

10/197

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
Département de Génie Chimique

المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

*En vue de l'obtention du Diplôme
d'Ingénieur d'Etat en Génie Chimique*

THEME

*Etude de la Sulfonation En Continu
Du Dodecylbenzene Dans Un Réacteur
à Film Tombant.*

Proposé par :
Pr. S.E. CHITOUR

Etudié par :
M^{elles} : - N. ZAMOUM
- O. KACI

Dirigé par :
Pr. S.E. CHITOUR
Mr T. AHMED ZAID

Promotion 1997

ENP 10, Avenue Hassen Badi El-Harrach - Alger -

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
Département de Génie Chimique

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

*En vue de l'obtention du Diplôme
d'Ingénieur d'Etat en Génie Chimique*

THEME

*Etude de la Sulfonation En Continu
Du Dodecylbenzene Dans Un Réacteur
à Film Tombant.*

Proposé par :
Pr. S.E. CHITOUR

Etudié par :
N. ZAMOUM
O. KACI

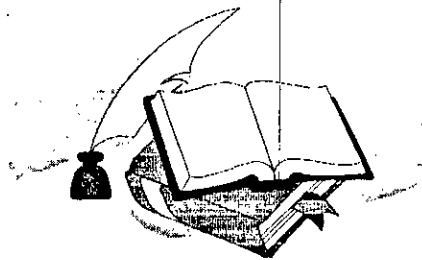
Dirigé par :
Pr. S.E. CHITOUR
Mr T. AHMED ZAID

Promotion 1997

ENP 10, Avenue Hassen Badi El-Harrach - Alger -

**Je pense que les résultats
scientifiques doivent toujours
pouvoir être interprétés en termes
intelligibles à chaque homme
pensant.**

Max Born



Un et accord

le 26/07/97

Dr. Choukri

يهدف هذا العمل إلى دراسة السلفنة المستمرة للدوديسيل بنزين بالمزيج الغازي هواء - ثلاثي أكسيد الكبريت (SO_3) في مفاعل ذو الغشاء الساقط طوله متر ونصف. إن الشروط التجريبية المتمثلة في النسبة المولية SO_3/DDB ونسبة تركيز ثلاثي أكسيد الكبريت في الهواء SO_3 / air المؤثرة في نسبة التحول وكذا نوعية المادة المنتجة قد درست. تأثير طول المفاعل على نسبة التحول قد درست و هذا بمقارنة النتائج المتحصل عليها عند استعمال المفاعل ذو طول متر ونصف مع المفاعل ذو متر التي تم إنجازها في الأعمال السابقة.

Résumé :

Le présent travail a pour objet l'étude de la sulfonation en continue du dodecylbenzen par le mélange SO_3 / Air gazeux dans un réacteur à film tombant de 1.5 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 et la qualité du produit a été recherchée.

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

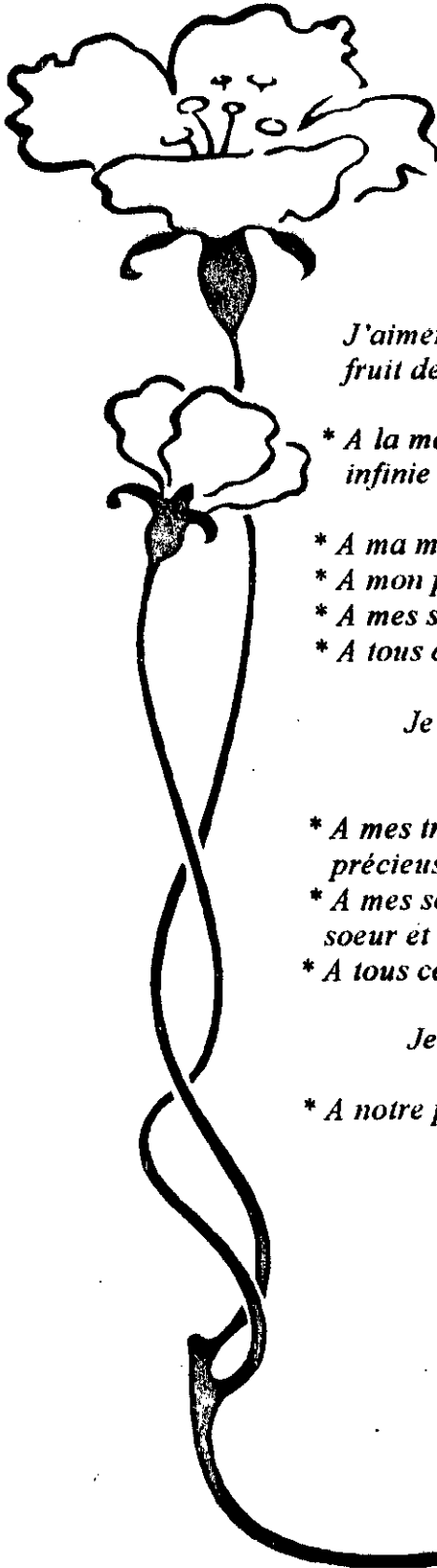
L'influence de la longueur du réacteur sur le taux de conversion a été également recherchée en comparant nos résultats avec ceux enregistrés sur un réacteur de 1 m de longueur.

Abstract :

The aim of this work is to study the continuous sulfonation of a commercial cut of Alkylbenzens with SO_3 / Air mixtures in a falling film reactor of 1.5 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 color has been researched by comparing our results with those obtained with a similar reactor of one meter of length.



DEDICACES

J'aimerais que mes parents trouvent dans cet humble travail le fruit de toute une vie de sacrifice et privation.

- * A la mémoire de mon très cher grand père SAID avec mon infinie reconnaissance.*
- * A ma mère qui demeure un trésor de patience.*
- * A mon père que j'estime beaucoup.*
- * A mes soeurs, ainsi qu'à mes frères.*
- * A tous ce qui me sont très chers et à tous mes amis(es)*

Je Dedie ce modeste travail

NAIMA - NOUARA

- * A mes très chers parents, qui sans leurs amour, patience et précieuse aides, mes projets n'auraient jamais abouti*
- * A mes soeurs Leila et Samia, ainsi qu'à mes frères, ma belle soeur et mon beau frère, on leur souhaitant un avenir plein de succès*
- * A tous ceux qui me sont très chers.*

Je Dedie ce modeste travail

OUAHIBA.

- * A notre pays meurtri, que revienne la paix.*

OUAHIBA & NOUARA.

REMERCEMENTS

Le présent travail a été réalisé sous la direction de M^{re}.C.E CHITOUR, Professeur et Directeur du laboratoire de valorisation des Energies Fossiles à L'ENP, à qui nous adressons nos sincères remerciements pour avoir proposé et dirigé a bien ce travail.

Notre mémoire n'aurait pu être mené sans le suivi de M^{re} T.AHMED ZAID chargé de cours à L'ENP, ses multiples conseils et encouragements nous ont été bien bénéfiques.

Nous tenons à lui exprimer notre profonde gratitude et nos sincères remerciements pour son aide précieuse.

Nous tenons particulièrement à exprimer notre reconnaissance et adresser nos remerciements à M^{re} A. RAHIM, M^{re} M.ZAMOUM et M^{elle} F.BOUCAL pour toute l'aide qui nous ont apporté.

Nous remercions nos enseignants pour la formation qu'ils nous ont prodigué, ainsi que nos camarades et amis(es) de L'ENP.

Nous remercions vivement le président et les membres du jury d'avoir accepter de présider et de juger notre travail.

President	: M ^{elle} BENSMALI	USTHB
Rapporteur	: M ^r CE.CHITOUR	Pr ENP
Examineurs	: M ^{me} F.MEZIANI	CC ENP
	M ^r F.AIOUACHE	MAT ENP
	M ^r T.AHMED ZAID	CC ENP
Invité	: M ^{me} R.DERRICHE	CC ENP

Sommaire

Introduction	1
 <u>partie théorique</u>	
I Généralités sur les agents tensio- actifs.....	3
I.1 Définition d'un tensio-actif.....	3
I.2 structure chimique d'un tensio-actif	3
I.3 Tension superficielle.....	5
I.4 Concentration critique pour la formation des micelles.....	7
I.5 Classification des agents tensio—actifs.....	7
I.6 Matieres premiers utilisées dans la fabrication de la matière active d'un tensio-actif.....	11
I.7 propriétés physico-chimiques des tensio-actifs.....	11
I.8 Applications des tensio-actifs.....	12
II Techniques de la sulfonation.....	14
II.1 La sulfonation.....	14
■ Définition et généralités.....	14
II.2 Agents de sulfatation	15
II.2.1 Le trioxyde de soufre.....	15
II.2.2 Acides sulfuriques et oleum.....	17
II.2.3 Acide chlorosulfonique.....	19
II.3 Sulfonation avec le trioxyde de soufre.....	19
II.4 Procédé de sulfonation en continu.....	21
II.4.1 Aspects fondamentaux de la sulfonation par des mélanges air + SO ₃ gazeux.....	21
II.4.2 fonctionnement du procède en continu.....	22
II.4.3 Avantages et inconvénients de la sulfonation en continu par le trioxyde de soufre.....	24
II.5 sulfonation des alkylbenzenes.....	26
II.5.1 Obtention des alkylbenzenes.....	26
II.5.2 la chimie de la sulfonation des alkylbenzenes linéaires (LAB).....	27
II.5.3 Neutralisation de l'acide sulfonique.....	33
III les réacteurs de sulfonation.....	35
III.1 les différents types de réacteurs de sulfonation.....	35
III.2 Réacteur à film tombant.....	36
III.3 Caractéristiques du réacteur à film tombant	37
III.4 Avantages et inconvénients du réacteur à film tombant.....	38
 <u>Partie expérimentale.</u>	
Itroduction.....	40
I. la remise en marche d'une installation de synthèse de l'agent sulfonant : SO ₃	40
I.1 la remise en marche d'une installation de synthèse de SO ₃ liquide.....	41
I.2 préparation et conservation du trioxyde de soufre liquide.....	43
I.3 Conservation de l'anhydride sulfurique liquide.....	44

II sulfonation en continu d'une coupe de l'alkylbenzene par un mélange gazeux air-SO₃ dans un réacteur à film tombant.

II.1 la remise en marche d'une installation de sulfonation en continu.....	45
II.2 Essais de sulfonation du DDB par un mélange gazeux AIR + SO ₃	47
II.3 Neutralisation de l'acide sulfonique	47
II.4 Caractérisation de la charge à sulfoner	48
II.5 Etude de l'influence des paramètres opératoires sur la qualité des produits synthétisés ..	48

III. ANALYSE ET CARACTERISATION DES TENSIO-ACTIFS SYNTHETISES.....51

III.1 DETERMINATION de la teneur en matière actives anioniques	51
III.2 Détermination de la teneur en eau	52
III.3 Détermination de la couleur Klett.....	56
III.4 Détermination de la concentration critique pour la formation des micelles (CMC)	60
III.5 Pouvoir moussant.....	80
III.6 le vieillissement	89

IV. comparaison entre deux longueurs du réacteur (1m et 1.5 m)

IV.1 COMPARAISON ENTRE DEUX LONGUEURS (1m et 1.5 m).....	90
IV.2 ETUDE DE LA SIMULATION AUX DEUX LONGUEURS 0,75 et 2 m.....	94

CONCLUSION GENERALE96

ANNEXES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

LISTES DES SYMBOLES

D _{DDB}	: Débit de Dodécylbenzène
D _{SO3}	: Débit de SO ₃
D _{air}	: Débit d'air
d _{DDB}	: Densité de DDB
d _{SO3 LIQ}	: Densité du SO ₃ liquide
M _{DDBSO₃Na}	: Masse molaire moyenne de Dodécylbenzène sulfonate de sodium
m ₀	: Masse de la prise d'essai
RM	: Rapport molaire SO ₃ / DDB
S	: Stabilité de la mousse
T	: Molarité du chlorure de benzéthonium
TMA1 (%)	: Teneur en matière active par rapport au produit humide
TMA2 (%)	: Teneur en matière active par rapport au produit sec
T _{eau} (%)	: Teneur en eau dans le produit neutralisé
τ (%)	: Taux de dilution de SO ₃ dans l'air
VM	: Volume molaire aux conditions de travail
t _{ec1}	: Temps d'écoulement de la solution détergente
C.M.C	: Concentration micellaire critique
V ₁ , V ₂ , et V ₃	: Volume de la mousse respectivement à 30 secondes, 3 minutes et 5 minutes
L	: Longueur
THL	: Teneur en huile libre
TSI	: Teneur en sel inorganique
LAB	: ALKYL BENZENE Linéaire
PA	: ALCOOL Primaire
PAE	: Ether d'alcools primaires
AES	: ALCOOL Ether SULFate
AOS	: ALpha OLEfine SULFonates
AS	: ALCOOLS - SULFates
NI	: Non ioniques
Γ	: excès superficiel de l'agent de surface

TABLE DES ILLUSTRATIONS

FIGURES

PARTIE THEORIQUE

FIGURE I.1 STRUCTURE D'UN TENSIO-ACTIF5

FIGURE I.2 TENSION SUPERFICIELLE EN FONCTION DU LOGARITHME DE LA
CONCENTRATION 7

FIGURE II.1 SCHEMA D'UN PROCEDE DE SULFONATION /SULFATATION PAR
LE TRIOXYDE DE SOUFRE20

FIGURE II.2 EVOLUTION DE LA VISCOSITE EN FONCTION DU TAUX DE
CONVERSION25

FIGURE II.3 CARACTERISTIQUES DES REACTEURS ~~DE~~ SULFONATION EN
CONTINU 25

FIGURE II.4 SCHEMA REACTIONNEL DE LA SULFONATION DE LAB 30

FIGURE II.5 VISCOSITE DE L'ACIDE SULFONIQUE EN FONCTION DE LA
CONVERSION 31

FIGURE II.6 VISCOSITE DE L'ACIDE DODECYLBENZENE SULFONIQUE 32

FIGURE II.7 TENSION DE SURFACE, POUVOIR MOUILLANT, POUVOIR
MOUSSANT , STABILITE DE LA MOUSSE EN FONCTION DE LA
LONGUEUR DE LA CHAINE -C DU LAS 32

PARTIE EXPERIMENTAL

FIGURE I.1 SCHEMA DE L'INSTALLATION DE SYNTHESE DE TRIOXYDE DE
SOUFRE.....42

FIGURE II.1 SCHEMA DE L'INSTALLATION DE LA SULFONATION EN
CONTINU42

FIGURE III.1 SCHEMA D'UN TENSIO-METRE PROLABO

FIGURE III.2 SCHEMA DE MONTAGE DU POUVOIR
MOUSSANT81/82

TABLEAU



PARTIE THEORIQUE

TABLEAU I.1 Groupements hydrophile importants	5
TABLEAU II.1 PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DU TRIOXYDE DE SOUFRE.....	15
TABLEAU II.2 PROPRIETES PHYSIQUE DE LA L'ACIDE SULFURIQUE 100%	17
TABLEAU II.3 COMPARAISON ENTRE LA SULFONATION DES HYDROCARBURES AROMATIQUES PAR L'ACIDE SULFURIQUE OU LE TRIOXYDE DE SOUFRE	18
TABLEAU II.4 CARACTERISTIQUES TYPIQUES ET CONDITIONS OPERATOIRES DES REACTEURS COMMERCIAUX A FILM TOMBANT.....	23
TABLEAU III.1 PRINCIPAUX TYPES DE REACTEURS DE SULFONATION LES PLUS UTILISES A L'ECHELLE INDUSTRIELLE	35
TABLEAU III.2 COMPARAISON DES PRINCIPAUX REACTEURS INDUSTRIELS DE SULFONATION A L'ECHELLE INDUSTRIELLE	36
TABLEAU III.3 AVANTAGES ET INCONVENIENTS DU REACTEUR A FILM TOMBANT	38

PARTIE EXPERIMENTALE

TABLEAU II.1 CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUE DU DDB	48
TABLEAU III.1 UN RECAPITULE DES TENEURS EN MATIERE ACTIVE ANIONIQUE PAR RAPPORT AUX PRODUITS HUMIDES (TMA1) ET AUX PRODUITS SEC (TMA2) AINSI QUE LA TENEUR EN EAU POUR CHAQUE ECHANTILLON	53
TABLEAU III.2 UN RECAPITULE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX	57
TABLEAU III.3 UN RECAPITULE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX TMA1, CMC ET LA TENSION SUPERFICIELLE DU PALIER	79
TABLEAU III.4 LES VOLUME DE MOUSSE DES PRODUITS 30 (V_{30}), 180 (V_{180}) et 300s (V_{300}) APRES LA FIN DE L'ECOULEMENT	83

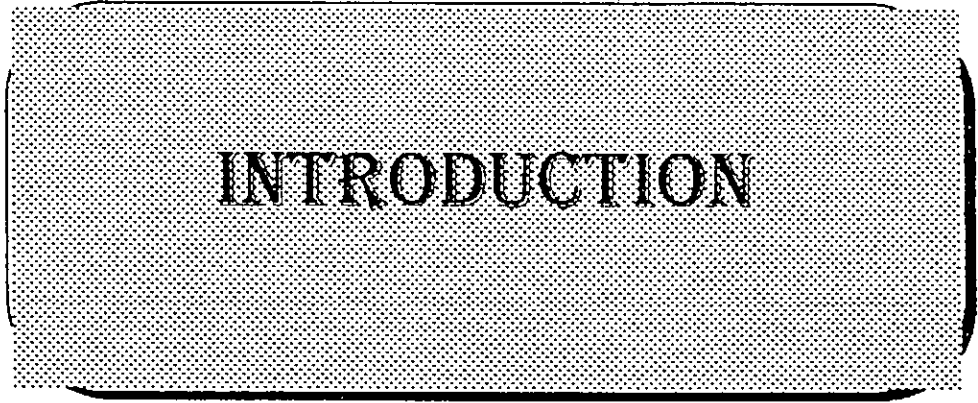
TABLEAU III.5 POUVOIR MOUSSANT DES PRODUITS « STABILITE RELATIVE (S), DE LA
MOUSSE VOLUME INITIAL EXTRAPOLE (V_0) ET LE COEFFICIENT DE
CASSAGE (D) ».....84

TABLEAU IV.1 COMPARAISON DE DEUX LONGUEUR DE REACTEURS 1m ET
1.5 m90

TABLEAU IV.2 ETUDE DE LA SIMULATION AUX DEUX LONGUEURS
0.75 et 2..... 94

TABLEAU IV.3 GAIN STATIQUE ENTRE LES LONGUEURS 0.75 ET 2m95

—sch.



INTRODUCTION

Introduction

La sulfonation est considérée comme l'une des plus importantes réactions de préparation des substances à activité interfaciale. La technologie de la sulfonation donne lieu à une grande variété de types de produits qui dérivent d'un large choix de matières premières. Elle a connu beaucoup de progrès depuis son apparition vers 1875, lorsque les réactions des graisses et des huiles avec l'oléum conduisaient à un mélange brut de sulfonation de couleur noire appelé: Turkey Red oil.

Aujourd'hui, diverses matières premières telles que les alkyles ramifiés, les alkyles linéaires (LAB), les alcools primaires (PA), les éthers d'alcools primaires (PAE), les phénols d'alcools, les gras éthoxylés, les alcools sulfonation 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 [1,2].

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

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

La production annuelle des tensio-actifs anioniques issus de la sulfonation aux USA, Europe de l'ouest et le Japon étant de $25 \cdot 10^5$ tonnes (1991), alors que la production dans le monde est estimée à $40 \cdot 10^5$ tonnes par an. Huit cent installations de sulfonation opèrent dans le monde avec une capacité ^{de} 3000 et 50.000 tonnes par an de tensio-actifs anioniques (de 1991) [1].

L'objectif de notre étude consiste d'une part à étudier la sulfonation en continu du Dodecylbenzene (DDB) par le mélange SO_3 -air dans un réacteur à film tombant de un mètre et demi ($L=1.5\text{m}$) de longueur et ce à l'étude de l'influence des paramètres opératoires à savoir le rapport molaire SO_3 / DDB et le taux de dilution SO_3/air sur le rendement et la qualité du produit synthétisé.

Ce travail fait suite à un précédent travail réalisé sur un réacteur à film tombant de un mètre ($L=1\text{m}$) de longueur [3].

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 SO_2/DDB , taux de dilution SO_2/air , débit d'alimentation, viscosité...) que celles choisies lors de l'étude réalisée précédemment [3].



PARTIE THEORIQUE

CHAPITRE I
GÉNÉRALITÉS SUR LES
AGENTS
TENSIO-ACTIFS

Chapitre I : Généralités sur les agents tensio-actifs

I-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, ce qui détermine un ensemble de propriétés physico-chimiques ou chimiques d'intérêt pratique" [5].

I-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 formées de deux parties d'affinités opposées, une partie est hydrophile ou polaire, compatible avec l'eau, l'autre étant hydrophobe. Ils sont représentés sur la "figure I.1".

La molécule du composé comporte au moins un groupement susceptible d'assurer une affinité pour les surfaces nettement polaires, entraînant le plus souvent la solubilisation dans l'eau et un radical ayant peu d'affinité pour l'eau" [5].

En raison de leur caractère amphiphile, ils développent en solution aqueuse une activité interfaciale, c'est à dire qu'ils s'accumulent dans les surfaces de séparation de la phase aqueuse et de la phase voisine, qu'il s'agisse d'une phase gazeuse, liquide ou solide [5].

La partie hydrophobe est en général un hydrocarbure aliphatique linéaire qui peut comprendre dans sa chaîne des doubles liaisons, des hétéro-atomes ou hétéro-groupes.

Le caractère hydrophobe augmente avec la longueur de la chaîne, tandis que les doubles liaisons, les hétéro-atomes et les hétéro-groupes abaissent en général l'hydrophobie en raison de leurs valences résiduelles [6].

La partie hydrophile de la molécule est, en général, constituée par des groupements acides ou basiques dont l'action polyvalente tient à la présence de valences principales tendant à

former des sels, pas ou à celle de groupes non salifiables dont l'hydrophilie provient de valences résiduelles [6].

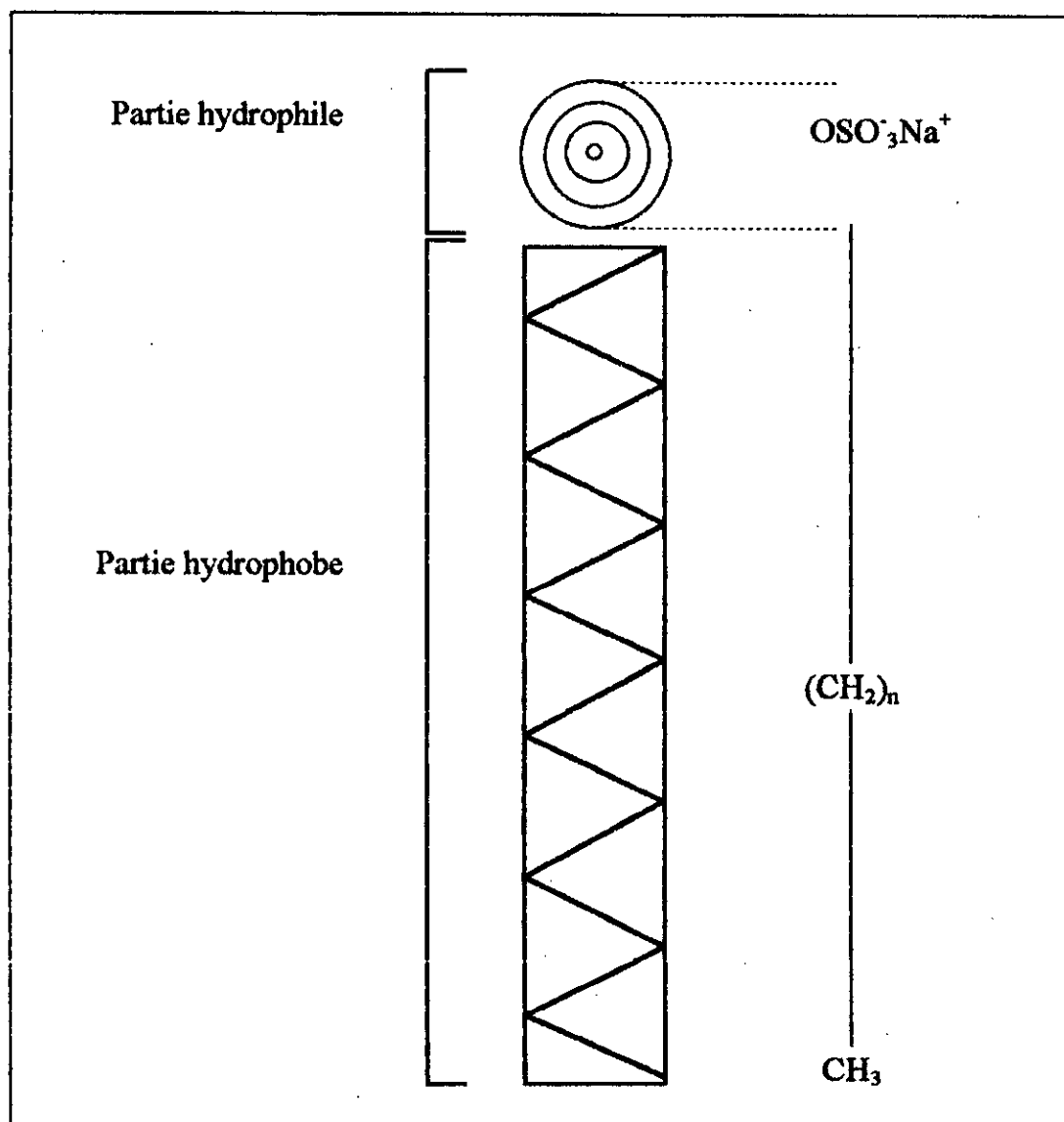


Fig. I.1 : Structure d'un Tensio-Actif [5].

Les groupements hydrophiles les plus couramment rencontrés dans les tensio-actifs sont représentés dans le tableau numéro (I-1) où R désigne quelques groupements hydrophobes, M un cation organique ou inorganique et X un anion (halogène, acétate,...) [7].

Sulfonate	$R SO_3^- M^+$
Sulfate	$R-SO_4^- M^+$
Carboxylate	$R-COO^- M^+$
Phosphate	$R-PO_4^- M^+$
Ammonium	$R_x H_y N^+ X^- \quad (x = 1-3, y = 3 - 1)$
Ammonium quaternaire	$R_4 N^+ X^-$
Bétaines	$R N^+ (CH_3)_2 CH_2 COO^-$
Sulfobétaines	$R N^+ (CH_3)_2 CH_2 CH_2 SO_3^-$
Polyoxyéthylène (PEO)	$R-O CH_2 CH_2 (OCH_2 CH_2)_n OH$
Sucrose	$R-O C_6H_7 O (OH)_3 -O-C_6H_7 (OH)_4$
Polypeptide	$R-NH-CHR-CO-NH-CHR-CO-.....-CO_2H$
Polyglycidyl	$R-(OCH_2 CH[CH_2 OH]CH_2)_n -..-OCH_2 CH[CH_2 OH]CH_2OH$

Tableau I-1 : Groupements hydrophiles importants

GRIFFIN [5] a proposé la notion de B.H.L (balance lipophile-hydrophile) qui est une caractéristique des tensio-actifs. Elle est étroitement liée à la structure de leurs molécules et représente l'équilibre entre les groupements hydrophiles et lipophiles.

Elle est d'autant plus élevée que le groupement hydrophile est plus fort par rapport au groupement lipophile.

Les valeurs élevées de B.H.L correspondent aux tensio-actifs agissant comme détergents et stabilisateurs des émulsions huile/eau.

I- 3 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.

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 :

$$\Gamma = \frac{-1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln c}$$

avec

Γ : excès superficiel de l'agent de surface

γ : tension superficielle

c : concentration de la solution

R : constante molaire des gaz

T : température thermodynamique

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 n° I.2). lorsque la surface est saturée, la tension superficielle ne varie plus avec l'augmentation de concentration (partie DE de la courbe) [7].

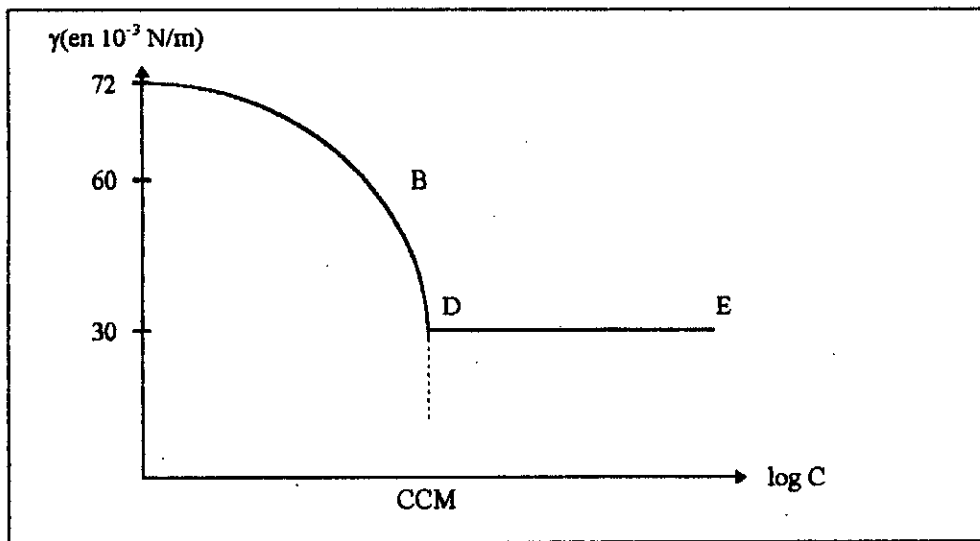


Fig. I-2 : Tension superficielle en fonction du logarithme de la concentration [7].

I- 4 Concentration critique pour la formation des micelles

Le point "D" de la courbe de la figure I-2 correspond à la concentration à partir de laquelle les molécules d'agent de surface, après avoir saturé les interfaces, commencent à se regrouper en micelles, cette concentration critique pour la formation des micelles (CCM) est très importante car :

- ♦ Les propriétés tensio-actives maximales sont obtenues à partir de cette concentration (il faut en effet atteindre et dépasser cette concentration) ;
- ♦ Toutes les courbes de variations des propriétés physiques des solutions d'agents de surfaces (conductivité, tension d'adhésion, tension superficielle, etc..., en fonction de la concentration présentent un point singulier à cette valeur) [8].

I- 5 Classification des agents tensio-actifs

Il est possible de classer les tensio-actifs de différentes manières (importance économique, solubilité dans l'eau, valeur de BHL , propriétés, applications...) [5,9]. Le classement le plus courant est celui fondé sur le caractère ionique de leur groupement hydrophile :

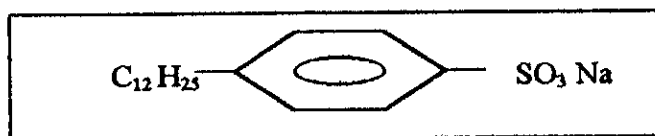
Il existe quatre classes de tensio-actifs [10] :

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

I-5-1 Les tensio-actifs anioniques

Ce sont des composés possédant un ou plusieurs groupements fonctionnels s'ionisant en solution aqueuse, pour fournir des ions organiques chargés négativement et responsables de l'activité de surface [5]. Ils représentent la majorité des produits entrant dans la composition des formulations utilisés pour le lavage [11].

Le dodecylbenzène sulfonate de sodium, principal agent de surface utilisé dans la formulation des détergents ménagers en poudre :



I-5-2 Les tensio-actifs cationiques

La plupart des tensio-actifs cationiques sont des produits azotés. Ils contiennent, d'une part une longue chaîne hydrocarbonée R, chargée négativement et d'autre part un atome d'azote chargé positivement [5]. Ils donnent en solution aqueuse un cation organique tensio-actif et un petit anion, ils comportent essentiellement les sels d'amines grasses et d'ammonium quaternaire.

I-5-3 Les tensio-actifs non ioniques

Ils ne s'ionisent pas en solution, il s'agit de produits obtenus par condensation d'oxyde d'éthylène sur des corps hydrophobes comportant un ou plusieurs hydrogènes actifs : Alcools gras, acides gras, alkylphénols...etc.

I-5-4 Les tensio-actifs amphotères

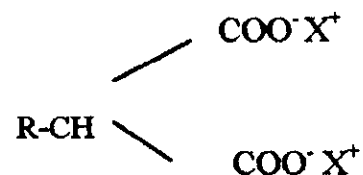
Ce sont des tensio-actifs possédant deux ou plusieurs groupements fonctionnels qui peuvent, selon les conditions du milieu, s'ioniser en solution aqueuse, en conférant au composé le caractère du tensio-actif anionique ou cationique [5]. Ce sont par exemple les alkylamino-acides, alkylbétaines,...etc.

* Principaux tensio-actifs anioniques classés selon leur groupe hydrophile : [12].

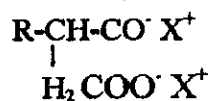
Carboxylates (Savon)



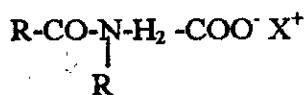
polycarboxylates (Malonates)



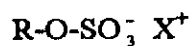
Succinates



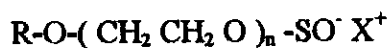
Sarcosides



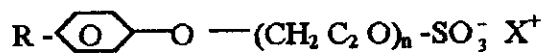
Sulfates



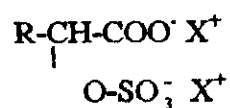
Ethersulfates



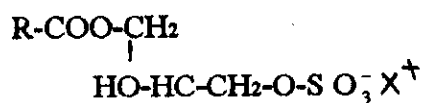
Arylethersulfate



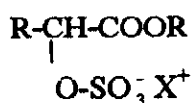
Carboxylates sulfatés



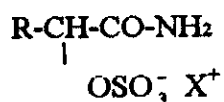
Glycerides sulfatés



Esters sulfatés



Amides sulfatés



Carboxylates sulfonés	$\begin{array}{c} \text{R-CH-COO}^- \text{X}^+ \\ \\ \text{SO}_3^- \text{X}^+ \end{array}$
Aryl sulfonates	$\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3^- \text{X}^+$
Esters sulfonés	$\text{R-COO}-(\text{CH}_2)_n-\text{SO}_3^- \text{X}^+$
Amides sulfonés	$\begin{array}{c} \text{R-CON}-(\text{CH}_2)_n-\text{SO}_3^- \text{X}^+ \\ \\ \text{R} \end{array}$
Esters sulfonates	$\begin{array}{c} \text{R-CH-COOR} \\ \\ \text{SO}_3^- \text{X}^+ \end{array}$
Carboxylamidesulfonates	$\begin{array}{c} \text{R-CH-COONH}_2 \\ \\ \text{SO}_3^- \text{X}^+ \end{array}$

I-6 Matières premières utilisées dans la fabrication de la matière active d'un tensio-actif

Les matières premières de base employées dans la fabrication des tensio-actifs sont les suivantes [6]:

- 1- Huiles et graisses naturelles (alcool gras, acides gras).
- 2- Hydrocarbures (paraffines, oléfines).

Les huiles et les graisses d'origines végétale et animale sont encore à l'heure actuelle, les matières essentielles de la savonnerie. Ce sont également, les matières premières de la synthèse de substances à activité interfaciale. Les acides gras de synthèse provenant de l'oxydation des paraffines n'ont été utilisés que temporairement. Mais au cours des dernières décennies, l'approvisionnement en matières premières de synthèse s'est de plus en plus déplacé, tendant à quitter les graisses naturelles utilisables en alimentation et soumise à de forte variations de prix, pour s'adresser aux hydrocarbures de synthèse et plus tard aux hydrocarbures d'origine pétroliers.

I-7 Propriétés physico-chimique des tensio-actifs

Grâce d'une part à leur adsorption aux interfaces, et d'autre part à la possibilité qu'ils ont de donner des micelles, les tensio-actifs présentent un certain nombre de propriétés intéressantes. Ces propriétés se traduisent par différents pouvoirs [5], parmi les quels , nous citons :

I-7-1 Le pouvoir mouillant

Le pouvoir mouillant 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 mouillance. A un angle de raccordement nul correspond à l'étalement " .

I-7-2 Le pouvoir émulsionnant

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

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

I-7-3 Le pouvoir moussant

Le pouvoir moussant est le " degré d'aptitude moussant " .

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

I-7-4 Le pouvoir détergent

Le pouvoir détergent est le " degré d'aptitude d'un agent de surface ou d'un détergent à promouvoir la détergence " .

Les normes AFNOR (NFT 73 -000) et ISO 862 définissent la détergence comme :

" Un processus selon lequel des salissures sont détachées de leur substrat et mises en solution ou en dispersion. Au sens ordinaire, la détergence a pour effet le nettoyage de surfaces. Elle est la résultante de la mise en oeuvre de plusieurs phénomènes physico-chimiques " [13].

Le phénomène de détergence est extrêmement complexe et comprend au moins trois phases principales :

- a) Mouillage de la salissure et son support.
- b) Rupture de la liaison salissure-support.
- c) Dispersion de la salissure et maintien en suspension. Le pouvoir détergent d'un agent de surface ne peut pas être défini en valeur absolu car il dépend de nombreux facteurs :

- ◆ Nature de support solide .
- ◆ Nature de la salissure .
- ◆ Condition de lavage : température du bain, milieu, durée d'agitation, volume, pH...etc[8].
- ◆ Présence d'additifs : sels, agents complexants [12].

I-8 Applications des tensio-actifs

Les tansio-actifs sont utilisés dans de nombreuses activités industrielles et domestiques, où ils sont :

- ◆ Soit des matières premières de base pour la formulation de spécialités à usage ménager : détergents, shampoing, produits d'entretien,...etc.
- ◆ Soit des produits auxiliaires industriels facilitant certaines opérations de fabrication.

Applications dans l'industrie pétrolière :

Les produits à activité interfaciale sont utilisés comme mouillant, dispersant et anticorrosifs dans les liquides de forage, dans l'obtention de l'huile secondaire de gisements épuisés et comme désémulsionnants de la mise en oeuvre de l'huile brute [6].

*** Lubrification :**

Les huiles lubrifiantes contiennent des additifs (agents de surface pour milieu non aqueux) qui, grâce à leur forte tension d'adhésion vis à vis des métaux, évitent la rupture ou le décollement du film huileux sous l'effet de fortes contraintes [8].

*** Flottation des minerais :**

Il s'agit d'un procédé d'enrichissement des minerais en milieu aqueux cet enrichissement est lié à la propriété que possèdent les bulles gazeuses, au sein d'une solution, d'entraîner avec elles les petites particules lorsque celles-ci sont hydrophobes [8].

Plusieurs d'autres applications utilisant les tensio-actifs, dont on peut citer :

- ◆ Application aux industries du bâtiment .
- ◆ Application en cosmétiques .
- ◆ Application dans l'industrie alimentaire, ...etc.

CHAPITRE II
TECHNIQUE DE LA
SULFONATION

II-1 La sulfonation :

* Définitions et Généralités

Le terme " Sulfonation " désigne la réaction chimique permettant d'introduire un groupement sulfonique $-SO_3H$ dans une chaîne directe carbone-soufre [14], donnant une gamme de dérivées dites Acides sulfoniques.

Les acides sulfoniques RSO_3H ont une grande importance industrielle comme détergents, sous forme de sels de sodium ' RSO_3Na '. Un pouvoir détergent optimal est atteint si R est un groupe très soluble (RH) dans les huiles et les graisses.

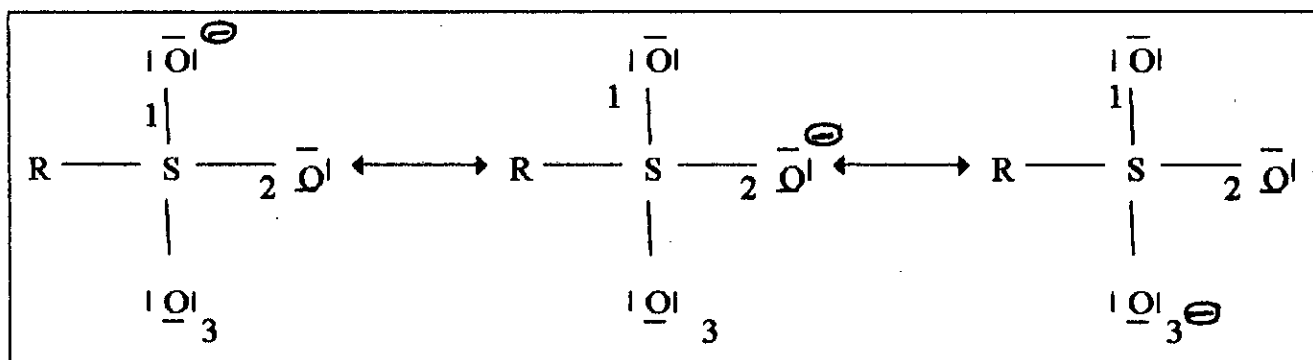
Des groupements acides sulfoniques sont souvent introduits dans des molécules organiques quand on veut accroître leurs solubilité dans l'eau, ceci est particulièrement important dans l'industrie des colorants, et des produits pharmaceutiques[14,15].

Les acides sulfonique sont des acides forts dont la force est comparable à celle des acides sulfuriques et perchloriques[15,16].

Les dérivées sulfoniques sont caractérisées par la présence d'un groupement sulfonique dont lequel l'atome de soufre est directement lié à un atome de carbone:



L'ion sulfonique est stabilisé par effet de mésomérie symétrique.



II-2 Agents de sulfonation

II-2-1 Le Trioxyde de soufre :

Le Trioxyde de soufre existe sous forme monomère mais présente aussi plusieurs formes polymères. La molécule de SO_3 est plane, triangulaire et symétrique.

Le trioxyde de soufre est un liquide incolore à température ambiante, il se solidifie très facilement lorsque la température devient inférieure à 18°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 α) qui ne peut être fondu et se sublime à 80°C [17] engendrant de fortes variations de pression, ce qui rend la manipulation de SO_3 extrêmement dangereuse, en raison de son caractère particulièrement agressif.

Comme la forme γ (monomère) bout à $44,5^\circ\text{C}$ et que la tension de vapeur n'est pas négligeable dès que l'on approche de 30°C , la conservation du trioxyde de soufre pur se fait idéalement vers $20-26^\circ\text{C}$.

Le SO_3 liquide peut être stabilisé (Empêchement de la polymérisation en solide) à l'aide de très faibles quantités (0.1% en masse) de dérivés du Bore, du Phosphore ou du soufre, cette forme liquide est connue sous le nom commercial de "Sulfan", produit dont la température d'ébullition est de $44,5^\circ\text{C}$.

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

Nom	trioxyde de Soufre
masse moléculaire(g)	80
densité liquide à 20°C en g/ml	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°C)	0,515
chaleur de la réaction(kj/kg s)	ΔH -3063-3043-3018-2990
$SO_2 + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow SO_3 + \Delta H$	T(°c) 327 427 527 627
constante d'équilibre	Kp 397 48.1 0.53 2.63
	T°C 400 500 600 700
chaleur de dilution(cal/g)	504
viscosité (centipoise,30°C)	1.524

II-2-1-1 Obtention de l'anhydride sulfurique :

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 en question d'utiliser l'anhydride à l'état pur sans dégrader la matière à sulfoné et surtout sans que le contrôle de la réaction échappe aux moyens des techniques industrielles. Un diluant doit être donc utilisé et c'est souvent de l'air déshydraté dont le point de rosée a été réduit aux environs de -50°C par passage sur tamis moléculaires.

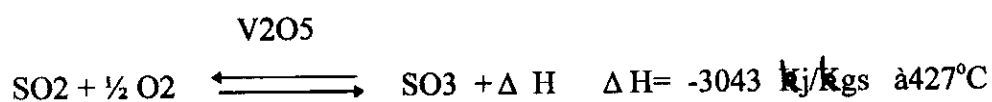
Le mélange SO_3 /air sec contient généralement 5 à 12% de SO_3 , l'optimum pour la majorité des réacteurs employés étant de 7 % de SO_3 .

Le gaz de conversion est l'une des voies les plus utilisées dans l'industrie pour l'obtention du SO_3 .

En effet toute source d'anhydride sulfureux peut servir à la production d'anhydride sulfurique, l'oxydation qui est à faire du SO_2 en SO_3 étant aisée par voie catalytique.

Ce sont principalement les pyrites FeS et surtout le soufre qui par combustion, sont générateurs d'anhydride sulfureux [19]. La conversion du SO_2 en SO_3 est une réaction réversible et très exothermique.

Le gaz SO_2 préalablement débarrassé des impuretés est oxydé à $400-600^\circ\text{C}$ en présence de catalyseurs(Pt, V_2O_5) par l'oxygène suivant la réaction :



L'élévation de la température déplace l'équilibre vers la gauche selon le principe de Van'THOFF et CHATELIER, il devient alors nécessaire d'évacuer la chaleur excédentaire qui est utilisée pour chauffer le gaz envoyé vers le catalyseur.

La vitesse de la réaction augmente avec l'élévation de la température puis elle commence à ralentir lorsqu'elle s'approche de l'équilibre la réaction s'arrête lorsque 60 à 70 % du SO_2 est converti en SO_3 à une température de 430°C [1].

II-2-2 Acides sulfuriques et oleum :

Considérés comme les plus anciens agents de sulfonation, et sont encore utilisés dans l'industrie des détergents [18]. L'acide sulfonique à 66°C baume (96% en masse) est la qualité commerciale courante. La concentration de ces acides peut être réglée par dilution ou par adjonction d'oleum. [14]

Les propriétés physiques de l'acide sulfurique 100% (monohydrate H_2SO_4) sont données par le tableau suivant [18]

Tableau : II.2 Propriétés physiques de l'acide sulfurique 100% [18]

Gamme d'ébullition ($^\circ\text{C}$)	290 -317
Point de congélation ($^\circ\text{C}$)	-10,37
Densité ($\frac{15}{4}$)	1,8356
Chaleur spécifique (225°C)	0,332
Chaleur de vaporisation kcal / kg	122,32
Viscosité (cp. 25°C)	25,54

Le tableau II.3 donne quelques indications sur la réaction de sulfonation en utilisant comme agent sulfonant, l'acide sulfurique où le trioxyde de soufre.

facteur de la réaction	H ₂ SO 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	quelque fois élevée
point d'ébullition	290-317°C	44.5°C
solubilité dans les solvants halogènes	très faible	miscible

Tableau II.3 : comparaison entre la sulfonation des hydro-carbures aromatiques par l'acide sulfurique où le trioxyde de soufre [18].

Les oléums occupent les positions intermédiaires, les deux qualités courantes de l'oléum sont à 20 et 65% ; l'oléum à 65% se cristallise facilement et doit être stocké à chaud (plus de 35°C) [14].

Les avantages majeurs cités pour SO₃ dans le tableau II.3 à savoir, une réaction complète avec une cinétique élevée et la non nécessité d'apport d'énergie pour l'achèvement de la sulfonation font augmenter l'intérêt de ce réactif.

D'autre part les inconvénients tels que, une grande viscosité et une réaction fortement exothermique peuvent être dominés par le choix des conditions de la réaction où par l'utilisation d'un solvant [11].

II-2-3 Acides chlorosulfoniques :

L'acide chlorosulfonique est utilisé dans l'industrie des détergents pour la sulfonation des alcools gras et les produits de condensation de l'oxyde d'éthylène, alcools gras d'ethoxylates et avec tout produit qui contient le groupement $-OH$ et qui est disponible de s'attacher au groupe SO_3H [1,14].

Il est préparé par réaction entre le chlorure d'hydrogène et le Trioxyde de soufre [18] liquide à température ambiante et bout à $152^\circ C$ en se décomposant en SO_3 et HCl . Il se solidifie à $80^\circ C$, et possède donc une plage de conservation qui ne nécessite aucune précaution de température dans un laboratoire. D'autre part il réagit beaucoup moins violemment que SO_3 avec les composés insaturés.

II-3 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 $-SO_3^-$. Dans le produit final, le soufre est lié à trois atomes d'oxygène et se trouve au degré d'oxydation +6 [20].

Il existe deux types de procédés de sulfonation [14]:

- ♦ les procédés de sulfonation en discontinu .
- ♦ les procédés de sulfonation en continu .

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

- ♦ sulfonation de la matière organique .
- ♦ neutralisation de l'acide sulfonique .

La réaction de sulfonation est caractérisée par :

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

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

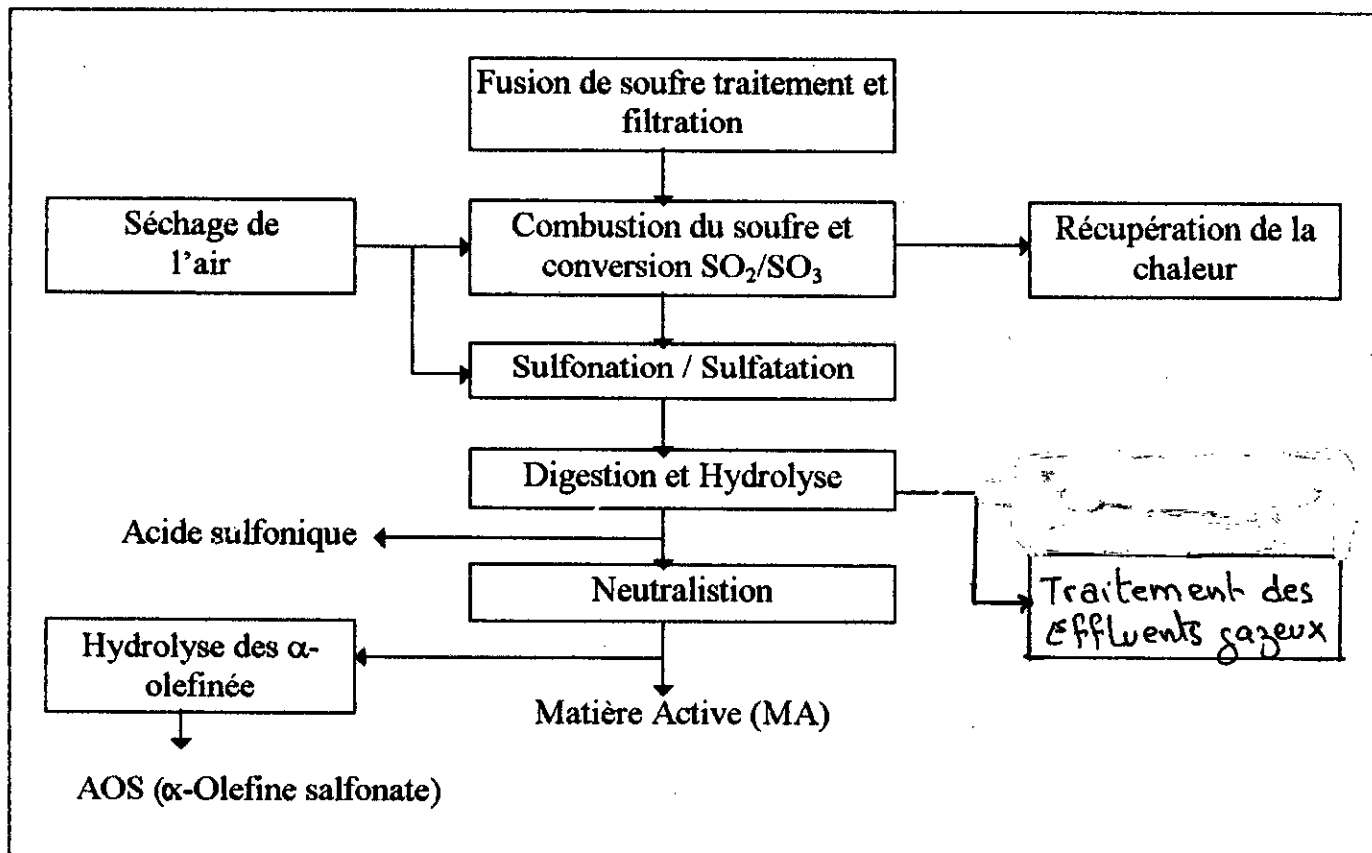


Fig. II.1 : Schéma d'un procédé de sulfonation/sulfatation par ^{le} trioxyde de soufre

Le réacteur à film tombant est assez utilisé pour la réaction de sulfonation, a la sortie du réacteur, le gaz d'échappement (SO_3) est séparé de l'acide organique, il contient des faibles quantités de SO_2 non converti, SO_3 non réagit et l'acide organique entraîné, ce gaz doit-être nettoyé avant sans émission dans l'atmosphère ambiant [18].

Selon la nature de la charge organique et l'acide organique, des réactions supplémentaires sont nécessaires avant la neutralisation de l'acide organique.

Les alkyl benzène sulfonate (LAB SO_3H) passe par l'étape de vieillissement afin de convertir les sous produits à LABSA (linear alkyl benzen sulfonic acid) désiré, d'autre part l'hydrolyse est nécessaire pour convertir l'anhydride formé en LABSA.

L'alcool et Alcools oxylate d'acide doivent être neutraliser le plus rapidement possible pour éliminer les sous produits formés lors des réactions consécutives .

Après l'hydrolyse et le vieillissement (murssissement) LABSA est un produit stable qui peut être stocker et transporter [18].

La réaction de neutralisation peut se faire par les alcalines telque la soude caustique (NaOH), l'amoniaque et les carbonates de sodium, la soude caustique diluée est la plus utilisée. La réaction entre la soude diluée et la pate (de 40 à 70% de détergent active DA) dépends de la nature de l'acide organique[18].

La neutralisation avec l'acide caustique est caractérisée comme suit [18]:

- ◆ La réaction entre l'acide organique et la soude caustique est instantanée.
- ◆ Des réactions indésirables peuvent se produire si la micro-dispersion de l'acide organique dans la soude caustique est très faible.
- ◆ Un gel peut se former à de hautes températures,
- ◆ La réaction est extrêmement exothermique .

II-4 Procédé de sulfonation en continu

II-4-1 Aspects fondamentaux de la sulfonation par des mélange air+SO₃ gazeux

Au moyen des réactions de sulfonation, le groupement hydrophile $-\text{CSO}_3^-$ est introduit dans les composés organiques avec les chaînes hydrophobes. L'agent sulfonant SO_3 est l'un des plus utilisé, car il a un double avantage par rapport aux autres agents : l'acide sulfurique ou l'oléum. D'une part il réagit stoechiométriquement avec la charge organique, et d'autre part, il ne génère pas de produits secondaires [21].

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%) [22].

Pour la production des détergents ménagers, la couleur et l'absence de sous-produits indésirables sont importantes, par conséquent, l'optimisation du réacteur implique le maintien des températures à des niveaux suffisamment bas [23].

Une couleur KLETT de 60 au moins (sur 5% de solution active) est nécessaire pour beaucoup d'applications [22].

Il est essentiel de maintenir la concentration de SO_3 suffisamment basse dans le mélange de gaz et que le gaz soit amené à un contact uniforme avec le réactif liquide aussi vite que possible.

La chaleur de réaction avec la vapeur SO_3 dans la sulfonation est d'environ 40 kcal par mole de SO_3 , pour la plus part des composés organiques dans la gamme des détergents.

L'évacuation de la chaleur doit être très rapide dans le but de maintenir la température à des valeurs compatibles avec la viscosité ou le point de congélation de la phase liquide et de restreindre au minimum les surchauffes locales. [22].

II-4-2/ fonctionnement du procédé en continu :

Le tableau II-4 montre le fonctionnement typique des variables et les caractéristiques des sulfonateurs commerciaux à film tombant, le procédé pourrait être mieux compris, en examinant la figure (II-2) a noter qu'une partie importante de la réaction se produit sur le premier quart de la longueur du réacteur, avec un temps de séjours gazeux voisin de 0,02 seconde.

Ceci conduit à un pic de température du film (point chaud), d'environ 90°C , qui est plutôt rapidement réduit par le film refroidissant dans les parois compartimentées du réacteur et par le contact simultané avec le grand volume d'air frais qui traverse le réacteur. [24].

Tableau II-4 caractéristiques typiques et conditions opératoires des réacteurs commerciaux à film tombant [24]

paramètres	gamme estimée	gamme estimée (typique)
concentration du gaz SO ₃	2 - 8 %	4 - 5 %
vitesse linéaire du gaz (ft/s)	50 - 200	50 - 125
temps de séjour de la phase gazeuse (s)	0,09 - 0,15	0,1
vitesse d'irrigation (° I,R)	5 - 30	10 - 20
température de l'eau de refroidissement (° F)	40 - 212	75
température a la sortie du produit (° F)	100 - 125	110
température « point chaud » du produit (° F)	115 - 230	150 - 200
chaleur dégagée avec : - eau de refroidissement - phase gazeuse . - le produit		≈ 50% ≈ 40% ≈ 10%

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

L'une des variables importantes contrôlant la performance optimale est la viscosité du film (fig II-2), favorisant ainsi, un bon mélange de réactif et un meilleur transfert de chaleur. La dégradation de la couleur normalement associée à de telles températures, tout comme dans le procédé discontinu, est évitée grâce à la réalisation des temps de contact très courts de l'ordre de quelques 1/100 secondes [24].

Dans le cas où les viscosités de la charge à sulfoné ou de l'acide sulfonique correspondant sont très élevées, les températures de la jackette de refroidissement doivent être suffisamment élevées pour fournir un mélange et un échange de chaleur convenable. Dans certains cas, des compartiments de refroidissement à vapeur ont été utilisés. Les trois quarts restants du réacteur à film sont principalement utilisés pour l'achèvement de la réaction.

Promouvoir

^a IR= lbs . charge/heure/inch de surface circonférentielle mouillée du réacteur.

Il se produit, au fur et à mesure que le produit progresse dans le réacteur, une diminution continue de sa température. [24].

La figure (II.2) montre que la viscosité de l'acide sulfonique du dodécylbenzène à chaîne ramifiée augmente avec le taux de conversion et diminue à mesure que les températures augmentent.

Les températures supérieures à 55°C sont favorables pour maintenir une viscosité à des valeurs faibles, mais l'instabilité et/ou dégradation de la couleur des dérivés d'acide sulfoniques discontinus exclu leur utilisation.[24].

II-4-3 Avantages et inconvénients de la sulfonation en continu par le trioxyde de soufre:

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

Avantages :

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

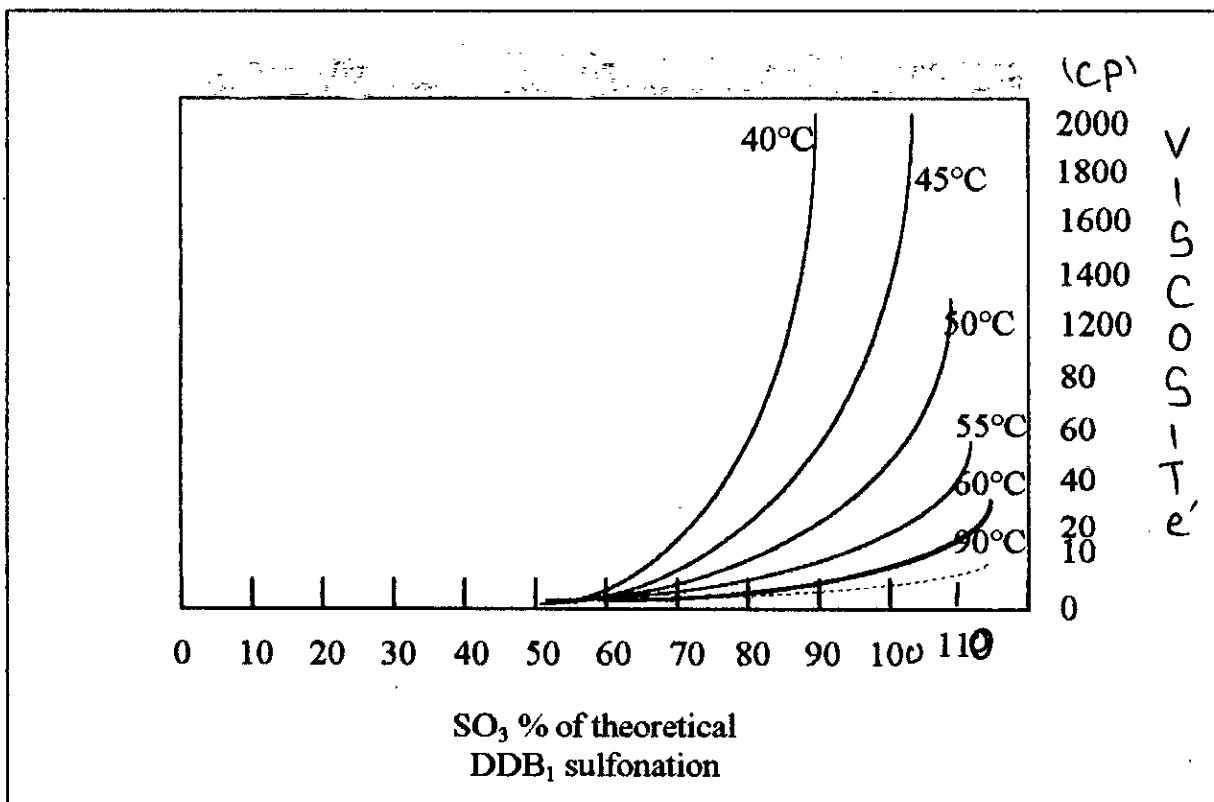


Fig. II.2 : Evolution de la viscosité en fonction du taux de conversion [21]

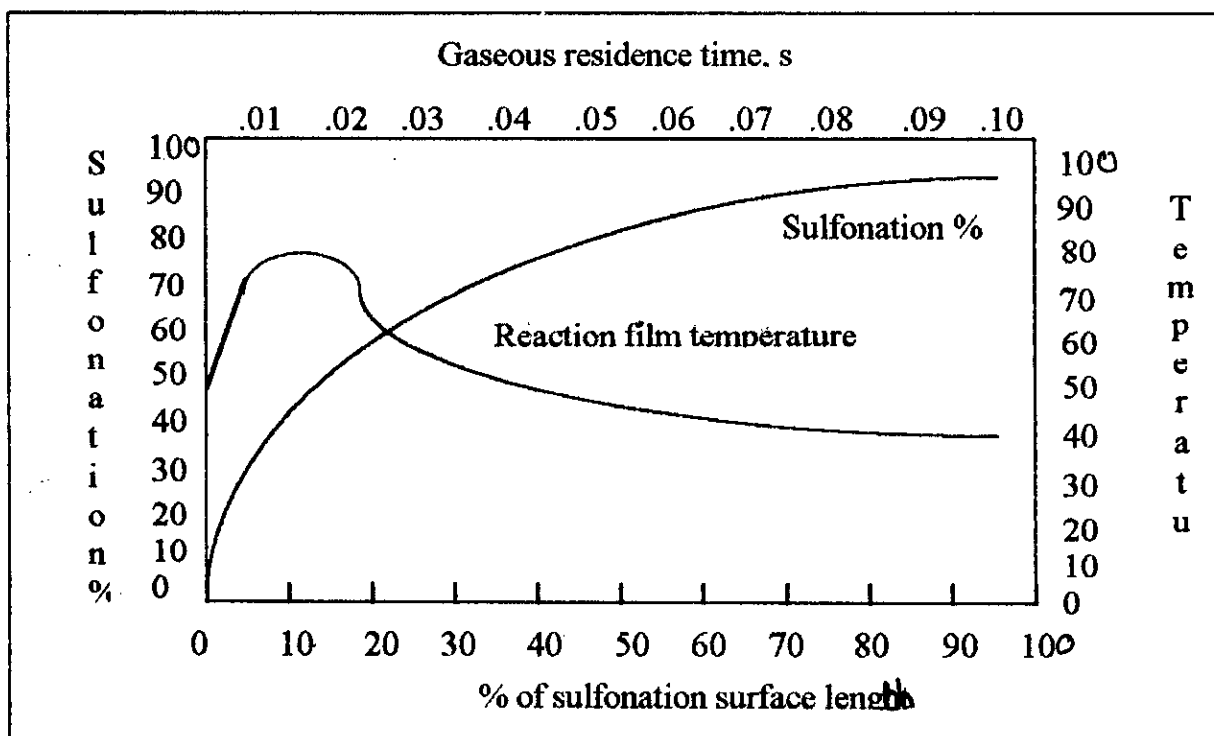


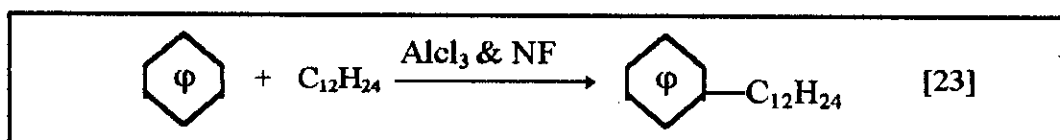
Fig. II.3 : Caractéristiques d'un réacteur de sulfonation en continu [21]

Inconvénients :

- ◆ nécessite un équipement plus sophistiqué.
- ◆ Nécessite de proportionner précisément les réactifs.
- ◆ Moyens de stockage et de manipulation spécialisés pour le SO₃ liquide.
- ◆ L'extrême réactivité de SO₃ peut conduire à des réactions secondaires.
- ◆ Des chaleurs de réactions élevées.
- ◆ Le procédé est mis en point pour fonctionner continuellement, de ce fait, des réservoirs de matières premières adéquates et de produits finis bien dimensionnés sont essentiels.

II-5 Sulfonation des Alkylbenzenes :**II-5-1 Obtention des Alkylbenzenes :**

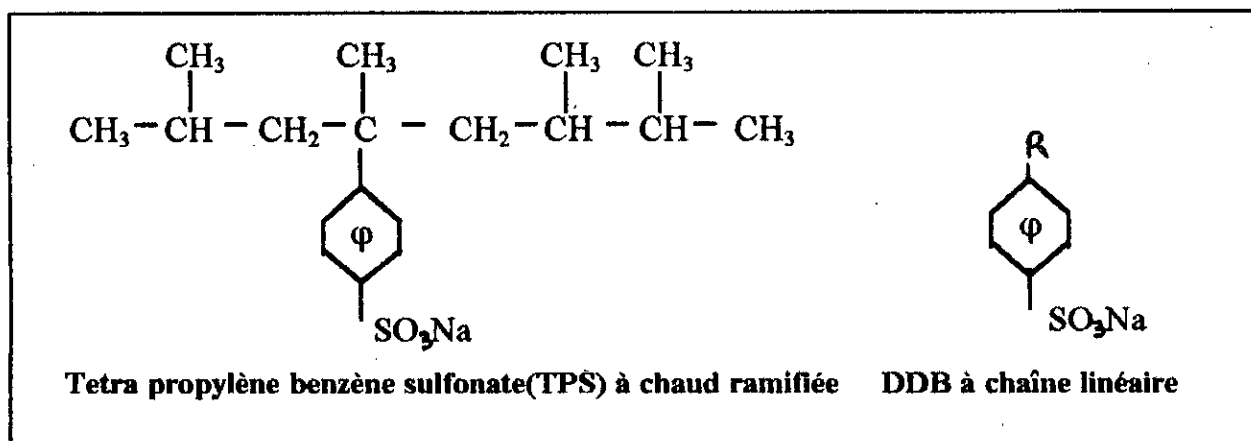
Depuis 1930, la majeure partie des agents de surface synthétiques étaient représentés par le tétrapropylène benzène sulfonate (TBS) [16], qui sont obtenus par l'alkylation du benzène avec le tétrapropylène (Dodecene). Cette alkylation est en fait une réaction de FRIEDEL et CRAFTS effectuée en phase liquide et en présence d'un catalyseur a base, soit de chlorure d'aluminium, soit d'acide fluorhydrique [19].



Ces alkylbenzenes sulfonés (TBS) à chaîne ramifiée ont la propriété d'être ^{peu} dégradables, les processus de biodégradation permettent une élimination de 60%. [16].

Des recherches ont amenés a la découverte en 1960, d'un Alkylbenzene sulfonate à chaîne linéaire (LAS).

Les LAS ont la propriétés d'être biodégradables, certains auteurs tels que W.A.SWEENEY et R.G.ANDERSON [16] ont obtenus jusqu'à 97% de biodégradation des alkylbenzenes sulfonates linéaire.

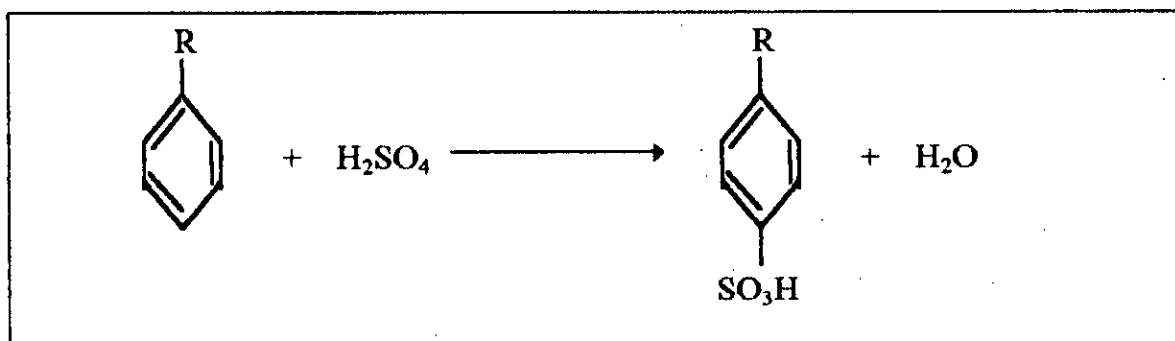


II-5-2 La chimie de la sulfonation des Alkyl-benzènes linéaires (LAB) :

L'addition du groupe SO_3 sur le noyau est directe, rapide et s'accompagne d'un important dégagement de chaleur représentant 40,8 kcal / mole de SO_3 . Le groupement alkyle favorise théoriquement l'attaque des positions para et ortho mais son encombrement constitue un empêchement stérique, c'est la position para qui se trouve favorisée (95% dans le cas du dodécyl benzène).

Les opérations de sulfonation étaient réalisées, soit par l'acide sulfurique concentré, soit par l'oleum.

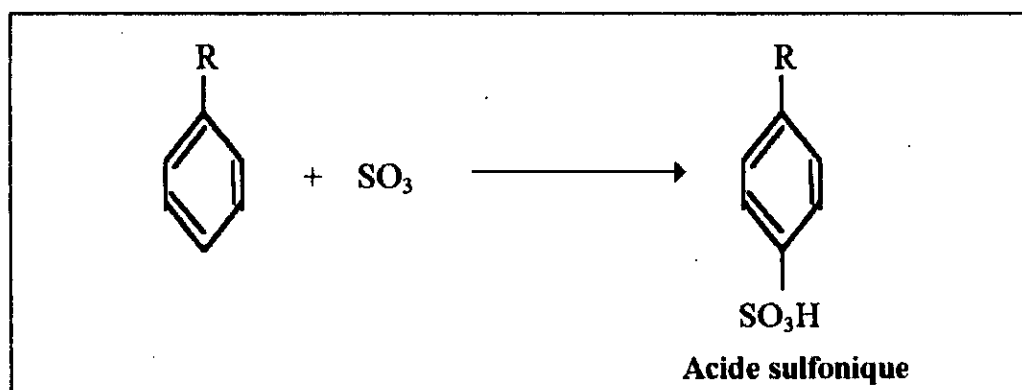
La réaction de l'attaque par l'un ou l'autre de ces produits s'écrit :



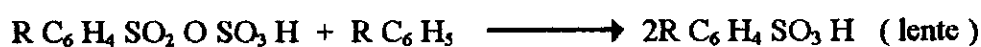
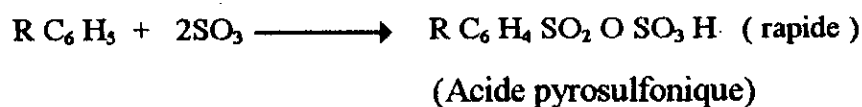
Il y a ainsi l'apparition d'eau libre dans le milieu réactionnel et cette eau libre retarde sinon empêche la réaction de sulfonation.

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

Depuis quelques années, une technique nouvelle utilisant l'anhydride sulfurique comme agent de sulfonation a révolutionné la fabrication des détergents de synthèse puisque, dans ce cas, la réaction a lieu sans formation d'eau [19].



La réaction de sulfonation du dodecyl benzène avec le trioxyde de soufre s'écrit comme suit [1] :



La réaction est très exothermique avec $\Delta H = -170 \text{ KJ/g mole}$.

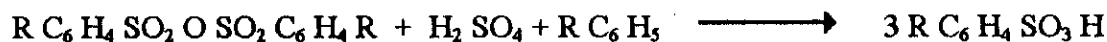
La deuxième réaction est très lente, elle convertit l'acide pyrosulfonique formé avec l'alkyl de benzène en produit désiré LABSA [1].

Un certain nombre de réactions secondaires sont inévitables et ont des effets néfastes sur le déroulement de la sulfonation et sur la qualité du produit obtenu [19] :

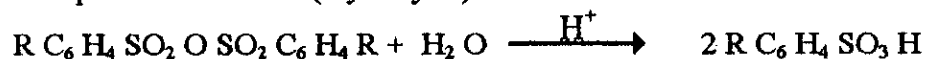
- ◆ La formation d'anhydride.
- ◆ La formation de sulfone.

a- Anhydride sulfonique :

-En présence d'un excès d'alkyl benzène (vieillissement) :



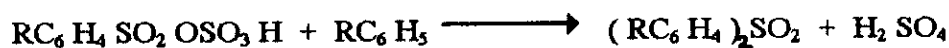
- En présence de l'eau (hydrolyse)



La formation d'anhydride sulfonique est favorisée par :

- ◆ Un grand excès de SO_3 (rapport molaire) .
- ◆ Addition rapide de SO_3 (court temps de séjours dans les réacteurs à film tombant) .
- ◆ La nature de la charge d'alimentation (LAB) ,

L'anhydride formé peut se transformer en un produit désiré LABSA durant le vieillissement et notamment durant l'hydrolyse.

b- Sulfone :[1]

Le sulfone est constitué de 25 à 30% d'huile libre; il ne peut être éliminer par le vieillissement où n'importe quelle autre étape.

La formation de sulfone est favorisée par :

- ◆ Hautes températures, car la réaction de formation de sulfone a une grande énergie d'activation que la réaction de sulfonation .
- ◆ Importante concentration en H^+ .

D'autres réactions parasites s'effectuent et conduisent à la coloration de produits (excès en SO_3 , hautes températures), traces d'acides disulfonique, oléfine et l'oxydation des produits [1].

Et d'autres réactions donnent des composés à poids moléculaires plus élevés qui accroissent fortement la viscosité du milieu réactionnel tandis que les dérivés auxiliaires de ces produits colorent les acides sulfoniques obtenus [19].

La figure II.4 représente le schéma bloc de la réaction de sulfonation des alkylbenzenes à chaîne linéaire:

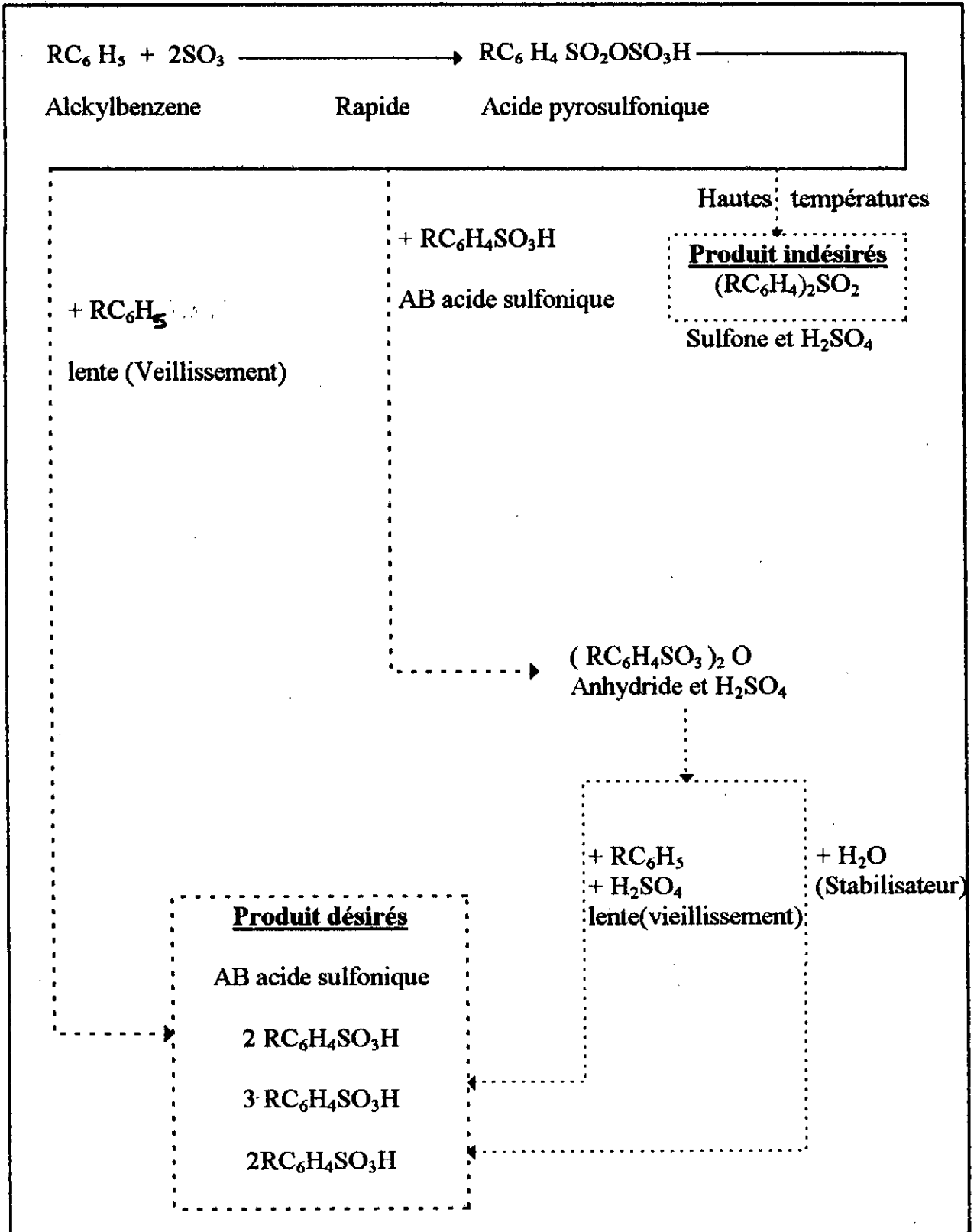


Fig. II.4 : Schéma réactionnel de la sulfonation de LAB. [1]

Du fait que le milieu traité est hétérogène, pour que la réaction se produise uniformément dans toute la masse de dodécylbenzène, un bon contact entre le liquide et le gaz exigera une agitation intense (sulfonation en discontinu). Or, la viscosité de la masse réactionnelle évolue rapidement en fonction du degré d'avancement de la réaction comme le montre le diagramme de la figure (II.5), En particulier, en fin d'opération, la viscosité de l'acide sulfonique est très sensible à la température [19]. (cf. figure II.6)

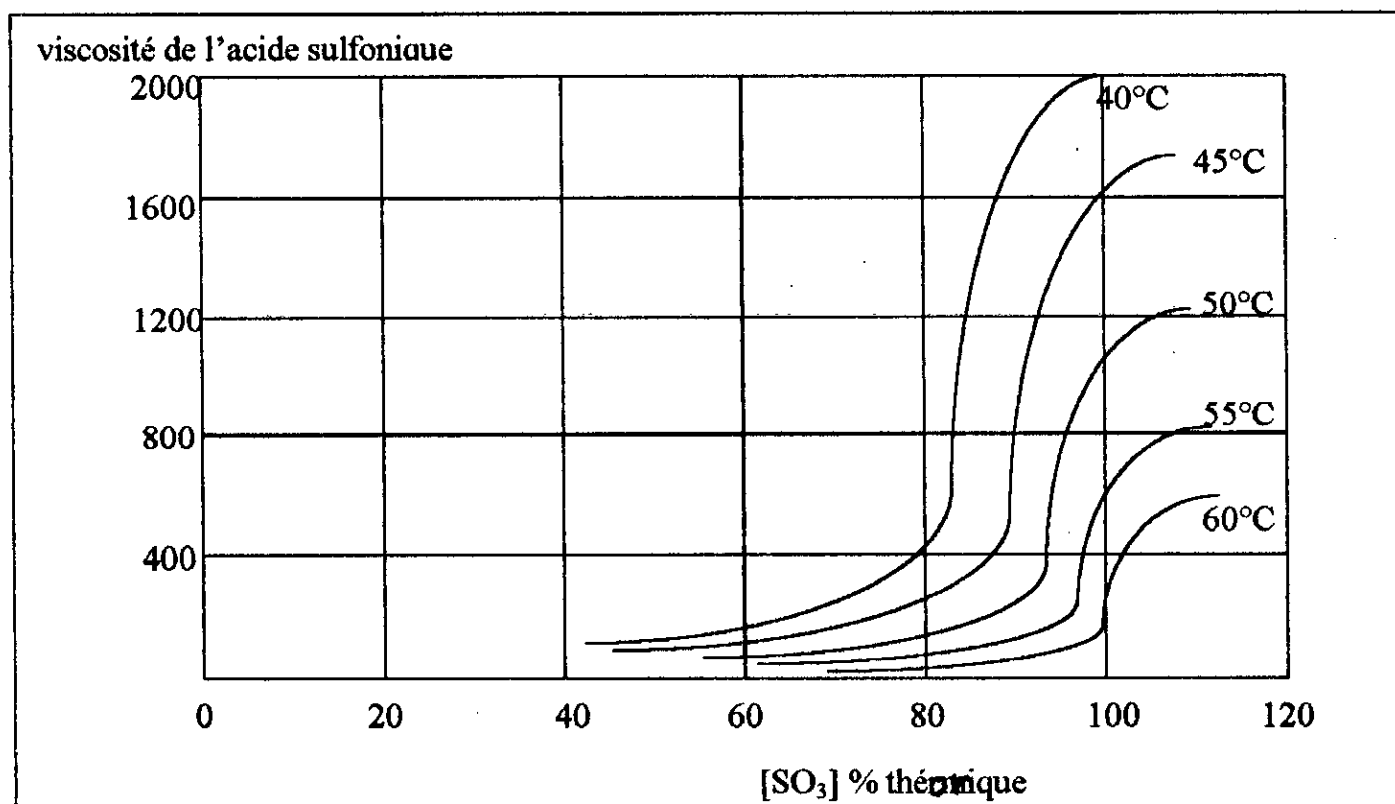


Fig. II.5 : Viscosité de l'acide en fonction de la conversion [19]

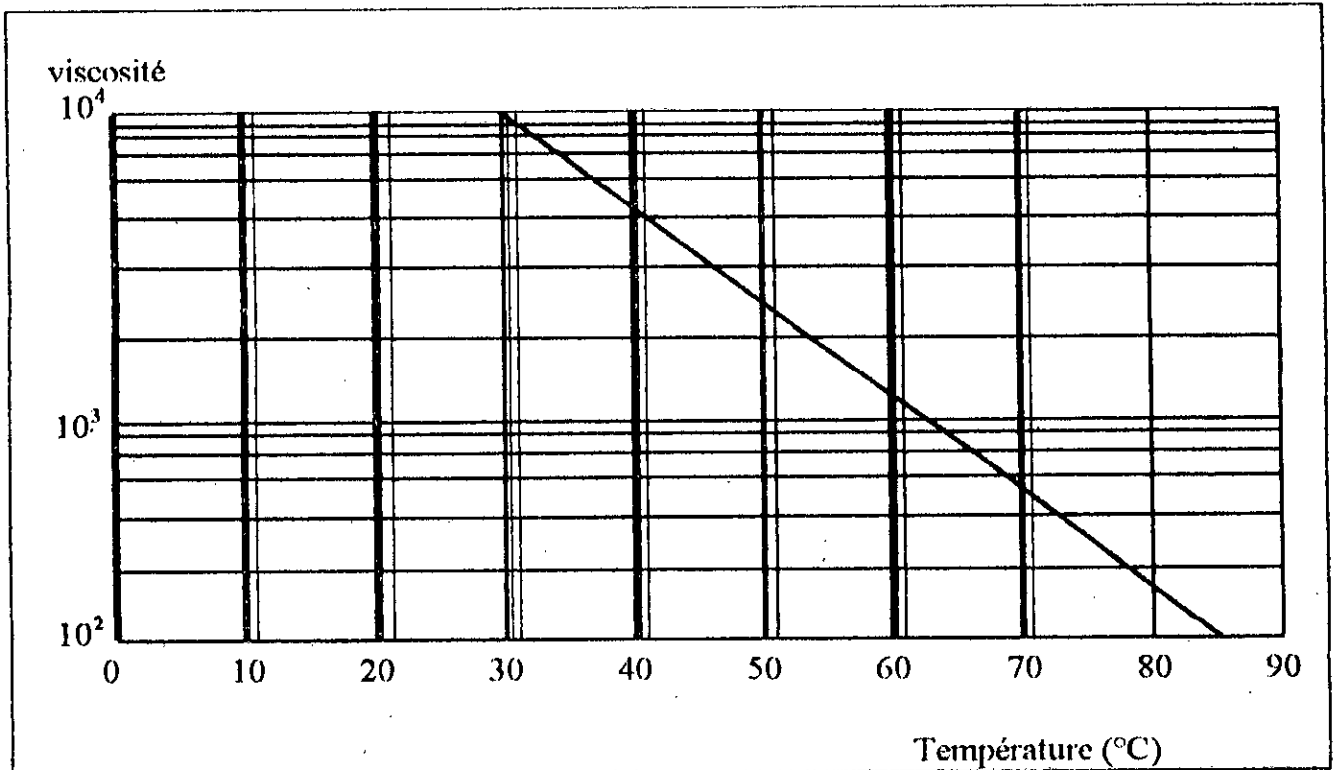


Fig. II.6 : Viscosité de l'acide dodécylbenzène sulfonique [23]

La figure II.7 [23], exprime la relation entre la longueur de chaîne alkyle et les propriétés suivantes : pouvoir mouillant, pouvoir moussant, stabilité de mousse et la tension de surface.

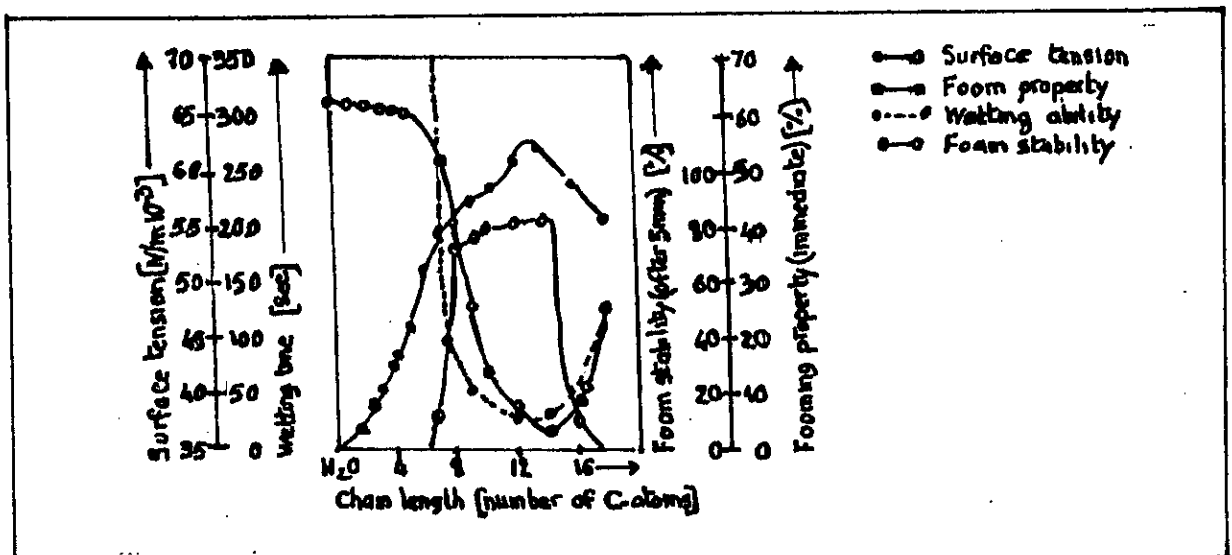


Fig. II.7 : Tension de surface, pouvoir mouillant, pouvoir moussant, stabilité de la mousse en fonction de la longueur de la chaîne-C du LAS [19]

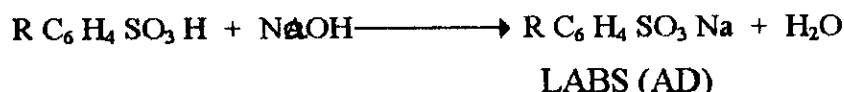
II-5-3 Neutralisation de l'acide sulfonique : [1]

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

La neutralisation est une réaction exothermique entre l'agent neutralisant et l'acide sulfonique (LAB, α oléfine, Fame), où les sulfates d'acide (alcool primaire, alcool ethoxylique), elle peut se faire après le stockage si l'acide est stable.

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

A cause du fort caractère basique de la soude, la chaleur de neutralisation est de l'ordre de 100 kJ / g mole, très grande par rapport aux autres agents. Le contrôle du pH est très essentiel pour aboutir à une meilleure qualité du produit désiré. Les faibles valeurs de pH (pH < 6) résulte de la décomposition du produit (hydrolyse des sulfates d'alcool et FAMES) dans les réservoirs de stockage. Les grandes valeurs de pH entre (pH > 11) fait qu'il y a une grande quantité de NaOH dans la pâte, ce qui conduit à des conséquences néfastes sur le déroulement du processus. Le contrôle du pH ([7,9]) est impossible pour les systèmes acide fort / base forte (exemple : LABSA avec NaOH), par contre on peut contrôler le pH à ([9,10]) lorsque le virage de la titration devient moins rapide. La réaction de neutralisation entre l'acide sulfonique (LABSA) et la soude caustique s'écrit comme suit :



La réaction est très exothermique à cause de la grande neutralisation et la grande dilution de l'acide fort et la base forte [1]. La grande différence de viscosité entre l'acide sulfonique et la solution de soude mène une agitation énergitique de toute la masse pendant la neutralisation.

[19]

Dans le cas des ABS, des esters d'acides gras sulfonés et des α -oléfine sulfonates, produits très résistants à l'hydrolyse acide, il y a intérêt à laisser ' mûrir ' la masse acide sortant du réacteur pour parfaire la sulfonation (30 mn à 50 -55°C) pour les ABS et de 40 mn à 90°C pour les esters méthyliques sulfonés et de 10 mn à 45 - 55°C pour les α -oléfine sulfonates. Par contre pour les sulfates, qu'il s'agisse d'alkylsulfates ou d'alkylethersulfates, le milieu acide étant très favorable à l'hydrolyse, la neutralisation doit-être effectuée le plus rapidement possible [16].

CHAPITRE III
LES RÉACTEURS
DE
SULFONATION

III Les réacteurs de Sulfonation

III-1 Les différents types de réacteurs de sulfonation : [1]

Les premiers réacteurs de sulfonation étaient de simples cuves fonctionnant en discontinu, mais son mode opératoire lent aléatoire fait qu'ils ont été remplacés par des procédés continus.

A l'échelle industrielle, il existe sept. réacteurs utilisés dans le monde et qui sont cités dans le tableau suivant:

Fabricant	Nom du réacteur	type de réacteur
BALLESTRA	cascade sulfurex	CSTR
BALLESTRA	sulfurex F	MT-FFR
CHEMITHON	chemithon F	FFR
CHEMITHON	jeb.impact	réacteur à jeb
MECCANICH-Moderne	MM-FFR	FFR
MAZZONI	réacteur à filmsulpho	MT-FFR
LionCorporation	réacteur Japonais TO	FFR

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

CSTR : cascade de réacteurs agités.

MT-FFR : réacteurs à film tombant multitube.

FFR : réacteurs à film tombant.

Le tableau suivant III-2 dresse une comparaison des principaux réacteurs industriels selon les critères du réacteur :

Reacteur Caractéristiques	BALL CSTR	BALL MT-FFR	CHEM FFR	CHEM Impact-Jet	MAZZ MT-FFR	MECC-M FFR
Dilution de SO ₃ dans la phase gazeuse	oui	oui	oui	oui	oui	oui
écoulement phase organique / SO ₃ à Co-courant	non	oui	oui	oui	oui	oui
faible temps de séjours	non	oui	oui	oui	oui	oui
Système de refroidissement performant	oui	oui	oui	1 ^{er} sect oui 2 ^{ème} sect non	oui	oui
bonne agitation du milieu réactionnel	oui	Moderée	Modérée	1 ^{er} sect non 2 ^{ème} sect oui	Moderée	Moderée
Simplicité mécanique	oui	non	non	oui	non	non
Facilité-Fiabilité de fonctionnement	oui	oui	oui	oui	oui	oui

Tableau (III-2) : Comparaison des principaux réacteurs industriels de sulfonation à l'échelle industrielle [1].

1. La dilution du SO₃ dans la phase gazeuse est réalisée dans tous les systèmes considérés.
2. L'écoulement de la phase organique liquide et de la phase gazeuse est Co-courant dans tous les réacteurs à film et dans le réacteur à jet impact.

III-2 Réacteur à film Tombant : [25]

Le réacteur à film tombant est ordinairement utilisé pour la réalisation des réactions rapides et fortement exothermiques entre un gaz réactif et un liquide, particulièrement quand ce liquide est assez visqueux. L'écoulement de la phase liquide s'effectue en film mince le long d'une paroi verticale, généralement la paroi interne d'un tube cylindrique il est important de connaître l'épaisseur du film, le profil des vitesses et la vitesse moyenne de l'écoulement qui permettent de connaître la capacité de traitement en liquide, et le temps de séjours ainsi que la répartition du temps de séjours.

III-3 Caractéristiques du réacteur à film tombant:

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

- ◆ 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 gaz-liquide rapides sont caractérisées par un nombre de Hatta (Ha) supérieur à 3 [26]. La réaction se déroule donc dans un très mince film réactionnel près de l'interface.
- ◆ La conversion sera d'autant plus importante que l'aire interfaciale est plus grande alors que la rétention de liquide n'a aucune influence [27]; ce qui justifie le choix de ce type de réacteurs.

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

III-4 Avantages et Inconvénients du réacteur à film tombant :

Le tableau III-3 rassemble les avantages et les inconvénients du réacteur à film tombant à parois lisses:

AVANTAGES	INCONVENIENTS
1. susceptible d'être utilisé pour une grande variété de matière première à sulfoner.	1. exige un équipement de précision très spécialisé.
2. grande efficacité et grande capacité de traitement.	2. exige une proportionnalisation précise des réactifs.
3. pour des réactions essentiellement stochiométriques.	3. conservation spéciale si le SO ₃ liquide est utilisé.
4. produits de grande pureté.	4. grande chaleur de réaction mise en jeu par le SO ₃ gazeux.
5. pour des réactions essentiellement instantanées.	5. SO ₃ est fortement réactif, il peut conduire à des réactions secondaires et /ou des réactions excessives.
6. réduit la corrosion.	6. le processus fonctionne en continu, ce qui nécessite des bacs de tailles convenables pour la matière première et le produit fini.
7. large intervalle de conditions opératoires.	
8. n	
9. coût d'investissement minimum.	
10. élimination de produits secondaires.	
11.	
12. système d'échange de chaleur très efficace.	

Tableau III.3 Avantages et inconvénients du réacteur à film tombant [1]

En conclusion nous pouvons dire qu'il n'y a pas une différence significative de la qualité des produits obtenus par les différents types de réacteurs à film commerciaux à cause de :

- a. Le taux d'irrigation (charge massique de charge organique par mm de périmètre mouillé et par heure) est le même pour tous les réacteurs, de même que les niveaux de concentration du SO_3 dans la phase gazeuse.

Ceci signifie que l'épaisseur du film (et donc le transfert de chaleur) et le flux de SO_3 vers l'interface liquide (vitesse de réaction) sont approximativement identiques dans tous les réacteurs à film en exception le réacteur à film de Chemithon, dans lequel ce flux environ deux fois plus important.

- b. Même si de petites différences dans la qualité du produit devaient être réparties, elles seraient faibles devant celles dues aux variations possibles de la qualité des charges utilisées, aux différences de certains paramètres opératoires (qualité du soufre et de l'air utilisés, système de filtrage du mélange SO_3 / air, niveaux des températures de fonctionnement...ect) et à la qualité de l'instrumentation de contrôle.

Notons que le réacteur agité solphurex de Ballestra ainsi que le réacteur à jet impact de Chemithon conviennent surtout pour les charges relativement faibles à traiter telles que : les Alkylbenzene-sulfonates, des esters d'acide gras sulfonés et des α -oléfine sulfonate^[1].

PARTIE EXPERIMENTALE

Introduction

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

- Mise en marche d'une installation de synthèse de l'agent sulfonant: SO_3 .
- Mise en marche d'une installation de sulfonation en continu.
- Sulfonation d'une coupe d'Alkylbenzène par un mélange gazeux
Air / SO_3 dans un réacteur à film tombant.
- Analyse et caractérisation des tensio-actifs préparés.
- Comparaison Entre deux Longueurs du REacteurs « 1 et 1,5m » -

CHAPITRE I

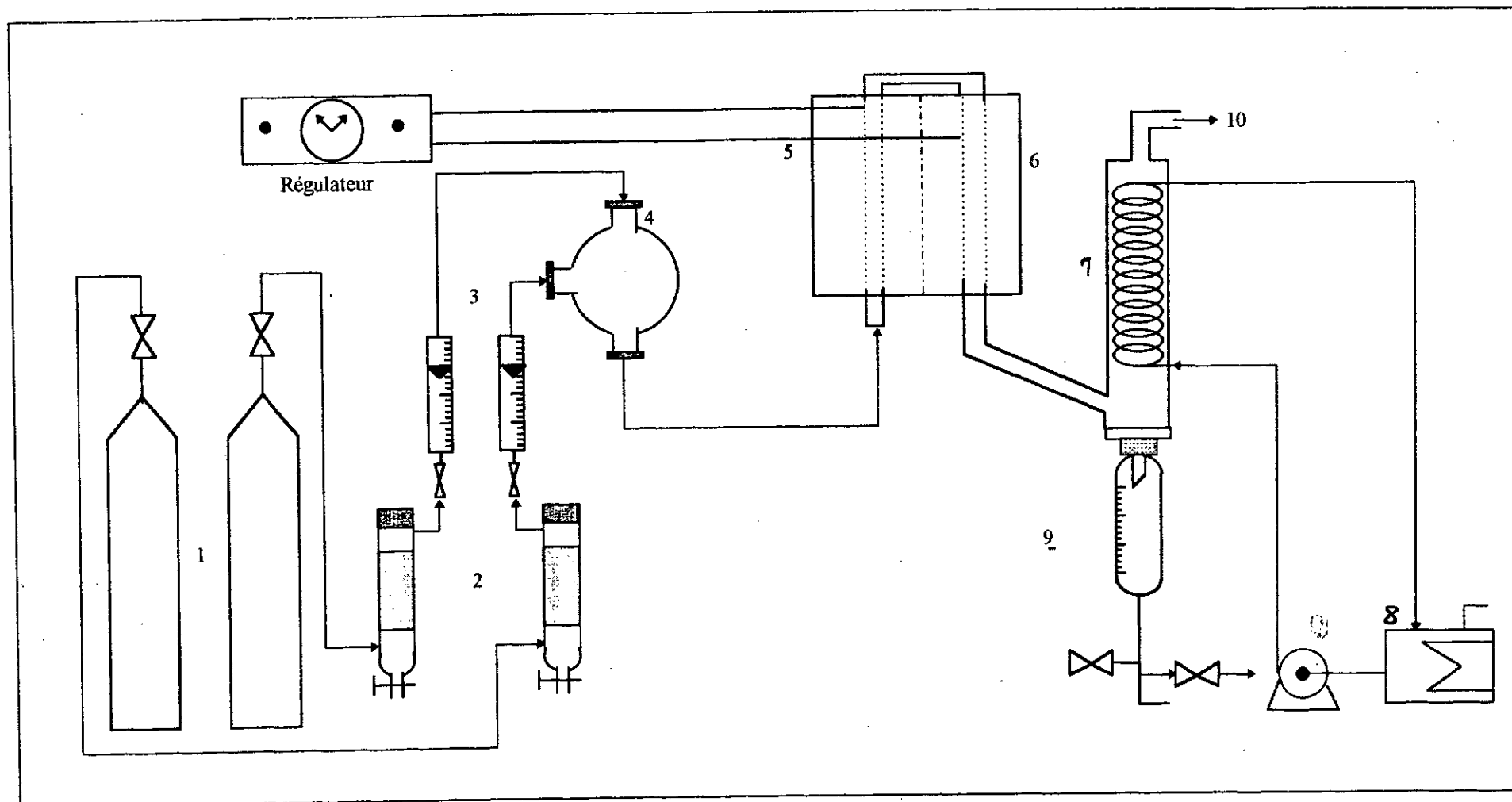
MISE EN MARCHÉ D'UNE INSTALLATION DE SYNTHÈSE DE L'AGENT SULFONANT SO_3

I-1. mise en marche d'une installation de synthèse de SO_3 liquide

Nous avons remis en marche une installation de synthèse de trioxyde de soufre avec tous ses dispositifs de contrôle et de régulation (cf. Figure 1.1), les principaux éléments de cette installation sont les suivants :

- Four d'oxydation catalytique de SO_2 de 23.5 cm de longueur et de 2 cm de diamètre.
- Colonnes pour séchage des gaz SO_2 et O_2 .
- Débitmètre pour SO_2 et O_2 .
- Réfrigérant à circulation d'eau.
- Burette de réception de SO_3 liquide.
- Thermostats de régulation de température (préchauffeur des gaz et four).

Du fait de la toxicité du dioxyde de soufre et la très grande réactivité du trioxyde de soufre produit, l'étanchéité de l'installation a été renforcée à maintes reprises au niveau de tous les raccords; l'utilisation de la graisse « voltaef » résistante de l'action du SO_3 (rodage) et des tubes en Téflon a permis d'améliorer la sécurité de l'installation et de régler les problèmes de fuites et du mauvais fonctionnement.

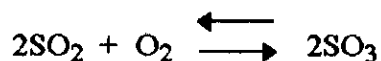


- | | | | |
|--|--|--|------------------------------|
| 1. Bouteille de gaz SO_2 et O_2 | 4. Ballon d'équilibre | 7. Réfrigérant à circulation d'eau | |
| 2. Colonnes de ponce sulfurique | 5. Préchauffeur de gaz | 8. Cryostat | 10. Rejet des gaz résiduels. |
| 3. Débitmètre de gaz SO_2 et O_2 | 6. Four de synthèse garni par V_2O_5 | 9. Burette de réception de SO_3 liquide | |

Figure I.1: Schéma de l'installation de Synthèse du Trioxyde de Soufre.

I-2 Préparation et conservation du trioxyde de soufre liquide

Le procédé utilisé pour synthétiser le trioxyde de soufre est le procédé par contact. Il est préparé par passage d'un mélange en proportion stoechiométrique d'oxygène et de dioxyde de soufre sur un catalyseur à base d'hémipentaoxyde de vanadium (V₂O₅ fourni par l'ENAD), à une température de 450 - 500°C, selon la réaction suivante:



est une réaction d'équilibre fortement exothermique l'enthalpie de la réaction est de 94.6 KJ/mol SO₃ [28]. une augmentation de la température limite la formation de SO₃ et l'excès d'oxygène favorise l'élimination complète du SO₂ et le rendement de la réaction augmente. Les réactifs utilisés (gaz SO₂, O₂) sont préalablement desséchés sur les colonnes de ponce sulfurique avant l'entrée au four. A la sortie du four, le trioxyde de soufre condensé est recueilli dans une burette de réception.

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

Le protocole expérimentale est le suivant :

- Mettre en route le chauffage du four catalytique.
- Vérifier si les colonnes desséchantes d'oxygène et de dioxyde de soufre sont bien garnies de ponce sulfurique et qu'elles sont reliées au four.
- Adapter la burette de réception de SO₃ à la sortie du réfrigérant. Celle ci doit être parfaitement propre et sèche.
- Envoyer dans le four un courant d'oxygène selon le débit choisi pour le gaz SO₂.
- Envoyer de l'eau tiède ou froide dans le réfrigérant.
- En ~~cas~~^{où} cas, la température de consigne est atteinte (T = 450°C - 500°C), envoyer un courant de dioxyde de soufre (débit compris entre 5 et 30 l/h).

Après production de la quantité désirée de SO₃:

- Détacher la burette, la munir aussitôt d'un tube desséchant (silicagel) et la remplacer par un autre tube récepteur. Conserver la burette de SO₃ à l'abri de l'humidité.
- Arrêtez le chauffage du four.
- Fermer la bouteille d'oxygène.
- Couper la réfrigération.
- Laisser passer un courant de SO₂ pendant 5 minutes de façon à purger l'appareil, puis fermer la bouteille de SO₂.
- Balayer l'appareil par un léger courant d'oxygène jusqu'à ce que la température du four soit inférieur à 100°C.

I-3 Conservation de l'anhydrique sulfurique liquide

L'utilisation du SO₃ liquide dans la sulfonation est un inconvénient par suite de sa manipulation difficile.

Le SO₃ liquide doit être maintenu à l'abri de l'eau pour éviter le risque d'explosion.

En cas de fuites dans l'installation, le SO₃ 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 telsque le masque intégral et des gants.

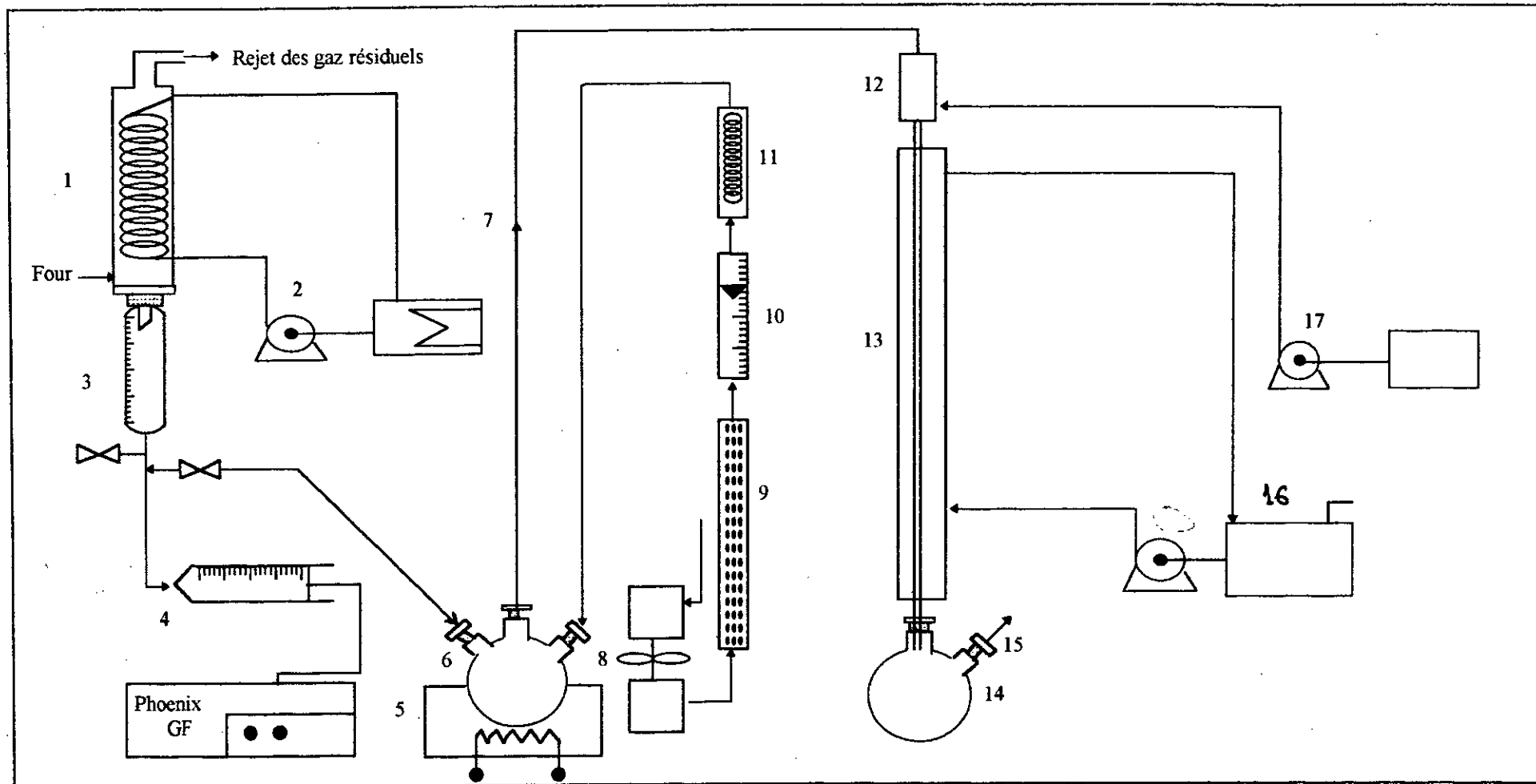
CHAPITRE II

SULFONATION EN CONTINU D'UNE
COUPE D'ALKYLBENZENE PAR UN
MELANGE GAZEUX AIR-SO₂ DANS UN
REACTEUR A FILM TOMBANT

II-1 Mise en marche d'une installation de sulfonation en continu

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

- Réacteur à film tombant d'un mètre et 50 cm de longueur et de 8 mm de diamètre interne.
- Pompe d'alimentation de la charge organique,
- Cryostat à circulation d'eau,
- Seringue électrique,
- Evaporateur du trioxyde de soufre liquide,
- Préchauffeur d'air,
- Réservoir du trioxyde de soufre liquide,
- Réservoir de la charge organique.



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

Figure II.1: Schéma de l'installation de Sulfonation en continu.



II-2 Essais de sulfonation du DDB par un mélange gazeux air + SO₃

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

Le protocole expérimentale des expériences réalisées est le suivant:

Après synthèse d'une quantité suffisante de SO₃ liquide (environ 50 cm³) pour réaliser 3 à 4 essais de sulfonation.

- ◊ Mettre en route le chauffage de l'évaporateur de SO₃ liquide et du préchauffeur d'air.
- ◊ Déclencher la réfrigération du réacteur à film tombant (T_{eau}=20°C).

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

- ◊ Mettre en route la pompe d'alimentation de DDB et fixer le débit désiré.
- ◊ Allumer le compresseur d'air et fixer le débit selon la dilution choisie pour SO₃.
- ◊ Afficher un débit volumique de SO₃ et mettre en route la seringue électrique.

Après production de la quantité désirée d'acide sulfonique:

- ◊ Eteindre la seringue électrique.
- ◊ Arrêtez le chauffage de l'évaporateur.
- ◊ Eteindre la pompe d'alimentation.
- ◊ Arrêtez le compresseur d'air.
- ◊ Couper la réfrigération du réacteur à film.
- ◊ Retirer le récepteur d'acide sulfonique et transvaser le contenu dans un bûcher puis procéder à sa neutralisation.

II-3 Neutralisation de l'acide sulfonique

Procéder à 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 est très exothermique.

II-4 Caractérisation de la charge à sulfoner

La charge organique (dodécylbenzène), recueillie auprès de l'ENAD, a été caractérisée par différentes méthodes d'analyse.

Le tableau (II.1) ci dessous rassemble les résultats des analyses d'essais normalisés effectués sur un échantillon de dodécylbenzène [29].

	Méthode de mesure	Valeur	Observation
• Aspect	-----	Transparent	
• Densité d ₂₀ ⁴	AFNOR NFT 60 - 101	0.855	à 20 °C (PENSKY MARTENS) Moyennes des isomères
• Viscosité, Cst	NFT 60 - 100	7	
• Distillation, °C	NFM 07- 002	250 - 300	
• Pt d'aniline, °C	NFM 07- 021	15	
• Pt d'éclair, °C	NFM 07- 019	119	
• Poids moléculaire	Spectro- de masse	240.5	
• Indice de réfraction nd ₂₀		1.483	

Tableau (II.1): Caractéristiques physico-chimiques du DDB [29]:

Les résultats d'analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse sont donnés en annexe (A).

II-5 Etude de l'influence des paramètres opératoires sur la qualité des produits synthétisés

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

Les expériences de sulfonation ont été effectuées à des rapports molaires SO₃ / DDB de 1.00; 1.05; 1.10; 1.15 et 1.20.

Pour chaque rapport molaire, on établit quatre (4) taux de dilution (V / V%) de SO₃ dans l'air: 4, 6, 8 et 10.

Le débit d'alimentation en DDB est fixé à 267 ml / h pour toutes les expériences.

Les débits molaires de SO₃ (D_{SO₃}) et d'air (D_{air}) sont calculés par les relations suivantes :

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

$$\text{Taux de dilution : } \tau(\%) = (D_{SO_3} / D_{air}) * 100 \quad D_{air} = (D_{SO_3} / \tau(\%)) * 100.$$

$$\text{D'où} \quad D_{air} = (RM / \tau(\%)) * D_{DDB} * 100.$$

D'après le tableau (II.1) « donné en partie théorique » on peut tirer:

$$\text{Densité : } d_{SO_3} \text{ liquide à } 20^\circ\text{C} = 1.922 \text{ g / ml.}$$

$$\text{Masse moléculaire de } SO_3 = 80 \text{ g}$$

Et d'après le tableau (II.1) on peut tirer:

$$\text{Densité : } d_{DDB} = 0.855 \text{ g / ml}$$

$$\text{Masse moléculaire du DDB} = 240.5 \text{ g}$$

On assimile les gaz SO₃ et l'air à des gaz parfaits, on peut tirer le volume molaire (VM) aux conditions de travail (20°C et 1 atm), VM = 24.04 l / mol.

Le **débit molaire** de DDB est:

$$D_{DDB} \text{ (mol / h)} = 267 * 0.855 / 240.5 = 0.949$$

L'expression du débit de SO₃ liquide devient:

$$D_{SO_3} \text{ (ml / h)} = 0.949 * RM.$$

Et le **débit volumique**:

$$D_{SO_3} \text{ (ml / h)} = (0.949 * RM / 1.922) * 80$$

$$D_{SO_3} \text{ (ml / h)} = 39.5 * RM$$

Et le débit d'air:

$$D_{\text{air}} \text{ (l/h)} = (\text{RM} * 0.949 / \tau(\%)) * 100 * 24.04$$

$$D_{\text{air}} \text{ (l/h)} = 2281.4 * \text{RM} / \tau(\%)$$

Le tableau (II.2) rassemble les valeurs du débit d'air et du débit calculé et affiché de SO₂ liquide correspondants aux taux de dilution et aux rapports molaires désirés.

N° EXP	Rapport molaire « SO ₂ /DDB »	Taux de dilution SO ₂ / air (%)	Débit de SO ₂ « D _{SO2} » (mol/h)	Débit de SO ₂ calculé (ml/h)	Débit de SO ₂ affiché (ml/h)	Débit d'air « D _{air} » (l/h)
1	1.00	4	0.949	39.50	61	570
2	1.05		0.996	41.47	64	600
3	1.10		1.044	43.45	67	627
4	1.15		1.092	45.43	70	656
5	1.20		1.138	47.40	73	684
6	1.00	6	0.949	39.50	61	380
7	1.05		0.996	41.47	64	400
8	1.10		1.044	43.45	67	420
9	1.15		1.092	45.43	70	437
10	1.20		1.138	47.40	73	456
11	1.00	8	0.949	39.50	61	285
12	1.05		0.996	41.47	64	300
13	1.10		1.044	43.45	67	314
14	1.15		1.092	45.43	70	328
15	1.20		1.138	47.40	73	342
16	1.00	10	0.949	39.50	61	228
17	1.05		0.996	41.47	64	240
18	1.10		1.044	43.45	67	250
19	1.15		1.092	45.43	70	262
20	1.20		1.138	47.40	73	274

Tableau II.2

CHAPITRE III

ANALYSE DES TENSIO-

ACTIFS ANIONIQUES

SYNTHETISES

III Analyse des tensio-actifs anioniques synthétisés

Les Alkyles-benzène sulfonates de sodium ont été caractérisés par différentes méthodes d'analyse normalisées à savoir:

- Teneur en matière active anionique;
- Teneur en eau;
- La couleur KLETT;
- Détermination de la concentration critique pour la formation des micelles (C.M.C);
- Pouvoir moussant;

III-1 Détermination de la teneur en matière active anionique

Cette méthode d'analyse fait l'objet de la norme NFT 73-258 (donnée en annexe B). Elle consiste à doser dans un milieu composé de deux phases eau-chloroforme, 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).

Le mode opératoire de cette méthode est le suivant:

- ◊ Dissoudre une prise d'essai de matière active (1.5 à 2 g) dans de l'eau distillée, ajouter quelques gouttes de phénolphtaleine et neutraliser jusqu'à la teinte rose pale soit par NaOH soit par H₂SO₄ selon le cas.
- ◊ Transvaser dans une fiole jaugée de 1 litre et ajuster au volume avec de l'eau bien mélanger et prélever, à l'aide d'une pipette 25 ml de solution ci-dessus, les introduire dans une éprouvette, ajouter 10 ml d'eau, 15 ml de chloroforme et 10 ml de solution acide d'indicateur mixte, titrer avec la solution de chlorure de benzéthonium 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:

$$T.M.A (\%) = \frac{V \cdot T \cdot 1000 \cdot M_{DDBSO_3Na}}{25 \cdot 1000 \cdot m_0} \cdot 100 = \frac{4 \cdot V \cdot T \cdot M_{DDBSO_3Na}}{m_0}$$

Où:

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

$M_{\text{DDBSO}_3\text{Na}}$: Masse molaire de matière active anionique: 342.5g .

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

V: Volume, en millilitres, de la solution de chlorure de benzéthonium utilisé pour le titrage d'une partie aliquote de 25 ml de solution de matière active anionique.

Cette expression ci-dessus représente la teneur en matière active anionique (TMA1) par rapport au produit humide. connaissant la teneur en eau, on peut déterminer la teneur en matière active anionique (TMA2) par rapport au produit sec par la relation suivante:

$$\text{TMA2 (\%)} = \frac{\text{TMA1(\%)}}{100 - T_{\text{eau}} (\%)} * 100$$

III-2 Détermination de la teneur en eau

La teneur en eau a été déterminé 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.

Le Tableau III.1 récapitule les teneurs en matière active anionique par rapport aux produits humides (TMA1) et aux produits secs (TMA2) ainsi que la teneur en eau pour chaque échantillon.

N° EXP	RM SO ₃ / air	τ (%) SO ₃ / air	TMA1 (%)	eau (%)	TMA2 (%)
1	1.00		51.1	36.9	80.9
2	1.05		54.2	36.8	85.8
3	1.10	4	49.9	45.0	90.8
4	1.15		58.1	39.2	95.6
5	1.20		63.4	34.9	97.4
6	1.00		54.4	29.7	77.4
7	1.05		43.6	47.3	82.8
8	1.10	6	54.4	38.2	88.0
9	1.15		60.1	35.4	93.0
10	1.20		64.3	33.0	96.0
11	1.00		47.2	34.0	71.5
12	1.05		50.1	35.0	77.0
13	1.10	8	52.2	36.7	82.4
14	1.15		60.0	31.5	87.6
15	1.20		54.4	41.3	92.6
16	1.00		42.4	39.5	70.1
17	1.05		51.1	32.7	75.9
18	1.10	10	53.5	34.6	81.8
19	1.15		55.9	34.7	85.6
20	1.20		57.5	35.8	89.6

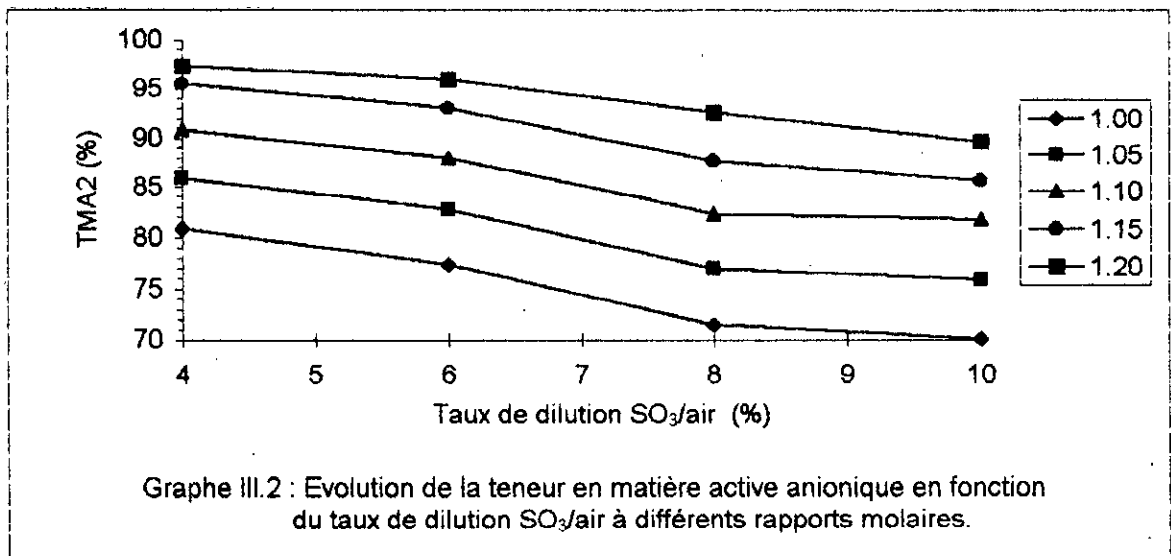
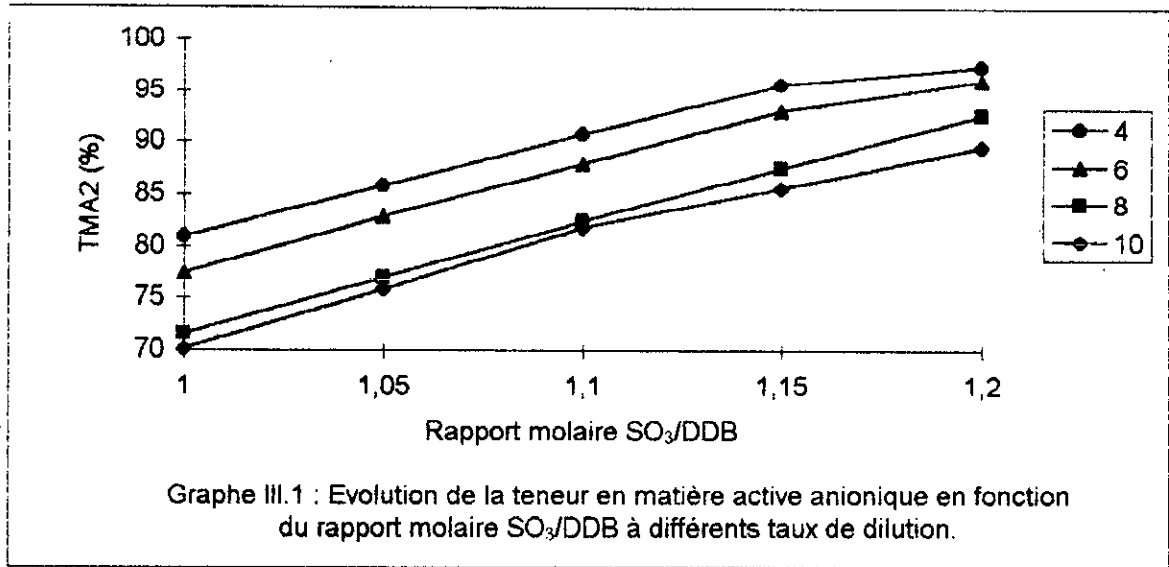
Interprétation des résultats obtenus

Les résultats expérimentaux pour les teneurs en matière active anionique (Tableau III.1) sont représentés sur les graphes (III.1) et (III.2).

- ✓ Le graphe (III.1) représente la variation de la teneur en matière active (TMA2) en fonction du rapport molaire SO₃ / DDB à différents taux de dilution, on remarque que la conversion (TMA2) augmente avec le rapport molaire pour un taux de dilution constant.
- ✓ L'augmentation du rapport molaire SO₃ / DDB à taux de dilution constant est obtenu dans ce cas en augmentant simultanément les débits de SO₃ et de l'air. (voir tableau II.2).

- ✓ L'augmentation du débit de SO_3 dans le gaz favorise la conversion et donc le pourcentage en matière active est par conséquent une augmentation d'effet thermique à l'interface réactionnelle.
- ✓ L'augmentation du débit d'air a les effets suivants:
 - ◆ Augmentation de sa capacité calorifique, ce qui permet d'évacuer plus de chaleur de la réaction et d'abaisser la température interfaciale;
 - ◆ L'amincissement de l'épaisseur du film, ce qui permet un bon transfert de chaleur vers la paroi;
 - ◆ La réaction SO_3 - DDB est instantanée, elle est donc contrôlée par le transfert de SO_3 vers l'interface réactionnelle, un plus grand débit d'air (turbulence) augmente le transfert de matière.
 - ◆ Créer des ondulations à l'interface réactionnelle, ce qui augmente la turbulence et permet un bon transfert de chaleur à travers le film.
- ✓ Le graphe (III.2) représente la conversion (TMA2) 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 du graphe (III.2) montrent que la conversion diminue avec l'augmentation du taux de dilution de SO_3 dans la phase gazeuse à rapport molaire constant.
- ✓ Pour un rapport molaire (SO_3 / DDB) constant, la diminution du taux de dilution de SO_3 dans le gaz implique un plus grand débit d'air et donc un régime plus turbulent dans la phase gazeuse.

Quand il y a diminution du taux de dilution de SO_3 dans le gaz, l'augmentation du débit d'air cause l'amincissement du film et diminue la résistance de la phase liquide au cours de transfert de matière.
- ✓ Les meilleurs résultats sont obtenus pour un rapport molaire SO_3 / DDB de 1.2 et un taux de dilution SO_3 / air de 4% correspondants à une teneur en matière active anionique de 97.4%.



III-3 Détermination de la couleur Klett

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

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 (400-465 nm) pour une cuve échantillon de 1 cm d'épaisseur.

b) Mode opératoire:

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

- Calculer le poids d'échantillon nécessaire à 0.01 g près au moyen de l'équation suivante:
Poids d'échantillon (g) = $5 * 100 / A$
Où
A: % de matière active de l'échantillon déterminé par une méthode appropriée.
- Peser à 0.05 g près la quantité d'échantillon calculée dans un erlen, compléter à 100 ± 1 g avec de l'eau distillée et homogénéiser.
- Régler l'index de mesure sur zéro après avoir placé dans le faisceau lumineux une cellule de 10 mm de trajet optique, remplie d'eau distillée, en utilisant le filtre n° 42.
- Dans les mêmes conditions, faire ensuite la mesure en remplaçant l'eau par l'échantillon à mesurer.

iii) Expression des résultats:

La couleur Klett est donnée par la relation:

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

Tableau III.2: Récapitule les résultats expérimentaux suivantes:

N° EXP	Rapport molaire «SO ₄ /DB»	Taux de dilution SO ₄ / air (%)	TMA2 (%)	THL (%)	TSI (%)	Couleur Klett
1	1.00		80.9	-	-	30
2	1.05		85.8	-	-	35
3	1.10	4	90.8	-	-	420
4	1.15		95.6	-	-	40
5	1.20		97.4	0.86	1.76	80
6	1.00		77.4	-	-	122
7	1.05		82.8	0.2	4.76	140
8	1.10	6	88.0	-	-	155
9	1.15		93.0	-	-	699
10	1.20		96.0	-	-	245
11	1.00		71.5	-	-	102
12	1.05		77.0	-	-	68
13	1.10	8	82.4	-	-	79
14	1.15		87.6	-	-	90
15	1.20		92.6	3.0	4.00	93
16	1.00		70.1	-	-	40
17	1.05		75.9	2.1	1.58	1500
18	1.10	10	81.8	6.91	3.50	50
19	1.15		85.6	-	-	60
20	1.20		89.6	-	-	75

TMA2: Teneur en matière active par rapport à la matière sèche.

THL: Teneur en huile (matière insulfonée).

TSI: Teneur en sel inorganique « Na₂SO₄ »,

(Voir les 2 normes de l'ENAD donnée en annexe E et D).

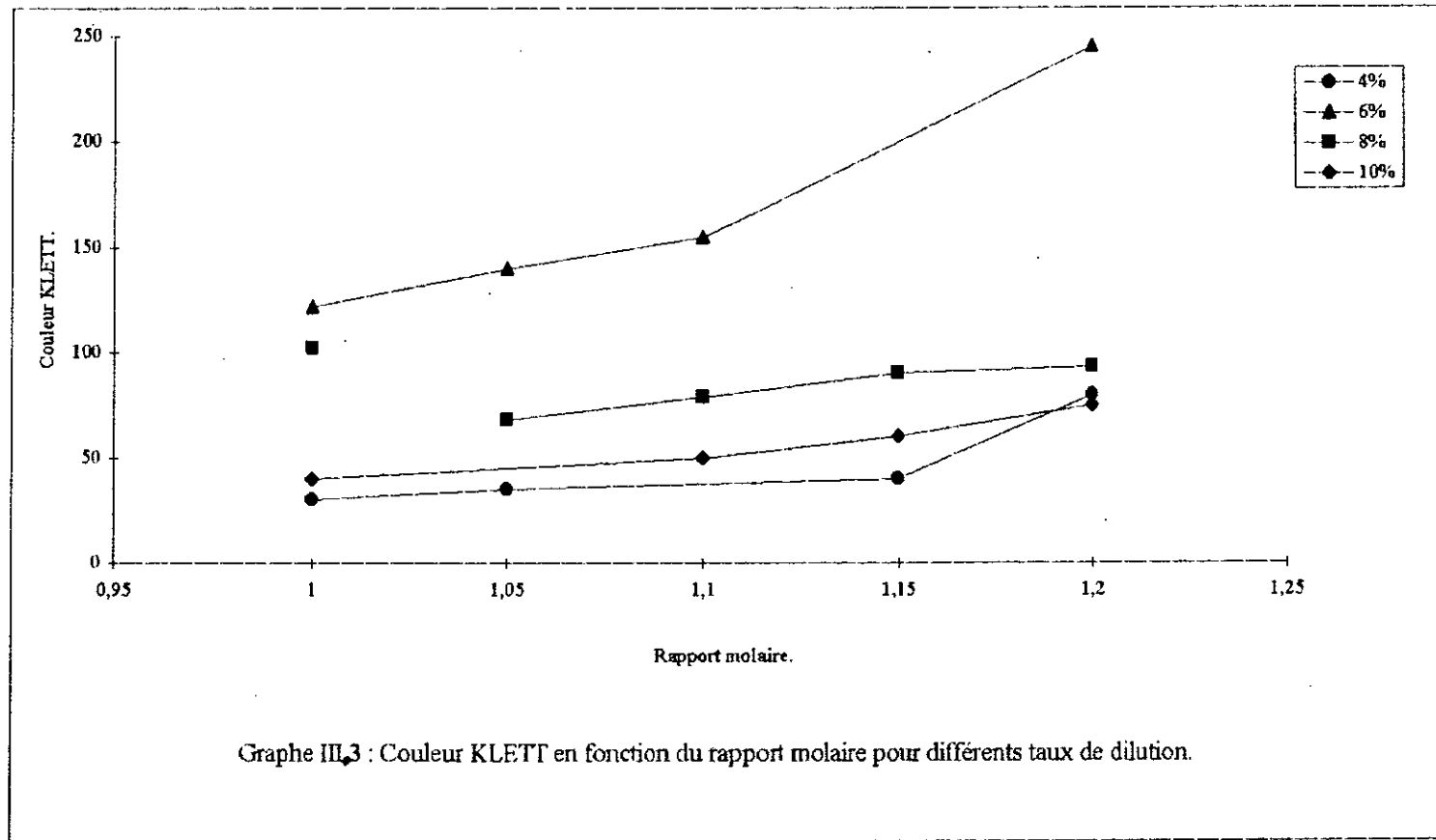
Interprétation des résultats:

Le graphe III.3 représente la variation de la couleur Klett en fonction du rapport molaire pour différents taux de dilution.

On remarque que la couleur Klett augmente avec le rapport molaire pour un taux de dilution constant.

- ◆ L'augmentation du rapport SO_3 / DDB à taux de dilution constant est obtenue dans ce cas en augmentant les débits de SO_3 et de l'air. En effet plusieurs facteurs provoquent une forte coloration du produit synthétisé.
- ◆ Un excès de SO_3 favorise la conversion mais aussi les réactions secondaires conduisant à des produits indésirables.
- ◆ L'élévation de la température favorise les réactions parallèles et consécutives indésirables.
- ◆ Au cours de la neutralisation, les échauffements prolongés conduisent également à une forte coloration du produit [30].

Cette couleur Klett, est un paramètre important puisqu'il est un critère de qualité du produit de point de vue commerciale.



III-4 Détermination de la concentration critique pour la formation des micelles (C.M.C)

a) **But:**

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

b) **Principe:**

Il s'agit de la détermination de 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 de la tension superficielle en fonction du logarithme de la concentration, la CMC correspond à un point singulier.

c) **Mode opératoire:**

Nous avons utilisé un tensiomètre prolabo N°3. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'une lame de WILHLMY, suivant la méthode d'arrachement, la *figure III.1* représente le principe de fonctionnement de l'appareil.

Les opérations suivantes sont indiquées:

- Préparer une solution de concentration de 2.5 à 5 g/l.
- 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;
- Procéder à la dilution de la solution préparée, à chaque fois prendre 25 ml de solution et lui rajouter 20 cc de l'eau distillée et mesurer la tension superficielle.

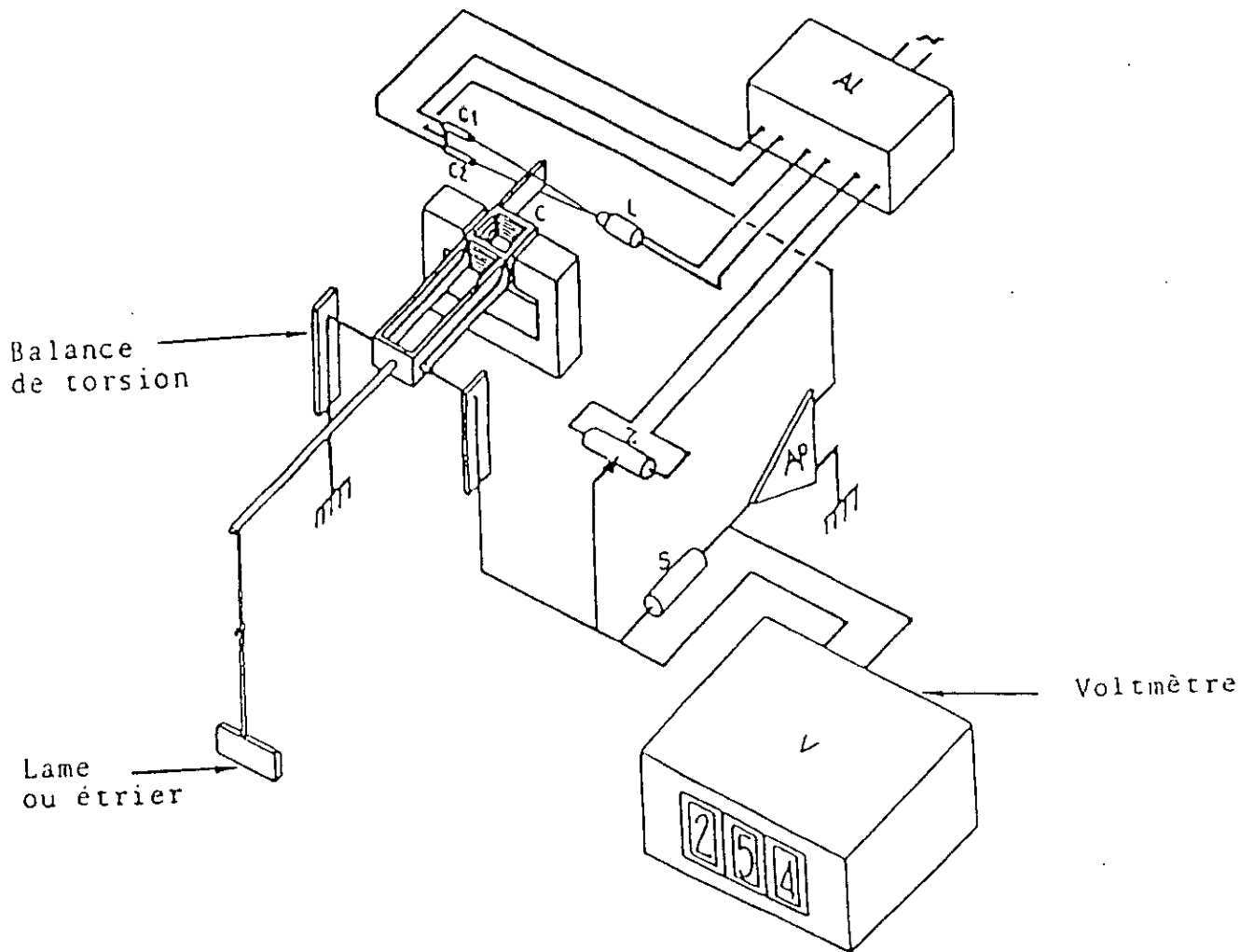


FIGURE III.1: SCHEMA D'UN TENSIO-MÈTRE
PROLABO

d) Résultats expérimentaux:

Les résultats expérimentaux des vingt échantillons sont portés dans les tableaux suivants:

Echantillon N°1

$\tau = 4 \%$ RM=1.00 T=23°C

$C \cdot 10^4$ (mol / l)	0	2.9	5.8	7.3	8.7	10.2	11.6	13.1	13.8	14.6
Tension superficielle (dynes / cm)	68.9	43.3	39.8	39.7	39.6	39.6	39.5	39.5	39.5	39.5

Echantillon N°2

$\tau = 4 \%$ RM=1.05 T=23°C

$C \cdot 10^4$ (mol / l)	0	2.9	5.8	7.3	8.7	10.2	11.6	12.4	13.1	14.6
Tension superficielle (dynes / cm)	68.3	45.8	38.8	36.8	35.9	35.3	35.2	35.2	35.2	35.2

Echantillon N°3

$\tau = 4 \%$ RM=1.10 T=20.3°C

$C \cdot 10^4$ (mol / l)	0	2.9	5.8	7.3	8.7	10.2	11.6	13.1	13.8	14.6	16.1
Tension superficielle (dynes / cm)	69.4	47.4	39.6	37.2	35.4	34.3	33.6	33.6	33.6	33.6	33.5

Echantillon N°4 $\tau = 4 \%$ RM=1.15 T=20.4°C

C * 10⁴ (mol / l)	0	2.9	5.8	7.3	8.7	10.2	11.6	14.6	20.5	23.4	26.3	29.2
Tension superficielle (dynes / cm)	68.0	39.2	35.6	35.5	35.4	35.3	35.3	35.3	35.3	35.3	35.3	35.3

Echantillon N°5 $\tau = 4 \%$ RM=1.20 T=21°C

C * 10⁴ (mol / l)	0	2.9	5.8	7.3	8.7	10.2	11.6	13.1	14.6
Tension superficielle (dynes / cm)	69.8	48.2	41.0	40.2	40.2	40.2	40.2	40.1	40.1

Echantillon N°6 $\tau = 6 \%$ RM=1.00 T=20.2°C

C * 10⁴ (mol / l)	0	2.9	5.8	7.3	8.7	10.2	11.6	13.1	14.6
Tension superficielle (dynes / cm)	69.8	51.7	46.5	45.8	45.5	45.5	45.4	45.4	44.4

Echantillon N°7 $\tau = 6\%$ RM=1.05 T=21.6°C

$C \cdot 10^4$ (mol / l)	0	2.9	5.8	7.3	8.7	10.2	11.2	12.4	13.1	14.6
Tension superficielle (dynes / cm)	70.0	53.4	45.0	42.0	41.8	41.8	41.4	41.3	41.3	41.3

Echantillon N°8 $\tau = 6\%$ RM=1.10 T=20.2°C

$C \cdot 10^4$ (mol / l)	0	2.9	5.8	7.3	8.7	10.2	11.6	13.1	14.6	17.5	20.5
Tension superficielle (dynes / cm)	68.9	46.6	43.9	41.8	41.0	40.6	40.5	40.4	40.3	40.3	40.3

Echantillon N°9 $\tau = 6\%$ RM=1.15 T=21.4°C

$C \cdot 10^4$ (mol / l)	0	2.9	5.8	7.3	8.7	10.2	11.6	12.4	13.1	14.6
Tension superficielle (dynes / cm)	69.3	56.7	49.0	46.9	46.6	46.4	46.4	46.4	46.4	46.4

Echantillon N°10 $\tau = 6 \%$ RM=1.20 T=23.2°C

C * 10⁴ (mol / l)	0	2.9	5.8	7.3	8.7	10.2	11.6	12.4	13.1	14.6
Tension superficielle (dynes / cm)	71.2	59.2	47.4	41.8	38.4	37.6	37.6	37.6	37.6	37.6

Echantillon N°11 $\tau = 8 \%$ RM=1.00 T=20.5°C

C * 10⁴ (mol / l)	0	2.9	5.8	7.3	8.7	10.2	11.6	12.4
Tension superficielle (dynes / cm)	68.4	50.5	47.0	46.0	45.4	45.4	45.4	45.4

Echantillon N°12 $\tau = 8 \%$ RM=1.05 T=20.5°C

C * 10⁴ (mol / l)	0	2.9	5.8	7.3	8.7	10.2	11.6	12.4
Tension superficielle (dynes / cm)	69.0	50.0	45.5	45.5	45.5	45.5	45.6	45.6

Echantillon N°13 $\tau = 8 \%$ RM=1.10 T=20.4°C

$C \cdot 10^4$ (mol / l)	0	2.9	5.8	7.3	10.2	11.6	12.4	13.1
Tension superficielle (dynes / cm)	69.0	43.3	39.8	39.5	39.5	39.5	39.5	39.5

Echantillon N°14 $\tau = 8 \%$ RM=1.15 T=21°C

$C \cdot 10^4$ (mol / l)	0	2.9	5.8	7.3	8.7	10.2	11.6
Tension superficielle (dynes / cm)	68.5	45.0	43.2	43.2	43.2	43.2	43.2

Echantillon N°15 $\tau = 8 \%$ RM=1.20 T=20.5°C

$C \cdot 10^4$ (mol / l)	0	2.9	5.8	7.3	8.7	10.2	11.6	12.4	13.1
Tension superficielle (dynes / cm)	69.0	51.4	43.5	42.9	42.9	43.0	43.4	43.4	43.3

Echantillon N°16 $\tau = 10\%$ RM=1.00 T=20.7°C

$C \times 10^4$ (mol / l)	0	2.9	4.4	5.8	7.3	8.7	10.2	11.6	13.1
Tension superficielle (dynes / cm)	69.0	53.6	50.7	48.0	46.2	44.8	44.8	44.8	44.8

Echantillon N°17 $\tau = 10\%$ RM=1.05 T=20.7°C

$C \times 10^4$ (mol / l)	0	2.9	5.8	7.3	8.7	10.2	11.6
Tension superficielle (dynes / cm)	69.0	55.3	50.6	49.2	48.9	48.9	48.9

Echantillon N°18 $\tau = 10\%$ RM=1.10 T=21°C

$C \times 10^4$ (mol / l)	0	2.9	5.8	7.3	8.7	10.2	11.6	13.1	14.6
Tension superficielle (dynes / cm)	70.0	51.2	46.7	45.4	44.7	44.7	44.7	44.6	44.6

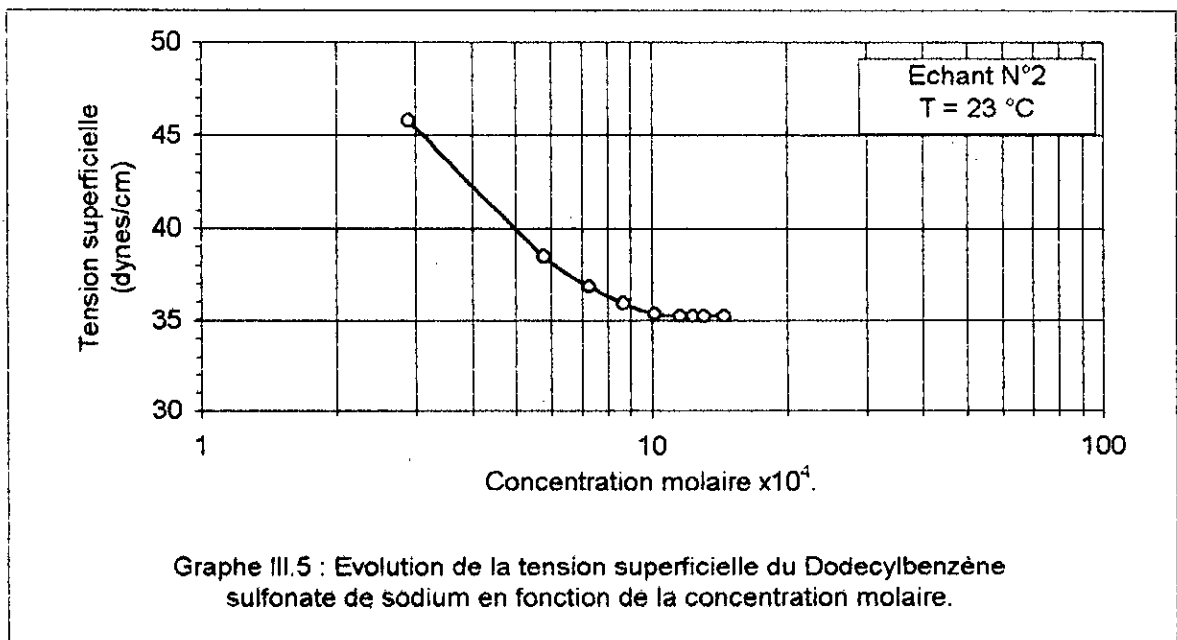
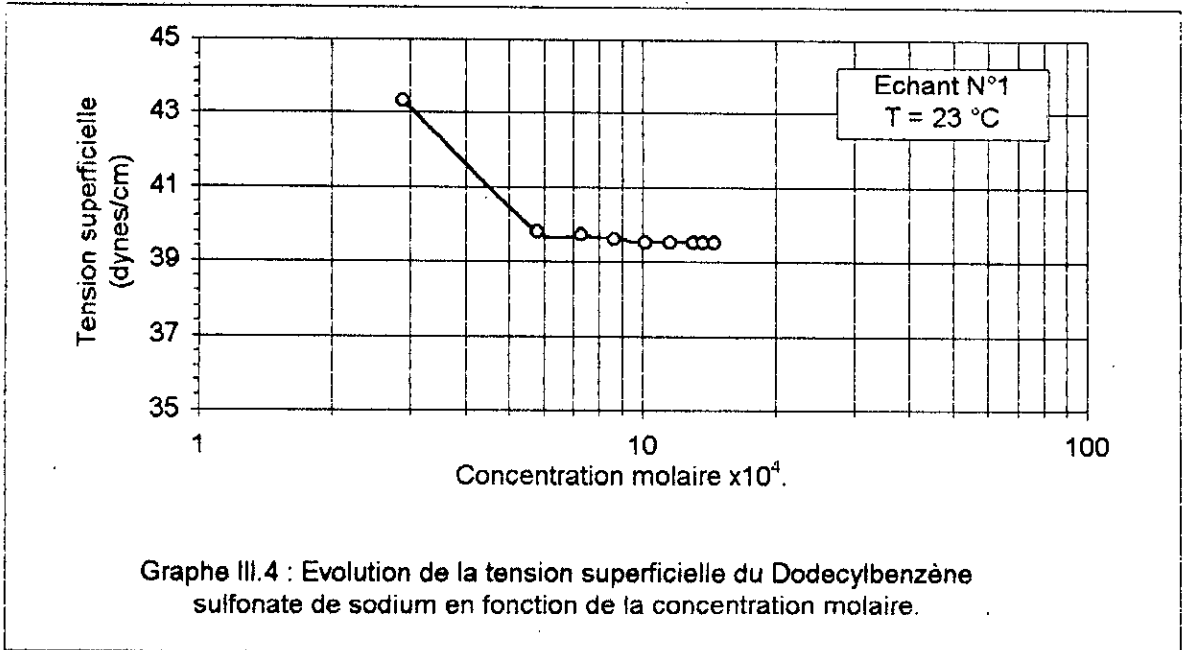
Echantillon N°19 $\tau = 10\%$ RM=1.15 T=22.2°C

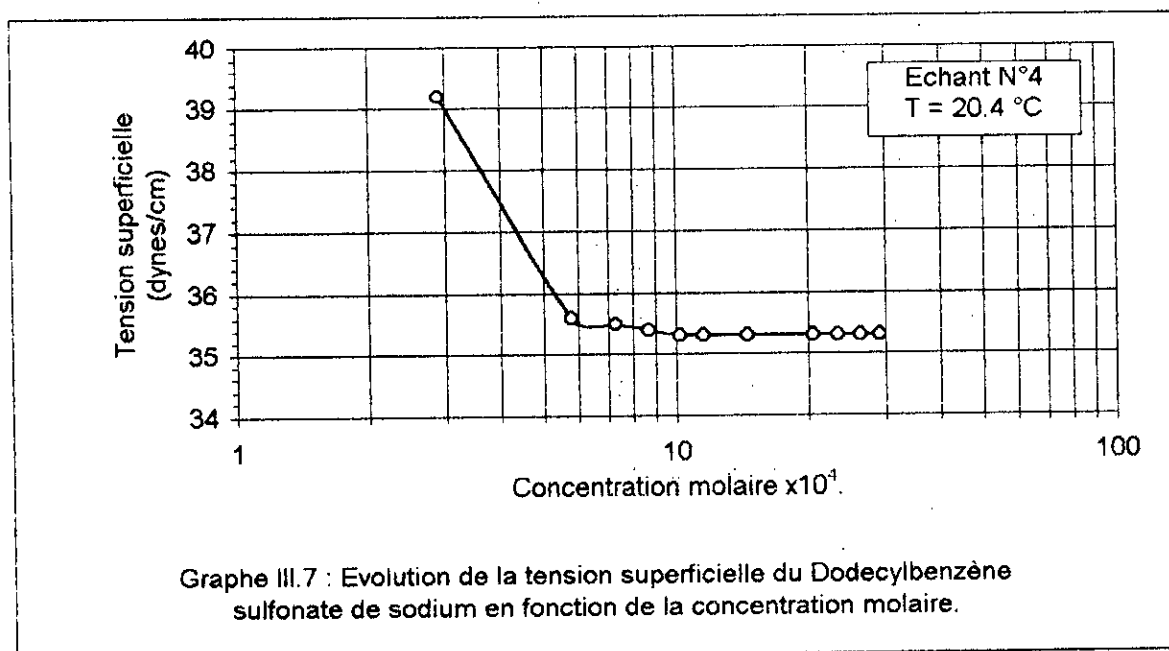
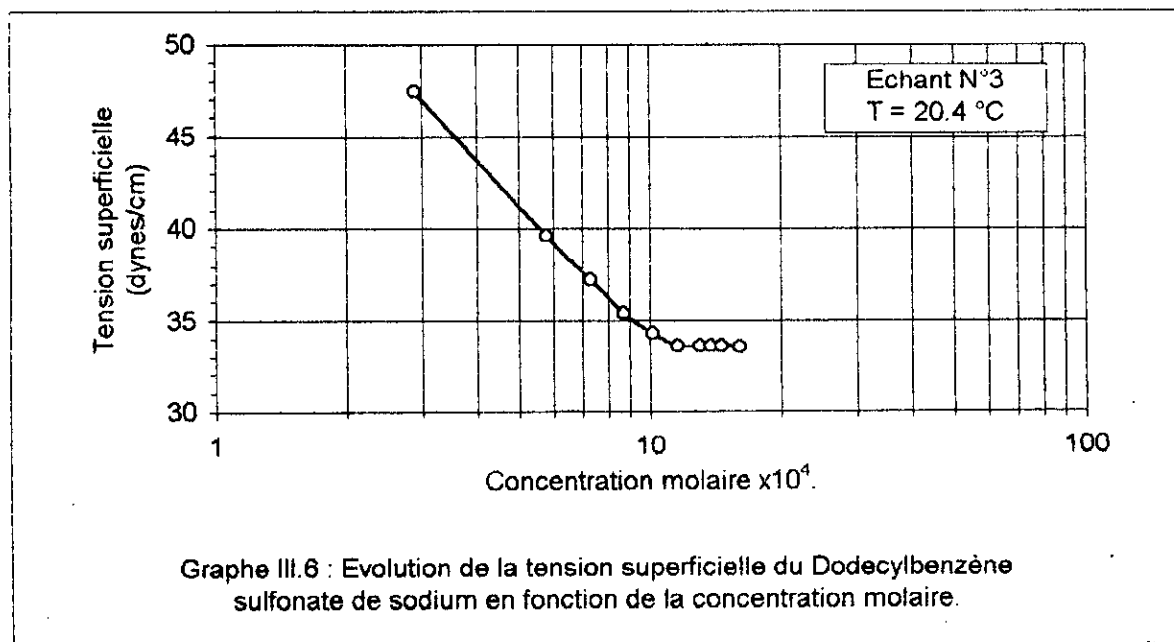
C * 10⁴ (mol / l)	0	2.9	5.8	7.3	8.7	10.2	11.6	13.1	14.6
Tension superficielle (dynes / cm)	69.0	54.1	41.8	39.0	38.9	38.9	38.9	38.9	38.8

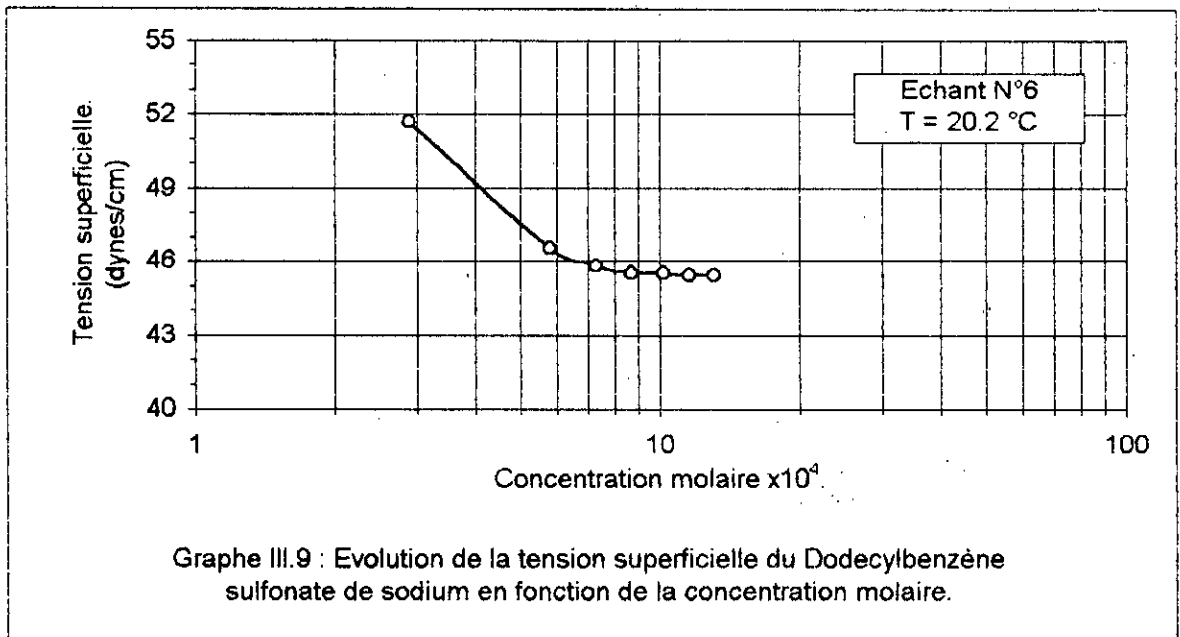
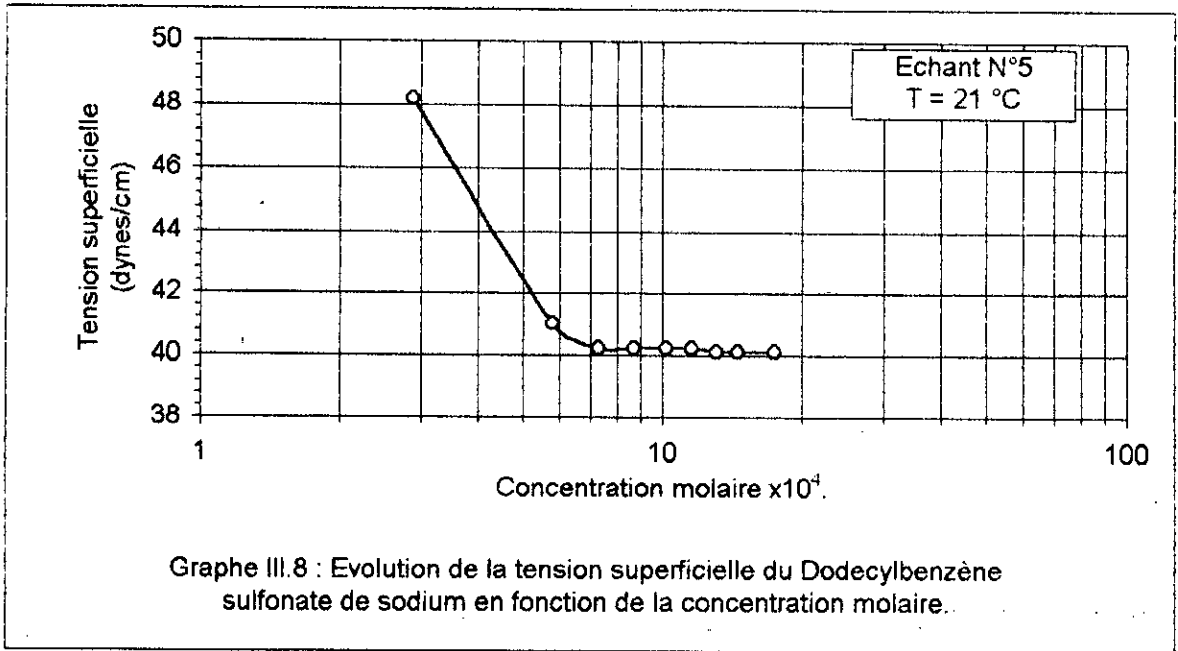
Echantillon N°20 $\tau = 10\%$ RM=1.20 T=22°C

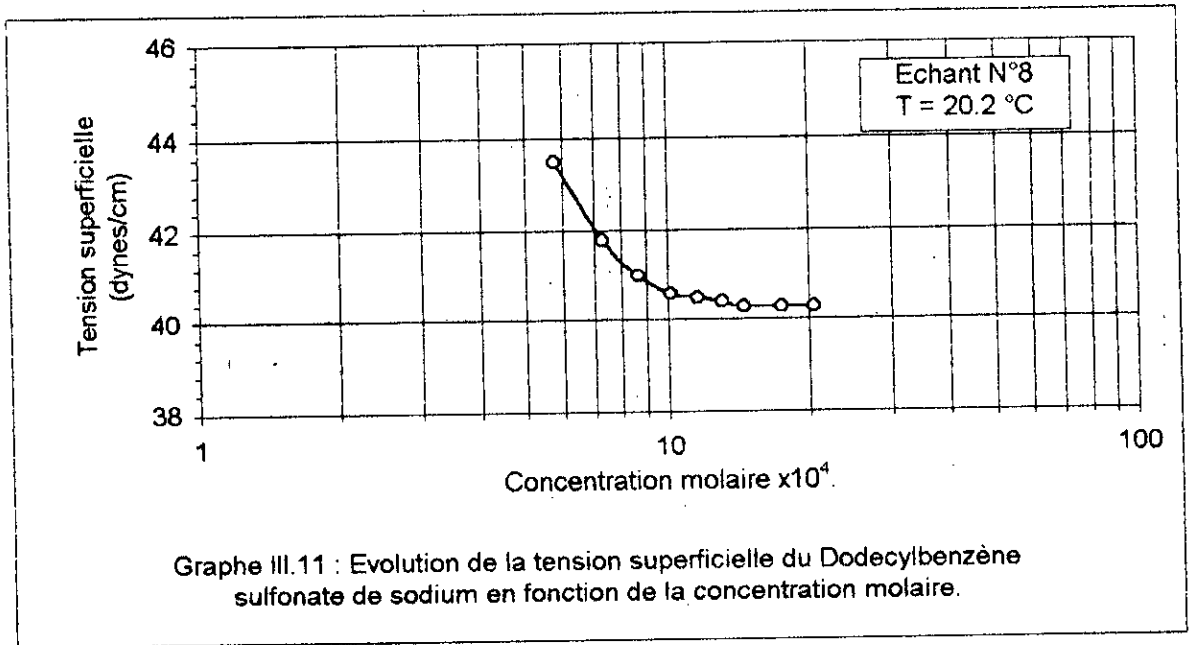
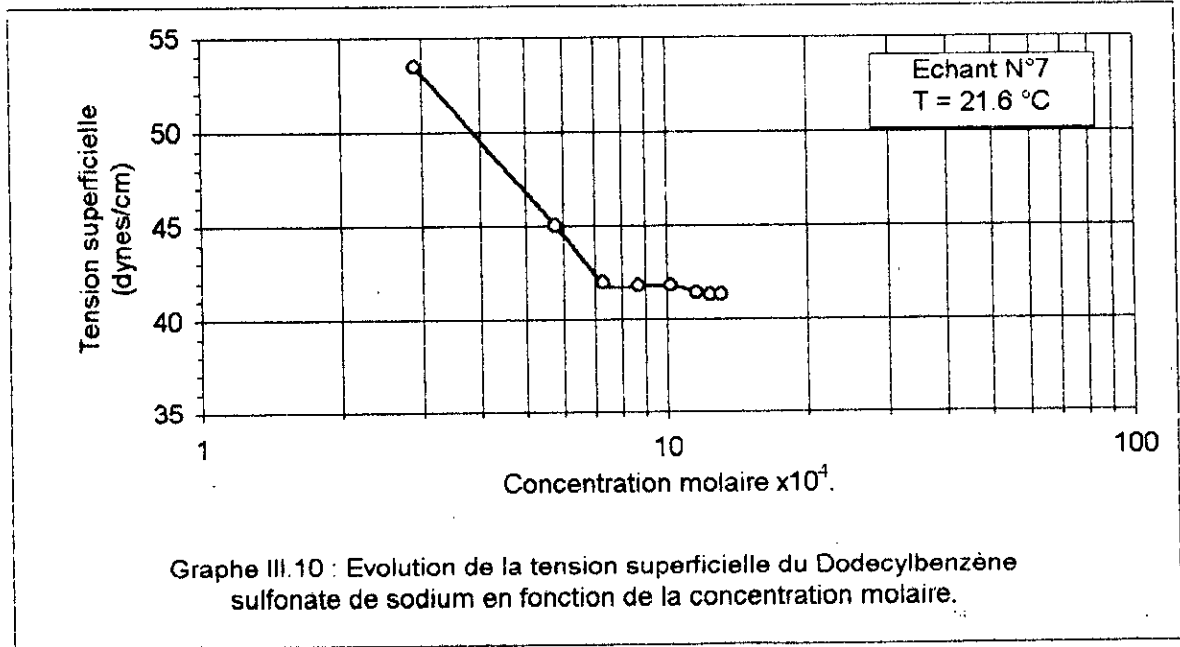
C * 10⁴ (mol / l)	0	2.9	5.8	7.3	8.7	10.2	11.6	12.4	14.6	17.5
Tension superficielle (dynes / cm)	69.1	41.8	37.3	36.9	36.9	36.8	36.7	36.7	36.7	36.6

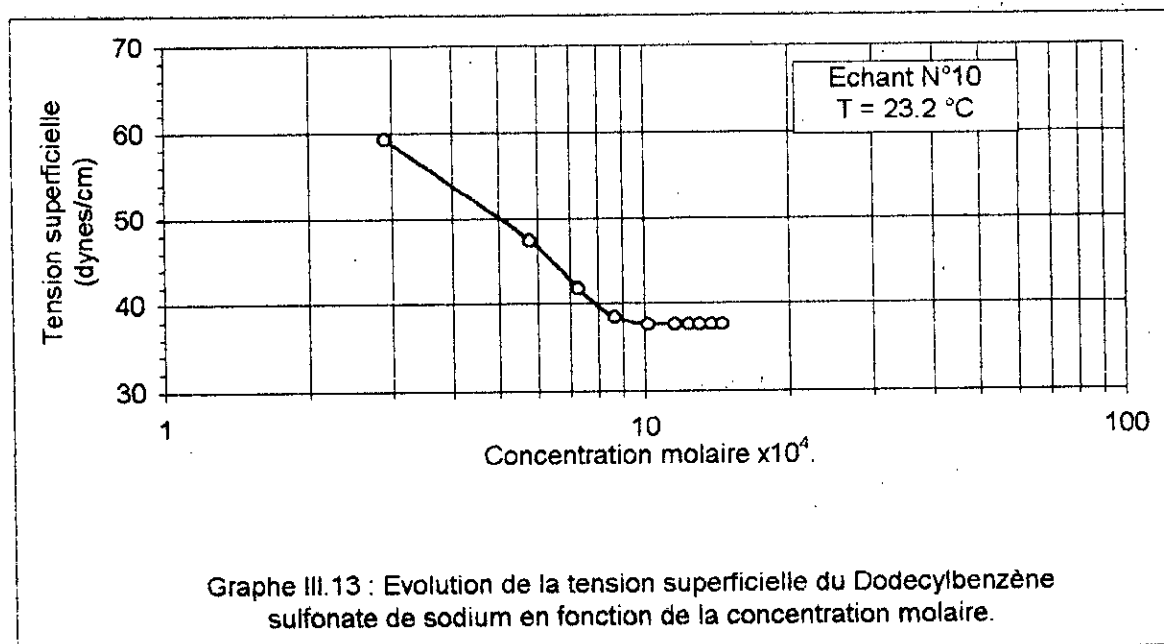
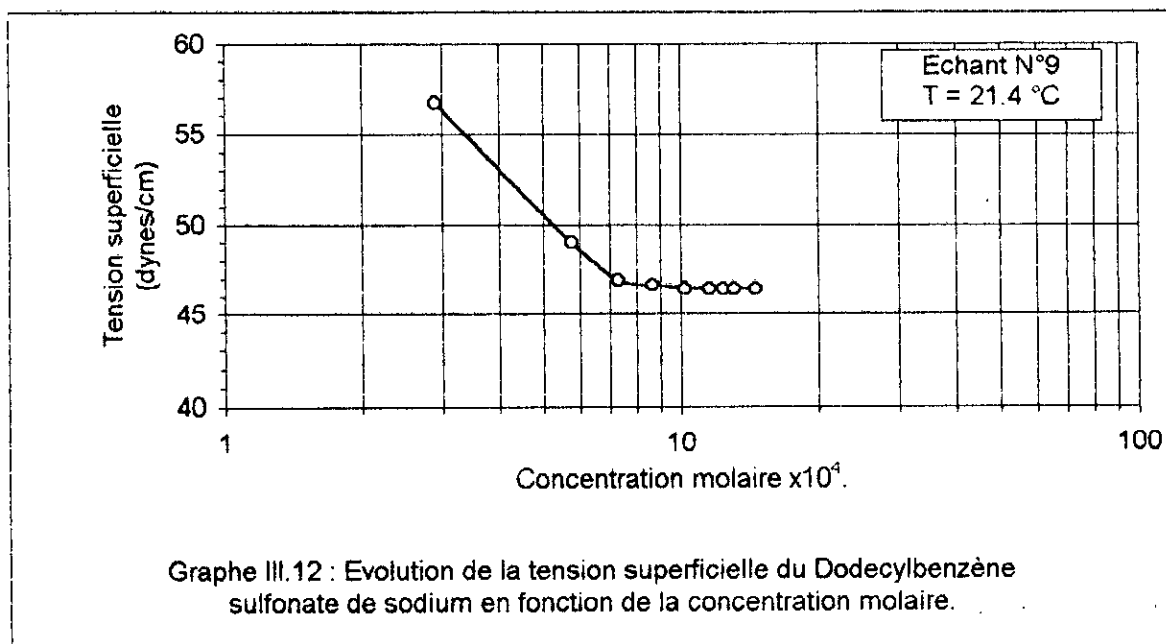
La valeur zéro (0) correspond à la concentration de l'eau distillée.

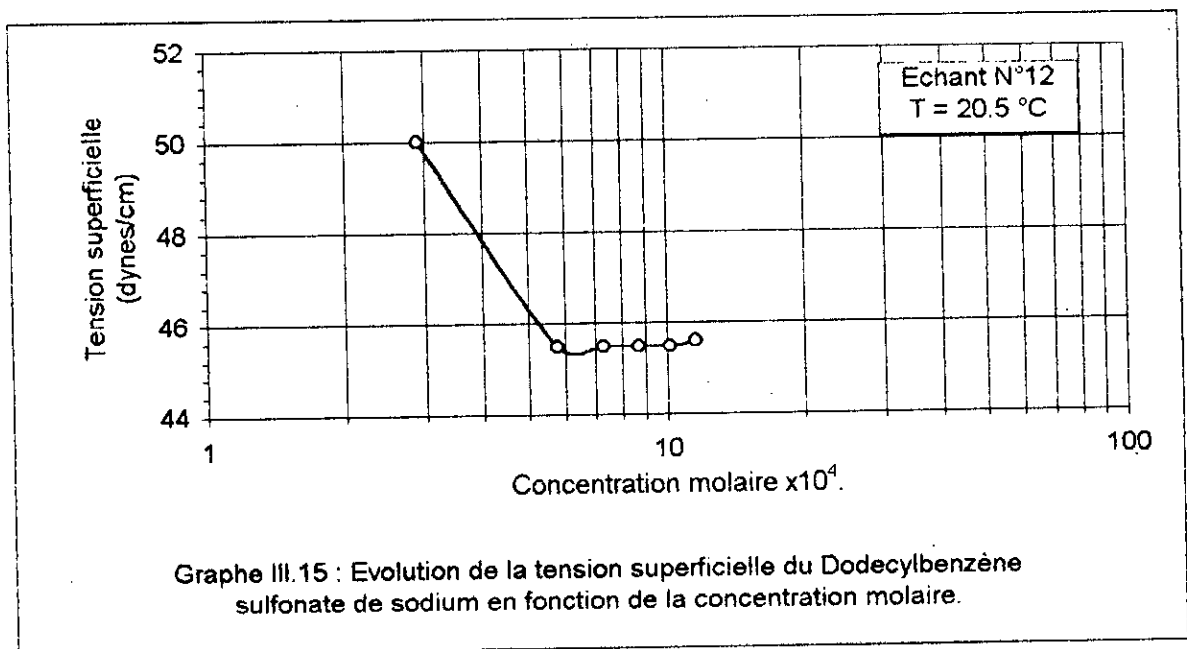
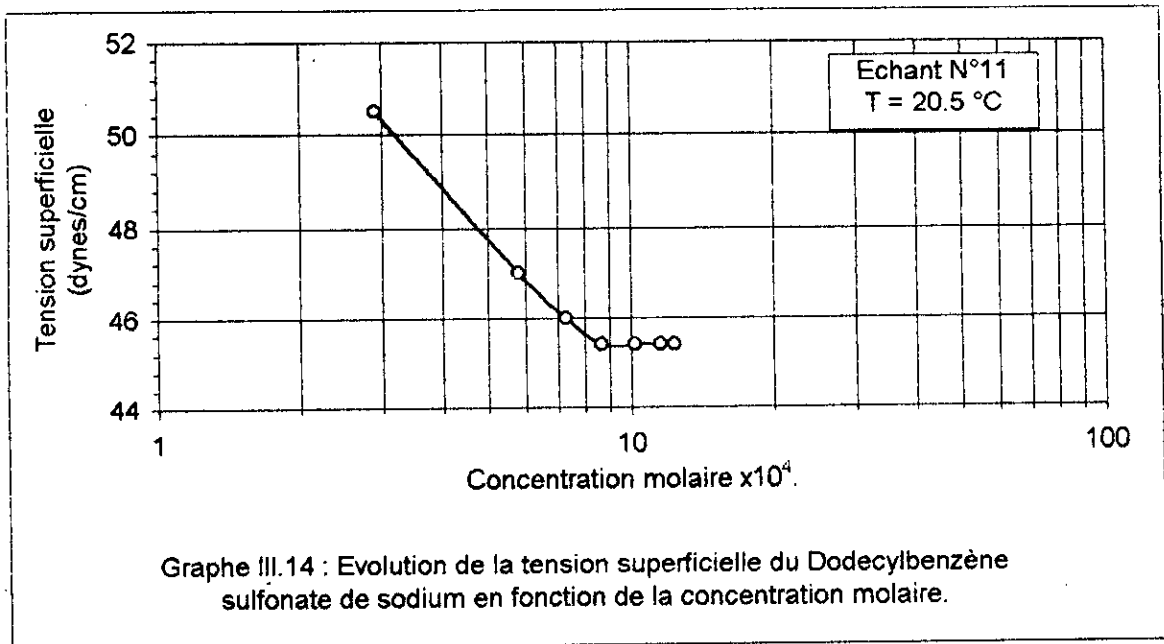


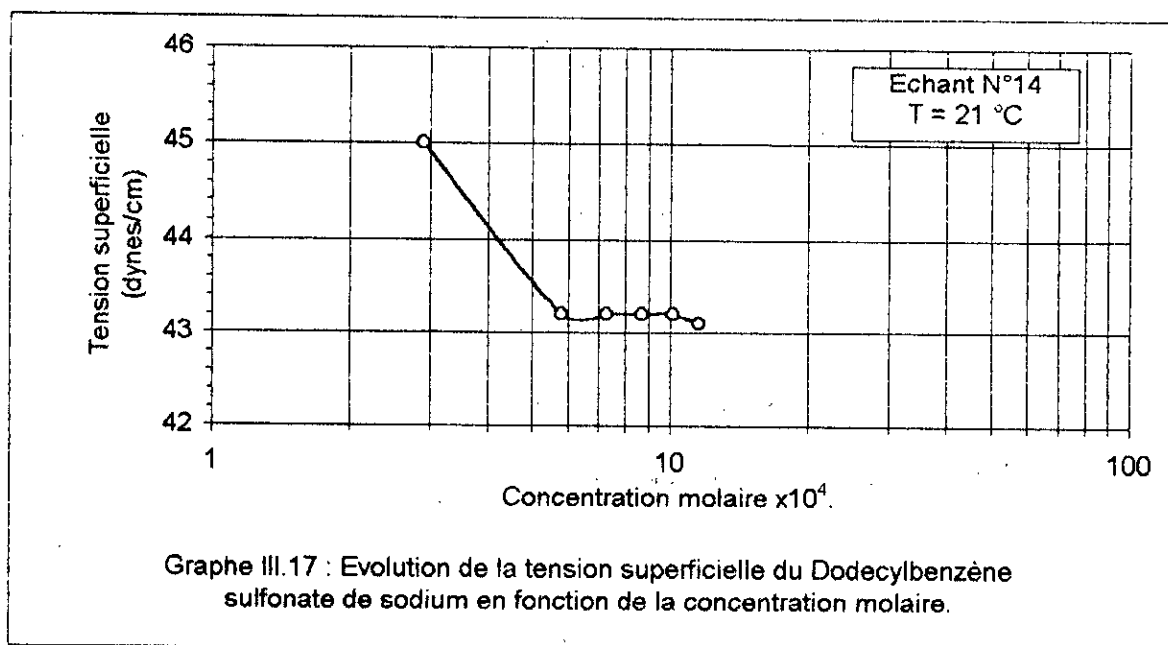
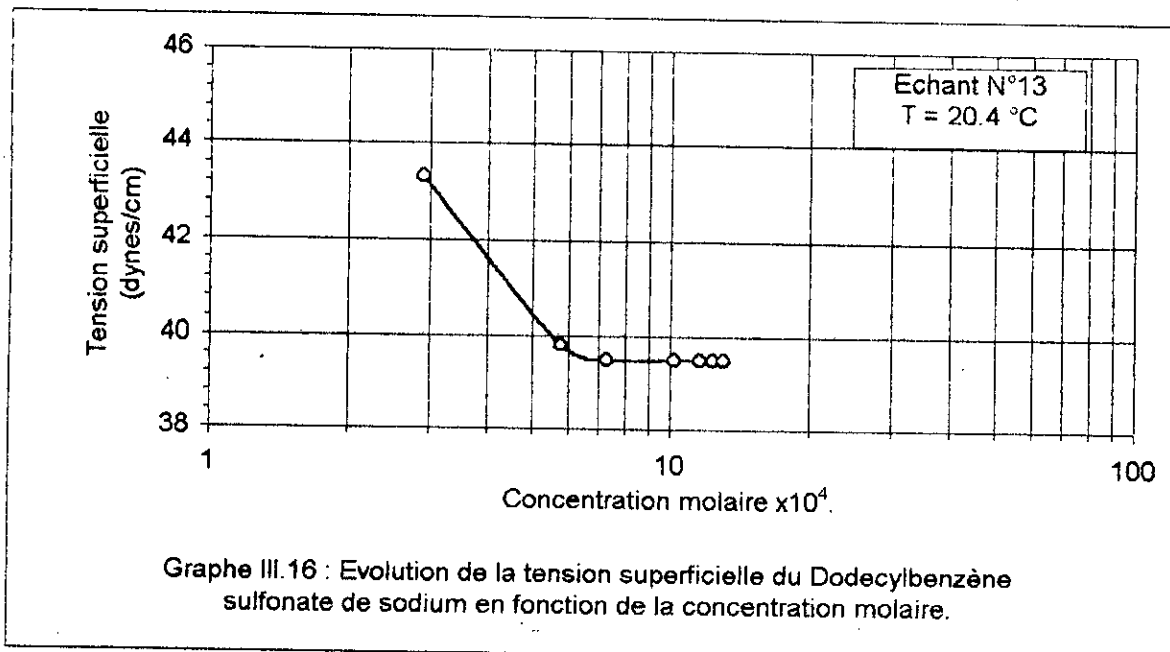


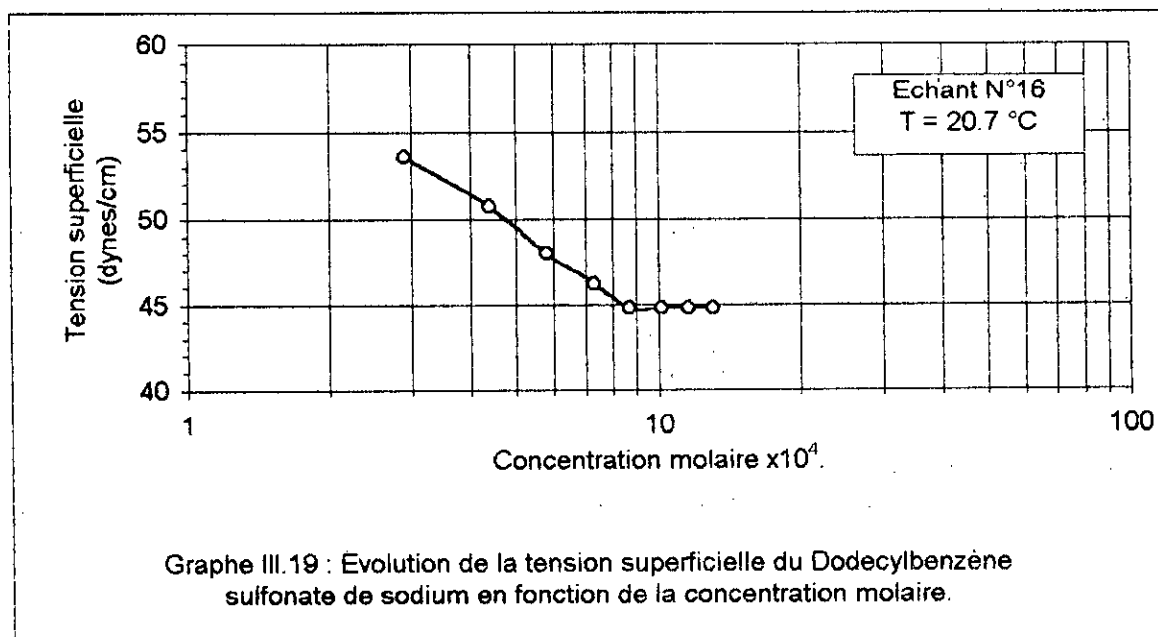
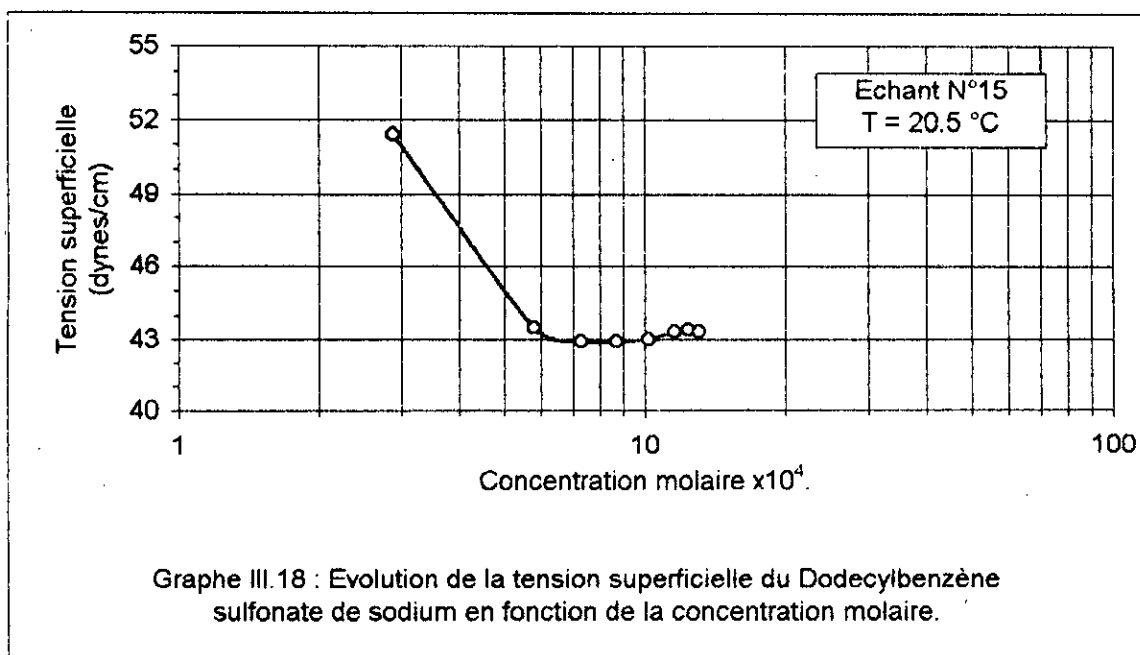


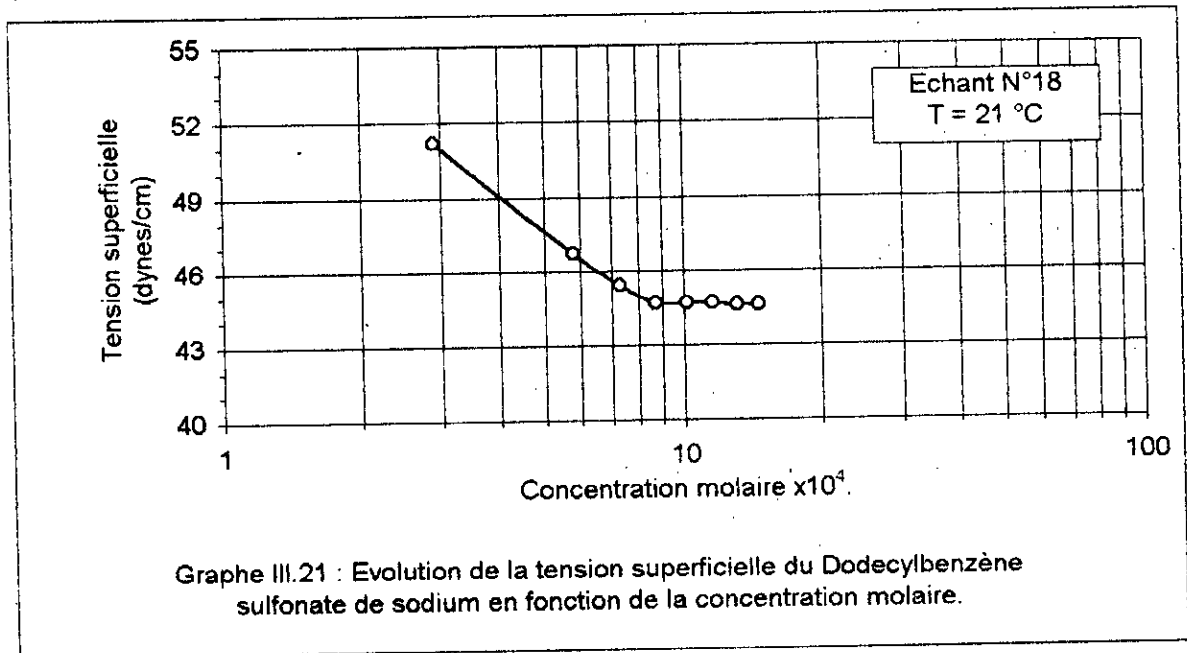
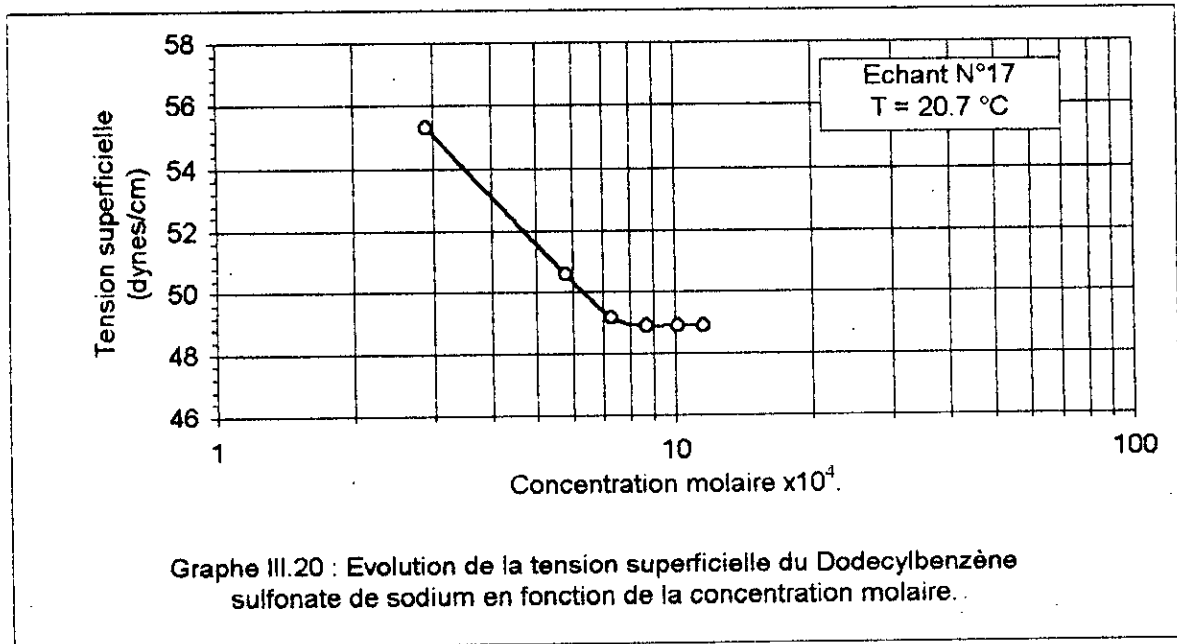


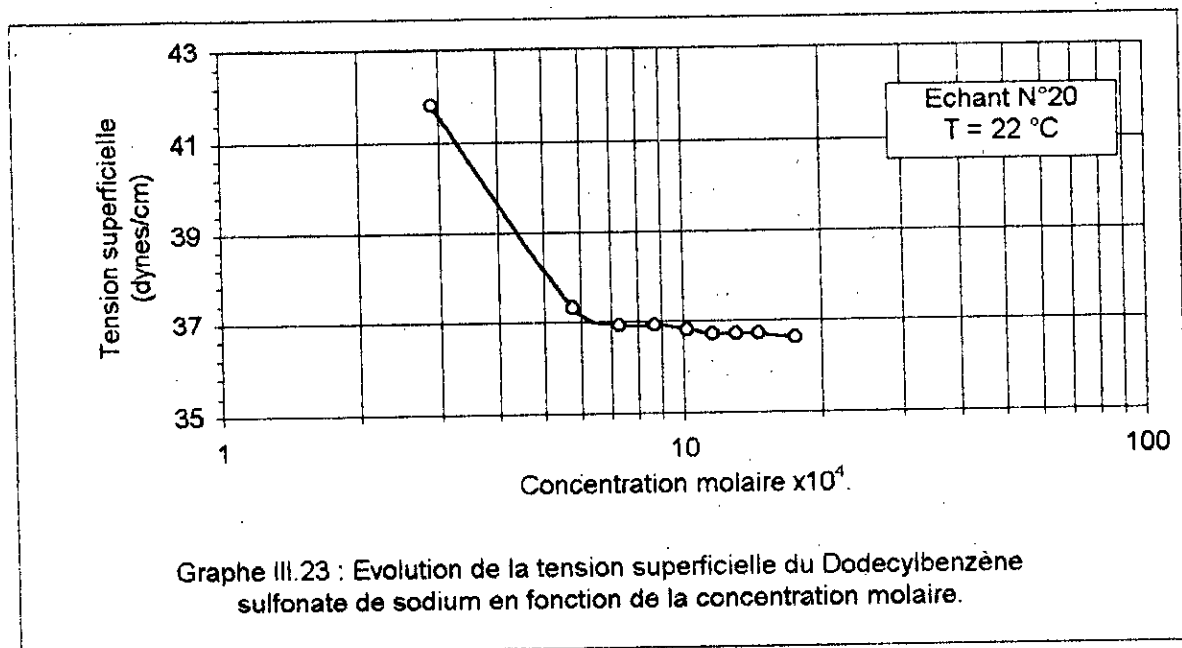
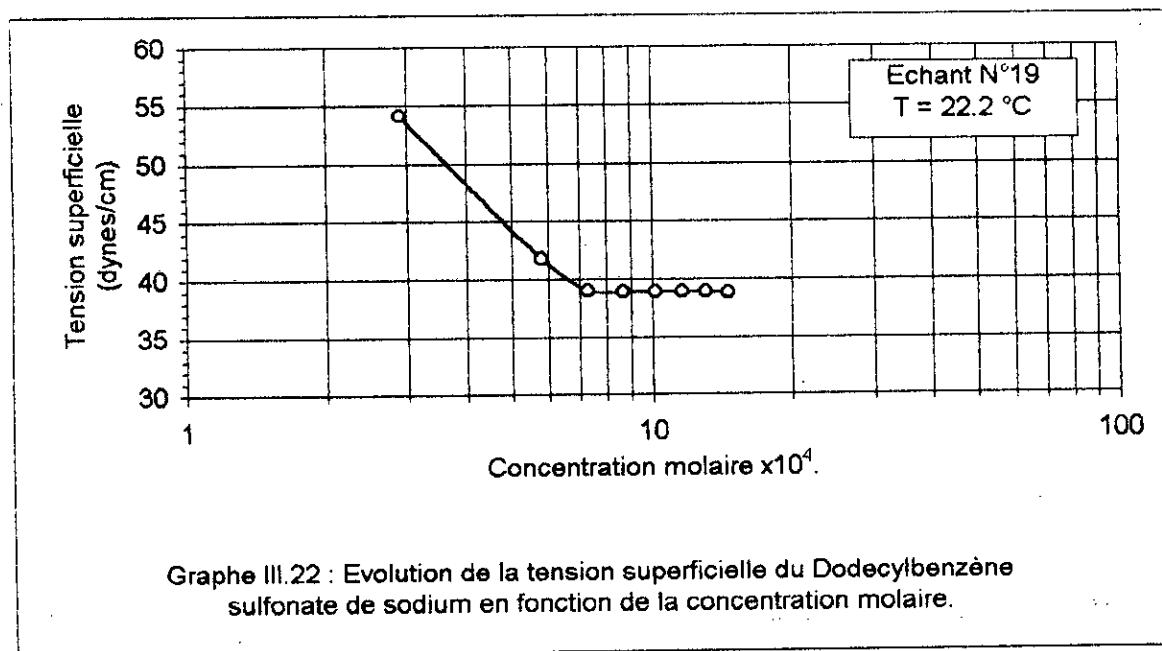












Interprétation des résultats:

Les graphes III.4 à III.23 montrent l'évolution de la tension superficielle en fonction du logarithme de la concentration.

A partir de ces graphes, nous déterminons la CMC correspondante, les valeurs trouvées sont portées sur le tableau III.3.

Ces résultats montrent qu'il n'y a pas de relation directe entre la CMC et la teneur en matière anionique, et ceci peut être due à la présence de l'huile (DDB) et des sels minéraux (Na_2SO_4) qui contribuent dans l'adsorption.

La tension superficielle de l'eau est de $73 \text{ mJ} / \text{m}^2$ à 20°C , cette valeur élevée résultant de l'importance des liaisons d'hydrogène existant entre molécules.

Tableau III.3: récapitule les résultats expérimentaux obtenus.

N° EXP	Rapport molaire $\langle \text{SO}_2/\text{DDB} \rangle$	Taux de dilution SO_2 / air (%)	TMA1 (%)	CMC.10 ⁴ (mol/l)	γ palier (dynes/cm)
1	1.00	4	51.1	5.8	39.6
2	1.05		54.2	8	35.4
3	1.10		49.9	10	33.5
4	1.15		58.1	6	35.3
5	1.20		63.4	6.3	40.0
6	1.00	6	54.4	6.5	46.0
7	1.05		43.6	8.0	42.0
8	1.10		54.4	8.7	40.5
9	1.15		60.1	7.3	46.5
10	1.20		64.3	9.0	37.8
11	1.00	8	47.2	8	45.5
12	1.05		50.1	5.8	45.4
13	1.10		52.2	6	39.4
14	1.15		60.0	5.8	43.2
15	1.20		54.4	6.0	42.7
16	1.00	10	42.4	9.0	44.6
17	1.05		51.1	7.5	49.0
18	1.10		53.5	6.8	45.4
19	1.15		55.9	7	38.7
20	1.20		57.5	6	37.0

III-5 Pouvoir moussant

Cette méthode d'analyse fait l'objet de la norme ISO 696-1969 (donnée en annexe-F), 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 500ml d'une solution d'un agent de surface sur une surface liquide de la même solution.

b) Mode opératoire:

(Voir schémas de montage sur la figure III.2).

Les opérations sont les suivantes:

- ◊ Préparer une solution de 2.5 g/l avec de l'eau du robinet à 50°C.
- ◊ L'âge de la solution au moment de l'essai, doit être supérieur à 30 minutes, mais inférieur à deux heures.
- ◊ 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°C.
- ◊ 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 à 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 des 50 ml de la solution versées dans l'éprouvette graduée.
- ◊ Verser dans l'ampoule à décanter, doucement afin d'éviter la formation de mousses, 500 ml de la solution d'essai maintenue à 50°C à l'aide de l'éprouvette graduée de 500 ml.
- ◊ Laisser couler la solution en une seule fois:
 - ◆ Noter le temps d'écoulement, t_{ecl} .
 - ◆ Mesurer le volume de mousse V_1 , V_2 et V_3 correspondants à 30 secondes, 3 minutes et 5 minutes après arrêt de l'écoulement.

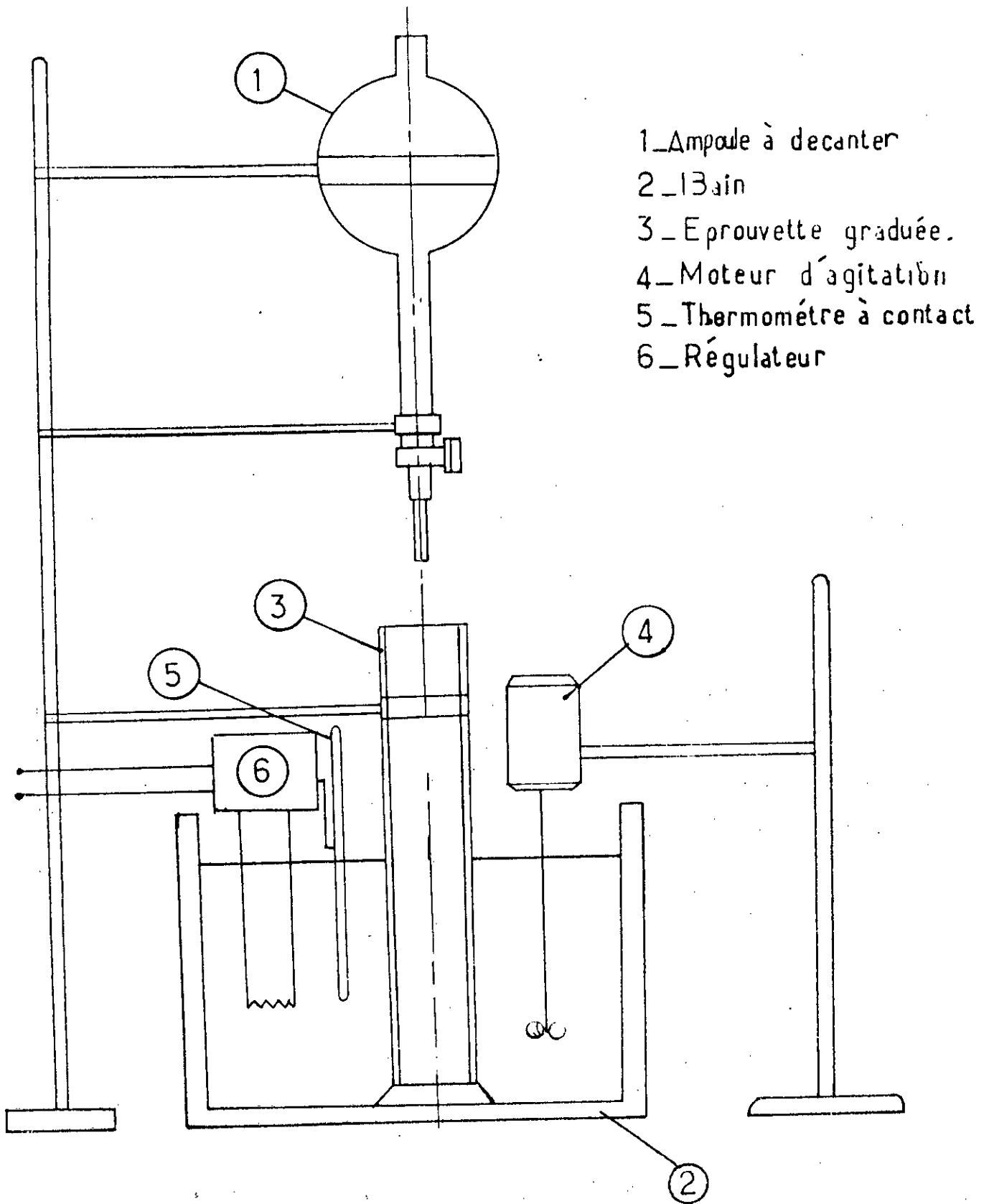


FIGURE II.2: SCHEMA. DU. MONTAGE

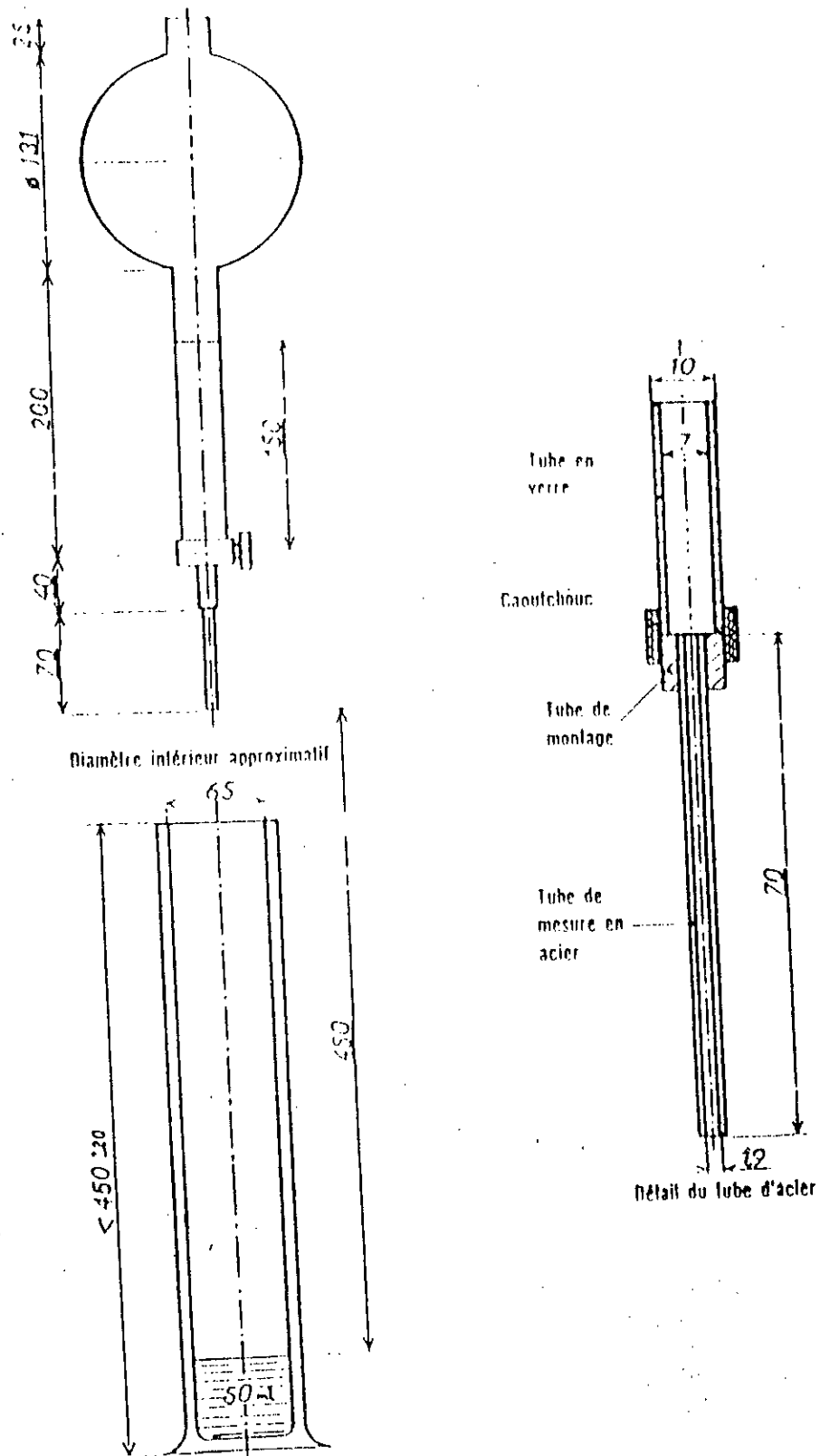


FIGURE III.2: SCHEMA DU MONTAGE

Les résultats expérimentaux sont représentés dans le tableau suivant:

N° EXP	Rapport molaire (SO ₂ /DBB)	Taux de dilution SO ₂ / air (%)	Temps d'écoulement (s)	V ₃₀ (ml)	V ₁₈₀ (ml)	V ₃₀₀ (ml)
1	1.00	4	45.8	335	310	250
2	1.05		44.6	345	315	270
3	1.10		45.3	355	330	290
4	1.15		45.5	375	340	320
5	1.20		45.6	460	405	398
6	1.00	6	44.8	270	228	166
7	1.05		46.4	295	250	203
8	1.10		44.0	310	290	243
9	1.15		44.5	365	350	303
10	1.20		46.0	415	367	354
11	1.00	8	45.0	250	210	131
12	1.05		44.6	285	216	166
13	1.10		45.2	300	260	197
14	1.15		46.0	340	300	250
15	1.20		45.0	405	350	320
16	1.00	10	44.5	220	186	98
17	1.05		43.8	282	230	154
18	1.10		46.0	296	245	186
19	1.15		47.0	315	274	227
20	1.20		44	360	310	270

Tableau III.4: Volumes de mousses des produits 30 (V₃₀), 180 (V₁₈₀) et 300 s (V₃₀₀) après la fin de l'écoulements.

Nous appellerons stabilité relative de la mousse la grandeur S exprimée selon:

$$S = V_{30} / (V_{30} - V_{300}) \quad [31].$$

Où:

V₃₀ et V₃₀₀ sont les volumes de mousse mesurés au bout de 30 et 300 s après la fin de l'écoulement. On peut également définir un coefficient de cassage de la mousse d en utilisant pour la variation du volume de la mousse au cours du temps une expression du type:

$$V = V_0 * 10^{-dt} \quad [31].$$

V_0 est le volume initial extrapolé à partir des courbes: Volume de la mousse en fonction du temps d'écoulement.

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

N° EXP	Rapport molaire «SO ₂ /DDB»	Taux de dilution SO ₂ / air	TMA2 (%)	S	V ₀ (ml)	d * 10 ⁴
1	1.00	4	80.9	4	338.5	2.67
2	1.05		85.8	4.6	354	3.488
3	1.10		90.8	5.6	361.5	2.67
4	1.15		95.6	6.8	377	1.88
5	1.20		97.4	7.4	469	2.90
6	1.00	6	77.4	2.6	287.5	7.54
7	1.05		82.8	3.2	304.0	4.97
8	1.10		88.0	4.6	312.5	2.202
9	1.15		93.0	5.9	362.5	1.815
10	1.20		96.0	6.8	425.0	1.27
11	1.00	8	71.5	2.1	255.6	5.87
12	1.05		77.0	2.4	288.9	5.67
13	1.10		82.4	2.9	311.1	4.61
14	1.15		87.4	3.8	344.4	3.28
15	1.20		92.4	4.7	411.1	3.22
16	1.00	10	70.1	1.8	222.2	5.86
17	1.05		75.9	2.2	288.9	6.04
18	1.10		81.8	2.7	305.6	5.71
19	1.15		85.6	3.6	322.2	4.08
20	1.20		89.6	4.0	366.7	3.71

Tableau III.5: Pouvoir moussant des produits «Stabilité relative (S), Volume initial extrapolé (V₀) et Coefficient de cassage (d) ».

Interprétation des résultats:

En premier lieu on note que chaque volume mentionné au tableau est la moyenne de deux volumes, l'un est le volume lu au niveau des parois et l'autre est le volume lu au niveau de la pression présentée au centre de la mousse formée.

A partir des graphes représentés de III.24 à III.27 donnant le volume de la mousse en fonction du temps, à différents rapports molaires et aux taux de dilution constant, nous constatons que le volume de la mousse diminue avec le temps et augmente avec le rapport molaire et le teneur en matière active. De même, nous remarquons que la stabilité de la mousse varie dans le même sens que le volume initial de la mousse et inversement avec le coefficient de cassage. Ce qui nous permet de dire que plus la mousse est stable et plus elle est difficile à casser. Ce résultat a déjà été observé par d'autres auteurs pour d'autres tensio-actifs [20].

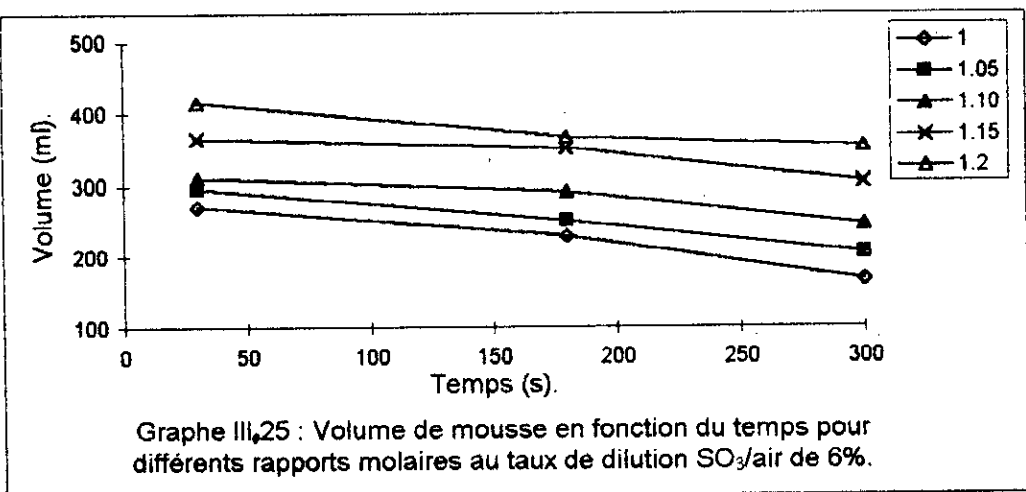
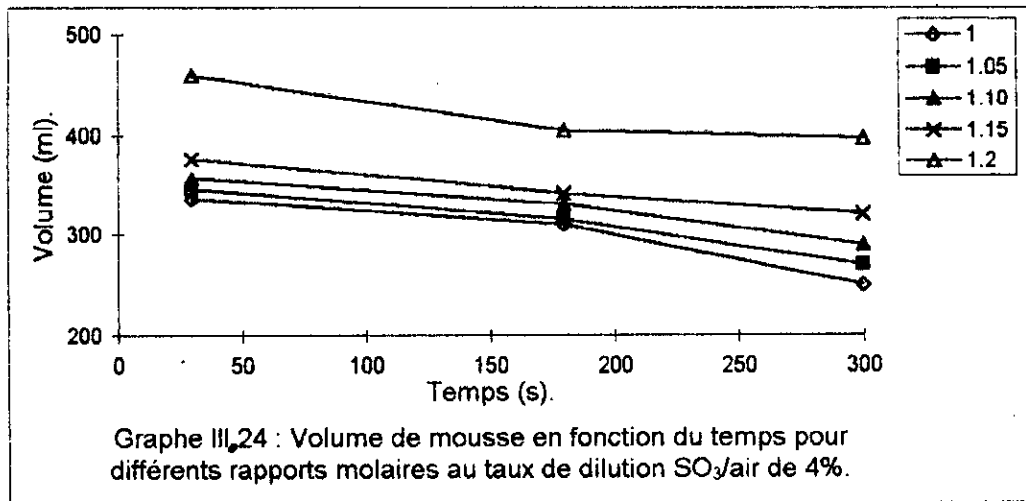
Le graphe III.28 donnant la stabilité de la mousse en fonction de la TMA pour différents rapports molaires et taux de dilution : $S=f(TMA)$, montre que la stabilité varie proportionnellement avec la teneur en matière active, donc c'est un facteur déterminant pour la stabilité de la mousse (TMA= 97.4%et S=7.4) Ceci peut être expliquer par la faible teneur en sous-produit, les sels et en l'huile libre (DDB), qui peuvent s'opposer à la formation de la mousse.

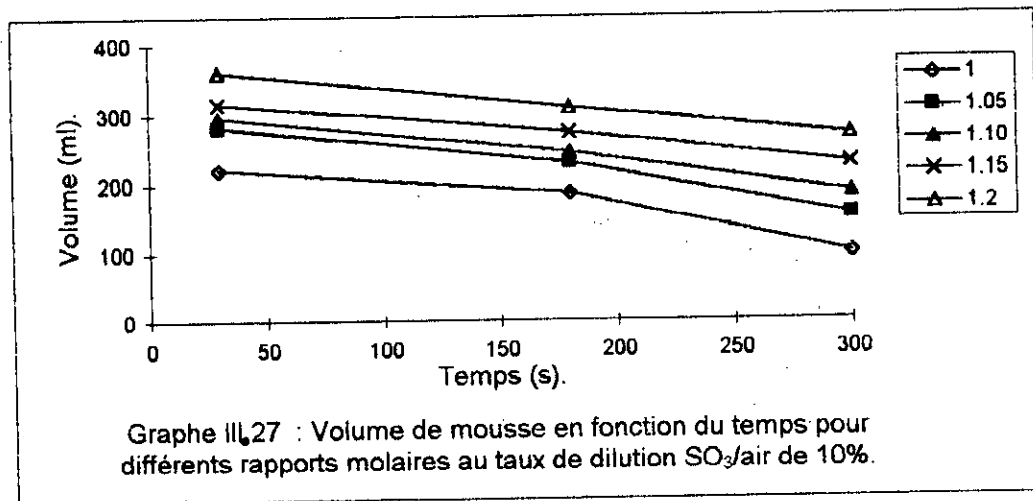
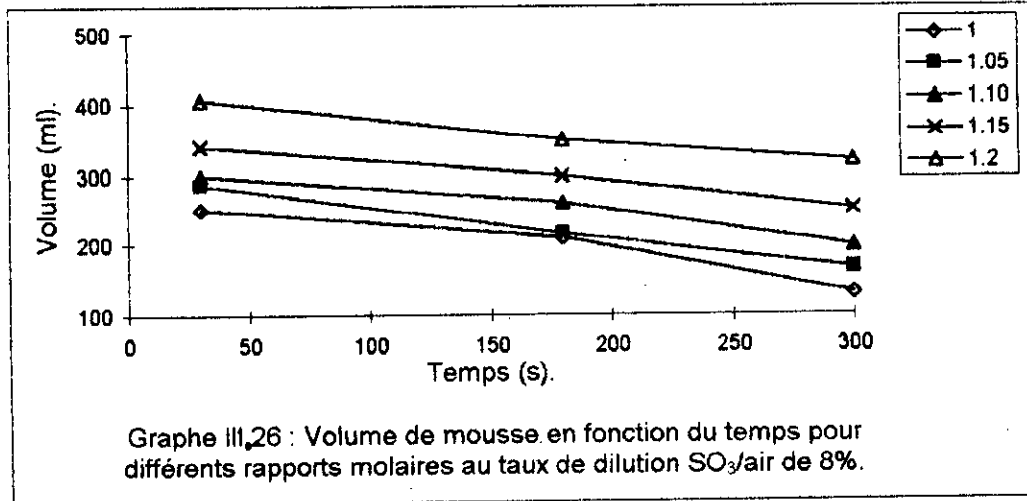
Rappelons que le pouvoir moussant caractérise les solutions possédant une surface organisée, la présence de l'huile non convertie (DDB) affecte la stabilité de la mousse, elle se rassemble a la surface et désorganise le flux superficiel [32].

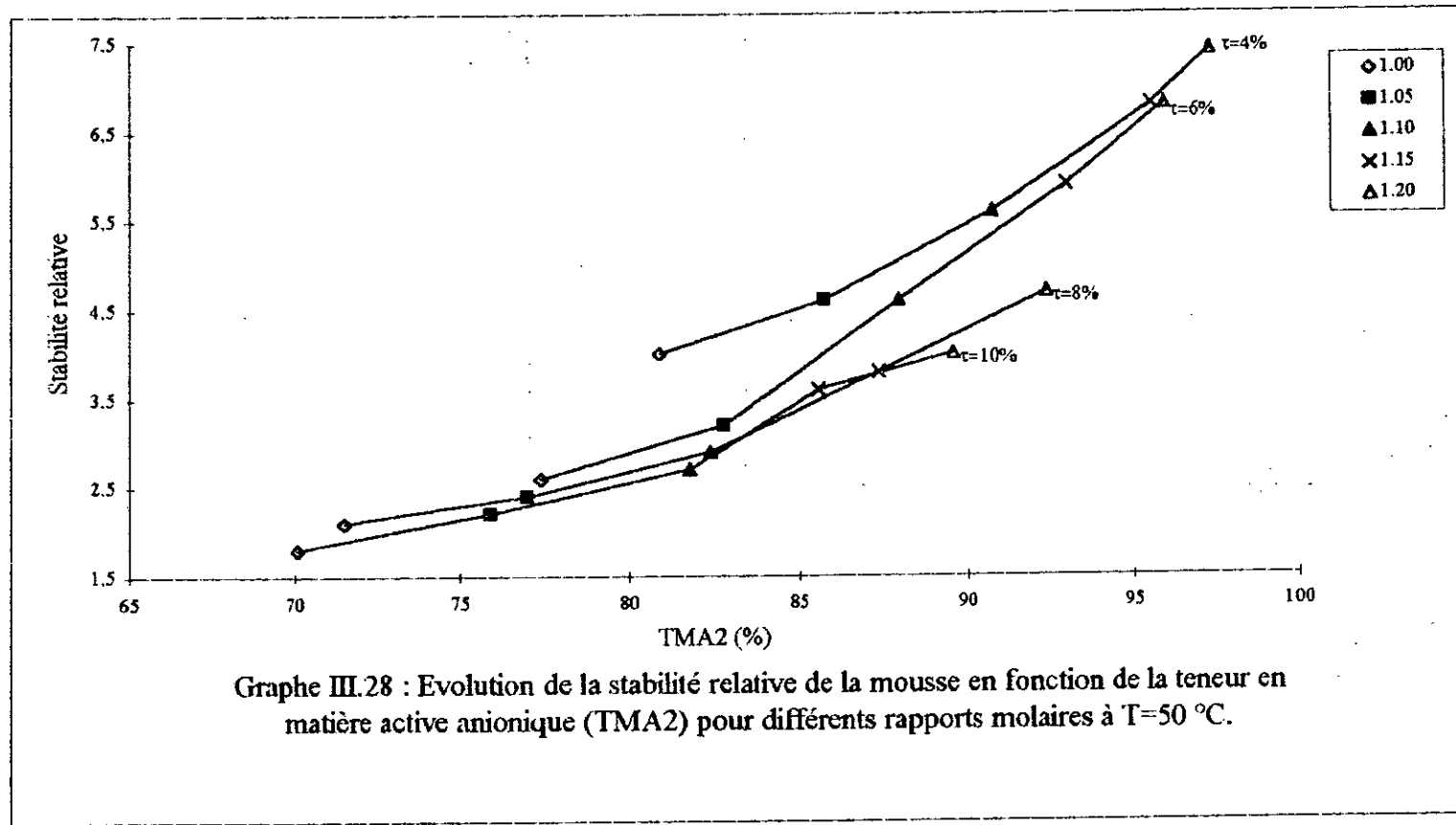
Remarque: La formation et la stabilité d'une mousse dépend de l'eau employée.

Alors qu'une eau douce donne par agitation avec une solution de savon, une mousse importante et persistante. Une eau dure ne mousse dans les mêmes conditions qu'après précipitation des sels Ca et Mg sous forme de savons insolubles.

Notons ainsi que la dureté de l'eau utilisée lors de nos analyses est 37.6°F.







Graphe III.28 : Evolution de la stabilité relative de la mousse en fonction de la teneur en matière active anionique (TMA2) pour différents rapports molaires à T=50 °C.

III-6 Le vieillissement

Pour parfaire la sulfonation, il y a intérêt à laisser murir la masse d'acide sulfonique sortant du réacteur, ainsi le vieillissement favorise l'achèvement de la réaction de sulfonation. Le test de vieillissement est réalisé pour un taux de dilution ($\tau = 6\%$) et un rapport molaire $RM = 1.10$ à une température $T = 27^\circ\text{C}$.

On détermine les teneurs en matière active et la couleur Klett à 0, 10, 30 et 50 minutes après la sulfonation.

T_V (min)	TMA1 (%)	T_{100} (%)	TMA2 (%)	Couleur Klett
0	64.1	25.8	86.4	200
10	54.3	37.5	86.9	183
20	52.3	40.6	88.0	169
30	56.2	37.2	89.5	108
50	59.6	34.5	91.0	38

T_V : Temps de vieillissement.

Commentaire

Selon les résultats expérimentaux obtenus, nous remarquons que la couleur Klett diminue de manière très sensible en fonction du temps de vieillissement. Ceci peut être expliqué par l'achèvement des réactions lentes « la conversion de l'acide pyrosulfonique en acide sulfonique » et qui conduisent à un produit de bonne qualité (Couleur Klett de 38).

Nous notons également qu'il n'y a pas de différence significative de la teneur en matière active entre les valeurs du tableau qui s'étalent de 86.4 à 91 %.

CHAPITRE IV

**COMPARAISON ENTRE DEUX
LONGUEURS DU REACTEURS**

• 1 ET 1.5 M •

IV-1 Comparaison entre deux longueurs de réacteur 1 m et 1.50 m

Les valeurs de la teneur en matière active pour une longueur de réacteur de 1 et 1.5 mètre pour différents rapports molaires et à taux de dilution 6, 8 et 10 % sont regroupés dans le tableau suivant:

Tableau IV.1:

RM SO3 / DDB	τ (%) SO3/ air	TMA2 (%) 1.00 mètre	TMA 3 (%) 1.50 mètre	Couleur Klett 1.00 mètre	Couleur Klett 1.50 mètre
1.00	6	75.9	77.4	500	122
1.05		78.3	82.8	795	140
1.10		82.2	88.0	1602	155
1.15		93.0	93.0	-	699
1.20		95.4	96.0	25	245
1.00	8	69.0	71.5	470	102
1.05		73.3	77.0	1097	68
1.10		77.6	82.4	200	79
1.15		84.3	87.6	-	90
1.20		90.4	92.6	40	93
1.00	10	66.8	70.1	640	40
1.05		71.7	75.9	-	1500
1.10		76.2	81.8	420	50
1.15		81.5	85.6	-	60
1.20		87.7	89.6	1125	75

Nous avons porté dans les graphes IV.4, IV.5 et IV.6 les principaux paramètres, la teneur en matière active TMA en fonction du rapport molaire RM à différentes longueurs.

Commentaire:

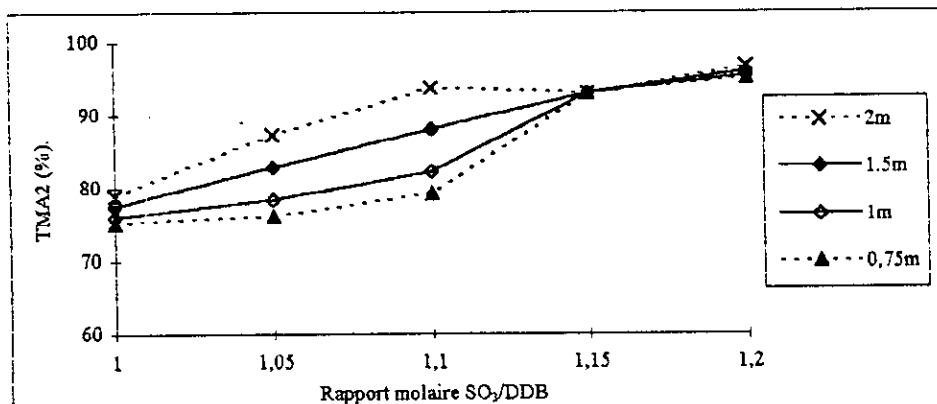
Nous remarquons que l'augmentation de la TMA varie dans le même sens à la longueur. Le gain en matière active est également calculé, les résultats sont représentés dans le tableau suivant:

Tableau IV.2

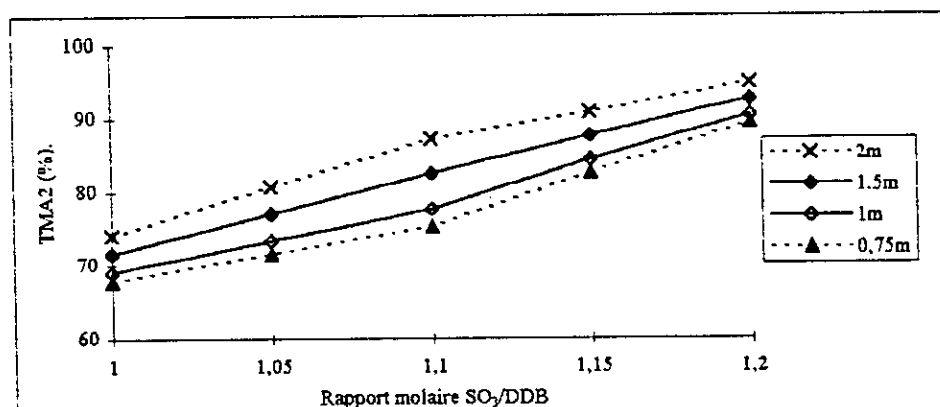
RM SO ₃ /DDB τ (%) SO ₃ / air	1.00	1.05	1.10	1.15	1.20
6	1.5	4.5	5.8	0	0.6
8	2.5	3.7	4.8	3.3	2.2
10	3.3	4.2	5.6	4.1	1.9

Un gain optimal est obtenu pour un rapport molaire (RM= 1.10) à différents taux de dilution (gain moyen de 5.4 %).

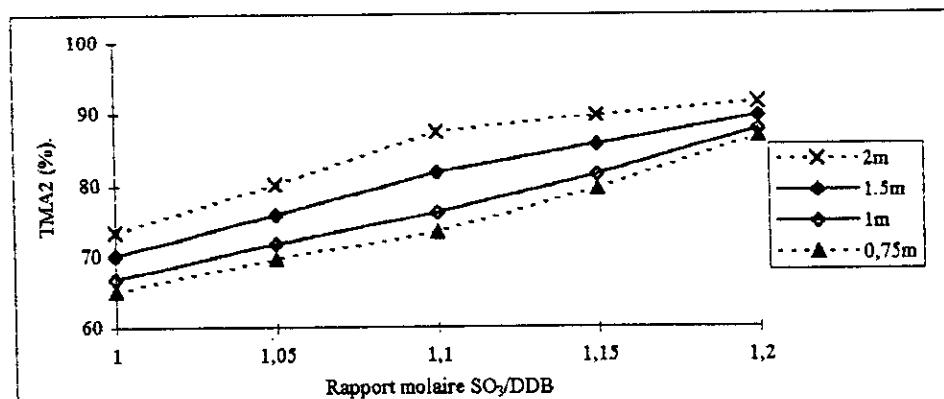
Nous remarquons également, que le gain en conversion diminue au fur et à mesure que nous atteignons les conversions élevées; cela est conforme à l'allure générale du profil de conversion constaté dans les réacteurs à film industriels [24].



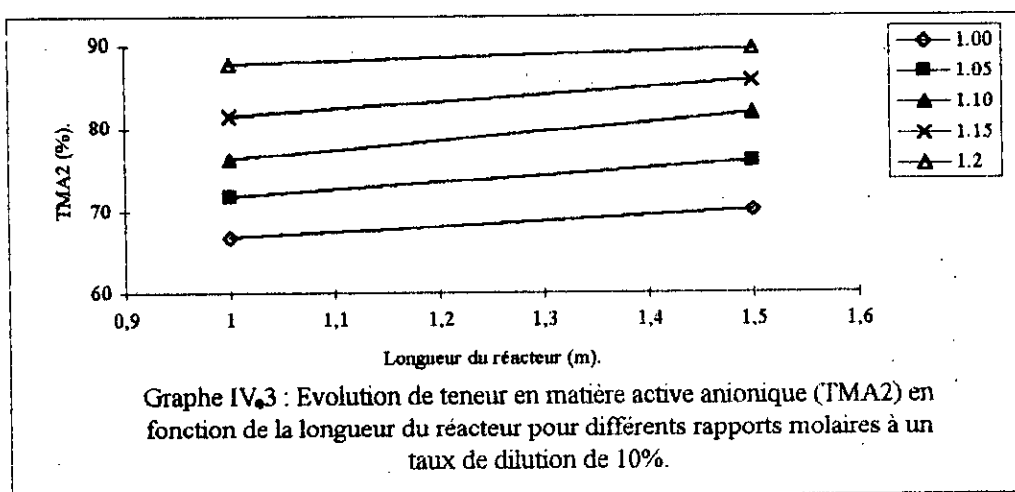
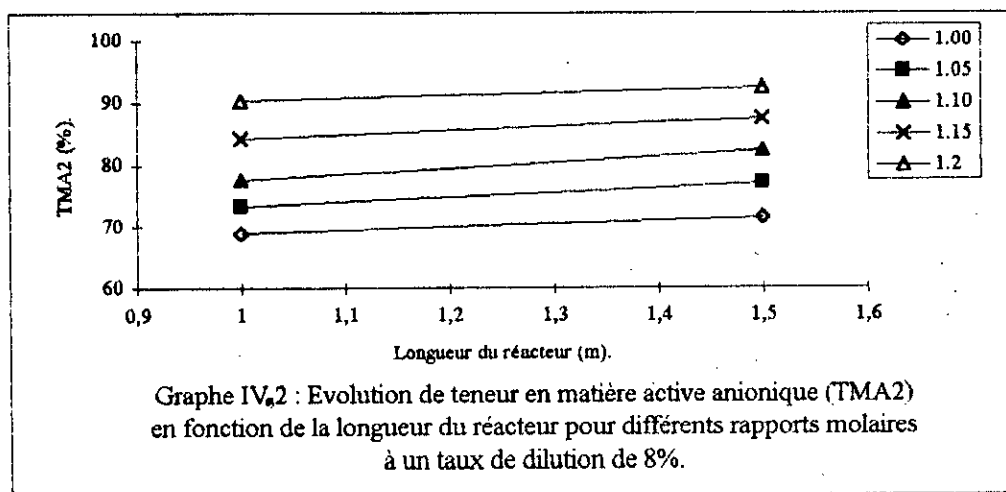
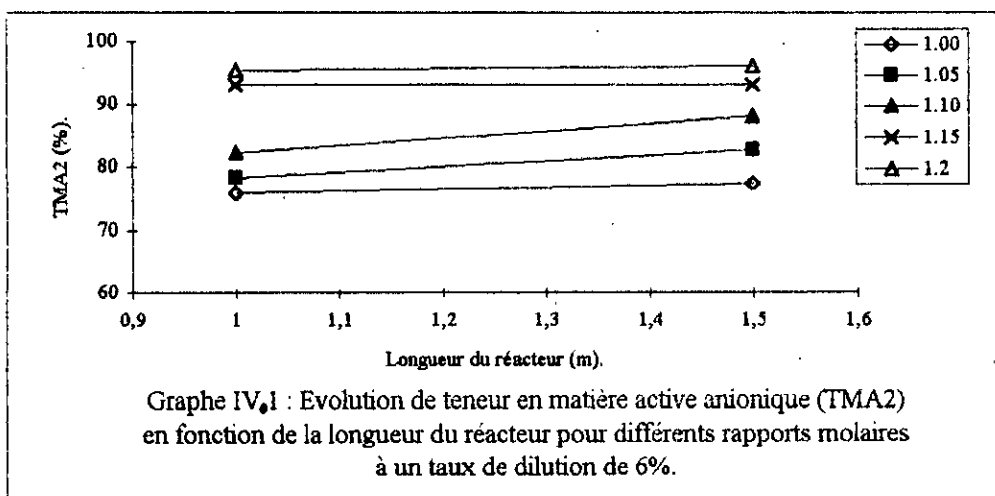
Graphe IV.4 : Evolution de la teneur en matière active anionique (TMA2) en fonction du rapport molaire pour différentes longueurs de réacteur au taux de dilution 6%.



Graphe IV.5 : Evolution de la teneur en matière active anionique (TMA2) en fonction du rapport molaire pour différentes longueurs de réacteur au taux de dilution 8%.



Graphe IV.6 : Evolution de la teneur en matière active anionique (TMA2) en fonction du rapport molaire pour différentes longueurs de réacteur au taux de dilution 10%.



VI-2 Étude de simulation aux deux longueurs 0.75 et 2 mètres:

A partir des résultats expérimentaux obtenus pour une longueur de 1 et 1.5 m; nous établissons des corrélations TMA-Longueur.

A partir de ces dernières, nous avons calculé les teneurs en matière active pour les réacteurs de 0.75 et 2 mètres de longueur.

Nous supposons que la teneur en matière active (TMA) varie d'une façon linéaire avec la longueur (L) du réacteur.

Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant:

Tableau IV.3

r (%) SO ₃ / air	RM SO ₃ / air	Corrélation	TMA (%) 0.75 m	TMA (%) 2.00 m
6	100	Y=3x+72.9	75.2	78.9
	1.05	Y=9x+69.3	76.1	87.3
	1.10	Y=11x+70.6	78.8	92.6
	1.15	Y=93	93	93
	1.20	Y=1.2x+94.2	95.1	96.6
8	100	Y=5x+64	65.7	74
	1.05	Y=7.4x+65.9	71.5	80.7
	1.10	Y=9.6x+68	75.2	87.2
	1.15	Y=6.6x+77.7	82.6	90.9
	1.20	Y=4.4x+86	89.3	94.8
10	100	Y=6.6x+60.2	65.2	73.4
	1.05	Y=8.4x+63.3	69.6	80.1
	1.10	Y=11.2x+65	73.4	87.4
	1.15	Y=8.2x+73.3	79.5	89.7
	1.20	Y=3.8x+83.9	86.7	91.5

Avec Y = TMA(5%)

x = L(m)

R² = 1

Le gain statique entre les longueurs 0.75 et 2 m est donné comme suit:

Tableau IV.4

RM SO ₃ /DDH τ (%) SO ₃ / air	1.00	1.05	1.10	1.15	1.20
6	3.75	11.25	13.75	0	1.5
8	6.25	9.25	12	8.25	5.5
10	8.25	10.5	14	10.25	4.75

Commentaire:

Cette simulation nous prédit les teneurs en matière active pour des longueurs de réacteurs de 0.75 et 2 m.

On prévoit un gain optimum en matière active de 13.25 % pour un rapport molaire RM = 1.10 qui diminue avec l'augmentation du rapport molaire (excès en SO₃).

Une conversion maximale de 96.6 % est obtenue pour une longueur de 2 m pour RM = 1.2 et τ = 6 %. Nous remarquons que la conversion plafonne aux grands rapports molaires, ce qui est conforme avec la littérature.

Note:

L'hypothèse considérée n'est valable que pour des réacteurs à film tombant avec des caractéristiques hydrodynamiques et mécaniques bien définis et pour des longueurs de 1 à 1.5 mètre. Par contre dans la littérature, la conversion varie d'une façon exponentielle avec la longueur du réacteur. Ce résultat a été observé par plusieurs auteurs [1, 24, 33, 34].

CONCLUSION

Le travail réalisé dans la cadre de ce projet et le prolongement de l'étude des paramètres opératoires influençant la qualité du produit de la sulfonation du dodécylbenzène par le mélange AIR - SO₃ gazeux dans un réacteur à film tombant.

Les réactions de sulfonation des composés organiques par le trioxyde de soufre sont très exothermiques et nécessitent donc une bonne réfrigération pour éviter la dégradation des produits.

Dans un réacteur à film tombant à cause du rapport élevé de la surface au volume du liquide dans la colonne, une élimination de chaleur efficace peut aisément être réalisée, aussi le temps de contact très court dans ce type de réacteur est compatible avec la cinétique de ces réactions.

Les difficultés techniques résident surtout dans l'étape de production de SO₃ à cause notamment de la toxicité de ce dernier ainsi que celle du réactif SO₂.

Des essais de sulfonation effectués avaient pour objectif principal la détermination des conditions opératoires permettant l'obtention d'un maximum de matière active anionique.

Trois critères de la qualité du produit doivent être pris en considération lors de la production des sulfonates :

- ◇ La teneur en huile libre (matière insulfonée).
- ◇ La couleur.
- ◇ la teneur en sel inorganique (Na₂SO₄).

Un excès en SO₃ favorise la conversion et la formation des produits secondaires conduisant à une qualité médiocre (mauvaise).

Pour palier à ce problème, il y'a intérêt de laisser mûrir (vieillir) l'acide sulfonique à fin de parfaire la sulfonation et aboutir à un produit d'une meilleur qualité (la couleur).

Les meilleurs résultats sont obtenus pour un rapport molaire SO₃/DDB de 1.2 et un taux de dilution SO₃/AIR de 4% correspondant à une teneur en matière active anionique de 97.4 %.

Un faible gain en matière active anionique est obtenue lorsque la longueur du tube du réacteur passe de 1 à 1.5m.

D'ailleurs dans l'industrie les longueurs utilisées atteignent les six (6) mètres.

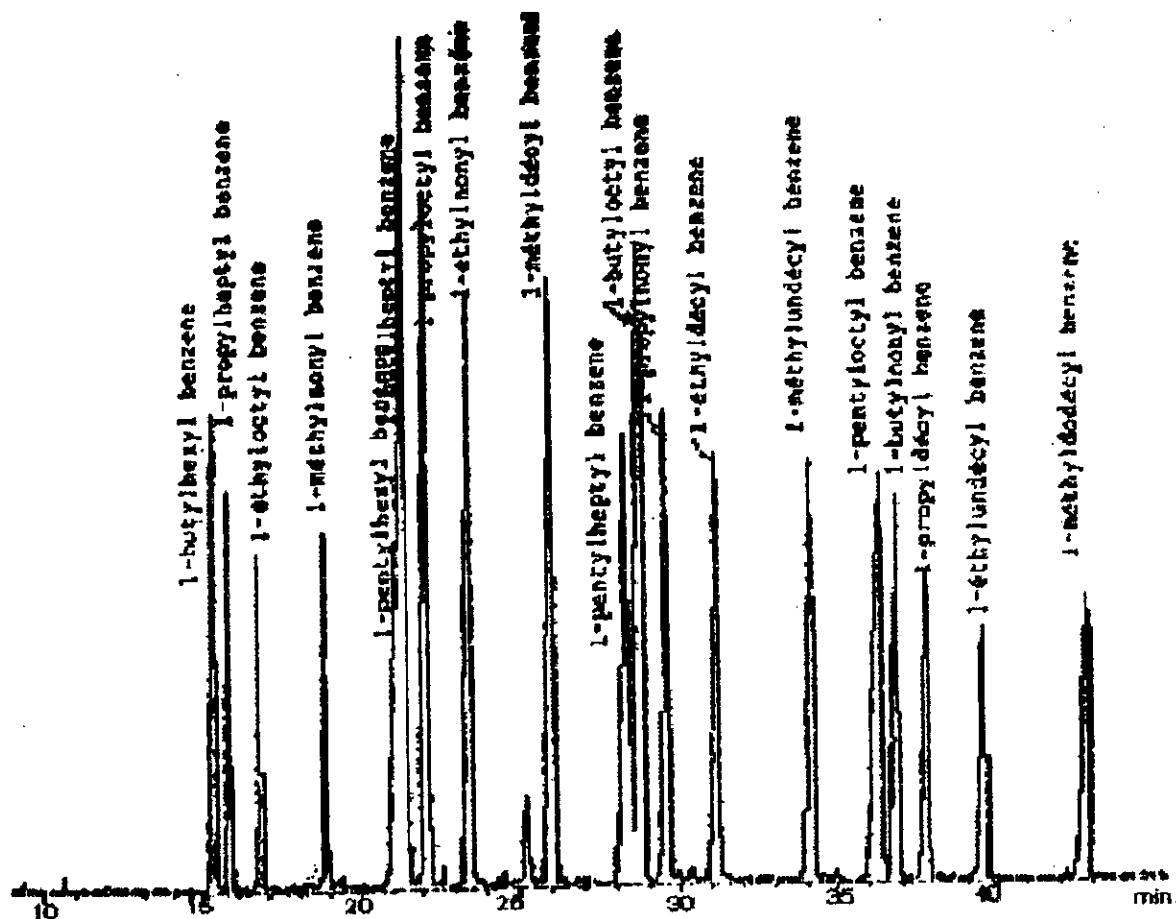
Ce travail mérite d'être poursuivi en utilisant des réacteurs de longueurs plus grande de manière à optimiser les rendements tout en assurant une bonne qualité des produits. Un autre paramètre est également envisagé, la modification de la géométrie de la parois du tube qui pourrait améliorer les phénomènes de mélanges au sein du film liquide.

ANNEXE

ANNEXE A : Caracteristiques physicochimiques de la charge de dodécylbenzene utilisée.

Le dodécylbenzene 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 µm (épaisseur du film)
gaz vecteur : Hélium 12 psi. 0,5 ml/min.
four : 120 à 170°C à raison de 1 °C/min.
injecteur : 250 °C , diviseur de débit 1:100; quantité injectée : 0,2µL
détecteur : détecteur de masse HP 5971 A MSD



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 tridécanes
17	36,88	4,261	phényl-5 tridécanes
18	37,81	3,451	phényl-4 tridécanes
19	39,59	2,629	phényl-3 tridécanes
20	42,79	3,267	phényl-2 tridécanes

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

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

ANNEXE B

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

AVANT PROPOS

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

Les divergences sont uniquement d'ordre rédactionnel.

1. OBJET

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

2. DOMAINES D'APPLICATION

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

NOTE:

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

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

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

3. PRINCIPE

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

NOTE:

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

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

4. REACTIFS

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

- Chloroforme; $\rho_{20} = 1.48$ g/ml et distillant entre 59.5 - 61.5 °C.
- Acide sulfurique, solution 5 N.

Ajouter 134 ml d'acide sulfurique = 1.83 g/ml à 300 ml d'eau distillée et diluer à 1 litre.

- Acide sulfurique, solution à 1.0N.
- Hydroxyde de sodium, solution à 1.0 N.
- Laurylsulfate de sodium ou Dodécylsulfate de sodium ($\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{11} \text{OSO}_3 \text{Na}$) solution titrée 0.004 M. Contrôler la pureté du laurylsulfate de sodium et simultanément préparer la solution étalon.

Contrôle de la pureté du laurylsulfate de sodium.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Où:

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

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

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

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

Solution titrée de laurylsulfate de sodium 0.004 M.

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

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

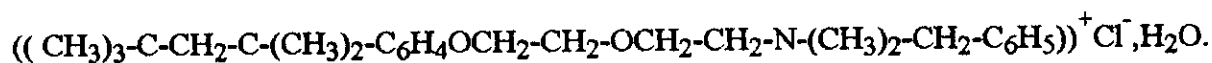
Calculer la molarité T_2 de la solution à l'aide de l'équation:

$$T_2 = \frac{m_2 * \text{Pureté \%}}{288.4 * 100}$$

Où:

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

- Chlorure de benzéthonium, solution titrée 0.004 M
- Chlorure de benzyldiméthyl [[(p - tétra-méthyle -1,1,3, 3, butyl-phénoxy- 2éthoxy)- 2 éthyl] ammonium, monohydraté.



Peser à 1 mg près, 1.75 g à 1.85 g de chlorure de benzéthonium et faire dissoudre dans l'eau.

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

NOTES:

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

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

- Phénolphtaléine: Solution éthalonique à 10 g/l

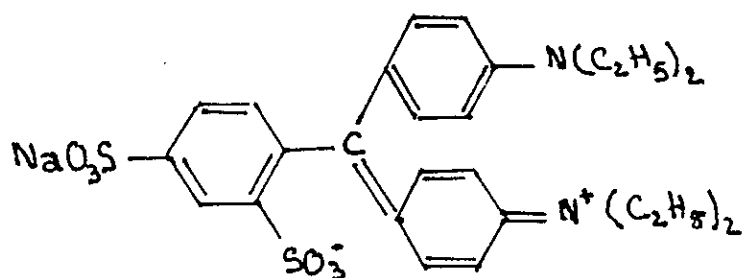
Dissoudre 1 g, de phénolphtaléine dans 100 ml d'éthanol à 95 % (v/v).

- Solution d'indicateur mixte.

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

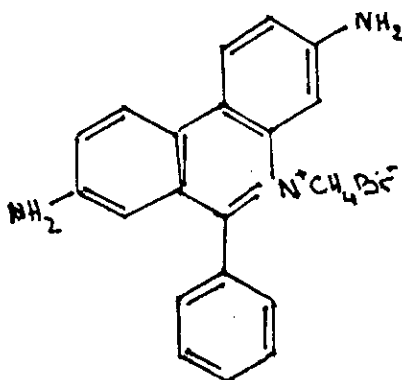
◊ Bleu disulfine VN 150: (CI 42045).

(Sel disodique de l'acide disulfonique - 2.4 diamino diéthyl -4',4 '' triphényl méthane).



◇ Bromure de dimidium

(Bromure de diamino - 3.8 méthyl - 5 phényl - 6 phénanthridinium).



◇ Préparation de la solution mère

Peser à 1 mg près, $0.5 \text{ g} \pm 0.005 \text{ g}$ de bromure de dimidium dans un bêcher de 50 ml et $0.25 \text{ g} \pm 0.005 \text{ g}$ de bleu disulfine dans un second bêcher de 50 ml.

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

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

◇ Solution acide d'indicateur mixte

Ajouter à 20 ml de solution mère 200 ml d'eau dans une fiole jaugée de 500 ml.

Ajouter 20 ml d'acide sulfurique 5 N, mélanger et ajuster au volume avec de l'eau.

Conserver à l'abri de la lumière.

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

5. APPAREILLAGE

Matériel courant de laboratoire et notamment:

- Flacons de 200 ml munis de bouchons rodés, ou éprouvettes graduées de 100 ml munies de bouchons rodés.
- Burettes 25/0.05/A NF B 35-301 et 50/0.1/A NF B 35-301.
- Fiole jaugée, col rodé 1000/B NF 35-307.
- Pipette un trait, 25/A NF B 35-305.

6. MODE OPERATOIRE

♦ Etalonnage de la solution de chlorure de benzéthonium

Prendre à l'aide d'une pipette 25 ml de solution 0.004 M Laurylsulfate de sodium , les introduire dans une éprouvette, ajouter 10 ml d'eau, 15 ml de chloroforme et 10 ml de solution acide d'indicateur .

Titrer à l'aide de la solution 0.004 M de chlorure de benzéthinium après chaque addition boucher l'éprouvette et bien agiter. La couche inférieure est rose. Continuer le titrage, en agitant vigoureusement. Lorsqu'on approche du virage, les émulsions formées pendant l'agitation tendent à se briser facilement. Continuer le titrage goutte à goutte, et en agitant après chaque addition, jusqu'au point final.

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

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

$$T_1 = T_2 * 25 / V_2$$

Où :

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

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

♦ **Prise D'essai**

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

NOTE:

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

TABLEAU
Masse de la prise d'essai

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

♦ **Détermination**

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

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

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 :

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

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

$$40 * V_3 * T_1 / m_0$$

Où

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

M est la masse molaire de la matière active anionique.

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

V_3 est le volume en millilitres, de la solution de chlorure de benzéthonium 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 analyste, ne doit pas excéder 1.5 % de la valeur moyenne.

⇒ Reproductibilité

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

8. PROCES-VERBAL D'ESSAI

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

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

ANNEXE (C)

WITCO RD usine

MODE OPERATOIRE D'ANALYSE

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

1. OBJET

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

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

2. PRINCIPE

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

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

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

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

3. APPAREILLAGE

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

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

4. MODE OPERATOIRE

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

5. EXPRESSIONS DES RESULTATS

La couleur Klett est donnée par la relation:

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

6. PROCES-VERBAL D'ESSAI

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

ANNEXE (D)

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°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 8900°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°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 précipité la silice éventuellement présente. Filtrer de nouveau le filtrat en recueillant dans un bêcher de 250 ml. Ajuster à 200 ml environ avec l'eau distillée et chauffer le bêcher. Ajouter ensuite goutte à goutte, en remuant continuellement, mais doucement, 30 ml de solution de BaCl_2 à 10%. Laisser reposer à température ambiante.

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

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

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.

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

e) Expression des résultats:

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

Annexe (E)

Dosages des insulfonants (Huile Neutre)

a) Principe:

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

b) Appareillage:

Matériel courant de laboratoire et notamment:

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

c) Réactif:

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

d) Mode opératoire:

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

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

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

ANNEXE (F)

Pouvoir moussant
Norme ISO 696 - 1969**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 500 ml 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

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

d) Préparation de la solution:

⇒ Préparer une solution de 2.5 g/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 $50 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 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 opératoire:

⇒ L'appareil doit être monté dans un local à l'abri des courants d'air.
⇒ Régler le thermostat du bain pour amener la température de ce bain à 50 ± 2 °C.
⇒ Introduire 50 ml de la solution préparée comme indiqué ci-dessus dans l'éprouvette en faisant glisser le liquide le long des parois, afin qu'aucune mousse ne se forme à 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 des 50 ml de la solution versées dans l'éprouvette graduée.

⇒ Verser dans l'ampoule à décanter, doucement afin d'éviter la formation de mousses, 500 ml de la solution d'essai maintenue à 50 °C à l'aide de l'éprouvette graduée de 500 ml. Le remplissage peut être réalisé 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 150 mm.

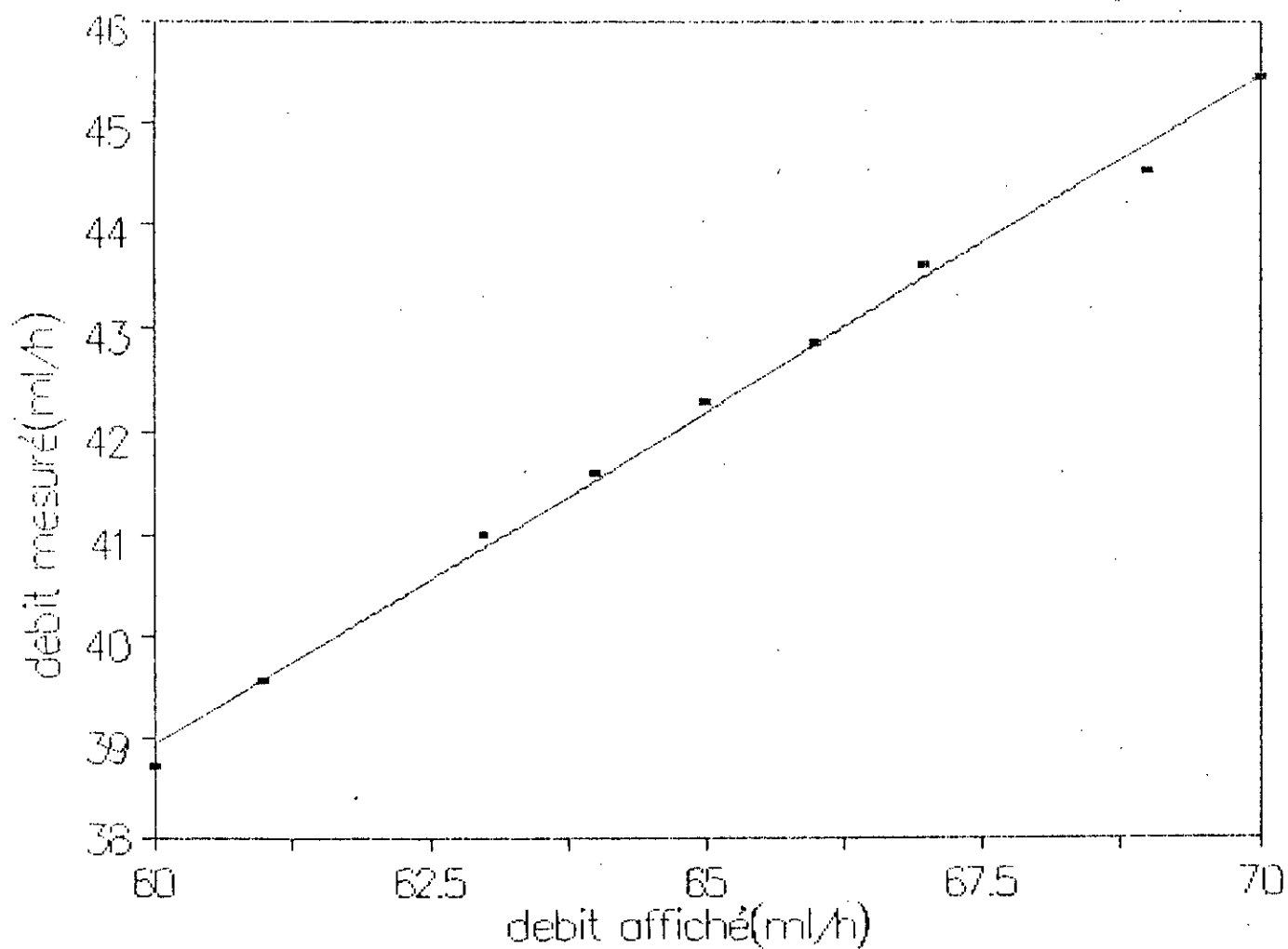
⇒ Noter le temps d'écoulement (toute mesure dont le temps d'écoulement s'écarte de plus de 5% de la moyenne arithmétique. Les temps d'écoulement relevés doivent être annulés.

⇒ Mesurer exactement le volume de mousse et uniquement de mousses 30 secondes, 3 minutes et 5 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.

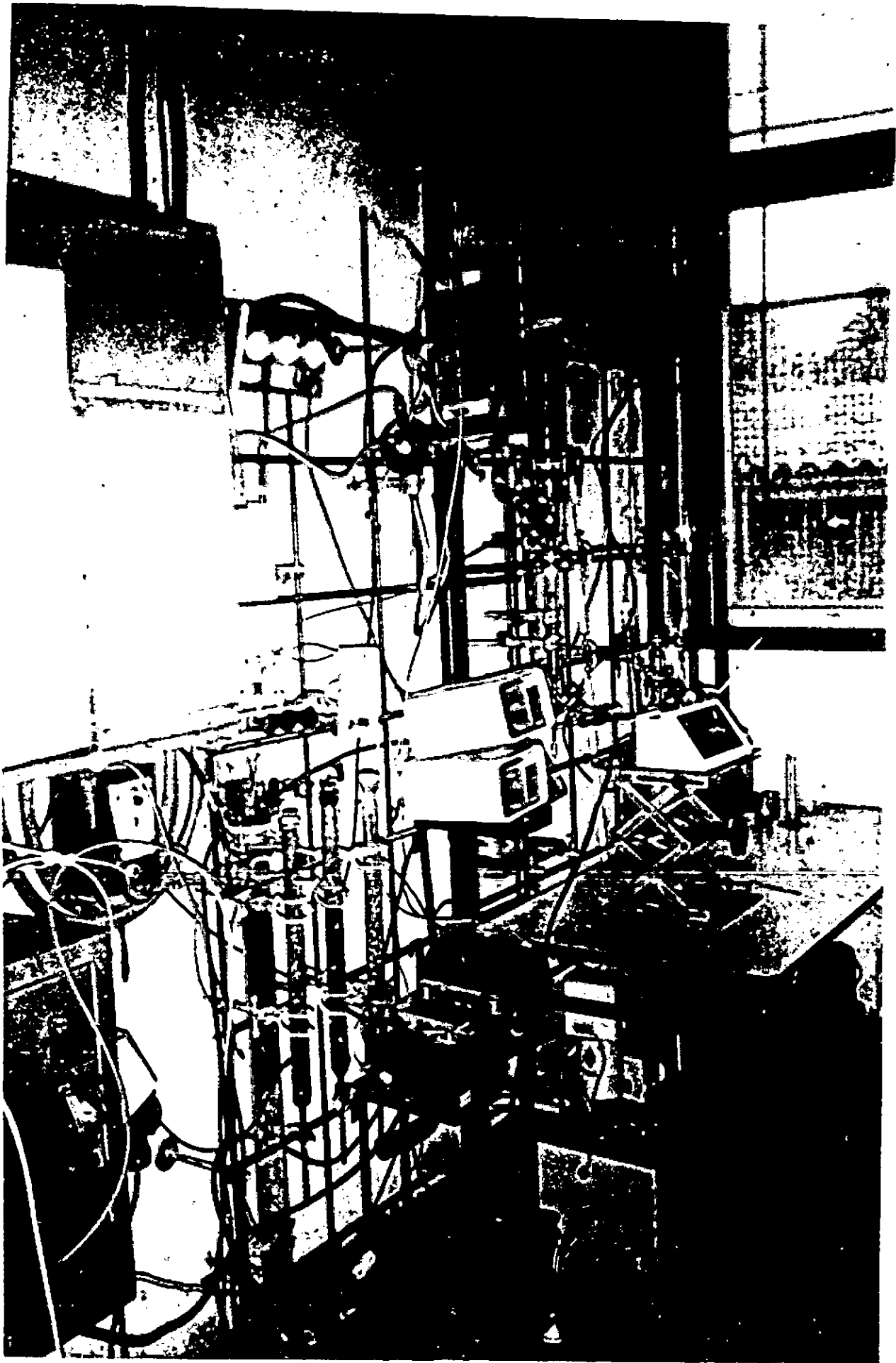
ANNEXE (6)

COURBE D'ETALONNAGE DE LA SERINGUE (30 ml)

$$Y = - 0,2407 + 0,6526 \cdot X$$



SCHÉMAS de l'INSTALLATION DE SULFONATION EN CONTINU DU
LABORATOIRE DE VALORISATION DES ENERGIES FOSSILES DU
DÉPARTEMENT GENIE CHIMIQUE A L'ENP





BIBLIOGRAPHIE

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] W.HERMAN DE GROOT,
« Sulphonation technology in the detergent industry »,
Edit, Kluwer academic publisher, 1991.
- [2] J.A.HARTLAGE, NORTH FIELD,
« The role of sulphonation in the surfactant industry »,
The world surfatants congress, 1984, Munich Germany.
- [3] F.BOUCAL ,
« Realisation d'une instalation de fabrication de détergents»,
Production de SO₃ et sulfonation de matières premières issues du pétrole,
Thèse de Magister, ENP 1996.
- [4] R.PERRIN et JP.SCHREF,
« chimie industrielle »,
Edit MASSON, PARIS, MILAN, BARCELONE 1995.
- [5] F.PUISIEUX , M.SEILLER,
« Les agents de surface et émulsion » ,
Tome1, Edition Tech.et DOC.Lavoisier 1983.
- [6] K.WINNACKER et KUCHLER,
« Chimie organique »,
Tome 7, EditionEyrolles, 1968.
- [7] DREW MYER,
« Surfactant science and technology »,
2^{ème} édition, VCH PUBLISHERS, INC.1992.
- [8] LUCIEN MARCOU,
« Agent de surface »,
Technique de l'ingénieur, A7610, 1990.
- [9] PR.SE.CHITOUR,
« Phisico-chimie des surfaces », Vol 1, OPU, 1992.

- [10] G. JAKOBI et A. LOHR,
« Detergent and textile washing »
Edition WCH, 1987.
- [11] P. PESSON et R. CABRIDENC,
« La population des eaux par les détergents »,
Edition GAUTHIER-VILLARS, 1980.
- [12] DR AMAT KANE,
« Séminaire sur les tensio-actifs »
HENKEL RFA, ALGER 1986.
- [13] LUCIEN MARCOU,
« La détergence », *Téchnique de l'ingénieur*, A7620, 1994.
- [14] LUCIEN MARCOU,
« Sulfonation et sulfatation », *Téchnique de l'ingénieur*, J.5740, 1996.
- [15] MARJORIE et CASERIO,
« Chimie organique moderne »,
Edition française, dirigé par JEAN-MARIE CONIA, Inter Edition, PARIS, 1977.
- [16] B. PAVLOV,
« Chimie organique », Edition MIR, MOSCOU, 1967.
- [17] HAND BOOK of chemistry and physics,
Chemical Rubbet company press, 64^e Edition, 1983-84.
- [18] G. GILBERT,
« Sulfonation and related réactions »,
Edition JHON WILEY et SONS, 1965.
- [19] R. LEE NAERTS,
« Seminaire de chimie industrielle » Tome 1, UCL, 1977.
- [20] M. PAUBERT,
« Préparation et étude d'agents tensio-actifs dérivés d'acides gras monomères et dimères » Thèse de Doctorat-Génie des procédés-INP Toulouse Juin 1993.

- [31] M.PAUBERT and J.P.CANSELIER,
« Sulphonates derived from dimer acids and esters »,
Tenside surfactants détergentt, 32, (1995) 1, CARL HANSER VERLAG,
MUNCHEN.
- [32] LUCIEN MARCOU, « Agent de surface », Technique de l'ingénieur A 7610_1992.
- [33] FI. TALENS, JM. GUTIERREZ and C. MANS,
« Prédiction of colour and other quality parameters in falling film reactors »,
Tenside . Surf . Det Edition CARL Hanser Verlag Munchen, 1993.
- [34] B.DABIR, M.R.RIAZI and H.R.DAVOUDIRAD,
« Modelling of falling film reactors »,
Chemical engineering science, Vol. 51, N° 11, PP 2553-2558 Great Britain, 1996.