

11/96

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

BIBLIOTHEQUE — المكتبة

Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT : GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

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

PROPOSE PAR :

Pr. S.E. CHITOUR

ETUDIE PAR:

A. TRABELSI
M. BOUDIAB

DIRIGE PAR:

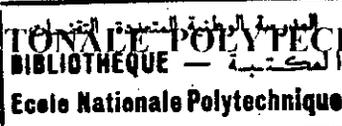
Pr. S.E. CHITOUR
Mr. T. AHMED ZAID

Promotion

Juin 1996

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE



DEPARTEMENT : GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

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

PROPOSE PAR :

Pr.S.E.CHITOUR

ETUDIE PAR:

A.TRABELSI
M.BOUDIAB

DIRIGE PAR:

Pr.S.E.CHITOUR
Mr T.AHMED ZAID

Promotion

Juin 1996

DEDICACES

*A la mémoire de mon père
A ma mère qui demeure un trésor de patience
A mon frère et ma soeur
A tous mes amis
A tous ceux qui me sont chers*

Je dédie ce modeste travail

M. BOUDIAB

DEDICACES :

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

*A mon père et ma mère avec mon infinie reconnaissance.
A mes soeurs et mes frères pour leur souhaiter beaucoup de succès.
A mes amis qui me sont chères.*

Je dédie ce modeste travail.

A. TRABELSI.

Remerciements

*Nous tenons à remercier vivement Monsieur le professeur **S.E CHITOUR** qui, par ses précieux conseils, nous a permis de mener à bien ce travail. Puisse-t-il trouver ici l'expression de notre profond respect et notre infinie reconnaissance.*

*Nous remercions Monsieur **T.AHMED ZAID** pour son aide. Nous lui en témoignons notre gratitude.*

*Nous remercions également Mademoiselle **F.BOUCAL** pour son aide durant la réalisation de ce travail.*

Nous remercions :

- *Monsieur **E.H.BENYOUSSEF***
- *Monsieur **M.BENIDDIR***
- *Monsieur **A.BENDJAMAA***

qui ont bien voulu examiner ce travail.

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

- المواد الفعالة سطحيا المنتجة قد ميزت بعدة طرق تحليلية.

Resume:

Le present travail a pour objet l'étude de la sulfonation en continu du dodecylbenzène par le mélange air - SO_3 gazeux dans un réacteur à film tombant. Les paramètres opératoires, tels que le RAPPORTE MOLAIRE

SO_3 / DDB et le taux de dilution $SO_3 : air$, influençant la conversion et la qualité du produit synthétisé ont été étudiés.

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

ABSTRACT :

The aim of this work is to study the sulfonation of dodecylbenzene in a continuous falling film reactor, using a mixture of air and SO_3 as the sulfonating agent.

The operating conditions, such as the molar ratio SO_3 / DDB and the dilution ratio $SO_3 : air$, which influence the conversion and the synthesized product quality have been investigated.

The synthetic surfactants have been characterized by standard test methods.

INTRODUCTION:.....	1
--------------------	---

PARTIE THEORIQUE

CHAPITRE I : Généralités sur les agents tensio-actifs.....	2
--	---

I.1- Notion de tension superficielle.....	2
I.2- Définition d'un tensio-actif.....	2
I.3- Structure d'un tensio-actif.....	2
I.4- Classification des agents tensio-actifs.....	4
I.5- Propriétés physico-chimiques d'un tensio-actif.....	5
I.6- Applications spéciales des tensio-actifs.....	7

CHAPITRE II : La sulfonation.....	9
-----------------------------------	---

II.1- Les agents de sulfonation (fonctionnalisation).....	9
II.1.1- Les oleums.....	9
II.1.2- L'acide sulfurique.....	9
II.1.3- L'anhydride sulfurique.....	9
II.1.4- Les complexes SO ₃ - composés organiques.....	11
II.2- Matière première à sulfoner (Alkylbenzènes).....	13
II.3- Réaction de sulfonation des Alkylbenzènes.....	13
II.4- choix du réacteur de sulfonation.....	14
II.5- Réacteur à film tombant.....	16
II.6- Neutralisation de l'acide sulfonique.....	21

PARTIE EXPERIMENTALE

I-Introduction.....	22
II -Description de l'installation de sulfonation.....	22
II - 1 -Installation de synthèse de l'anhydride sulfurique.....	22
II - 1 - 1 -Protocole experimental de la synthèse de SO ₃ liquide.....	23

II - 1 - 2 -Conservation de SO ₃ liquide.....	23
II - 2 -La partie sulfonation.....	25
II - 2 - 1 -Protocole experimental de sulfonation.....	25
II - 3 -Neutralisation de l'acide sulfonique.....	26
III - Caracterisation de la charge à sulfoner.....	28
IV - Etude de l'influence des parametres operatoires sur la qualité du produit synthétisé.....	28
V- Resultats experimentaux.....	30
VI- Caracterisation des tensio-actifs synthétisés.....	31
VI-1-Determination de la teneur en matière active anionique	32
VI -2 -Determination de la teneur en eau	33
VI -3 -Determination de la couleur au colorimetre lovibond	33
VII - Calcul du rendement de la réaction de sulfonation.....	34
VIII - Interpretation et discussion des resultats.....	37
IX - Analyse et caracterisation des tensio-actifs synthétisés.....	41
IX -1 -Introduction.....	41
IX- 2 -Determination du pouvoir moussant.....	41
IX - 3 -Determination de la concentration micellaire critique.....	47
X - Conclusion.....	58
- annexes.....	59

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

INTRODUCTION

INTRODUCTION :

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

Les réactions de chloration et de sulfonation ont été effectuées en grande échelle en utilisant les réacteurs à film tombant et ce dernier procédé est important pour la production des détergents ménagers et industriels.

L'introduction de la récupération tertiaire du pétrole dans les domaines pétroliers fait appel à la nécessité de produire de grandes quantités de détergents par sulfonation de différentes matières premières. La qualité du produit n'est pas d'une grande importance mais il est préférable d'opérer le réacteur à sa capacité maximale.

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

Le présent travail consiste à étudier la sulfonation en continu du Dodécylbenzène, DDB, par le mélange AIR- SO_3 gazeux dans un réacteur à film tombant et ce à travers l'étude de l'influence des paramètres opératoires, à savoir le rapport molaire SO_3/DDB et le taux de dilution $\text{SO}_3:\text{AIR}$, sur la qualité du produit synthétisé.

quelques propriétés physico-chimiques, tels que la concentration micellaire critique et le pouvoir moussant, ont été également déterminés.

PARTIE THEORIQUE

CHAPITRE I: Généralités sur les agents tensio-actifs:

I.1 - notion de 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 [1].

I.2 - Définition d'un tensio-actif :

Le comité international des dérivés tensio-actifs (CID, 1972) a défini un agent tensio-actif comme étant "un composé chimique, dissous ou dispersé dans un liquide, est préférentiellement adsorbé à une interface, ce qui détermine un ensemble de propriétés physico-chimiques ou chimiques d'intérêt pratique" [2].

L'introduction dans la phase aqueuse d'un produit tensio-actif, 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 [1].

I.3 - Structure d'un tensio-actif :

Du point de vue structural, les tensio-actifs sont constitués de molécules amphiphiles. Celles-ci possèdent une partie hydrophile ou polaire, compatible avec l'eau, et une partie hydrophobe, incompatible avec ce dernier. Ils sont représentés sur la figure (1).

La partie hydrophobe est le plus souvent constituée par une chaîne carbonée, saturée ou non, linéaire ou ramifiée, parfois liée à un cycle aromatique. Cette partie hydrophobe est soit d'origine naturelle (huiles animales ou végétales), soit d'origine pétrolière.

La tensio-activité ne devient intéressante que pour des chaînes de plus de 6 carbons.

GRIFFIN a proposé la notion de B.L.H. (Balance lipophile-hydrophile) pour rendre compte de l'importance relative des groupements hydrophile et lipophile, elle est d'autant plus élevée que le groupement hydrophile est plus fort par rapport au groupement lipophile. Les valeurs élevées de B.L.H. correspondent

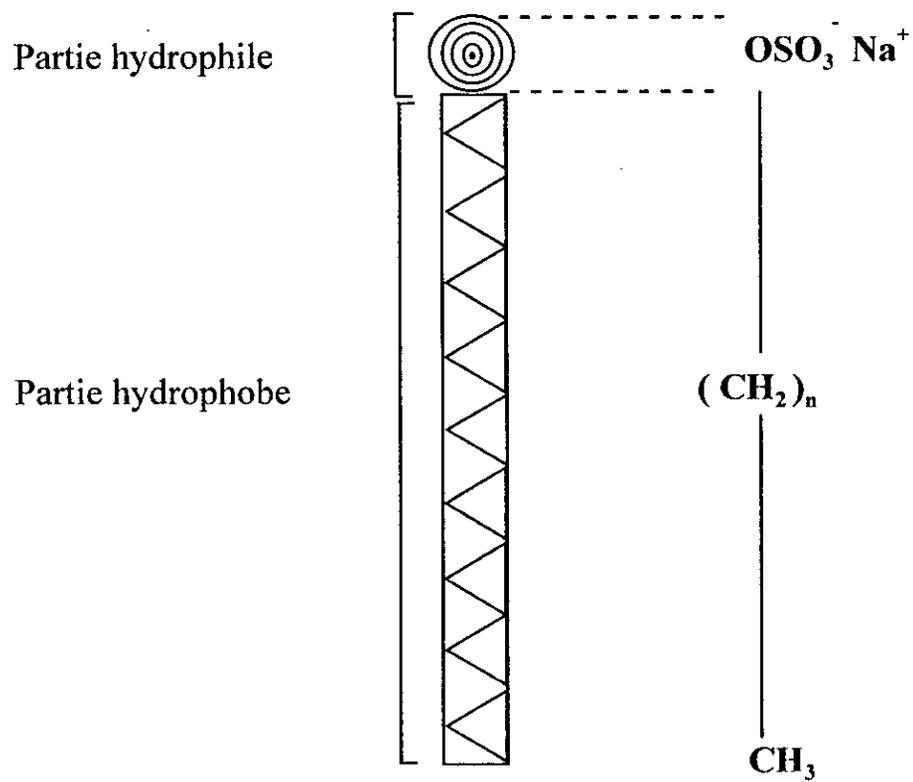


FIG. (1) : STRUCTURE D'UN TENSIO-ACTIF

aux tensio-actifs agissant comme détergents et stabilisateurs des émulsions huile/eau.

I.4 - Classification des agents tensio-actifs:

Il est possible de classer les agents tensio-actifs de différentes manières (application, importance économique, B.L.H, ... etc). Le classement le plus courant est celui fondé sur le caractère ionique de leur groupe hydrophile: il existe quatre classes :

I.4.1 - Les tensio-actifs anioniques :

Ces composés représentent la plus grande part des détergents. Les molécules de ces tensio-actifs s'ionisent en solution aqueuse en donnant naissance à un anion organique tensio-actif et à un petit cation. Ce sont essentiellement des sulfates, sulfonates, carboxylates et phosphates.

exemple:

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



I.4.2 - 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.4.3 - Les tensio-actifs cationiques:

Ils sont de peu d'intérêt étant en général des tensio-actifs faibles. 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.4.4 - Les tensio-actifs amphotères:

Qui s'ionisent en solution aqueuse en donnant naissance, Selon le PH de la solution, à un cation ou à un anion organique tensio-actif . Ce sont par exemple les alkylamino-acides, alkylbetaines,... etc.

1.5 - Les propriétés physico-chimiques des tensio-actifs :

De par leur structure amphiphile, les tensio-actifs s'adsorbent aux interfaces liquide-gaz, liquide-liquide ou liquide-solide. Cette adsorption est responsable de la plupart des propriétés tensio-actives.

A des faibles concentrations dans l'eau, les molécules de tensio-actif se trouvent entièrement dispersées, leur concentration est cependant plus élevée en surface, une augmentation de la concentration conduit généralement à des fluides structurés. A partir d'une concentration, dite concentration micellaire critique (C.M.C), des agrégats de molécules orientées appelées micelles se forment à l'intérieur de la solution (fig. 2). Les propriétés tensio-actives maximales sont obtenues à partir de cette concentration, il faut donc l'atteindre. Les tensio-actifs en solution possèdent les propriétés suivantes:

1.5.1 - Le pouvoir moussant :

La mousse est un ensemble de cellules gazeuses séparées par des lames minces de liquide, formées par la juxtaposition des bulles que donne un gaz dispersé dans un liquide [1].

Le pouvoir moussant, degré d'aptitude à former une mousse fait l'objet de la norme 696-1969.

1.5.2 - Le pouvoir émulsionnant:

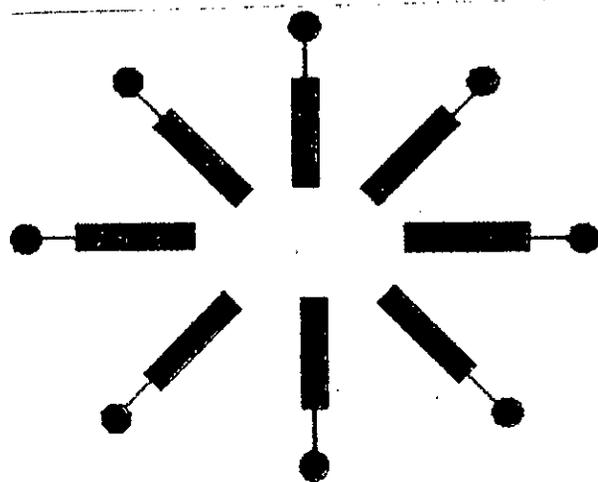
L'émulsion est une suspension de particules liquides au sein d'une autre phase liquide non miscible.

Les agents de surface se rassemblent aux interfaces entre leur solution aqueuse et les liquides non miscibles à l'eau, diminuant la tension interfaciale et en conséquence l'énergie nécessaire à la formation d'émulsions.

Le pouvoir émulsionnant est l'aptitude d'un tensio-actif à faciliter la formation d'émulsion d'un liquide dans un autre et en augmentent la stabilité.

1.5.3 - Le pouvoir mouillant :

Le pouvoir mouillant est le degré d'aptitude d'un produit à favoriser le mouillage, c'est à dire l'étalement d'un liquide sur une surface solide ou l'augmentation de sa vitesse de pénétration dans des corps poreux : coton, cuir, papier, ...etc.



Figure(2) : STRUCTURE D'UNE MICELLE

1.5.4 - Le pouvoir dispersant :

Le pouvoir dispersant est utilisé pour désigner la propriété que possèdent certains tensio-actifs de maintenir des particules solides en suspension dans un liquide.

En fait, ces produits étant adsorbés à la surface des particules solides grâce à leur tension d'adhésion, empêchent l'agglomération de celles-ci ou séparent les particules déjà agglomérées [1].

1.5.5 - Le pouvoir détergent:

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

"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 le résultat de la mise en oeuvre de plusieurs phénomènes physico-chimiques" [3].

Le phénomène de détergence est extrêmement complexe et cette complexité est encore accrue par la diversité des cas existants tant en détergence industrielle que ménagère:

- différents types de substrats;
- différents types de salissures;
- différentes conditions de nettoyage : température du bain, milieu, agitation, volume, ...etc[1].

1.6 - Applications spéciales des tensio-actifs:

Les tensio-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, shampooings, produits d'entretien, ...etc
- soit des produits auxiliaires industriels facilitant certaines opérations de fabrication.

*** APPLICATIONS DANS L'INDUSTRIE PETROLIERE:**

Les produits à activité interfaciale sont utilisés comme mouillants, dispersants et anticorrosifs dans les liquides de forage, dans l'obtention de l'huile secondaire de gisements épuisés et comme désémulsionnants lors de la mise en oeuvre de l'huile brute [4].

* LUBRIFICATION:

Les huiles lubrifiantes contiennent des additifs (agent 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 [1].

* 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 [1].

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

- Applications aux industries du bâtiment;
- Applications en cosmétique;
- Applications dans l'industrie alimentaire,... etc.

CHAPITRE II: La sulfonation:

II.1 - Les agents de sulfonation (fonctionnalisation) :

Les agents sulfonants utilisés pour la fonctionnalisation des alkylbenzènes sont : l'oleum, l'acide sulfurique et l'Anhydride sulfurique.

II.1.1 - Les oleums:

Ils sont constitués d' H_2SO_4 100% et de SO_3 libre en solution dans H_2SO_4 . La teneur en SO_3 libre peut-être réglée à volonté de 0 à 65%. Les deux qualités industrielles courantes sont:

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

Les principaux problèmes technologiques que pose l'oleum lors de son stockage et de sa manipulation sont :

- * sa tendance à fumer en dégageant de l'Anhydride sulfurique (toxicité).
- * son effet corrosif pour plusieurs matériaux de construction.
- * sa violence : réaction explosive avec l'eau accompagnée d'un dégagement de grande chaleur.

II.1.2 - L'acide sulfurique:

L'acide sulfurique à 96% est la qualité commerciale courante. Le plus utilisé pour la sulfonation est l'acide à 98% qui est fabriqué sur place par adjonction d'oleum ou de manohydrate selon la disponibilité du site [5].

II.1.3 - L'anhydride sulfurique:

Le grand développement qui a connue la technologie de sulfonation est l'utilisation du SO_3 comme agent sulfonant. Ce dernier est convenable pratiquement pour toute matière première organique utilisée dans l'industrie des détergents.

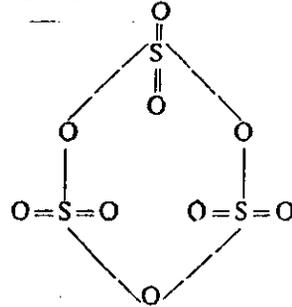
généralement connu sous le nom commercial "sulfan", il est mis en oeuvre, le plus souvent, sous forme vapeur dilué avec de l'air sec, ou dissous dans des milieux tels que SO_2 liquide ou dans des solvants organiques chlorés ($CHCl_3$, CCl_4 ,....etc).

Il est obtenu de trois façons différentes :

1- SO_3 liquide stabilisé:

Le SO_3 liquide est relativement stable entre $32^\circ C$ et $44.8^\circ C$. l'orsqu' il est utilisé seul tel quel au dessous de $32^\circ C$, il donne rapidement des polymères

solides. pour cela on le stabilise sous la forme gamma du groupe SO₃ à l' aide de très faibles quantités(0.1 %) de dérivés du bore, du phosphore ou du soufre. Le sulfan commercial a une température de fusion de 17°C, au dessous de laquelle il se cristallise et bouche les conduites et les raccords de l' installation et peut donc interrompre les essais de sulfonation ou fausser les mesures de précision.



forme gamma de SO₃ (trimère)

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

2 - Stripping d'Oleum:

L'anhydride sulfurique est obtenu par chauffage de l'oleum 65% à 250°C [6]. Cet oleum est appauvri jusqu'à 20% de façon à éviter l'entraînement d'acide sulfurique.

L'avantage de cette voie d'obtention du SO₃ est [6].

* faible coût d'équipement ainsi que la facilité de l'opération comparés avec celles des procédés utilisant le soufre comme matière de départ pour obtenir le SO₃.

Les majeurs inconvénients de cette voie sont :

- * L'oleum 65% est chimiquement dangereux, il doit être transporté avec soin.
- * L'oleum épuisé doit-être retourné vers le producteur.
- * Le coût de l'oleum est plus grand que celui du SO₃ produit à partir du soufre.

3 - Gaz de conversion:

Ce sont principalement les pyrites (FeS) et surtout le soufre qui, par combustion, sont générateurs d'anhydride sulfureux. La conversion de ce dernier est ensuite aisée par voie catalytique. Les procédés de sulfonation modernes utilisent le soufre, pur à 99.8%, comme matière de départ pour produire l'anhydride sulfurique l'unité comporte donc un brûleur, un convertisseur et le réacteur de sulfonation [7].

II.1.4 - Les complexes SO₃ composés organiques :

Il s'agit de composés de prix de revient trop élevé pour réaliser des sulfonations à grande échelle. Ce sont par exemple des complexes SO₃ - hétérocycles azotés (pyridine) ou oxygénés (dioxane).

Le tableau (1) rassemble les données technologiques relatives à l'anhydride sulfurique.

II.1.5 - Autres agents de sulfonation :

Ils sont utilisés pour la sulfonation d'autres matières organiques.

* L'ACIDE CHLOROSULFONIQUE:

Il est convenable pour les alcools gras et les substances polyéthoxylées.

* LE MELANGE (SO₂ + O₂):

Il s'agit de la sulfoxydation des alcanes linéaires. Ces derniers sont sulfonés par le mélange SO₂ + O₂(air) sous l'influence des rayons gamma (cobalt 60).

* LES HYDROGENOSULFITES: HMSO₃ (M= métal monovalent);

* L'ACIDE SULFAMIQUE: (NH₂ SO₃H).

TABLEAU(1): données technologiques relatives à l'anhydride sulfurique [6].

- Nom:	Anhydride sulfurique				
- poids moléculaire:	80				
- Formule chimique:	SO ₃ ((SO ₃) ₂).				
- Apparence:	gaz ou liquide transparent.				
- Densité liquide à 20°C (g/ml)*:	1.922				
- Solubilité (eau) :	forme l'acide sulfurique				
- Point de congélation (°C) :	16.8				
- Point d'ébullition (°C) :	44.8				
- Chaleur massique (Gaz) en KJ/kg°C :	0.515				
- Chaleur de réaction pour former SO ₃ : SO ₂ + 1/2 O ₂ ⇌ SO ₃ + Chaleur	*				
- Chaleur (KJ/kg(S)):	- 3063	- 3043	- 3018	- 2990	
Temp (°C) :	327	427	527	627	
- Constante d'équilibre k _p :	397	48.1	0.53	2.63	
à température (°C) :	400	500	600	700	
- Tension de vapeur du (°C) :	27	38	44	49	60
SO ₃ liquide : (mmHg) :	300	600	760	1100	1750
Chaleur de réaction avec l'eau* (cal/g) :	262				

*: d'après [7].

II. 2 - Matière première à sulfoner (Alkylbenzènes) :

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

Selon le degré de ramification de la chaîne latérale on distingue les alkylbenzènes "durs" à chaîne latérale fortement ramifiée, comme le tetrapropylbenzène, qui sont moins biodégradables, et les Alkylbenzènes "mous" dont la chaîne latérale est linéaire, comme le dodecylbenzène qui possède une bonne biodégradabilité. Actuellement, seuls ces derniers sont autorisés pour la formulation des détergents, rappelons que la fabrication des Alkylbenzènes linéaires est l'alkylation du Benzène avec une coupe oléfinique en C10 - C14 selon FRIEDEL- CRAFTS. Le terme "dodecylbenzène" qui qualifie souvent ces produits ne signifie pas que c'est une espèce chimique pure mais un mélange renfermant des composés de longueurs de chaînes différentes et des isomères de position du noyau benzénique sur la chaîne Alkyle.

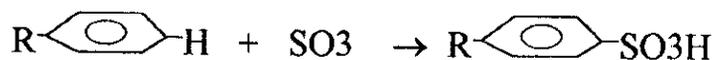
Les spécifications des Alkylbenzènes destinés à la fabrication des détergents en poudre sont données en annexe(A).

II.3 - Réaction de sulfonation des Alkylbenzènes :

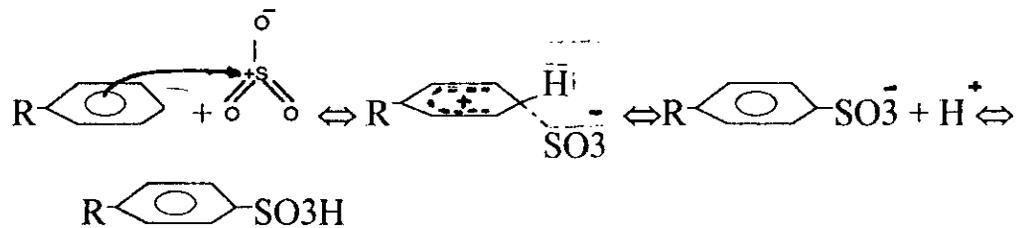
La réaction de sulfonation consiste à introduire un groupement acide sulfonique, SO₃H, dans une chaîne organique, parfois difficile en série aliphatique, où elle n'est pas toujours possible par voie directe, elle est beaucoup plus aisée en série aromatique. Elle permet, par l'intermédiaire d'un mécanisme de substitution électrophile obéissant aux règles de HOLLMANN, la préparation des acides sulfoniques[8].

La molécule de SO₃ est plane, triangulaire et symétrique. C'est un hybride de résonance dans lequel les atomes d'oxygène sont équivalents, la liaison S-O est très courte (1.418Å) contre 1.432 Å dans SO₂. L'atome de soufre est électroniquement fortement déficitaire, alors que les atomes d'oxygène sont riches en électrons. La molécule de SO₃ est donc amphotère, acide de Lewis coté soufre, base de Lewis coté oxygène [9].

La réaction globale de sulfonation des alkylbenzènes avec du SO₃ s'écrit:



son mécanisme de substitution électrophile s'écrit :



le groupement alkyle favorise théoriquement l'attaque des positions ortho et para, mais son encombrement constituant un empêchement stérique. C'est la position para qui se trouve favorisée (95% dans le cas du docylbenzène) [10].

- La sulfonation avec l'acide sulfurique ou l'oleum fait apparaître de l'eau libre dans le milieu réactionnel et cette eau libre retard si non empêche la réaction de sulfonation, en plus l'acide sulfurique résiduel constitue un polluant pour le détergent. Les nouvelles techniques utilisant l'anhydride sulfurique comme agent sulfonant ont révolutionné l'industrie de détergents, puisque dans ce cas l'acide d'alkylbenzène sulfonique est le seul produit de la réaction.

Les caractéristiques générales de la réaction de sulfonation avec du SO₃ sont :

- 1- La cinétique de la réaction est rapide si non instantanée
- 2- La réaction est fortement exothermique, représentant 40,8 kcal/mol de SO₃ [10];
- 3- La viscosité de la phase organique augmente avec la réaction, notamment dans l'intervalle de conversion 70 à 100%.
- 4- non seulement la réaction désirée conduisant à l'acide sulfonique a lieu, mais des réactions parallèles et consécutives peuvent avoir lieu, aboutissant à des produits indésirés et des

substances colorées : acide pyrosulfonique $\text{R-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{-O-SO}_3\text{H}$, anhydrides sulfuriques; ils peuvent heureusement être convertis en acide sulfonique, respectivement par hydrolyse ou par réaction avec le substrat [9]. Ces produits indésirés sont favorisés par une augmentation de la concentration en SO₃ et de la température, d'autres types d'anhydrides sont également favorisés par un excès de SO₃ et par le temps de séjour des matières dans le réacteur.

II. 4 - Choix du réacteur de Sulfonation:

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

- * la thermodynamique chimique (solubilité des gaz, diffusivité des réactifs).
- * le transfert de matière et de chaleur de chaque côté de l'interface gaz-liquide (coefficients de transfert et air interfaciale).

* la cinétique chimique (constantes cinétiques, ordres de réactions, selectivité, etc).

Le choix du réacteur devant fonctionner dans des conditions hydrodynamiques et énergétiques optimales est conditionné par une parfaite connaissance des différents paramètres qui caractérisent ces phénomènes [11].

- A partir des caractéristiques générales de la réaction de sulfonation, citées dans le paragraphe précédent, un certain nombre de critères de choix du réacteur de sulfonation peut être établi. On peut les rassembler comme suit :

Critères de choix du réacteur de sulfonation [6] :

- 1 - Dilution du SO₃ dans la phase gazeuse pour temperer la vitesse de la réaction.
- 2 - grand rapport surface d'échange de chaleur / volume du liquide.
- 3 - écoulement à co-courant de la phase liquide et la phase gazeuse.
- 4 - court temps de séjour dans le réacteur.
- 5 - Bon mélangeage local de l'interface réactionnelle avec la masse de la phase liquide.
- 6 - Simplicité mécanique de construction du réacteur - ses caractéristiques doivent-être avantageuses

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

Le procédé BALLESTRA utilise une cascade de réacteurs continus agités (4 à 6 réacteurs en série), chaque réacteur est équipé d'un dispositif de refroidissement et d'agitation, la charge organique passe d'un réacteur à l'autre par gravité, le mélange SO₃ - air est alimenté en parallèle à chaque réacteur de la série dans les proportions volues par l'avancement de la réaction. L'acide sulfonique passe ensuite dans une cuve de vieillissement pour l'achèvement de la réaction, une quantité d'eau (0.1%) est ajoutée à l'acide sulfonique pour détruire les anhydrides formés. En fin il passe dans la cuve de neutralisation.

Le mode de mélange de ces phases ainsi que le temps de séjour long dans ce système (90 minutes pour une serie de 4 réacteurs) favorisent la formation des produits indésirés, notamment dans le cas de sulfonation des alcools gras primaires, alcools ethoxylés et les α - oléfines [6].

Une tentative d'innovation a été entreprise ultérieurement en invoquant la technique des films pour effectuer la réaction de sulfonation. Cette nouvelle technique utilisant l'anhydride sulfurique comme agent sulfonant a révolutionné la fabrication des détergents de synthèse.

II . 5 - Réacteur à film tombant :

Les appareils à couche mince, quoique généralement conçus pour réaliser des transformations physiques, ont des caractéristiques particulières qui peuvent être exploitées avec profit dans le domaine de génie de la réaction chimique.

Qu'ils soient du type à film tombant simple ou à film agité au moyen d'un rotor, les caractéristiques essentielles de ces appareils peuvent être résumées comme suit, en se référant à la figure(3) :

1 - écoulement de haut en bas d'une phase liquide sous forme de film mince le long de la paroi ;

2 - écoulement d'une phase gazeuse dans la partie centrale du tube (de haut en bas);

3 - 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 ;

4- 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 [12]. La réaction se déroule donc dans un très mince film réactionnel près de l'interface. La conversion sera donc d'autant plus importante que l'aire interfaciale est plus grande, alors que la rétention de liquide n'a aucune influence[11], 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 réactionnelle pour empêcher la carbonisation du liquide et la formation de sous produits.

Le tableau (2) rassemble les avantages et les inconvénients du réacteur à film tombant.

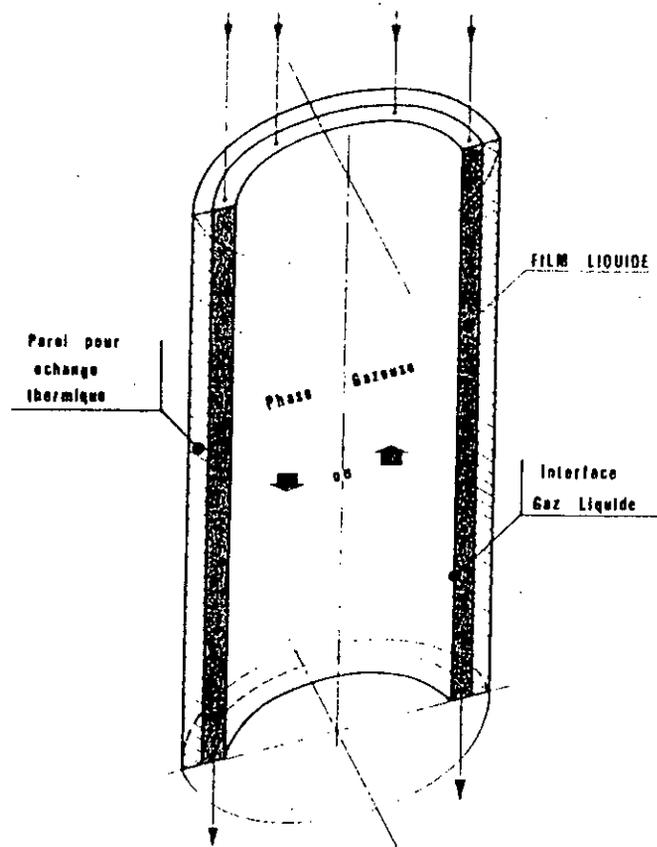


FIG. (3) - Caractéristiques principales d'un appareil à film mince utilisé en tant que réacteur [12].

Tableau (2) : Avantages et inconvénients du réacteur à film tombant [6].

AVANTAGES:

- 1 - susceptible d'être utilisé pour une grande variété de matière première à sulfoner.
- 2 - grande efficacité - grande capacité de traitement.
- 3 - pour des réactions essentiellement stochiométriques.
- 4 - produits de grande pureté.
- 5 - pour des réactions essentiellement instantanées.
- 6 - réduit la corrosion.
- 7 - large intervalle de conditions opératoires.
- 8 - minimum de la main-d'œuvre, d'opérations et coût d'énergie.
- 9 - coût d'investissement minimum.
- 10 - élimination de produits secondaires.
- 11 - excellent (minimum) espace d'utilisation.
- 12 - système d'échange de chaleur très efficace.

INCONVENIENTS:

- 1 - exige un équipement de précision très spécialisé.
- 2 - exige une proportionnalisation précise des réactifs.
- 3 - conservation spéciale si le SO₃ liquide est utilisé.
- 4 - grande chaleur de réaction mise en jeu par le SO₃ gazeux.
- 5 - SO₃ est fortement réactif, il peut conduire à des réactions secondaires et / ou des réactions excessives
- 6 - le processus fonctionne en continu, ce qui nécessite des bacs de tailles convenables pour la matière première et le produit fini.

La figure (4) explique bien le processus de sulfonation dans un réacteur à film tombant :

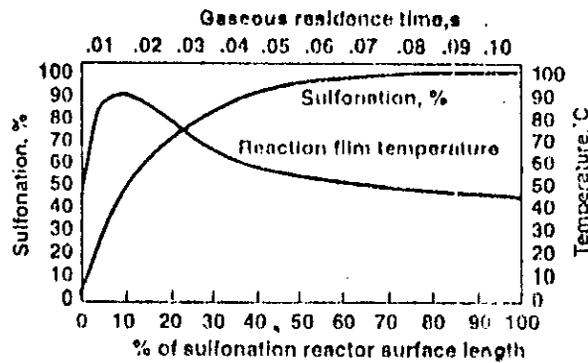


fig (4) : caractéristiques des sulfoneurs à film tombant [6] :

La grande proportion de la réaction se produit dans le premier quart de longueur du réacteur tandis que le reste du réacteur est utilisé essentiellement comme espace de vieillissement, c'est à dire pour l'achèvement de la réaction, ceci a pour effet une augmentation initiale de la température du film, produisant un endroit de surchauffe (hot spot) dont la température peut atteindre 90°C[6]. Le refroidissement est donc d'une grande importance, surtout au sommet du réacteur.

La technique du film peut être exploitée dans des appareil à couche mince mécaniquement agitées. L'agitation du film améliore le transfert de matière et l'échange thermique en paroi. La viscosité du milieu, du fait de l'agitation mécanique, n'a plus d'influence défavorable et le temps de séjour confère aux produits une qualité constante.

Tant par ses caractéristiques d'exploitation que par ses frais d'équipement, le réacteur à film tombant semble être le meilleur et marque en tout cas un sommet dans les techniques de sulfonation disponibles actuellement sur le marché des procédés industriels. Le tableau (3) rassemble des variables opératoires et des caractéristiques typiques des sulfoneurs à film tombant commerciaux.

Tableau (3): Conditions opératoires et caractéristiques typiques des sulfoneurs à film commerciaux [6] :

	intervalle estimé	typique
-Concentration du SO ₃ gazeux	2 - 8%	4 - 5%
-vitesse des gaz	50 - 200 ft/sec	50 - 125 ft/sec
-temps de séjour des gaz	0.09 - 0.15 sec	0.1 sec
-débit d'alimentation*	5 - 30	10 - 20
-température d'eau de refroidissement	40 - 212°F	75°F
-température du produit sortant	100 - 125°F	110°F
-température du "hot spot"	115 - 230°F	150 - 200°F
-chaaleur évacuée		
par l'eau de refroidissement		50% estimé
par la phase gazeuse		40% estimé
par le produit		10% estimé

*: en Lbs / h / périmètre mouillé en inch.

La viscosité et le point de congélation de la charge organique sont des facteurs importants pour le choix des conditions opératoires.

II. 6 - neutralisation de l'acide sulfonique:

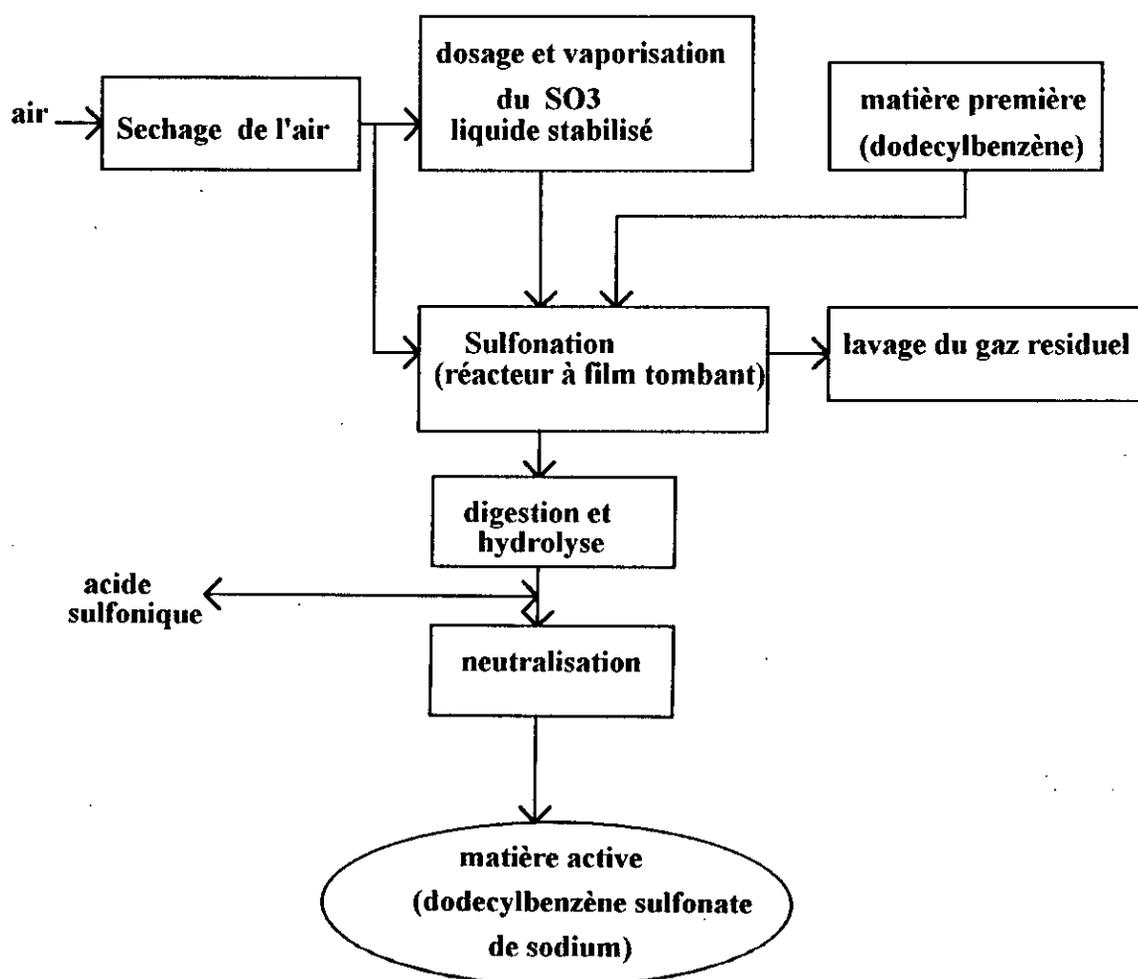
L'acide sulfonique quittant le réacteur de sulfonation est neutralisé et stocké pour une mise en oeuvre ultérieure.

La neutralisation peut être réalisée avec plusieurs produits chimiques alcalins comme la soude caustique, l'ammoniaque et le carbonate de sodium.

La réaction entre l'acide sulfonique et la soude diluée est instantanée et fortement exothermique, pour cela un système d'agitation intense et de refroidissement est nécessaire.

Le gaz quittant le réacteur de sulfonation doit subir un lavage avant leur rejet dans l'atmosphère pour éliminer le SO_3 résiduel.

- Le schéma de la figure (5) résume les étapes suivies dans la fabrication de la matière active par le procédé de sulfonation dans un réacteur à film tombant.



Fig(5) : Schéma représentant le cheminement de la matière première au produit fini

**PARTIE
EXPERIMENTALE**

PARTIE EXPERIMENTALE :

I - Introduction :

Dans cette partie nous allons procéder à la sulfonation en continu du dodecylbenzène, DDB, par le mélange AIR-SO₃ gazeux dans un réacteur à film tombant, le but de ce travail est d'étudier les paramètres opératoires influençant la qualité de l'acide sulfonique synthétisé.

Les paramètres étudiés sont :

1- le rapport molaire SO₃/DDB ;

2- le taux de dilution du SO₃ par l'air.

Les produits obtenus seront analysés et caractérisés par les propriétés suivantes :

* la teneur en matière active anionique ;

* la couleur lovibond.

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

II - Description de l'installation :

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

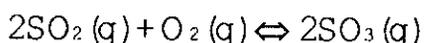
II. 1- Installation de synthèse de l'Anhydride sulfurique :

- L'Anhydride sulfurique (SO₃) liquide est obtenu dans notre cas par oxydation catalytique du dioxyde de soufre (SO₂) , c'est à dire par passage d'un mélange en proportions stochio-métriques d'oxygène et de dioxyde de soufre, sur un catalyseur a base d'hemipentoxyde de vanadium (V₂O₅) à une température de 450-500° C.

- Les réactifs utilisés (SO₂ et O₂) sont préalablement dessechés sur des colonnes de ponce sulfurique avant l'entrée au four.

- a la sortie du four, l'Anhydride sulfurique est condensé dans une burette de reception, ce produit doit être ensuite conservé à l'abri de l'humidité et à une température supérieure à 17°C afin d'éviter sa cristallisation.

La réaction d'oxydation :



est une réaction d'équilibre fortement exothermique l'enthalpie de la réaction est de 94,6 kJ/mol SO₃ [13]. Une augmentation de la température limite la formation de SO₃ et un excès d'oxygène favorise l'élimination complète du SO₂ et le rendement de la réaction augmente.

L'installation de synthèse de l'Anhydride sulfurique est représentée sur la figure (6).

II.1.1- Protocole expérimental de la synthèse du SO₃ liquide :

- 1- Adapter la burette de réception de SO₃ à la sortie du réfrigérant. Celle-ci doit être parfaitement propre et sèche.
- 2- Vérifier que les colonnes desséchantes d'oxygène et de dioxyde de soufre sont bien garnies de ponce sulfurique et quelles sont reliées au four.
- 3- Envoyer de l'eau tiède (20°C) dans le réfrigérant.
- 4- Mettre en route le chauffage du four jusqu'à une température de 480°C. Celle-ci est maintenue constante grâce au régulateur réglable.
- 5- Lorsque la température du four est atteinte envoyer un courant de SO₂ à raison de 30 l/h.

Fixer le débit d'oxygène à 20 l/h correspondant au rapport molaire SO₂ / O₂ = 1,5.

Après production de la quantité désirée de SO₃ :

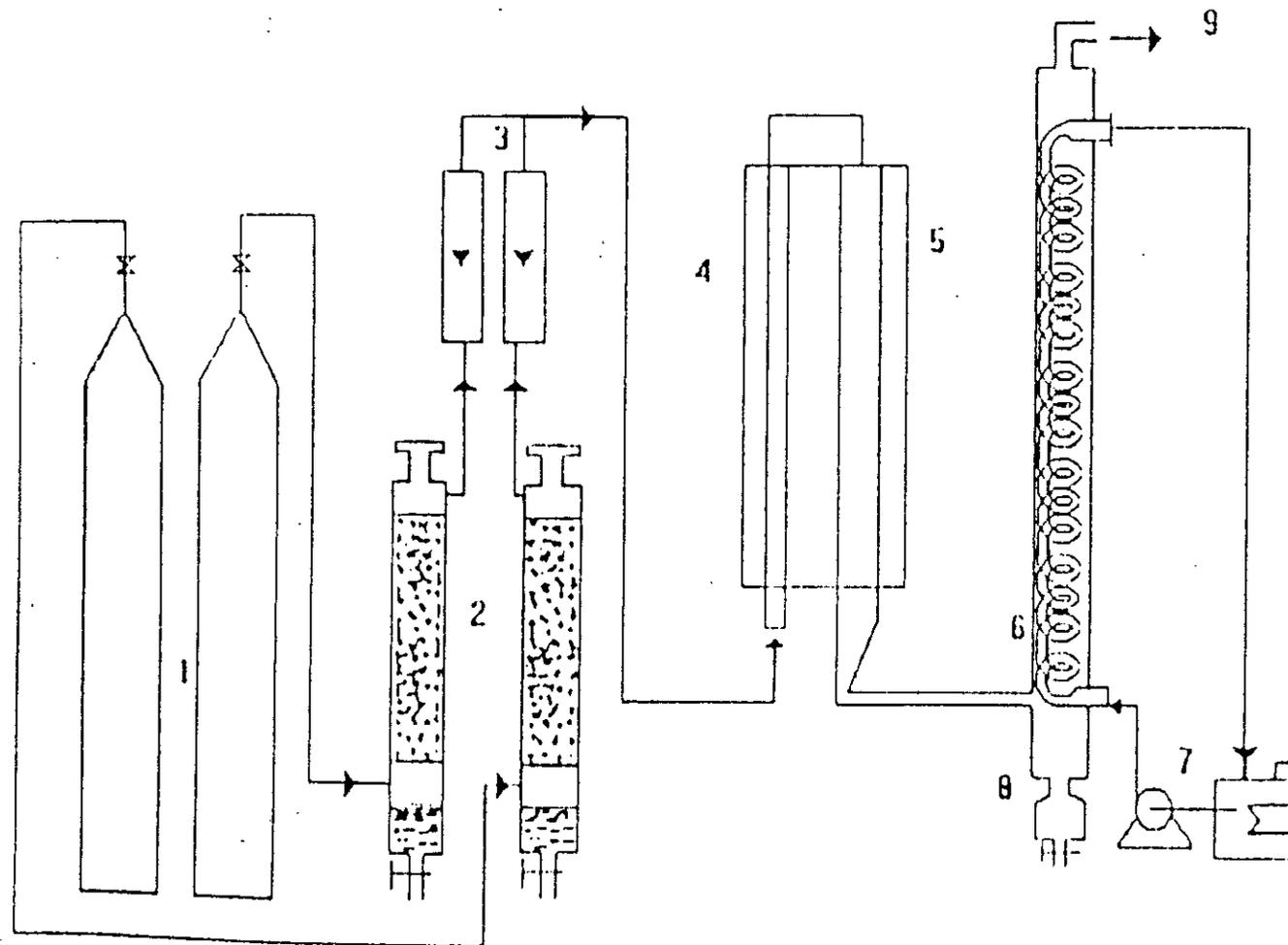
- * arrêter le chauffage du four ;
- * fermer la bouteille de SO₂ ;
- * couper la réfrigération ;
- * balayer l'installation par un léger courant d'oxygène jusqu'à ce que la température du four soit inférieure à 100°C.

II.1.2- Conservation de l'Anhydride 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 tels que le masque intégral et les gants.



1. Bouteille de gaz SO_2 et O_2
2. Colonne de ponce sulfurique
3. Débitmètres de gaz SO_2 et O_2
4. Préchauffeur de gaz
5. Four de synthèse garni par V_2O_5
6. Réfrigérant à circulation d'eau
7. Cryostat
8. Buette de réception de SO_3 liquide
9. Rejet des gaz résiduels

Figure (6) Schéma de l'installation de synthèse du trioxyde de soufre liquide

II.2- La partie sulfonation :

L'installation de sulfonation comporte les éléments suivants : (voir son schéma sur la figure 7)

- une burette (1) contenant le SO₃ liquide qui doit être maintenue à une température voisine de 32°C pour éviter toute cristallisation du produit ;
- une seringue électrique (2) et un évaporateur (3) qui permettent le dosage et la vaporisation du SO₃ liquide.

La seringue électrique ou pousse seringue permet de fournir un débit constant en SO₃ liquide entre 0,1 et 0,99 ml/h. la courbe d'étalonnage reliant le débit fourni par la seringue (débit mesuré) et le débit affiché sur l'appareil est donné en annexe (B). Les seringues utilisées pouvaient avoir des volumes compris entre 10 et 60 ml.

- Les éléments suivants : le compresseur (4), la colonne dessechante de silica-gel (5), le débitmètre (6) et le préchauffeur (7) servent à fournir un débit fixé d'air sec et chaud. Ce dernier sert à diluer et envoyer le gaz réactif (SO₃) vers le réacteur de sulfonation.

- La pompe d'alimentation (11) alimente le réacteur à film tombant (9), de longueur 1 mètre et de diamètre intérieur 10 mm, par l'intermédiaire du distributeur (8). Ce dernier permet de réaliser le film liquide à l'intérieur du réacteur.

- La circulation de l'eau de refroidissement dans l'enveloppe du réacteur est assurée par la pompe (10). à la sortie du réacteur (en bas) est placé un récepteur d'acide sulfonique muni de l'ouverture (13) pour le rejet des effluent gazeux.

II.2.1- Protocole expérimental de sulfonation :

- Après synthèse d'une quantité suffisante de SO₃ liquide (environ 50cc) pour réaliser 2 à 3 essais de sulfonation :

1- réaliser le raccordement de la seringue électrique avec la burette du SO₃ liquide et l'évaporateur.

2- mettre en circulation l'eau de refroidissement dans l'enveloppe du réacteur.

3- mettre en route le chauffage de l'évaporateur et du préchauffeur d'air.

4- mettre en marche le compresseur d'air.

5- ajuster le débit d'air désiré.

6- admettre 15 à 20 ml de SO₃ liquide dans la seringue.

7- afficher le débit de la seringue

8-mettre en marche simultanément la pompe d'alimentation de DDB et la seringue électrique.

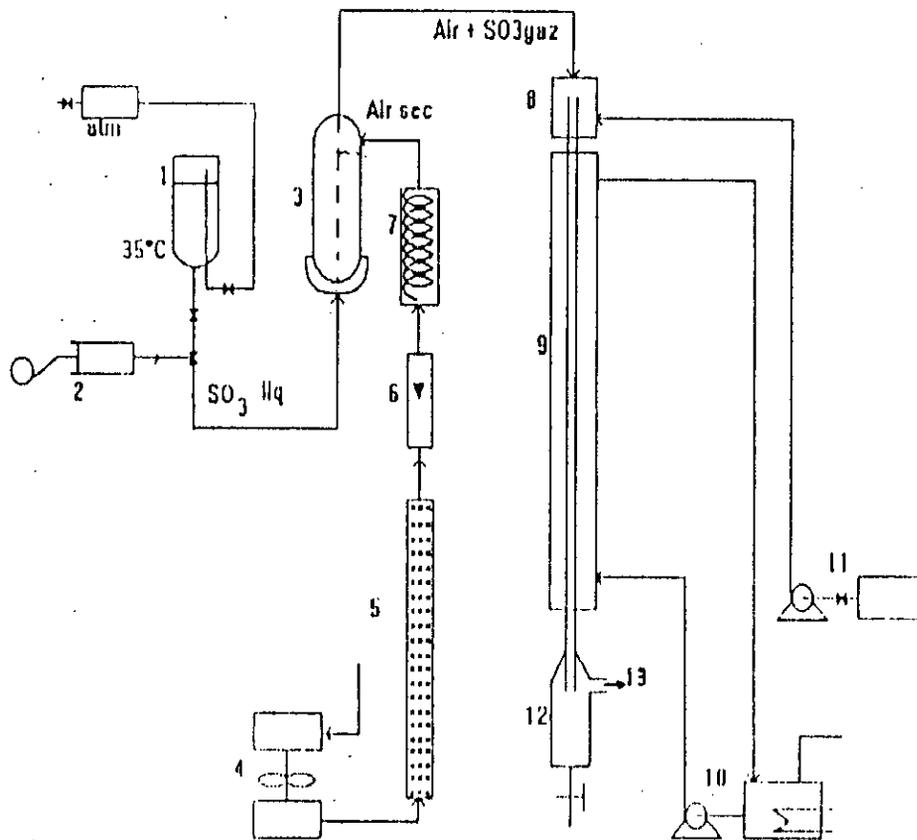
Une fois la quantité d'acide sulfonique désirée produite :

- arrêter la seringue électrique, la pompe d'alimentation de DDB et le compresseur d'air ;
- retirer le récepteur d'acide sulfonique et transvaser le contenu dans un becher 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, veiller à refroidir (bain d'eau) le produit lors de la neutralisation, cette opération est très exothermique.



1. Réservoir de SO_3 liquide
2. Seringue électrique
3. Evaporateur de SO_3 liquide
4. Compresseur d'air
5. Colonne remplie de gel de silice
6. Débitmètre d'air
7. Préchauffeur d'air
8. Distributeur du réacteur à film
9. Réacteur à film tombant
10. Cryostat à circulation d'eau
11. Pompe d'alimentation
12. Récepteur de l'acide sulfonique
13. Rejet des gaz résiduels

Figure (7) : Installation de sulfonation en continu sur réacteur à film tombant

III- Caractérisation de la charge à sulfoner :

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

Le tableau (4) ci-dessous rassemble les résultats des analyses d'essais normalisés effectués sur un échantillon de dodecylbenzène [14].

Tableau (4) : caractéristiques physico-chimiques du DDB [14] :

	méthode de mesure	valeur	Observation
Aspect	-----	TRASPARENT	
Densité d _{4,20}	AFNOR NF T 60-101	0.855	à 20° c (PENSKY MARTENS) moyenne des isomères
Viscosité, Cst	NF T 60-100	7	
Distillation, °c	NFM 07-002	250-300	
Pt d'aniline, °c	NFM 07-021	15	
Pt d'eclair, °c	NFM 07-019	119	
poids moléculaire	spectro-de masse	240.5	
indice de refraction n _{D20}		1.483	

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

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

Afin d'étudier l'influence des paramètres opératoires sur la qualité du produit synthétisé, nous avons effectué trois séries de manipulations comportant en total 12 essais de sulfonation. Ces essais étaient destinés à compléter un plan d'expériences entamé lors des travaux précédents[15].

- La première et la deuxième série comporte chacune d'elles quatre essais de sulfonation de dodecylbenzène dont le taux de dilution est fixé respectivement à 7% et 12% et le rapport molaire varie de 1,00 à 1,15. dans la troisième série le rapport molaire est fixé à 1,2 et le taux de dilution varie de 6 à 12%.

Le tableau (5) rassemble les différents rapports molaires et les taux de dilution effectués:

Tableau (5) :

serie n°1			serie n°2			serie n°3		
n°exp	taux de dilution (%)	Rapport molaire	n° exp	Taux de dilution (%)	Rapport molaire	n° exp	Taux de dilution (%)	Rapport molaire
1		1,00	5		1,00	9	6	
2	7	1,05	6	12	1,05	10	8	1,2
3		1,10	7		1,10	11	10	
4		1,15	8		1,15	12	12	

Le débit de dodecylbenzène (DDDB) est fixé à 267 ml/h.

Les débits molaires de SO₃ (DSO₃) et d'air (D_{air}) sont calculés par les relations suivantes:

$$\text{RAPPORT MOLAIRES : } RM = \frac{D_{SO_3}}{D_{DDB}} \Rightarrow D_{SO_3} = RM \cdot D_{DDB}$$

$$\text{TAUX DE DILUTION : } \tau(\%) = \frac{D_{SO_3}}{D_{AIR}} \cdot 100 \Rightarrow D_{AIR} = \frac{D_{SO_3}}{\tau(\%)} \cdot 100$$

$$\text{d'où } D_{AIR} = \frac{RM}{\tau(\%)} \cdot D_{DDB} \cdot 100$$

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

densité : d_{SO₃ liq} à 20°C = 1,922,

masse molaire de SO₃ = 80

et d'après le tableau (4) on peut tirer :

densité : D_{DDB} = 0,855

masse molaire moyenne du DDB = 240,5

on assimile les gaz SO₃ et air à des gaz parfaits, on peut tirer le volume molaire (V_m) aux conditions de travail (20°C et 1 atm)

$$V_m = 24.04 \text{ l/mol}$$

le débit molaire de DDB est :

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

l'expression de débit de SO₃ liquide devient :

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

et le débit volumique :

$$\text{DSO3(ml/h)} = \frac{0,949 \cdot \text{RM}}{1,922} \cdot 80$$

$$\text{DSO3(ml/h)} = 39,5 \cdot \text{RM}$$

et le débit d'air :

$$\text{Dair (l/h)} = \frac{\text{RM} \cdot 0,949}{\tau(\%)} 100 \cdot 24,04$$

$$\text{Dair (l/h)} = 2281,4 \cdot \frac{\text{RM}}{\tau(\%)}$$

Le tableau (6) rassemble les valeurs de débit d'air et des débits mesuré et affiché de SO₃ liquide correspondants aux taux de dilution et aux rapports molaires désirés.

Tableau (6) :

N° exp	τ (%)	RM	DSO3 (mol/h)	DSO3 mesuré (ml/h)	DSO3 affiché (ml/h)	Dair (l/h)
1	7	1,00	0,949	39,5	61	326
2		1,05	1,000	41,48	64	342
3		1,10	1,044	43,45	67	359
4		1,15	1,091	45,43	70	375
5	12	1,00	0,949	39,5	61	190
6		1,05	1,000	41,48	64	200
7		1,10	1,044	43,45	67	210
8		1,15	1,091	45,43	70	219
9	6	1,2	1,139	47,4	73	456
10	8		1,139	47,4	73	342
11	10		1,139	47,4	73	274
12	12		1,139	47,4	73	228

V- Résultats expérimentaux :

Avant de donner les résultats expérimentaux, quelques observations constatées au cours de la sulfonation, qui nous semblent importantes dans l'interprétation des résultats, doivent être notées

1- Au cours de la sulfonation, on constate un noircissement au sommet du réacteur, sur les 5 à 10 premiers centimètres du tube du réacteur.

2- Une brusque injection de SO₃ liquide (mauvaise manoeuvre de la seringue) se traduisant par un excès de SO₃ dans la phase gazeuse, entraîne un noircissement de la matière organique le long du réacteur et la couleur du produit neutralisé est sérieusement affectée.

3- Une augmentation de la température de l'eau de refroidissement indiquant l'effet thermique de la réaction de sulfonation.

4- Le produit obtenu après sulfonation est très visqueux (viscosité mesurée varie de 185 à 258 centistock) et on remarque une différence notable d'épaisseur du film à l'entrée et à la sortie du réacteur à film.

Pour le calcul ultérieur du rendement, on note le temps de sulfonation (tsulf) et on détermine la masse du produit neutralisé (mpn), Le tableau (7) les regroupe. pour les quatre essais de la première série, la masse donnée est celui du produit synthétisé (matière sulfonée) et non pas du produit neutralisé.

Tableau (7) :

n° exp	Temps de sulfonation tsulf (min)	masse du produit neutralisé m _{PN} (g)
1	20	91,8 *
2	20	96 *
3	20	85 *
4	20	90 *
5	19	111
6	16	98
7	15	104
8	15	110
9	16	134,2
10	15	106,2
11	18	140,2
12	15	103,5

* : masse de la matière sulfonée.

VI- Caractérisation des tensio-actifs synthétisés :

Les tensio-actifs synthétisés ont été caractérisés par le dosage de la teneur en matière active anionique, la détermination de la teneur en eau et la couleur lovibond.

VI.1- Détermination de la teneur en matière active anionique :

Cette méthode d'analyse fait l'objet de la norme NF T 73-258 (donnée en Annexe C). Elle consiste à doser dans un milieu composé de deux phases eau-chloroforme, de la matière active anionique par titrage volumétrique à l'aide d'une solution étalonnée de matière active cationique (chlorure de benzéthonium) en présence d'un indicateur qui est un mélange de colorant cationique (bromure de dimidium) et de 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 phénolphthaleine et neutraliser jusqu'à la teinte rose pâle 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 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 0,004M et noter son volume ajouté correspondant au virage de la couleur du rose pâle au bleu gris pâle.

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

$$T.M.A.(%) = \frac{V \cdot T \cdot 1000 \cdot M_{DDBSO3Na} \cdot 100}{25 \cdot 1000 \cdot m_0} = \frac{4 \cdot V \cdot T \cdot M_{DDBSO3Na}}{m_0}$$

où :

m_0 : masse, en grammes, de la prise d'essai ;

$M_{DDBSO3Na}$: masse molaire de la matière active anionique, 342.5 ;

T : molarité de la solution de chlorure de benzéthonium (0,004 M) ;

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.

Le tableau (8) ci-dessous donne les valeurs de la teneur en matière active des échantillons synthétisés .

Tableau (8) :

N°exp	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$\tau(\%)$	7	7	7	7	12	12	12	12	6	8	10	12
R.M	1.00	1.05	1.10	1.15	1.00	1.05	1.10	1.15	1.20	1.20	1.20	1.20
TMA(%)	46.4	53.2	54.3	57.7	48.9	50.3	46.8	50.0	60.1	65.1	57.0	59.6

La teneur en matière active donnée dans le tableau 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 :

$$TMA2(\%) = \frac{TMA1(\%)}{100 - Teau(\%)} \cdot 100$$

VI.2- Détermination de la teneur en eau :

La teneur en eau a été déterminée par une méthode gravimétrique. Cette méthode consiste à peser la masse d'une quantité de produit neutralisé et sa masse après plusieurs séchages.

On arrête le séchage quand la différence de deux pesées successives devient nulle. Le tableau (9) récapitule la teneur en eau pour chaque échantillon.

Tableau (9) :

n°exp	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Teau(%)	41.0	35.6	36.0	33.9	25.0	29.0	38.0	37.0	37.0	28.0	35.0	30.5

VI.3- Détermination de la couleur au colorimetre lovibond [NF 1.2.364.89] :

a- Principe :

La méthode consiste à comparer la couleur de la lumière transmise à travers une certaine quantité de solution de matière active à la lumière provenant de la même source et transmise à travers des lames colorées standardisées.

b- Mode opératoire :

- Préparer une solution de 5% (en masse) en matière active anionique.
- Verser dans une cellule de 5 pouces 1/4 l'échantillon à Analyser.
- En utilisant le colorimètre conformément aux instructions du constructeur, déterminer immédiatement la couleur de l'échantillon en faisant la meilleure comparaison possible avec les lames de couleur standard.

c- Expression des résultats :

Les résultats expérimentaux sont exprimés en termes de nombre d'unités (en rouge, jaune, bleu) nécessaires à l'obtention de la couleur de référence. Le tableau (10) rassemble les valeurs obtenues .

TABLEAU(10) :

n° exp	couleur LOVIBOND CELL 5 POUCES 1/4		
	jaune	rouge	bleu
1	3,1	0,1	0,0
2	5,2	1,2	0,0
3	5,6	1,2	0,0
4	4,5	1,0	0,0
5	4,0	1,2	0,0
6	5,0	0,7	0,0
7	7,0	2,0	0,0
8	8,0	1,0	0,0
9	3,4	1,1	0,0
10	5,3	1,0	0,0
11	5,3	1,0	0,0
12	15,0	6,0	0,0

VII- calcul du rendement de la réaction de sulfonation :

Le produit synthétisé contient en plus de matière active anionique (DDBSO₃Na) du dodecylbenzène (DDB) non réagi, les produits parasites et l'eau provenant de la neutralisation de l'acide sulfonique. le rendement de la réaction de sulfonation nous renseigne sur le degré de conversion de dodecylbenzène en acide sulfonique, il s'exprime par la relation suivante :

$$R = \frac{m_{\text{exp}}}{m_{\text{théo}}} \cdot 100$$

m_{exp} : masse expérimentale de DDBSO₃Na (g)

$m_{\text{théo}}$: masse théorique de DDBSO₃Na (g)

$$\bullet \quad m_{\text{théo}} = \frac{D_{\text{DDB}} \cdot t_{\text{sulf}} \cdot M_{\text{DDBSO}_3\text{Na}}}{60} = \frac{0,949 \cdot t_{\text{sulf}} \cdot 342,5}{60}$$

d'où :

$$m_{\text{théo}} = 5,417 \cdot t_{\text{sulf}}$$

$$m_{exp} = \frac{m_{PN} \cdot TMA1(\%)}{100}$$

m_{PN} : masse du produit neutralisé (g)

TMA1 : teneur (en %) en matière active par rapport au produit humide.

Pour les quatre essais de la première série, dont on dispose la masse de la matière sulfonée et non pas la masse du produit neutralisé on peut calculer un rendement approximatif comme suit :

Si on considère que la matière sulfonée contient uniquement de l'acide sulfonique, on peut calculer la masse expérimentale de $DDBSO_3Na$:

$$m_{exp} = \frac{m_{acide} \cdot M_{DDBSO_3Na}}{M_{DDBSO_3H}} = \frac{m_{acide} \cdot 342,5}{320,5}$$

$$m_{théo} = 5,417 \cdot t_{sulf}$$

$$\text{d'où } R(\%) = \frac{1,069 \cdot m_{acide}}{5,417 \cdot t_{sulf}} \cdot 100 = 197 \cdot \frac{m_{acide}}{t_{sulf}}$$

Le tableau (11) donne les masses théorique et expérimentale ainsi que le rendement de chaque essai de sulfonation.

Tableau (11) :

N° exp	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$m_{théo}(g)$	108.3	108.3	108.3	108.3	102.9	86.7	81.3	81.3	86.7	81.3	97.5	81.3
$m_{exp}(g)$	98.1	102.6	90.9	96.21	54.3	49.3	48.7	55.0	80.7	69.1	80.0	61.7
R (%)	90.4	94.6	83.7	88.7	52.8	56.9	59.9	67.7	93.1	85.0	82.1	75.9

Enfin le tableau (12) récapitule tous les résultats expérimentaux :

Tableau (12) :

n° Exp	Taux de dilution SO3/air (%)	Rapport molaire SO3/DDB	TMA1 (%)	Teau (%)	TMA2 (%)	Rendement (%)	couleur lovibond CELL 5 POUCES 1/4		
							Jaune	Rouge	Bleu
1	7	1.00	46.2	41	78.3	90.4	3.1	0.1	0.0
2	7	1.05	51.1	35.6	79.4	94.6	5.2	1.2	0.0
3	7	1.10	52.5	36.0	82.0	83.7	5.6	1.2	0.0
4	7	1.15	57.7	33.9	87.3	88.7	4.5	1.0	0.0
5	12	1.00	48.9	25.0	65.2	52.8	4.0	1.2	0.0
6	12	1.05	50.3	29.0	70.8	56.9	5.0	0.7	0.0
7	12	1.10	46.8	38.0	75.5	59.9	7.0	2.0	0.0
8	12	1.15	50.0	37.0	79.4	67.7	8.0	1.0	0.0
9	6	1.20	60.1	37.0	95.4	93.1	3.4	1.1	0.0
10	8	1.20	65.1	28.0	90.4	85.0	5.3	1.0	0.0
11	10	1.20	57.0	35.0	87.7	82.1	5.3	1.0	0.0
12	12	1.20	59.6	30.5	85.8	75.9	15.0	6.0	0.0

TMA1 : teneur en matière active par rapport au produit humide

TMA2 : teneur en matière active par rapport au produit sec.

VIII- Interprétation et discussion des résultats :

- Nous avons remarqué au cours de la sulfonation du dodécylbenzène^{S1} un noircissement de la partie supérieure du réacteur à film. La raison est que dans cette zone a lieu une grande proportion de la conversion et par conséquent une brusque élévation de température interfaciale. Une température maximale est ainsi atteinte près de l'entrée du réacteur.

- La viscosité de la phase liquide augmente avec la conversion et entraîne une augmentation de l'épaisseur du film le long du réacteur et par suite l'augmentation de la résistance au transfert de chaleur à travers le film et le résultat est l'augmentation de la température interfaciale [16].

- Les résultats expérimentaux pour les teneurs en matière active anionique (TABLEAU 12) sont représentés sur les graphes (1) et (2).

- Le graphe (1) représente la variation de la teneur en matière active en fonction du rapport molaire SO_3 / DDB à différents taux de dilution, on remarque que la conversion (TMA) augmente avec le rapport molaire pour un taux de dilution constant.

- L'augmentation du rapport molaire SO_3 / DDB à taux de dilution constant est obtenu dans ce cas en augmentant simultanément les débits de SO_3 et de l'air (voir TABLEAU 6).

- L'augmentation du débit de SO_3 dans le gaz favorise la conversion et par conséquent une augmentation d'effet thermique à l'interface réactionnelle.

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

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

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

3- 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 la valeur du coefficient de transfert de matière (KG) ;

4- créer des ondulations à l'interface réactionnelle, ce qui augmente la turbulence dans le film surtout au sommet du réacteur et permet un bon transfert de chaleur à travers le film.

Le graphe (2) représente la conversion (TMA) en fonction du taux de dilution à différents rapports molaires. Pour un rapport molaire donné, l'augmentation dans ce cas de la concentration de SO₃ dans l'air est obtenue en maintenant le débit de SO₃ constant simultanément avec la diminution du débit d'air.

Les résultats du graphe(2) montrent que la conversion diminue avec l'augmentation du taux de dilution de SO₃ dans la phase gazeuse à rapport molaire constant.

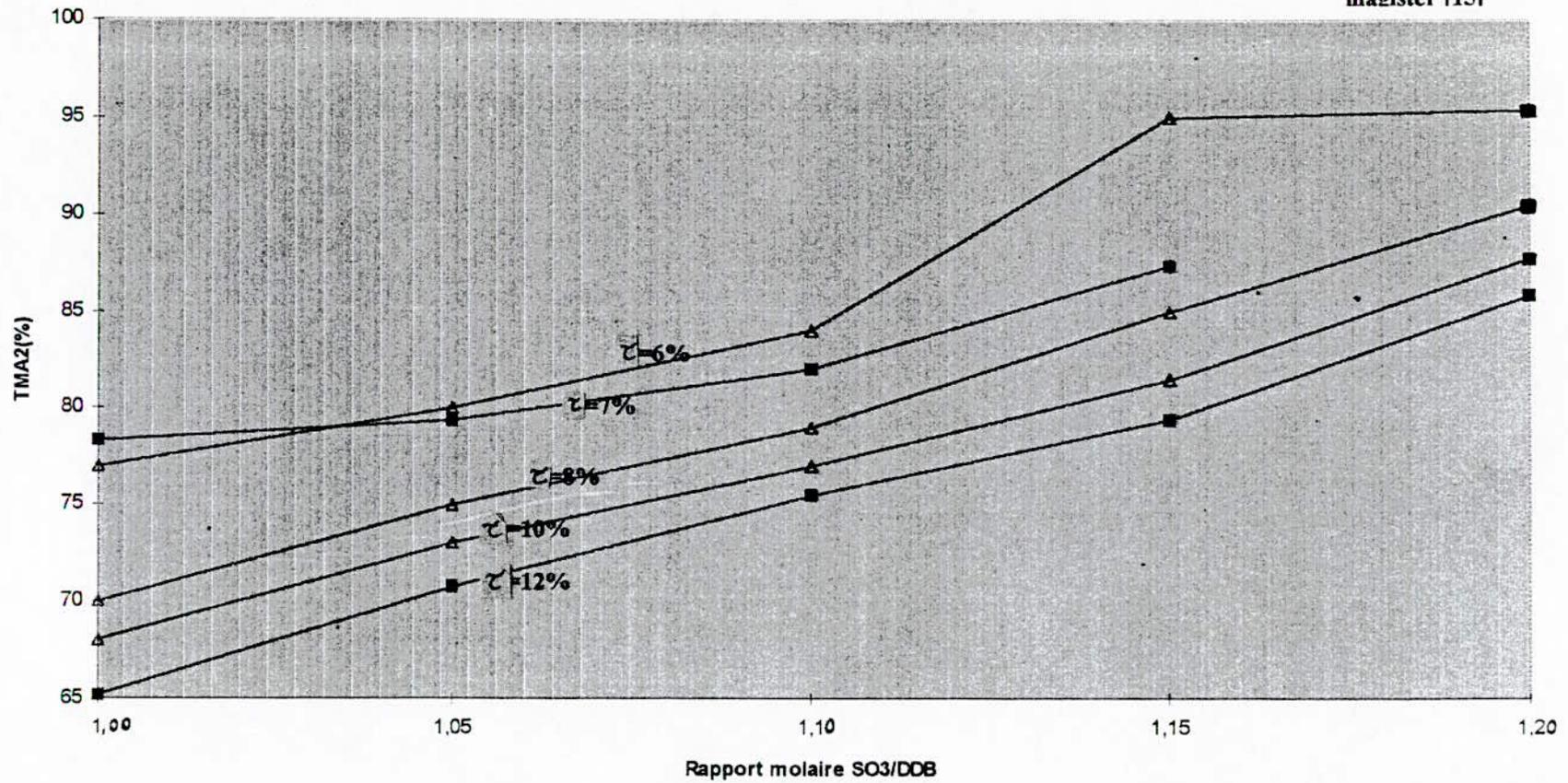
La raison est que la diminution du débit d'air causée par l'augmentation du taux de dilution entraîne une augmentation du gradient de concentration en SO₃ qui a un effet plus élevé que la diminution du coefficient de transfert de matière [16], ce qui a pour effet d'augmenter la chaleur de réaction, donc une élévation de la température interfaciale et favorise ainsi la carbonisation de la matière organique au détriment de la conversion. Ceci peut être remarqué par comparaison de la couleur lovibond des échantillons dont le taux de dilution a été fixé à 7% et ceux dont le taux de dilution a été fixé à 12%. Les fortes colorations en rouge et en jaune indiquent plus de carbonisation de la matière organique.

On peut conclure en disant que la conversion et la qualité du produit synthétisé sont favorisées par l'augmentation du rapport molaire SO₃ /DDB, de plus grands débits d'air, c'est à dire une plus grande turbulence dans la phase gazeuse, une plus faible concentration du gaz réactif et de plus bas débits d'écoulement du DDB (épaisseur plus petite du film).

Les meilleurs résultats sont obtenus pour un rapport molaire SO₃/DDB de 1,2 et un taux de dilution SO₃ : air de 6%, correspondant à une teneur en matière active anionique de 95,4% et un rendement de 93,1%.

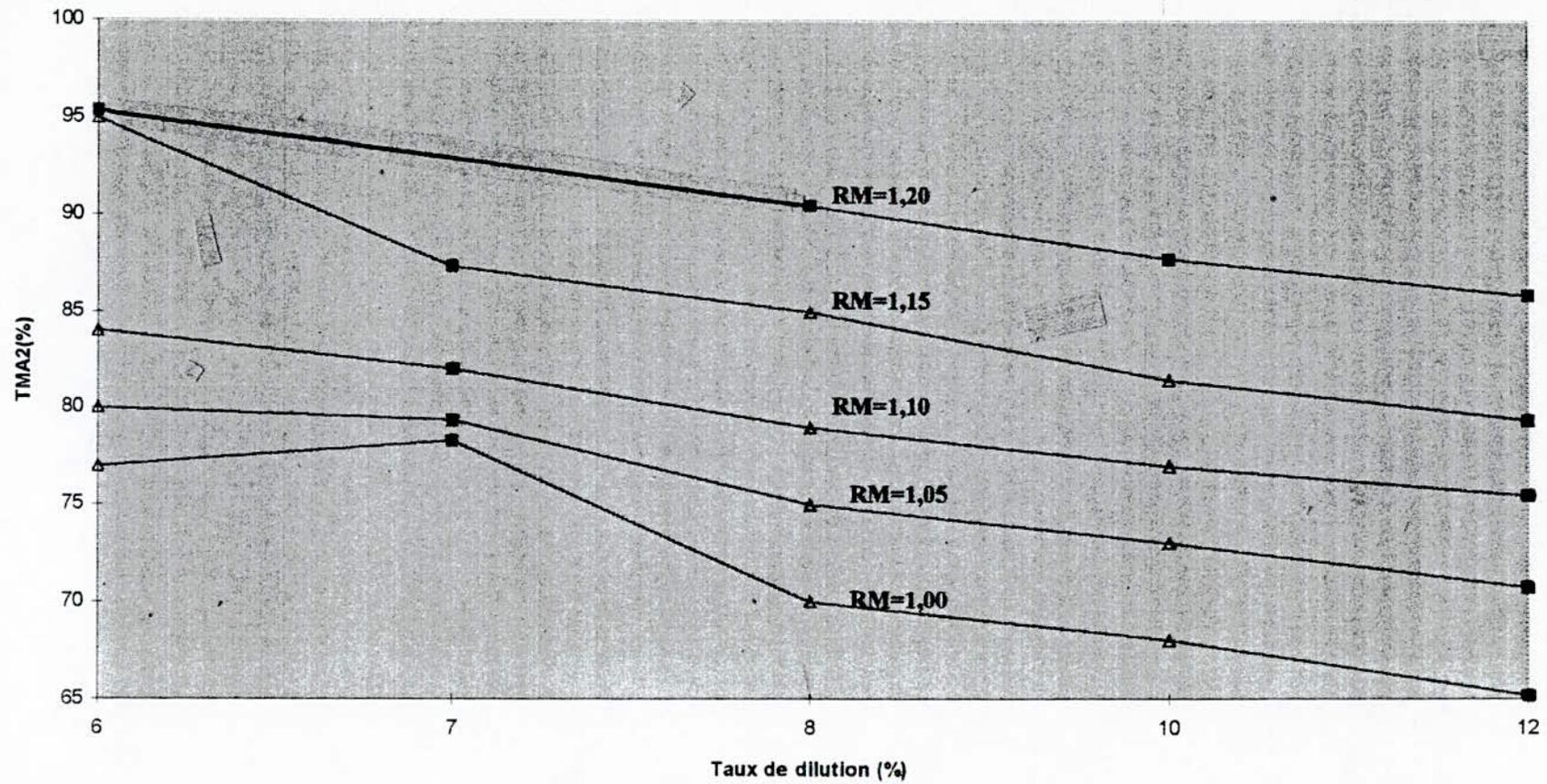
Graphe 1: TMA en Fct du rapport molaire à différents taux de dilution

Δ: Resultat des travaux de magister [15]



Graphe 2: TMA en Fct du taux de dilution à différents rapports molaire

Δ: Resultat des
travaux de
magister [15]



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

IX- ANALYSE ET CARACTERISATION DES TENSIO-ACTIFS SYNTHETISES :

IX.1- Introduction :

Le but de cette partie est de caractériser et analyser les tensio actifs synthétisés par les méthodes d'essais normalisés . Les propriétés déterminées sont :

- le pouvoir moussant ;
- la concentration micellaire critique.

IX.2- 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 obtenu après la chute d'une hauteur de 450 mm de 50 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.

d - Matériel courant de laboratoire :

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

e- Préparation de la solution :

Préparer une solution de 2,5g/l avec l'eau de 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.

f- Mode opératoire :

(Voir schéma de montage sur la Figure 8).

- 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°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 versés 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 maintenu 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.

g- Mesure :

Laisser couler la solution en une seule fois :

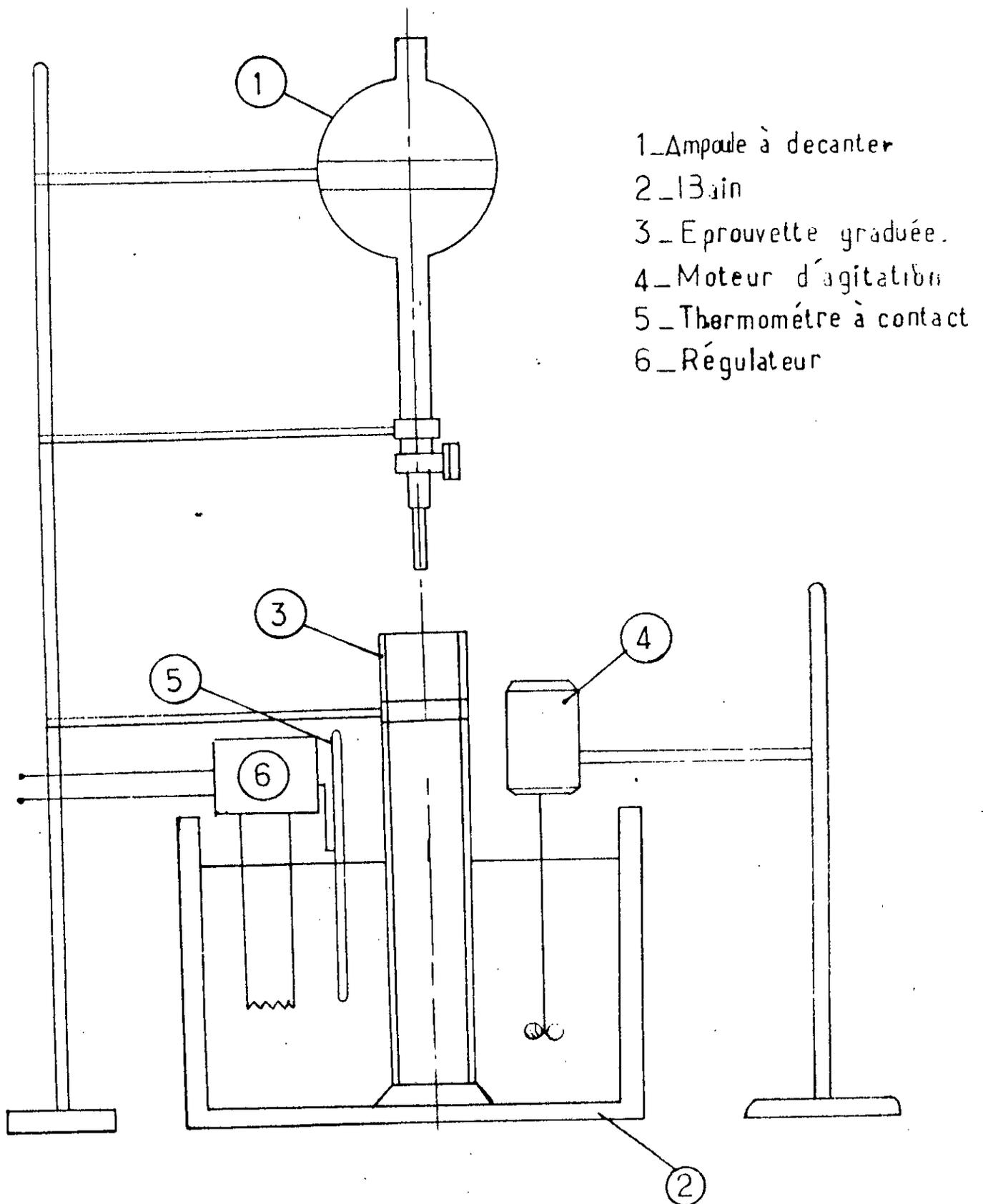
- noter le temps d'écoulement, $t_{\text{écoul}}$;
- mesurer le volume de mousse V_1 , V_2 et V_3 corespondants respectivement à 30 secondes, 3 minutes et 5 minutes après arrêt de l'écoulement.

Si le niveau supérieur de la mousse présente une dépression au centre, prendre comme lecture la moyenne arithmétique entre le centre et les bords.

h- Expression des résultats :

les résultats expérimentaux des huit échantillons de la première et la deuxième série sont exprimés en ml de mousse formée 30 secondes, 3 minutes et 5 minutes, après arrêt de l'écoulement, les résultats sont portés sur le tableau (13).

Chaque valeur donnée représente la moyenne de deux résultats :



Fig(8) : SCHEMA DU MONTAGE

TABLEAU (13):

N° exp	tecoul(sec)	V1(ml)	V2(ml)	V3(ml)	H1(cm)	H3(cm)	S.M(cm)
1	44	150	55	47.5	5.3	1.7	3.6
2	43.5	180	77.5	65.0	6.4	2.3	4.0
3	44.5	240	97.5	75.0	8.5	2.65	5.8
4	45	175	45.0	37.5	6.2	1.3	4.9
5	46	147.5	70	57.5	5.2	2.0	3.2
6	44	167.5	60	35.0	5.9	1.2	4.7
7	45	157.5	55	37.5	5.6	1.4	4.2
8	43	140	45	35.0	4.95	1.25	3.7

H1 et H3 représentent les hauteurs de la mousse à 30 secondes et 5 minutes .
S.M (cm) : stabilité de la mousse.

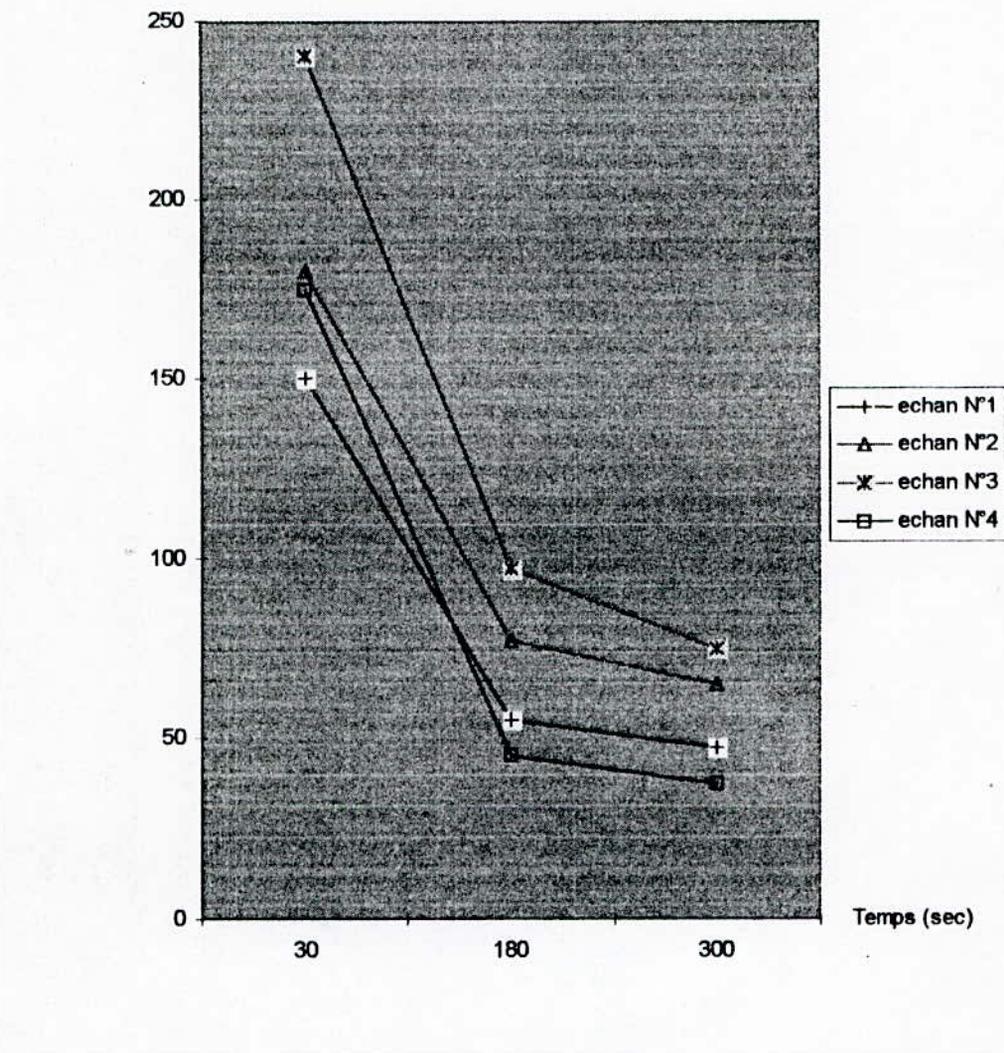
e- Interprétation des résultats :

Les résultats expérimentaux obtenus pour le volume de la mousse (TABLEAU 13) sont représentés sur les graphes (3) et (4) .on remarque d'après ces graphes que le volume de la mousse augment avec le rapport molaire et diminue avec l'augmentation du taux de dilution .

Les volumes de la mousse sont convertis en hauteur de mousse et la stabilité de la mousse, qui est la différence entre les hauteurs de la mousse à 30 secondes et 5 minutes (selon la norme ISO 269-1968) est donnée dans la dernière colonne du tableau (13).

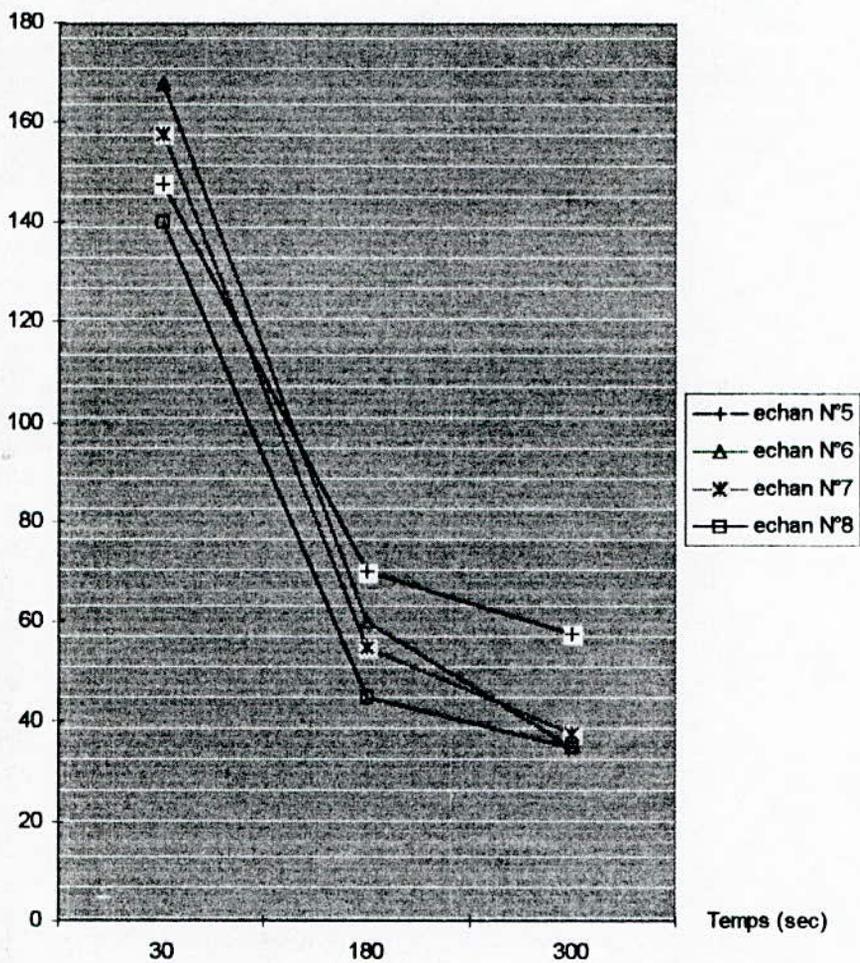
D'après ces valeurs, on constate que les mousses formées ne sont pas persistantes par suite des valeurs élevées de différence des hauteurs de la mousse à 30 secondes et 5 minutes, et ceci est due à la nature de l'eau utilisé. Alors qu'une eau douce donne par agitation avec une solution détergente une mousse abondante et persistante, une eau dure (comme dans notre cas) ne mousse dans les même conditions qu'après précipitation des sels insolubles de DDBSO_3CA et DDBSO_3Mg . rappelons que le pouvoir moussant est caractéristique des solutions possédant une surface organisée, La présence de l'huile non convertie (DDB) affecte la stabilité de la mousse, elle se rassemble à la surface et désorganise le film superficielle [1].

Graph 3: Volume de mousse en Fct du temps



Volume de mousse
(ml)

Graphe 4: Volume de mousse en Fct du temps



IX.3-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 tensioactifs synthétisés.

b- Principe :

Détermination de la tension superficielle d'une série de solutions de concentrations variables encadrant la concentration critique pour la formation des micelles et tracé de la courbe de la tension superficielle en fonction de la concentration, la CMC correspond à un point singulier.

c- Appareillage :

- Matériel courant de laboratoire.
- Tensiomètre (méthode de l'arrachement de la lame).

d- Mode opératoire :

- 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 racrocher et la rincer avec le liquide testé ;
- régler le compteur à zéro ;
- plonger légèrement la lame et lire la valeur affichée ;
- procéder au dilution de la solution préparée, chaque fois prener 25 ml de solution et lui rajouter 20 cc de l'eau distillée et mesurer la tension superficielle.

e- Résultats expérimentaux :

Les résultats expérimentaux des huit échantillons de la première et de la deuxième série sont portés dans les tableaux suivants :

ECHANTILLON N°1 : T = 22°C

concentration (g/l)	0	0.03	0.05	0.1	0.2	0.3	0.5	1.0	1.4	1.9
tension superficielle (dynes/cm)	69.0	40.2	37.3	31.6	29.0	28.3	28.1	28.5	28.5	29.3

ECHANTILLON N°2 : T = 22°C

concentration (g/l)	0	0.04	0.06	0.1	0.2	0.4	0.7	1.3	2.3	4.2
tension superficielle (dynes/cm)	69.0	38.4	32.7	30.1	28.1	27.4	27.0	27.2	27.7	28.7

ECHANTILLON N°3 : T = 22°C

concentration (g/l)	0	0.03	0.1	0.2	0.3	0.5	0.9	1.7	3.0
tension superficielle (dynes/cm)	69.2	40.8	35.8	34.6	33.3	32.9	33.1	33.0	33.2

ECHANTILLON N°4 : T = 21°C

concentration (g/l)	0	0.06	0.1	0.2	0.3	0.6	1.0	1.9	3.3
tension superficielle (dynes/cm)	69.8	49.3	43.3	37.5	35.1	34.7	35.5	36.0	36.1

ECHANTILLON N°5 : T = 21,5°C

concentration (g/l)	0	0.075	0.1	0.2	0.4	0.8	1.4	2.6	4.6
tension superficielle (dynes/cm)	70.5	37.0	33.5	30.6	29.2	28.7	29.3	29.8	30.3

ECHANTILLON N°6 : T = 22°C

concentration (g/l)	0	0.08	0.1	0.3	0.5	0.8	1.5	2.7	4.9
tension superficielle (dynes/cm)	69.2	35.4	29.8	27.5	27.5	27.1	28.1	29.8	29.1

ECHANTILLON N°7 : T = 22°C

concentration (g/l)	0	0.034	0.062	0.1	0.2	0.40	0.7	1.2	2.1	3.8
tension superficielle (dynes/cm)	69	39.0	32.9	28.5	27.3	27.4	27.4	27.9	28.3	28.1

ECHANTILLON N°8 : T = 22°C

concentration (g/l)	0	0.2	0.3	0.6	1.0	1.8	3.2	5.8
tension superficielle (dynes/cm)	70.1	28.6	27.5	26.9	27.5	27.5	28.0	28.2

f- Interprétation des résultats :

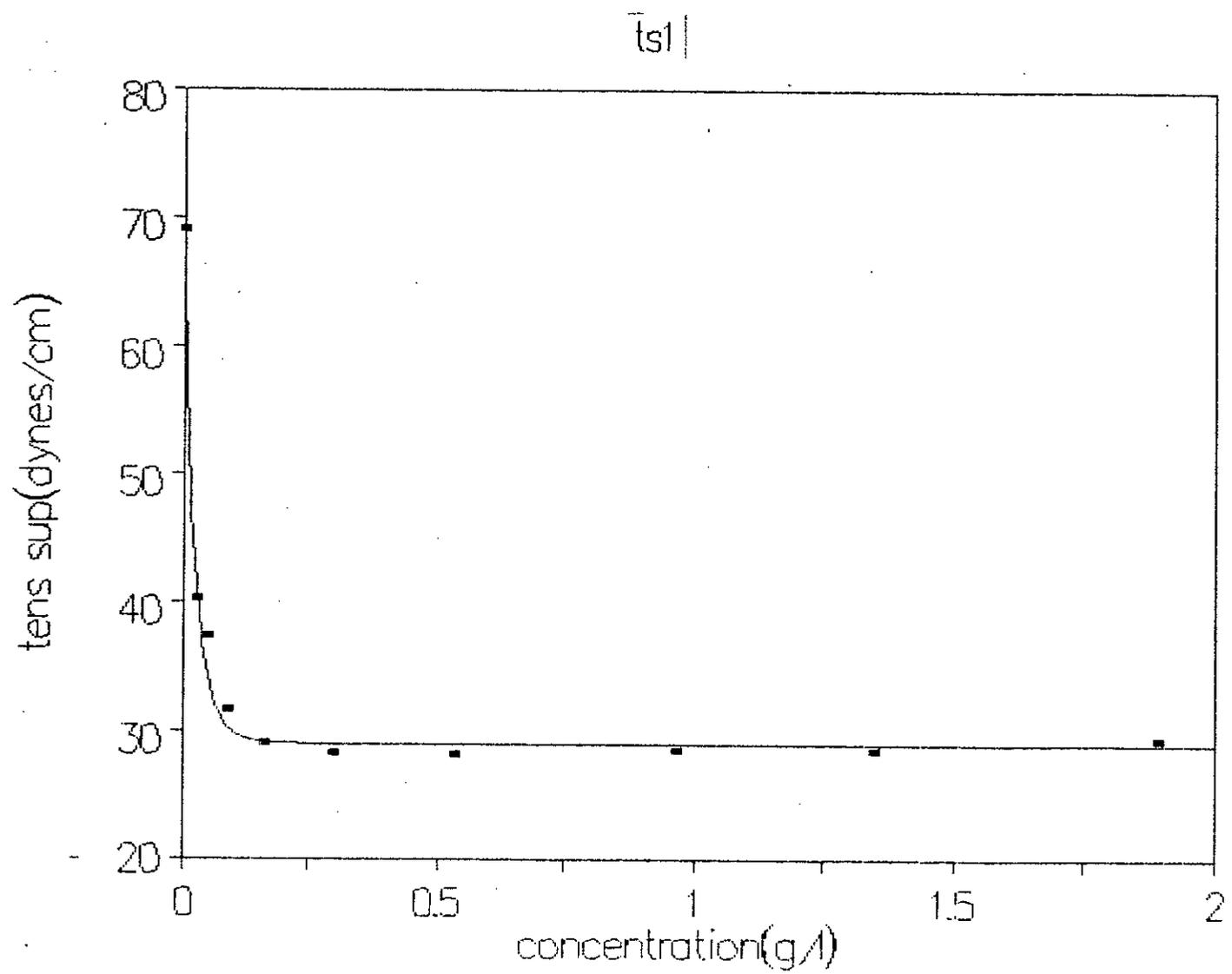
- En portant en abscisses la concentration et en ordonnées la tension superficielle (GRAPHES de ts1 à ts8), nous remarquons que la tension superficielle diminue lorsque la concentration augmente.

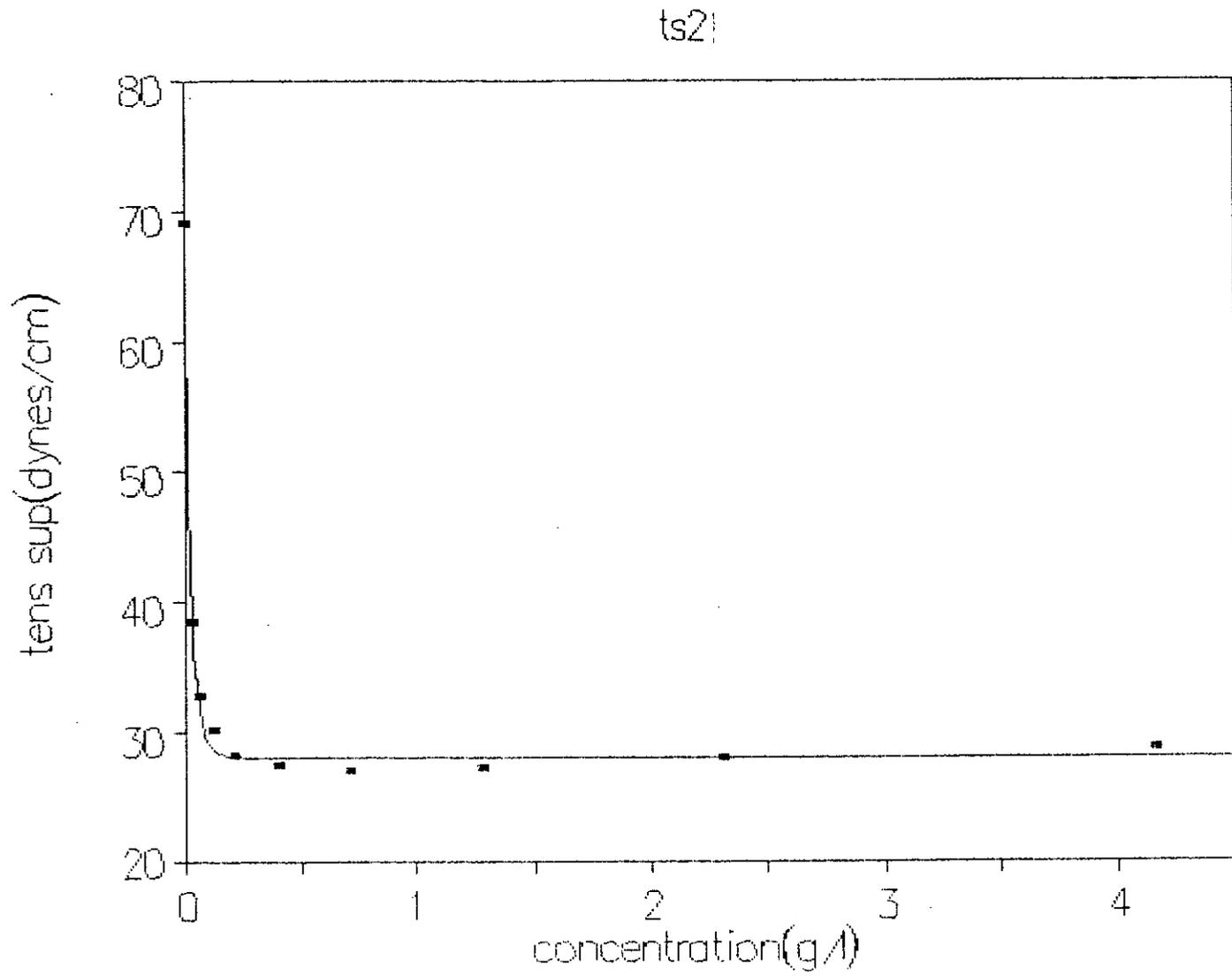
L'abaissement de la tension superficielle est brusque pour toutes les courbes, dans tous les cas celui-ci est très net aux faibles concentrations. à partir des graphes de ts1 à ts8, on détermine la CMC correspondante. les valeurs trouvées sont portées sur le tableau (14).

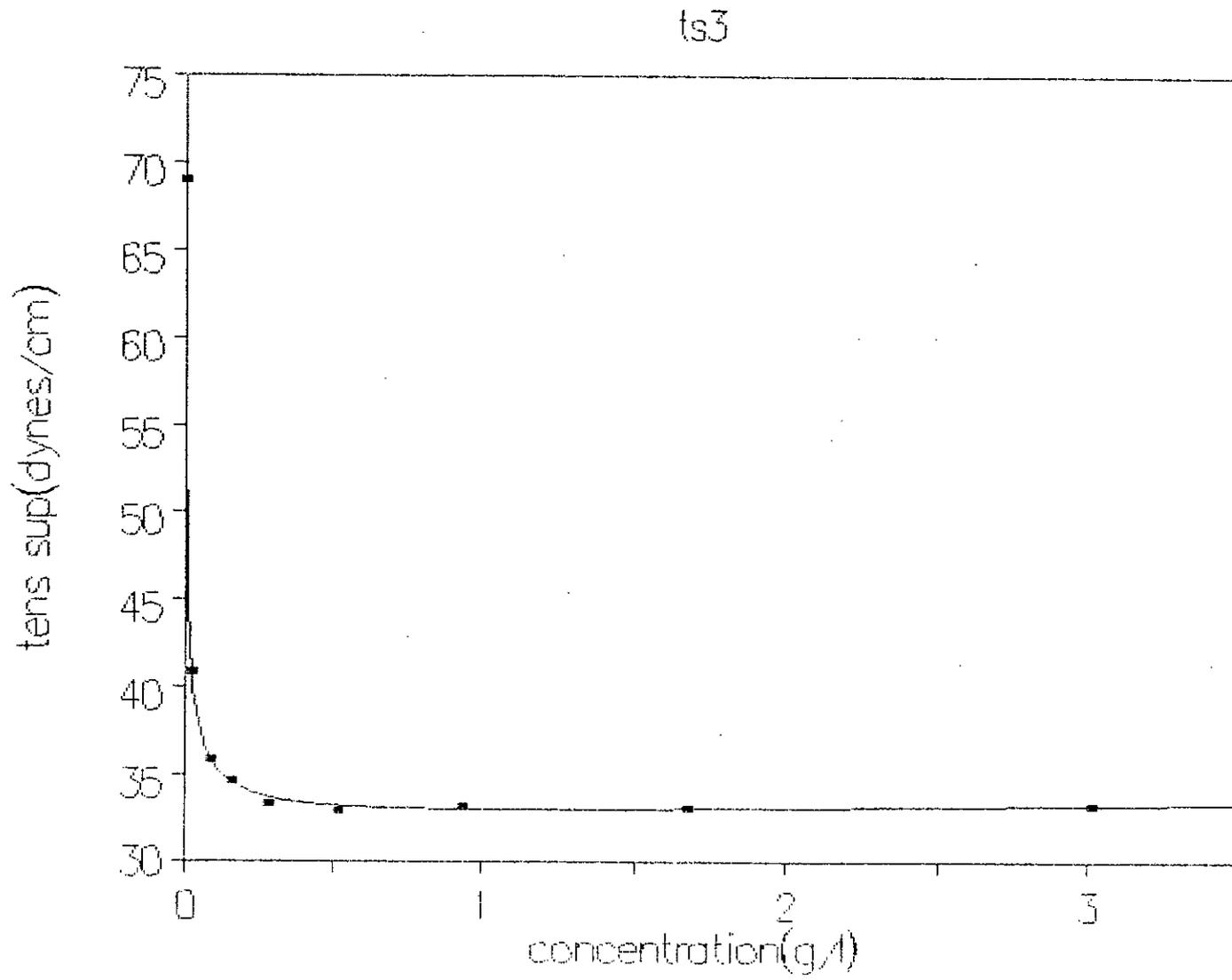
Ces résultats montrent qu'il n'y a pas de relation directe entre la C.M.C et la teneur en matière active anionique, et ceci est due à la présence de l'huile (DDB) et des sels minéraux (Na_2SO_4) qui contribuent dans l'adsorption. Les concentrations (C.M.C) trouvées ont des ordres de grandeurs voisines, la concentration micellaire critique moyenne est de 0.29 g / l .

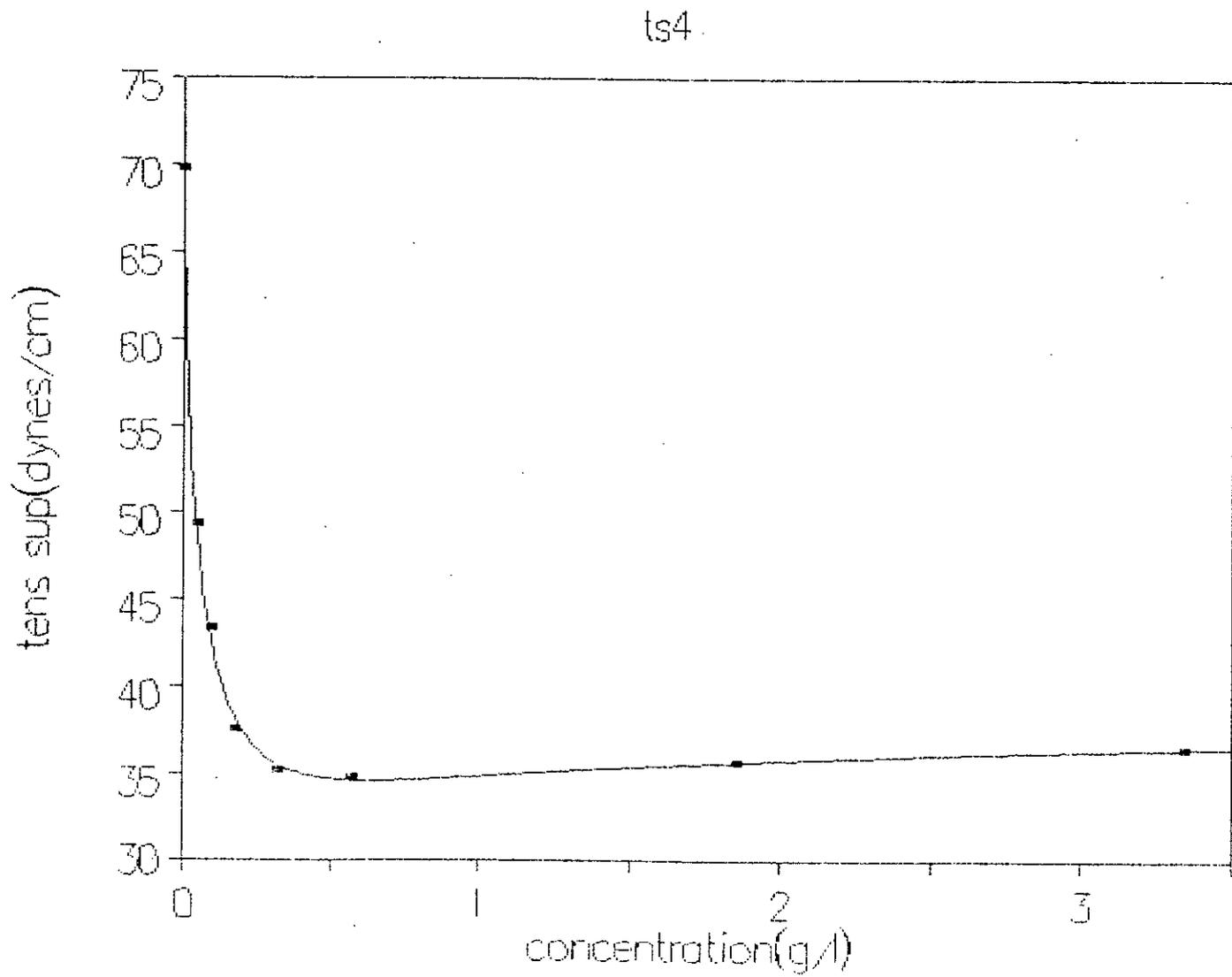
TABLEAU (14) :

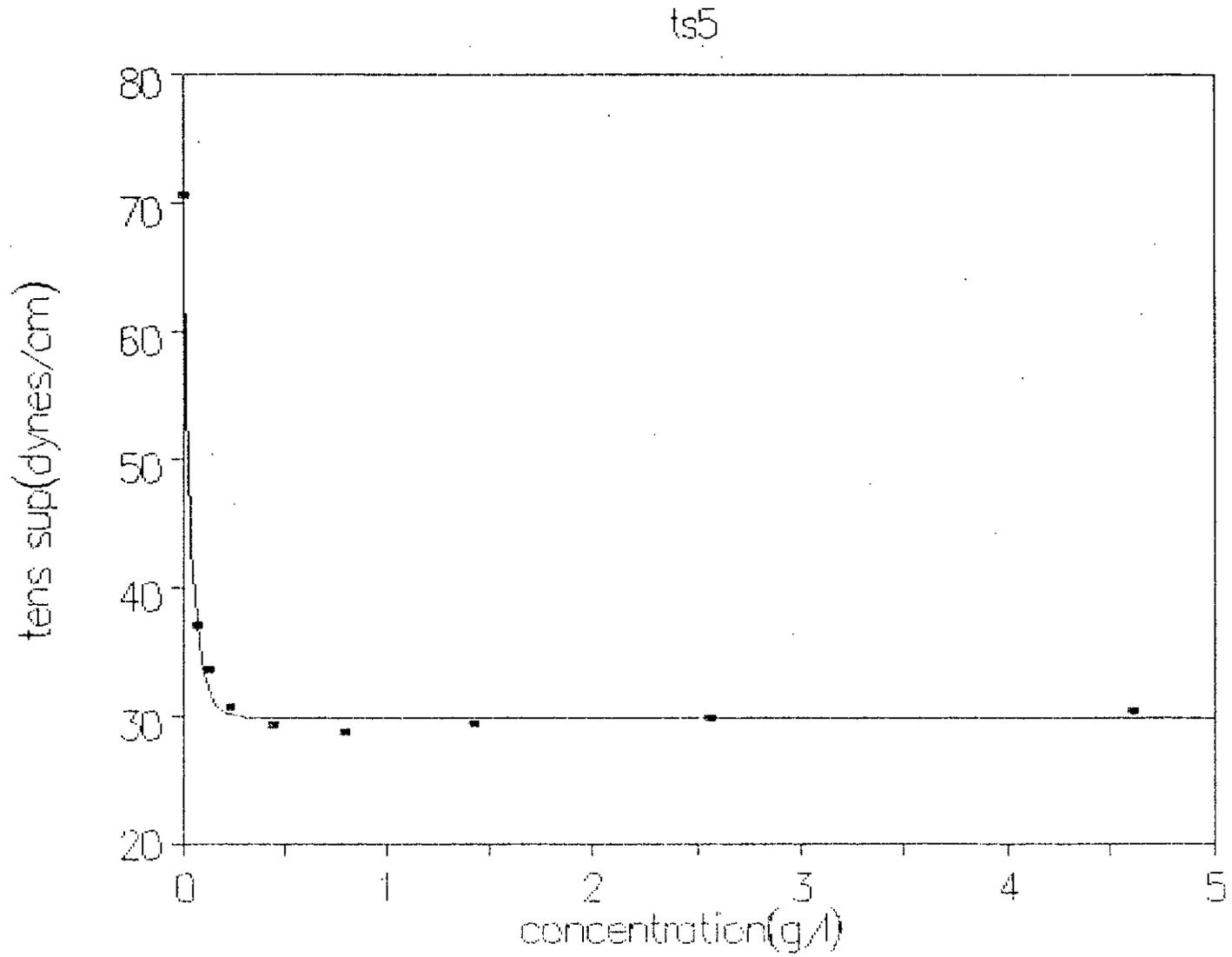
N° : exp	TMA1(%)	C .M.C (g/l)
1	46.2	0.20
2	51.1	0.23
3	52.5	0.40
4	57.7	0.32
5	48.9	0.31
6	50.3	0.32
7	46.8	0.28
8	50.0	0.25

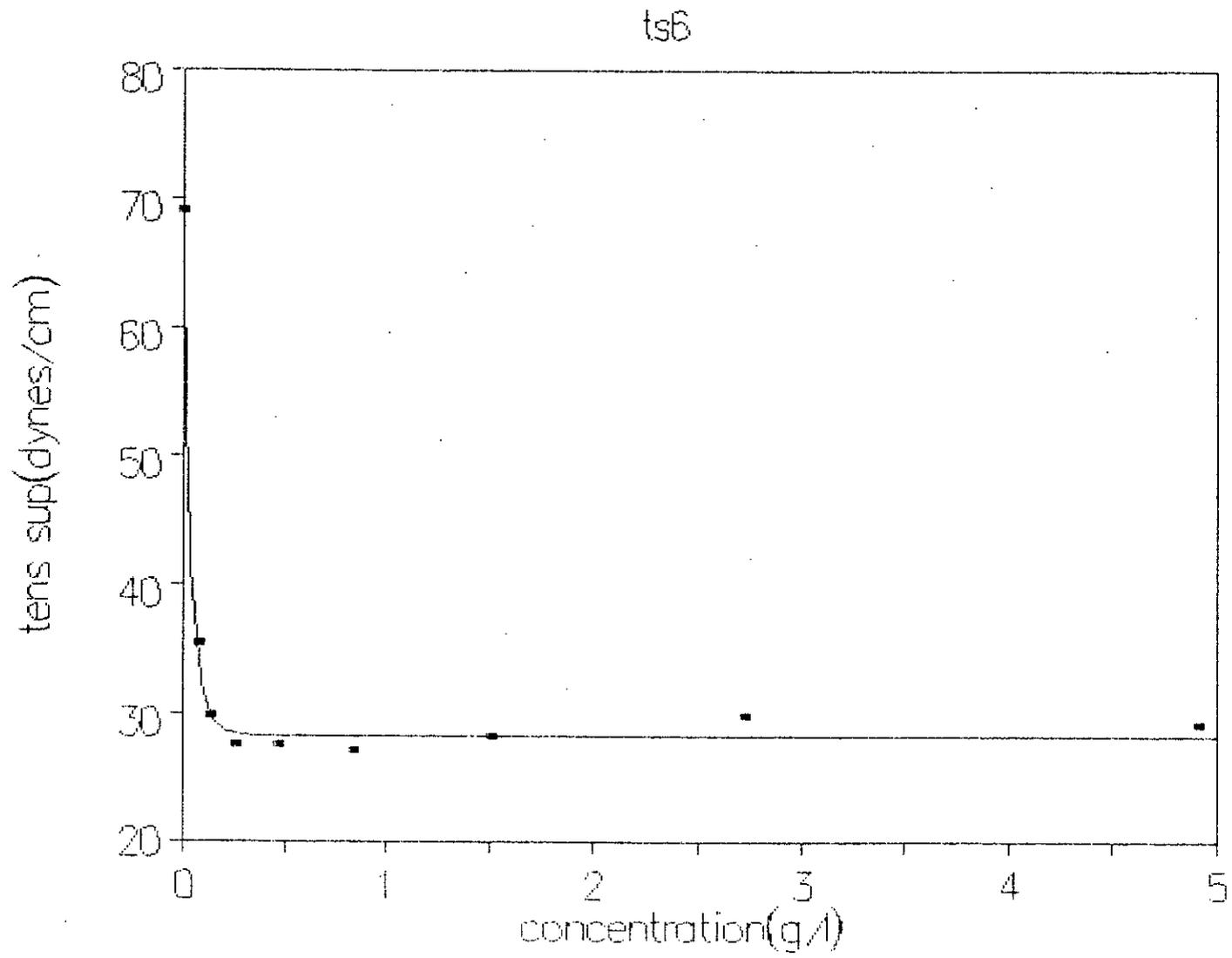


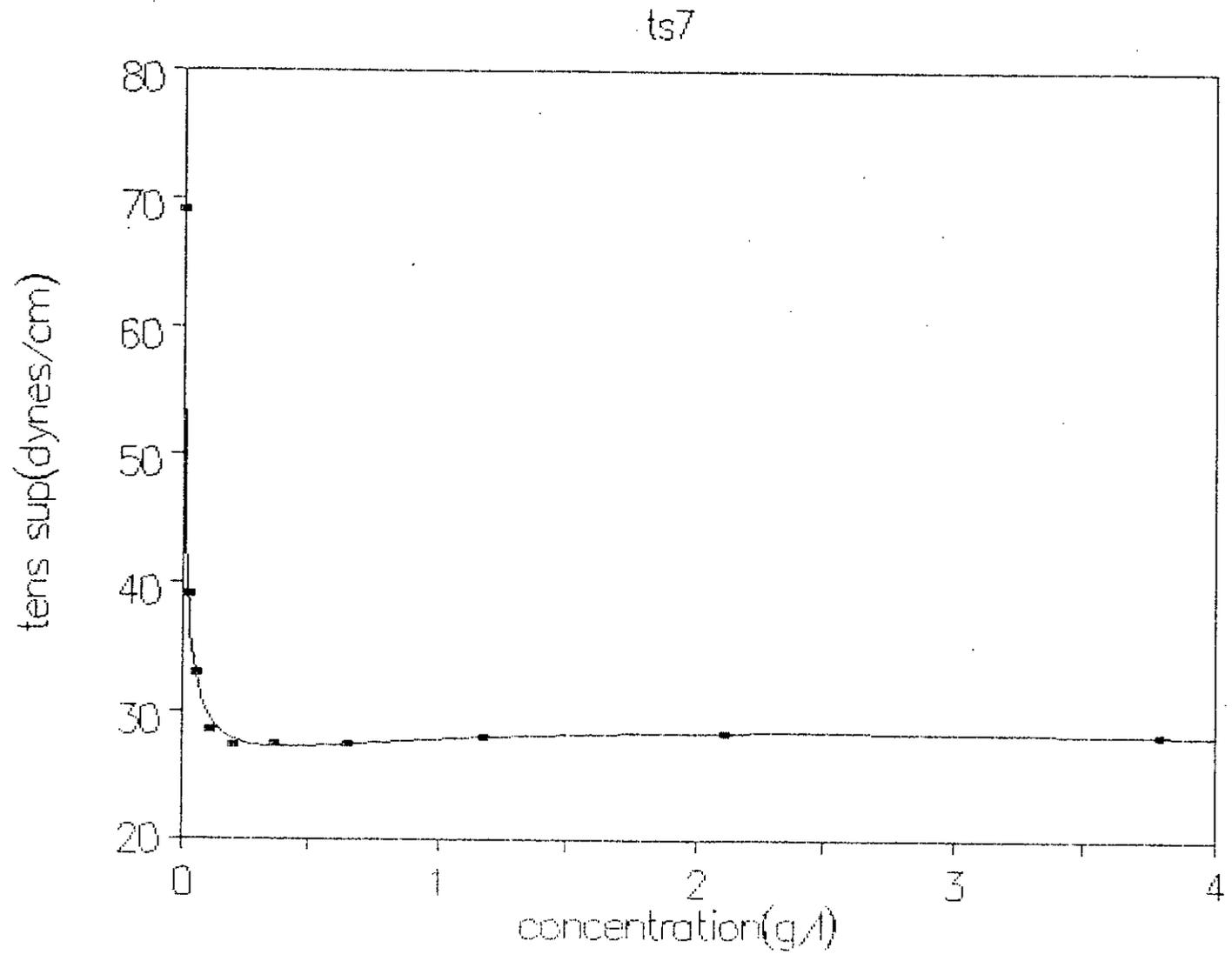


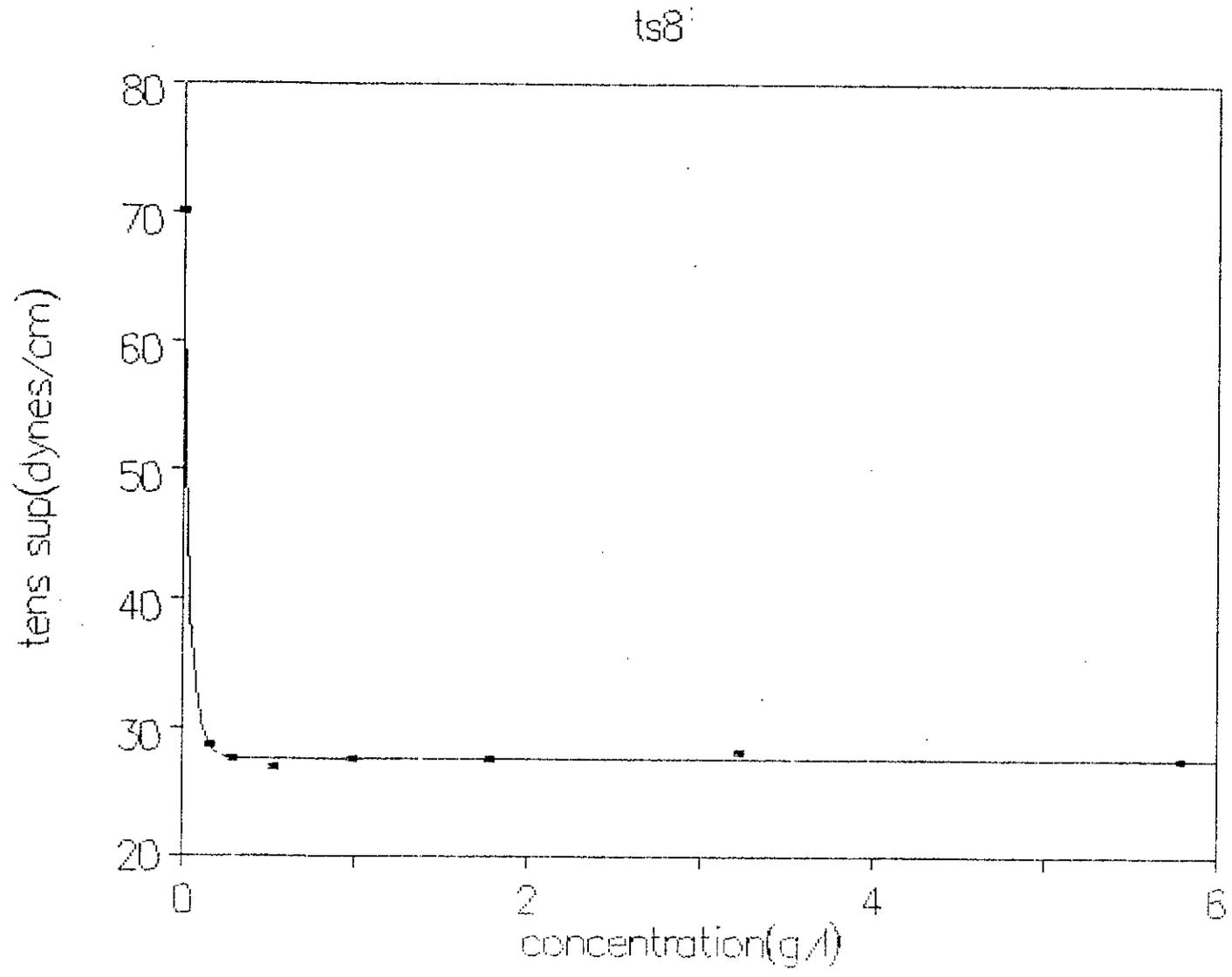












CONCLUSION

X - CONCLUSION :

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

- d'après nos résultats, les conclusions suivantes peuvent être tirées :

- Le bon refroidissement dans le réacteur, surtout au sommet, est d'une grande importance pour éviter la dégradation de la matière organique causée par la brusque élévation de la température interfaciale près de l'entrée du réacteur. pour cela la vitesse de circulation d'eau de refroidissement dans l'enveloppe du réacteur doit être grande.

- Les meilleurs résultats sont obtenus pour un rapport molaire SO₃/DDB de 1,2 et un taux de dilution de 6% correspondant à une teneur en matière active anionique de 95,4 % et un rendement de 93,1 %

- Ces résultats montrent que la conversion et la qualité du produit synthétisé sont favorisés par un grand rapport molaire et de faibles taux de dilution, c'est à dire un plus grand débit de SO₃ dans le gaz ou de débits plus bas du DDB, ainsi que de plus élevés débits d'air, donc plus de turbulence dans le gaz

- L'amincissement de l'épaisseur du film joue en faveur de la qualité du produit et ceci est obtenu par le bon choix de débit d'écoulement de DDB qui doit être minimal. cependant, le problème posé par les minces films est de maintenir la paroi mouillée.

Le mouillage incomplet de la paroi du réacteur entraîne l'écoulement du liquide dans des chemins préférentielles (Ruisseaux) et une grande surface d'échange de chaleur ne sera pas utilisée efficacement dans ce cas.

- L'augmentation de la viscosité de la phase liquide avec la conversion a un effet nuisible sur la qualité du produit. pour les liquides extrêmement visqueux le réacteur à film agité peut être plus convenable pour les réactions gaz-liquide.

Annexe

LISTE DES SYMBOLES :

DDDB :	debit de dodecylbenzène
DSO3 :	debit de SO3
Dair :	débit d'air.
dSO3 liq:	densité de SO3 liq
dDDB:	densité de DDB
m pn :	masse du produit neutralisé.
m acide :	masse de l'acide sulfonique
m théo :	masse théorique de matière active an ionique.
m exp :	masse expérimentale de matière active an ionique.
MDDBSO3Na :	masse molaire moyenne de dodecylbenzène sulfonate de sodium.
m0 :	masse de la prise d'essai.
R :	rendement de la réaction de sulfonation.
RM :	Rapport molaire SO3/DDB .
S.M:	stabilité de la mousse
T :	molarité de la solution de chlorure de benzethonium.
tsulf :	temps de sulfonation.
TMA1 (%) :	teneur en matière active/ produit humide.
TMA2 (%) :	teneur en matière active/ produit sec.
Teau (%) :	teneur en eau dans le produit neutralisé.
τ (%) :	taux de dilution de SO3 dans l'air.
V :	volume de solution de chlorure de benzethonium.
Vm :	volume molaire aux conditions de travail.
técoul :	temps d'écoulement de la solution detergente.
V1, V2 et V3:	volume de la mousse respectivement à 30 secondes, 3 minutes et 5 minutes
C.M.C :	concentration micellaire critique

ANNEXE (A)

I- RESULTATS D'ANALYSES DU DODECYLBENZENE PAR CPG/SM [14] :

Tableau(1) : composition de l'échantillon de dodecylbenzènes [14].

Pic n°=	TR (min)	% massique	composé	Observation
1	15.26	3.318	phényl -5décane	phényl-décanes
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	phényl- undécanes
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	phényl- dodécanes
11	28.40	7.705	phényl-6dodécane	
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-7 tridécane phényl-6 tridécane	phényl- tridécanes
17	36.88	4.261	phényl-5 tridécane	
18	37.81	3.451	phényl-4 tridécane	
19	39.59	2.629	phényl-3 tridécane	
20	42.79	3.267	phényl-2 tridécane	

* : ce pourcentage correspond aux deux isomères (phényl-7 et phényl-6tridécane)co-élus

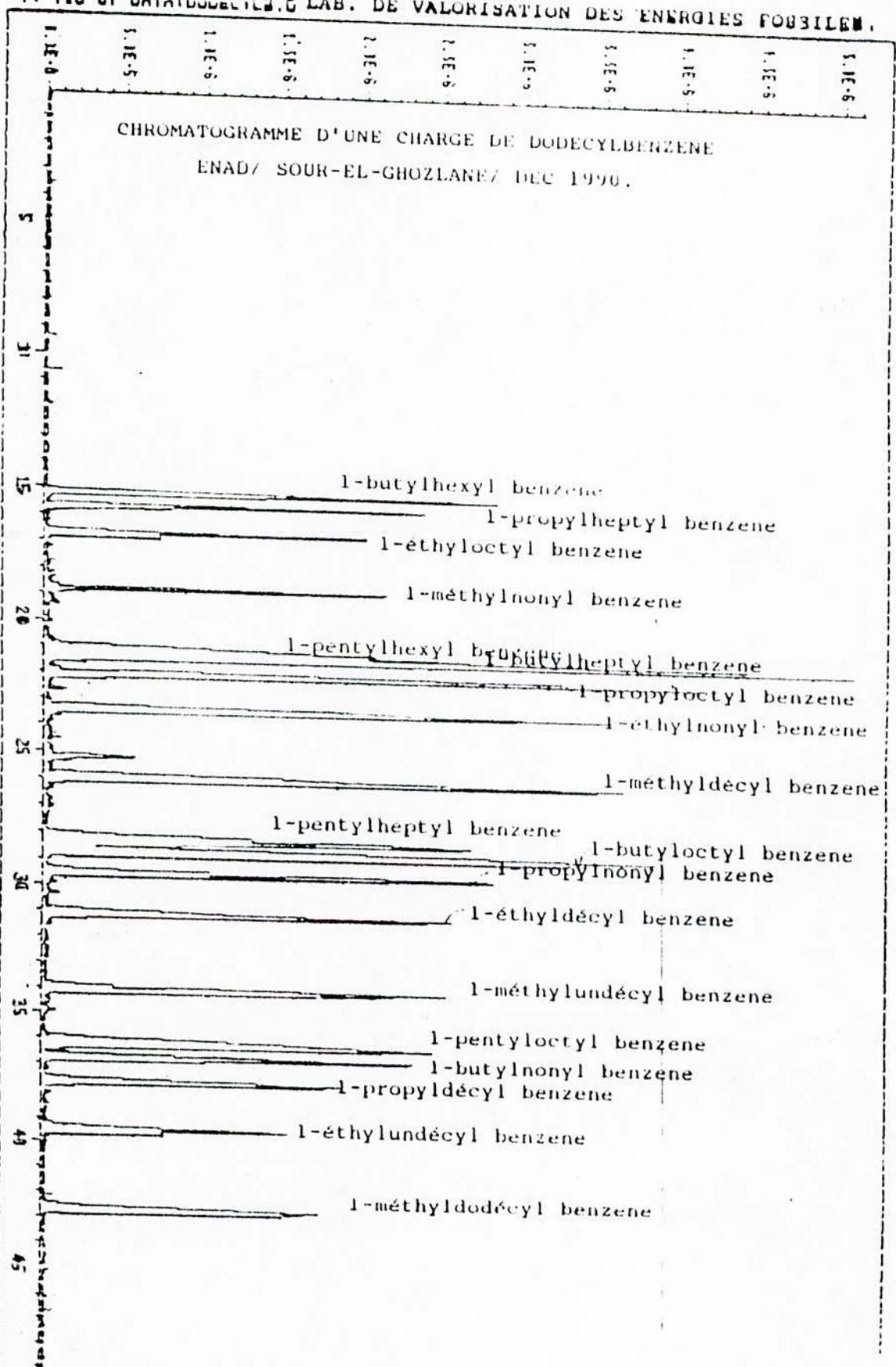
II -SPECIFICATIONS PROPOSEES POUR LES ALKYL BENZENES LINEAIRES (L.A.B) [6] :

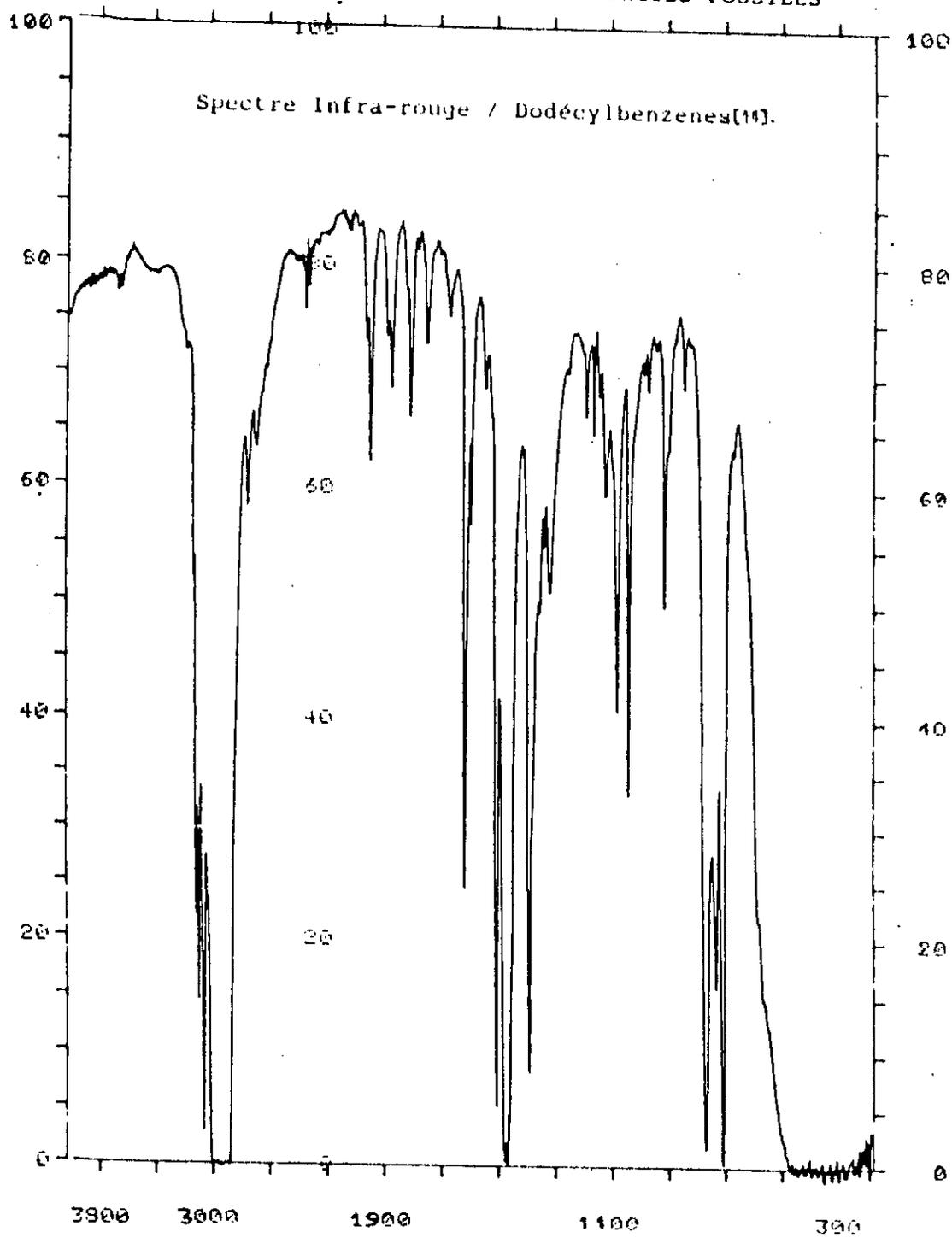
distribution du nombre d'atomes de carbones dans le radical alkyle :	
moins de C10:	1 % MAX
C10:	10 - 20 %
C10 - C11:	40 - 60 %
C12:	30-50%
C13:	10-25%
plus de C13 :	1-10 %
L.A.B :	98% MIN
masse moléculaire moyenne:	235 - 255
humidité:	0.05% MAX
sulfonabilité:	98.5% MIN
le nombre de brome:	0.05% MAX
ou l'indice de brome:	20 mg MAX Br ₂ /100g
densité à 15°c :	0.85 - 0.88
apparence :	liquide claire incolore, sans sédiment.

Du tableau (1) nous déduisons la répartition du nombre de carbones dans le radical Alkyle de l'échantillon :

moins de C10 :	0%
C10 :	11%
C11 :	37,5%
C12 :	31,2%
C13 :	20,3%
C14 et plus :	0%

On voit bien que la charge à sulfoner (Dodecylbenzène) est conforme, de point de vue composition et propriétés physico-chimiques, aux spécifications proposées pour les Alkylbenzènes linéaires (L.A.B).

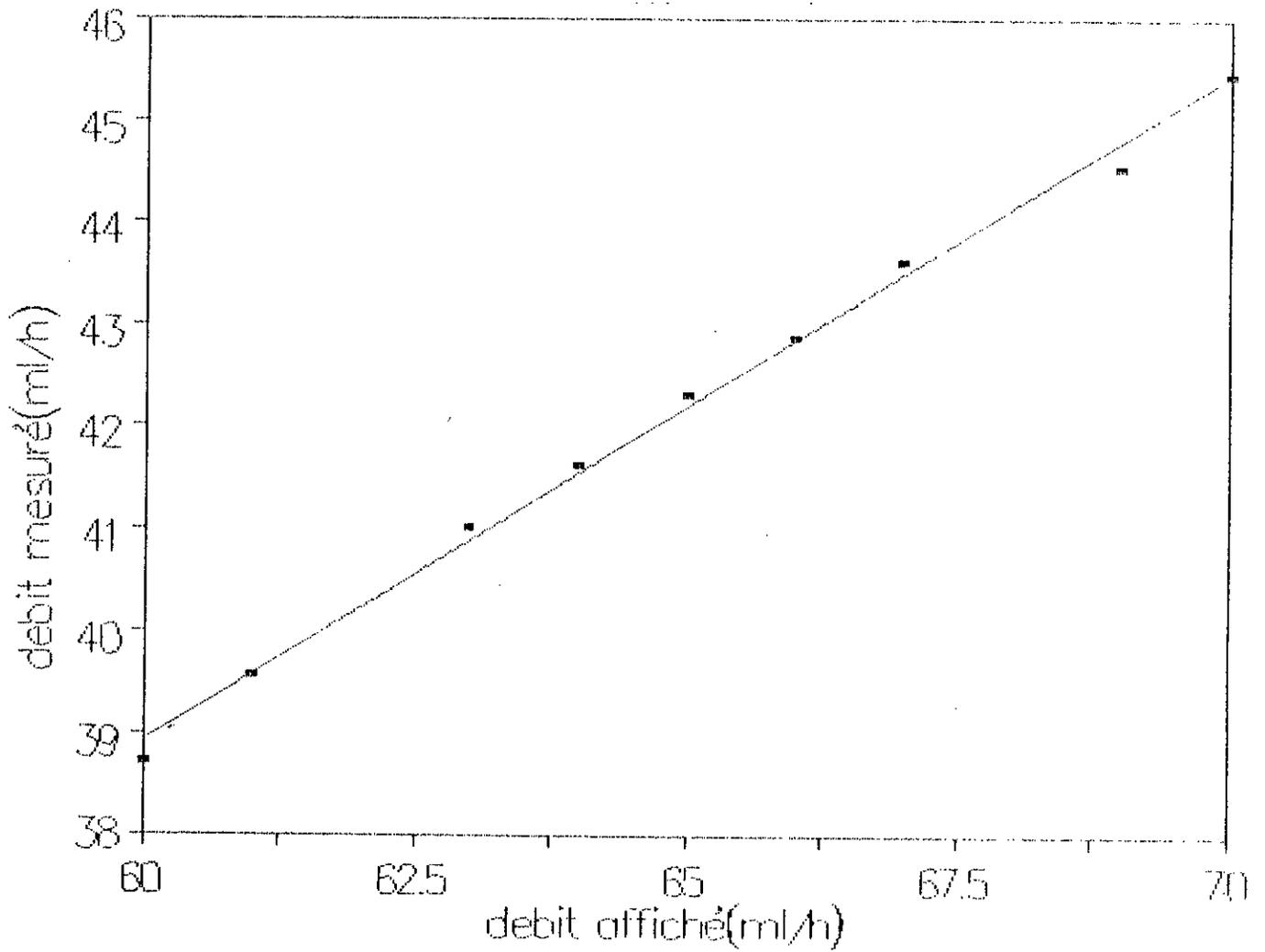




ANNEXE (B)

COURBE D'ETALONNAGE DE LA SERINGUE (30 ml)

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



ANNEXE (c)

Éditée par L'ASSOCIATION FRANÇAISE DE NORMALISATION (AFNOR), Tour EUROPE CEDEX 7 92 - PARIS-LA DÉFENSE Tél. (1) 788-11-11

NORME FRANÇAISE HOMOLOGUÉE	AGENTS DE SURFACE DÉTÉRGENTS DÉTERMINATION DE LA TENEUR EN MATIÈRE 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. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode est applicable à l'analyse des alkylbenzène sulfonates, alkylsulfonates, sulfates et hydroxysulfates, alkylphénol sulfates, 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, xylène) 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 typiques 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 étalonée de matière active cationique (chlorure de benzéthonium) en présence d'un indicateur qui est un mélange de colorant cationique (bromure de Dimidium) et de colorant anionique (Bieu Disulfine VN 150).

NOTE :

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

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

Homologuée par arrêté du 14-4-72 J. O. du 18-4-72		
---	--	--

NP DEQUARD & FILS - Bourges 5322 NF T 73-258 1^{er} TIRAGE 4-72 Reproduction Interdite

Surface active agents - Detergents - Determination of anionic - active matter
(Direct two - phase titration procedure)

4. RÉACTIFS

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

- 4.1 — **Chloroforme**, $\rho_{20} = 1,48$ g/ml et distillant entre 59,5 - 61,5 °C.
- 4.2 — **Acide sulfurique, solution 5 N**.
Ajouter 134 ml d'acide sulfurique $\rho_{20} = 1,83$ g/ml à 300 ml d'eau distillée et diluer à 1 litre.
- 4.3 — **Acide sulfurique, solution 1,0 N**.
- 4.4 — **Hydroxyde de sodium, solution titrée à 1,0 N**.
- 4.5 — **Laurylsulfate de sodium** ou Dodécylsulfate de sodium ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_2\text{Na}$) solution titrée 0,004 M. Contrôler la pureté du laurylsulfate de sodium et simultanément préparer la solution étalon.
- 4.5.1 — Contrôle de la pureté du laurylsulfate de sodium.

Peser à 1 mg près, $5 \text{ g} \pm 0,2 \text{ g}$ du produit dans un ballon de 250 ml à fond rond, muni d'un col rodé. Ajouter exactement 25 ml d'acide sulfurique (4.3) 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 dix minutes, la solution se clarifie et la mousse disparaît. Chauffer de nouveau à reflux pendant 90 minutes.

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

Ajouter quelques gouttes de phénolphthaléine (4.7), titrer la solution avec l'hydroxyde de sodium (4.4).

Effectuer un essai à blanc en titrant 25 ml d'acide sulfurique (4.3) par l'hydroxyde de sodium (4.4).

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.

- 4.5.2 — 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 :

$$T_2 = \frac{m_2 \times \text{Pureté } \%}{288,4 \times 100}$$

où :

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

- 4.6 — **Chlorure de benzéthonium**, solution titrée 0,004 M (*)

Chlorure de benzyl-diméthyl [[(p - tétra - méthyl - 1, 1, 3, 3, butyl-phénoxy) — 2 éthoxy] — 2 éthyl] ammonium, monohydraté.

$((\text{CH}_3)_3\text{N} - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{C} - (\text{CH}_3)_2 - \text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OCH}_2 - \text{CH}_2 - \text{N} - (\text{CH}_3)_2 - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_5)_+ \text{Cl}^-, \text{H}_2\text{O}$.

(*) Un des noms commerciaux est l'« Hyamine 1622 ».

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 :

- 1 - Pour obtenir une solution 0,004 M, peser, à 1 mg près, 1,792 g de chlorure de benzéthonium, séché auparavant à 105 °C, faire dissoudre dans l'eau et diluer à 1 litre
- 2 - Les essais effectués conduisent à penser que d'autres réactifs cationiques tels que le bromure de cétyle triméthyl ammonium et le chlorure de benzalkonium 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 au chlorure de benzéthonium fera loi.

4.7 **Phénoiphtaléine** : solution étalonique à 10 g/l.

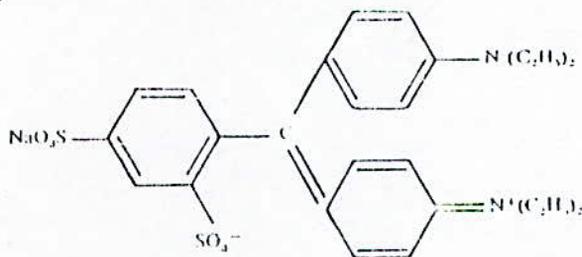
Dissoudre 1 g. de phénoiphtaléine dans 100 ml d'éthanol à 95 % (v/v).

4.8 **Solution d'indicateur mixte (*)**

4.8.1 **Solution mère** : Cette solution doit être préparée à partir de Bleu Disulfine VN 150 et du bromure de Dimidium.

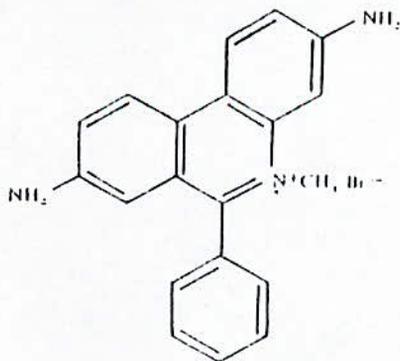
4.8.1.1 **Bleu Disulfine VN 150** : (CI 42045).

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



4.8.1.2 **Bromure de Dimidium**

(bromure de diamino - 3,8 méthyl - 5 phényl - 6 phénanthridinium).



(*) Ce mélange mixte est livré dans le commerce sous forme de solution basique qui doit être acidifiée et diluée avant utilisation.

4.8.1.3 Préparation de la solution mère

Poser à 1 mg près, 0,5 g \pm 0,005 g de bromure de Dimidium dans un bécber de 50 ml et 0,25 g \pm 0,005 g de Bleu Disulfine dans un second bécber de 50 ml.

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

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

4.6.2 Solution acide d'indicateur mixte

Ajouter à 20 ml de solution mère (4.8.1) 200 ml d'eau dans une fiole jaugée de 500 ml. Ajouter 20 ml d'acide sulfurique 5 N (4.2), mélanger et ajuster au volume avec de l'eau. Conserver à l'abri de la lumière.

5. APPAREILLAGE

Matériel courant de laboratoire et notamment :

- 5.1 — Flacons de 200 ml munis de bouchons rodés, ou éprouvettes graduées de 100 ml munies de bouchons rodés.
- 5.2 — Burettes 25/0,05/A NF B 35-301 et 50/0,1/A NF B 35-301.
- 5.3 — Fiole jaugée, col rodé 1000/B NF B 35-307.
- 5.4 — Pipette un trait, 25/A NF B 35-305.

6. MODE OPÉRATOIRE**6.1 Étalonnage de la solution de chlorure de benzéthonium**

Prendre à l'aide d'une pipette (5.4) 25 ml de solution 0,004 M de laurylsulfate de sodium (4.5), les introduire dans une éprouvette, ajouter 10 ml d'eau, 15 ml de chloroforme (4.1) et 10 ml de solution acide d'indicateur (4.8).

Titrer à l'aide de la solution 0,004 M de chlorure de benzéthonium 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 pâle.

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

$$T_1 = \frac{T_2 \times 25}{V_2}$$

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.

6.2 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

6.3 Détermination

Dissoudre la prise d'essai dans de l'eau. Ajouter quelques gouttes de phénolphaléine (4.7) et neutraliser jusqu'à la teinte rose pâle soit par l'hydroxyde de sodium (4.4) soit par l'acide sulfurique (4.2) selon le cas.

Transvaser dans une fiole jaugée de 1 litre (5.3), ajuster au volume avec de l'eau. Bien mélanger et prélever, à l'aide d'une pipette (5.4), 25 ml de la solution ci-dessus, les introduire dans une éprouvette (5.5) ajouter 10 ml d'eau, 15 ml de chloroforme (4.1) et 10 ml de solution gélule d'indicateur mixte (4.8). Titrer avec la solution de chlorure de benzéthonium (4.6) selon le processus indiqué en (6.1).

7. EXPRESSION DES RÉSULTATS

7.1 Mode de calcul

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

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

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

$$\frac{40 \times V_3 \times T_1}{m_0}$$

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 (4.6).

V_3 est le volume, en millilitres, de la solution de chlorure de benzéthonium (4.6) utilisé pour le titrage d'une partie aliquote de 25 ml de solution de matière active anionique.

7.2 Répétabilité

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.

7.3 Reproductibilité

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

5. PROCÈS-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.

BIBLIOGRAPHIE :

- [1] : LUCIEN MARCOU. "Agents de surface", techniques de l'ingénieur, A7610, 1992.
- [2] : A .M.BENAZOU et LOUZRI. "Application du modèle expérimentale de PLACKETT BURMAN et de la programmation linéaire à l'optimisation d'une poudre à laver ménagère", P.F.E , E.N.P , 1993.
- [3] : LUCIEN MARCOU. "la détergence", techniques de l'ingénieur, A7620, 1994.
- [4] : K. WINNACKER et L.KUCHLER. "Chimie organique", Tome 7, ed : eyrolles, 1968.
- [5] : PIERRE BOUVET. "Sulfonation des composés aromatiques", techniques de l'ingénieur, J5740.
- [6] : W.HERMAN DE GROOT. "Sulfonation technology in the detergent industry", ed :kluger academic publishers , 1991.
- [7] : A. DAVIDSOHN et B.M. MILWIDSKY. "Synthétique détergents", 5ème édition, leondard hill London ,1972.
- [9] : MARC PAUBERT. "Préparation et étude d 'agents tensio-actifs dérivés d'acides gras monomeres et dimeres", thèse de doctorat , I.N.P , toulouse ,1993.
- [10] : R. LEENAERTS."Séminaire de chimie industrielle", tome 1, UCL , PP 205-241,1977.
- [11] : JEAN-CLAUDE CHARPENTIER. "absorption avec réaction chimique", techniques de l'ingénieur, J2640.
- [12] : TRAMBOUZE. "les réacteurs chimiques", ed technip, PP 611-626, 1984.
- [13] : BRUNOVIDON. "calcul des réacteurs catalytiques", techniques de l'ingénieur, J4030,1982.
- [14] : T.AHMED ZAID et S.E. CHITOUR. "jour,soc,Alg;Chim.", 1 (2) pp.137-149, 1991.
- [15] : F.BOUCAL. "Conception et réalisation d'une installation de fabrication de détergents par production de SO₃ et sulfonation de matières premières issues du pétrole", thèse de Magister en cours, dirigée par S.E Chitour, ENP.
- [16] : F.JAMES DAVIS, M.VAN OUWERKERK and S.V ENKATESH," an Analysis of the falling film gaz-liquid reactor, chemical engineering science", vol 34, pp 539-550, 1979.