Alcènesulfonate ;
- (7) : Hydroxyalcène-sulfonate.

Donc ; d'un point de vue mécanisme, la réaction de sulfonation des AO est généralement décrite en termes de trois étapes.

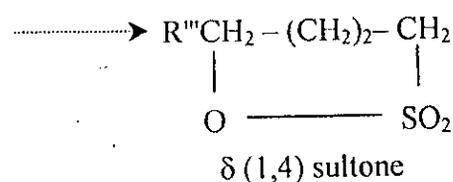
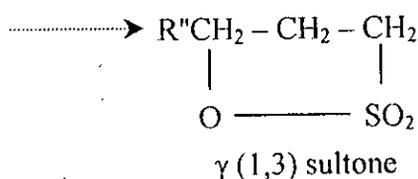
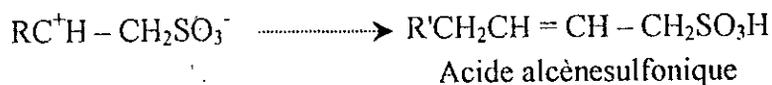
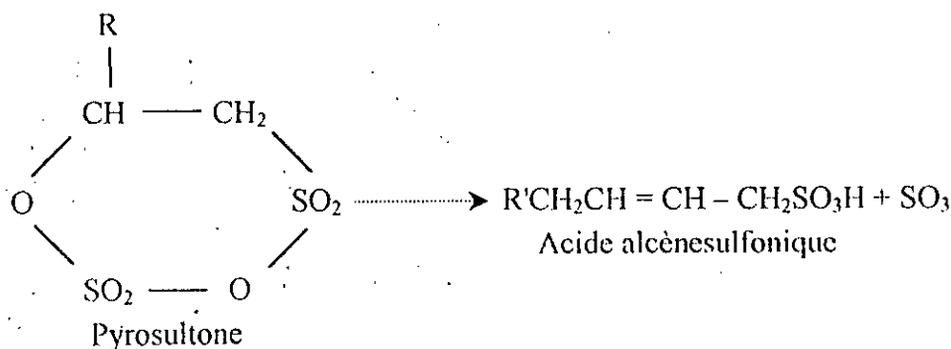
Lors de la première, il y a la formation de  $\beta$ -sultones. Cette étape est quasi instantanée.

Les  $\beta$ -sultones ainsi formées réagissent à leur tour avec le  $\text{SO}_3$  et cette réaction secondaire devient compétitive avec la première et aboutit à la formation d'un sous produit, vraisemblablement une pyrosultone (ester pyrosulfate cyclique).



Réactions hautement exothermiques :  $\Delta H \approx - 210\text{kJ/mol}$  [4].

Au cours de la réaction de sulfonation des AO, la pyrosultone est métastable et se décompose au cours de l'étape de vieillissement en acides alcènesulfoniques en libérant du  $\text{SO}_3$  qui peut, par la suite, réagir avec les oléfines non converties. Au cours du vieillissement, les  $\beta$ -sultones s'isomérisent pour donner un mélange de  $\gamma$ -sultones (sultones 1,3) et de  $\delta$ -sultones (sultones 1,4). Si cette étape de vieillissement n'est pas menée à terme, le produit neutralisé contiendra une forte proportion de 2 - hydroxysulfonate, qui est indésirable en raison de sa faible solubilité[12].



Après un temps de séjour de 15 à 20 minutes à 35 °C, les  $\beta$ -sultones auront presque disparu et les  $\delta$ -sultones ne subsisteront qu'à de très faibles teneurs. La composition du mélange (avant l'étape de neutralisation / hydrolyse) est approximativement la suivante [18] :

- acides alcènesulfoniques ≈ 30% ;
- $\gamma$ -alcane' sultones ≈ 50% ;
- di-sultone ≈ 10% ;
- acides disulfoniques + acides sultone' sulfoniques ≈ 10% .

Afin de convertir le mélange réactionnel en tensio-actifs solubles dans l'eau, la quantité de sultones du produit de sulfonation primaire brute doit être hydrolysée.

L'hydrolyse alcaline des alcanes 1,3 - sultones avec l'hydroxyde de sodium donne un mélange d'environ 67 % d'hydroxyalcane sulfonate et 33 % d'alcènesulfonates.

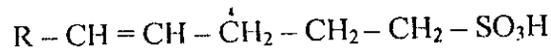
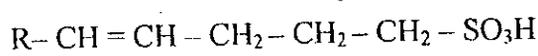
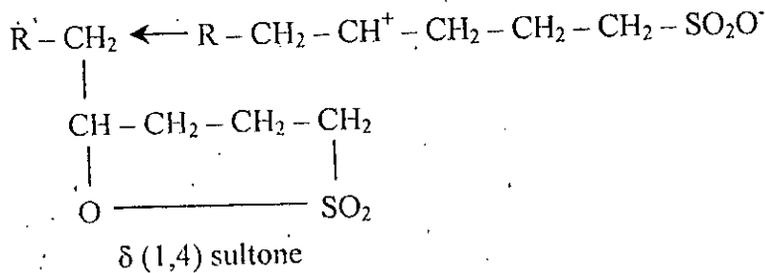
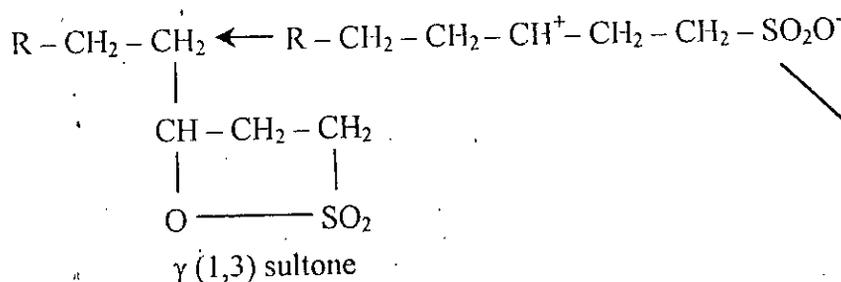
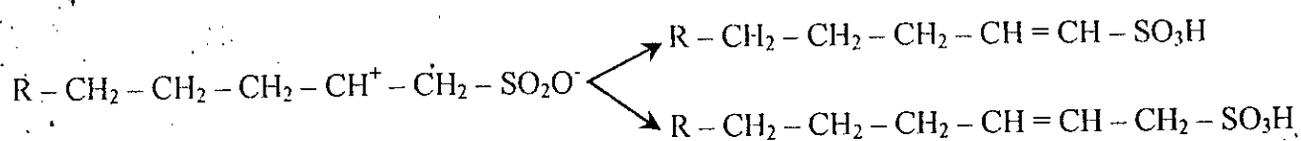
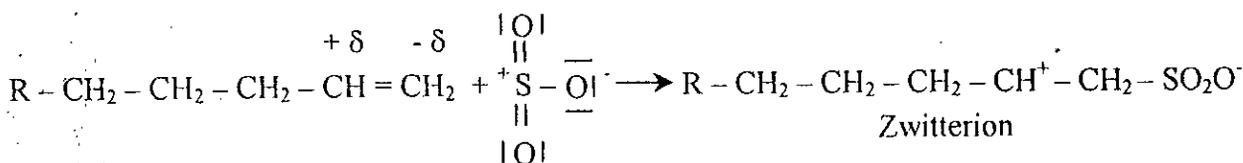
Cette hydrolyse a lieu sous pression et à 160 - 180 °C.

Sous ces conditions, l'hydrolyse complète des 1,3-sultones est achevée en 10 minutes approximativement [12].

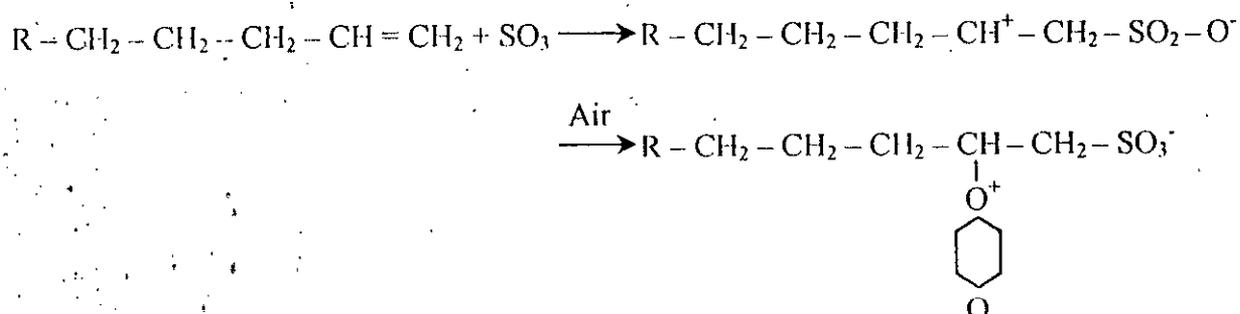
Plusieurs mécanismes réactionnels ont été proposés, nous pouvons citer :  
le mécanisme ionique et le mécanisme par cycloaddition concertée.

**III.3.1. Mécanisme ionique :**

Bordwell et Püschel [14] ont proposé le mécanisme suivant :

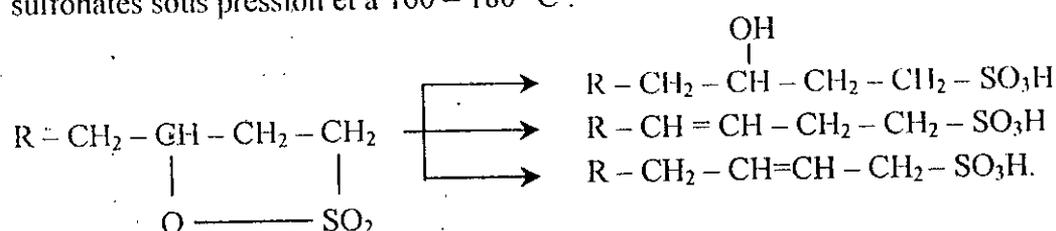


Le produit de la réaction du  $\text{SO}_3$  avec une AO est influencé par les conditions opératoires. On utilise le mélange ( $\text{SO}_3$  – air) au lieu du  $\text{SO}_3$  pur afin de modérer la réactivité du  $\text{SO}_3$ . Concernant le mécanisme proposé ci-dessus, la réaction consiste en une addition 1,2 du  $\text{SO}_3$  à la double liaison de l'AO pour former un zwitterion qui est dissout par l'air [15] :



Püschel suggère que – en absence d'une base de Lewis – le zwitterion suit une isomérisation extensive tout au long de la chaîne avant la stabilisation, plutôt par l'élimination d'un proton (les acides alcènesulfoniques sont formés par l'élimination d'un proton du groupe méthylène adjacent à l'ion carbonium par effet thermique) ou par la formation de sultones par changement de charge intermoléculaire des ions carbonium respectivement [14].

De même, l'hydrolyse alcaline conduit à un mélange de 67% d'hydroxyalcane sulfonates et 33% d'alcène sulfonates sous pression et à 160 – 180 °C :



Par hydrolyse acide, un mélange d'environ 80% d'acides alcènesulfoniques et 20% d'acides hydroxyalcane sulfoniques sont obtenus [7].

#### – Réactions parallèles :

Plusieurs réactions secondaires ont lieu à côté de la formation de sultones. Les réactions se résument généralement en :

1. Formation de l'acide disulfonique :  $\text{R} - \text{CH} = \underset{\text{SO}_3\text{H}}{\text{C}} - (\text{CH}_2)_n \text{SO}_3\text{H}$  ;
2. Isomérisation de la sultone intermédiaire pour former l'acide alcènesulfonique recherché ;
3. Réactions d'oxydo – réduction qui permettent de libérer le  $\text{SO}_2$  dans les effluents gazeux [18].



Les  $\gamma$  - sultones, les  $\delta$  - sultones et les acides alcènesulfoniques sont formés à partir du Zwitterion présent en équilibre avec la  $\beta$  - sultone. Les acides alcènesulfoniques sont formés à partir des disultones.

Sous les conditions du procédé de production, les réactions de réarrangement des  $\beta$  - sultones sont très rapides [7].

Les  $\gamma$  - sultones sont formés préférentiellement en utilisant un rapport molaire  $\text{SO}_3$  / AO de 1.06 à 1.08. Le rapport des  $\gamma$  - sultones /  $\beta$  - sultone est déterminé par la température et par le temps de vieillissement des produits avant la neutralisation.

– Réactions parallèles :

La monosulfonation des oléfines est toutefois accompagnée de plusieurs réactions parallèles :

1. l'isomérisation des sultones en acides alcènesulfoniques ;
2. réaction des produits de sulfonation primaires (oléfines, acides alcènesulfoniques) avec le  $\text{SO}_3$  pour donner les dérivés en utilisant deux moles de  $\text{SO}_3$  pour une mole d'oléfines (c'est-à-dire les disulfoniques ou les sultones acides sulfoniques) ;
3. les réactions d'oxydo - réduction qui provoquent la coloration noire des produits secondaires (réduction du  $\text{SO}_3$  en  $\text{SO}_2$ ) [7].



## CHAPITRE IV

### *Choix des réacteurs de sulfonation*

## IV. CHOIX DES REACTEURS DE SULFONATION :

Vu la complexité de la réaction de sulfonation des AO à l'aide du mélange ( $\text{SO}_3$ , air) et afin d'opter pour un réacteur de "conception idéale", il faut tenir compte des caractéristiques globales de la réaction de sulfonation. En effet, l'exothermicité élevée de la réaction et l'accroissement de la viscosité du milieu réactionnel (en des temps relativement courts) conditionnent, à eux seuls, la conception des réacteurs et les paramètres opératoires de la production à grande échelle.

### IV.1 Critères de choix des réacteurs de sulfonation :

Devant la combinaison d'une réaction instantanée associée à une forte exothermicité et à un accroissement par un facteur de 50 à 100 de la viscosité, il devient évident que le problème majeur à résoudre est celui du contrôle de la température de la phase organique en cours de sulfonation et par conséquent, de tempérer sa vitesse. Pour cela, il faut procéder à la dilution du  $\text{SO}_3$  dans l'air. De ce fait, 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  $\text{SO}_3$  de la phase gazeuse vers la phase liquide.

Le taux de dilution idéal dans le cas des AO a été observé entre 2.5 et 4% [4].

Il est indispensable que la chaleur de réaction soit évacuée efficacement, d'où la nécessité d'avoir une surface de refroidissement importante dans le réacteur et plus précisément une valeur du rapport surface de refroidissement / volume de rétention 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 des considérations relatives à la chimie générale des réactions de sulfonation. Le temps et la température de réaction doivent être optimaux pour maximiser la production des produits désirés. Des temps de réaction trop longs entraîneraient le plus souvent la formation de produits secondaires.

Pour réduire les réactions parallèles et consécutives, il est également conseillé d'éviter tout contact de la charge organique, partiellement convertie, avec le mélange  $\text{SO}_3$  / air frais. Par conséquent, un écoulement co-courant de la phase organique liquide et du mélange sulfonant est préconisé de manière à ce qu'une diminution de la concentration en  $\text{SO}_3$  dans la phase gazeuse coïncide avec l'augmentation de celle de la charge organique 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  $\text{SO}_3$ , conduirait 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.

En résumé, les critères de sélection d'un réacteur de sulfonation reposent sur [18] :

1. La dilution du  $\text{SO}_3$  dans la phase gazeuse pour tempérer la réaction ;
2. Le rapport : surface de refroidissement / volume de rétention du réacteur, est élevé ;
3. Un écoulement co-courant de la phase liquide avec la phase gazeuse ;
4. Un écoulement piston de la phase liquide et de la phase gazeuse ;
5. Un réacteur à faible temps de séjour ;
6. Un rétro-mélange local à l'interface liquide du  $\text{SO}_3$  et de la charge organique pour éviter le contact des convertis au non – convertis ;
7. La simplicité mécanique dans la conception du réacteur et paramètres de marche fiables et aisés.

De telles conditions ne sont vraisemblablement réunies que dans les réacteurs à film.

#### IV.2 Les principaux réacteurs de sulfonation industriels :

Il existe sept principaux types de réacteurs utilisés à l'échelle industrielle pour la conduite des réactions de sulfonation pour les mélanges  $\text{SO}_3$  / air. Il s'agit de :

- La cascade de réacteurs agités Ballestra Sulfurex (CSTR) ;
- Le réacteur Ballestra Sulfurex F (réacteur à film multitube MT – FFR) ;
- Le réacteur à film tombant Chemithon (FFR) ;
- Le réacteur jet – impact de Chemithon ;
- Le réacteur à film de Meccaniche Moderne MM (FFR) ;
- Le réacteur à film tombant Mazzoni Sulfo (multitube) ;
- Le réacteur japonais T.O (FFR) de la Lion Corp.

Le tableau ci – dessous donne une comparaison de ces réacteurs sur la base des critères cités plus haut [4].

Tableau IV-1 : Comparaison entre les réacteurs de sulfonation industriels [4].

Caractéristiques \ Réacteurs	Ball. CSTR	Ball MT. FFR	Chem. FFR	Chem. Impact - jet	Mazz. MT. FFR	Mecc. M FFR
1. dilution de SO <sub>3</sub> dans la phase gazeuse	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui
2. Ecoulement à co-courant	Non	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui
3. Ecoulement piston de la phase liquide	Non	Proche	Proche	Proche	Proche	Proche
4. Faible temps de séjour	Non	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui
5. Système de refroidissement performant	Oui	Oui	Oui	Sect.1 : oui Sect.2 : non	Oui	Oui
6. Bonne agitation du milieu réactionnel	Oui	Modérée	Modérée	Sect.1 : non Sect.2 : oui	Modérée	Modérée
7. Simplicité mécanique	Oui	Non	Non	Oui	Non	Non
8. Facilité, fiabilité de fonctionnement	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui

Le tableau peut être interprété comme suit [18] :

1. la dilution du SO<sub>3</sub> dans la phase gazeuse est réalisée dans tous les systèmes ;
2. l'écoulement de la phase organique liquide et la phase gazeuse est en co-courant dans tous les réacteurs à film et dans le réacteur jet – impact de Chemithon ;
3. bien que parfaitement agité, on peut admettre un écoulement approximativement piston sur l'ensemble de la cascade de réacteurs agités de Ballestra. Une recirculation (back – mixing) est inévitable au niveau de chaque réacteur individuellement conduisant ainsi au contact du produit partiellement converti avec le SO<sub>3</sub> à concentration élevée.

Concernant l'écoulement piston, le qualificatif " proche de" dans le cas des réacteurs à film est probablement optimiste. La vitesse dans un film tombant est une demi parabole avec un maximum au niveau de l'interface gaz – liquide et une vitesse nulle sur la paroi refroidie.

Cependant, à cause de l'interaction gaz – liquide, le film organique subit des perturbations locales (écoulement en vague), ce qui contribuera plus à l'écoulement piston ;

4. les réacteurs à films proprement dits ont de faibles temps de séjour, de l'ordre de 30 secondes. Dans le cas des réacteurs de Chemithon, à cause de la boule de recirculation qu'ils comportent, le temps de séjour peut aller de 2 à 5 minutes en fonction du niveau de liquide dans le séparateur gaz – liquide. Pour le réacteur agité de Ballestra, le temps de séjour peut atteindre 60 minutes ;

5. dans tous les réacteurs, un rapport (surface d'échange / volume de rétention) élevé est réalisé. Cependant, un pic de température dans la phase organique ne peut être évité dans la section supérieure de tous les réacteurs à film ainsi que dans le cas du réacteur jet – impact ;
6. une circulation de la phase organique serait bénéfique pour l'uniformisation de la température et l'évacuation de la chaleur de réaction. Elle contribuerait également à ramener de la charge fraîche dans la zone du front de réaction et d'évacuer la matière convertie de cette zone. Ceci est réalisé dans le cas du réacteur agité ;
7. le réacteur agité Sulfurex de Ballestra est relativement simple du point de vue construction mécanique. La même remarque est valable pour le réacteur jet – impact de Chemithon. Les réacteurs à film sont par contre de conception beaucoup plus sophistiquée, notamment en ce qui concerne les systèmes de distribution ;
8. tous les systèmes décrits auparavant sont à la fois fiables et d'une exploitation aisée. Cependant, les réacteurs à films nécessitent une attention plus particulière et des procédures de fonctionnement plus précises. Une mauvaise distribution du liquide sur les parois du tube du réacteur conduit inexorablement à une qualité médiocre du produit et à la carbonisation de la charge dans la partie supérieure du réacteur. Les procédures de nettoyage doivent être scrupuleusement respectées. Lors des arrêts de l'installation, il est conseillé de continuer à faire circuler la charge organique afin d'absorber tout le  $\text{SO}_3$  résiduel et d'assurer le nettoyage du réacteur.

Ceci dit, le réacteur agité Sulfurex de Ballestra ainsi que le réacteur jet-impact de Chemithon conviennent tout particulièrement pour les charges relativement faciles à traiter telles que les alkybenzènes.

Pour les charges plus difficiles à traiter : les AO, par exemple, comme nous allons le voir dans la partie expérimentale, il est indispensable, d'après les résultats observés, de se référer scrupuleusement à l'étude déjà faite par le groupe japonais de Lion Corporation.

Quant à l'utilisation du réacteur T.O, très peu d'informations ont été mises à notre disposition concernant son étude. Néanmoins, nous avons une certaine approche concernant le mode de fonctionnement en général.

Afin de produire les AOS de très bonne qualité, il est nécessaire de tenir compte de toutes les conditions opératoires, et par conséquent, il faut suivre des méthodes bien particulières concernant l'alimentation (la distribution) en charge organique et le contrôle de la température de la phase organique en sulfonation. Ces difficultés ont été surmontées avec un succès grâce au développement du réacteur T.O. spécialement conçu pour avoir une " sulfonation isotherme idéale".

Pour ce, un coussin d'air ou d'un gaz inerte est envoyé entre le  $\text{SO}_3$  gazeux et le film du liquide organique (voir figure IV .1) afin de modérer la vitesse de diffusion du  $\text{SO}_3$  gazeux dans le film liquide. Une autre technique consiste en une bonne distribution du film liquide. En effet, le film liquide sur les parois du réacteur entourant les bulles de gaz ascendant et non seulement beaucoup plus mince que le film liquide mais de plus, se renouvelle sans cesse. Une mauvaise distribution du liquide sur les parois du tube conduit inévitablement à une qualité médiocre du produit et à la carbonisation de la charge dans la partie supérieure du réacteur [19].

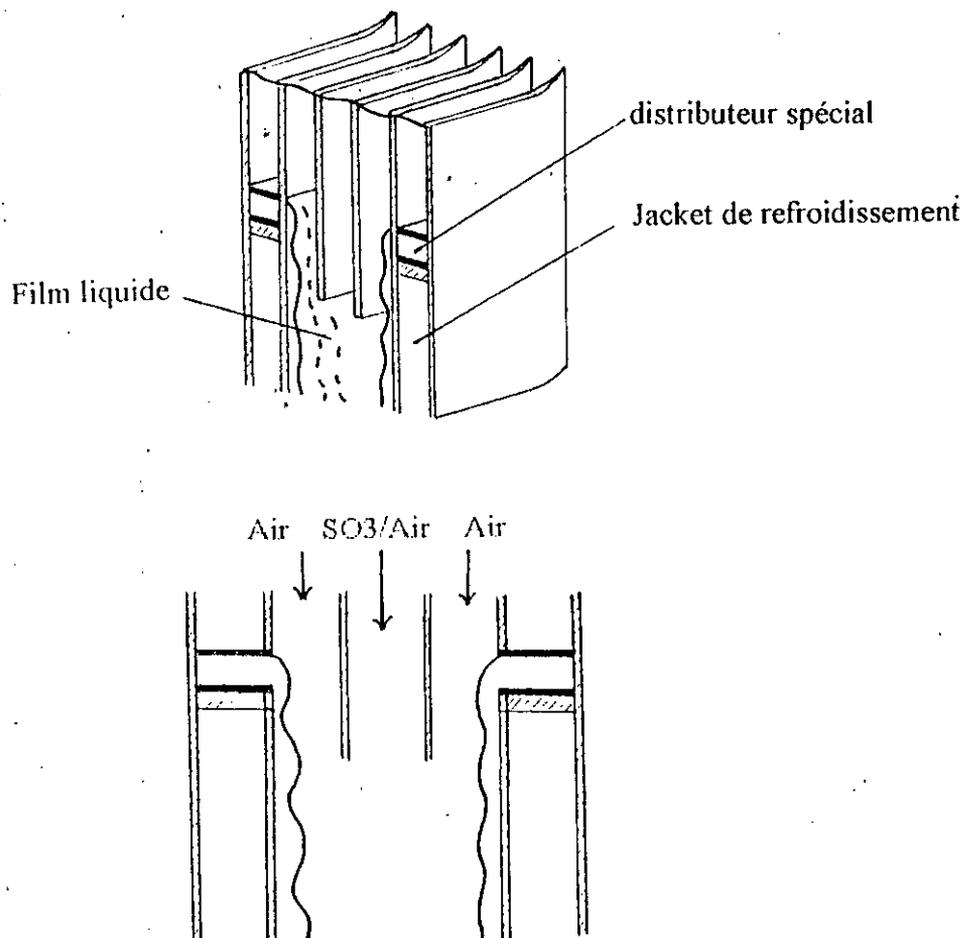


Figure IV.1 : Schéma du réacteur japonais T.O[19]

*CHAPITRE V*

*Essais de sulfonation des  $\alpha$ -oléfines*

## V. ESSAIS DE SULFONATION DES $\alpha$ -OLEFINES :

Ce chapitre va traiter la sulfonation en batch et dans un réacteur à film tombant d'une charge d'AO (coupe C<sub>14</sub>-C<sub>16</sub>) fournie par WITCO de caractéristiques bien déterminées.

Dans cette première partie, nous présentons le dispositif expérimental utilisé pour la synthèse de l'agent sulfonant : SO<sub>3</sub>. Ensuite, nous donnerons une description rapide des dispositifs utilisés pour la sulfonation, les conditions opératoires, les précautions à prendre et les résultats obtenus par chacun des deux procédés ainsi que leurs interprétations.

### V.1 Dispositif expérimental de sulfonation :

Le dispositif expérimental comprend deux parties :

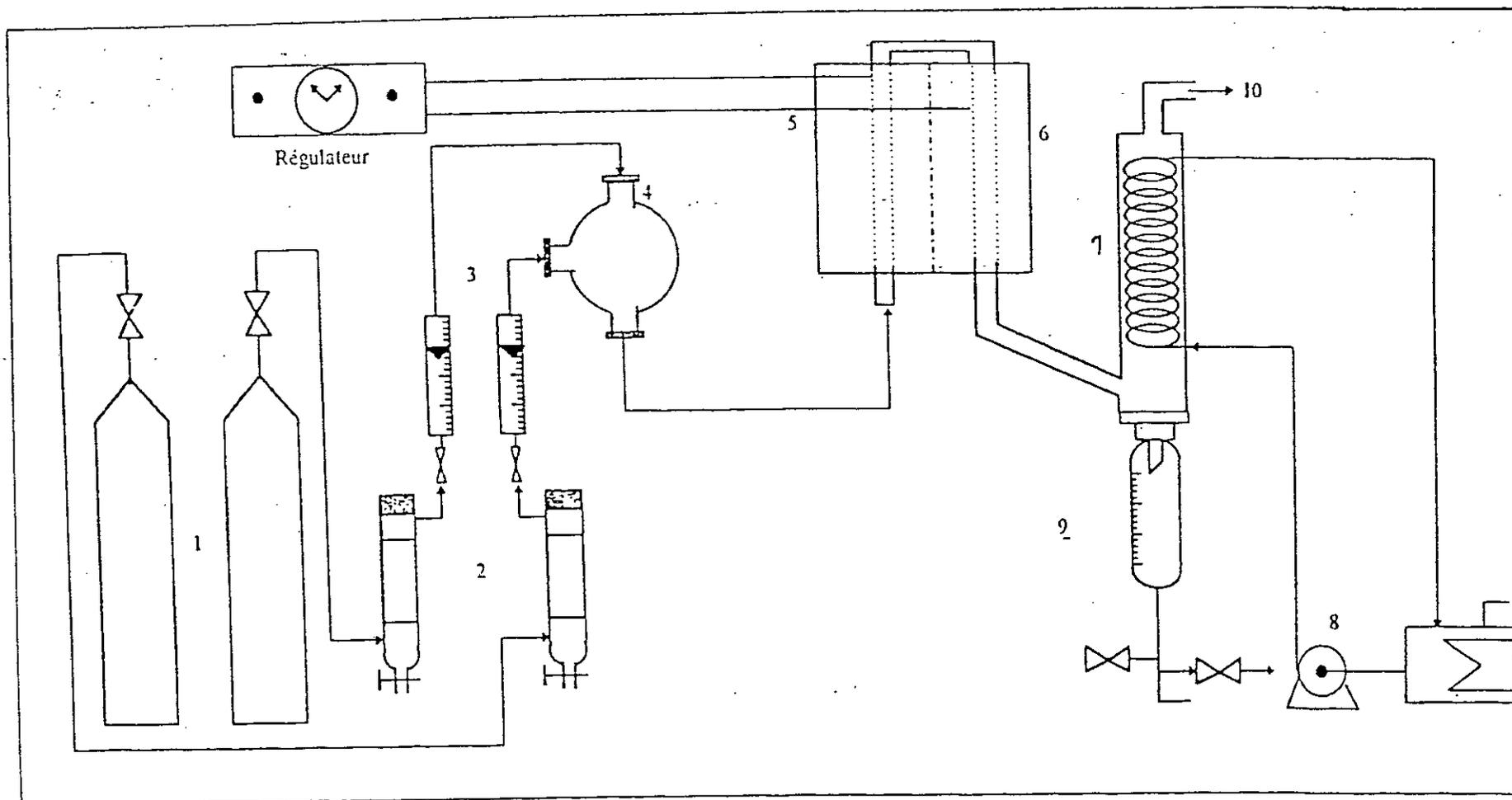
- Une installation de synthèse de l'anhydride sulfurique ;
- Un réacteur de sulfonation.

Lors de la sulfonation en continu ou en discontinu, la première partie est commune. Seule la deuxième partie diffère selon le choix du réacteur de sulfonation : un réacteur fermé (ballon de 500 ml) dans le cas du procédé en discontinu et un réacteur à film tombant pour le procédé en continu.

#### V.1.1 Installation de synthèse de l'agent sulfonant (SO<sub>3</sub>) :

Cette installation est schématisée par la figure V.1, elle comporte :

- Un four de conversion catalytique du SO<sub>3</sub> de 23.5 cm de longueur et de 2 cm de diamètre ;
- Une colonne de ponce sulfurique pour le séchage des gaz ( O<sub>2</sub> , SO<sub>2</sub> ) avant leur conversion catalytique ;
- Débitmètres pour O<sub>2</sub> et SO<sub>2</sub> ;
- Un réfrigérant à circulation d'eau ;
- Une burette de réception du SO<sub>3</sub> liquide ;
- Un thermostat pour réguler la température du four de conversion.



- |   |  |  |                            |
|---|--|--|----------------------------|
| 1. Bouteille de gaz SO <sub>2</sub> et O <sub>2</sub>   | 4. Ballon d'équilibre                                      | 7. Réfrigérant à circulation d'eau                 | 10. Rejet de gaz résiduels |
| 2. Colonne de ponce sulfurique                          | 5. Préchauffeur de gaz                                     | 8. pompe d'alimentation                            |                            |
| 3. Débitmètres de gaz SO <sub>2</sub> et O <sub>2</sub> | 6. Four de synthèse garni de V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 9. Burette de réception de SO <sub>3</sub> liquide |                            |

Figure V.1 : Schéma de l'installation de synthèse de SO<sub>3</sub>.

Les conditions opératoires optimales pour la synthèse du  $\text{SO}_3$  liquide à l'aide de notre installation sont les suivantes [ 18 ] :

- Masse du catalyseur : 30 g ;
- Température du four catalytique : 460 – 480°C ;
- Débit de  $\text{SO}_2$  gazeux : 5 l/h ;
- Rapport molaire  $\text{SO}_2/\text{O}_2$  : 1,5 ;
- Température de l'eau de refroidissement : 20 – 22°C.

Dans ces conditions, le rendement de la réaction varie entre 89 et 95 % et la pureté du  $\text{SO}_3$  synthétisé, déterminé par la mesure du  $\text{SO}_2$  dissous dans le  $\text{SO}_3$  condensé, est supérieure à 99 % mol [7].

L'anhydride sulfurique ( $\text{SO}_3$ ) liquide est obtenu par oxydation catalytique du dioxyde de soufre ( $\text{SO}_2$ ) par passage d'un mélange de proportions stœchiométriques d'oxygène et de dioxyde de soufre sur un lit catalytique à base d'hémi-pentaoxyde de vanadium ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) à une température de 450 à 500°C selon la réaction :



C'est une réaction d'équilibre fortement exothermique conduite avec un léger excès d'oxygène et à une température voisine de 460 °C.

Les réactifs utilisés ( $\text{SO}_2$  et  $\text{O}_2$ ) sont préalablement desséchés sur des colonnes à ponce sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

A la sortie du four, le  $\text{SO}_3$  condensé est recueilli dans une burette de réception. Ce produit incolore doit être ensuite conservé à l'abri de l'humidité, à une température supérieure à 17°C afin d'éviter sa cristallisation.

#### **Protocole opératoire :**

Le  $\text{SO}_3$  liquide est synthétisé en suivant rigoureusement le protocole expérimental suivant[7]:

1. bien adapter la burette de réception du  $\text{SO}_3$  à la sortie du réfrigérant. Celle-ci doit être parfaitement propre et sèche ;
2. vérifier que les colonnes desséchantes d'oxygène et de dioxyde de soufre sont bien garnies de ponce sulfurique et qu'elles sont reliées au four ;

3. envoyer de l'eau tiède ( 20°C ) dans le réfrigérant ;
4. mettre en route le chauffage du four jusqu'à une température de 460°C. Celle-ci est maintenue grâce à un régulateur ;
5. lorsque la température de consigne est atteinte, envoyer un léger courant de SO<sub>2</sub> (à raison de 30 l/h ) ;
6. fixer le débit d'oxygène à 20 l/h correspondant au rapport molaire SO<sub>2</sub> / O<sub>2</sub> = 1,5 .

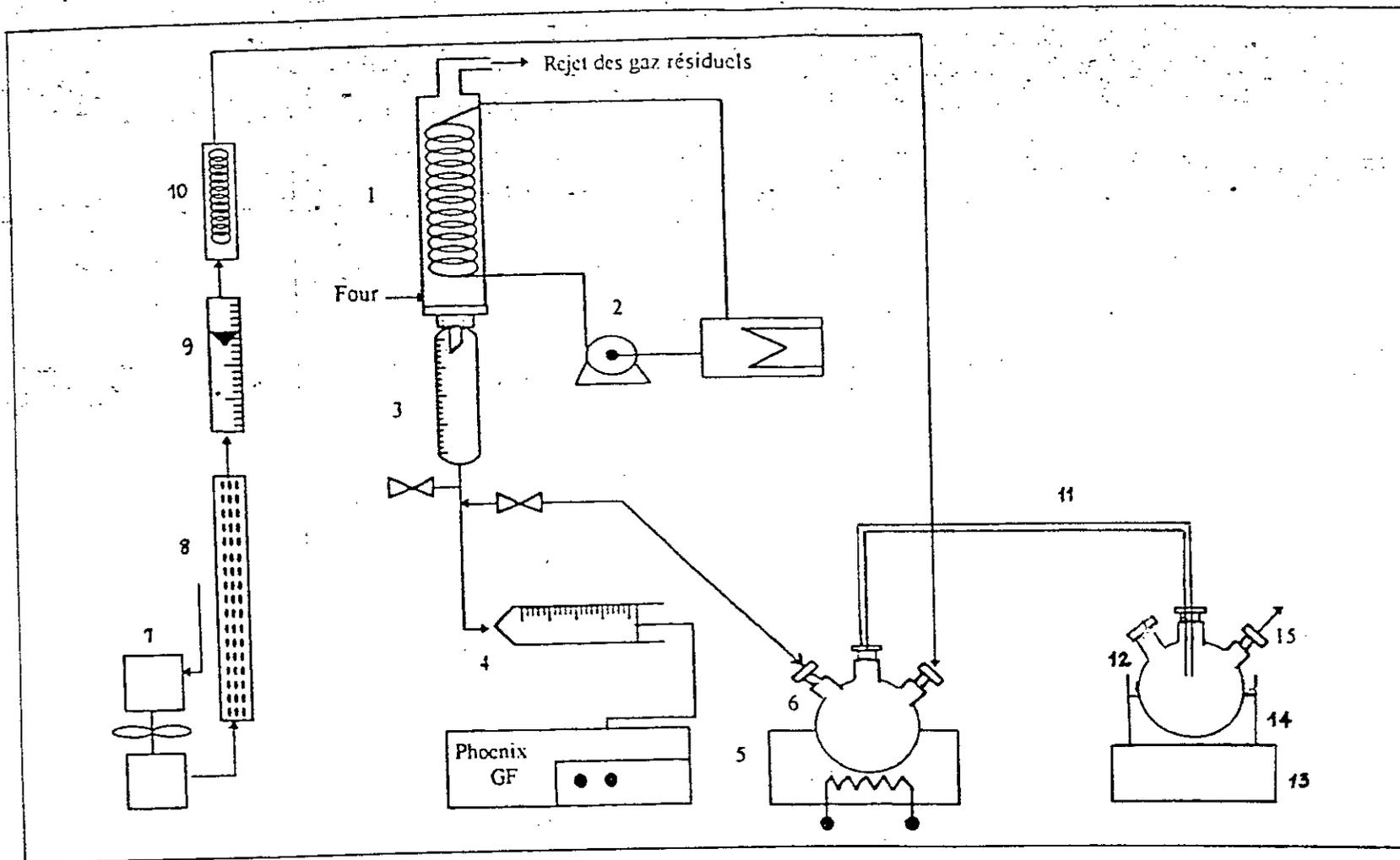
Après production de la quantité désirée de SO<sub>3</sub> , nous devons effectuer les opérations suivantes :

7. arrêter le chauffage du four ;
8. fermer la bouteille de SO<sub>2</sub> ;
9. couper la réfrigération ;
10. balayer l'installation par un léger courant d'oxygène jusqu'à ce que la température du four soit inférieure à 100°C. Une fois que cette température est atteinte, fermer la bouteille d'oxygène.

### V.1.2 Sulfonation en discontinu :

Cette installation est présentée sur la figure V.2. Elle est constituée de :

- une burette contenant le SO<sub>3</sub> liquide qui est maintenu à une température voisine de 35°C pour éviter la cristallisation du produit ;
- une seringue électrique ( ou pousse seringue ) qui permet de régler le débit constant du SO<sub>3</sub> .
- les éléments suivants : un compresseur d'air ; la colonne desséchante de gel de silice ; le débitmètre et le préchauffeur servent à fournir un débit fixe d'air sec et chaud.
- un évaporateur qui sert à vaporiser le SO<sub>3</sub> qui sera entraîné par le courant d'air vers le réacteur.
- un ballon à trois 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 résiduels et le troisième est bouché. Le ballon est aussi muni d'un petit barreau magnétique pour l'agitation du mélange réactionnel.



- |  |   |                           |                            |
|--|---|---------------------------|----------------------------|
| 1. Réfrigérant à circulation d'eau               | 5. Préchauffeur                         | 9. Débitmètre d'air       | 13. Agitateur magnétique   |
| 2. Cryostat                                      | 6. Evaporateur de $\text{SO}_3$ liquide | 10. Préchauffeur d'air    | 14. Cristallisateur        |
| 3. Burette de réception de $\text{SO}_3$ liquide | 7. Compresseur d'air                    | 11. Tube en Téflon        | 15. Rejet de gaz résiduels |
| 4. Seringue électrique                           | 8. Colonne remplie de gel de silice     | 12. Ballon à trois colles |                            |

Figure V.2 : Schéma de l'installation de sulfonation en discontinu.

**Protocole opératoire :**

Après synthèse d'une quantité suffisante de  $\text{SO}_3$  liquide, raccorder la seringue électrique avec la burette de  $\text{SO}_3$  liquide et l'évaporateur.

1. remplir le ballon avec la quantité désirée d'AO ;
2. maintenir la température de l'eau de refroidissement autour de  $15^\circ\text{C}$  en ajoutant de la glace si nécessaire ;
3. ajuster le débit d'air désiré ;
4. admettre 15 à 20 ml de  $\text{SO}_3$  dans la seringue ;
5. afficher le débit de la seringue ;
6. mettre en marche le compresseur d'air, la seringue électrique et l'agitateur magnétique.

Une fois que la quantité d'acide sulfonique est produite, nous procédons comme suit :

7. arrêter la seringue électrique ;
8. arrêter le chauffage de l'évaporateur et le compresseur d'air ;
9. transvaser l'acide sulfonique dans un bêcher puis procéder à sa neutralisation après un temps de vieillissement de 10 minutes environ.

**Conditions opératoires – précautions à prendre :**

- Il faut maintenir la température du  $\text{SO}_3$  liquide entre  $17$  et  $32^\circ\text{C}$  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 a lieu, la viscosité du mélange réactionnel augmente au fur et à mesure que la réaction avance et 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.
- Il faut aussi vérifier, avant le lancement même de la synthèse du  $\text{SO}_3$ , l'état des tubes d'évacuation des gaz afin d'éviter les problèmes de fuites au niveau de l'installation dues à un bouchage improbable.

- A la fin de la 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. Le temps de sulfonation a été de 20 minutes.

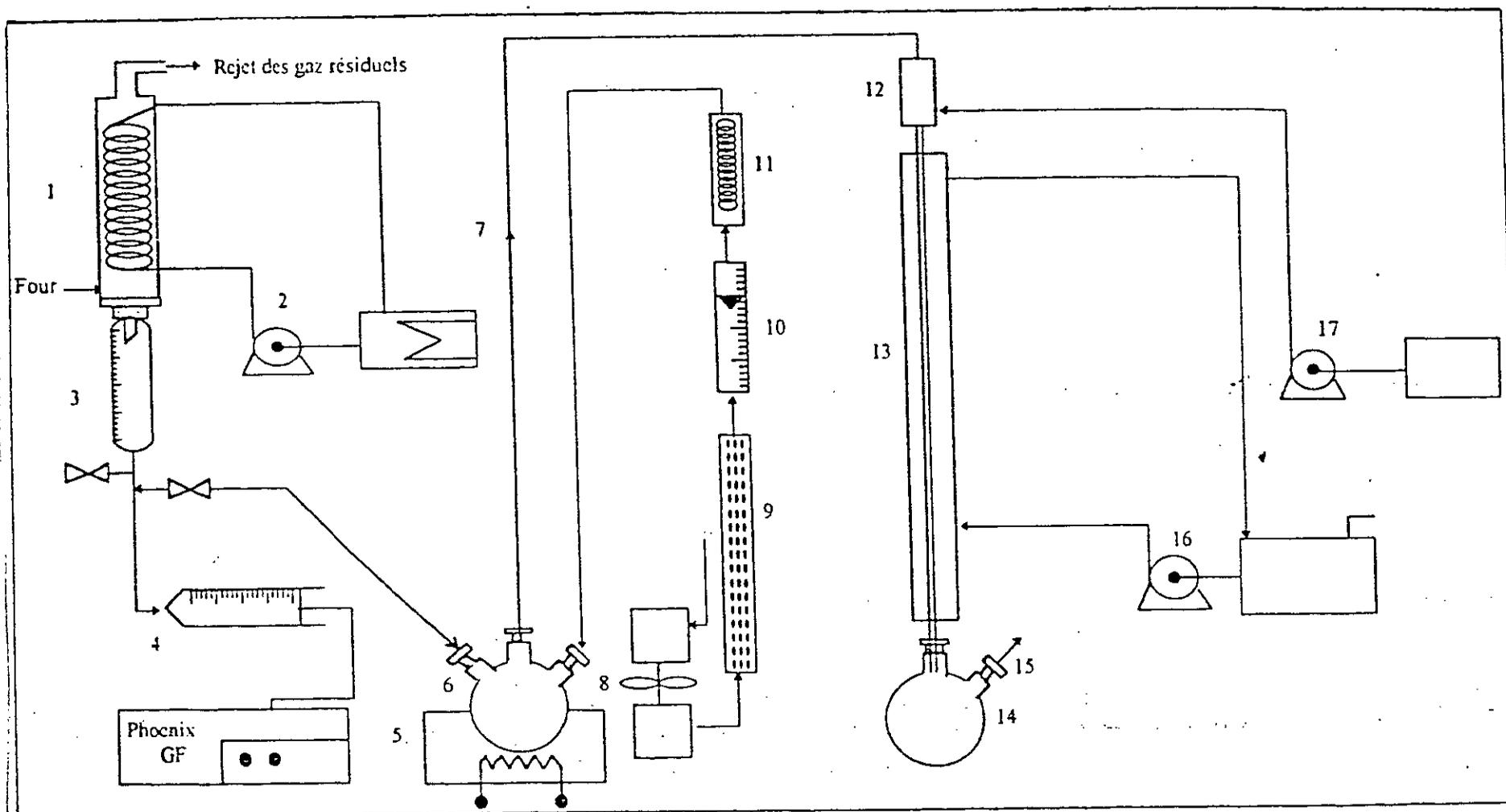
### V.1.3 Sulfonation en continu :

C'est le procédé mis en œuvre pour la sulfonation des AO à l'échelle industrielle.

Les essais de sulfonation des AO précédemment entrepris dans le laboratoire ont abouti à des produits contenant une forte proportion d'huile libre. Nos essais (au nombre de deux) n'ont pas abouti à de meilleurs résultats.

Une fois la quantité de  $\text{SO}_3$  liquide préparée, nous procédons à l'étape de sulfonation. L'installation est représentée par la figure ( V.3 ). Elle est constituée des éléments suivants :

- une burette contenant du  $\text{SO}_3$  liquide ;
- une seringue électrique ;
- un compresseur, une colonne desséchante de gel de silice, un débitmètre et un préchauffeur pour avoir un débit fixe d'air sec et chaud ;
- un réacteur à film tombant de 1m de longueur et de 8mm de diamètre intérieur ;
- une pompe qui alimente le réacteur en charge ;
- un cryostat à circulation d'eau qui permet le refroidissement du tube du réacteur ;
- un ballon récepteur de l'acide sulfonique.



- |  |  |                                     |                                      |
|--|--|-------------------------------------|--------------------------------------|
| 1. Réfrigérant à circulation d'eau               | 5. Préchauffeur                            | 9. colonne remplie de gel de silice | 13. Réacteur à film Tombant          |
| 2. Cryostat                                      | 6. évaporateur de $\text{SO}_2$ liquide    | 10. Débitmètre d'air                | 14. Récepteur de l'acide sulfonique- |
| 3. Burette de réception de $\text{SO}_2$ liquide | 7. évaporateur de $\text{SO}_2$ calorifugé | 11. préchauffeur d'air              | 15. Rejet des gaz résiduels          |
| 4. Seringue électrique                           | 8. Compresseur d'air                       | 12. Distributeur du réacteur        | 16. Cryostat à circulation d'eau     |
|  |  |                                     | 17. Pompe d'alimentation             |

Figure V.3 : Schéma de l'installation de sulfonation en continu.

**Protocole opératoire :**

Les étapes à suivre sont les suivantes :

1. mise en route du chauffage de l'évaporateur du  $\text{SO}_3$  liquide ;
2. mise en route de la réfrigération du réacteur à film ( la température de l'eau est d'environ  $20^\circ\text{C}$  ).

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.

Après la production de la quantité souhaitée de l'acide sulfonique on arrête l'installation en suivant la démarche suivante :

6. arrêter la seringue électrique ;
7. couper le chauffage de l'évaporateur de  $\text{SO}_3$  ;
8. arrêter la pompe d'alimentation de la charge organique ;
9. arrêter le compresseur d'air ;
10. couper la réfrigération du réacteur à film ;
11. procéder à la neutralisation de l'acide sulfonique après un temps de vieillissement d'environ 10 minutes jusqu'à un pH légèrement basique.

**Conditions opératoires :**

Sachant que les rapports molaires idéaux se situent entre 1.06 et 1.08 et que les taux de dilution varient de 2.5 à 4 % , pour notre essai, nous avons opté pour les conditions opératoires suivantes :

- débit molaire d'AO : 0.772 mol/h ;
- débit molaire de  $\text{SO}_3$  : 0.818 mol/h ;
- rapport molaire  $\text{SO}_3$  / A.O : 1.06 ;
- taux de dilution  $\text{SO}_3$  / air ( V / V ) : 4 et 6 % ;
- après sulfonation, on obtient des acides sulfoniques de couleur foncée et peu visqueux (mauvaise conversion des AO).

## V.2 Neutralisation de l'acide sulfonique :

Avant de procéder à la neutralisation de l'acide sulfonique, il est nécessaire de le laisser "vieillir" pendant 10 minutes environ.

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 de chaleur d'environ 100 kJ/g mol [4]). De cette façon, les  $\beta$ -sulfones, présents dans l'acide sulfonique à des pourcentages élevés, seront neutralisés et convertis en monosulfate alcènes et monosulfate hydroxyalcènes à l'issue d'une hydrolyse alcaline. Nous obtenons des produits bruns. Ceci est dû à l'exposition de la charge de l'acide sulfonique à des temps de séjour relativement longs.

La pâte neutralisée va ensuite faire l'objet d'une série d'essais pour déterminer ses caractéristiques physico-chimiques.

## V.3 Avantages et inconvénients des deux procédés[7]:

### V.3.1 Sulfonation en discontinu (en batch):

Les procédés de sulfonation en discontinu n'ont pas fourni de preuves suffisamment solides pour 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.

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 produits de formation secondaires.

Les conversions sont généralement insuffisantes pour éviter l'étape de l'élimination de l'huile libre en dépit des excès stœchiométriques de  $\text{SO}_3$ . Donc, nous sommes amenés à faire appel à d'autres modes de sulfonation : les réacteurs à couche mince semblent donner de meilleurs résultats.

### V.3.2 Sulfonation en continu (réacteurs à film tombant):

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

Avantages :

- Les réactions sont instantanées ;
- Produits de pureté relativement élevée pour des réactions stœchiométriques ;
- Rendement plus élevé du produit ;

- Système d'évacuation de chaleur plus efficace ;
- Large intervalle de conditions opératoires ;
- Réduit la corrosion ;
- Procédé plus flexible car il peut être utilisé pour une large variété de matières premières ;
- Dimensions plus réduites de l'installation.

Inconvénients :

- Nécessité d'avoir un équipement plus sophistiqué notamment pour le distributeur de la charge ;
- Nécessité de bien proportionner les réactifs ;
- Il faut un dispositif spécial pour le stockage et la manipulation du  $\text{SO}_3$  liquide ;
- Le  $\text{SO}_3$  liquide extrêmement réactif peut conduire à des réactions secondaires ;

## CHAPITRE VI

### *Analyse des tensio-actifs synthétisés*

## VI. ANALYSE DES TENSIO-ACTIFS SYNTHETISES :

Le but de cette partie est de déterminer les caractéristiques des tensio-actifs synthétisés, par des méthodes d'analyse normalisées à savoir :

- la teneur en eau ;
- la teneur en matière active anionique ;
- la teneur en huile libre ;
- la couleur KLETT ;
- le pouvoir moussant ;
- la tension superficielle.

En premier lieu, nous présentons les résultats du procédé discontinu. Ensuite ceux du procédé continu à titre comparatif.

### VI.1 Détermination de la teneur en eau :

Cette méthode consiste à peser une quantité du produit et noter sa masse après chaque séchage (à une température de 105°C). On arrête le séchage quand la différence de deux pesées successives devient nulle.

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

$$T_{\text{eau}} (\%) = \frac{m_0 - m}{m_0} \quad (\text{VI.1})$$

avec :

$m_0$  (g) : masse de la prise d'essai ;

$m$  (g) : masse du produit après séchage.

### VI.2 Détermination de la teneur en matière active anionique :

**Principe :**

Cette méthode d'analyse fait l'objet de la norme NFT 73-258. Elle consiste à doser, 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 le colorant anionique (bleu disulfine VN 150).

**Mode opératoire :**

La procédure à suivre est la suivante :

1. dissoudre une prise d'essai de la matière active (2g) dans de l'eau distillée. Ajouter quelques gouttes de phénolphaléine et neutraliser jusqu'à teinte rose pâle soit par l'hydroxyde de sodium, soit par l'acide sulfurique, selon le cas.
2. transvaser dans une fiole jaugée de 1 litre et ajuster avec de l'eau distillée.
3. pipeter 25ml de cette solution et les introduire dans un erlen rodé, ajouter 10ml d'eau distillée, 15ml de chloroforme et 10ml de solution d'indicateur mixte.
4. titrer avec la solution de benzéthonium 0.004 M et noter le volume correspondant au virage de la couleur rose pâle au bleu-gris pâle.

La teneur en matière active anionique par rapport au produit humide (TMA1) est donnée par la relation suivante :

$$\text{TMA1 (\%)} = \frac{4 \cdot V \cdot T \cdot M_{\text{AOS}}}{m_0} \quad (\text{VI.2})$$

avec :

$m_0$  : masse de la prise d'essai (2g) ;

$M_{\text{AOS}}$  : masse molaire de l'AOS (312 g/mol) ;

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

V : volume en millilitres de la solution de chlorure de benzéthonium nécessaire au titrage.

La teneur en matière active anionique par rapport au produit sec (TMA 2) est donnée par la relation suivante :

$$\text{TMA2 (\%)} = \frac{\text{TMA 1 (\%)}}{100 - T_{\text{eau}} (\%)} \quad (\text{VI.3})$$

**Résultats expérimentaux et interprétation :**

Les résultats expérimentaux du procédé discontinu sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau VI-1 : Teneur en matière active anionique par rapport au produit humide (TMA 1) et au produit sec (TMA2).

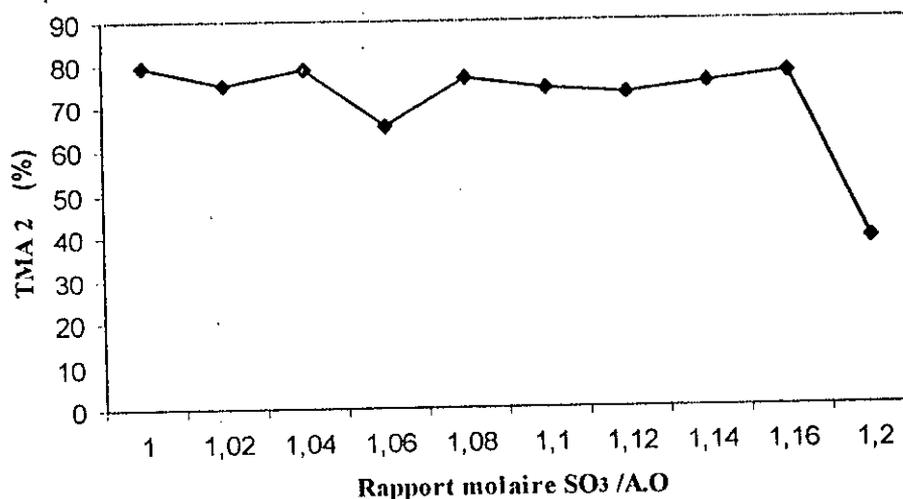
RM	1.000	1.020	1.040	1.060	1.080	1.100	1.120	1.140	1.160	1.200
T (%)	3.000	3.000	4.000	3.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000
TMA1 (%)	45.989	37.615	47.923	40.061	44.928	40.560	43.219	46.960	46.425	21.091
T eau (%)	42.123	50.010	39.257	38.777	41.438	45.504	40.886	37.903	40.306	46.291
TMA2 (%)	79.460	75.245	78.895	65.434	76.719	74.427	73.112	75.624	77.771	39.269

Avec :

T (%) : Taux de dilution  $\text{SO}_3$  / air.

RM : Rapport molaire  $\text{SO}_3$  / AO.

Graphes VI-1 : TMA 2 en fonction du RM.



Le graphique VI.1 représente l'évolution de la teneur en matière active anionique (TMA2) en fonction du rapport molaire  $\text{SO}_3$ /AO à deux taux de dilution différents. Nous remarquons que pour les trois premiers essais, la teneur en matière active varie entre 75 et 79%. Pour les rapports molaires de 1.06 et 1.20 la teneur en matière est de 65% et 39% ceci est dû aux pertes qui sont observées au niveau des raccords et au bouchage à l'extrémité du tube en Téflon causé par l'accroissement de la viscosité de l'acide sulfonique. Pour des rapports molaires allant de 1.08 à 1.06 la teneur en matière reste pratiquement constante au tour de 75%.

### VI.3 Détermination de la teneur en huile libre :

#### Principe :

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

#### Mode opératoire :

1. peser 2.5 g environ mais exactement de l'échantillon dans un erlen rodé de 100 ml, ajouter 30 ml de méthanol pur et mettre le mélange au bain de sable pendant quelques minutes à une température de 55°C (l'erlen doit être bien fermé) ;
2. en présence de phénolphaléine qui rougit, neutraliser avec de l'acide chlorhydrique (1%) jusqu'à la disparition de cette couleur, faire passer dans une ampoule à décantation de 250 ml ;
3. épuiser par 3 fois avec 50 ml d'éther de pétrole ;
4. réunir les extraits à l'éther de pétrole dans une seconde ampoule à décantation en les secouant énergiquement avec un mélange de 20 ml d'eau distillée et 30 ml de méthanol pur et jeter la phase eau-alcool ;
5. faire passer sur un filtre sec (bande noire) recueillant dans un bêcher de 500 ml et "évaporer" à la température de 50° à 60° sur un bain de sable, puis dans l'étuve pendant 2 heures. Refroidir dans un dessiccateur et repeser le bêcher de 500 ml jusqu'à l'obtention d'un poids constant.

La teneur en huile libre (THL) est donnée par la relation suivante:

$$\text{THL (\%)} = \frac{\text{Poids du résidu}}{\text{Poids de la prise d'essai}} \quad (\text{VI.4})$$

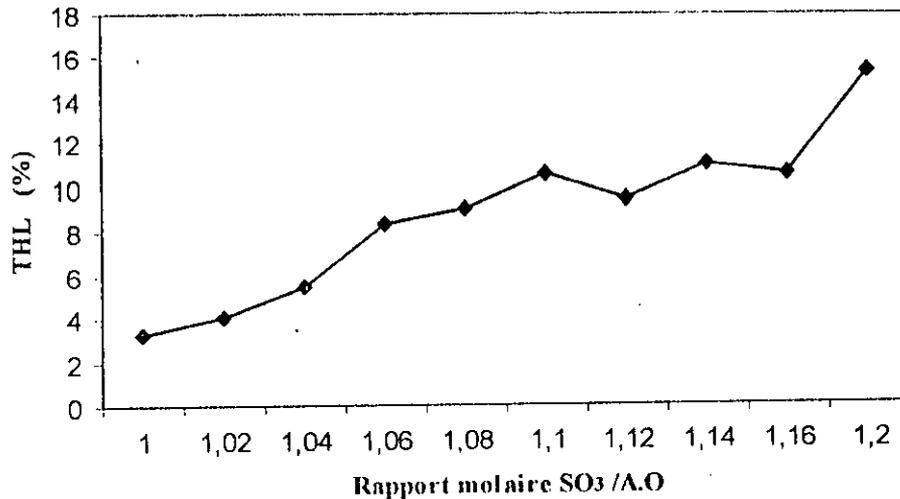
#### Résultats et interprétation :

Tableau VI-2 : Teneur en huile libre (THL).

RM	1.000	1.020	1.040	1.060	1.080	1.100	1.120	1.140	1.160	1.200
T (%)	3.000	3.000	4.000	3.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000
THL (%)	3.292	4.044	5.508	8.372	9.088	10.628	9.492	11.063	10.607	15.324
TSI	8.596	8.331	7.312	12.790	4.546	3.308	6.403	4.074	2.662	17.294

TSI : Teneur en sels inorganiques.

Graphe VI.2 : THL en fonction du RM.



Le graphe (VI.2) représente l'évolution de la teneur en huile libre en fonction du rapport molaire SO<sub>3</sub>/AO. Il ressort de ces résultats que la teneur en huile libre croît avec le rapport molaire ce qui est en contradiction totale puisque l'augmentation du rapport molaire diminue la quantité des insulfonés, qui est dû aux fuites de SO<sub>3</sub>.

L'un des inconvénients de la sulfonation en batch est que même en augmentant le rapport molaire SO<sub>3</sub>/AO, pour éviter l'élimination de l'huile libre, la conversion reste insuffisante [7].

#### VI.4 Détermination de la couleur KLETT :

##### Principe :

Cette méthode d'analyse fait l'objet d'une norme industrielle. La couleur KLETT est obtenue directement au moyen du colorimètre KLETT-SUMMERSON qui assure le pourcentage de transmission avec le filtre n°42 (400-465 nm) pour une cuve échantillon de 1 cm d'épaisseur.

##### Mode opératoire :

Mesurer la couleur KLETT de l'échantillon dilué (5% (m/m) de matière active) selon la méthode suivante:

1. calculer le poids d'échantillon nécessaire à 0.01 g près, au moyen de l'équation suivante:

$$\text{Poids de l'échantillon (g)} = \frac{5 \cdot 100}{\text{TMA } 1} \quad (\text{VI.5})$$

2. peser la quantité d'échantillon calculée dans un erlen, compléter à 100 ml avec de l'eau distillée et homogénéiser ;
3. 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 ;
4. 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:

$$\text{Couleur KLETT} = \text{DO (425 nm)} \cdot 1000 \quad (\text{VI.6})$$

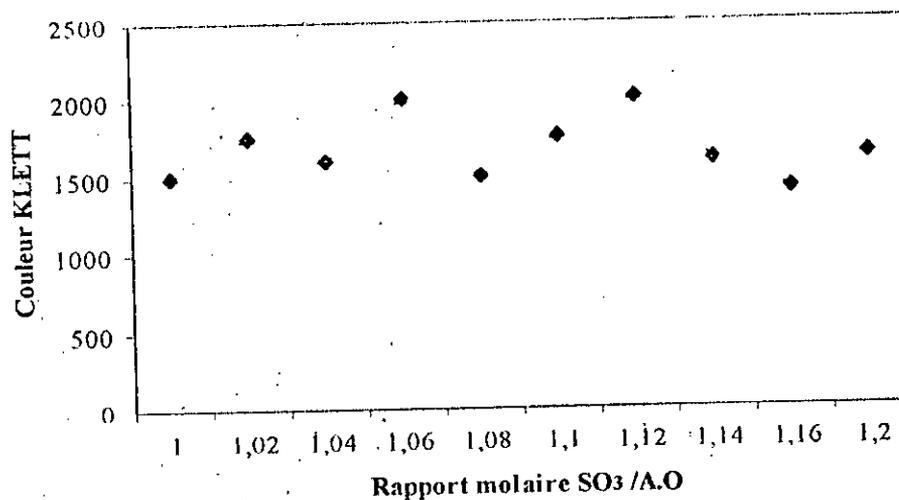
où : DO: la densité optique.

### Résultats et interprétation :

Tableau VI-3 : Couleur KLETT

RM	1.000	1.020	1.040	1.060	1.080	1.100	1.120	1.140	1.160	1.200
T (%)	3.000	3.000	4.000	3.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000
Couleur KLETT	1500	1750	1600	2000	1500	1750	2000	1600	1400	1625

Graphes VI.3 : couleur KLETT en fonction du RM.



D'après le graphique VI.3, nous pouvons dire qu'il est difficile de corréler la couleur KLETT avec le rapport molaire  $\text{SO}_3 / \text{AO}$ .

Ceci peut être attribué au fait que la charge organique soit en contact brusque avec l'agent sulfonant qui est du à l'écoulement piston de la seringue électrique (mauvais contrôle du débit).

La forte coloration du produit, observée au moment de l'introduction du gaz, résulte des réactions parallèles incontrôlées.

### **VI.5 Pouvoir moussant :**

Cette méthode d'analyse fait l'objet de la norme ISO 696-1996. Elle consiste à définir une méthode de mesure du pouvoir moussant d'un agent de surface.

#### **Principe :**

Il s'agit de mesurer le volume de la mousse obtenue après la chute d'une hauteur de 450 mm d'un volume de 500 ml d'une solution d'agent de surface sur une surface liquide de la même solution.

#### **Mode opératoire :**

Le montage est représenté par la figure (VI.1).

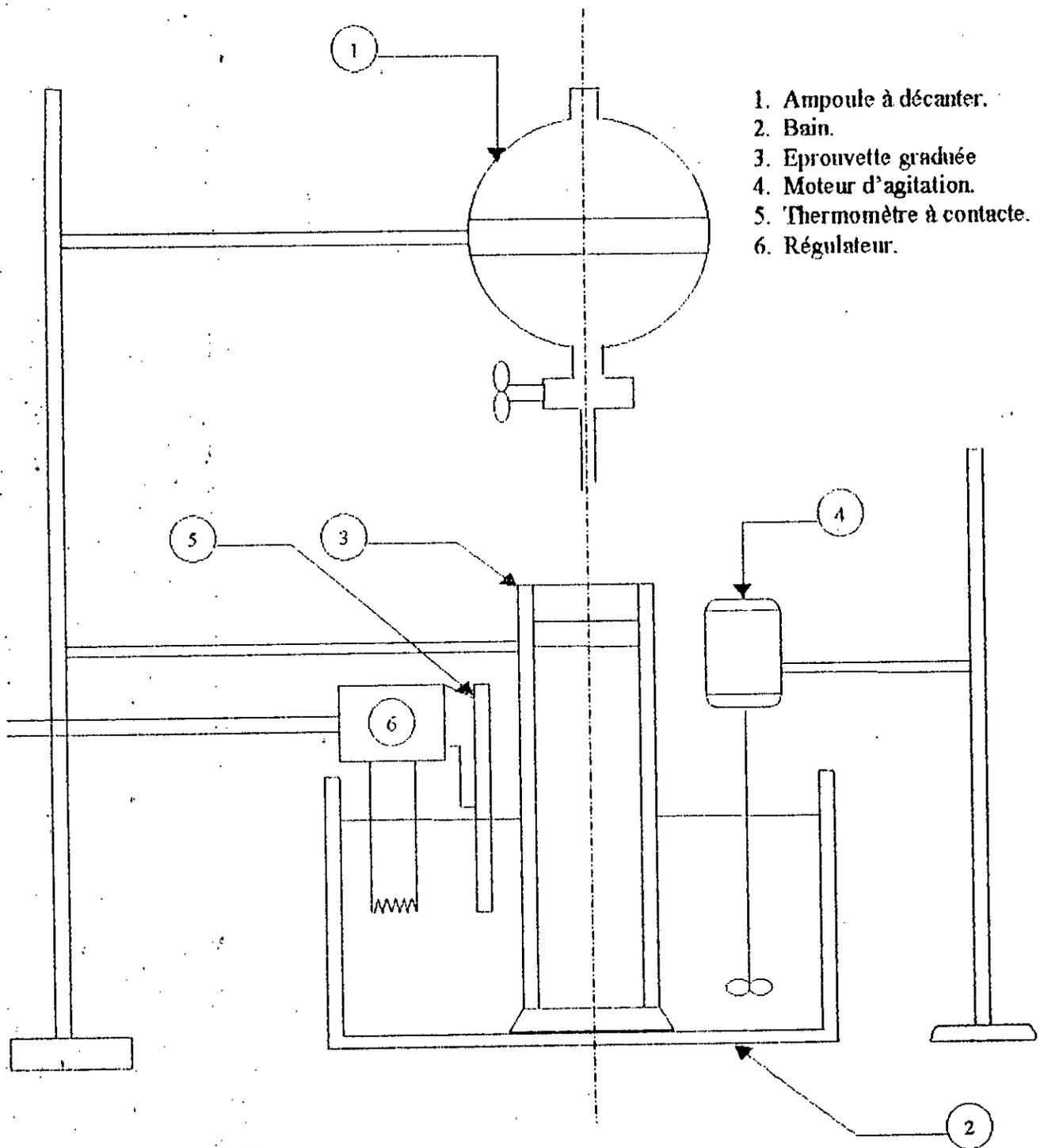


Figure VI.1 : Installation de détermination du pouvoir moussant.

Pour réaliser les expériences, nous devons procéder comme suit:

1. préparer une solution de 2,5 g/l avec de l'eau distillée à 50°C. L'âge de la solution au moment de l'essai doit être supérieur à 30 mn et inférieur à 2 heures. L'appareil doit être monté dans un local à l'abri des courants d'air.
2. régler le thermostat du bain pour amener sa température à 50°C.
3. introduire 50 ml de la solution préparée dans l'éprouvette en faisant glisser le liquide le long des parois, afin qu'aucune mousse ne se forme.
4. fixer l'ampoule à décanter et régler son support de manière à ce que l'axe de l'éprouvette et celui du tube coïncident, et que l'extrémité du tube de mesure soit à 450 mm au-dessus du niveau des 50 ml de la solution versée dans l'éprouvette graduée.
5. verser doucement, afin d'éviter la formation de mousses, dans l'ampoule à décanter 500 ml de la solution d'essai maintenue à 50°C à l'aide d'une éprouvette graduée de 500 ml.
6. laisser couler la solution en une seule fois.
7. noter le temps d'écoulement (t).
8. mesurer les volumes de la mousse  $V_1$ ,  $V_2$  et  $V_3$  correspondant à 30 secondes, 3 minutes et 5 minutes après l'arrêt de l'écoulement.

### Résultats et interprétation :

Tableau VI-4 : Le pouvoir moussant

RM	1.000	1.020	1.040	1.060	1.080	1.100	1.120	1.140	1.160	1.200
t (s)	51.400	46.190	55.100	51.180	42.060	39.930	44.780	30.000	41.560	35.700
$V_1$ (ml)	470	370	210	330	420	410	330	430	340	370
$V_2$ (ml)	450	350	200	320	400	390	300	390	320	350
$V_3$ (ml)	440	340	190	310	380	380	290	380	300	320
S	15.667	12.333	10.050	16.500	10.500	13.667	8.250	8.600	8.500	7.400
$d_v \cdot 10^4$ (s <sup>-1</sup> )	0.955	1.224	1.449	0.905	1.449	1.100	1.870	1.789	1.812	2.102

A partir des valeurs expérimentales des volumes de mousse  $V$ , trois paramètres peuvent caractériser cette dernière: la stabilité relative  $S$ , le volume initial de mousse  $V_0$  et le coefficient de cassage  $d_c$  [16].

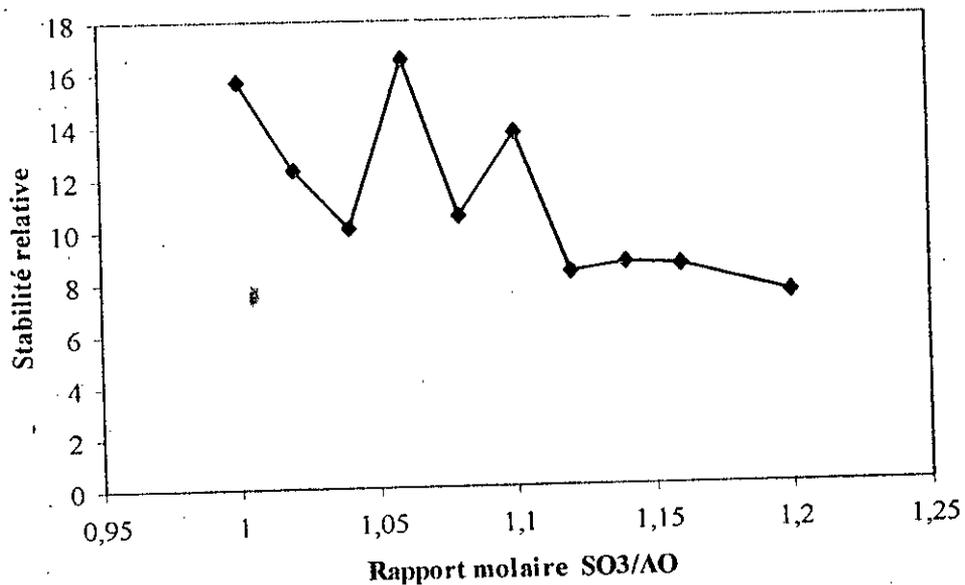
$$S = \frac{V_1}{V_1 - V_3} \quad (\text{VI.7})$$

$$V_t = V_0 10^{-d_c t} \Rightarrow d_c = -\frac{1}{t} \log \frac{V_t}{V_0} \quad (\text{VI.8})$$

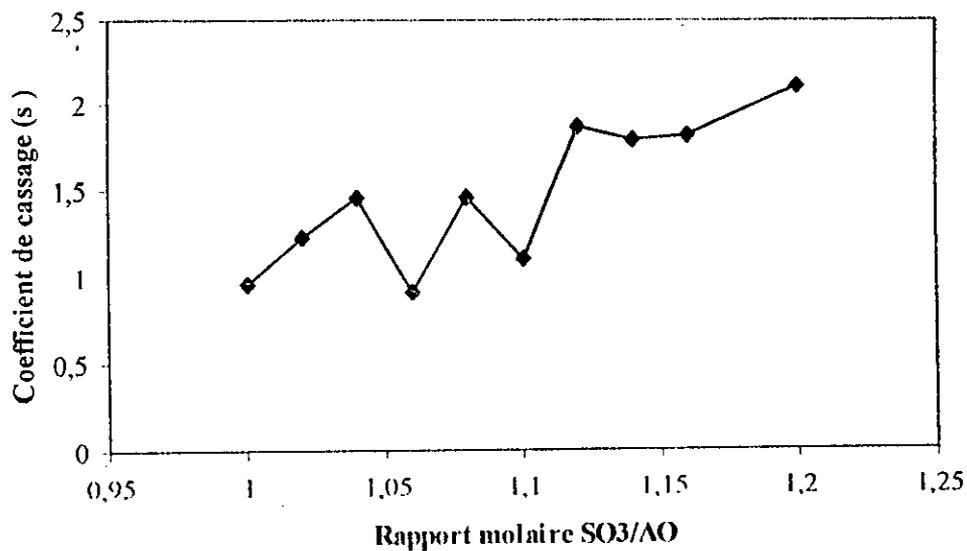
$V_t$ : Volume de la mousse mesuré à un temps  $t$  à la fin de l'écoulement.

Nous représentons sur les graphes (VI.4) et (VI.5) les évolutions de la stabilité relative  $S$  et du coefficient de cassage  $d_c$  respectivement en fonction du rapport molaire  $\text{SO}_3/\text{AO}$ .

Graphes VI-4 : Stabilité relative en fonction du RM.



Graphe VI-5 : Coefficient de cassage en fonction du RM.



Notons que la formation de la stabilité d'une mousse dépend de l'eau employée. Une eau dure (contenant du calcaire) ne mousse qu'après précipitation des sels de calcium et de magnésium sous forme de savon insoluble.

Pour minimiser les problèmes de solubilité dus à la formation des sels de calcium moins solubles dans l'eau dure, les volumes de mousse ont été déterminés dans l'eau distillée à 50 °C.

## VI.6 Tension superficielle :

Le but de cette méthode est la détermination de la concentration micellaire critique (CMC).

### Principe :

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

### Mode opératoire :

Pour déterminer la tension superficielle, nous avons utilisé un tensiomètre Prolabo N°3. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'une lame Whilhelmy suivant la méthode de l'arrachement, Pour cela, nous avons suivi les étapes suivantes:

1. préparer une solution de concentration de 2,5 g/l.
2. mesurer la tension superficielle de cette solution par la méthode de l'arrachement de la lame de la manière suivante:
  - décrocher la lame, la flamber et la rincer avec le liquide testé;
  - régler le compteur à zéro;
  - plonger légèrement la lame et lire la valeur affichée.
3. procéder à la dilution de la solution en prenant, à chaque fois, 25 ml et ajouter 20 ml d'eau distillée et mesurer la tension superficielle.

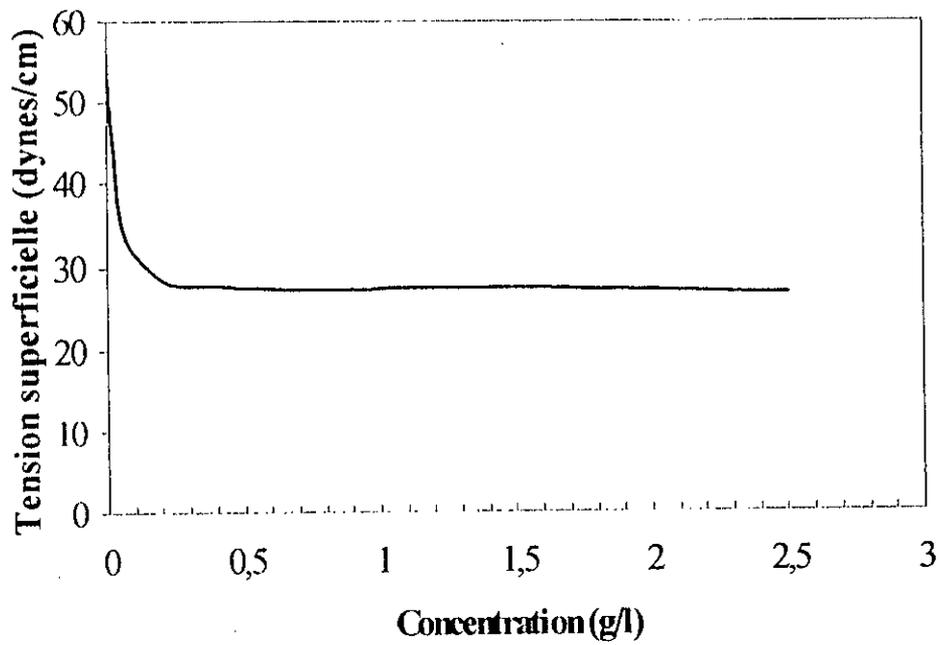
### Résultats et interprétation :

Nous avons procédé à la mesure de la tension superficielle de quatre échantillons seulement puisque le produit est de même nature à une température de 22°C.

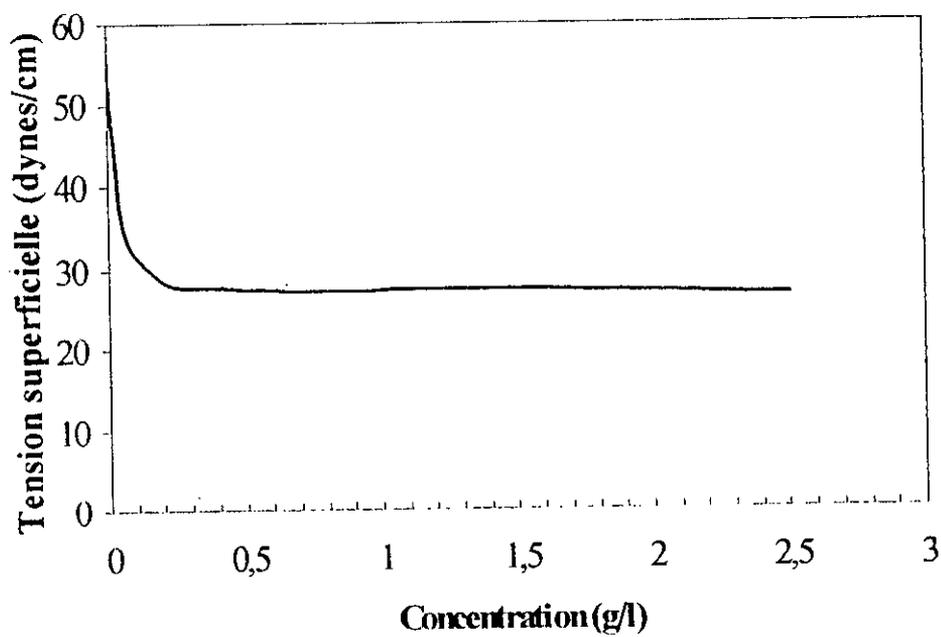
Tableau VI-5 : Tension superficielle( $\gamma$ ).

Concentration (g/l)	RM	$\gamma$ (dynes/cm)			
		1.00	1.04	1.06	1.08
2.5		26.8	25.9	26.7	35.5
1.39		27.3	26	27.3	35.8
0.772		27.1	26.7	27.9	36.1
0.429		27.7	26.9	30.2	36.4
0.238		27.9	27.6	31.3	36.5
0.132		30.3	30	31.9	37.8
0.073		33.2	32.5	35.6	41.7
0.041		38.1	36	35.9	42.5
0.023		43.6	40.1	41.1	44.7
0.013		49	43.4	43.8	51.8
0.007		50.5	47.4	46.2	52.2
0.004		51.4	50.1	50.8	56.9
0.002		53.6	52.3	56.3	57.7
0.001		54.9	53.5	59.3	58.8
0.0007		55.8	54.4	64.3	59.4

Graphe VI-6 : Tension superficielle en fonction de la concentration.

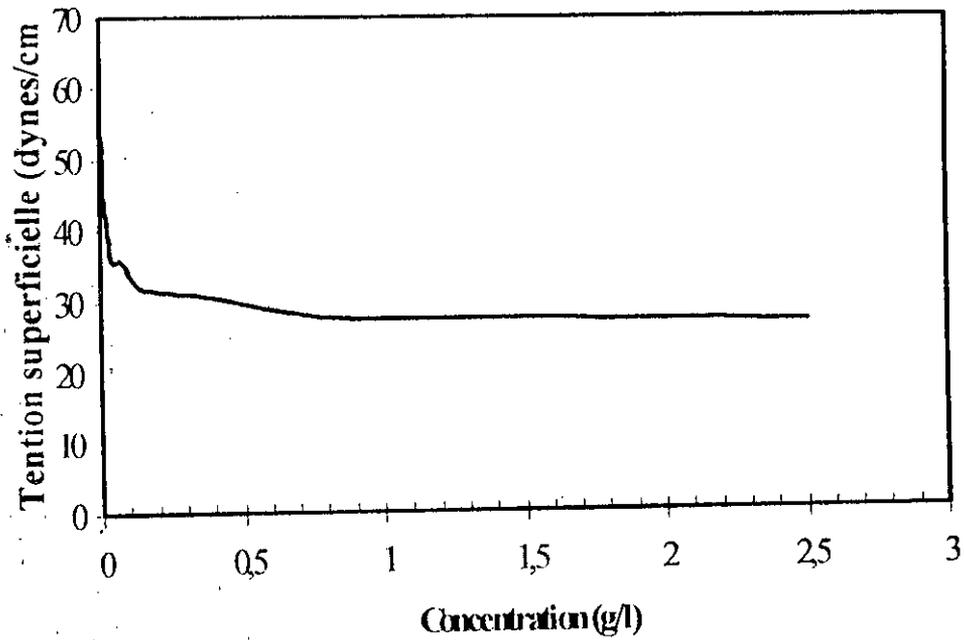
 $RM = 1.00$ 

Graphe VI-7 : Tension superficielle en fonction de la concentration.

 $RM = 1.04$ 

Graphe VI-8 : Tension superficielle en fonction de la concentration.

RM = 1.06



Graphe VI-9 : Tension superficielle en fonction de la concentration.

RM = 1.08

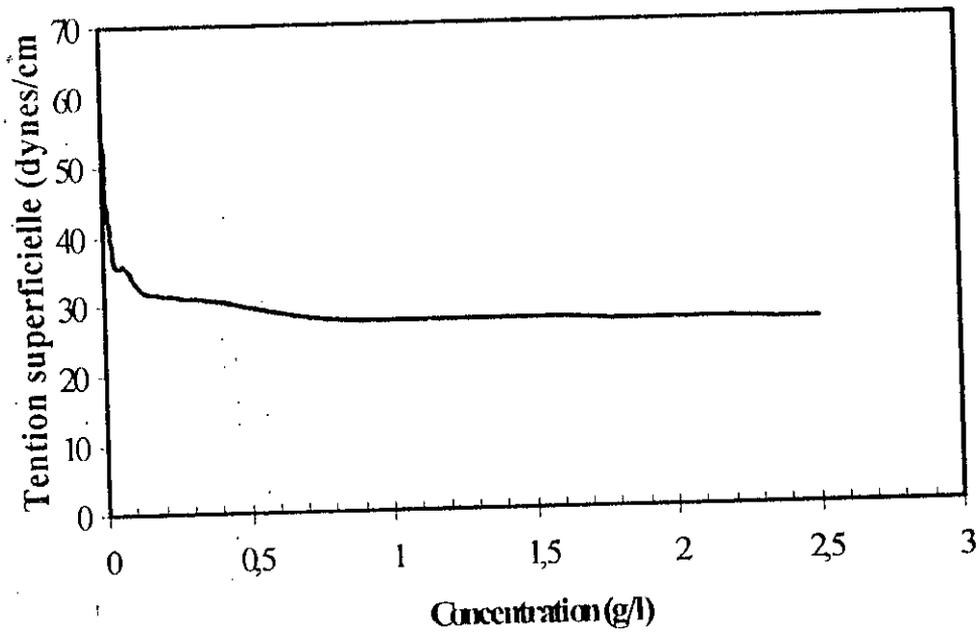


Tableau VI-6 : Concentration micellaire critique (C.M.C.) et tension superficielle correspondante ( $\gamma_{\text{palier}}$ )

RM	T%	C.M.C (g/l)	$\gamma_{\text{palier}}$ (dynes/cm)
1.00	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

Toutes les courbes présentent un palier à partir duquel nous avons déterminé la valeur de la C.M.C et la tension superficielle correspondante.

Il est à remarquer que les composés que nous avons préparés abaissent efficacement la tension superficielle de l'eau ( $\gamma_{\text{palier}} \cong 27.9$  à  $31.1$  dynes/cm).

Les résultats obtenus indiquent des concentrations assez importantes. Ceci peut être interprété par les fortes teneurs en huile libre et en sels inorganiques.

### VI.7 Comparaison entre les produits obtenus par les procédés discontinu et continu :

Le tableau (VI.6) regroupe les caractéristiques des produits obtenus par sulfonation des AO par le procédé continu dans le réacteur à film de 1m de longueur et ceci à deux valeurs du temps de dilution du  $\text{SO}_3$  dans l'air.

Tableau VI-7 : Propriétés physico-chimiques du produit du réacteur à film

T(%)	TMA1 (%)	T <sub>eau</sub> (%)	TMA2 (%)	THL (%)	TSI (%)	Couleur KLETT	S	$d \cdot 10^4$ (s-1)
4	35.693	40.957	60.452	21.452	1.898	1625	4.714	3.451
6	35.318	40.137	59.000	20.232	4.313	1750	4.333	3.798

Il ressort de ces résultats que la teneur en huile libre du produit du réacteur à film est excessivement élevée, comparés à ceux obtenus dans le réacteur fermé.

La mauvaise distribution du film liquide a entraîné la conversion insuffisante des AO.

Malgré le respect scrupuleux des conditions opératoires les plus favorables, la réaction de sulfonation des AO reste très difficile à mener.

CHAPITRE VII

*Analyse des  $\alpha$ -oléfinesulfonates par  
chromatographie liquide à haute pression  
HPLC*

## **VII. ANALYSE DES $\alpha$ -OLEFINESULFONATES PAR CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE A HAUTE PRESSION HPLC :**

Les AOS deviennent une matière première de plus en plus populaire dans l'industrie des détergents. Cette popularité est due à leurs propriétés, leur prix et leur abondance.

Les AOS produits à partir de la coupe C<sub>14</sub>-C<sub>16</sub> d'AO sont particulièrement utilisés dans la formulation des liquides comme les shampoings, les savons liquides, ...

La sulfonation des AO nécessite un respect plus rigoureux des conditions opératoires que dans le cas d'autres charges (LAB par exemple). Un changement de conditions entraînerait des propriétés physiques et fonctionnelles différentes.

Les AOS sont un mélange complexe d'isomères de position d'hydroxyalcane sulfonates, d'alcènesulfonates et de disulfonates.

Nous allons, dans cette partie, déterminer les composants présents dans le produit synthétisé quantitativement par HPLC. A défaut d'étalons, l'aspect qualitatif ne peut être considéré.

L'analyse par HPLC est rapide, simple et peut être utilisée comme outil de comparaison de procédés de sulfonation et d'identification des produits présents [23].

### **VII.1 La méthode d'analyse HPLC :**

La chromatographie en colonne ouverte avec écoulement gravitationnel a été la première forme de chromatographie connue. La chromatographie liquide haute performance moderne n'a été connue que depuis la fin des années 60 et depuis, a connu un développement spectaculaire.

La HPLC consiste en un ou plusieurs réservoirs de solvants, une pompe à haute pression, une colonne thermostatée, un détecteur et un enregistreur.

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

Après l'injection d'un échantillon, les composants de ce dernier sont séparés selon leurs interactions relatives avec le garnissage de la colonne (phase stationnaire) et la phase mobile. La composition de la phase mobile peut changer au cours de l'analyse (gradient d'élution en quelque sorte analogue au gradient de température en chromatographie en phase gazeuse) afin d'éluer les composants qui ne réagissent pas avec la phase stationnaire [25].

Il existe deux types d'HPLC :

– *HPLC à phase normale :*

Pour ce type d'HPLC, la phase stationnaire est le gel de silice ou un autre absorbant ou substance polaire (amines ou diols) et la phase mobile augmente de polarité durant l'élution.

– *HPLC à phase réversible :*

La phase stationnaire est communément une chaîne longue hydrocarbonée ( $C_{18}$  en général) en liaison avec un pont siloxane à une silice rigide. Ces phases de  $C_{18}$  sont commercialement connues sous le nom de ODS (octadecyle silane). La phase mobile diminue de polarité durant le gradient d'élution.

En HPLC, il existe clairement une grande difficulté pour contrôler la séparation à travers la phase mobile et l'utilisation de plusieurs autres phases mobiles complexes contenant des réarrangements des paires d'ions ou micelles des agents de surface.

En HPLC, la résolution est régie par les mêmes facteurs que pour la chromatographie gazeuse : la longueur de la colonne, le facteur de rétention ou le facteur de capacité et le facteur de sélectivité relative.

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

Les détecteurs UV / VIS ont l'avantage d'être :

- des instruments travaillant à une seule longueur d'onde ;
- à longueurs d'onde variables mais utilisant uniquement une seule à n'importe quel temps ;
- avec un domaine très restreint de longueurs d'onde simultanément.

## **VII.2 Analyse HPLC d'un échantillon :**

Nous avons réalisé l'analyse par HPLC de l'échantillon pour lequel le rapport molaire  $SO_3/AO$  était de 1.00 (teneur en matière active la plus élevée).

### **VII.2.1 Instrumentation et conditions opératoires :**

L'appareil HPLC utilisé pour ce travail est un Waters Associates HPLC System Shimadzu. Les éléments qui le constituent sont les suivants :

- une colonne Waters Associates  $\mu$  Bondapak C<sub>18</sub> de 25 cm de longueur et 4.6 mm de diamètre intérieur ;
- une pompe model 6000 A ;
- un détecteur PAD (Photodiode Array Detector) ;
- un auto-injecteur Sil-10A.

La phase mobile est un mélange méthanol / eau (75 : 25 v/v) contenant du nitrate de sodium NaNO<sub>3</sub> à une concentration de 0.4 M (ce dernier est utilisé pour le contrôle des facteurs de capacité).

Tous les solvants utilisés doivent être de qualité HPLC. La phase mobile est préalablement dégazée et filtrée à travers un filtre 0.22  $\mu$ m millipore.

L'échantillon à analyser est une solution à 4% en poids dans de l'eau ultra pure qualité HPLC. Il est d'abord dégazé et filtré avant l'injection.

Les conditions opératoires suivies sont les suivantes :

- pression : 109 kg/cm<sup>2</sup> ;
- température : 20 ° C (température ambiante) ;
- débit de la phase mobile : 0.7 ml/min ;
- injection : 10  $\mu$ l ;
- phase de rinçage : eau / méthanol (50 : 50) (pour éviter la précipitation).

### VII.2.2 Résultats et discussion :

Nous avons d'abord fait un balayage de longueur d'onde allant de 220 à 250 nm (chromatogramme 1). L'appareil a aussi délivré les résultats pour des longueurs d'onde allant jusqu'à 300 nm (chromatogramme 2).

91 pics ont été enregistrés. Le tableau VII.1 illustre leurs temps de rétention, leur surfaces et leurs concentrations.

Nous avons noté le maximum d'absorbance à une longueur d'onde de 250 nm. Nous avons fixé cette valeur et nous avons fait une injection (voir chromatogrammes 3 et 4).

Les pics enregistrés sont au nombre de 13 (voir tableau VII.2).

Tableau VII.1 : Rapport de pics N°1.

Pic	Temps de rétention	Surface	Concentration
1	0.114	2041	0.1165
2	0.237	6347	0.3622
3	0.448	6646	0.3794
4	0.464	10942	0.6245
5	0.660	3484	0.1989
6	0.801	16036	0.9153
7	0.923	5219	0.2979
8	1.090	3696	0.2110
9	1.198	2888	0.1648
10	1.242	2886	0.1647
11	1.327	14554	0.8307
12	1.496	27161	1.5503
13	1.582	8842	0.5046
14	1.625	17375	0.9917
15	1.713	6567	0.3748
16	1.905	74415	4.2474
17	1.957	262012	-
18	2.356	158326	9.0368
19	2.526	111007	6.3359
20	2.664	2908422	-
21	2.704	87602	5.0001
22	2.821	11501	0.6564
23	2.894	119113	6.7986
24	3.149	75651	4.3180
25	3.249	47054	2.6857
26	3.396	19973	1.1400
27	3.439	45347	2.5883
28	3.549	25783	1.4716
29	3.613	28375	1.6196
30	3.685	33998	1.9405
31	3.776	37636	2.1481
32	3.889	5931	0.3385
33	3.968	20542	1.1724
34	4.029	22248	1.2698
35	4.082	5008	0.2859
36	4.108	31028	1.7710
37	4.290	37347	2.1317
38	4.390	10736	0.6128

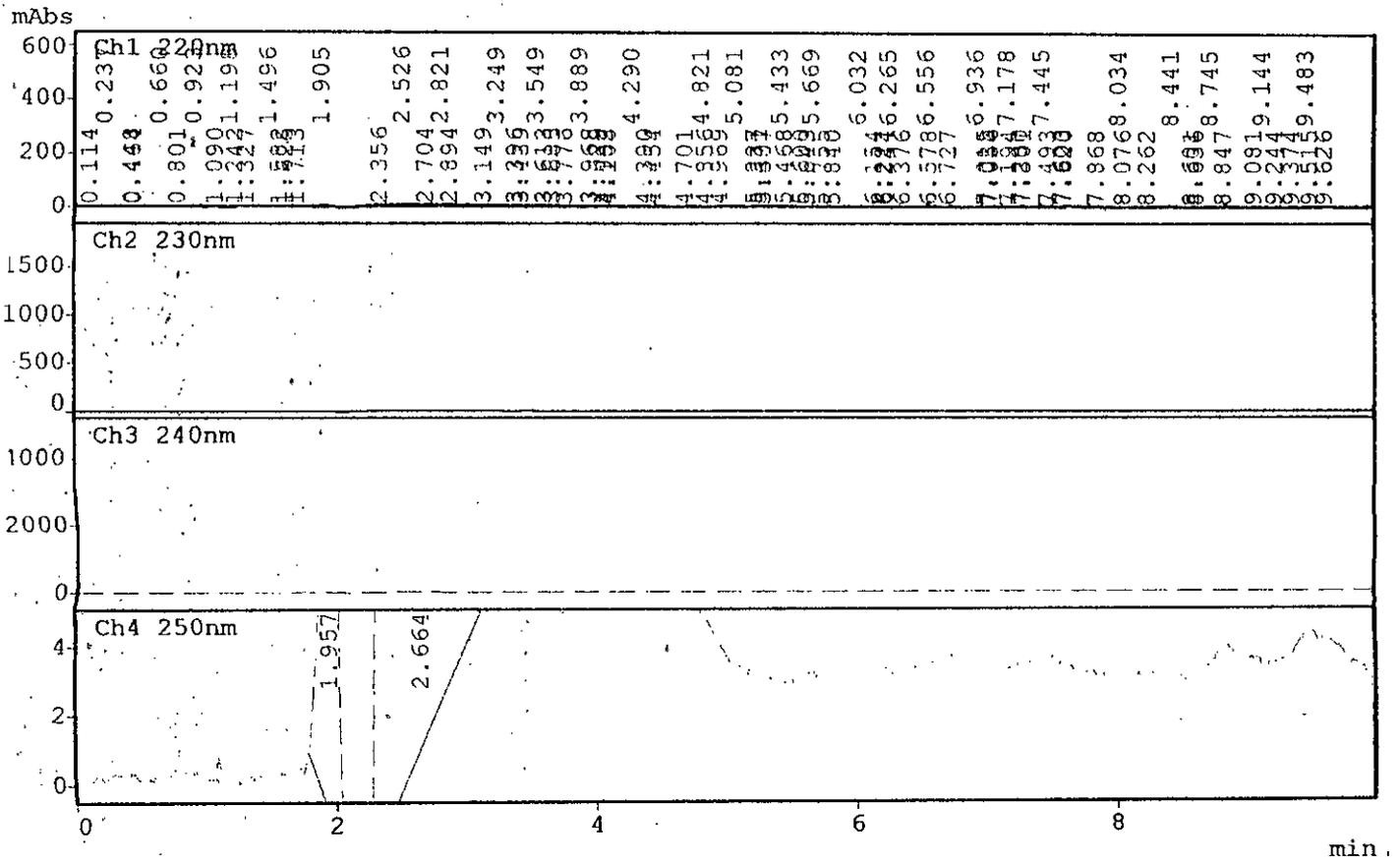
39	4.454	37846	2.1600
40	4.701	29513	1.6845
41	4.821	5078	0.2898
42	4.856	4993	0.2850
43	4.969	25404	1.4500
44	5.081	27078	1.5455
45	5.237	19504	1.1132
46	5.271	6338	0.3648
47	5.307	28793	1.6434
48	5.433	6212	0.3546
49	5.468	18547	1.0586
50	5.600	5843	0.3335
51	5.643	6300	0.3596
52	5.669	14997	0.8560
53	5.755	10402	0.5937
54	5.840	6357	0.3628
55	6.032	35680	2.0365
56	6.154	11244	0.6418
57	6.227	2259	0.1290
58	6.244	2234	0.1275
59	6.265	1990	0.1136
60	6.376	17347	0.9901
61	6.556	15649	0.8932
62	6.578	14557	0.8309
63	6.727	13369	0.7631
64	6.936	20528	1.1717
65	7.015	2842	0.1622
66	7.033	2666	0.1522
67	7.056	11003	0.6280
68	7.178	2858	0.1631
69	7.194	1805	0.1030
70	7.280	9332	0.5327
71	7.301	7321	0.4179
72	7.445	13151	0.7506
73	7.493	6923	0.3951
74	7.603	8296	0.4735
75	7.620	21506	1.2275
76	7.868	148495	0.8502
77	8.034	3184	0.1817
78	8.076	9298	0.5307
79	8.262	11779	0.6723

80	8.441	14349	0.8188
81	8.601	7883	0.4499
82	8.636	2821	0.1610
83	8.745	10514	0.6001
84	8.847	12900	0.7363
85	9.081	4467	0.2550
86	9.144	4900	0.2797
87	9.244	5456	0.3114
88	9.374	9794	0.5590
89	9.483	1650	0.0941
90	9.515	5404	0.3085
91	9.626	13667	0.7801

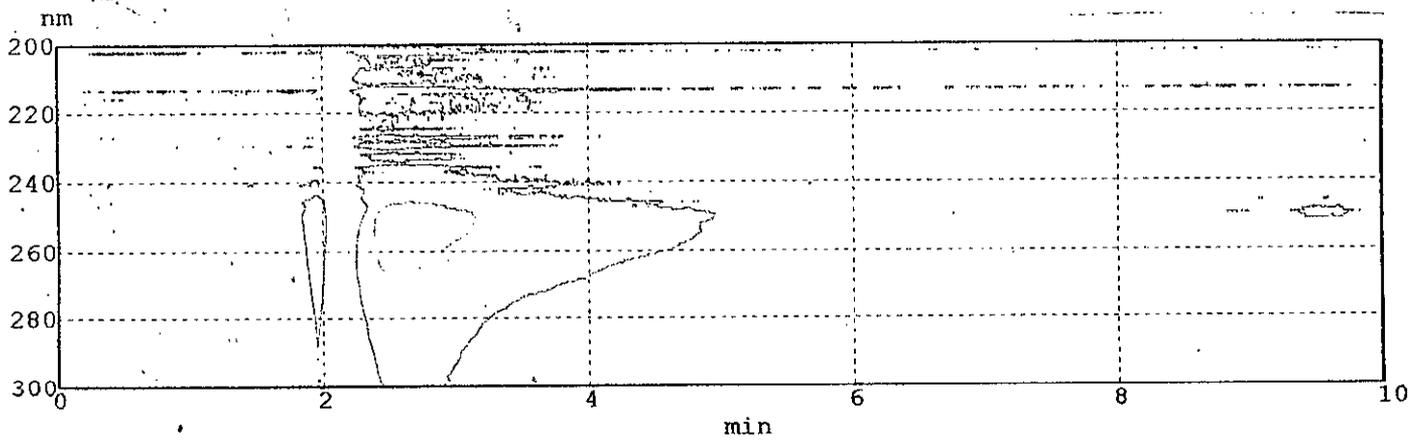
Tableau VII.2 : Rapport de pics N°2.

Pic	Temps de rétention	Surface	Concentration
1	0.443	1287	0.0223
2	1.953	298748	5.1778
3	2.646	4028080	69.8130
4	3.573	1284753	22.2668
5	5.355	17446	0.3024
6	5.611	15856	0.2748
7	5.809	8783	0.1522
8	6.821	13553	0.2349
9	7.356	14992	0.2598
10	8.210	2010	0.0348
11	8.816	25713	0.4456
12	9.528	45855	0.7947
13	10.692	12743	0.2208

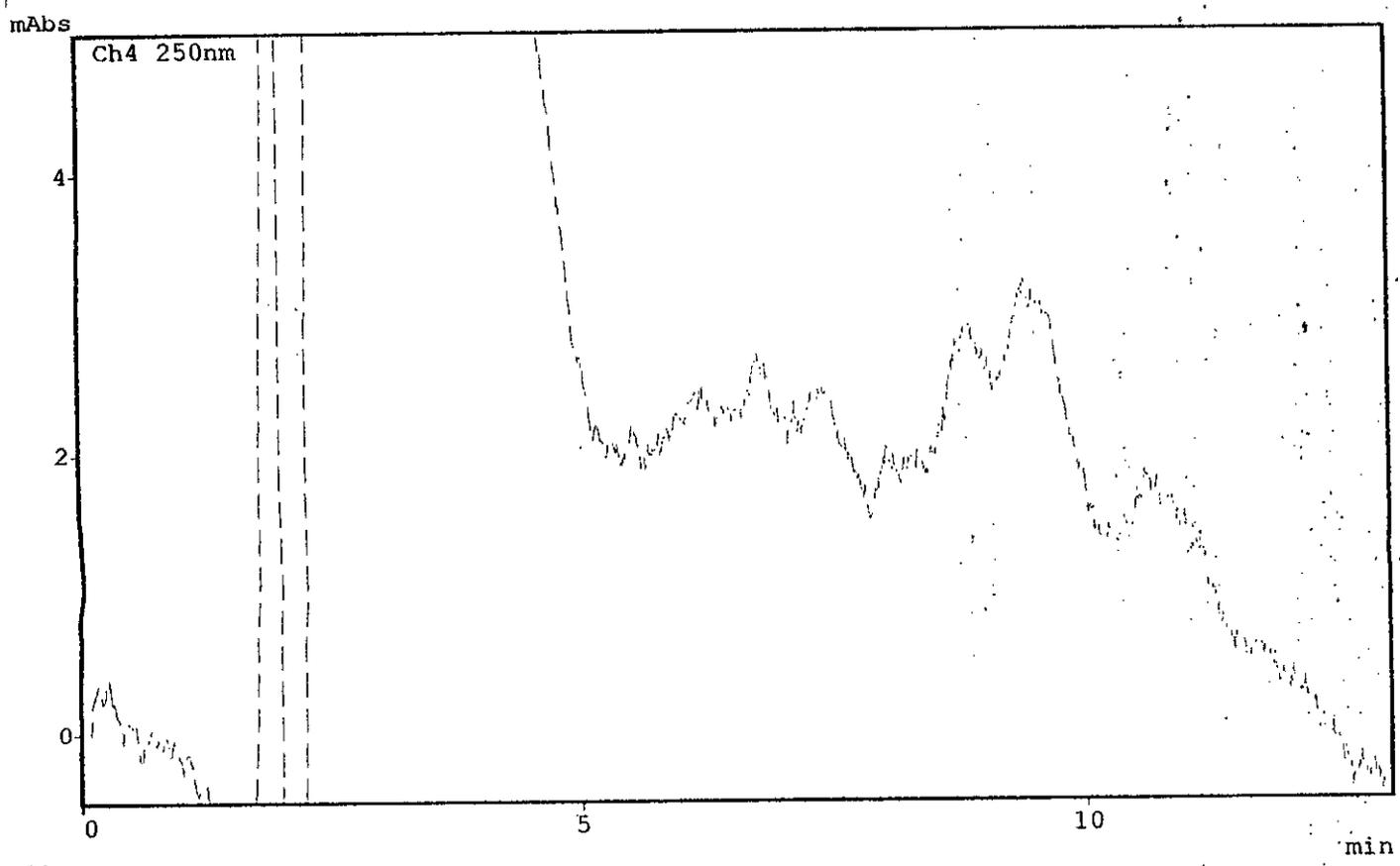
En absence d'étalons, la seule information que nous pouvons tirer de ces résultats serait celle concernant la matière active. Les pics les plus importants élués en premier correspondent à la matière active suivis d'autres pics (produits indésirables)[26].



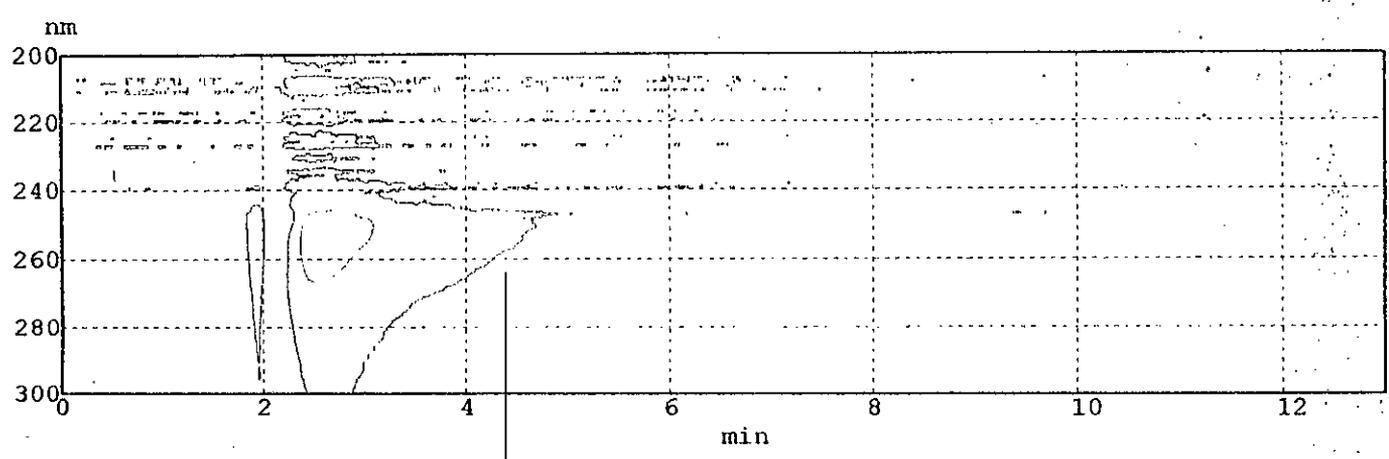
Chromatogramme 1.



Chromatogramme 2.



Chromatogramme 3.



Chromatogramme 4.

*CHAPITRE VIII*

*ETUDE DE LA REACTION DE SULFONATION  
DES  $\alpha$ -OLEFINES EN CONTINU*

## VIII. ETUDE DE LA REACTION DE SULFONATION DES $\alpha$ -OLEFINES EN CONTINU :

Les appareils à couche mince sont spécialement conçus pour les réactions rapides qui ne nécessitent pas des temps de séjour supérieurs à quelques minutes. Comparés à d'autres réacteurs continus, les appareillages à couche mince semblent présenter un avantage essentiellement en ce qui concerne le transfert thermique.

Donc, il est nécessaire d'aborder cette partie dans ce présent travail qui comporte le transfert de matière gaz – liquide.

Dans notre cas, le produit à sulfoner est introduit en haut du tube intérieur, descend sous forme de film mince sur la paroi interne. Le  $\text{SO}_3$  gazeux, préalablement dilué avec de l'air sec est généralement introduit en haut du tube (écoulement co-courant).

Le tube est refroidit extérieurement. L'épaisseur du film dépend de la viscosité qui résulte du profil thermique imposé à la paroi refroidie. Il est nécessaire de connaître l'épaisseur du film, le profil des vitesses et la vitesse moyenne de l'écoulement qui permettent de connaître la capacité de traitement en liquide, ainsi que la répartition du temps de séjour.

Donc, les réacteurs de sulfonation à film tombant sont caractérisés par [27] :

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

Pour pouvoir élaborer un bilan de matière, nous ferons donc les hypothèses suivantes

- la réaction n'est pas instantanée donc la concentration de  $\text{SO}_3$  à l'interface n'est pas nulle. La vitesse linéaire du gaz ( $U_g$ ) de l'ordre de 2.5 m/s, une concentration de 4% du  $\text{SO}_3$  dans le mélange (taux de dilution de 4%) ;
- diffusion de la phase gazeuse vers la phase liquide ;

- pas de diffusion de la phase liquide vers phase gazeuse.

### VIII.1 Transfert de matière gaz-liquide :

Afin de caractériser un phénomène, on doit disposer des trois caractéristiques suivantes :

- aire interfaciale  $A$  ;
- coefficient de transfert côté phase gazeuse  $K_{IG}$  ;
- coefficient de transfert côté phase liquide  $K_{IL}$ .
- Pour les appareils à film mince, l'aire interfaciale par unité de volume de liquide, soit  $A_L$ , est :

$$A_L = \pi d / \pi d e = 1 / e \quad (\text{m}^2/\text{m}^3). \quad (\text{VIII.1})$$

#### VIII.1.1 Coefficient de transfert côté phase gazeuse :

Des études relativement nombreuses ont été faites au sujet des films tombants, alors que rien n'a été publié au sujet des films agités. Pour calculer  $K_{IG}$  on peut, en négligeant le fait de la saturation de la phase gazeuse par les vapeurs du liquide, utiliser les nombres adimensionnels ci-dessous :

Sherwood-gaz :	$(Sh_G) = K_{IG} d / D_{IG}$ ;
Reynolds-gaz :	$(Re_G) = 4 Q_G \rho_G / \pi d \mu_G$ ;
Reynolds-liquide :	$(Re_L) = Q_L \rho_L / \pi d \mu_L$ ;
Schmidt-gaz :	$(Sc_G) = \mu_G / \rho_G D_{IG}$ .

Pour un écoulement liquide en co-courant, l'expression du nombre de Sherwood est la suivante :

$$(Sh)_{\text{COC}} = 0.015 (Re_G)^{0.4} (Re_L)^{0.16} (Sc_G)^{0.44} [1 + 6.4(H/d)^{-0.75}].$$

#### VIII.1.2 Coefficient de transfert côté phase liquide :

Les seules données disponibles sont relatives aux films tombants. Le coefficient de diffusion de la phase liquide est donné par [27] :

$$\left[ \frac{K_{IL}}{D_{IL}} \right] \left[ \frac{\mu_L^2}{\rho_L^2 g} \right]^{\frac{1}{3}} = a (Re_L)^b (Sc_L)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{VIII.2})$$

avec les valeurs suivantes pour le coefficient a et l'exposant b27] ] :

$Re_l \leq 300$	$a = 1.1 \cdot 10^{-2}$	$b = 0.395$ ;
$300 < Re_l \leq 1600$	$a = 2.99 \cdot 10^{-2}$	$b = 0.213$ ;
$1600 < Re_l \leq 10500$	$a = 9.78 \cdot 10^{-4}$	$b = 0.680$ .

### VIII.2 Etude de la réaction :

la réaction de  $SO_3$  avec la charge AO dans un réacteur à film est du pseudo premier ordre (la charge  $\alpha$ -oléfine est pure).

La vitesse de cette réaction s'écrit alors :

$$r = k C_1$$

k : constante de vitesse

$$k = 0.11 \text{ l/mol s} \quad \text{à } 25^\circ\text{C.}$$

Cette valeur est mille fois plus grande que celle obtenue dans le réacteur fermé [7].

Ecrivons un bilan matière pour le  $SO_3$  sur une tranche de film d'épaisseur dx et pour une section unitaire d'aire interfaciale, en appliquant la loi de Fick relative à la diffusion moléculaire :

[flux de  $SO_3$  rentrant à l'abscisse x] + [quantité de  $SO_3$  disparaissant par unité de temps] = [flux de  $SO_3$  sortant à l'abscisse x + dx] :

$$-D_1 \left[ \frac{dC_1(x)}{dx} \right]_x + v_l r dx = -D_1 \left[ \frac{dC_1(x)}{dx} \right]_{x+dx} \quad (\text{VIII.3})$$

si dx tend vers 0, nous pouvons écrire pour chaque composé  $A_1$  :

$$D_1 \left[ \frac{d^2C_1(x)}{dx^2} \right]_x + v_l r = 0 \quad (\text{VIII.4})$$

Les conditions aux limites sont :

$$C_1(0) = C_1^* \quad \text{pour } x = 0 ; \quad (\text{VIII.5})$$

$$C_1(e) = C_{1b} \quad \text{pour } x = e. \quad (\text{VIII.6})$$

$e$  représente l'épaisseur du film qui est fluctuante du fait de la formation d'ondulations à la surface.

Les conditions limites permettent d'avoir la concentration  $C_1(x)$  dans le film :

$$C_1(x) = \frac{C_{1b} \operatorname{sh}[\rho x] + C_1^* \operatorname{sh}[\rho(e-x)]}{\operatorname{Sh}[\rho e]} \quad (\text{VIII.7})$$

Avec :

$$\rho = \sqrt{\frac{k}{D_1}}$$

Nous pouvons en déduire le flux traversant l'interface en écrivant :

$$[N'_1]_{x=0} = -D_1 \left( \frac{dC_1(x)}{dx} \right)_{x=0} = \left[ \frac{D_1}{e} \frac{\rho e \operatorname{ch}[\rho e]}{\operatorname{sh}[\rho e]} \right] \left( C_1^* - \frac{C_{1b}}{\operatorname{ch}[\rho e]} \right) \quad (\text{VIII.8})$$

de la même manière on peut calculer le flux à l'autre extrémité du film, pour  $x = e$  :

$$[N'_1]_{x=e} = -D_1 \left( \frac{dC_1(x)}{dx} \right)_{x=e} = k_1 \frac{\rho e}{\operatorname{th}[\rho e]} \left[ \frac{C_1^*}{\operatorname{ch}[\rho e]} - C_{1b} \right] \quad (\text{VIII.9})$$

Le produit  $\rho e$  est appelé le nombre Ha.

La vitesse d'absorption du  $\text{SO}_3$  par unité de temps et par unité d'aire interfaciale, en présence de la réaction chimique s'écrira en fonction de Ha comme suit :

$$[N_1]_{x=0} = k_1 \frac{\text{Ha}}{\operatorname{th}[\text{Ha}]} \left[ C_1^* - \frac{C_{1b}}{\operatorname{ch}[\text{Ha}]} \right] \quad (\text{VIII.10})$$

- Si  $Ha < 0.3$  : la réaction est lente, il n'y a pratiquement pas de réaction dans le film, celle-ci se déroulant essentiellement au cœur de la phase liquide ;
- Si  $Ha > 5$  : la réaction est rapide, on note que la fraction du composé transféré qui atteint la frontière du film devient insignifiante dès que  $Ha$  atteint la valeur de 5 ;
- Si  $0.3 < Ha < 5$  : nous sommes dans une situation intermédiaire relevant de l'expression (VIII.10).

**Remarque :**

Par manque de données relatives à la viscosité et à la masse volumique au sein du liquide, il nous a été impossible d'évaluer le paramètre  $Ha$  par conséquent  $D_1$ .

*CONCLUSION*

## CONCLUSION GENERALE :

La sulfonation des  $\alpha$ -oléfines est très difficile à mettre en œuvre. Elle nécessite un contrôle rigoureux des conditions opératoires.

Concernant le procédé adopté dans cette étude, 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 du 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  $\text{SO}_3$  frais.

L'huile libre, en dépit de l'excès de  $\text{SO}_3$  dans le batch ne peut pas être complètement éliminée. Ce résultat a déjà été obtenu à l'issue de plusieurs travaux effectués sur la même charge organique et dans les mêmes conditions opératoires.

Pour le réacteur à film, il est très difficile d'avoir un film uniformément réparti sur la paroi tout au long du réacteur. En se basant sur le mode de fonctionnement du réacteur japonais T.O qui a révolutionné le monde des détergents synthétiques (spécialement pour les  $\alpha$ -oléfines), il est nécessaire d'avoir un système de distribution performant comme indiqué ultérieurement.

De plus, l'hypothèse de l'instantanéité de la réaction n'est pas vérifiée (travaux de recherches en cours), d'où la mauvaise conversion, ce qui explique les faibles teneurs en matière active et la quantité importante d'insulfonés.

Les facteurs qui affectent la qualité des  $\alpha$ -oléfinesulfonates sont les suivants :

- La qualité de la charge organique ;
- La qualité de l'agent neutralisant ;
- La chimie de la sulfonation ;
- La neutralisation et l'hydrolyse.

Ainsi, il semble difficile d'obtenir des produits de qualité suffisante avec un tel substrat, tout du moins sur notre installation. La sulfonation des  $\alpha$ -oléfines est, sur le plan technique sans doute, la plus difficile à conduire. La réaction est par ailleurs plus exothermique que celle de la majorité des autres substrats (30% plus exothermique que les alkylbenzènes linéaires) et les mécanismes réactionnels plus complexes.

## LISTE DES ABREVIATIONS

AO	$\alpha$ -oléfine.
AOS	$\alpha$ -oléfine sulfonate.
$D_{SO_3}$	Débit de $SO_3$ .
$D_{air}$	Débit d'air.
$d_{AO}$	Densité d' $\alpha$ -oléfine.
$d_{SO_3}$	Densité de $SO_3$ .
$M_{AOS}$	Masse molaire de l' $\alpha$ -oléfine sulfonate.
$m_0$	Masse de la prise d'essai.
S	Stabilité relative de la mousse.
$d_c$	Coefficient de cassage de la mousse.
T	Molarité de chlorure de benzéthonium.
TMA1	Teneur en matière active par rapport au produit humide.
TMA2	Teneur en matière active par rapport au produit sec.
$T_{eau}$	Teneur en eau dans le produit neutralisé.
T (%)	Taux de dilution de $SO_3$ dans l'air.
$t_{ect}$	Temps d'écoulement de la solution détergente.
CMC	Concentration micellaire critique.
$V_1, V_2, V_3$	Volume de la mousse respectivement à 30 secondes, 3 et 5 minutes.
L	Longueur du réacteur.
d	Diamètre intérieur du réacteur.
THL	Teneur en huile libre.
TSI	Teneur en sel organique.
LABS	Alkylbenzène sulfonate linéaire.
BLH	Balance lyphophile hydrohyle.

# LISTE DES FIGURES, TABLEAUX ET GRAPHIQUES

## I - LISTE DES FIGURES

- Figure I-1 : Structure d'un tensio-actif.
- Figure II-1 : Principales voies de synthèse des tensio-actifs anioniques.
- Figure III-1 : Schéma d'une installation de sulfonation en continu par  $\text{SO}_3$  gazeux.
- Figure IV-1 : Schéma du réacteur japonais T.O.
- Figure V-1 : Schéma de l'installation de synthèse de  $\text{SO}_3$ .
- Figure V-II : Schéma de l'installation de sulfonation en discontinu.
- Figure V-3 : Schéma de l'installation de sulfonation en continu.
- Figure VI-1 : Installation de détermination du pouvoir moussant.

## II - LISTE DES TABLEAUX

- Tableau I-1 : Relation entre la BLH et la fonction d'agent de surface [25].
- Tableau II-1 : Propriétés physico-chimiques du trioxyde de soufre.
- Tableau II-2 : Teneur en huile libre (THL).
- Tableau III-1 : Propriétés physico-chimiques des AO [4].
- Tableau IV-1 : Comparaison entre les réacteurs de sulfonation industriels [4].
- Tableau VI-1 : Teneur en matière active anionique par rapport au produit humide (TMA 1) et au produit sec (TMA2).
- Tableau VI-2 : Teneur en huile libre (THL).
- Tableau VI-3 : Couleur KLETT.
- Tableau VI-4 : Le pouvoir moussant .
- Tableau VI-5 : Tension superficielle( $\gamma$ ).
- Tableau VI-6 : Concentration micellaire critique (C.M.C) et tension superficielle correspondante ( $\gamma_{\text{plac}}$ ).
- Tableau VI-7 : Propriétés physico-chimiques du produit du réacteur à film.
- Tableau VII.1 : Rapport de pics N°1.
- Tableau VII.2 : Rapport de pics N°2.

### *III - LISTE DES GRAPHES*

- Graphe VI-1 : TMA 2 en fonction du RM.
- Graphe VI-2 : TIL en fonction du RM.
- Graphe VI-3 : Couleur KLETT en fonction du RM.
- Graphe VI-4 : Stabilité relative en fonction du RM.
- Graphe VI-5 : Coefficient de cassage en fonction du RM.
- Graphe VI-6 : Tension superficielle en fonction de la concentration. RM = 1.00
- Graphe VI-7 : Tension superficielle en fonction de la concentration. RM = 1.04
- Graphe VI-8 : Tension superficielle en fonction de la concentration. RM = 1.06
- Graphe VI-9 : Tension superficielle en fonction de la concentration. RM = 1.08

## BIBLIOGRAPHIE

- [1]: G.LANG  
« Les tensio-actifs » ; Information chimie n°146 (juin-juillet 1975) ;
- [2] : R.LEENAERTS  
« Séminaire de chimie industrielle » ; Tome 1 ; UCL 1977 ;
- [3] : L.MARCOU  
« La détergence » ; Technique de l'ingénieur A7620 ; (1994) ;
- [4] : W.HERMAN DE GROUT  
« Sulfonation Technology in the Detergent Industry » ; Edit Kluwer Academic publishers (1991) ;
- [5] : M.MARC.PAUBERT  
« Préparation à l'étude d'agents tensio-actifs dérivés d'acides gras monomères et dimères » ;  
Thèse de doctorat (1993) ;
- [6] : G.DEVORE  
« Chimie générale, thermodynamique et cinétique chimique » ; Edition Vuibert (1966) ;
- [7] : F.BOUCAL  
« Réalisation d'une installation de fabrication de détergents » ; Thèse de  
Magistère ; Département de Génie Chimique ; ENP (1996) ;
- [8] : F.PUISIEUX, M.SEILLER  
« Les agents de surface et émulsion » ; Tome 1 ; Edition Tech. et Doc. Lavoisier (1983) ;
- [9] : R.PERRIN, JP.SHAREFI  
« Chimie industrielle » ; Tome 1 ; Edition Masson ; Paris, Milan, Barcelone (1995) ;
- [10] : BRUNOVIDON  
« Calcul des réacteurs catalytiques » ; Technique de l'ingénieur ; J4630 (1982) ;
- [11] : S.TOMIYAMA et AL  
J.Am. oil chemists soc 52-135; (1975) ;
- [12] :  
Tenside surfactant detergent ; (p 31) (1994) ;
- [13] : SEKIGUCHI et AL, YUKAGAKU  
(p 24-145-148) ; (1975) ;
- [14] : A.GREEN  
« Anionic surfactants, surfactant science series » ; New York (1976) ;
- [15] : DM.MARQUIS  
« Hydrocarbon processing, synthetic detergents today » ; Vol 45 N°3 ;

[16] : BP.WEBB

« Soap chemistry specialities » ; (p 42-11-61-62); (1966) ;

[17] : E.MARTINSON et al

Tenside surfactant detergent (p10-64); (1973) ;

[18] : T.AHMED ZAID

« Contribution à l'étude de la sulfonation d'hydrocarbures dans les réacteurs à film. Optimisation de la formulation de détergents » ; Thèse de doctorat, Département de Génie Chimique ; ENP (1999) ;

[19] : I.YAMANE

J.Am. oil chemists soc ; Vol 55 (janvier 1978) ;

[20] : VN.CASTRO

« Préparation et analyse d' $\alpha$ -oléfinesulfonates : Influence de certains paramètres opératoires sur la composition des produits tensio-actifs » ; Thèse de doctorat, ENSIGC (janvier 1986) ;

[21] : R.CREID et PRAUSNITZ

« The properties of gases and liquids » ; McGraw Hill ; Bode Company Third Edition (1977) ;

[22] : R.LEENAERTS

« technique de l'ingénieur, J2630 (1988) ;

[23] : R.O.JOHANNSEN, W.J.DEWITT, R.S.SMITH, M.E.TUVELL

JAOCS ; Vol 60 N°4 (avril 1983) ;

[24] : Fascicule ASPA (1990) ; ASPA Paris ;

[25] : D.C.CULLUM

« Introduction to surfactant analysis » ; Blackie Academic and Professional (1994) ;

[26] : M.R.PORTER

« Recent development in the analysis of surfactants » ; Elsevier Applied Science (1991) ;