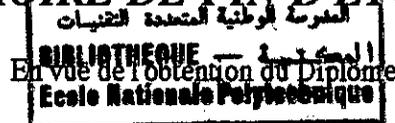


Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

# **ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE**

## **DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE**

### **MEMOIRE DE FIN D'ETUDES**



d'Ingénieur d'Etat en Génie Chimique

### **THEME**

**ETUDE DE LA SULFONATION EN CONTINU  
DU DODECYLBENZENE DANS UN REACTEUR  
A FILM TOMBANT DE DEUX METRES**

Proposé par :

Pr. S.E. CHITOUR

Etudié par :

M<sup>lles</sup> : H. BOUSBIAT  
H. HAMANI

Dirigé par :

Pr. S.E. CHITOUR  
M<sup>r</sup> T. AHMED ZAID

Promotion 1998

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

# **ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE**

## **DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE**

### **MEMOIRE DE FIN D'ETUDES**

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE mention du Diplôme  
Ecole Nationale Polytechnique  
d'Ingénieur d'Etat en Génie Chimique

### **THEME**

**ETUDE DE LA SULFONATION EN CONTINU  
DU DODECYLBENZENE DANS UN REACTEUR  
A FILM TOMBANT DE DEUX METRES**

Proposé par :

Pr. S.E. CHITOUR

Etudié par :

M<sup>elles</sup> : H. BOUSBIAT  
H. HAMANI

Dirigé par :

Pr. S.E. CHITOUR  
M<sup>r</sup> T. AHMED ZAID

Promotion 1998

Ce Mémoire a été Réalisé au Sein Du Laboratoire de valorisation des énergies Fossiles  
E.N.P., 10 Avenue Hassen Babi El-Harrach - Alger -

## ملخص

- يهدف هذا العمل إلى دراسة السلفنة المستمرة للدوديسيل بنزين بالمزيج الغازي هواء - ثلاثي أكسيد الكبريت ( $SO_3$ ) في مفاعل ذو الغشاء السائل الساقط. إن الشروط التجريبية، المتمثلة في النسبة المولية  $SO_3 / DDB$  و نسبة تركيز ثلاثي أكسيد الكبريت في الغاز، المؤثرة في نسبة التحول و كذا نوعية المادة المنتجة قد درست

- المواد الفعالة سطحيا المنتجة قد ميزت بعدة طرق تحليلية.

## Résumé:

Le présent travail a pour objet l'étude de la sulfonation en continu du dodecylbenzène par le mélange gazeux  $SO_3$  / air dans un réacteur à film tombant de 2 m de longueur et de 8 mm de diamètre intérieur.

L'influence des paramètres opératoires: rapport molaire  $SO_3 / DDB$ , taux de dilution  $SO_3 / air$  sur le rendement en matière active anionique et la qualité du produit a été recherchée.

L'influence de la longueur du réacteur sur le rendement en matière active a été également recherchée en comparant nos résultats avec ceux enregistrés sur des réacteurs de 1 et 1,5 m de longueur.

## Abstract

The aim of this work is to study the continuous sulfonation of a commercial cut of Alkylbenzène with  $SO_3$  / air mixtures in a falling film reactor of 2 m length and 8 mm of internal diameter.

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

The influence of the length of reactor tube on the active matter yield and Kletter colour has been researched by comparing our results with those obtained with a similar reactors of 1 an 1,5 meter of length.

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
المكتبة — BIBLIOTHEQUE  
Ecole Nationale Polytechnique

Ce travail est effectué dans le cadre des activités du laboratoire de valorisation des énergies fossiles au sein de l'équipe " *Elaboration de détergents à partir de matières premières issues du pétrole* ", dirigé par le Professeur S.E.CHITOUR.



# *DEDICACE*

A mes très chers parents avec mon infinie reconnaissance.

A mes soeurs et mes frères pour leur souhaiter beaucoup de succès.

A mes amis, ABDREZZAK, SALOUA et YASMINE

A tous qui me sont chers.  
*aux*

Je dedie ce modeste travail.

H.HAMANI

# *dédicace*

*A MES CHERS PARENTS*

*A TOUTE MA FAMILLE FRERES ET SOEURS*

*A TOUS CEUX QUI ME PRESERVE UNE  
PLACE DANS LEURS COEURS*

*A UNE ALGERIE PROSPERE*

*H. HAYAT*



## REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier tout particulièrement Monsieur S.E.CHITOUR, Professeur à l'ENP et Directeur du Laboratoire de valorisation des Energies fossiles. Pour nous avoir proposé ce sujet, pour son encadrement, sa compétence et ses précieux conseils qui nous ont beaucoup aidé pendant la réalisation de ce travail. Qu'il trouve ici nos profondes reconnaissances et notre profond respect.

Nous remercions Monsieur T. AHMED ZAID Chargé de Cours à l'ENP, pour son suivi et ses orientations qui nous ont été bénéfiques. Qu'il trouve ici nos sincères reconnaissances.

Nous tenons à exprimer nos remerciements à Monsieur H. BENYOUCEF Chargé de Cours à l'ENP, qui nous a fait l'honneur de lire notre mémoire et de présider le Jury d'examen.

Nous remercions vivement Madame R. DERRICHE Maître de Conférences à l'ENP, pour le plaisir qu'elle nous a fait de lire soigneusement notre mémoire et d'être membre de Jury. Témoignant ainsi l'intérêt qu'elle porte à ce travail.

Nous exprimons nos profondes remerciements à Monsieur A.SELATNIA, qui a bien voulu examiner notre mémoire et d'être membre de Jury.

Sans oublier de remercier Monsieur K. BENMAZA Ing. à l'ENP, d'avoir accepté notre invitation et d'être membre de jury.

Nos remerciements vont également à Monsieur E. BOUSBIAT et R.HAMANI pour leur aide et leur soutien moral.

Enfin, nous exprimons les plus vifs remerciements à nos parents qui nous ont aidé et encouragé durant tout notre cursus Universitaire.

# SOMMAIRE



## INTRODUCTION

I . GENERALITES SUR LES AGENTS TENSIO - ACTIFS.	1
I - 1 . Définition d'un tensio - actif .	2
I - 2 . Structure d'un tensio - actif .	2
I - 3 . Tension superficielle .	4
I - 4 . Concentration micellaire critique .	5
I - 5 . Classification des agents tensio - actifs .	6
I - 5 - 1 . Les tensio -actifs anioniques.	6
I - 5 - 2 . Les tensio -actifs cationiques .	6
I - 5 - 3 . Les tensio -actifs non ioniques .	7
I - 5 - 4 . Les tensio -actifs amphotères .	7
I - 6 . Propriétés physico - chimiques des tensio - actifs .	7
I - 6 - 1 . Le pouvoir mouillant .	7
I - 6 - 2 . Le pouvoir moussant .	8
I - 6 - 3 . Le pouvoir détergent .	8
I - 7 . Applications spéciales des agents tensio - actifs .	8
I - 8 . Impact des agents tensio - actifs dans l'environnement .	9
II . TECHNIQUE DE LA SULFONATION .	10
II - 1 . Définition de la sulfonation .	10
II - 2 . Les agents de sulfonation .	10
II - 2 - 1 . Le trioxyde de soufre .	10
II - 2 - 2 . L'acide sulfurique .	13
II - 2 - 3 . Les oléums.	13
II - 2 - 4 . Complexes $SO_3$ composés organiques .	13
II - 2 - 5 . Autres agents de sulfonation .	14
II - 3 . La sulfonation avec le trioxyde de soufre .	14
II - 3 - 1 . Procédé de sulfonation en continu .	15
II - 3 - 2 . Avantages et inconvénients de la sulfonation .	16
II - 4 . Sulfonation des alkylbenzènes .	17

II - 4 - 1. Obtention des alkylbenzènes.	17
II - 4 - 2. Chimie de la réaction de sulfonation des alkylbenzènes .	18
II - 4 - 3. Caractéristiques de la réaction de sulfonation des alkylbenzènes.	19
II - 5. La neutralisation .	23
III . LES REACTEURS DE SULFONATION .	24
III - 1 . Choix du réacteur de sulfonation .	24
III - 2 . Les différents types de réacteurs de sulfonation .	25
III - 3 . Avantages et inconvénients des réacteurs à film tombant .	28
IV . LE DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET ESSAIS DE SULFONATION .	29
IV - 1 . Installation de synthèse de l'agent sulfonant (SO <sub>3</sub> ).	29
IV - 1 - 1 . Description de l'installation de synthèse de SO <sub>3</sub> liquide .	29
IV - 1 - 2. Préparation et conservation du trioxyde de soufre liquide .	31
IV - 1 - 3. Protocole expérimental de la synthèse de SO <sub>3</sub> liquide .	31
IV - 2 . Installation de sulfonation : Le réacteur à film .	32
IV - 2 - 1 . Caractéristiques de la charge à sulfoner .	32
IV - 2 - 2 . Description de l'installation de sulfonation .	32
IV - 2 - 3 . Protocole expérimental de sulfonation .	34
IV - 3 . Neutralisation de l'acide sulfonique .	34
IV - 4. Etude de l'influence des paramètres opératoires sur la qualité des produits synthétisés .	35
V . ANALYSE ET CARACTERISATION DES TENSIO-ACTIFS ANIONIQUES SYNTHETISES .	37
V - 1 . Détermination de la teneur en matière active anionique .	37
V - 2 . Détermination de la teneur en eau .	38
V - 3 . Détermination de la couleur KLETT .	44
V - 4 . Détermination de la concentration critique pour la formation des micelles (CMC) .	48
V - 5 . Le pouvoir moussant .	61
VI . CONTRIBUTION A LA MODELISATION DE LA REACTION DE SULFONATION DANS UN REACTEUR A FILM TOMBANT .	67
VI - 1 . Transfert de matière .	67

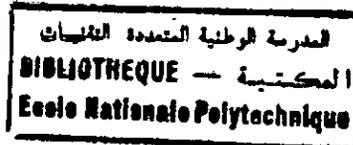


- VI - 2 . Calcul du taux de conversion le long du réacteur .
- VI - 3 . Calcul du coefficient de transfert de matière.
- VI - 4 . Evaluation de l'équation donnant la conversion en fonction de la longueur . 72
- VI - 5 . Comparaison entre le modèle théorique et les résultats expérimentaux 74
- VI - 6 . Exemple de simulation de la réaction de sulfonation. 79

## CONCLUSION GENERALE

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

## ANNEXES ( A , B , C , D , E , F , G ET H)



## ***INTRODUCTION***

---

Le réacteur à film tombant est communément utilisé pour mettre en oeuvre des réactions rapides et fortement exothermiques du type gaz - liquide, particulièrement quand le liquide est assez visqueux.

Les réactions de chloration et de sulfonation ont été effectuées à grande échelle en utilisant les réacteurs à film tombant; la sulfonation est largement utilisée pour la production des détergents ménagers et industriels.

Pour les détergents ménagers, la couleur du produit et l'absence des produits secondaires indésirables sont d'une grande importance. Ainsi l'optimisation du réacteur nécessite de maintenir une basse température à l'interface réactionnelle gaz - liquide.

Le présent travail consiste à étudier la sulfonation en continu du dodecylbenzène, DDB, par le mélange  $\text{SO}_3$  - air gazeux dans un réacteur à film tombant, et ce à travers l'étude de l'influence des paramètres opératoires, à savoir le rapport molaire  $\text{SO}_3$  / DDB et le taux de dilution  $\text{SO}_3$  / air sur le rendement en matière active et sur la qualité du produit synthétisé.

Quelques propriétés physico - chimique, tels que la concentration micellaire critique et le pouvoir moussant, du produit synthétisé ont également été déterminées.

Ce travail fait suite à des précédents travaux réalisés sur deux réacteurs à film tombant de 1 m et 1,5 m de longueur, nous chercherons de ce fait à évaluer l'influence de la longueur du réacteur sur le rendement en matière active anionique et la qualité (couleur, teneur en sel inorganique, teneur en huile libre, pouvoir moussant, ...) du produit synthétisé.

Les essais de sulfonation sont réalisés dans les mêmes conditions opératoires (température, rapport molaire  $\text{SO}_3$  / DDB, taux de dilution  $\text{SO}_3$  / air, débit d'alimentation,...) que celles choisies lors des études précédentes.

# ***I*** ***GENERALITES SUR LES AGENTS TENSIO -ACTIFS***

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

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

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

Aujourd'hui, diverses matières premières telles que les alkyles ramifiés, les alkyles linéaires (LAB) , les alcools primaires ( PA ), les éthers d'alcools primaires (PAE) , les phénols d'alcools gras éthoxylés , les alcools éthoxylés et les alpha - oléfines (AO) alimentent des réacteurs de sulfonation en film mince pour obtenir des acides sulfoniques qui sont continuellement neutralisés par des cations pour produire des tensio- actifs de couleur claire et de composition rigoureusement contrôlée [ 2 ].

Les catégories de produits tensio- actifs modernes les plus demandées par le marché international sont les suivantes [ 2 ] :

- Alkylbenzène sulfonates linéaires : LAS
- Alcool éther sulfates: AES
- Alpha - oléfines sulfonates: AOS
- Alcools - sulfates: AS
- Non ioniques: NI

Pour l'année 1994, la production des tensio-actifs synthétiques a été estimée à  $6,2 \cdot 10^6$  tonnes / an. La figure (I-1) donne la répartition de la production des tensio-actifs dans le monde.

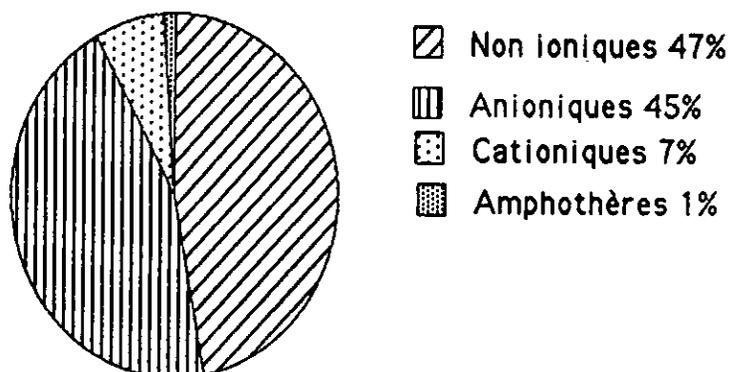


Figure (I -1) : Répartition de la production des tensio -actifs dans le monde, en 1994 [3].

Il est noté que la part des savons de ménage représente 6 à 7 millions de tonnes par an, principalement dans les pays en voie de développement [3].

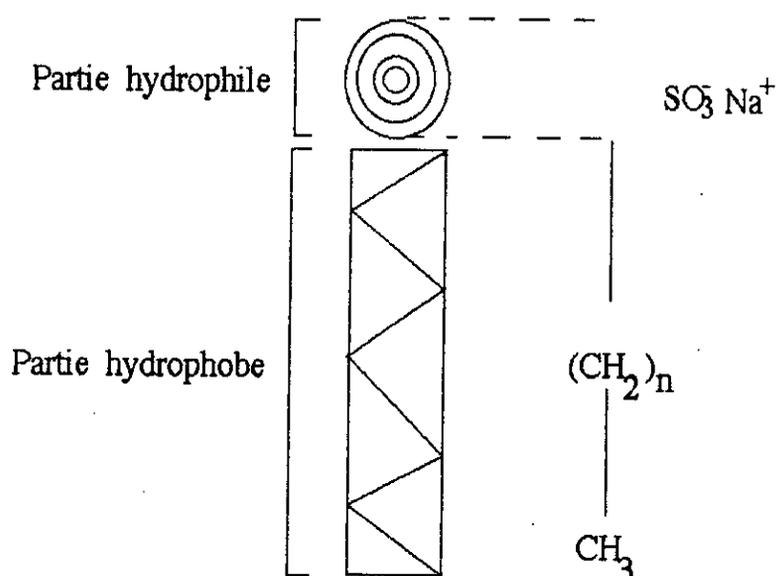
### *1-1 Définition d'un tensio-actif:*

On appelle tensio-actif tout composé qui, à faible concentration diminue sensiblement la tension superficielle du milieu dans lequel il est introduit [4]. Le comité international des dérivés tensio-actifs (CID, 1972) a défini un agent tensio-actif comme étant "un composé chimique, dissous ou dispersé dans un liquide, est préférentiellement adsorbé à une interface, ce qui détermine un ensemble de propriétés physico-chimiques ou chimiques d'intérêt pratique".

### *1 - 2 Structure chimique d'un tensio-actif:*

Les agents de surface, encore appelés agents tensio-actifs, sont des substances naturelles ou synthétiques de structure particulière. Ce sont des molécules amphiphiles comportant : Une partie lipophile (hydrophobe) qui a une affinité pour l'huile et une partie hydrophile qui a une affinité pour l'eau. Ils sont représentés sur la figure (I-2).

La partie hydrophobe est le plus souvent constituée par une chaîne hydrocarbonée saturée ou non, linéaire ou ramifiée, parfois liée à un cycle aromatique. Cette partie hydrophobe est soit d'origine naturelle (huiles animales ou végétales) soit d'origine pétrolière[5]. La partie hydrophile est constituée par une fonction:  $-OH$ ,  $COO^-$ ,  $NH_3^+$  .. etc. La tension - activité ne devient intéressante que pour des chaînes de plus de six carbones.



Figure(I - 2) : Structure d'un tensio-actif [5].

DAVIS a proposé une relation qui permet de calculer le rapport existant entre le caractère lipophile et le caractère hydrophile des tensio - actifs; c'est la balance hydrophile lipophile dont l'abréviation B.L.H. Cette relation est la suivante [ 4 ]:

$$B.L.H = \sum n_H - \sum n_L + 7 \quad (I - 1)$$

$n_H$  et  $n_L$  représentent respectivement les indices hydrophiles et lipophiles attribués à différents groupes d'atomes. Le domaine de variation de la B.L.H a été fixé entre 0 et 20 ; de 0 à 10 pour les composés lipophiles et de 10 à 20 pour les composés hydrophiles.

La connaissance de la B.L.H d'un tensio-actif permet de déterminer son application éventuelle comme le montre le tableau (I -1).

<i>Fonction</i>	<i>B.L.H</i>
Antimousse.	1,5 à 3
Emulsifiant pour l'eau dans l'huile.	3 à 6
Mouillant.	7 à 9
Emulsifiant pour l'huile dans l'eau.	8 à 13
Détergent.	13 à 15
Solubilisant.	15 à 18

Tableau (I -1) : Relation entre la B.L.H et la fonction d'agent de surface [ 4 ].

### *I - 3 La tension superficielle:*

La tension superficielle, qui est une énergie par unité de surface ,a pour origine la différence d'énergie d'une molécule suivant qu'elle est au sein de la phase liquide ou à la surface [6].

En effet, une molécule en surface n'a pas l'environnement symétrique dont elle bénéficie au sein de la phase liquide, son énergie est plus grande à cause de la modification des forces de cohésion dans la région superficielle. Il en résulte qu'il faut fournir de l'énergie pour augmenter la surface d'un liquide.

L'introduction dans la phase aqueuse d'un produit amphiphile, qui diminue l'énergie superficielle, se traduit par la concentration de ce produit à la surface, par minimisation de l'énergie. Cette concentration à la surface provoque une diminution de la tension superficielle dès les très faibles concentrations. L'évolution de la tension superficielle d'une solution très diluée d'agent de surface en fonction de sa concentration est donnée par l'équation de GIBBS:

$$\Gamma = \frac{-1}{RT} \times \frac{d\gamma}{d \ln C} \quad (I - 2)$$

Où

$\Gamma$  : Excès superficiel de l'agent de surface (mole/cm<sup>2</sup>).

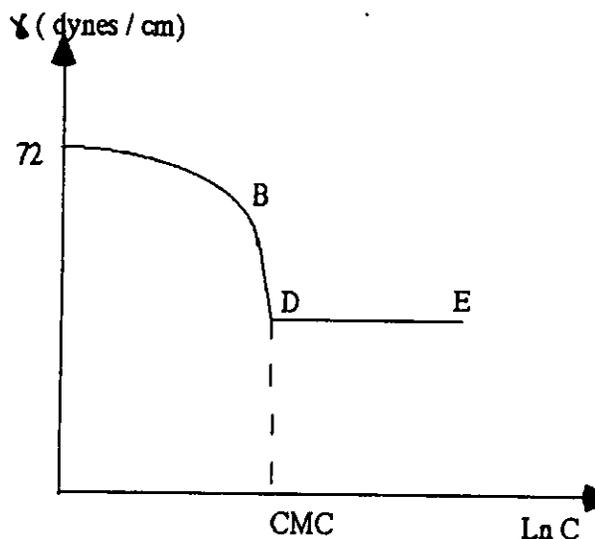
$\gamma$  : Tension superficielle (dynes/cm).

C : Concentration de la solution (mole/cm<sup>3</sup>).

R : Constante des gaz parfaits , égale à  $8,32 \cdot 10^7$  (erg / K) .

T : Température thermodynamique(K).

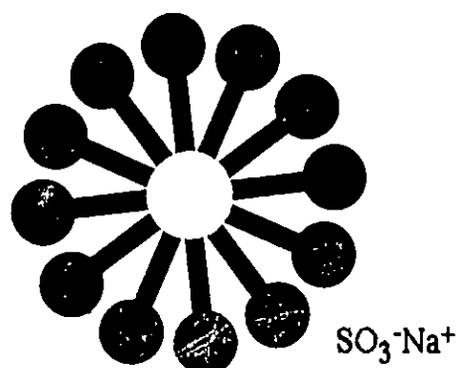
Lorsque l'adsorption superficielle devient notable et jusqu'à la saturation de la surface, la tension superficielle est une fonction linéaire décroissante du logarithme de la concentration, ce qui correspond à la partie "BD" de la courbe (figure I -3) , lorsque la surface est saturée, la tension superficielle ne varie plus avec l'augmentation de la concentration (partie DE de la courbe).



Figure(I - 3) : Tension superficielle en fonction du logarithme de la concentration [6].

#### ***1 - 4 Concentration micellaire critique:***

Lorsque la concentration d'une solution d'agent de surface atteint une concentration telle que toutes les interfaces se trouvent saturées, les molécules en excès se rassemblent au sein de la solution en petits agrégats de molécules orientées, les parties hydrophiles tournées vers l'eau , les parties hydrophobes vers l'intérieur ; ces agglomérats sont appelés micelles , et la concentration à partir de laquelle ils commencent à se former dénomée concentration micellaire critique ou CMC ( point D de la figure (I -3)) . Les micelles sont représentées sur la figure (I - 4).



Figure(1 - 4) : Schéma d'une micelle hydrophile [7].

### 1 - 5 Classification des agents tensio-actifs:

Il est possible de classer les agents tensio-actifs suivant leurs emplois, leurs propriétés physiques (solubilité dans l'eau ou les solvants) , ou leurs structures chimiques . Le classement le plus courant est celui fondé sur le caractère ionique et leur groupement hydrophile:

#### 1 - 5 - 1 Les tensio-actifs anioniques:

Ce sont des composés qui s'ionisent en solution aqueuse en donnant naissance à un anion organique tensio-actif et à un cation de faible masse moléculaire [7]. Ils représentent la majorité des produits entrant dans la composition des formulations utilisées pour le lavage[8]. Le dodecylbenzène sulfonate de sodium linéaire, est le principal agent de surface utilisé dans la formulation des détergents ménagers en poudre.



#### 1 - 5 - 2 Les tensio-actifs cationiques:

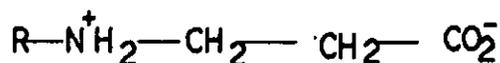
Ce sont des composés qui développent en solution aqueuse un cation organique tensio-actif et un anion de faible masse moléculaire, minéral ou organique. Ces agents tensio-actifs ont la particularité de s'adsorber sur les surfaces chargées électronégativement, normalement hydrophiles, pour les rendre lipophiles. Cette propriété remarquable est mise à profit dans tous les cas où l'on désire inverser la mouillabilité d'une surface [7].

**1 - 5 - 3 Les tensio-actifs non ioniques :**

Ils ne s'ionisent pas en solution aqueuse. Les deux tiers de ces agents tensio-actifs sont obtenus par condensation d'oxyde d'éthylène sur les corps hydrophobes comportant un ou plusieurs hydrogènes actifs : alcools gras, acides gras, amines grasses.

**1 - 5 - 4 Les tensio-actifs amphotères :**

Ils présentent suivant le pH de la solution un caractère anionique ou cationique et qui au voisinage de leur point isoélectrique constituent des entités porteuses à la fois d'une charge positive et d'une charge négative [4]. Un exemple de tels tensio-actifs est le composé suivant :



Dans lequel R est une chaîne en C<sub>12</sub> à C<sub>18</sub>

**1 - 6 Propriétés physico-chimiques des tensio-actifs :**

La structure que représentent les tensio-actifs permet de déterminer un ensemble de propriétés physico-chimiques ou chimiques d'intérêt pratique.

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

Les propriétés liées à cette adsorption aux interfaces et à la formation des micelles sont les facteurs des applications des agents de surface[8].

**1 - 6 - 1 Le pouvoir mouillant :**

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

### ***1 - 6 - 2 Le pouvoir moussant:***

C'est "le degré d'aptitude à former de la mousse". La mousse est " l'ensemble de cellules gazeuses séparées par des lames minces de liquide, et formées par la juxtaposition de bulles qui donnent un gaz dispersé dans un liquide".

### ***1 - 6 - 3 Le pouvoir détergent:***

C'est "le degré d'aptitude d'un agent de surface ou d'un détergent à promouvoir la détergence". Les normes AFNOR ( NFT 73 - 000) et ISO 862 définissent la détergence comme: " un processus selon lequel des salissures sont détachées de leurs substrats et mises en solution ou en dispersion. Au sens ordinaire, la détergence a pour effet le nettoyage de surfaces.

### ***1 - 7 Applications spéciales des agents tensio-actifs [11]:***

Des applications spécifiques en dehors du nettoyage sont de plus en plus développées, c'est le cas des utilisations dans la teinturerie, l'impression et les apprêts des textiles. Des applications sont faites aussi en cosmétique, c'est ainsi que les shampooings sous forme de liquide, de crème, ou de solide, sont en général établis sur la base de sulfate d'alcools gras, ou de produit de condensation d'alcools gras. Ces matières sont utilisées comme moussants dans les pâtes dentifrices. Les crèmes aussi utilisées pour la peau et les cheveux ainsi que les produits de beauté contiennent des quantités plus ou moins grandes d'émulsionnants à base d'esters polyglycoliques , d'acide gras et des esters d'acide gras et de polyalcools.

Dans l'industrie pétrolière , ces produits sont utilisés comme mouillants, dispersants et anti corrosifs dans les liquides de forage et surtout dans la récupération tertiaire assistée des pétroles. Enfin, les multiples utilisations des substances à activité interfaciale se trouvent notamment :

- Dans l'industrie minière en flottation des minerais.
- En agriculture comme émulsionnant et mouillant dans la lutte contre les nuisances.
- En papeterie, mouillant et dispersant, adjuvant pour la teinture et l'imprégnation.
- Dans la préparation des colorants, des peintures, des encres.
- Dans la lutte contre le feu : mouillant, mousse d'extincteur.
- Dans l'industrie de l'alimentation comme émulsionnants de la margarine et des matières grasses.

***1 - 8 Impact des agents de surface dans l'environnement [7] :***

Après transit éventuel dans les stations de traitement, les effluents sont rejetés au niveau des milieux récepteurs; ils subissent ainsi des dilutions dans des proportions variables. Les polluants qu'ils renferment, et notamment les agents de surface, peuvent s'adsorber au niveau des particules, sédimenter et être soumis à des processus d'auto-épuration liés à leurs possibilités de biodégradation .

Généralement , les teneurs en agents de surface anioniques varient entre 0,01 et 0,05 mg/l . On peut cependant observer exceptionnellement des concentrations atteignant 1 à 2mg/l dans les zones très polluées, en l'absence de traitement. Les résultats d'essai de toxicité aiguë laissent supposer l'apparition d'effets pour des concentrations voisines de 1mg/l.

Les teneurs en agents de surface non ioniques sont généralement inférieures à 0,05 mg/l; exceptionnellement, des concentrations plus élevées peuvent être observées en cas de rejets industriels. Les résultats de toxicité aiguë sont très variables en fonction de la structure; ils montrent que des effets peuvent également apparaître à des concentrations voisines de 1mg/l. On constate par ailleurs que la toxicité diminue lorsque le nombre de molécules d'oxyde d'éthylène augmente.

Les teneurs en agents de surface cationiques et en agents de surface amphotères sont très faibles et non détectables. Pour les agents de surface cationiques, les effets de toxicité apparaissent pour des concentrations variant entre 0,1 et 1 mg/l.

Les trois premiers chapitres sont consacrés à un rappel de théorie sur les agents tensio-actifs, la technique de sulfonation et les réacteurs à film tombant.

Le chapitre IV décrit le dispositif expérimental et les essais de sulfonation, ainsi que les protocoles opératoires adoptés.

Le chapitre V rapporte les résultats et les commentaires des essais expérimentaux effectués sur le réacteur à film tombant (2 m).

Dans le chapitre VI, une contribution à la modélisation de la réaction de sulfonation dans un réacteur à film tombant est donnée. Ensuite un exemple de simulation est donné pour estimer l'évolution de la matière active en fonction du rapport molaire à une longueur et taux de dilution constant.

Une conclusion générale permettra, de résumer les principaux résultats obtenus, et proposer des voies possibles de continuation de l'étude.

# **II**

## **TECHNIQUE DE LA SULFONATION**

---

### **II - 1 Définition de La sulfonation:**

Les normes ISO 862 (1984 ) et ENISO 862 (1995 ) définissent la sulfonation comme étant la réaction chimique permettant d'introduire un groupement sulfonique –  $\text{SO}_3\text{H}$  dans une molécule, par liaison directe carbone-soufre [10] .

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 anioniques, elle permet aussi d'obtenir des intermédiaires de synthèse conduisant à des produits plus élaborés comme les phénols [10].

### **II - 2 Les agents de sulfonation:**

La réaction de sulfonation peut s'effectuer au moyen de plusieurs sortes de réactifs. Les trois principaux réactifs sont, le trioxyde de soufre, les hydrates du trioxyde de soufre (acide sulfurique, l'oléum) et les complexes du trioxyde de soufre avec les composés organiques donneurs d'électrons [11].

#### **II - 2 - 1 Le trioxyde de soufre:**

Le trioxyde de soufre existe sous forme monomère mais présente aussi plusieurs formes polymères. La molécule de  $\text{SO}_3$  est plane, triangulaire et symétrique, c'est un hybride de résonance dans lequel les atomes d'oxygène sont équivalents [11].

Le trioxyde de soufre est un liquide incolore à température ambiante, il se solidifie très facilement lorsque la température devient inférieure à  $18^\circ\text{C}$ , il convient alors donc d'éviter que la température ne descende en dessous de ce seuil et de réguler celle de tout le matériel de distillation et de récupération lors de sa préparation.

De plus en présence d'humidité, il se forme un polymère ( forme  $\alpha$  ) qui ne peut être fondu et se sublime à  $80^{\circ}\text{C}$  [12] engendrant de fortes variations de pression, ce qui rend la manipulation de  $\text{SO}_3$  extrêmement dangereuse, en raison de son caractère particulièrement agressif.

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

Nom	Trioxyde de soufre				
Masse moléculaire (g/mol).	80				
Densité liquide à $20^{\circ}\text{C}$ (g / l).	1,922				
Apparence.	Gaz incolore; fumée en contact avec l'atmosphère.				
Solubilité dans l'eau (g / l).	Déliquescent; forme l'acide sulfurique.				
Point de fusion $^{\circ}\text{C}$	16,8				
Point d'ébullition $^{\circ}\text{C}$	44,8				
Chaleur spécifique (kJ/ kg $^{\circ}\text{C}$ )	0,515				
Chaleur de la réaction (kJ / kg )	$\Delta\text{H}$	-3063	-3043	-3043	-2990
$\text{SO}_2 + 1/2 \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3 + \Delta\text{H}$	T ( $^{\circ}\text{C}$ )	327	427	527	627
Chaleur de dilution (cal / g).	504				
Viscosité ( centipoise , $30^{\circ}\text{C}$ )	1,524				

Tableau (II - 1): Propriétés physico - chimiques du trioxyde de soufre [2].

### II - 2 - 1 - 1 Procédés de synthèse du trioxyde de soufre:

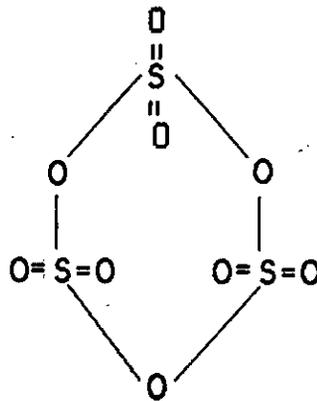
Pour que la sulfonation se produise dans des conditions industriellement acceptables, il faut que l'anhydride sulfurique soit employé sous forme gazeuse. Cependant, à cause de sa haute réactivité et de l'effet thermique important de la réaction, il ne peut être question d'utiliser l'anhydride à l'état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

Un diluant doit être utilisé et c'est souvent de l'air déshydraté dont le point de rosée a été réduit aux environ  $-50^{\circ}\text{C}$  par passage sur un tamis moléculaire. Le mélange  $\text{SO}_3$  - air sec contient généralement 5 à 12% d'anhydride sulfurique, l'optimum pour la majorité des réacteurs employés étant de 7% de  $\text{SO}_3$  .

D'ailleurs, pour éviter la cristallisation du  $\text{SO}_3$  dans les tuyauteries, le mélange gazeux doit être maintenu à la température minimale de  $50^{\circ}\text{C}$ . Quant à l'anhydride sulfurique pur, il est obtenu de trois façons différentes [13].

**a / SO<sub>3</sub> Stabilisé:**

Il s'agit de la forme gamma du groupe SO<sub>3</sub> dont la formule de structure .



Il se présente à température ambiante comme un liquide qui évolue très rapidement vers une forme solide, en particulier , en présence de trace d'humidité, il doit donc être utilisé dès sa production ou bien être stabilisé sous forme liquide. Cette forme liquide stabilisée à l'aide de très faibles quantités (0,1% en masse) de dérivés du bore, du phosphore ou du soufre est connue sous le nom commercial de "sulfan" , produit dont la température d'ébullition est de 44,5°C [10].

**b / Gaz de conversion:**

La transformation de 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> [13]. Le gaz SO<sub>2</sub> , préalablement débarassé des impuretés, est oxydé à 400 - 600 °C en présence de catalyseurs (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 [11].

### *c / Stripping de l'oléum:*

L'anhydride sulfurique pur peut être obtenu par stripping de l'oléum réalisé simplement par chauffage. Le procédé utilise de l'oléum à 65% en  $\text{SO}_3$  libre qui est appauvri jusqu'à 20% de façon à éviter l'entraînement d'acide sulfurique. L'avantage ici est de produire la matière réactionnelle directement sous forme gazeuse mais la rentabilité de l'exploitation demande qu'une valorisation de l'oléum appauvri soit possible. Le stripping de l'oléum est également une technique réservée aux petites et moyennes unités de sulfonation [13].

### *II - 2 - 2 L'acide sulfurique:*

L'acide sulfurique à 96% est la qualité commerciale courante. La concentration de l'acides peut être réglée par adjonction d'oléum, par exemple pour obtenir l'acide à 98% utilisé pour certaines sulfonations [10].

### *II - 2 - 3 Les oléums:*

Ce sont des solutions de  $\text{SO}_3$  dans l'acide sulfurique, leur teneur en  $\text{SO}_3$  libre peut être réglée de 0 à 65% en masse. Les deux qualités courantes sont [10]:

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

Les principaux problèmes technologiques que pose l'oléum lors de son stockage et de sa manipulation sont [5]:

- Sa tendance à fumer en dégageant de l'anhydride sulfurique (toxicité).
- Son effet corrosif vis-à-vis des matériaux de construction.
- Sa violence: réaction explosive avec l'eau accompagnée d'un dégagement de grande chaleur.

### *II - 2 - 4 Complexes $\text{SO}_3$ composés organiques:*

Ces complexes ont un prix de revient élevé, et ne sont utilisés que dans des cas très particuliers, par exemple pour réaliser des sulfonations à grande échelle.

L'atome de soufre dans  $\text{SO}_3$  est un puissant accepteur d'électrons; il peut se combiner avec des donneurs d'électrons comme les amines tertiaires aliphatiques, les hétérocycles azotés (pyridine) ou oxygénés (dioxane).

### *II - 2 - 5 Autres agents de sulfonation:*

- L'acide chlorosulfonique: Il est convenable pour les alcools gras et les substances polyéthoxylées.
- Le mélange ( $\text{SO}_2 + \text{O}_2$ ): Utilisé la sulfoxydation des alcanes linéaires. Ces derniers sont sulfonés par le mélange  $\text{SO}_2 + \text{O}_2$  (air) sous l'influence des rayons gamma (Colbat 60).
- Les hydrogénosulfites:  $\text{HMSO}_3$  (M: métal monovalent)
- L'acide sulfamide: ( $\text{NH}_2 \text{SO}_3\text{H}$ ).

### *II - 3 La sulfonation avec le trioxyde de soufre:*

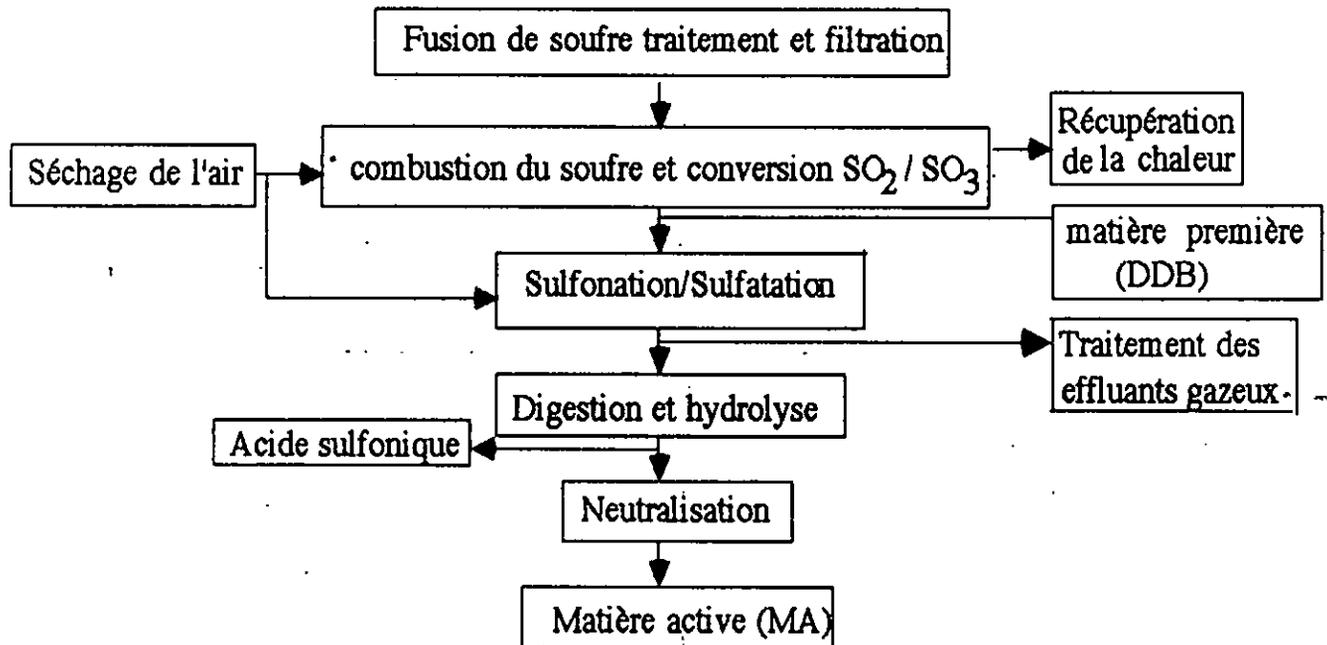
La réaction de sulfonation consiste en la formation d'une liaison C-S entre un atome de carbone et un groupement sulfonique  $-\text{SO}_3^-$ . Dans le produit final, le soufre est lié à trois atomes d'oxygènes et se trouve au degré d'oxydation + 6 [16, 17].  
Ils existent deux types de procédés de sulfonation [10].

- Procédé de sulfonation en continu .
- Procédé de sulfonation en discontinu .

Les opérations de sulfonation se déroulent avec les phases principales suivantes:

- Sulfonation de la charge organique.
- Neutralisation de l'acide sulfonique.

La figure (II - 1) montre les différentes étapes d'un procédé de sulfonation / sulfatation par le trioxyde de soufre [2].



Figure(II - 1): Schéma d'un procédé de sulfonation par le trioxyde de soufre des alkylbenzènes [2].

### II - 3 - 1 Procédés de sulfonation en continu:

Ces procédés sont principalement utilisés pour la fabrication d'agents de surface: alkylbenzène sulfonate, alkylsulfate, alkylethersulfate,  $\alpha$  - oléfine sulfonate.

Les éléments les plus importants du processus de sulfonation par  $SO_3$  gazeux sont :

- De mettre en contact le produit à sulfoner et  $SO_3$ .
- D'évacuer la chaleur produite par la réaction.
- De neutraliser le produit acide de la réaction afin d'éviter la formation des produits indésirables.

Tous les procédés utilisés à l'échelle mondiale font appel au même principe:

La sulfonation d'un film mince du produit coulant sur une paroi refroidie, par un mélange air -  $SO_3$  circulant dans le même sens ( Ce principe est détaillé dans le chapitre III ).

Trois critères de la qualité du produit doivent être pris en considération lors de la production des sulfonates ou sulfates: une couleur claire, une faible teneur en huile libre et en sels minéraux (2%) [18].

Pour la production de détergents ménagers, la couleur et l'absence des sous produits indésirables sont importantes, par conséquent, l'optimisation du réacteur implique le maintien des températures à des niveaux suffisamment bas [16,19].

La couleur KLETT de 60 ou moins (déterminée sur une solution à 5% de matière active) est nécessaire pour beaucoup d'applications [18].

### ***II - 3 - 2 Avantages et inconvénients de la sulfonation en continu par le trioxyde de soufre [11]:***

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

#### ***Avantages:***

- Flexibilité du procédé applicable à une grande variété de charges organiques.
- Efficacité élevée - rendement élevé du produit.
- Réaction stoechiométrique.
- Produits de pureté relativement élevée.
- Les réactions sont instantanées.
- Installation peu encombrante.
- Corrosion moins sévère.
- Grande souplesse des conditions opératoires du procédé.
- Main d'oeuvre opératoire limitée ainsi que la consommation d'énergie.
- Faible coût d'investissement de base.
- Système d'évacuation de la chaleur efficace.

#### ***Inconvénients:***

- Nécessite un équipement plus sophistiqué.
- Nécessite de proportionner précisément les réactifs.
- Moyens de stockage et de manipulation spécialisés pour le SO<sub>3</sub> liquide.

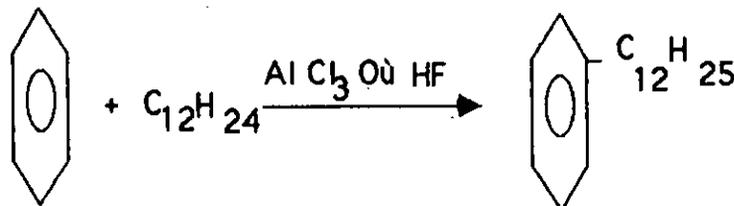
- L'extrême réactivité de  $\text{SO}_3$  peut conduire à des réactions secondaires.
- Des chaleurs de réactions élevées.
- Le procédé est mis au point pour fonctionner continuellement, de ce fait des réservoirs de stockage de matières premières adéquates et de produits finis bien dimensionnés sont essentiels.

## II - 4 SULFONATION DES ALKYL BENZÈNES:

### II - 4 - 1 Obtention des alkylbenzènes:

Les alkylbenzènes constituent la principale ressource d'approvisionnement en matière organique pour l'industrie des détergents. Il y a plusieurs raisons à cela, non seulement parce qu'ils sont doués de propriétés détersives optimales après sulfonation, mais aussi parce qu'ils sont largement disponibles et bon marché.

Une première façon d'obtenir le dodecylbenzène consiste à effectuer l'alkylation du benzène avec le tétrapropylène (dodécène). Cette alkylation est en fait une réaction de FRIEDEL et CRAFTS effectuée en phase liquide et en présence d'un catalyseur à base, soit de chlorure d'aluminium, soit d'acide fluorhydrique [13].

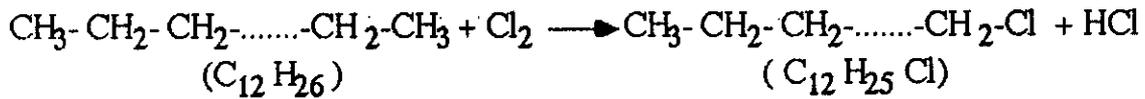


Cette première voie de synthèse présente le grave inconvénient de fournir des dodécènes fortement ramifiés qui, conduisent à des détergents peu biodégradables.

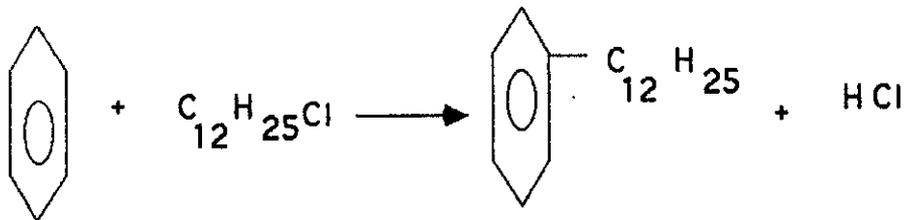
Vue les conditions de biodégradabilité imposées aux détergents, les producteurs se sont orientés vers de nouvelles techniques utilisant d'autres matières intermédiaires et, tout particulièrement, les paraffines normales qui conduisent à des alkylbenzènes linéaires qui ont un taux de biodégradabilité élevé. L'obtention de dodecylbenzène à chaîne linéaire à partir des paraffines normales est réalisée industriellement en exploitant deux chemins réactionnels.

## - Chloration des paraffines:

Il s'agit d'une monochloration réalisée en bout de chaîne.



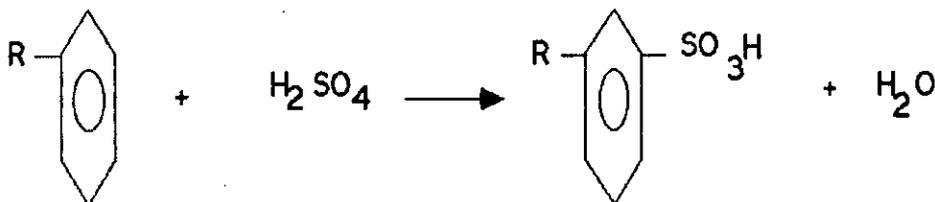
Le dérivé chloré est utilisé directement en vue de l'alkylation du benzène, cette alkylation est catalysée par le chlorure d'aluminium et conduite en phase liquide homogène à la température de 35 °C [13].



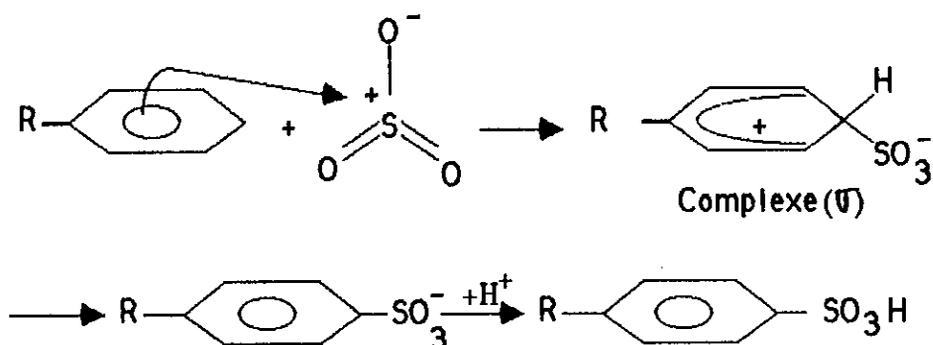
#### II - 4 - 2 Chimie de la réaction de sulfonation des alkylbenzènes:

Si la sulfonation par le SO<sub>3</sub> peut être considérée comme une réaction d'addition. Il en est de même pour la sulfonation par l'acide sulfurique, dans laquelle le véritable agent de sulfonation est normalement la molécule SO<sub>3</sub>, qui, bien qu'entité neutre, possède un atome de soufre puissamment électrophile. D'où le mécanisme de réaction suivant, avec un cycle aromatique.

##### a / sulfonation par le H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:



Il y a apparition d'eau libre dans le milieu réactionnel. Cette dernière retarde si non empêche la réaction de sulfonation. Pour éviter cet inconvénient il faut utiliser l'acide sulfurique ou l'oléum en excès; ce dernier se trouve en fin de l'opération et qui constitue un polluant du détergent synthétisé [13].

**b / Sulfonation par le  $SO_3$  :**

L'utilisation de  $SO_3$  liquide dans la sulfonation est un inconvénient par suite de sa manipulation difficile. En cas de fuites dans l'installation, le  $SO_3$  s'échappe à l'atmosphère en formant des microparticules denses d'acide sulfurique "fumée blanche" qui ont des effets nuisibles sur les yeux et les voies respiratoires, pour cela le manipulateur doit être muni de moyens de protection tels que le masque intégral et des gants.

Le tableau (II-2) donne quelques indications sur la réaction de sulfonation en utilisant comme agents sulfonants, l'acide sulfurique et le trioxyde de soufre.

Facteur de la réaction	$H_2SO_4$	$SO_3$
Vitesse de la réaction	Lente	Instantanée
Chaleur évacuée	Peu exothermique	Fortement exothermique
Extension de la réaction	Partielle	Complète
Réactions secondaires	Peu importantes	Quelques fois importantes
Viscosité du mélange réactionnel	Faible	Quelques fois élevée
Point d'ébullition	290 - 317 °C	44,5 °C
Solubilité dans les solvants halogènes	Très faible	Miscible

Tableau (II-2) : Comparaison entre la sulfonation des hydrocarbures aromatiques par l'acide sulfurique et le trioxyde de soufre [15].

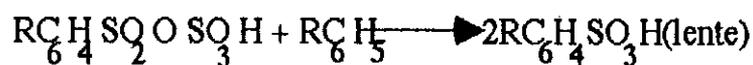
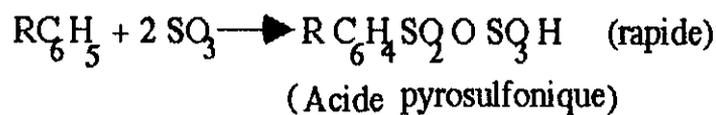
### II - 4 - 3 Caractéristiques principales de la réaction de sulfonation:

Les caractéristiques générales de la réaction de sulfonation avec le trioxyde de soufre sont:

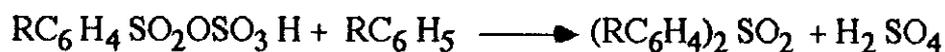
- La réaction entre le trioxyde de soufre et la charge organique est presque instantanée.
- La réaction est extrêmement exothermique, (40,8 kcal/mol de SO<sub>3</sub> [2]).
- La viscosité de l'acide organique (500 -1000 cp) est plus élevée que la viscosité de la charge organique (5 - 10 cp) [2] .
- Des réactions consécutives et parallèles indésirables peuvent se produire, notamment à des hautes températures. Ces réactions ont des effets néfastes sur le déroulement de la sulfonation et sur la qualité du produit.

La première réaction gênante est relative à:

\* *La formation des sulfones*: qui est quantitativement d'autant plus importante que la concentration en SO<sub>3</sub>, H<sup>+</sup> et la température sont élevées.



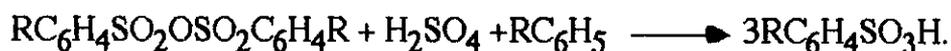
La deuxième réaction est très lente , elle convertit l'acide pyrosulfonique formé avec l'alkylbenzène en produit désiré LABSA [2].



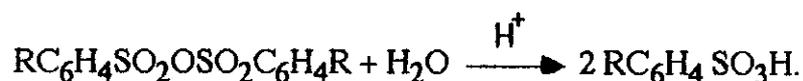
\* *La formation d'anhydride sulfonique*:



En présence d'un excès d'alkylbenzène (vieillessement)



En présence de l'eau (hydrolyse)



La formation d'anhydride sulfonique est favorisée par un excès de  $\text{SO}_3$  et par la durée de la réaction, donc par le temps de séjour des matières dans le réacteur [13].

Enfin, d'autres réactions parasites moins bien connues et probablement en relation avec la formation de ponts hydrogénés entre les groupes  $\text{SO}_3\text{H}$  donnent des composés à poids moléculaires plus élevés, qui accroissent fortement la viscosité du milieu réactionnel, tandis que des dérivés auxiliaires de ces produits colorent les acides sulfoniques obtenus.

Ces quelques observations suffisent à démontrer qu'il importera d'effectuer la sulfonation en proportionnant le débit d'anhydride sulfurique selon l'avancement du taux de conversion de manière à éviter tout excès de ce réactif, en diminuant autant que possible la durée de l'opération, et en maintenant la température du milieu réactionnel à une valeur faible malgré l'effet thermique, c'est à dire en utilisant un dispositif de refroidissement très efficace.

D'autre part, du fait que le milieu traité est hétérogène et doit être tel pour que la réaction se produise uniformément dans toute la masse du dodécylbenzène, le bon contact entre le liquide et le gaz exigera une agitation intense. Or, la viscosité de masse réactionnelle évolue rapidement en fonction du degré d'avancement de la réaction comme le montre le diagramme de la figure (II - 2) en particulier, enfin d'opération, la viscosité de l'acide sulfonique devient très sensible à la température comme on peut le constater par la courbe représentée sur la figure (II - 3). Dès lors, les problèmes d'agitation et de transmission de chaleur seront à eux seuls difficiles à résoudre.

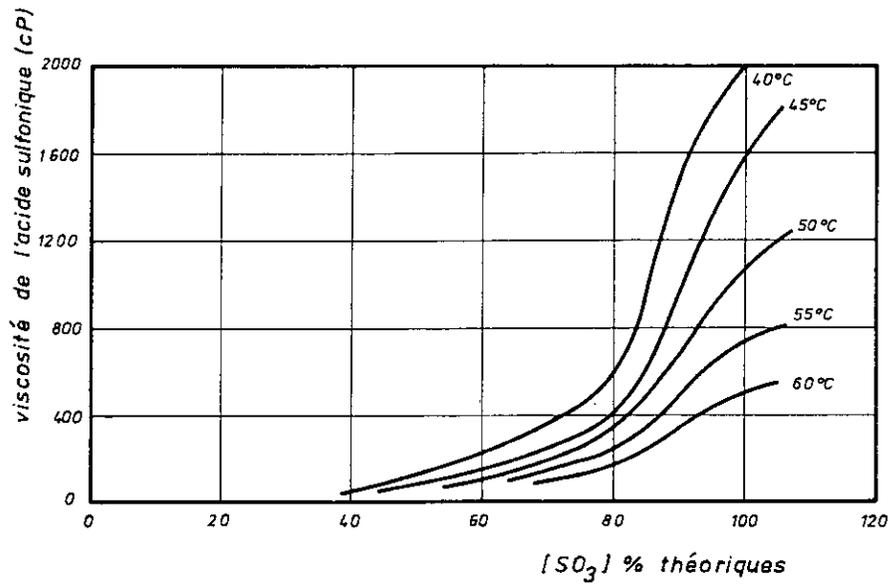


Figure (II - 2) : Viscosité de l'acide sulfonique en fonction de la concentration [13].

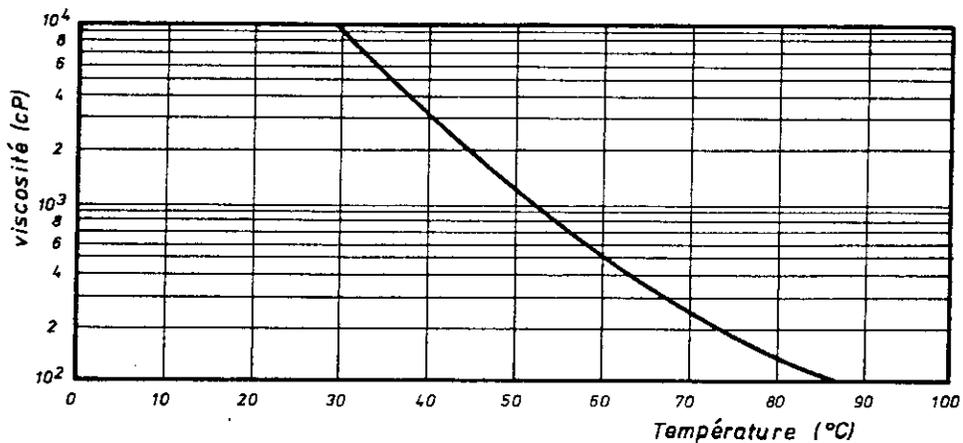


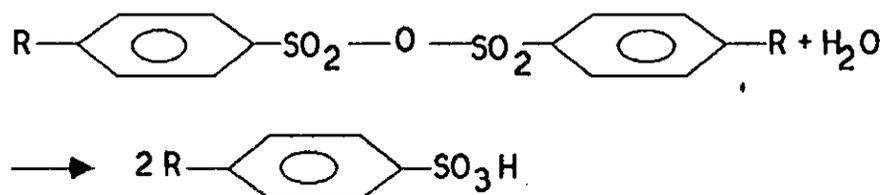
Figure (II - 3) : Viscosité de l'acide dodecylbenzène sulfonique en fonction de la température [13].

## II - 5 La neutralisation:

Selon la nature de la charge organique, d'autres étapes réactionnelles peuvent être nécessaires avant la neutralisation de l'acide organique. L'acide dodécylbenzène sulfonique (LABSO<sub>3</sub>H) devra subir une étape de vieillissement, pour convertir les produits intermédiaires en acide sulfonique [2].

D'autre part, le produit quittant le réacteur de sulfonation doit donc subir un traitement détruisant les anhydrides; le procédé le plus radical de conversion de ces anhydrides est l'hydrolyse par l'eau qui régénère l'acide sulfonique par rupture du pont d'oxygène:

La réaction s'écrit comme suit:



La quantité d'eau à mettre en oeuvre est minime et représente en moyenne 0,1% (en masse). Remarquons que l'addition d'eau transforme le résidu d'anhydride sulfurique libre en acide sulfurique [13].

L'action d'hydrolyse peut être conduite en cuve; comme les réactions sont très exothermiques, une forte agitation et une réfrigération intense sont nécessaires.

Après vieillissement et l'hydrolyse, LABSA est un produit stable qui peut être stocké et transporté.

Les réactions de neutralisation peuvent être réalisées en utilisant certains produits chimiques alcalins tels que, l'ammoniaque, la soude caustique (NaOH) et les carbonates de sodium. La soude caustique diluée est la plus utilisée. La réaction entre la soude diluée et la pâte dépend de la nature de l'acide organique. La neutralisation avec la soude diluée peut être caractérisée comme suit [2]:

- La réaction entre l'acide organique et la soude caustique est instantanée.
- Les réactions secondaires peuvent se produire si la micro-dispersion de l'acide organique dans la soude caustique réalisée.
- Un gel peut se former à des températures élevées.
- La réaction est extrêmement exothermique.

# III

## **LES REACTEURS DE SULFONATION**

---

### **III - 1 Choix du réacteur de sulfonation:**

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

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

Le choix du réacteur devant fonctionner dans des conditions hydrodynamiques et énergétiques optimales est conditionné par une parfaite connaissance des différents paramètres qui caractérisent ces phénomènes [3,19].

A partir des caractéristiques générales de la réaction de sulfonation, un certains nombres de critères de choix du réacteur de sulfonation peuvent être établis [2]. Nous pouvons les rassembler comme suit:

- Dilution de  $\text{SO}_3$  dans la phase gazeuse pour tempérer la vitesse de la réaction.
- Grand rapport Surface d'échange/ Volume du liquide.
- Ecoulement à co-courant de la phase liquide et la phase gazeuse.
- Court temps de séjour dans le réacteur.
- Bon mélangeage local de l'interface réactionnelle avec la masse de la phase liquide.
- Simplicité mécanique de construction du réacteur.

### III - 2 Les différents types de réacteurs de sulfonation:

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

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

Les appareils à couche mince sont généralement conçus et utilisés dans le domaine du génie des procédés afin de réaliser des opérations physiques d'évaporation, de distillation, d'adsorption ou de désorption. Ces appareils sont de deux types [21]:

- A film mécaniquement agité.
- A film tombant .

<i>Fabricant</i>	<i>Nom du réacteur</i>	<i>Type de réacteur</i>
BALLESTRA	Cascade Sulfureux	CSTR
BALLESTRA	Sulfurex F	MT- FFR
CHEMITHON	Chemithon F	FFR
CHEMITHON	Jet- impact	Réacteur à jet
MECCANICH-MODERNE	MM- FFR	FFR
MAZZONI	Réacteur à film tombant	MT- FFR
LION CORPORATION	Réacteur Japonais TO	FFR

Tableau(III - 1):Principaux types de réacteurs de sulfonation les plus utilisés à l'échelle industrielle [2].

#### a / Appareils à film mécaniquement agité:

- La cascade de réacteur agité BALLESTRA(CSTR) utilise plusieurs réacteurs à cuve placés en série; leur taille et leur nombre dépendent de la capacité de production à réaliser. Chacun de ces réacteurs est équipé d'un dispositif de refroidissement et d'agitation. Le mélange air - SO<sub>3</sub> est alimenté en parallèle à chaque cuve de la série dans des proportions dictées par l'avancement de la réaction pour qu'il n'y ait pas d'excès d'anhydride sulfurique.

Ce procédé a l'avantage de satisfaire mieux et en continu les exigences des conditions réactionnelles, mais il consomme une importante énergie pour l'agitation, et la succession des cuves en série entraîne des frais d'investissement élevés [13].

- Le procédé de la société belge de l'azote (SBA) dérivé du procédé CSTR mais n'utilise que deux cuves agitées. La première assure un taux de conversion de 70% et reprend de ce fait la plus grande part de l'effet thermique de la réaction. Le second réacteur dans lequel l'effet thermique est moindre, est uniquement refroidi par un serpentín intérieur. Dans cette réalisation, la phase liquide circule également en série à travers les deux cuves tandis que l'anhydride sulfurique est alimenté parallèlement [13].

Du point de vue fonctionnel, le procédé SBA est très similaire au procédé BALLESTRA, tout particulièrement la puissance absorbée par les agitateurs et la pompe de circulation reste élevée.

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

#### *b / Appareils à film tombant :*

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

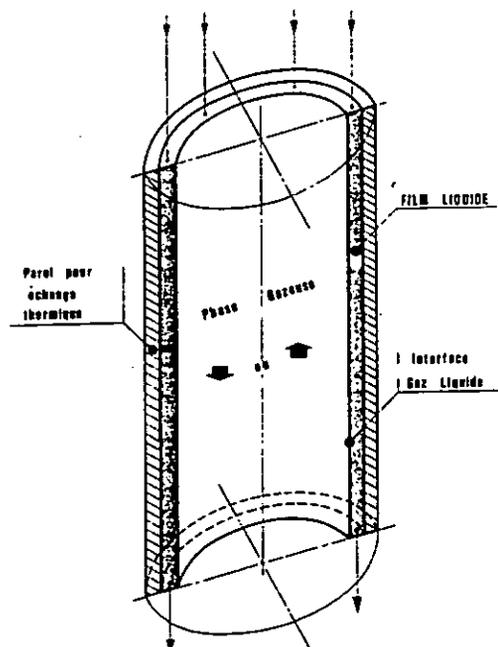
Le produit à sulfoner est introduit en haut des tubes et descend sous forme de film mince sur la paroi intérieure.  $\text{SO}_3$  gazeux, préalablement dilué avec de l'air sec, est également introduit en haut des tubes. La réaction se produit à 70 -80% dans le tier supérieur des tubes [13].

Ces réacteurs sont très utilisés pour la réalisation des réactions gaz - liquide, rapides et exothermiques telle que la sulfonation. Ils sont donc largement utilisés pour la fabrication des détergents [21].

Ce sont des réacteurs constitués par un tube cylindrique vertical refroidi extérieurement. Le produit à sulfoner coule en film à l'intérieur de ce tube et parallèlement au mélange gazeux alimenté dans le même sens.

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

- Ecoulement de haut en bas d'une phase liquide sous forme de film mince le long de la paroi.
- Ecoulement d'une phase gazeuse dans la partie centrale du tube de haut en bas.
- Surface du tube comptée par unité de volume de liquide très importante, ce qui permet un transfert de chaleur efficace entre le liquide et la paroi.
- Transfert de masse possible à l'interface liquide-gaz: les réactions liquide-gaz rapides sont caractérisées par un nombre de Hatta ( $Ha$ ) supérieur à trois [21].
- La réaction se déroule dans un très mince film réactionnel près de l'interface.
- La conversion sera d'autant plus importante que l'aire interfaciale est plus grande alors que la rétention du liquide n'a aucune influence, ce qui justifie le choix de ce réacteur.



Figure(III-1) : Caractéristiques principales d'un appareil à film tombant utilisé en tant que réacteur [21].

**III - 3 Avantages et inconvénients des réacteurs à film tombant:**

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

<b>AVANTAGES</b>	<b>INCONVENIENTS</b>
<p><b>01</b> - Susceptible d'être utilisé pour une grande variété de matière première à sulfoner.</p> <p><b>02</b> - Grande efficacité et grande capacité de traitement.</p> <p><b>03</b> - Pour des réactions essentiellement stoechiométriques.</p> <p><b>04</b> - Produits de grande pureté.</p> <p><b>05</b> - Pour des réactions essentiellement instantanées.</p> <p><b>06</b> - Phénomènes de corrosion réduit .</p> <p><b>07</b> - Large intervalle de conditions opératoires.</p> <p><b>08</b> - Minimum de labeur, d'opération et de coûts d'énergie.</p> <p><b>09</b> - Coût d'investissement minimum.</p> <p><b>10</b> - Elimination des produits secondaires.</p> <p><b>11</b> - systèmes d'échange de chaleur très efficace.</p>	<p><b>01</b> - Exige un équipement de précision très spécialisé.</p> <p><b>02</b> - Exige une proportionnalisation précise des réactifs.</p> <p><b>03</b> - Conservation spéciale si le SO<sub>3</sub> liquide est utilisé.</p> <p><b>04</b> - Grande chaleur de réaction mise en jeu par le SO<sub>3</sub> gazeux .</p> <p><b>05</b> - SO<sub>3</sub> est fortement réactif, il peut conduire à des réactions secondaires et / ou des réactions excessives.</p> <p><b>06</b> - le processus fonctionne en continu , ce qui nécessite des bacs de tailles convenables pour la matière première et le produit fini .</p>

Tableau (III - 2) : Avantages et inconvénients du réacteur à film tombant [2].

# ***IV LE DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET ESSAIS DE SULFONATION***

## ***Introduction:***

Après avoir donné une étude bibliographique sur les tensio-actifs et leurs principales voies de synthèse, nous allons procéder dans la partie expérimentale à la sulfonation en continu du dodecylbenzène, DDB, par le mélange air-  $\text{SO}_3$  gazeux dans un réacteur à film tombant, le but de ce travail est d'étudier les paramètres opératoires influençant la qualité de l'acide sulfonique synthétisé, à savoir :

- Le rapport molaire  $\text{SO}_3/\text{DDB}$ .
- Le taux de dilution du  $\text{SO}_3$  dans l'air.

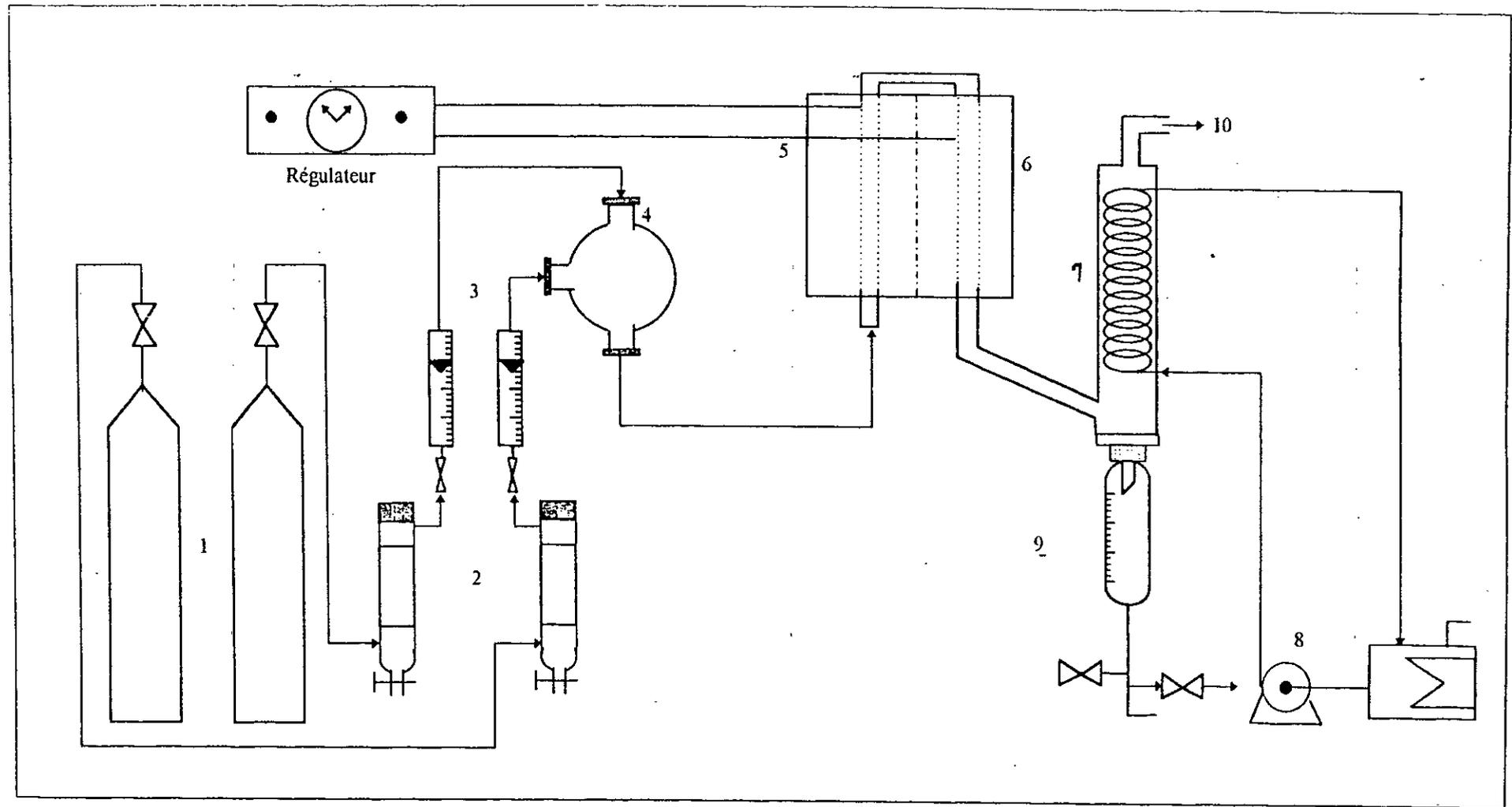
L'installation complète de sulfonation comporte deux parties: Une pour la synthèse de l'agent sulfonant (anhydride sulfurique) selon le principe du procédé de contact, et la partie sulfonation dont le réacteur à film tombant est le principal élément.

## ***IV- 1 L'installation de synthèse de l'agent sulfonant ( $\text{SO}_3$ ):***

### ***IV - 1 -1 Description de l'installation de synthèse de $\text{SO}_3$ liquide :***

Cette installation est schématisée sur la figure (IV-1), les principaux éléments qui la constituent sont les suivants:

- Four de conversion catalytique de  $\text{SO}_2$  de 23,5 cm de longueur et de 2 cm de diamètre.
- Colonne de ponce sulfurique pour le séchage des gaz  $\text{SO}_2$  et  $\text{O}_2$ .
- Débitmètres pour  $\text{SO}_2$  et  $\text{O}_2$ .
- Réfrigérant à circulation d'eau.
- Burette de réception de  $\text{SO}_3$  liquide.
- Thermostat de régulation de température ( préchauffeur des gaz et four).



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

FIGURE (V - 1) : Schéma de l'installation de synthèse de SO<sub>3</sub> liquide [16].

#### ***IV- 1 - 2 Préparation et conservation du trioxyde de soufre liquide:***

- L'anhydride sulfurique (SO<sub>3</sub>) liquide est obtenu dans notre cas par oxydation catalytique du dioxyde de soufre ( SO<sub>2</sub> ) " procédé par contact ", c'est à dire par passage d'un mélange en proportions stoechiométriques d'oxygène et de dioxyde de soufre, sur un catalyseur à base d'hemipentoxyde de vanadium ( V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ) à une température de 450-500°C, selon la réaction suivante:



C'est une réaction d'équilibre fortement exothermique, l'enthalpie de la réaction est de 94,6 kJ / mol SO<sub>3</sub> [23]. Une augmentation de la température limite la formation de SO<sub>3</sub> , et l'excès d'oxygène favorise l'élimination complète de SO<sub>2</sub> et le rendement de la réaction augmente. ,

- Les réactifs utilisés ( SO<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> ) sont préalablement desséchés sur des colonnes de ponce sulfurique avant l'entrée au four pour éviter la formation de l'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

- A la sortie du four, le trioxyde de soufre 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 ( 20 - 35°C ), afin d'éviter sa cristallisation.

#### ***IV -1 - 3 Protocole expérimental de la synthèse du SO<sub>3</sub> liquide:***

Lors de la synthèse de SO<sub>3</sub> liquide, nous avons adopté la démarche suivante:

- 1 - Adapter la burette de réception de SO<sub>3</sub> 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 constante grâce à un régulateur .
- 5 - Lorsque la température du four est atteinte, envoyer un 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  $\text{SO}_3$ , nous devons effectuer les opérations suivantes:

07 - Arrêter le chauffage du four;

08 - Fermer la bouteille de  $\text{SO}_2$ ;

09 - Couper la réfrigération;

10 - Balayer l'installation par un léger courant d'oxygène jusqu'à ce que la température du four soit inférieure à  $100^\circ\text{C}$ ; une fois que cette température est atteinte, fermer la bouteille d'oxygène.

#### ***IV - 2 L'installation de sulfonation : Le réacteur à film***

##### ***IV - 2 - 1 Caractéristiques de la charge à sulfoner:***

La charge à sulfoner ( dodecylbenzène ), recueillie auprès de l'ENAD, a été caractérisée par différentes méthodes d'analyse. Les résultats d'analyse [24] sont donnés en annexe(A).

##### ***IV - 2 - 2 Description de l'installation de sulfonation :***

Cette installation comporte les éléments suivants: ( figure IV-2).

- Une burette contenant le  $\text{SO}_3$  liquide, qui doit être maintenue à une température voisine de  $35^\circ\text{C}$  pour éviter toute cristallisation du produit.
- Une seringue électrique ou pousse seringue permet de fournir un débit constant en  $\text{SO}_3$  liquide entre 0,1 et 0,99 ml/h. La courbe d'étalonnage reliant le débit fourni par la seringue (débit mesuré) et le débit affiché sur l'appareil est donnée en annexe(B). La seringue utilisée a un volume de 30 ml.
- Les éléments suivants : le compresseur, la colonne desséchante de silica - gel, le débitmètre et le préchauffeur servent à fournir un débit fixé d'air sec et chaud.
- Une pompe d'alimentation qui alimente le réacteur à film tombant de longueur 2 m et de diamètre intérieur 8 mm, par l'intermédiaire du distributeur. Ce dernier permet de réaliser le film liquide à l'intérieur du réacteur.
- Cryostat à circulation d'eau, qui permet le refroidissement du tube de réacteur.
- A la sortie du réacteur est placé un récepteur d'acide sulfonique muni de l'ouverture pour le rejet des effluents gazeux.

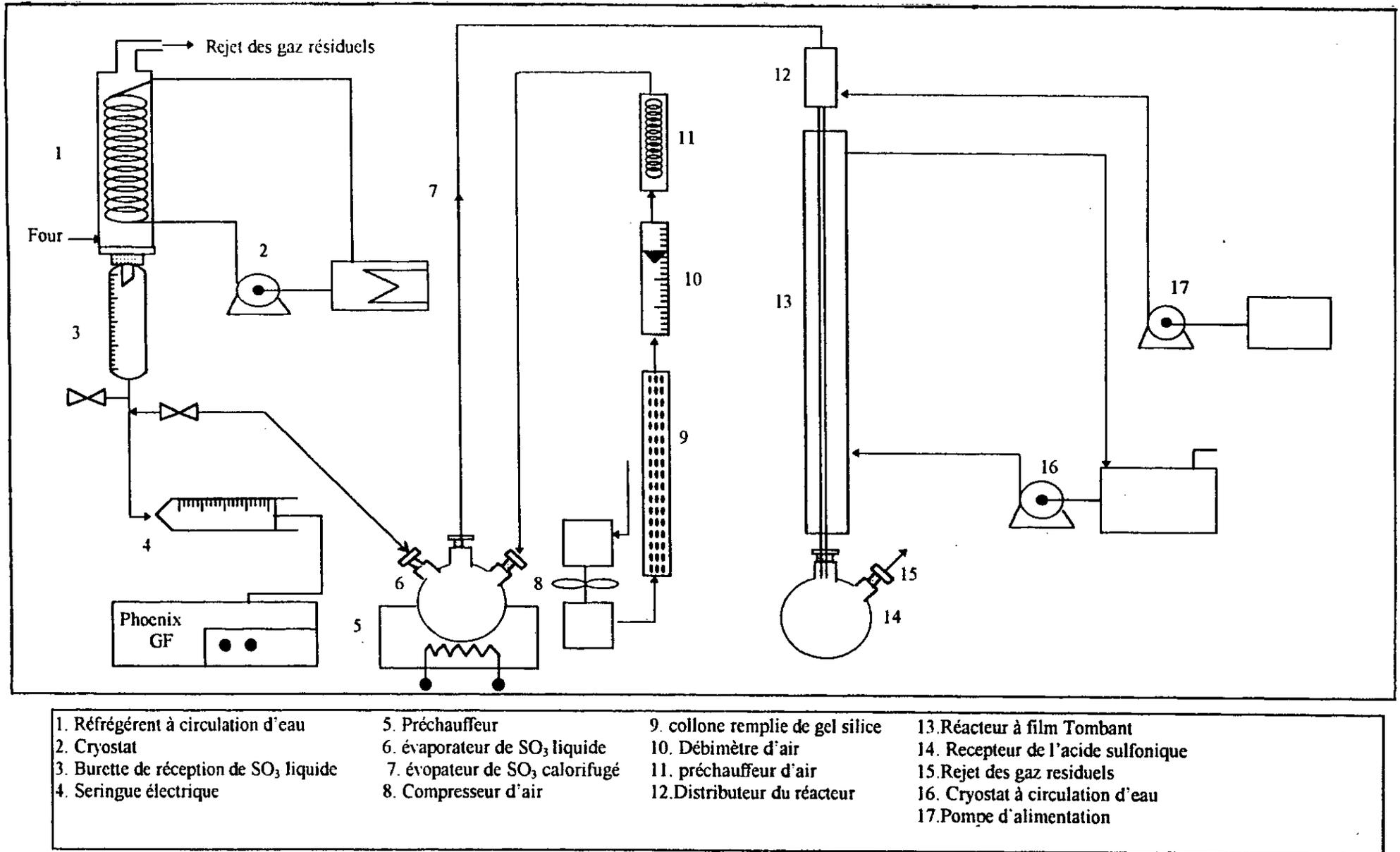


FIGURE (V - 2) : Schéma de l'installation de sulfonation en continu [16].

### ***I V- 2 - 3 Protocole expérimental de sulfonation:***

Après synthèse d'une quantité suffisante de  $\text{SO}_3$  liquide (environ 50 cc) .

Réaliser le raccordement de la seringue électrique avec la burette du  $\text{SO}_3$  liquide et l'évaporateur .

01 - Mettre en circulation l'eau de refroidissement dans l'enveloppe du réacteur ( $T=20^\circ\text{C}$ ) .

02 - Ajuster le débit d'air désiré .

03 - Admettre 15 à 20 ml de  $\text{SO}_3$  dans la seringue .

04 - Afficher le débit de la seringue .

05 - Mettre en marche la pompe d'alimentation de DDB .

06 - Mettre en marche simultanément le compresseur d'air et la seringue électrique .

Une fois que la quantité d'acide sulfonique désirée est synthétisée, on procède comme suit :

07 - Arrêter la seringue électrique.

08 - Arrêter le chauffage d'évaporateur .

09 - Arrêter la pompe d'alimentation de DDB et le compresseur d'air .

10 - couper la réfrigération du réacteur .

11 - Retirer le récepteur d'acide sulfonique et transvaser le contenu dans un bêcher puis procéder à sa neutralisation .

### ***I V- 3 Neutralisation de l'acide sulfonique:***

Avant de procéder à la neutralisation de l'acide sulfonique, il est nécessaire d'effectuer les opérations suivantes :

- Laisser le produit "vieillir" pendant 30 minutes environ .

- Procéder à l'hydrolyse de l'acide sulfonique avec une petite quantité d'eau ( environ 0,1% en masse ) .

Puis on effectue la neutralisation de l'acide sulfonique par la soude à 30% jusqu'à un pH légèrement basique . Cette opération doit être conduite sous agitation mécanique, en veillant à refroidir (bain d'eau) le produit lors de la neutralisation, cette opération étant très exothermique .

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

Afin d'étudier l'influence des paramètres opératoires sur la qualité du produit synthétisé, nous avons adopté le plan d'expérience représenté sur le tableau (IV-1).

Le débit d'alimentation en DDB est fixé à 267 ml/h pour toutes les expériences. les débits molaires de  $SO_3$  ( $D_{SO_3}$ ) et d'air ( $D_{air}$ ) sont calculés par les relations suivantes:

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

**Taux de dilution :**  $T(\%) = (D_{SO_3} / D_{air}) \cdot 100 \implies D_{air} = (D_{SO_3} / T(\%)) \cdot 100$ .

D'où  $D_{air} = (RM / T(\%)) \cdot D_{DDB} \cdot 100$ .

D'après le tableau (II -1) donné en partie théorique, nous avons :

**Densité:**  $d_{SO_3}$  liquide à  $20^\circ C = 1,922 \text{ g / ml}$ .

**Masse moléculaire de  $SO_3$ :**  $M_{SO_3} = 80 \text{ g / mol}$

D'après l'annexe (A), nous avons :

**Densité :**  $d_{DDB}$  à  $20^\circ C = 0,855 \text{ g / ml}$ .

**Masse moléculaire du DDB :**  $M_{DDB} = 240,5 \text{ g / mol}$ .

En assimilant l'air à un gaz parfait, nous pouvons tirer le volume molaire (VM) aux conditions de travail ( $20^\circ C$  et 1 atm),  $VM = 24,04 \text{ l/mol}$ .

**Le débit molaire** de DDB est :

$$D_{DDB}(\text{mol/h}) = 267 \cdot 0,855 / 240,5 = 0,949$$

L'expression du débit de  $SO_3$  liquide devient :

$$D_{SO_3}(\text{mol/h}) = 0,949 \cdot RM$$

Et le **débit volumique:**

$$D_{SO_3}(\text{ml/h}) = (0,949 \cdot RM / 1,922) \cdot 80$$

$$D_{SO_3}(\text{ml/h}) = 39,5 \cdot RM$$

Et le **débit d'air :**

$$D_{air}(\text{l/h}) = (RM \cdot 0,949 / T(\%)) \cdot 100 \cdot 24,04$$

$$D_{air}(\text{l/h}) = 2281,4 \cdot RM / T(\%)$$

Le tableau (IV - 1) rassemble les valeurs du débit d'air et de SO<sub>3</sub> liquide correspondant aux taux de dilution et aux rapports molaires désirés .

<i>N° EXP</i>	<i>Rapport molaire SO<sub>3</sub>/DDB</i>	<i>Taux de dilution SO<sub>3</sub>/air (%)</i>	<i>Débit de SO<sub>3</sub> "DSO<sub>3</sub>" (mol/h)</i>	<i>Débit d'air "Dair" (Uh)</i>
1	1,00	4	0,949	570
2	1,05		0,996	600
3	1,10		1,044	627
4	1,15		1,092	656
5	1,20		1,138	684
6	1,00	6	0,949	380
7	1,05		0,996	400
8	1,10		1,044	420
9	1,15		1,092	437
10	1,20		1,138	456
11	1,00	8	0,949	285
12	1,05		0,996	300
13	1,10		1,044	314
14	1,15		1,092	328
15	1,20		1,138	342
16	1,00	10	0,949	228
17	1,05		0,996	240
18	1,10		1,044	250
19	1,15		1,092	262
20	1,20		1,138	274

Tableau (IV-1) : Les débits d'air et de trioxyde de soufre pour chaque taux de dilution et rapport molaire.

## **ANALYSE ET CARACTERISATION DES TENSIO - ACTIFS**

# **V**

## **SYNTHETISES**

---

Le but de cette partie est de caractériser et d'analyser les tensio-actifs synthétisés par les méthodes d'analyse normalisées à savoir :

- Teneur en matière active anionique par rapport aux produits humides et aux produits secs.
- Teneur en eau .
- La couleur KLETT .
- Teneur en huile libre .
- Teneur en sel inorganique pour quelques échantillons .
- La concentration critique pour la formation des micelles .
- Le pouvoir moussant pour quelques échantillons .

### ***V - 1 Détermination de la teneur en matière active anionique :***

#### ***a / Principe :***

Cette méthode d'analyse fait l'objet de la norme NFT 73 - 258 (donnée en annexe C). 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 étalonnée 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).

#### ***b / Mode opératoire :***

Pour la détermination de la teneur en matière active anionique, on procède comme suit:

01- Dissoudre une prise d'essai de matière active (1,5 à 2g) dans de l'eau distillée, ajouter quelques gouttes de phénolphtaléine et neutraliser jusqu'à l'atteinte rose pale soit par NaOH soit par  $H_2SO_4$  selon le cas .

02- Transvaser dans une fiole jaugée de 1 litre et ajuster au volume avec de l'eau distillée, bien mélanger et pipeter 25 ml de solution ci-dessous, les introduire dans un earlen rodé, ajouter 10 ml d'eau distillée, 15 ml de chloroforme et 10 ml de solution d'indicateur mixte, titrer avec la solution de chlorure de benzéthonium 0,004 M et noter son volume ajouté correspondant au virage de la couleur de rose pale au bleu gris pale .

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

$$TMA_1(\%) = \frac{V \cdot T \cdot 1000 \cdot M_{DDBSO_3Na}}{25 \cdot m_0 \cdot 1000} = \frac{4 \cdot V \cdot T \cdot M_{DDBSO_3Na}}{m_0} \quad (V-1)$$

où :

$m_0$ : Masse, en grammes, de la prise d'essai (g) .

$M_{DDBSO_3Na}$ : Masse molaire de la matière active anionique ( 348,5 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 pour la neutralisation d'une partie aliquote de 25 ml de solution de matière active anionique .

Cette expression ci- dessus représente la teneur en matière active ( $TMA_1$ ) par rapport au produit humide, connaissons la teneur en eau, nous pouvons déterminer la teneur en matière active anionique ( $TMA_2$ ) par rapport au produit sec par la relation suivante :

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

où:

$T_{eau}$ : Teneur en eau .

#### V - 2 Détermination de la teneur en eau:

La teneur en eau a été déterminée par une méthode gravimétrique . Cette méthode consiste à peser la masse d'une quantité de produit neutralisé et sa masse après plusieurs séchages . On arrête le séchage quand la différence de deux pesées successives devient nulle .

La teneur en eau est donnée par la relation suivante :

$$T_{\text{eau}} = \frac{m_0 - m}{m_0} \cdot 100 \quad (\text{V - 3})$$

où  $m_0$ : Masse en grammes de la prise d'essai (g) .

$m$  : Masse en grammes après séchage de la prise d'essai (g) .

Les résultats expérimentaux sont représentés dans le tableau suivant :

<i>N° EXP</i>	<i>RM SO<sub>3</sub>/DDB</i>	<i>T(% SO<sub>3</sub>/air</i>	<i>TMA<sub>1</sub> (% massique)</i>	<i>T<sub>eau</sub> (% massique)</i>	<i>TMA<sub>2</sub> (% massique)</i>
1	1,00	4	50,09	48,06	96,44
2	1,05		52,20	46,48	97,53
3	1,10		43,67	53,88	90,35
4	1,15		43,71	51,58	90,23
5	1,20		37,10	51,43	76,38
6	1,00	6	46,55	49,87	92,86
7	1,05		54,48	41,89	93,75
8	1,10		50,29	47,40	95,60
9	1,15		48,46	49,73	96,40
10	1,20		51,25	43,54	90,80*
11	1,00	8	32,70	63,52	89,63
12	1,05		52,56	43,13	92,42
13	1,10		50,39	45,80	92,97
14	1,15		52,78	43,43	93,3
15	1,20		57,00	40,86	96,40
16	1,00	10	48,20	44,47	86,81
17	1,05		53,60	41,18	91,14
18	1,10		52,33	43,09	91,97
19	1,15		55,10	40,49	92,60
20	1,20		56,30	40,54	94,60

Tableau (V - 1): Teneurs en matière active anionique par rapport aux produits humides (TMA<sub>1</sub>) et aux produits secs (TMA<sub>2</sub>) .

Teneurs en eau pour les différents échantillons .

***Interpretation et discussion des résultats:***

- Nous avons remarqué au cours de la sulfonation du dodécylbenzène un noircissement de la partie supérieure du réacteur à film . La raison est que dans cette zone a lieu une grande proportion de la conversion , et par conséquent une brusque élévation de la température interfaciale . Une température maximale est ainsi atteinte près de l'entrée du réacteur .

- Pour le taux de dilution de 4% , et les rapports molaires de 1,10 - 1,15 et 1,20 correspondant aux débits gazeux les plus élevés , nous avons constaté la formation de bulles qui empêchent la formation du film liquide, et qui peuvent être dûes à une mauvaise distribution , et conduisent à une diminution du rendement en matière active (faible conversion du DDB) .

- La viscosité de la phase liquide augmente avec la conversion et entraîne une augmentation de l'épaisseur du film le long du réacteur, et par suite l'augmentation de la résistance au transfert de chaleur à travers le film . le résultat est alors l'augmentation de la température interfaciale [25] .

- Les résultats expérimentaux pour les teneurs en matière active anionique (Tableau V - 1) sont représentés sur les graphes (V - 1 à V - 8) .

- Les graphes (V - 2 à V - 4) représentent la variation de la teneur en matière active en fonction du rapport molaire  $SO_3 / DDB$  à différents taux de dilution , nous remarquons que le rendement en matière active ( $TMA_2$ ) augmente avec le rapport molaire pour un taux de dilution constant. L'augmentation du rapport molaire  $SO_3 / DDB$  à taux de dilution constant est obtenue dans ce cas en augmentant simultanément les débits de  $SO_3$  et l'air (voir tableau IV - 1).

- L'augmentation du débit de  $SO_3$  dans le gaz favorise la conversion , et par conséquent une augmentation de l'effet thermique à l'interface réactionnelle . Ceci s'explique par le fait que la contrainte de cisaillement plus forte du gaz ( fort débit d'air ) sur le liquide entraîne un renouvellement plus rapide du réactif liquide à l'interface, et entraînant ainsi un avancement de la réaction .

- L'augmentation du débit d'air provoque les effets suivants :

1 - Une augmentation de la capacité calorifique de l'air ; ce qui permet d'évacuer plus de chaleur de la réaction ,et d'abaisser la température interfaciale ;

2 - Un amincissement de l'épaisseur du film ; ce qui permet un bon transfert de chaleur vers la paroi;

3 - Une augmente la valeur du coefficient de transfert de matière  $K_G$  .( La réaction  $SO_3$  -DDB est quasiment instantanée, elle est donc contrôlée par le transfert de  $SO_3$  vers l'interface réactionnelle).

4 - La création d'ondulations à l'interface réactionnelle; ce qui augmente la turbulence et permet un bon transfert de chaleur à travers le film .

- Les graphes (V - 5 à V - 8) représentent la variation du rendement en matière active ( $TMA_2$ ) en fonction du taux de dilution à différents rapports molaires . Pour un rapport molaire donné , l'augmentation dans ce cas de la concentration de  $SO_3$  dans l'air est obtenue en maintenant le débit de  $SO_3$  constant simultanément avec la diminution du débit d'air, les résultats de ces graphes montrent que le rendement en matière active diminue avec l'augmentation du taux de dilution de  $SO_3$  dans la phase gazeuse à un rapport molaire constant .

La raison est que la diminution du débit d'air causée par l'augmentation du taux de dilution entraîne une augmentation du gradient de concentration en  $SO_3$  , qui a un effet plus élevé que la diminution du coefficient de transfert de matière [26], ce qui a pour effet d'augmenter la chaleur de la réaction , donc une élévation de la température interfaciale et favorise ainsi la carbonisation de la matière organique au détriment du rendement en matière active. Quant à la contrainte de cisaillement plus basse, (taux de dilution plus élevé à un rapport molaire constant), le renouvellement du réactif liquide dans le film de plus en plus visqueux , devient de plus en plus difficile par rapport à une contrainte de cisaillement plus élevée .

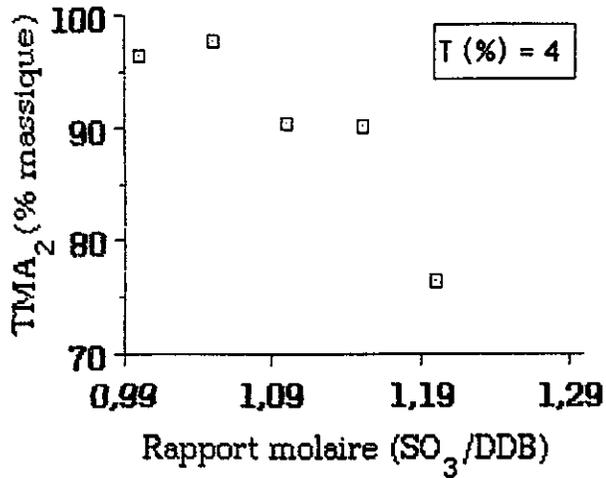
En conclusion , nous retiendrons que :

- Les processus de transfert sont contrôlés au début du réacteur (entrée) , par la phase gazeuse avec des conversions plus élevées, et par suite par la phase liquide (augmentation de la viscosité qui entraîne une augmentation de la résistance au transfert de matière) .

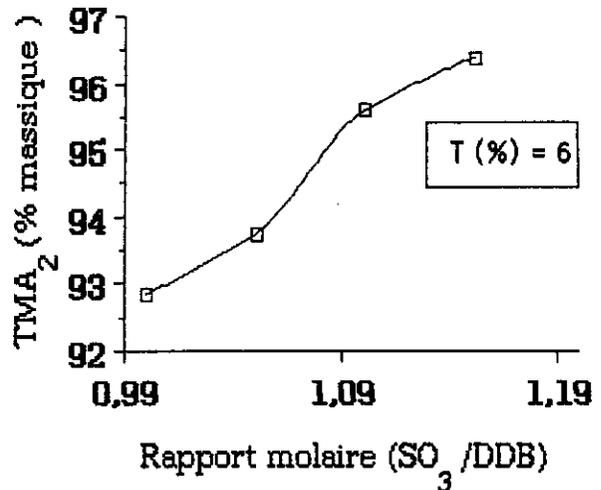
- Le rendement en matière active et la qualité du produit synthétisé sont favorisés par l'augmentation du rapport molaire  $SO_3$  / DDB , de plus grands débits d'air , c'est à dire une plus grande turbulence dans la phase gazeuse, une faible concentration du gaz réactif et de plus bas débit d'écoulement du DDB ( épaisseur plus petit du film ) .

Le meilleur résultat est obtenu pour un rapport molaire  $SO_3$ /DDB de 1,05 et un taux de dilution  $SO_3$ /air de 4% correspondant à une teneur en matière active anionique de 97,50% .

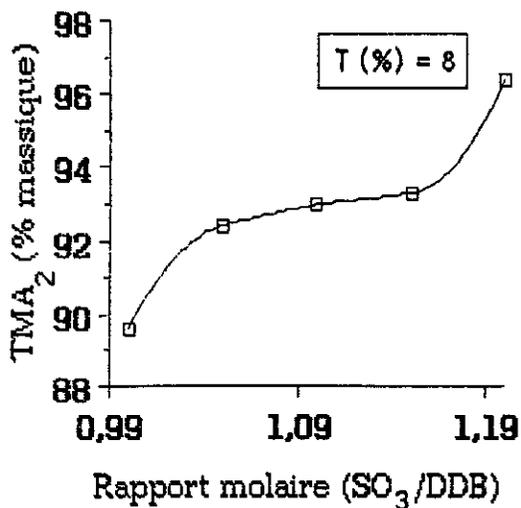
\* Le résultat est donné à titre indicatif .



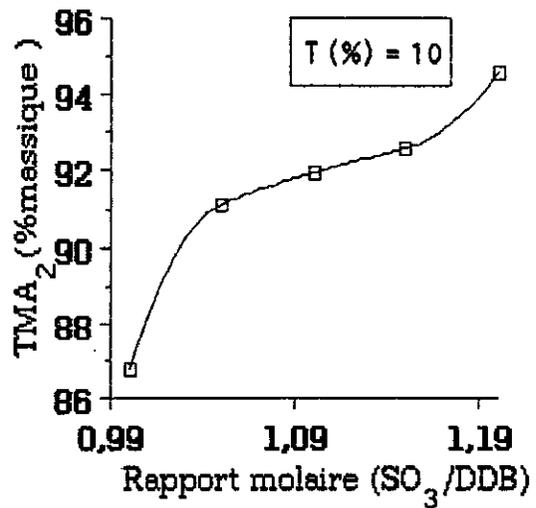
Graphe (V - 1)



Graphe (V - 2)

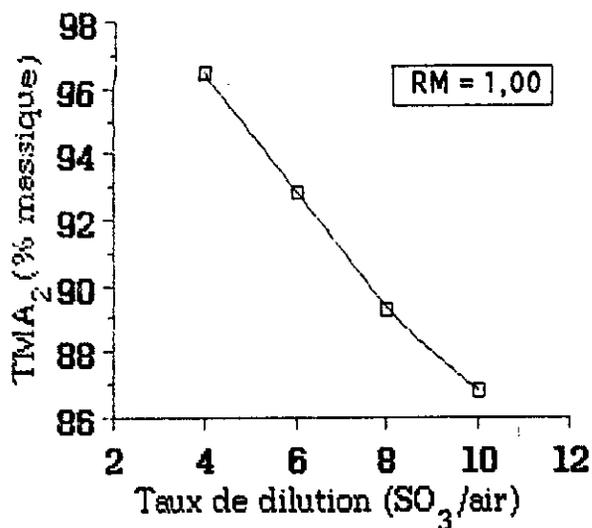


Graphe (V - 3)

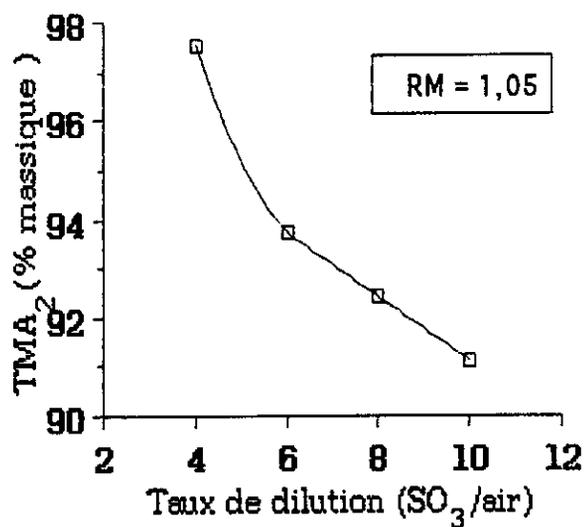


Graphe (V - 4)

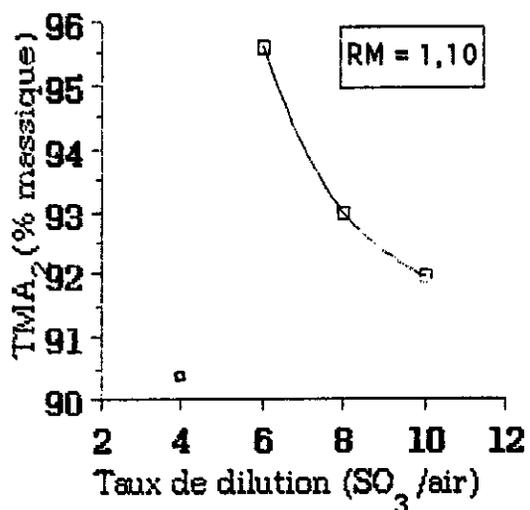
Les graphes (V - 1 à V - 4) : Evolution de la teneur en matière active anionique en fonction du rapport molaire SO<sub>3</sub>/DDB.



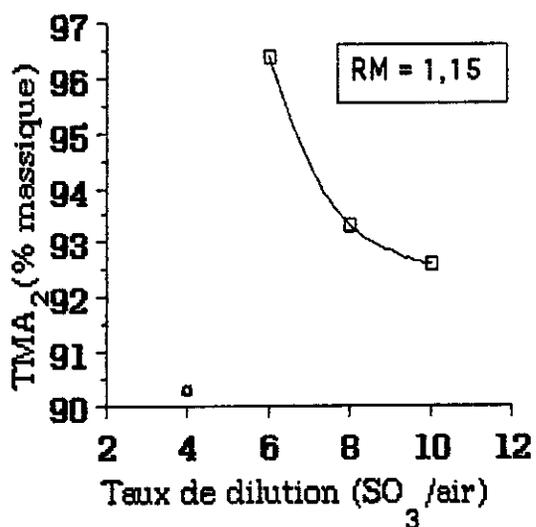
Graphe (V - 5)



Graphe (V - 6)



Graphe (V - 7)



Graphe (V - 8)

Graphe (V - 5 à V - 8) : Evolution de la teneur en matière active anionique en fonction du taux de dilution SO<sub>3</sub>/air .

### V - 3 Détermination de la couleur KLETT :

Cette méthode d'analyse fait l'objet de la norme industrielle donnée en annexe (D).

#### a / Principe :

La couleur KLETT est obtenue directement au moyen du colorimètre KLETT-Summerson qui mesure le pourcentage de transmission avec le filtre n° 42 (400 - 465nm) pour une cuve échantillon de 1 cm d'épaisseur .

#### b / 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 0,01g près au moyen de l'équation suivante :

$$\text{Poids d'échantillon (g)} = 5 \cdot 100 / A \quad (\text{V} - 4)$$

où

A: % de matière active de l'échantillon déterminé par une méthode appropriée .

2 - Peser à 0,05 g près la quantité d'échantillon calculée dans un earlen , compléter à  $100 \pm 1$ g 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.

#### C / Expression des résultats:

La couleur KLETT est donnée par la relation suivante :

$$\text{Couleur KLETT} = \text{D.O.}(425 \text{ nm}) \cdot 1000 \quad (\text{V} - 5)$$

Les résultats expérimentaux sont exprimés dans le tableau suivant :

<i>N° EXP</i>	<i>RM SO<sub>3</sub>/DDB</i>	<i>T(%) SO<sub>3</sub>/air</i>	<i>TMA<sub>2</sub> (%m/m)</i>	<i>Couleur KLETT</i>	<i>THL (% m/m)</i>	<i>TSI (% m/m)</i>
1	1,00	4	96,44	780	0,34	0,80
2	1,05		97,53	2000	0,33	-
3	1,10		90,35	1500	0,64	0,50
4	1,15		90,23	1050	0,83	1,02
5	1,20		76,38	800	8,58	-
6	1,00	6	92,86	1500	0,52	1,09
7	1,05		93,75	1800	0,43	1,42
8	1,10		95,60	1900	0,35	-
9	1,15		96,40	2000	0,29	-
10	1,20		90,80	280	0,15	3,50
11	1,00	8	89,63	1750	0,65	1,93
12	1,05		92,42	1040	0,45	1,13
13	1,10		92,97	1200	0,40	-
14	1,15		93,30	1400	0,36	-
15	1,20		96,40	1800	0,24	-
16	1,00	10	86,81	185	3,83	0,73
17	1,05		91,14	90	1,59	-
18	1,10		91,97	60	0,95	-
19	1,15		92,60	70	0,72	-
20	1,20		94,68	100	1,02	-

Tableau (V - 2) : Résultats expérimentaux de la couleur KLETT et de la teneur en huile libre et en sel inorganique.

*%m/m* : Pourcentage massique.

*THL*: Teneur en huile libre (matière insulfonée).

*TSI*: Teneur en sel inorganique(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Les teneurs en huile libre , et en sel inorganique sont déterminées à partir des deux normes de l'ENAD données en annexes (E , F).

#### *Interprétation des résultats:*

Les graphes ( V-9 à V-12 ) représentent la variation de la couleur KLETT en fonction de la teneur en matière active (TMA<sub>2</sub>) pour chaque taux de dilution à un rapport molaire constant .

Ces graphes montrent qu'il n'existe pas une relation directe entre la couleur KLETT et le rendement en matière active .

## Caractérisation et analyse des tensio - actifs anioniques synthétisés

- L'augmentation du rapport molaire  $\text{SO}_3$  / DDB à taux de dilution constant est obtenue dans ce cas en augmentant les débits de  $\text{SO}_3$  et de l'air , qui améliorent la conversion .

- Un excès de  $\text{SO}_3$  favorise la conversion qui provoque une élévation de température et qui favorise les réactions secondaires conduisant ainsi à des produits indésirables . Ces derniers donnent une forte coloration aux produits synthétisés .

Au cours de la neutralisation , les échauffements prolongés et la mauvaise agitation , conduisent également à une forte coloration de produit .

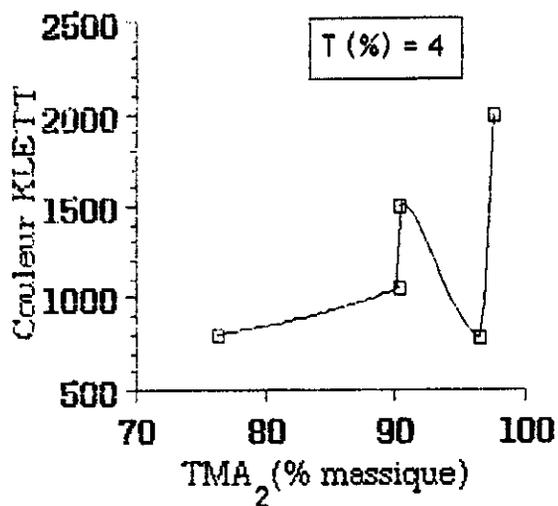
La couleur KLETT est un paramètre important puisqu'il est un critère de qualité de produit du point de vue commerciale .

Pour étudier l'influence du temps de vieillissement de la solution préparée ( 5% en matière ), nous avons établi le tableau suivant :

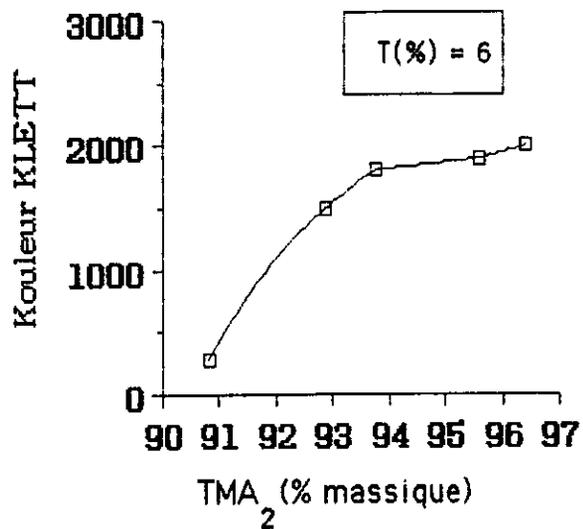
<i>Temps( minute)</i>	0	10	20	30	40
<i>Couleur KLETT</i>	2000	1820	1500	1450	1450

Tableau (V - 3) : Evolution de la couleur KLETT en fonction du temps .

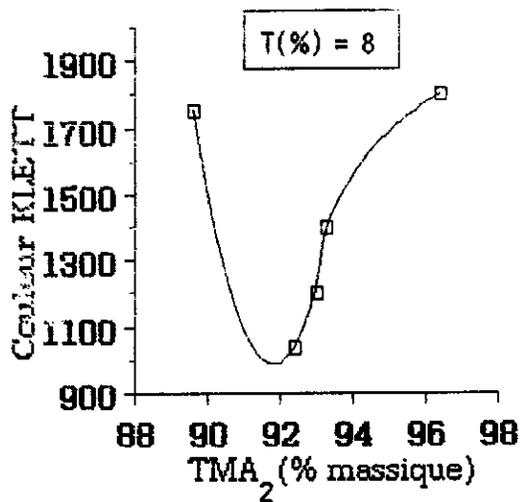
D'après ce tableau , nous remarquons que la couleur KLETT diminue en fonction du temps .



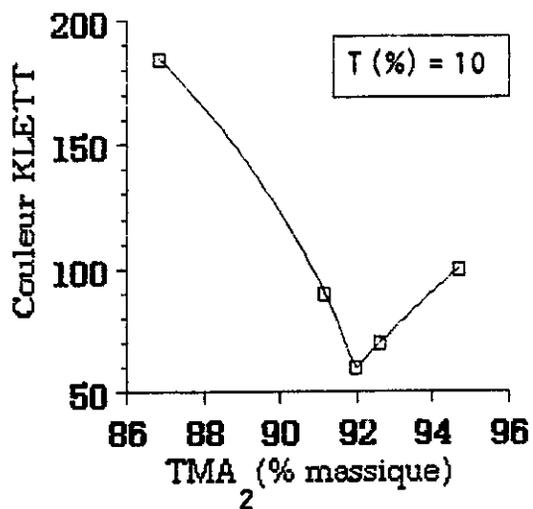
Graphe ( V - 9 )



Graphe ( V - 10 )



Graphe ( V - 11 )



Graphe ( V - 12 )

Graphes ( V - 9 à V - 12 ) : Variation de la couleur KLETT en fonction de la teneur en matière active anionique (TMA<sub>2</sub>).

#### ***V - 4 Détermination de concentration critique pour la formation des micelles ( CMC ) :***

##### ***a / But :***

Détermination de la concentration critique pour la formation des micelles des tensio-actifs synthétisés .

##### ***b / Principe :***

Il s'agit de déterminer la tension superficielle d'une série de solutions de concentrations variables encadrant la concentration critique pour la formation des micelles, et de tracer la courbe représentant la variation de la tension superficielle en fonction de la concentration ; la CMC correspond à un point singulier .

##### ***c / 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 WHIHELMY, suivant la méthode de l'arrachement, la figure (V - 1) représente le principe de fonctionnement de l'appareil.

1 - Préparer une solution de concentration 2,5 à 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, la raccrocher 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, à chaque fois prendre 25 ml , et lui rajouter 20 cc de l'eau distillée , et mesurer la tension superficielle .

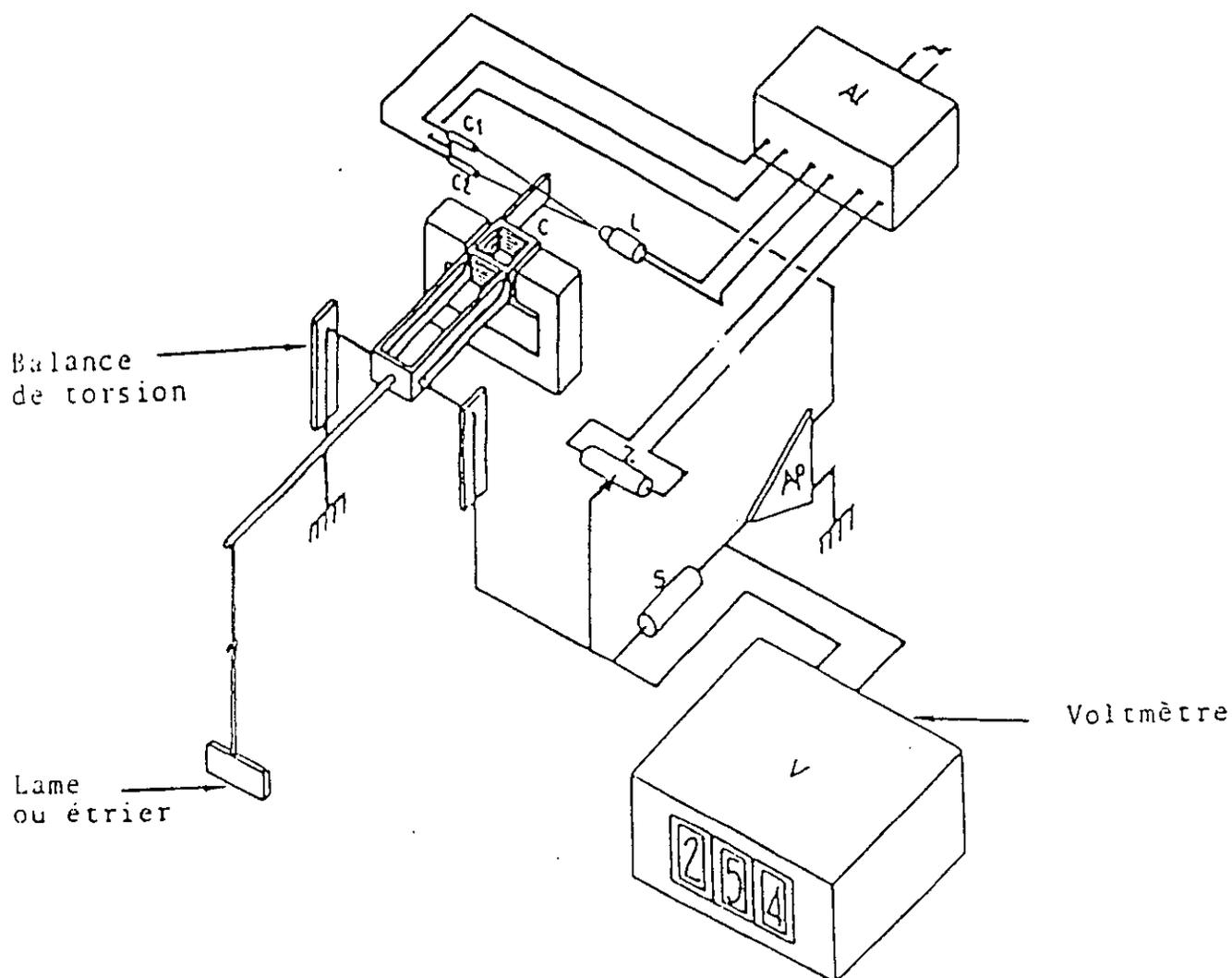


Figure (V - 1) : Schéma d'un tensio-mètre Prolabo [17] .

**Les résultats expérimentaux :**

Les résultats expérimentaux sont portés dans les tableaux suivants :

**Echantillon N°1:  $T(\%) = 4$      $RM = 1,00$      $T = 22^{\circ}C$ .**

C (g/l)	0	0,035	0,050	0,110	0,250	0,300	0,510	1,100	1,410	1,920
$\gamma$ (dynes/cm)	72,7	46,5	45,7	44,0	42,3	41,9	41,8	41,7	41,5	41,5

**Echantillon N° 2:  $T(\%) = 4$      $RM=1,05$      $T=22^{\circ}C$**

C (g/l)	0	0,035	0,070	0,150	0,220	0,420	0,730	2,000	3,000	3,700
$\gamma$ (dynes/cm)	67,8	45,5	43,3	41,3	41,0	40,6	40,3	40,0	39,5	39,3

**Echantillon N°3 :  $T(\%) = 4$      $RM=1,10$      $T= 22^{\circ}C$**

C (g/l)	0	0,030	0,110	0,250	0,350	0,520	0,900	1,800
$\gamma$ (dynes/cm)	69,0	46,2	42,9	41,1	40,9	39,2	39,3	39,2

**Echantillon N°4 :  $T(\%) = 4$      $RM=1,15$      $T=22^{\circ}C$**

C (g/l)	0	0,058	0,150	0,230	0,340	0,670	1,130	1,950	2,87
$\gamma$ (dynes/cm)	68,7	46,2	45,4	44,8	44,2	43,4	43,6	43,1	43,2

Caractérisation et analyse des tensio - actifs anioniques synthétisés

*Echantillon N°6: T(%) = 6 RM=1,00 T=21°C*

C (g/l)	0	0,073	0,150	0,270	0,450	0,760	1,490	2,590	3,850
$\gamma$ (dynes/cm)	69,0	46,2	45,6	44,5	43,3	42,2	41,8	41,8	41,7

*Echantillon N°7: T(%) = 6 RM=1,05 T= 21°C*

C (g/l)	0	0,030	0,060	0,110	0,230	0,450	0,730	1,230	2,500
$\gamma$ (dynes/cm)	69,7	46,6	45,5	44,4	43,2	42,5	41,3	41,2	41,2

*Echantillon N°8: T(%) = 6 RM=1,10 T= 21°C*

C (g/l)	0	0,033	0,063	0,150	0,240	0,500	0,800	1,500
$\gamma$ (dynes/cm)	69,9	46,2	45,1	43,5	42,9	42,8	42,8	42,6

*Echantillon N°9: T(%) = 6 RM=1,15 T= 22°C*

C (g/l)	0	0,030	0,050	0,100	0,260	0,320	0,550	1,900	2,30
$\gamma$ (dynes/cm)	69,0	47,4	46,3	45,7	44,2	42,3	41,9	40,7	40,6

Caractérisation et analyse des tensio - actifs anioniques synthétisés

**Echantillon N°11:  $T(\%) = 8$   $RM=1,00$   $T= 22^{\circ}C$**

C (g/l)	0	0,050	0,170	0,350	0,600	1,750	3,900
$\gamma$ (dynes/cm)	69,9	46,3	44,9	43,3	42,1	40,3	40,0

**Echantillon N°12:  $T(\%) = 8$   $RM=1,05$   $T= 22^{\circ}C$**

C (g/l)	0	0,039	0,100	0,500	0,850	1,200	1,850	2,200	3,900
$\gamma$ (dynes/cm)	69,6	45,9	44,5	43,9	43,2	42,8	42,7	42,6	42,6

**Echantillon N°13 :  $T(\%) = 8$   $RM=1,10$   $T= 22^{\circ}C$**

C (g/l)	0	0,030	0,060	0,150	0,300	0,600	1,200	2,100
$\gamma$ (dynes/cm)	70,1	46,8	45,3	44,1	42,9	40,4	40,6	40,3

**Echantillon N°14:  $T(\%) = 8$   $RM=1,15$   $T= 22^{\circ}C$**

C (g/l)	0	0,029	0,060	0,130	0,300	1,200	1,750	2,200
$\gamma$ (dynes/cm)	70,4	47,2	46,3	44,9	43,6	43,1	43,0	43,0

Caractérisation et analyse des tensio - actifs anioniques synthétisés

*Echantillon N°15: T(%) = 8 RM=1,20 T= 21°C*

C (g/l)	0	0,030	0,051	0,130	0,300	0,600	1,230	1,960
$\gamma$ (dynes/cm)	70,0	47,3	45,3	44,9	43,9	42,7	42,5	42,5

*Echantillon N°16: T(%) = 10 RM=1,00 T= 21°C*

C (g/l)	0	0,035	0,050	0,170	0,350	0,750	1,130	1,990
$\gamma$ (dynes/cm)	69,5	47,50	45,6	43,9	42,1	40,4	40,3	40,2

*Echantillon N°17: T(%) = 10 RM=1,05 T= 21°C*

C (g/l)	0	0,030	0,045	0,070	0,170	1,250	1,850	2,300	3,500
$\gamma$ (dynes/cm)	69,8	46,8	45,2	44,1	43,7	43,5	42,9	42,8	42,8

*Echantillon N°18: T(%) =10 RM=1,10 T= 21°C*

C (g/l)	0	0,033	0,050	0,170	0,310	1,130	1,860	2,200
$\gamma$ (dynes/cm)	70,4	47,3	46,2	45,2	44,7	43,8	43,7	43,6

Caractérisation et analyse des tensio - actifs anioniques synthétisés

**Echantillon N°19:  $T(\%) = 10$   $RM=1,15$   $T= 22^{\circ}C$**

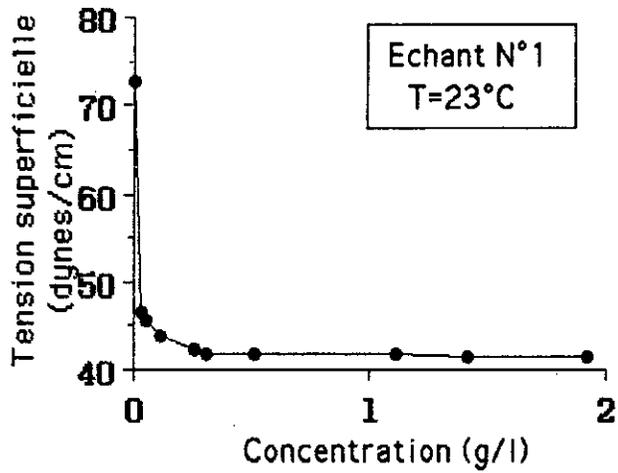
C (g/l)	0	0,031	0,045	0,060	0,130	0,910	1,180	2,3
$\gamma$ (dynes/cm)	68,9	45,2	44,4	43,7	41,7	39,3	38,1	38,1

**Echantillon N°20:  $T(\%) = 10$   $RM=1,20$   $T= 22^{\circ}C$**

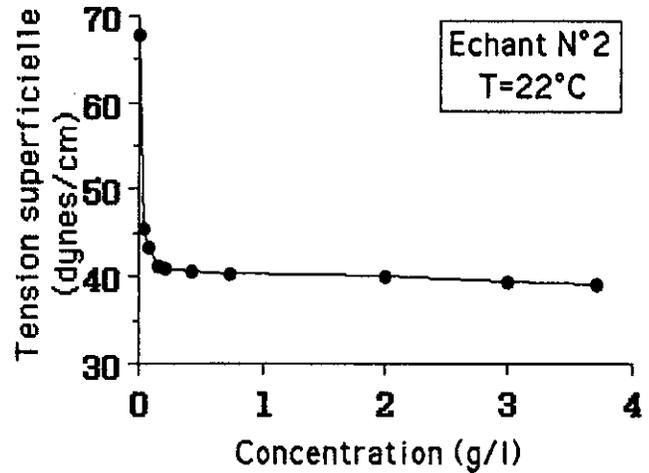
C (g/l)	0	0,035	0,050	0,250	0,390	0,930	1,120	1,850	2,500
$\gamma$ (dynes/cm)	69,1	46,7	44,5	41,0	40,1	38,2	37,6	37,5	37,4

La valeur  $C = 0$  (g/l) correspond à la tension superficielle de l'eau distillée .

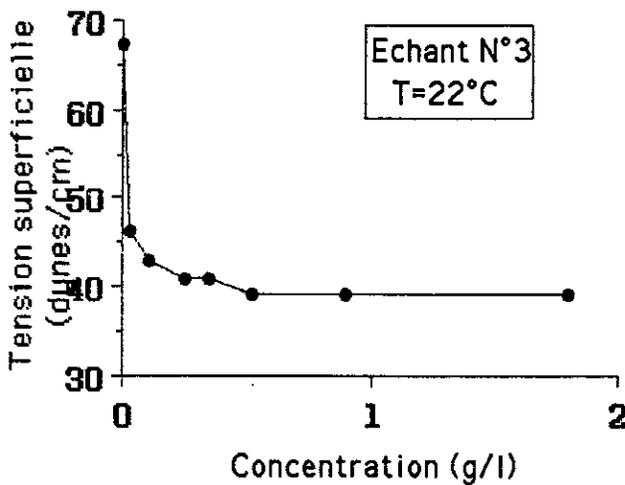
Les courbes donnant les évolutions des propriétés physiques des solutions aqueuses d'agents de surface en fonction de leurs concentrations sont représentées dans les graphes (V -13 à V -30) .



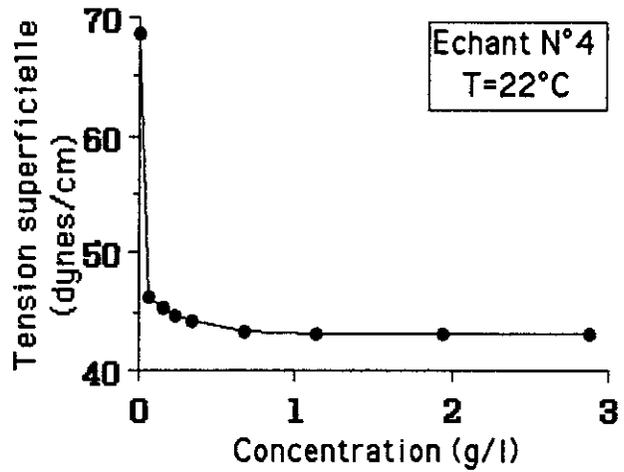
Graphe( V -13)



Graphe( V -14)

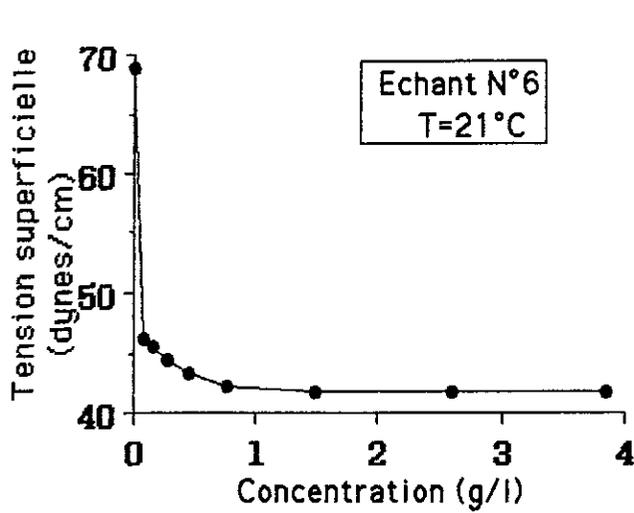


Graphe( V -15)

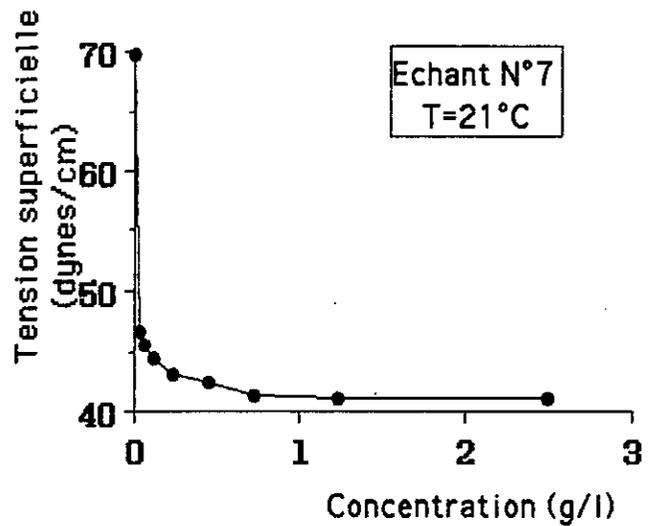


Graphe( V -16)

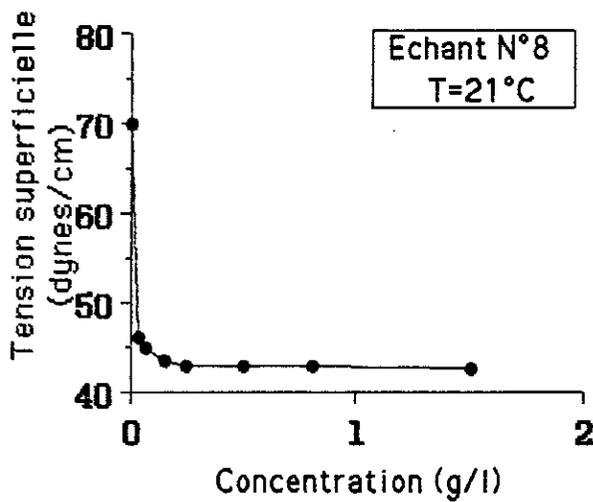
Graphes ( V -13 à V -16 ) :Evolution de la tension superficielle du dodecylbenzène sulfonate de sodium en fonction de la concentration.



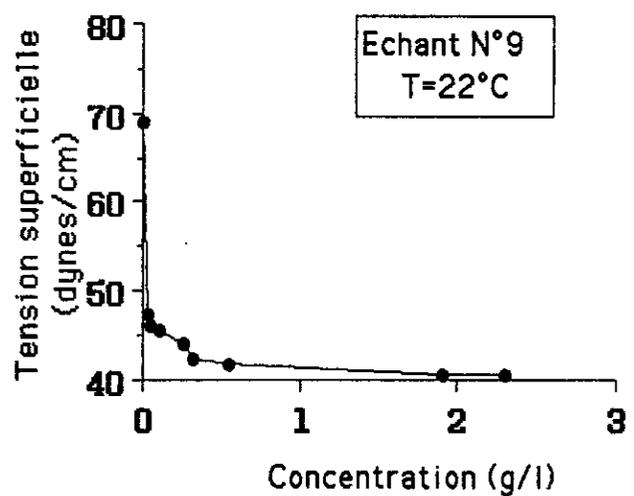
Graphe (V -17)



Graphe (V -18)



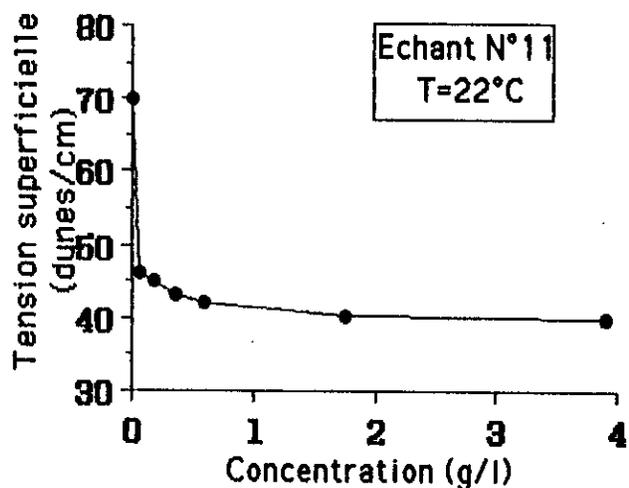
Graphe (V -19)



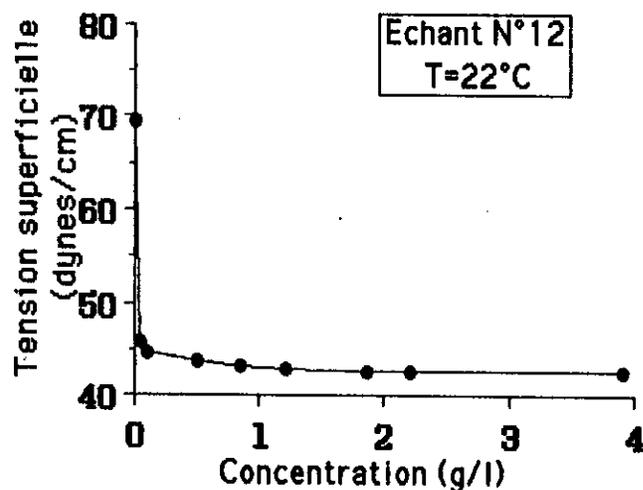
Graphe (V -20)

Graphes (V -17 à V -20) : Evolution de la tension superficielle du dodecylbenzène sulfonate de sodium en fonction de la concentration.

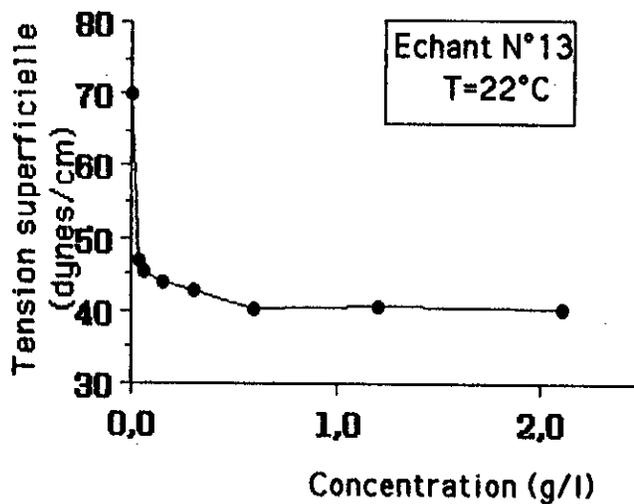
Caractérisation et analyse des tensio - actifs anioniques synthétisés



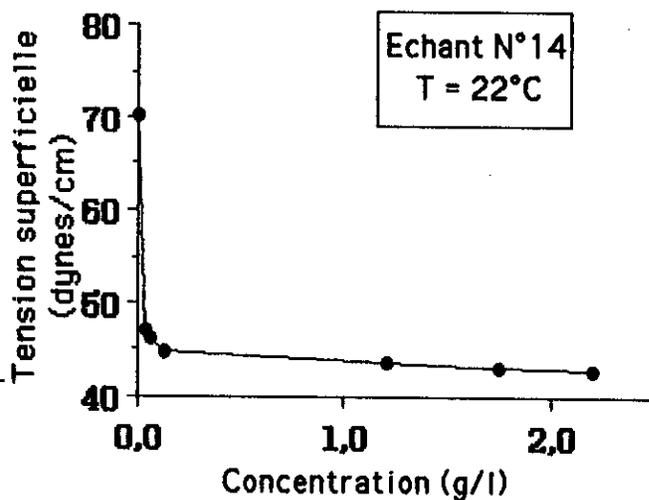
Graphe(V - 21)



Graphe(V - 22)

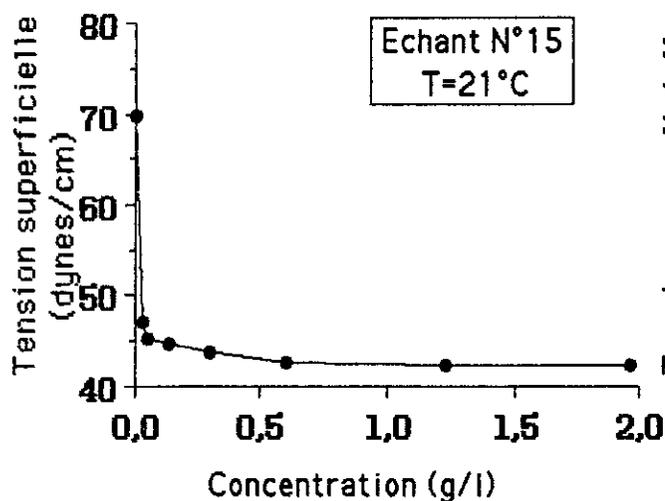


Graphe(V - 23)

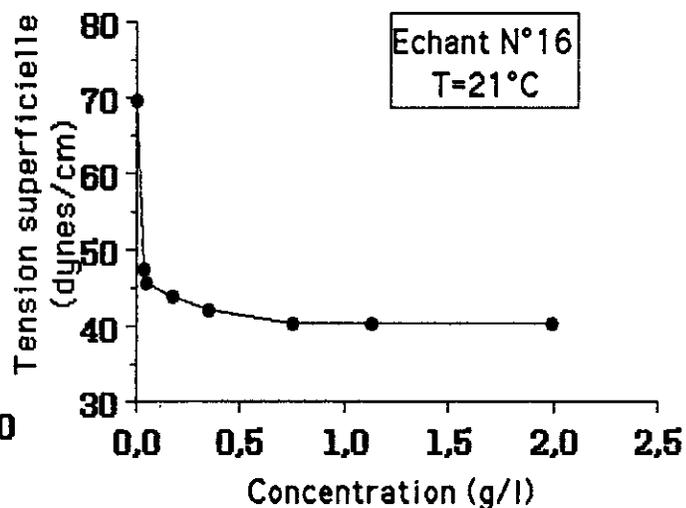


Graphe(V - 24)

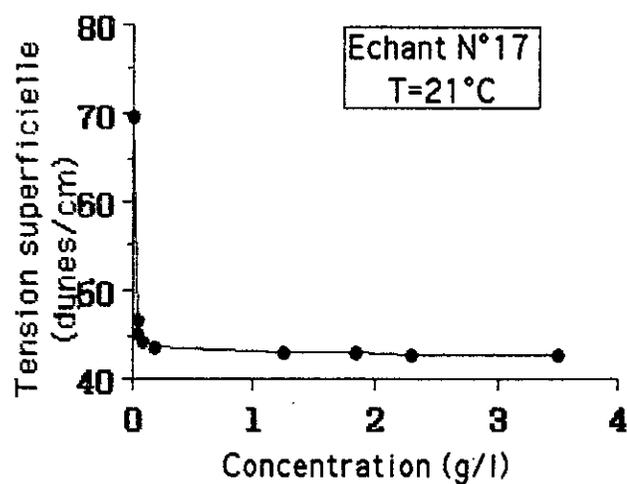
Graphes (V - 21 à V - 24) : Evolution de la tension superficielle du dodecylbenzène sulfonate de sodium en fonction de la concentration.



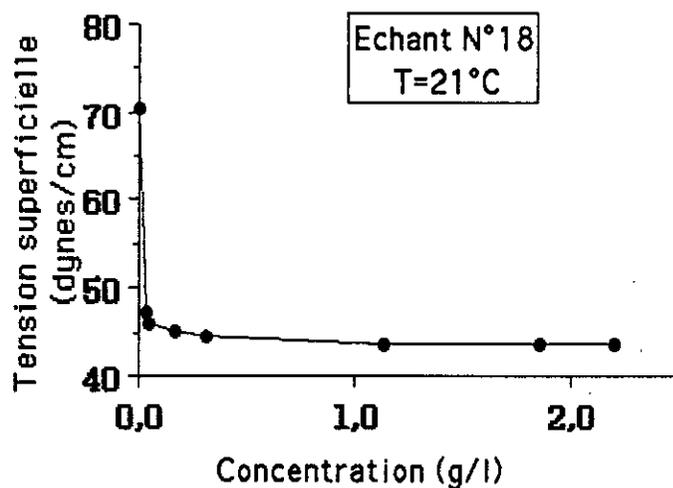
Graphe (V - 25)



Graphe (V - 26)

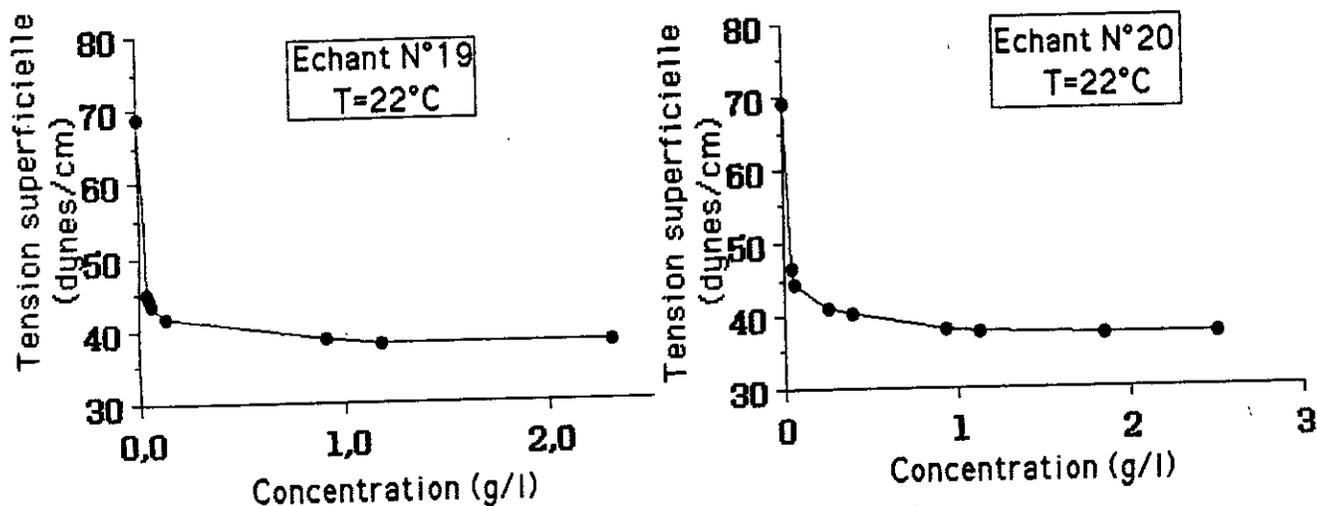


Graphe (V - 27)



Graphe (V - 28)

Graphes (V - 25 à V - 28) : Evolution de la tension superficielle du dodecylbenzène sulfonate de sodium en fonction de la concentration.



Graphes (V - 29 et V - 30): Evolution de la tension superficielle du dodecylbenzène sulfonate de sodium en fonction de la concentration.

### *Interprétation des résultats:*

Apartir de ces courbes, nous remarquons que :

La tension superficielle diminue normalement en fonction de la concentration , l'abaissement est brusque pour toutes les courbes au delà d'une certaine concentration . Cela pourrait être dû au fait que :

La couche adsorbée est constituée de soluté et de solvant dans des proportions différentes , de celles du sein de la solution riche en solvant. Le soluté a tendance à diffuser vers la surface , venant du sein de la solution .Il s'accumule dans les surfaces de séparation de la phase aqueuse et de la phase voisine [9] .

Le travail par unité de surface sera plus faible si la surface est recouverte par des molécules de soluté .

### Caractérisation et analyse des tensio - actifs anioniques synthétisés

Toutes les courbes présentent un point singulier dans une certaine zone de concentration très faible, ce point correspond à la concentration micellaire critique (CMC) , qui se détermine par un changement de pente sur la courbe d'abaissement de la tension superficielle en fonction de la concentration en agent de surface [3] .

Les valeurs de la CMC , ainsi que la tension superficielle correspondante des tensio-actifs synthétisés sont regroupées dans le tableau (V - 4) :

Ces résultats montrent que les concentrations micellaires critiques des tensio - actifs synthétisés sont faibles , et du même ordre de grandeur . Ceci peut être dû aux faibles teneurs en huile libre (DDB) et en sel inorganique ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) , qui d'habitude contribuent dans l'adsorption.

La tension superficielle de l'eau est de 73 dynes/cm à 20°C , cette valeur élevée résultant de l'importance des liaisons d'hydrogène existant entre les molécules .

N° EXP	RAPPORT MOLAIRE SO <sub>3</sub> /DDB	T(%) SO <sub>3</sub> /air	TMA <sub>1</sub> (% m/m)	CMC (g / l)	$\gamma$ palier (dynes/cm)
1	1,00	4	50,09	0,0465	45,0
2	1,05		52,20	0,068	42,5
3	1,10		43,67	0,058	44,9
4	1,15		43,71	0,088	45,6
5	1,20		37,10	-	-
6	1,00	6	46,55	0,090	44,7
7	1,05		54,48	0,035	45,0
8	1,10		50,29	0,037	45,4
9	1,15		48,46	0,053	55,8
10	1,20		51,25	-	-
11	1,00	8	32,70	0,093	45,5
12	1,05		52,56	0,070	45,0
13	1,10		50,39	0,069	45,0
14	1,15		52,78	0,053	45,8
15	1,20		57,00	0,059	45,0
16	1,00	10	48,20	0,059	45,0
17	1,05		53,60	0,046	45,0
18	1,10		52,33	0,070	45,8
19	1,15		55,10	0,070	43,0
20	1,20		56,30	0,053	44,0

Tableau (V - 4) : Valeurs de la CMC et la tension superficielle correspondante pour différentes conditions opératoires .

**V - 5 Pouvoir moussant :**

Cette méthode d'analyse fait l'objet de la norme ISO 696 - 1969 donnée en annexe (H). Elle consiste à définir une méthode de mesure du pouvoir moussant d'un agent de surface.

**a / Principe :**

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

**b / Mode opératoire:**

Le schéma du montage est représenté sur la figure (V - 2).

Pour réaliser les expériences, nous devons procéder comme suit:

- 1 - Préparer une solution de 2,5 g/l avec de l'eau du robinet à 50°C.
- 2 - L'âge de la solution au moment de l'essai , doit être supérieur à 30 minutes, mais inférieur à 2 heures.
- 3 - L'appareil doit être monter dans un local à l'abri des courants d'air.
- 4 - Régler le thermostat du bain pour amener la température de ce bain à 50°C.
- 5 - Introduire 50 ml de la solution préparée comme indiquée ci-dessus dans l'éprouvette en faisant glisser le liquide le long des parois, afin qu'aucune mousse ne se forme.
- 6 - Fixer l'ampoule à décanter et régler son support afin que les axes de l'éprouvette et de tube de mesure coïncident , et que l'extrémité inférieure du tube de mesure soit à 450 mm au dessus du niveau des 50 ml de la solution versée dans l'éprouvette graduée.
- 7 - Verser dans l'ampoule à décanter, doucement afin d'éviter la formation de la mousse , 500 ml de la solution d'essai maintenue à 50°C à l'aide de l'éprouvette graduée de 500 ml .
- 8 - Laisser couler la solution en une seule fois :

\* Noter le temps d'écoulement,  $t_{ecl}$  ;

\* Mesurer les volumes de la mousse  $V_1$ ,  $V_2$  et  $V_3$  correspondant à 30 secondes, 3minutes et 5 minutes après l'arrêt de l'écoulement.

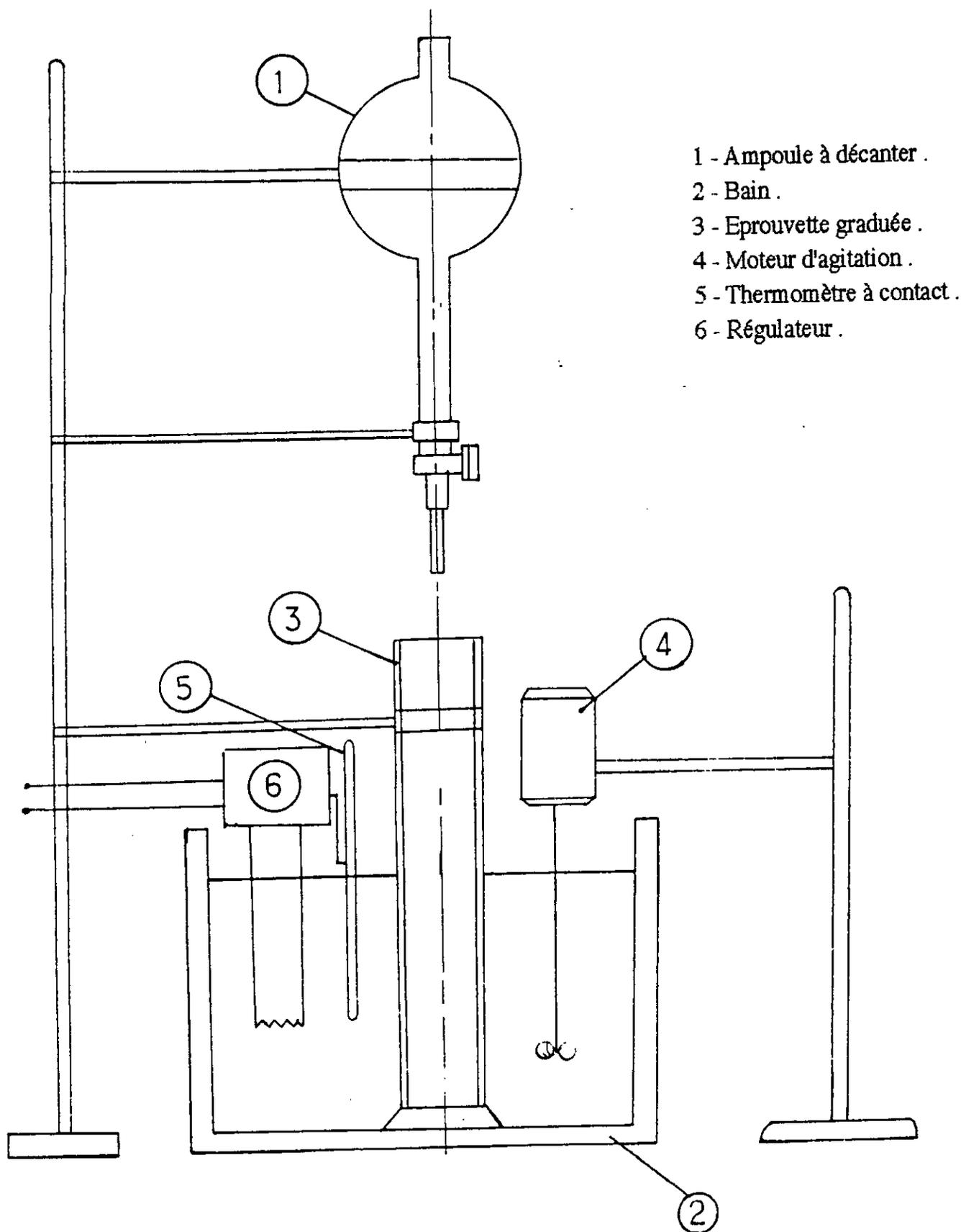


Figure (V - 2) : Schéma du montage [17].

## Caractérisation et analyse des tensio - actifs anioniques synthétisés

Les résultats expérimentaux pour quelques échantillons sont représentés dans le tableau suivant :

N° EXP	RM SO <sub>3</sub> /DDB	T(%) SO <sub>3</sub> /air	t <sub>ed</sub> (s)	V <sub>30</sub> (ml)	V <sub>180</sub> (ml)	V <sub>300</sub> (ml)
1	1,00	4	82,0	320	278,5	249,5
2	1,05		82,0	328	285,1	269
6	1,00	6	85,0	280	227	193
7	1,05		81,0	291	239	203
11	1,00	8	80,0	265	209	162
12	1,05		85,0	283	224	186
16	1,00	10	87,0	250	149	96
17	1,05		90,0	262	173	125

Tableau (V - 5) : Volumes de mousse des produits à 30, 180 et 300 secondes après la fin de l'écoulement .

A partir des valeurs expérimentales des volumes de mousse  $V_t$ , trois paramètres peuvent caractériser cette dernière : la stabilité relative  $S$ , le volume initial de mousse  $V_0$  et le coefficient de cassage  $d_c$  [26].

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

$$V_t = V_0 \cdot 10^{-d_c t}$$

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

$V_0$  : est le volume initial extrapolé à partir des courbes ( V- 31 à V - 35).

Les valeurs de  $S$ ,  $V_0$  et  $d_c$  sont rassemblées dans le tableau suivant:

$N^{\circ} EXP$	$RM$ $SO_3/DDB$	$T(\%)$ $SO_3/air$	$TMA_2$ (%)	$S$	$V_0$ (ml)	$d_c \cdot 10^4$
1	1,00	4	96,44	4,54	329	4,02
2	1,05		97,53	5,56	335	3,06
6	1,00		92,86	3,21	292	6,07
7	1,05	6	93,75	3,30	303	5,80
12	1,05	8	92,42	2,54	280	7,97
13	1,10		92,97	2,92	297	6,80
16	1,00	10	86,81	1,62	278	15,30
17	1,05		91,14	1,91	285	12,00

Tableau (V - 6) : Pouvoir moussant des produits "stabilité relative( $S$ ) , volume initial extrapolé ( $V_0$ ) et le coefficient de cassage ( $d_c$ )".

#### *Interprétation des résultats obtenus :*

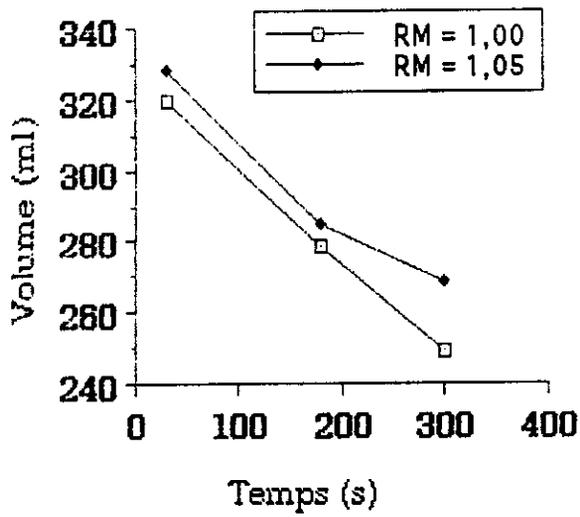
Le pouvoir moussant d'une solution comprend deux propriétés : Le volume initial et sa stabilité au cours du temps . Celles-ci varient non seulement avec la structure du tensio - actifs et la composition du solvant utilisé mais aussi avec la température et la concentration du tensio - actif [11] .

Les courbes tracées (graphes V -31 à V-34) traduisent l'évolution du volume de la mousse en fonction du temps , à différents rapports molaires et taux de dilution constants .

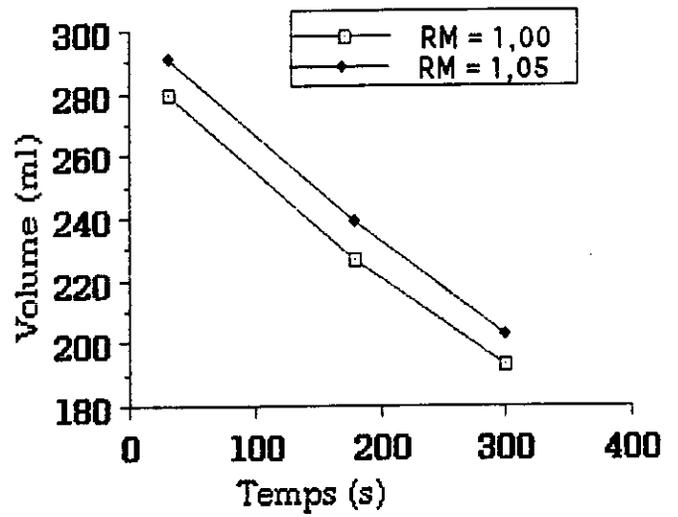
A partir de ces courbes et les résultats représentés dans le tableau (V - 4) , nous pouvons constater que :

- Le volume de la mousse varie dans le sens inverse que le temps , et proportionnellement avec le rapport molaire .

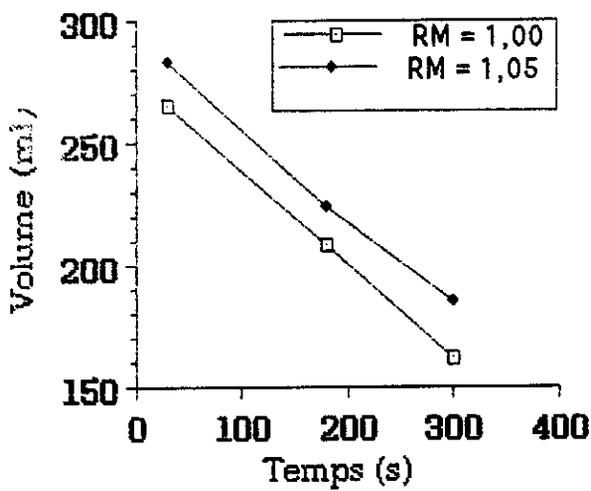
- La stabilité de la mousse augmente avec le volume initial et diminue avec le coefficient de cassage . Ce qui montre que plus le coefficient de cassage est faible plus la mousse est stable.



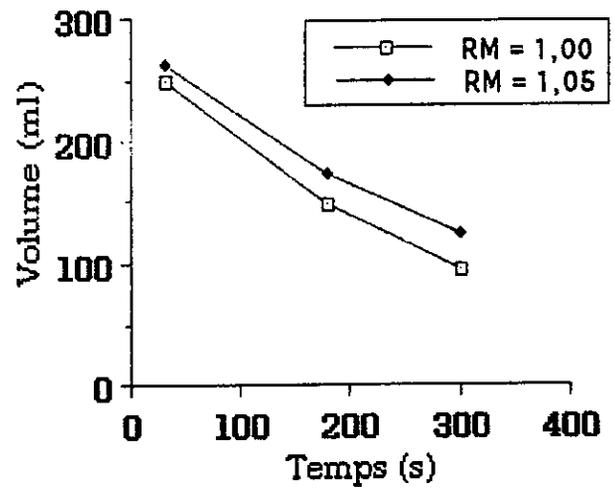
Graphes (V -31 ) , T (%) = 4



Graphes (V -32 ) , T (%) = 6



Graphes (V -33 ) , T (%) = 8



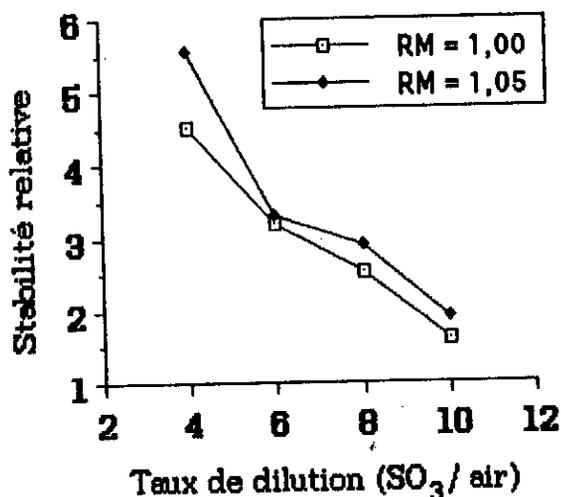
Graphes (V -34 ) , T (%) = 10

Graphes (V -31 à V -34) : Volume de mousse en fonction du temps pour différents rapports molaires .

La faible teneur en , huile libre , sel inorganique et les produits secondaires favorise la formation de la mousse car la présence de l'huile libre affecte la stabilité de la mousse , elle se rassemble à la surface et désorganise le film superficiel [ 6] .

Le graphe (V - 35 ) représente la variation de la stabilité de la mousse en fonction du taux de dilution pour les rapports molaires de 1,00 et 1,05 , ce graphe montre que la stabilité varie dans le sens inverse que le taux de dilution ( la stabilité augmente avec la teneur en matière active ) .

Remarquons que la formation et la stabilité d'une mousse dépend de l'eau employée . Une eau douce , donne par agitation avec une solution de savon une mousse importante et persistante. Une eau dure ne mousse pas dans les mêmes conditions qu'après précipitation des sels Ca et Mg sous forme de savons insolubles .



Graphe (V - 35 ) : Evolution de la stabilité relative de la mousse en fonction du taux de dilution pour les rapports molaires 1,00 et 1,05 à  $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$  .

# ***CONTRIBUTION A LA MODELISATION DE LA REACTION DE SULFONATION DANS VI UN REACTEUR A FILM TOMBANT***

A cause de la simultanéité des phénomènes de transmission thermique et de matière, il convient au préalable de faire une remarque importante : Pour une opération donnée effectuée dans un réacteur à film tombant, ce n'est pas nécessairement la transmission thermique qui contrôle l'opération; pour différentes applications, en absorption et en séchage particulièrement, le transfert de matière peut être le facteur limitatif qui détermine les dimensions et les possibilités des réacteurs [27].

## ***VI - 1 Transfert de matière :***

### ***- La réaction de sulfonation :***

Elle peut être écrite de la façon suivante :



avec:

- MPH: Matière première organique .
- MP SO<sub>3</sub> H: Acide sulfonique .

Cette réaction est généralement fortement exothermique, sa chaleur de réaction dépend de la molécule que l'on sulfone. Elle est irréversible, totale et rapide.

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

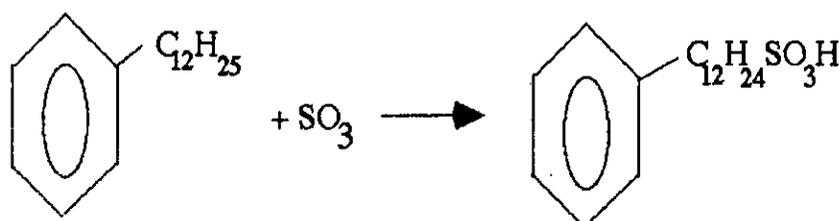
a- La réaction est instantanée, tout le SO<sub>3</sub> qui arrive à l'interface réagit immédiatement, donc la concentration de SO<sub>3</sub> à l'interface est nulle .

b - La diffusion dans la phase gazeuse est l'étape limitante (on néglige la réaction à l'interface).

C- Ecoulement piston.

VI - 2 Calcul du taux de conversion le long du réacteur:

Comme nous l'avons écrit plus haut , la réaction de sulfonation n'est limitée que par le transfert de matière (nous supposons que la chaleur provenant de l'exothermicité de la réaction est évacuée rapidement) .



Désignons par :

$C_0, C_f(\text{mol/m}^3)$  : Les concentrations de  $\text{SO}_3$  à l'entrée et à la sortie du réacteur .

$C_i(\text{mol/m}^3)$  : La concentration de  $\text{SO}_3$  à l'interface gaz- liquide.

$\Delta C(\text{mol/m}^3)$  : La force motrice , c'est à dire la variation de la concentration de  $\text{SO}_3$  entre la phase gazeuse et l'interface.

$K_G(\text{ m/s})$ : Le coefficient de transfert de matière de  $\text{SO}_3$  vers l'interface.

$\Phi(\text{mol/s})$  : Le flux de  $\text{SO}_3$  à travers la surface d'échange A.

$v(\text{m}^2/\text{s})$  : La vitesse linéaire du gaz.

$d(\text{m})$  : Diamètre intérieur du tube.

La réaction étant totale; la concentration de  $\text{SO}_3$  à l'interface est nulle, soit:

$$\Phi = K_G \cdot A \cdot \Delta C. \quad (\text{VI} - 1)$$

Un bilan matière effectué à travers une section infinitésimale du réacteur (Figure VI - 1) donne les résultats suivants:

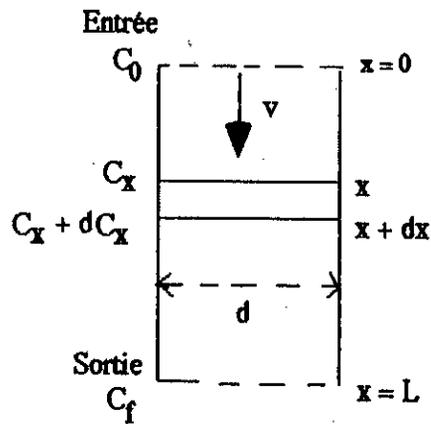


Figure (VI - 1): Variation de la concentration de  $SO_3$  le long du réacteur.

$$\Phi = K_G \cdot \pi \cdot d \cdot dx \cdot C_x \quad (VI-2)$$

$$\Phi = -\pi \cdot \frac{d^2}{4} \cdot v \cdot dC_x \quad (VI-3)$$

$$K_G \cdot \pi \cdot d \cdot dx \cdot C_x = -\pi \cdot \frac{d^2}{4} \cdot v \cdot dC_x \quad (VI-4)$$

$$\int_0^L dx = -\frac{d \cdot v}{4 \cdot K_G \cdot C_0} \cdot \int_{C_0}^{C_f} \frac{dC_x}{C_x} \quad (VI-5)$$

$$L = -\frac{d \cdot v}{K_G \cdot A} \cdot \ln \frac{C_f}{C_0} \quad (VI-6)$$

Soit XI, le taux de conversion de  $SO_3$ :

$$XI = \frac{C_0 - C_f}{C_0} = 1 - \frac{C_f}{C_0} \quad (VI-7)$$

En remplaçant l'équation (VI-7) dans l'équation (VI - 6), nous obtenons :

$$XI = 1 - \exp\left(\frac{-4K_G}{d \cdot u} L\right) \quad (\text{VI - 8})$$

L'expression ci-dessous exprime la conversion en fonction de la longueur du réacteur, du coefficient de transfert de matière  $K_G$ , du diamètre du réacteur et du débit d'air).

### VI - 3 Calcul du coefficient de transfert de matière:

Afin d'évaluer les variations de la composition, nous devons déterminer les valeurs de coefficients de transfert de matière  $K_G$ .

Pour ce faire, nous disposons, dans la littérature d'un certain nombre de corrélations. Celles-ci font appel à des nombres adimensionnels caractérisant les fluides:

- Nombre de Reynolds de la phase gazeuse :  $Re$
- Nombre de Schmidt de la phase gazeuse :  $Sc$
- Nombre de Sherwood de la phase gazeuse :  $Sh$

On donne ensuite les expressions de ces nombres adimensionnels en fonction des différentes propriétés physiques [27] :

Le nombre de Sherwood peut s'exprimer de deux façons :

$$Sh = a \cdot Re^b \cdot Sc^c \quad (\text{VI-9})$$

$$Sh = \frac{K_G \cdot d}{D} \quad (\text{VI - 10})$$

Les nombres de Reynolds et de Schmidt s'écrivent comme suit :

$$Re = \frac{u \cdot d}{\nu} \quad (\text{VI - 11})$$

$$Sc = \frac{\nu}{D} \quad (\text{VI - 12})$$

Où

$D$  ( $m^2 S^{-1}$ ): Coefficient de diffusion de matière de la substance volatile dans la phase gazeuse.

$\nu$  ( $m^2 S^{-1}$ ): Viscosité cinématique de la phase gazeuse.

$u$  ( $m S^{-1}$ ): Vitesse de la phase gazeuse .

Les valeurs expérimentales des constantes  $a$ ,  $b$ ,  $c$  sont respectivement : 0,023; 0,83; 0,44 [27] .

En égalisant les deux équations (VI-9) et (VI-10) , on obtient:

$$0,023 \cdot Re^{0,83} \cdot Sc^{0,44} = \frac{K_G \cdot d}{D} \quad (VI-13)$$

En remplaçant les expressions du  $Re$  et  $Sc$  dans l'équation (VI-13), on obtient l'expression suivante de  $K_G$ :

$$K_G = 0,023 \cdot d^{-0,17} \cdot D^{0,56} \cdot \nu^{-0,39} \cdot u^{0,83} \quad (VI-14)$$

Avec

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \quad \text{et} \quad u = \frac{4 \cdot Q_v}{\pi \cdot d^2}$$

Où

$\mu$  (Pa.s): Viscosité dynamique de la phase gazeuse.

$\rho$  ( $kg/m^3$ ): Masse volumique de la phase gazeuse.

$Q_v$  ( $l/h$ ): Débit volumique de la phase gazeuse.

Les propriétés physiques de la phase gazeuse sont assimilées à celles de l'air (faible teneur de  $SO_3$  dans l'air ).

De plus, la température du gaz évolue peu dans le tube, ainsi que la pression totale; nous pouvons faire l'hypothèse de la constance des propriétés physiques ( $\mu$ ,  $\rho$ ) . Nous en déduisons donc que les nombres adimensionnels  $Re$ ,  $Sc$  et  $Sh$  sont constants [28] .

La disparition de  $SO_3$  lors de la sulfonation provoque une faible diminution du coefficient de transfert de matière  $K_G$ , alors nous pouvons dire que  $K_G$  est constant le long du réacteur [28] .

Le coefficient D peut être calculé à partir de la corrélation suivante [29] :

$$D_{JK} = \frac{10^{-3} \cdot T^{1,75} \left( \frac{M_J + M_K}{M_J \cdot M_K} \right)^{1/2}}{P \left( \left[ \sum V_J \right]^{1/3} + \left[ \sum V_K \right]^{1/3} \right)^2} \quad (\text{VI - 15})$$

Où

P (atm) : Pression du gaz .

T(°K) : Température absolue .

$D_{JK} \left( \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right)$  : Coefficient de diffusion de J dans K.

$M_J, M_K$  : Masses moléculaires des constituants J et K .

$V_J, V_K$  : Les volumes de diffusion atomique des constituants J et K.

Les indices J et K correspondent respectivement à  $\text{SO}_3$  et l'air .

La corrélation (VI-15) s'applique pour des pressions inférieures à 10 atm .

L'erreur donnée par cette corrélation est de 5 à 10 % .

#### VI - 4 Evaluation de l'équation donnant la conversion en fonction de la longueur:

A partir des conditions opératoires (la température ,la pression et le débit ) de la phase gazeuse, nous pouvons déterminer la valeur du coefficient de diffusion de  $\text{SO}_3$  dans l'air, ainsi que les valeurs du coefficient de transfert de matière  $K_G$ .

Les régimes d'écoulement sont :

- Ecoulement turbulent de la phase gazeuse .
- Ecoulement laminaire de la phase liquide .

A partir de l'équation ( VI - 15) et les données suivantes :

$$\begin{array}{llll} T = 35^\circ\text{C} & P = 1,2 \text{ atm} & M_{\text{SO}_3} = 80 \text{ g / mol} & M_{\text{air}} = 29 \text{ g / mol} \\ \rho_{\text{air}} = 1,37 \text{ kg / m}^3 & \mu_{\text{air}} = 0,189 \cdot 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{s} & \sum V_{\text{SO}_3} = 33,44 & \\ \sum V_{\text{air}} = 20,1 & & & \end{array}$$

Le coefficient de diffusion de  $SO_3$  dans l'air égal à :

$$D_{SO_3 - air} = 1,18 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

A partir des valeurs du coefficient de transfert de matière  $K_G$  données en annexe(4) nous établissons les corrélations XI - Longueur regroupées dans le tableau suivant:

N°EXP	RM $SO_3/DDB$	T(%) $SO_3/air$	Corrélation
6	1,00	6	XI=1-EXP(-3,15L)
7	1,05		XI=1-EXP(-3,13L)
8	1,10		XI=1-EXP(-3,11L)
9	1,15		XI=1-EXP(-3,10L)
10	1,20		XI=1-EXP(-3,10L)
11	1,00	8	XI=1-EXP(-3,32L)
12	1,05		XI=1-EXP(-3,29L)
13	1,10		XI=1-EXP(-3,27L)
14	1,15		XI=1-EXP(-3,24L)
15	1,20		XI=1-EXP(-3,22L)
16	1,00	10	XI=1-EXP(-3,45L)
17	1,05		XI=1-EXP(-3,42L)
18	1,10		XI=1-EXP(-3,39L)
19	1,15		XI=1-EXP(-3,36L)
20	1,20		XI=1-EXP(-3,34L)

Tableau (VI-1) : Variation de la conversion en fonction de la longueur.

L'équation générale est de la forme :

$$XI = 1 - \exp(-3L) \quad (VI-16)$$

Cette équation permet de déterminer la conversion pour des longueurs inférieures ou égales à 2 m dans les mêmes conditions opératoires (taux de dilution, rapports molaires et débit d'alimentation de la charge)

**VI - 5 Comparaison entre le modèle théorique et les résultats expérimentaux :**

Les valeurs du rendement en matière active obtenues expérimentalement, et celles proposées par le modèle pour les trois longueurs 1- 1,5 et 2 m pour les différents rapports molaire et à taux de dilution 6 - 8 et 10% sont données dans les tableaux suivants :

<i>N °EXP</i>	<i>RM SO<sub>3</sub> / DDB</i>	<i>T(%) SO<sub>3</sub> / air</i>	<i>TMA<sub>2</sub> (% m / m)</i>	<i>CONV (% m/m)</i>	<i>DEV (%m/m)</i>	<i>THL (%m / m)</i>	<i>TSI (% m/m)</i>
6	1,00	6	75,90	95,71	26,10	14,80	-
7	1,05		78,30	95,63	22,13	9,60	-
8	1,10		82,20	95,63	12,69	8,00	1,87
9	1,15		93,00	95,54	2,73	5,10	-
10	1,20		95,40	95,50	0,10	-	-
11	1,00	8	69,00	96,38	39,68	20,00	6,84
12	1,05		73,30	96,27	31,30	16,00	-
13	1,10		77,60	96,20	23,70	15,60	2,26
14	1,15		84,30	96,08	13,97	3,10	1,37
15	1,20		90,40	96,00	6,19	-	-
16	1,00	10	66,80	96,83	44,95	15,40	3,98
17	1,05		71,70	96,73	34,90	13,30	-
18	1,10		76,20	96,63	26,81	4,20	3,03
19	1,15		81,50	96,54	15,57	-	-
20	1,20		87,70	96,47	10,00	-	-

Tableau (VI - 2) : Valeurs du rendement en matière active, conversion , déviation .  
Teneurs en huile libre et en sel inorganique pour le réacteur de 1 m.

CONV : Conversion .

DEV : Deviation .

$$DEV (\%) = (TMA_2 - CONV) / TMA_2.$$

Les différentes données des deux réacteurs (1 m et 1,5 m) sont prises des travaux précédant [11] [16] .

Contribution à une modélisation de la réaction de sulfonation dans un réacteur à film tombant

N °EXP	RM SO <sub>3</sub> /DDB	T(%) SO <sub>3</sub> /air	TMA <sub>2</sub> (% m / m)	CONV (%)	DEV (%)	THL (%om / m)	TSI (% m/m)
6	1,00	6	77,40	99,11	28,05	-	-
7	1,05		82,80	99,10	19,68	0,20	4,76
8	1,10		88,00	99,10	12,61	-	-
9	1,15		93,00	99,06	6,50	-	-
10	1,20		96,00	99,04	3,17	-	-
11	1,00	8	71,50	99,87	39,68	-	-
12	1,05		70,00	99,28	28,94	-	-
13	1,10		82,40	99,26	20,46	-	-
14	1,15		87,60	99,22	13,26	-	-
15	1,20		92,60	99,20	7,13	3,00	4,00
16	1,00	10	70,10	99,43	41,84	-	-
17	1,05		75,90	99,41	30,97	2,10	1,58
18	1,10		81,80	99,41	21,51	6,91	3,50
19	1,15		85,60	99,35	16,06	-	-
20	1,20		89,60	99,33	10,86	-	-

Tableau (VI - 3) : Valeurs du rendement en matière active, conversion , déviation .

Teneurs en huile libre et en sel inorganique pour le réacteur de 1,5 m.

N °EXP	RM SO <sub>3</sub> /DDB	T(%) SO <sub>3</sub> /air	TMA <sub>2</sub> (% m / m)	CONV (% m / m)	DEV (% m/m)	THL (% m/m)	TSI (% m/m)
6	1,00	6	92,86	99,82	7,50	0,52	1,09
7	1,05		93,75	99,81	6,46	0,43	1,42
8	1,10		95,60	99,80	4,40	0,35	-
9	1,15		96,40	99,80	3,53	0,29	-
10	1,20		90,80	99,79	9,90	0,15	3,50
11	1,00	8	89,63	99,87	11,42	0,65	1,93
12	1,05		92,42	99,86	8,05	0,45	1,13
13	1,10		92,97	99,86	7,41	0,40	-
14	1,15		93,30	99,85	7,02	0,36	-
15	1,20		96,40	99,84	3,53	0,24	-
16	1,00	10	86,81	99,90	15,08	3,83	0,73
17	1,05		91,14	99,88	9,60	1,59	-
18	1,10		91,97	99,89	8,61	0,95	-
19	1,15		92,60	99,88	7,86	0,72	-
20	1,20		94,60	99,87	5,59	1,02	-

Tableau (VI - 4) : Valeurs du rendement en matière active, conversion , déviation .

Teneurs en huile libre et en sel inorganique pour le réacteur de 2 m.

### *Interprétation des résultats:*

Les tableaux ( VI - 2 à VI - 4) représentent la conversion du dodecylbenzène en dodecylbenzène sulfonate dans des réacteurs de 1; 1,5 et 2 m.

Le taux de dilution de  $\text{SO}_3$  dans l'air est fixé à 4 - 6 - 8 et 10, pour chaque taux de dilution, le rapport molaire  $\text{SO}_3$  /DDB prend des valeurs de 1,00 à 1,20.

Le degré de conversion de dodecylbenzène en dodecylbenzène sulfonate varie de 95,5 à 99,85% . Les déviations entre les valeurs proposées par le modèle et les valeurs obtenues expérimentalement sont données dans les tableaux déjà cités.

Notons que pour le réacteur de 2 m, le résultat correspondent à un taux de dilution de 6% et un rapport molaire de 1,2 est donné à titre indicatif.

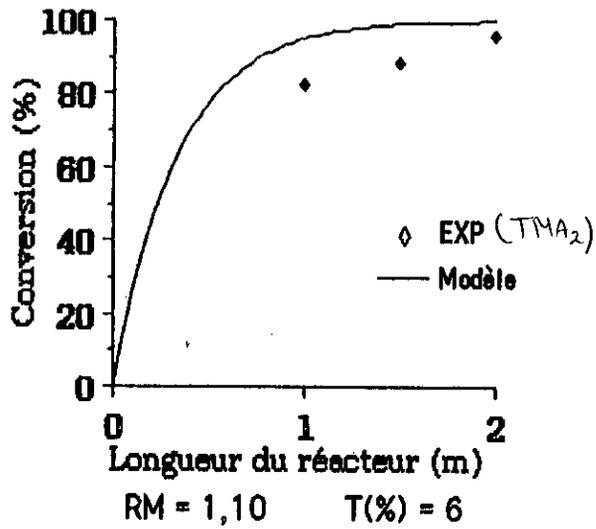
Les figures (VI - 1 à VI -8) donnent une comparaison entre les valeurs obtenues expérimentalement et les valeurs données par le modèle pour des taux de dilution de 6,8 et 10 pour quelques rapports molaire.

Pour le réacteur de 1m, nous remarquons que les déviations sont importantes, cela peut être dû à la présence de l'huile libre.

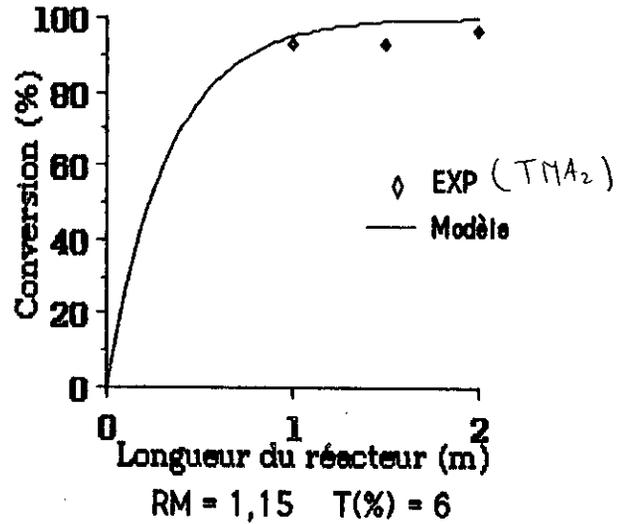
Le réacteur de 2 m présente de faibles déviations, selon nous ce réacteur est suffisant pour atteindre les conversions élevées (faible teneur en huile libre).

Ces figures permettent de déterminer, par simple lecture, la conversion pour une longueur donnée pour des conditions opératoires bien définies

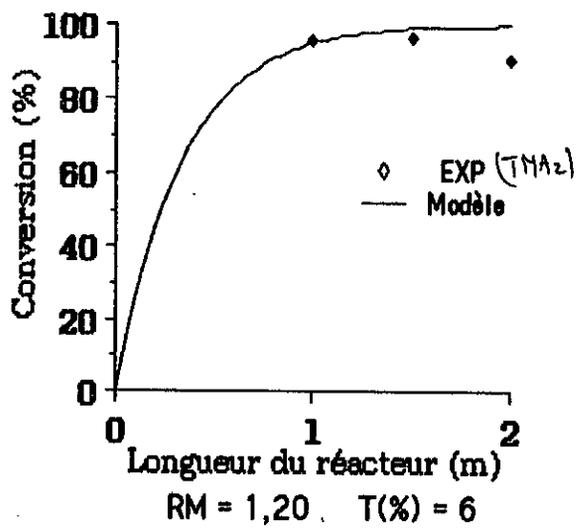
Contribution à une modélisation de la réaction de sulfonation dans un réacteur à film tombant



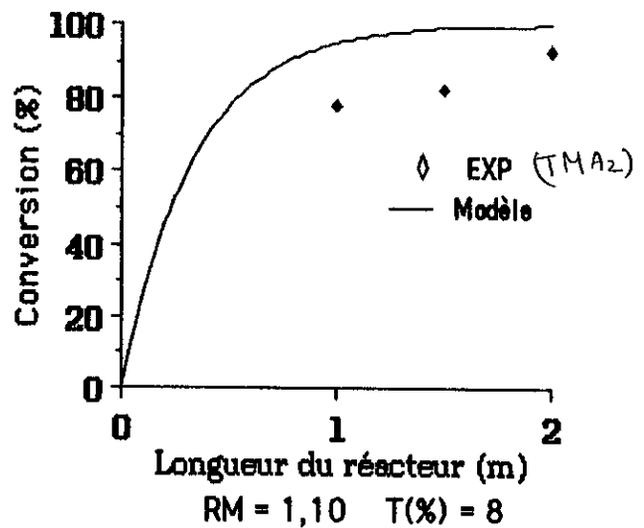
Graphe (VI - 1)



Graphe (VI - 2)

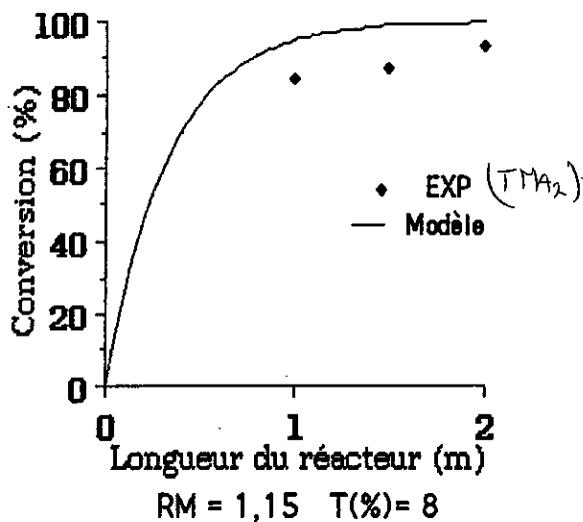


Graphe (VI - 3)

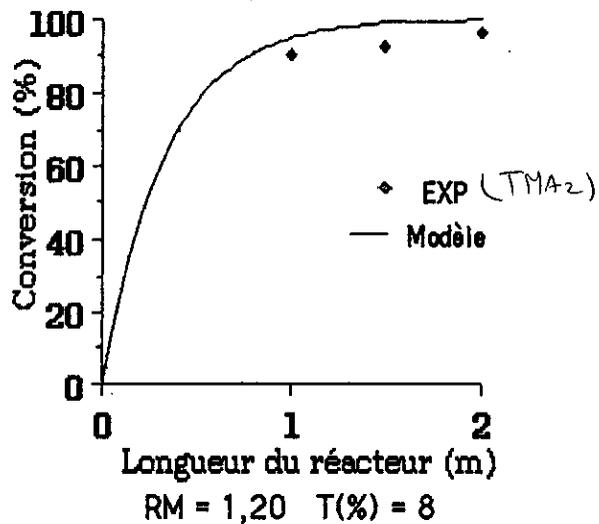


Graphe (VI - 4)

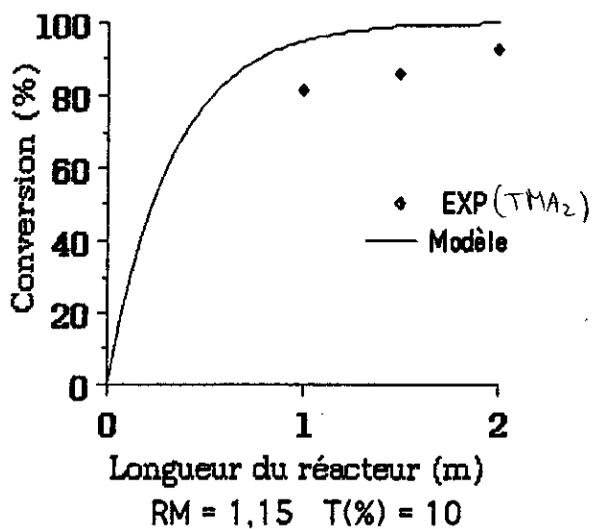
Graphes (VI - 1 à VI - 4) : Evolution de la conversion en fonction de la longueur du réacteur.



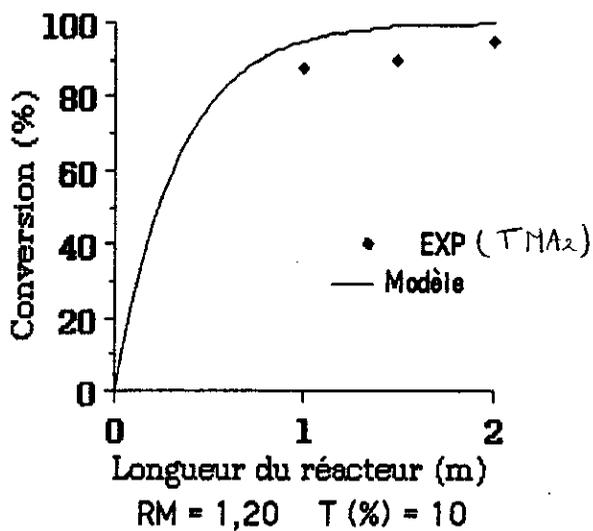
Graphe (VI - 5)



Graphe (VI - 6)



Graphe (VI - 7)



Graphe (VI - 8)

Graphes (VI - 5 à VI - 8) : Variation de la conversion en fonction de la longueur du réacteur.

**VI - Evolution du rendement en matière active en fonction du rapport molaire :**

Une autre façon permet de prévoir le rendement en matière active; elle consiste à établir une corrélation donnant l'évolution du rendement en matière active anionique en fonction du rapport molaire à une longueur et taux de dilution constant.

A partir des résultats expérimentaux obtenus pour des longueurs de 1; 1,5 et 2 m; nous établissons les corrélations TMA<sub>2</sub> - Rapport molaire.

Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant:

T(%)	Equation	L	a	b	c	d	R <sup>2</sup>
6	$Y = aZ^3 + bZ^2 + cZ + d$	1,00	- 6600,00	4	4	-2,4228	0,980
		1,50	- 1200,00	3817,1	- 3936,7	1397,0	1,000
		2,00	-2680,0	8634,0	-9233,2	3372,1	1,00
8		1,00	- 400,00	1491,4	- 1718,1	695,79	0,999
		1,50	- 66,667	185,71	- 60,405	12,856	1,000
		2,00	3340,0	4,00	4,00	-2,8847	0,999
10		1,00	866,67	- 2762,9	3028,1	- 1065,1	1,000
		1,50	66,667	- 382,86	697,12	-4404,30	0,999
		2,00	3246,7	4,00	4,00	-310,890	0,999

Tableau (VI - 5) : Variation du rendement en matière active en fonction du rapport molaire.

Ce tableau nous permet d'avoir une idée générale sur l'évolution de la teneur en matière active en fonction du rapport molaire dans un réacteur à film tombant pour des longueurs de 1; 1,5 et de 2 m , et pour des conditions expérimentales bien définies.

Z : Rapport molaire.

Y : TMA<sub>2</sub>.

## **CONCLUSION**

Le travail réalisé dans le cadre de ce mémoire, se situe dans une étude générale des paramètres opératoires influençant la qualité du produit de la sulfonation du dodecylbenzène par le mélange Air - SO<sub>3</sub> gazeux dans un réacteur à film tombant .

Les essais de sulfonation effectués avaient pour objectif principal , la détermination des conditions opératoires permettant l'obtention d'un produit d'une meilleure qualité avec un maximum de matière active pour un réacteur de 2 m . (les réacteurs de tailles 1 m et 1.5 m, ayant fait l'objet des travaux précédants) .

Le meilleur résultat est obtenu pour un rapport molaire SO<sub>3</sub> / DDB de 1,05 et un taux de dilution de 4% correspondant à un rendement en matière active anionique de 97,50% .

Les résultats de la sulfonation montrent que :

- Le rendement en matière active du produit synthétisé est favorisé par un grand rapport molaire et un faible taux de dilution .
- Un excès en SO<sub>3</sub> favorise la conversion et conduit à la formation des produits secondaires qui colorent les produits. La couleur KLETT, qui a été mesurée pour tous les échantillons ne semble pas être corrélée avec les paramètres opératoires.

Ce réacteur ( 2 m), selon nous , est suffisant pour atteindre des taux de conversion élevés , et une qualité moyenne du produit (faible teneur , en huile libre , en sel inorganique , mais une forte coloration, si on compare celle-ci à celle spécifiée par les fabricants [26].

Dans la dernière partie de ce travail, nous avons présenté un modèle qui permet de prévoir la conversion réalisée en fonction de la longueur du réacteur. Ce modèle met un certains nombres d'hypothèses parmi lesquelles :

- La réaction est instantanée.
- Absence de SO<sub>3</sub> dans la phase liquide.
- Diffusion de la phase gazeuse vers la phase liquide.
- La diffusion de la phase gazeuse est l'étape limitante.
- Pas de diffusion de la phase liquide vers la phase gazeuse.

Sur le plan purement technique, les difficultés rencontrées résident surtout dans l'étape de production de  $\text{SO}_3$  à cause notamment de la toxicité du  $\text{SO}_2$  et de l'extrême corrosivité du  $\text{SO}_3$ .

De plus pour les débits de la phase gazeuse élevés, correspondant au taux de dilution le plus faible (4%) nous avons observé la formation de bulles, qui se sont avérées néfastes pour le rendement en matière active. Ce phénomène, qui n'a pas été observé auparavant est dû selon nous à la forme du distributeur de gaz qui présente un étranglement à son extrémité (vitesse de sortie des gaz élevée entraînant le décollement du film et la formation ultérieure de bulles).

En perspective, un modèle plus complexe qui, tient compte des phénomènes de transfert de chaleur, et de l'hydrodynamique dans le réacteur peut être élaboré. Il pourra permettre de prédire les profils de température, de viscosité et l'épaisseur du film à l'intérieur du réacteur.

## LISTES DES SYMBOLES

- DDB : Dodecylbenzène.  
D<sub>DDB</sub> : Débit de dodecylbenzène.  
D<sub>SO<sub>3</sub></sub> : Débit de SO<sub>3</sub>  
D<sub>air</sub> : Débit d'air.  
d<sub>DDB</sub> : Densité de DDB.  
d<sub>SO<sub>3</sub></sub> : Densité de SO<sub>3</sub> liquide.  
M<sub>DDBSO<sub>3</sub>NA</sub> : Masse molaire de DDB sulfonate de sodium.  
m<sub>0</sub> : Masse de la prise d'essai .  
S : Stabilité relative de la mousse.  
d<sub>c</sub> : Coefficient de cassage de la mousse.  
T : Molarité de chlorure de benzéthonium.  
TMA<sub>1</sub> : Teneur en matière active par rapport au produit humide.  
TMA<sub>2</sub> : Teneur en matière active par rapport au produit sec.  
T<sub>eau</sub> : Teneur en eau dans le produit neutralisé.  
(%) m/m : Pourcentage massique.  
T(%) : Taux de dilution SO<sub>3</sub> dans l'air.  
VM : Volume molaire aux conditions opératoires.  
t<sub>ed</sub> : Temps d'écoulement de la solution détergente .  
C.M.C : Concentration micellaire critique.  
V<sub>30</sub>, V<sub>180</sub> et V<sub>300</sub> : Volume de la mousse respectivement à 30 secondes, 3 et 5 minutes.  
L : Longueur.  
d : Diamètre intérieur du réacteur.  
THL : Teneur en huile libre.  
TSI : Teneur en sel inorganique.  
LAB : Alkylbenzene Linéaire.  
PA : Alcool primaire.  
PAE : Ether d'Alcools primaires.  
AES : Alcool e ether sulfate .  
AOS : Alpha olefine sulfonates .  
AS : Alcools- sulfates.  
NI : Non ionique.  
B.L.H : Balance lypophile hydrophile .

$\Gamma$  : Excès superficiel de l'agent de surface.  
 $\gamma$  : Tension superficielle.  
 $C$  : Concentration de solution.  
 $R$  : Constante des gaz parfaits.  
 $T$  : Température thermodynamique.  
 $P$  : Pression dans le réacteur.  
LBSA : Alkylbenzène sulfonate linéaire.  
 $K_G$  : Coefficient de transfert de matière.  
 $D_{J-K}$  : Coefficient de diffusion de J dans K.  
 $V_{J-K}$  : Volume atomique de J et K.  
 $\mu$  : Viscosité dynamique de l'air.  
 $\nu$  : Viscosité cinématique de l'air.  
 $u$  : Vitesse linéaire de la phase gazeuse.  
 $\rho$  : Masse volumique de l'air.  
 $Q_v$  : Débit volumique de l'air.

## TABLE DES ILLUSTRATIONS

### FIGURES

Figure I.1 . Répartition de la production des tensio- actifs dans le monde en 1994.	2
Figure I.2 . Structure d'un tensio - actif.	3
Figure I.3 . Tension superficielle en fonction du logarithme de la concentration .	5
Figure I.4 . Schéma d'une micelle hydrophile .	6
Figure II.1. Schéma d'un procédé de sulfonation / sulfatation par le trioxyde de soufre des alkylbenzènes .	15
Figure II.2. Variation de la viscosité de l'acide sulfonique en fonction de la conversion .	22
Figure II.3. Viscosité de l'acide dodecylbenzène sulfonique en fonction de la température.	22
Figure III.1. Caractéristiques principales d'un appareil à film tombant utilisé en tant que réacteur .	27
Figure IV.1. Schéma de l'installation de synthèse de SO <sub>3</sub> liquide .	30
Figure IV.2. Schéma de l'installation de sulfonation .	33
Figure V.1 . Schéma d'un tensio- mètre Prolabo .	49
Figure V.2 . Schéma du montage de pouvoir moussant .	62
Figure VI.1. Variation de la concentration du SO <sub>3</sub> le long du réacteur.	69

### TABLEAU

Tableau I .1 . Relation entre la B.L.H et la fonction d'agent de surface .	4
Tableau II .1. Propriétés physico - chimiques du trioxyde de soufre .	16
Tableau II .2. Comparaison entre la sulfonation des hydrocarbures aromatiques par l'acide sulfurique et le trioxyde de soufre .	19
Tableau III.1. Principaux types de réacteurs de sulfonation les plus utilisés à l'échelle industrielle	25
Tableau III.2. Avantages et inconvénients du réacteur à film tombant .	28
Tableau IV .1. Débits d'air et de trioxyde de soufre pour chaque taux de dilution et rapport molaire .	36
Tableau V .1. Teneurs en matière active anionique par rapport aux produits humides et aux produits secs . Teneurs en eau pour les différents échantillons .	39

Tableau V .2. Résultats expérimentaux de la couleur KLETT et de la teneur en huile libre et en sel inorganique .	45
Tableau V .3. Evolution de la couleur KLETT en fonction du temps .	46
Tableau V .4. Valeurs de la CMC et la tension superficielle correspondantes pour différentes conditions opératoires .	66
Tableau V .5. Volumes de mousses des produits à 30, 180 et 300 secondes après la fin de l'écoulement .	63
Tableau V .6. Pouvoir moussant des produits "stabilité relative (S) , volume initial extrapolé ( $V_0$ ) et le coefficient de cassage ( $d_c$ ) " .	64
Tableau VI .1. Variation de la conversion en fonction de la longueur.	72
Tableau (VI .2 à VI .4). Valeurs du rendement en matière en matière active, conversion, déviation. Teneurs en huile libre et sel inorganique pour des longueurs de 1- 1,5 et 2 m.	73
Tableau (VI-5). Variation du rendement en matière active en fonction du rapport molaire.	77

## ***ANNEXES***

---

## ANNEX A

## Caractéristiques Physico-Chimiques de Dodécylbenzène Utilisé

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

*Colonne : BP1 (diméthyl siloxane) équivalente à une OV 101*

*25 mx 0,22mm x 0,25 um (épaisseur du film)*

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

*Four : 120 à 170° C à raison de 1)C/min*

*Injecteur : 250°C, diviseur de débit 1 :100 ; quantité injectée : 02 ul*

*Détecteur : détecteur de masse HP 5971 A MSD*

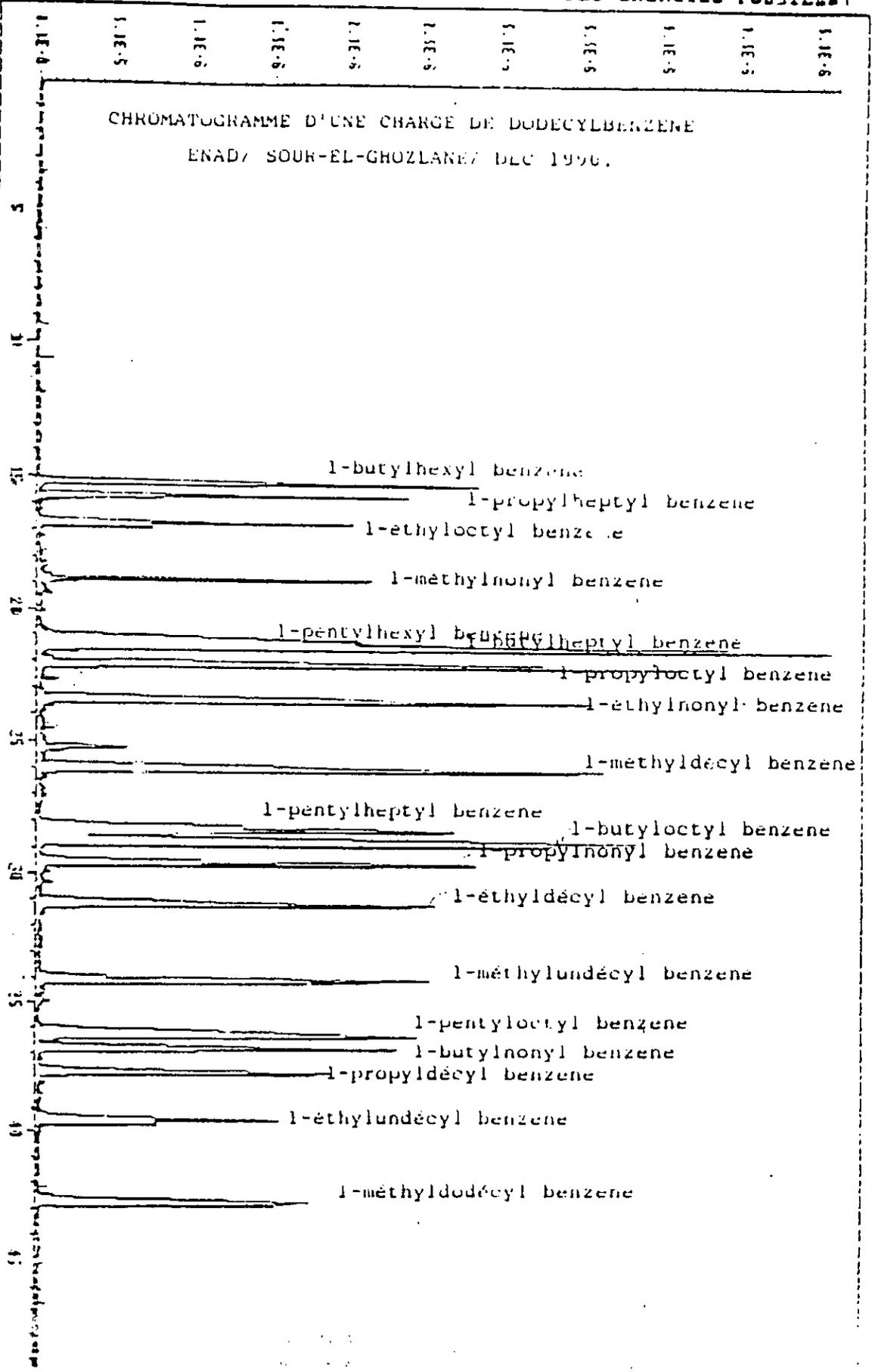
	<i>Méthode de Mesure</i>	<i>Valeur</i>	<i>Observation</i>
<i>Aspect</i>	-----	<i>Transparent</i>	
<i>Densité</i>	<i>AFNOR NFT 60 -11</i>	<i>0,855</i>	
<i>Viscosité, CST</i>	<i>NFT 60 - 100</i>	<i>7</i>	<i>à 20°C</i>
<i>Distillation, °C</i>	<i>NFM 07 - 002</i>	<i>250 - 300</i>	<i>(PENSKY MARTENS)</i>
<i>Pt d'aniline, °C</i>	<i>NFM 07 - 021</i>	<i>15</i>	<i>Moyennes des isomères</i>
<i>Pt d'éclair, °C</i>	<i>NFM 07 - 019</i>	<i>119</i>	
<i>Poids Moléculaire</i>	<i>Spectue de masse</i>	<i>240,5</i>	
<i>Indice de réfraction nd 20</i>		<i>1,483</i>	

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

Les propriétés physico-chimiques du produit sont rassemblées dans le tableau ci-dessous.

Propriété	Méthode de Mesure	Valeur	Observation
Aspect	—	Liquide transparent	
Densité	AFNOR NF T 60 101	0,855	mesurée à 20°C
Viscosité, (cSt)	NFT 60 100	7	Mesurée à 20°C
Distillation, (°C)	NF M 07 002	250 - 300	
Point d'éclair, (°C)	nf m 07 019	119	
Poids Moléculaire	Spectrométrie de masse	240,5	
Indice de réfraction		1,483	
Point d'aniline, (°C)	NF 07 - 021	15	

CHROMATOGRAMME D'UNE CHARGE DE DODECYLBERZENE  
ENAD/ SOUR-EL-GHOZLANEZ DEC 1996.



## ANNEX B

**ETALONNAGE DE LA SERINGUE  
ELECTRIQUE TYPE PHOENIXGF**

<b>Débit affiché (ml/h)</b>	<b>Débit mesuré (ml/h)</b>	<b>Débit mesuré <small>mol/h</small> (ml/h)</b>
58	38,4	0,923
59	39,6	0,951
60	40,8	0,980
61	42,0	1,009
62	43,2	1,0038
63	44,2	1,062
64	44,6	1,073
65	45,0	1,081
66	45,6	1,096
67	45,8	1,100
68	46,0	1.105
69	46,5	1.117
70	47,5	1.141

**DEBITS DE SO3 CALCULES ET AFFICHES**

<b>N° Exp.</b>	<b>Débit de SO3 calculé (ml/h)</b>	<b>Débit de SO3 affiché (ml/h)</b>
1	39,50	59,0
2	41,47	60,6
3	43,45	62,3
4	45,43	65,5
5	47,40	70,0
6	39,50	59,0
7	41,47	60,6
8	43,45	62,3
9	45,43	65,5
10	47,40	70,0
11	39,50	59,0
12	41,47	60,6
13	43,45	62,3
14	45,43	65,5
15	47,40	70,0
16	39,50	59,0
17	41,7	60,6
18	43,45	62,3
19	45,43	65,5
20	47,40	70,0

## ANNEX C

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

## AVANT PROPOS

cette norme présente une large concordance technique avec la norme international ISO 2271 « agents de surface - détermination de la teneur en matière active anionique (Méthode par direct dans deux phases ».

Les divergences sont uniquement d'ordre rédactionnel.

1 - OBJET

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

2 - DOMAINES D'APPLICATION :

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

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

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

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

3 - PRINCIPE :

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

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

Au cours du titrage, le chlorure de benzéthonium déplace de ce sel le bromure de dimidium et celui-ci passe dans la phase aqueuse en quittant la phase chloroformique qui perd sa coloration

rose. Un excès de chlorure de benzéthonium conduit à la formation, avec le colorant anionique, d'un sel qui se dissout dans le chloroforme, auquel il confère une coloration bleu.

#### 4 - REACTIFS :

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

- **Chloroforme**,  $g_{20} = 1.48g/ml$  et distillant entre  $59.5 - 61.5^{\circ}C$ .

- **Acide Sulfurique**, solution 5 N

Ajouter 134 ml d'acide sulfurique  $g_{20} = 1.83g/ml$ , à 300 ml d'eau distillée et diluer à 1 litre

- **Acide sulfurique**, solution à 1.0 N.

- **Hydroxyde de sodium**, solution à 1.0 N.

- **Laurylsulfate de sodium** ou dodécylsulfate de sodium ( $CH_3 (CH_2)_{11}OSO_3Na$ ) solution titrée 0,004 M. Contrôler la pureté du laurylsulfate de sodium et simultanément préparer la solution étalon.

Contrôle de la pureté du laurylsulfate de sodium.

Peser à 1mg près,  $5g \pm 0,2g$  du produit dans un ballon de 250 ml à fond rond, muni d'un col rodé.

Ajouter exactement 25ml d'acide sulfurique et porter à l'ébullition sous réfrigérant à reflux. pendant les 5 à 10 premières minutes, la solution s'épaissit et tend à mousser fortement remédier en arrêtant le chauffage et en agitant le ballon .

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

Après une nouvelle période de dix minutes, la solution se clarifie et la mousse disparaît chauffer de nouveau à reflux pendant 90 minutes.

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

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

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

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

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

$m_1$

Où :

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

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

$m_1$  est la masse, en grammes, du laurylsulfate de sodium à contrôler.  
 $T_0$  est la normalité de la solution d'hydroxyde de sodium

Solution titrée de laurylsulfate de sodium 0,004 M

Peser à 1 mg près ; 1,14g à 1,16g de laurylsulfate de sodium et faire dissoudre dans 200 ml d'eau. Transvaser dans une fiole jaugée, de 1 litre, munie d'un bouchon rodé, et ajuster au volume avec de l'eau.

Calculer la molarité T2 de la solution à l'aide de l'équation :

$$T2 = \frac{m2 \cdot \text{pureté \%}}{288,4 \cdot 100}$$

Où :

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

• **Clorure de benzéthonium**, solution titrée 0,004 M

• **chlorure de benzyl diméthyl** [(p- tétra- méthyle- 1,1,3,3, butyl- phénoxy- 2éthoxy]- 2 éthy] ammonium, monohydraté.

((CH3)3-C-CH2-C-(CH3)2-C6H4OCH2-CH2-OCH2-CH2-N-CH3)2-CH2-C6H5)+Cl<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O.

peser à 1 mg près, 1,75 g à 1,85 g de chlorure de benzéthonium et faire dissoudre dans l'eau.

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

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

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

• **Phénolphtaléine** : solution éthylénique à 10 g /l

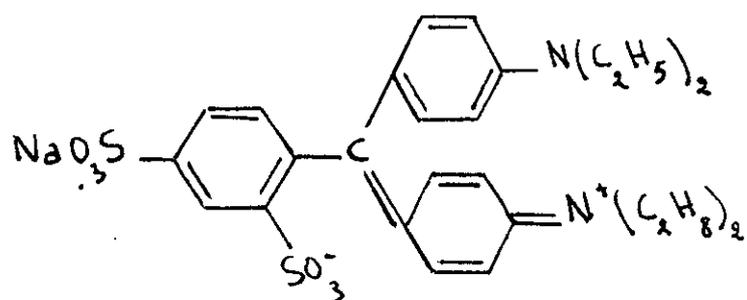
Dissoudre 1 g, de phénolphtaléine dans 100 ml d'éthanol à 95% (v/v).

• **Solution D'indicateur Mixte**

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

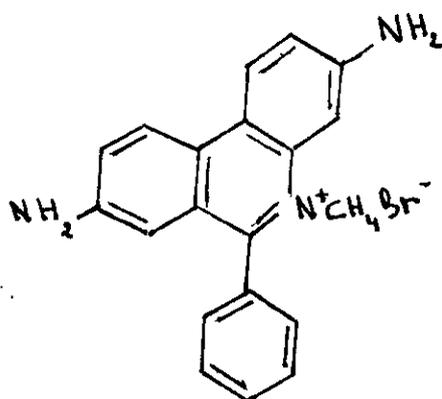
- Bleu disulfine VN150 : (C1 42045).

(sel disodique de l'acide disulfonique - 2,4 diamino diéthyl -4',4'' triphényl méthane).



- Bromure de dimidium

(Bromure de diamino - 3.8 méthyl - 5 Phényl - 6 Phénanthridinium).



- Préparation de la solution mère

peser, à 1 mg près, 0,5g  $\pm$  0,005 de bromure de dimidium dans un becher de 50 ml et 0,25g  $\pm$  0,005g de bleu disulfine dans un second becher de 50 ml.

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

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

- Solution acide d'indicateur mixte

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

## 5 - APPAREILLAGE :

Matériel courant de laboratoire, et notamment :

- Flacons de 200 ml, munis de bouchons rodés, ou éprouvettes graduées de 100 ml munies de bouchons rodés.
- Burettes 25/0,5A NF B 35- 301 et 50/0,1/A NF B 35- 301.
- Fiole jaugée, col rodé 1000/B NF 35- 307.
- Pipette un trait, 25/A NF B35- 305.

## 6 - MODE OPERATOIRE :

### • **Etalonnage de la solution de chlorure de Benzéthonium**

Prendre à l'aide d'une pipette 25 ml de solution 0.004 M Laurylsulfate de sodium, les introduire dans une éprouvette et bien agiter. La couche inférieure est rose. Continuer le titrage, en agitant vigoureusement. Lorsqu'on approche du virage, les émulsions formées pendant l'agitation tendent à se briser facilement. Continuer le titrage goutte à goutte, et en agitant après chaque addition, jusqu'au point final.

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

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

$$T_1 = T_2 \cdot 25 / V_2$$

Où :

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

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

### • **prise D'essai**

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

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

**TABLEAU**  
**Masse de la prise d'essai**

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

• **Détermination**

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

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

Titrer avec la solution de chlorure de benzéthonium.

**7 - EXPRESSION DES RESULTATS :**

→ **Mode de calcul**

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

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

La qualité de matière active anionique, en milliéquivalente par gramme, est égale à :

$$40 \cdot V_3 \cdot T_1 / m_0$$

Où

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

$M$  est la masse molaire de la matière active anionique.

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

$V_3$  est le volume en millilitres, de la solution de chlorure de benzéthonium (46) utilisé pour le titrage d'une aliquote de 25 ml de solution de matière active anionique.

→ **Répotabilité**

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

**→ Reproductibilité**

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

**8 - PROCES - VERBAL D'ESSAI :**

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

*Le procès-verbal d'essai doit indiquer tous les renseignements nécessaires à l'identification complète de l'échantillon.*

## ANNEX D

WITCO RDSINE

**MODE OPERATOIRES D'ANALYSE***Code : EL 420**Créé le : 19/04/1988**Norme**Modifié le .....**Unité KLETTS**Temps standard :**Diffusion non contrôlée**Couleur KLETT**Validé par Jacques ROUSSEL**Unité abrégé KLETTS***1- OBJET :**

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

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

**2 - PRINCIPE :**

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

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

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

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

**3. APPAREILLAGE**

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

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

**4- MODE OPERATIOIRE :**

- Ajuster la longueur du spectrophotomètre à 425 nm très exactement puis régler le zéro d'absorbance avec les compartiments référence et échantillons vides.

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

#### **5 - EXPRESSION DES RESULTATS :**

La Couleur Klett est donnée par la relation :

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

#### **6 - PROCES - VERBAL D'ESSAI :**

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

## ANNEXE E

**Dosage des Insulfonants (Huile Neutre)****a/ - Principe :**

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

**b/ - Appareillage :**

Matériel courant de laboratoire et notamment :

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

**c) Réactif :**

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

**d) - Mode Opératoire :**

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

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

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

## ANNEXE E

→ 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 d'alcool pur (méthanol) et jeter la phase eau-alcool.

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

*E/ - Expression des résultats :*

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

**Poids de la prise d'essai (g)**

# ANNEXE F

## Détermination du sulfate de sodium

### Norme E.N.A.D.

#### a) Principe:

Précipitation des ions sulfates ( $\text{SO}_4^{=}$ ) sous forme de sulfate de baryum, filtration, lavage du précipité et calcination au four à  $800^\circ\text{C}$ .

#### b) Réactifs:

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

#### c) Appareillage:

Matériel courant de laboratoire, et notamment:

- Four électrique pouvant être réglé à  $800^\circ\text{C}$ ,
- Creuset en porcelaine adéquat,
- Papier filtre (Watman 40 ou similaire).

#### d) Mode opératoire:

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

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

Retirer le filtre et le ballon de l'étuve. Remettre le filtre sur le même ballon de 250 ml avec précaution et dissoudre le contenu du filtre avec l'eau distillée acidulée chaude. L'eau acidulée précipite la silice éventuellement présente. Filtrer de nouveau le filtrat en recueillant dans un bécher de 250 ml. Ajuster à 200 ml environ avec l'eau distillée et chauffer le bécher. Ajouter ensuite goutte à goutte, en remuant continuellement, mais doucement, 30 ml de solution de  $\text{BaCl}_2$  à 10%. Laisser reposer à température ambiante.

⇒ Filtrer finalement sur papier filtre. Laver à l'eau chaude acidulée le précipité formé, et pour terminer, à l'eau distillée jusqu'à disparition complète des chlorures (réaction négative du filtrat à  $\text{AgNO}_3$ ).

⇒ Calciner pendant 30 mn environ à  $800^\circ\text{C}$  dans l'étuve, le précipité dans le creuset en porcelaine préalablement calciné et pesé.

#### e) Expression des résultats:

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

$$m_2 - m_1 * \frac{100}{m_0} * \frac{142}{233.34} = \frac{m_2 - m_1}{m_0} * 60.86$$

où:

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

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

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

## ANNEX G

**Pouvoir Moussant  
Norme ISO 696 - 1996****A - Objet et Domaine d'Application :**

*La norme définit une méthode de mesure du pouvoir moussant d'un agent de surface, cette méthode est applicable à tous les agents de surface.*

**B - principe :**

*Mesure du volume de mousse obtenue après la chute d'une hauteur de 450 mm de 500ml d'une solution d'un agent de surface sur une surface liquide de la même solution.*

**C - Appareillage :**

- Une ampoule à décanter d'un litre de capacité ,
- Une éprouvette graduée d'un litre de capacité ,
- Un support constitué par une tige verticale suffisamment longue pour permettre la fixation de l'ampoule à décanter et de l'éprouvette graduée,
- Un tube de montage en acier,
- La parfaite propreté de l'appareil est essentielle à la bonne réussite de l'essai,

**- Matériel courant de laboratoire**

- Epruvette graduée de 500 ml.
- Epruvette graduée ou pipette de 50 ml.
- Fiole jaugée de 100 ml.
- Bêcher

**D - préparation de la solution :**

➔ *Préparer une solution de 2.5g/l avec l'eau du robinet dont la dureté doit être déterminée à 50°C. Ce mélange doit être fait doucement pour éviter la formation de mousse . conserver la solution à 50°C  $\pm$  2°C sans agitation, jusqu'au moment de l'essai.*

➔ *L'âge de la Solution, au moment de l'essai, doit être supérieur à 30 minutes mais inférieur à deux (2) heures.*

**E - MODE OPERATOIRE :**

- L'appareil doit être monter dans un local à l'abri des courants d'air .
- Régler le thermostat du bain pour amener la température de ce bain à  $50 \pm 2^{\circ}\text{C}$ .
- Introduire 50 ml de la solution préparée comme indique ci-dessus dans l'éprouvette en faisant glisser le liquide le long des parois, afin que aucune mousse ne se forme a la surface.
- Fixer l'ampoule à décanter et régler son support afin que les axes de l'éprouvette et du tube de mesure coïncident et que l'extrémité inférieure du tube de mesure soit à 450 mm. Au dessus du niveau de 50 ml de la solution versée dans l'éprouvette graduée.
- Verser dans l'ampoule a décanter, doucement afin d'éviter la formation de mousses, 500ml de la solution d'essai maintenue à  $50^{\circ}\text{C}$  à l'aide de l'éprouvette graduée de 500ml. Le remplissage peut être réaliser en utilisant un entonnoir spécial appuyé sur la paroi intérieure de l'ampoule à décanter.

**F - MESURE :**

- Laisser couler la solution en une seule fois jusqu'à ce que le niveau arrive au trait 150mm.
- Noter le temps d'écoulement (toute mesure dont le temps d'écoulement s'écarte de plus de 5% de la moyenne arithmétique. Les temps d'écoulement relèves doivent être annules .
  - Mesurer exactement le volume de mousse et uniquement de mousses 30 secondes, 3 minutes après arrêt de l'écoulement. Si le niveau supérieur de la mousse présente une dépression au centre, prendre comme lecture la moyenne arithmétique entre le centre et les bords.

## ANNEXE H

Les valeurs du coefficient de transfert de matière  $K_G$  sont données dans le tableau ci-dessous.

N° EXP	T(%) SO <sub>3</sub> / air	RM SO <sub>3</sub> / DDB	Q <sub>v</sub> (ml)	K <sub>G</sub> · 10 <sup>3</sup> (m / s)
6	6	1,00	380	13,25
7		1,05	400	13,80
8		1,10	420	14,38
9		1,15	437	14,86
10		1,20	456	15,39
11	8	1,00	285	10,42
12		1,05	300	10,87
13		1,10	314	11,28
14		1,15	328	11,71
15		1,20	342	12,12
16	10	1,00	228	8,66
17		1,05	240	9,04
18		1,10	250	9,35
19		1,15	262	9,72
20		1,20	274	10,08

Valeurs du coefficient de transfert de matière  $K_G$  .

$$K_G = 0,055 \cdot D^{0,56} \cdot Q_v^{0,83}$$

$$D = 1,18 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \quad (T = 35^\circ \text{C} \quad P = 1,2 \text{ atm})$$



## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

-  J.C DELAHYE  
" Les tensio-actifs", information chimie N°146, Juin, Juillet (1975). [1]
-  W. HERMAN DE GROOT  
" Sulfonation technology in the detergent industry" Edit, Kluwer academic publisher (1991). [2]
-  "Les agents de surface", l'actualité chimique ( AS ) (1996), 2-3-15-22 [3]
-  R. PERRIN et JP - SHAREFI  
"Chimie industrielle", tome 1  
Edit MASSON, Paris, Milan, Barcelone, (1995). [4]
-  A. TRABELSI et M. BOUDIAB  
" Etude de la sulfonation en continu du DDB dans un réacteur à film tombant"  
PFE, ENP, (1996). [5]
-  LUCIEN MARCOU  
" Agents de surface" Technique de l'ingenieur A 7610, (1992). [6]
-  Syndicat national des fabricants d'agents de surface et de produits auxiliaires  
industriels Paris, Avril (1992). [7]
-  F. PUISIEUX et M. SEILLER  
" Les agents de surface et émulsions" tome 1  
Edit Tech et Doc, Lavoisier (1983). [8]
-  S.E. CHITOUR  
" Physico-chimie de surface" Volume 1, OPU, (1992). [9]
-  LUCIEN MARCOU  
" Sulfonation and sulfatation " Technique de l'ingenieur, J 5740 (1996), [10]

-  F. BOUCHAL  
"Réalisation d'une installation de fabrication de détergents"  
Thèse de Magister, ENP, (1996), [11]
-  LE PERRY  
"Hand book of chemistry and physics",  
CHEMICAL RUBBERT COMPANY PRESS, 64 Edition, (1983-84), [12]
-  R. LEANAERTS  
"Séminaire de chimie industrielle" tome 1. UCL, (1977), [13]
-  G. DEVORE  
"Chimie générale, thermodynamique et cinétique"  
Edition VUIBERT, (1996), [14]
-  G. GILBERT  
"Sulfonation and related reactions"  
Edition JHON WILEY et SONS (1965), [15]
-  N. ZAMOUM et O. KACI  
"Etude de la sulfonation en continu du DDB dans un réacteur à filmtombant"  
PFE, ENP (1997), [16]
-  M. PAUBERT  
"Préparation et étude d'agents tensio-actifs dérivés d'acide gras monomères  
et dimères"  
Thèse de Doctorat Génie des procédés, INP TOULOUSE, Juin (1993) [17]
-  A. LANTER et G. MAZZONI  
"Sulfonation and sulfatation technology"  
J. A.M oil chemists soc January (1978), VOL 55, PP (128-129) [18]
-  E. JAMES DAVIS, M. VANOUWER HERK et S. VENKATESH  
"An analysis of the falling film gaz-liquide reaction",  
Chemical engineering science, 1979, VOL 34, PP. 539-550 [19]

-  JEAN-CLAUDE CHARPENTIER  
" Absorption avec réaction chimique" Thechnique de l'ingenieur, J 2640 [20]
-  J. TRAMBOUZE  
" Les réacteurs chimiques" Edition Technip, PP 611-626, (1984). [21]
-  B. DABIR, MR RIAZI, H.R DAOU DIRAD  
" Modelling of falling film reactor" Chemical engineering science,  
VOL - 51, N°11 PP 2553-2558 Greant Britain (1996) . [22]
-  BRUNO VIDON  
" Calcul des réacteurs catalytiques"  
Technique de l'ingénieur J 4630, (1982). [23]
-  T. AHMED ZAID, S.E. CHITOUR  
" Jour, SOC Alg; chim " 1 (2) PP 137 - 149, (1991) , [24]
-  M. PAUBERT and J. P. CANSELIER  
" Sulfonates derived from dimer acids and esters "Tenside surfactants  
detergent, 32, (1995) 1, CARLHANSER VERLAG, MUNCHEN [25]
-  I. TALENS, JM. GUTIERREZ and C. MANS  
" Préparation of colour and other quality parameter in falling film reactor"  
Tenside - surf Edition CARL HANSER Verlong, Munchen, (1993) , [26]
-  R. LEENAERTS  
"Technique de l'ingenieur J 2630, (1988) [27]
-  JOHNSON, J .R. and CRYNES B.L  
Ind . Eng. Chem. process Des Develop, 13 (1974) 66. [28]
-  R. CREID et M. PRAUSNITZ  
" The properties of gases and liquids"  
Mc GRA W-HILL BODE COMPANY Third Edition (1977) , [29]