

Sulfonation et sulfatation

par **Lucien MARCOU**

Ingénieur ESPCI (École supérieure de physique et chimie industrielles de Paris)

Président du comité technique « Agents de surface »

du CEN (Comité européen de normalisation)

Président honoraire du Syndicat français des producteurs d'agents de surface et produits auxiliaires industriels (ASPA)

Ancien président du Comité international de la détergence (CID)

1. Sulfonation	J 5740-2
1.1 Généralités	— 2
1.2 Réaction de sulfonation directe.....	— 2
1.3 Autres méthodes de sulfonation	— 5
2. Sulfatation	— 5
2.1 Réaction de sulfatation directe	— 5
2.2 Autres méthodes de sulfatation	— 5
3. Mise en œuvre industrielle	— 6
3.1 Agents de sulfonation et de sulfatation.....	— 6
3.2 Problèmes posés par la conduite de la sulfonation.....	— 6
3.3 Problèmes posés par la conduite de la sulfatation	— 7
4. Exemples de procédés discontinus	— 8
4.1 Appareillage industriel	— 8
4.2 Sulfonation du benzène	— 8
4.3 Sulfatation par la chlorhydrine sulfurique.....	— 8
4.4 Sulfatation par l'acide sulfamique	— 9
5. Exemples de procédés continus	— 9
5.1 Procédés avec SO ₃ gazeux	— 9
5.2 Sulfonation en continu du benzène	— 11
Références bibliographiques	— 12

Le terme **sulfonation** désigne la réaction chimique permettant d'introduire un groupement sulfonique – SO₃H dans une molécule, par liaison directe carbone-soufre [définition donnée dans les normes ISO 862 (1984) et EN ISO 862 (1995) – « Agents de surface. Vocabulaire »].

La **sulfatation** est la réaction chimique permettant d'obtenir un ester sulfurique. En pratique, on obtient un monoester sulfurique R—O—SO₃M.

La **chlorosulfonation**, ou plus généralement les **halosulfonations** ainsi que la sulfoxydation, sont, par extension, considérées comme des sulfonations.

La sulfonation et la sulfatation ont pour but d'apporter ou d'améliorer la solubilité dans l'eau des molécules organiques ; elles sont utilisées pour la synthèse d'**agents de surface anioniques** [19] ; la sulfonation permet aussi d'obtenir des intermédiaires de synthèse conduisant à des produits plus élaborés comme les phénols, par réactions dites **d'échange (fusion alcaline)**.

1. Sulfonation

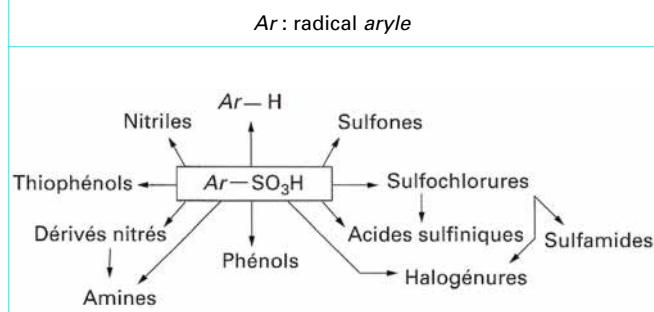
1.1 Généralités

La sulfonation *directe* à l'aide du trioxyde de soufre SO_3 ou de H_2SO_4 des composés aromatiques est aisée ; elle est utilisée pour la synthèse d'**agents de surface anioniques** du type alkylbenzène-sulfonates et l'obtention d'*hydrorotropes* : toluènesulfonate, cumène-sulfonate... Elle permet aussi d'obtenir des intermédiaires de synthèse [1] [2] [3] [4].

À partir du **benzène** sont ainsi fabriquées des **matières colorantes** et des **produits pharmaceutiques**. Quant au toluène, il conduit aux **sulfamides** et à la **saccharine**.

Les encadrés 1, 2 et 3 donnent une idée des principaux produits issus de la sulfonation du **benzène** et du **toluène**.

Encadré 1 – Principales fonctions chimiques obtenues à partir des dérivés sulfonés aromatiques par substitution ou modification du groupe SO_3H



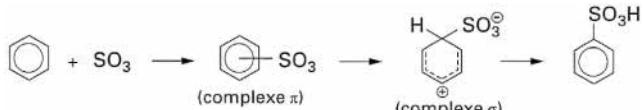
La sulfonation des dérivés aliphatiques est plus difficile ; elle est utilisée pour la synthèse d'agents de surface : alphaoléfine-sulfonates, esters d'acides gras sulfonés, paraffinesulfonates ; dans ce dernier cas, la sulfonation nécessite l'activation préalable de carbones de la chaîne paraffinique, par exemple à l'aide de radiations ultraviolettes.

1.2 Réaction de sulfonation directe

1.2.1 Mécanisme général

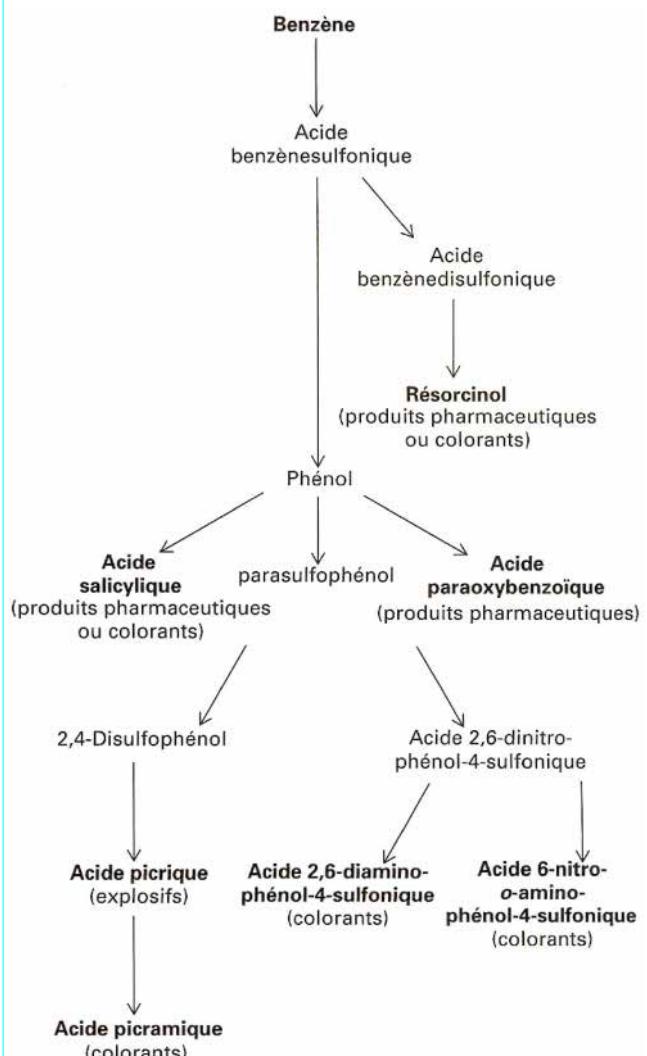
Si la sulfonation par SO_3 peut être considérée comme une réaction d'**addition**. Il en est de même pour la sulfonation par l'acide sulfurique, dans laquelle le véritable agent de sulfonation est normalement la molécule SO_3 , qui, bien qu'entité neutre, possède un atome de soufre puissamment électrophile.

D'où le mécanisme de réaction suivant, avec un cycle aromatique :

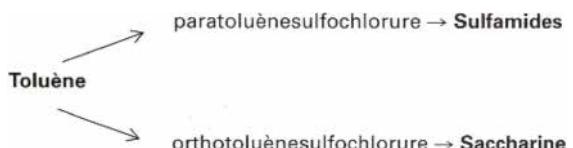


Dans certains cas, la sulfonation par SO_3 peut entraîner la formation de sulfones.

Encadré 2 – Principaux produits issus de la sulfonation du benzène et leurs applications industrielles (entre parenthèses)



Encadré 3 – Principaux produits issus de la chlorosulfonation du toluène



1.2.2 Sulfonation des dérivés aromatiques

Lors de la sulfonation des dérivés aromatiques, la position du carbone sulfoné dépend de la nature des substituants présents sur le noyau.

1.2.2.1 Cycle benzénique

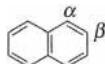
Lorsqu'un cycle benzénique est substitué, l'attaque électrophile est d'autant plus aisée que la densité électronique du carbone est plus élevée ; la réaction conduit toutefois presque toujours à un mélange d'isomères.

- Un substituant à effet + E (OR, OH...) oriente la sulfonation en positions *ortho* ou *para*.
- Un substituant à effet - E (NO₂, CN, C=O, COOH...) oriente la sulfonation en position *méta*.
- Un substituant à effet inducteur positif [-C(CH₃)₃] oriente préférentiellement la sulfonation en position *ortho* puis *para*.
- Un substituant à effet inducteur négatif (Cl...) oriente préférentiellement la sulfonation en position *méta*.

Ces différents effets peuvent se conjuguer ou se contrarier ; des effets d'encombrement stérique peuvent aussi intervenir.

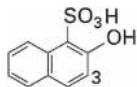
1.2.2.2 Cycle naphtalénique

L'attaque porte sur le carbone de plus forte densité électronique : celle des carbones en position α est plus forte que celle des carbones en position β .



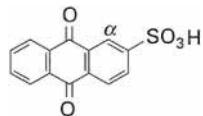
À chaud (160 °C), la sulfonation, initialement en position α , se fait, après réarrangement en position β , dans le sens d'une plus grande stabilité thermodynamique.

Pour les dérivés substitués, les *points d'attaque* conduisent à des formes quinoniques intermédiaires qui perturbent le moins possible la résonance du système. Ainsi, pour le β -naphtol, la sulfonation se fait en position 1 (et non en 3) et conduit à l'acide sulphonique de formule :



1.2.2.3 Cycle anthraquinonique

Du fait de la présence des groupes carbonylés, accepteurs d'électrons, les carbones en position α sont désactivés et la sulfonation est orientée sur le carbone en position β dont la densité électronique est plus élevée. On obtient ainsi l'acide de formule :



La sulfonation en position α ne peut être obtenue qu'en présence de sels de mercure.

1.2.2.4 Désulfonation

La réaction de l'acide sulfurique sur les hydrocarbures aromatiques est une réaction équilibrée : dans certaines conditions de température et en présence d'un acide minéral dilué, suffisamment riche en protons, le carbone sulfoné subit une attaque électrophile ; le groupe SO₃ est ainsi éliminé de la molécule et reforme de l'acide sulfurique avec l'eau du milieu.

Si v est la vitesse de sulfonation et v' la vitesse de désulfonation, lorsque ces deux réactions s'équilibrent ($v = v'$), la concentration du milieu en H₂SO₄ est appelée **facteur π** . C'est une caractéristique du composé à sulfoner ; elle dépend de la température.

Pour un produit donné et pour une certaine température, la valeur du facteur π est déterminée par les vitesses de réaction en fonction de la concentration en H₂SO₄.

Connaissant la valeur de ce facteur π (exprimé en pourcentage), il est facile de calculer la masse minimale (en g) d'acide sulfurique de concentration a (en pour-cent en masse) permettant la sulfonation complète d'une masse m (en g) d'un composé, à une température donnée. Cette quantité x est donnée par la relation :

$$x = \frac{80(100 - \pi)m}{(a - \pi)M}$$

avec M (g/mol) masse molaire du produit à sulfoner, la masse molaire de SO₃ étant de 80 g/mol.

1.2.2.5 Polysulfonation

Une autre particularité de la sulfonation directe est l'influence exercée par la température sur la répartition des isomères polysulfonés, en dehors des autres paramètres propres à toutes les réactions par attaque électrophile.

En général, on peut dire que :

- la stabilité des formes quinoniques intermédiaires favorise la sulfonation en position *para* ;
- l'effet stérique (encombrement spatial) est plus grand en position *ortho* ;
- l'influence désactivante des effets inducteurs est plus grande en position *ortho* qu'en position *para* ;
- l'influence de la température est particulièrement importante pour la sulfonation du naphtalène et de ses dérivés, ainsi que pour celle de l'anthraquinone.

Sur le noyau benzénique, lors d'une disulfonation, le second groupe sulphonique est en position *méta* par rapport au premier (effet -E du premier substituant).

Sur le noyau naphtalénique, la sulfonation, plus aisée que sur le noyau benzénique, conduit très vite à des dérivés polysulfonés.

Les **règles empiriques** sont les suivantes :

- a) Un deuxième groupe sulphonique ne peut pas être introduit directement en position *ortho*, *para* ou *péri* d'un groupe existant.
- b) Un deuxième groupe sulphonique se fixe sur le noyau non sulfoné en position α à basse température (40 °C) et en position β à haute température (160 °C).
- c) Un troisième groupe sulphonique se place en position *méta* de l'un de ceux qui préexistent, en tenant compte de la règle a.

1.2.3 Sulfonation des dérivés aliphatiques

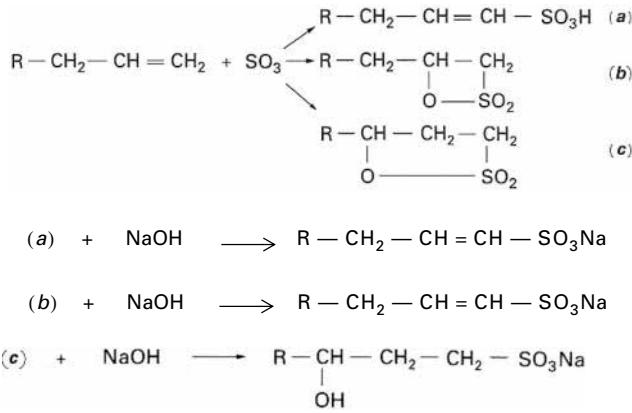
1.2.3.1 Dérivés aliphatiques insaturés

La fixation d'un groupe sulfonique sur la double liaison des dérivés aliphatiques insaturés est obtenue par action soit de SO_3 , soit de NaHSO_3 (hydrogénosulfite de sodium).

1.2.3.1.1 Sulfonation des α -oléfines (ou alcènes-1)

SO_3 gazeux réagit avec les α -oléfines en donnant soit des **sultones** ($-\text{SO}_2 - \text{O} -$) soit un acide sulfonique ($-\text{SO}_3\text{H}$) ; l'hydrolyse alcaline de ces sultones, conduît à une α -oléfine sulfonate selon la sultone formée ; les réactions du SO_3 sur une α -oléfine sont les suivantes :

R étant un radical aliphatique (alkyle)



Les α -oléfinesulfonates commerciaux sont en fait des mélanges, **en proportions à peu près égales**, d' α -oléfinesulfonate et d'hydroxy-alkylsulfonates.

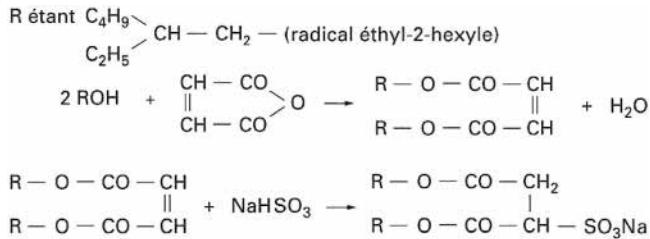
Remarque sur la nomenclature adoptée

L'usage industriel mondial a consacré le terme d' **α -oléfinesulfonate** bien qu'il s'agisse d'un mélange d'alcényl-1-sulfonate et d'hydroxyalkylsulfonate (§ 1.2.3.1.1).

À noter que l'hydrolyse de ces sultones intermédiaires doit être totale car elles sont toxiques.

1.2.3.1.2 Sulfonation par l'hydrogénosulfite

L'hydrogénosulfite de sodium se fixe aisément sur certaines doubles liaisons ; c'est par ce procédé que sont synthétisés les **dérivés sulfosucciniques**, produits mouillants très performants. Pour cette synthèse, l'hydrogénosulfite de sodium est fixé sur un ester maléique, par exemple sur le maléate de 2-éthylhexyle, ce qui donne le di-2-éthylhexylsulfosuccinate de sodium :



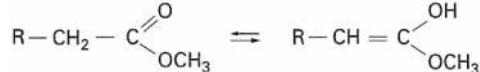
1.2.3.2 Dérivés aliphatiques saturés

Les dérivés aliphatiques saturés ne peuvent être sulfonés que si l'un des atomes de carbone de leur chaîne carbonée est activé, soit par la présence d'une fonction *activante*, soit par irradiation aux ultra-violets.

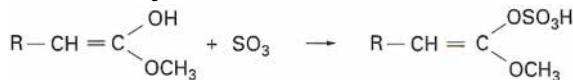
1.2.3.2.1 Sulfonation des esters méthyliques d'acides gras

La sulfonation, par SO_3 gazeux, des esters méthyliques des acides gras [5] [6] [7] [8] [9] passe par plusieurs intermédiaires, dont le premier est lié à la **forme énolique** qui, dans le cas des esters d'acides gras, peut s'écrire :

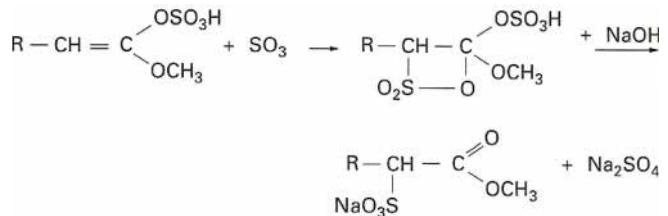
R étant un radical aliphatique (alkyle)



Par action de SO_3 , il se forme le sulfate de cette forme énolique :



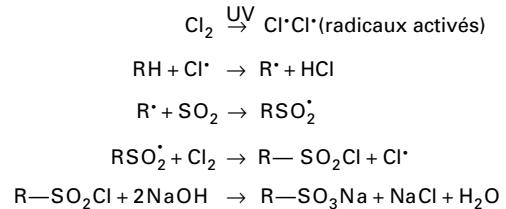
Cette forme énolique est stabilisée par le groupement électron-attracteur – O – SO₃H ; une seconde molécule de SO₃ peut alors se fixer sur la double liaison pour donner une sultone qui est ultérieurement hydrolysée :



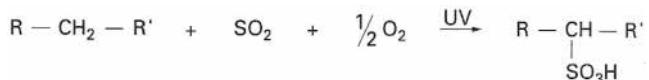
1.2.3.2.2 Sulfonation des paraffines (ou alkanes)

Les paraffines sont très difficiles à sulfonyer ; une activation préalable, soit d'un halogène, soit d'un des atomes de carbone de la chaîne paraffinique est nécessaire ; cette activation est obtenue à l'aide de radiations ultraviolettes provenant de lampes à vapeur de mercure.

Le procédé le plus ancien est la **chlorosulfonation** [10] [11] : il consiste à traiter l'alcane avec un mélange de chlore et de dioxyde de soufre en présence de radiations ultraviolettes ; il se forme intermédiairement le sulfochlorure, selon les réactions :



Le procédé le plus récent [12] [13] dit par sulfoxydation consiste à traiter l'alcane avec un mélange d'air et de dioxyde de soufre dans un réacteur où est plongée une lampe à ultraviolets. La réaction est la suivante :



L'activation se produisant au hasard sur un ou deux atomes de carbone de la chaîne paraffinique, les sulfonates obtenus sont des mélanges complexes contenant un peu de disulfonate.

Cette réaction de sulfoxydation ne permet pas de sulfurer la totalité des alcanes et doit donc être suivie d'une séparation des alcanes sulfonés et non sulfonés.

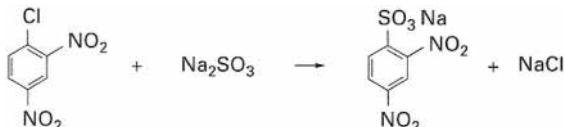
Le procédé consiste, après dégazage du produit de la réaction pour éliminer le dioxyde de soufre en excès, à extraire les acides sulfoniques grâce à leur solubilité différente dans l'heptanol ; après décantation, la phase contenant les acides sulfoniques est neutralisée, par exemple à la soude ; enfin, pour éliminer le solvant et l'eau, le mélange passe dans une colonne à distiller sous vide, puis dans un évaporateur à couche mince.

1.3 Autres méthodes de sulfonation

La sulfonation directe est la méthode industrielle la plus courante et la moins onéreuse ; il existe toutefois, en particulier pour certains dérivés aromatiques, d'autres méthodes de sulfonation **par échange ou par oxydation**, décrites ci-après.

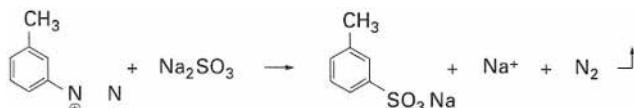
1.3.1 Substitution d'un halogène

L'halogène est remplacé par un groupe sulfonique par action du **sulfite de disodium** :



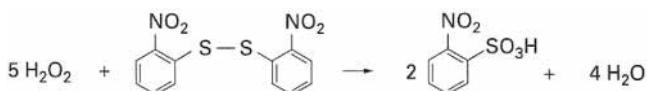
1.3.2 Substitution d'un groupe diazoïque

Elle est également obtenue par action du sulfite de disodium :



1.3.3 Oxydation des sulfures

La réaction peut s'écrire :



2. Sulfatation

La sulfatation a pour but d'apporter ou d'améliorer la solubilité dans l'eau de certaines molécules organiques ; elle est, entre autres, utilisée pour la **synthèse d'agents de surface** : alkylsulfates, alkyléthersulfates, sulfocinicates...

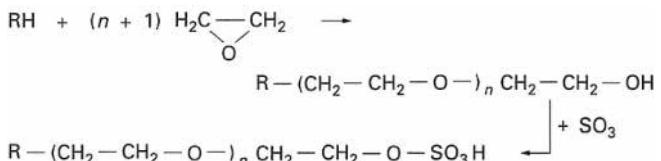
2.1 Réaction de sulfatation directe

La sulfatation par SO_3 gazeux est une réaction d'addition :



R étant un radical aliphatique.

Cette réaction est fortement exothermique. Elle est appliquée aux alcools gras (de C_6 à C_{18}), aux alcools condensés avec quelques molécules d'oxyde d'éthylène, ainsi qu'à tout autre condensat d'oxyde d'éthylène sur des molécules possédant au moins un hydrogène actif :

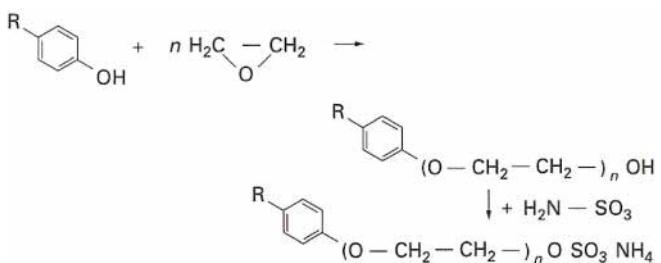


Dans le cas où R correspond à un radical aromatique substitué, cette réaction avec SO_3 conduit, non seulement au sulfate, mais également à des dérivés de sulfonation du noyau aromatique. Afin d'éviter la formation de ces dérivés sulfonés, il est nécessaire d'utiliser d'autres agents de sulfatation, comme l'**acide sulfamique**.

2.2 Autres méthodes de sulfatation

2.2.1 Sulfatation par l'acide sulfamique H_2NSO_3

Cette méthode, beaucoup plus onéreuse que la sulfatation par SO_3 n'est utilisée que pour la sulfatation de molécules comprenant un cycle aromatique et lorsqu'il faut éviter la formation de dérivés sulfonés. Ce procédé donne directement le sel d'ammonium du dérivé sulfaté ; il est utilisé, par exemple, pour la **sulfatation des alkylphénols éthoxylés** :



2.2.2 Sulfatation par la chlorhydrine sulfurique ClSO_3H

Cette méthode, onéreuse, a été utilisée, avant la mise au point des procédés de sulfatation en continu par SO_3 ; elle n'est plus employée que pour de petits lots de fabrication. La réaction de la chlorhydrine sulfurique (ou acide chlorosulfonique) sur un alcool, s'accompagne d'un dégagement d'acide chlorhydrique qui n'est jamais totalement éliminé du produit de la réaction et donne, après neutralisation, des produits contenant une faible quantité de chlorures.



3. Mise en œuvre industrielle

3.1 Agents de sulfonation et de sulfatation

3.1.1 Caractéristiques de SO₃ et de ses hydrates

3.1.1.1 Le trioxyde de soufre

SO₃ est un liquide qui évolue très rapidement vers une forme solide, en particulier en présence de traces d'humidité ; il doit donc être utilisé dès sa production ou bien être stabilisé sous forme liquide. Cette forme liquide, stabilisée à l'aide de très faibles quantités (0,1 % en masse) de dérivés du bore, du phosphore ou du soufre, est connue sous le nom commercial de *Sulfan*, produit dont la température d'ébullition est de 44,5 °C.

La mise en œuvre de SO₃ gazeux, dilué avec de l'air très sec, comme agent de sulfonation/sulfatation, nécessite donc l'installation soit d'un brûleur à soufre et d'une unité de conversion SO₂ → SO₃, soit d'un évaporateur à *Sulfan*.

SO₃ peut également être utilisé en solution dans des solvants organiques halogénés ou dans du dioxyde de soufre liquide.

Dans le cas de l'emploi de solvants tels le chloroforme ou le tétrachlorure de carbone, il y a risque de formation de phosgène, nécessitant des précautions du point de vue hygiène et sécurité.

3.1.1.2 Les oléums

Ce sont des solutions de SO₃ dans de l'acide sulfurique ; leur teneur en SO₃ libre peut être réglée de 0 à 65 % en masse. Les deux qualités courantes sont :

- l'oléum à 20 % (20 g de SO₃ libre pour 100 g d'oléum) ;
- l'oléum à 65 % (65 g de SO₃ libre pour 100 g d'oléum).

L'oléum à 65 % cristallise facilement et doit être stocké à chaud (plus de 35 °C).

3.1.1.3 Le monohydrate H₂SO₄

Cette désignation couvre l'acide sulfurique à 100 % ou SO₃, H₂O, d'où son nom. Il cristallise vers -10 °C et bout entre 290 et 317 °C.

3.1.1.4 Les acides sulfuriques

L'acide à 66 ° Baumé (96 % en masse) est la qualité commerciale courante. La concentration de ces acides peut être réglée par dilution ou par adjonction d'oléum, par exemple pour obtenir l'acide à 98 % utilisé pour certaines sulfonations.

3.1.2 Complexes SO₃/composés organiques

Il s'agit de complexes de prix de revient élevé et qui ne sont utilisés que dans des cas très particuliers.

L'atome de soufre dans SO₃ est un puissant accepteur d'électrons ; il peut se combiner avec des donneurs d'électrons (bases de Lewis) comme les amines tertiaires aliphatiques, les hétérocycles azotés (pyridine) ou oxygénés (dioxane).

3.1.3 Acide chlorosulfonique

L'acide chlorosulfonique, ou chlorhydrine sulfurique, est utilisé pour les sulfonations et les sulfatations ; c'est un liquide bouillant à 152 °C, soluble dans les solvants organiques.

Cet agent est utilisé, selon les cas, depuis des températures inférieures à 0 °C jusqu'à sa température d'ébullition (cas de la tétrasulfonation de la phtalocyanine de cuivre).

3.1.4 Acide sulfamique

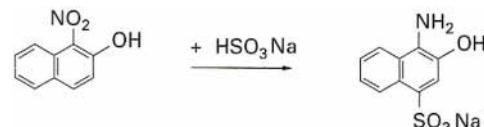
Ce produit solide n'est utilisé que dans des cas particuliers ; il permet d'effectuer des sulfatations sans risque de sulfonations parasites.

L'acide sulfamique donne directement le sel d'ammonium du sulfate.

3.1.5 Les hydrogénosulfites

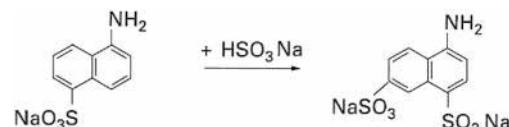
Ce sont, en particulier l'hydrogénosulfite de sodium, des agents de sulfonation réducteurs ; ils permettent la sulfonation de quelques dérivés insaturés, par addition sur les doubles liaisons. Ils sont également utilisés pour la sulfonation de certains dérivés naphténiques, par exemple :

— la synthèse de l'acide 1-amino-2-hydroxynaphtalène-4-sulfonique ; HSO₃Na permet à la fois la réduction du 1-nitro-2-naphtol et sa sulfonation, selon la réaction :



— la synthèse de l'acide 1-amino-naphtalène-4,6-disulfonique.

En présence de dioxyde de manganèse, HSO₃Na permet de disulfer l'acide 1-amino-naphtalène-6-sulfonique, selon la réaction :

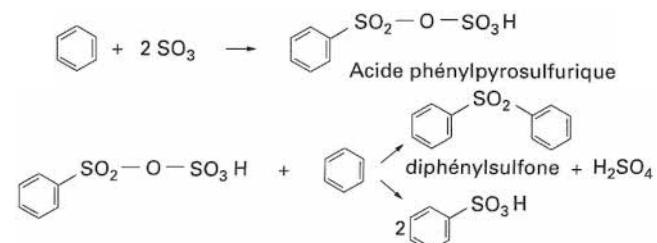


Ces réactions permettent d'obtenir des dérivés sulfonés peu accessibles autrement [14].

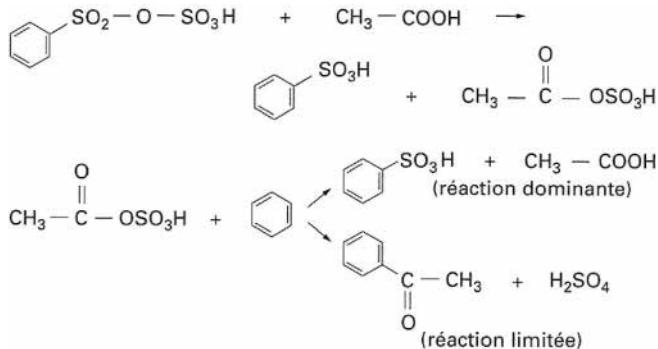
3.2 Problèmes posés par la conduite de la sulfonation

3.2.1 Formation de sulfones

Cette réaction parasite peut se produire lors de la sulfonation par SO₃ ou ses hydrates ; elle se ferait par l'intermédiaire d'acides pyrosulfuriques [2], selon les réactions :



Les réacteurs de sulfonation en continu par SO_3 sont conçus de façon à limiter cette réaction parasite grâce à l'élimination rapide de la chaleur de réaction ; il est également connu que cette limitation peut être obtenue par adjonction d'un acide organique comme l'acide acétique, par formation d'acide acétylsulfurique :



De même, la présence de sulfate de sodium inhibe la formation des sulfones.

3.2.2 Abaissement du taux de sulfonation par l'eau formée

La sulfonation à l'aide des hydrates de SO_3 est une réaction équilibrée (cf. § 1.2.2.4) ; il existe, pour chaque produit sulfonable, une valeur de concentration en acide, appelée **facteur π** , pour laquelle la composition du milieu n'évolue plus. Pour obtenir un taux de sulfonation le plus élevé possible, il faut :

- enlever l'eau au fur et à mesure de sa formation par distillation azéotropic ;
- utiliser un excès d'agent de sulfonation, afin de rester au-dessus de cette concentration d'équilibre ;
- éléver la température et la pression de façon à abaisser la valeur du facteur π .

3.2.3 Formation de sultones

Dans le cas de la sulfonation des α -oléfines (cf. § 1.2.3.1.1), il se forme intermédiairement des sultones, produits toxiques qui nécessitent, pour leur destruction, une **hydrolyse à chaud** (165°C) en fin de fabrication.

3.2.4 Séparation des dérivés sulfonés et des acides résiduaires

À la fin de la sulfonation, dans le cas de l'emploi des hydrates de SO_3 , le dérivé sulfoné est en solution dans les acides résiduaires qui peuvent être en quantité importante ; leur concentration en monohydrate varie selon la nature du produit sulfoné : elle est au moins égale à celle du facteur π et d'autant plus élevée que le produit final est mono-, di- ou polysulfoné.

Deux procédés sont utilisés pour séparer le dérivé sulfoné :

- le procédé par chaulage et carbonatation ;
- le procédé par relargage.

Lors de la sulfonation par SO_3 gazeux, la quantité d'acide sulfurique produite est très faible et ne justifie pas une séparation.

■ Procédé par chaulage et carbonatation

Les acides issus de la sulfonation sont neutralisés par du lait de chaux ou du carbonate de calcium ; le gypse formé est séparé par filtration ou par décantation ; la solution obtenue, ainsi débarrassée des ions sulfates, est alors traitée par du carbonate de sodium afin de transformer le sel de calcium du dérivé sulfoné en sel de sodium.

Ce procédé nécessite malheureusement souvent des manipulations importantes et donne du gypse comme sous-produit.

■ Procédé par relargage

Les acides issus de la sulfonation sont séparés par addition d'électrolytes : chlorure de sodium ou de potassium, sulfate de sodium... ; ils sont ensuite récupérés par filtration, décantation ou centrifugation.

3.2.5 Catalyseurs

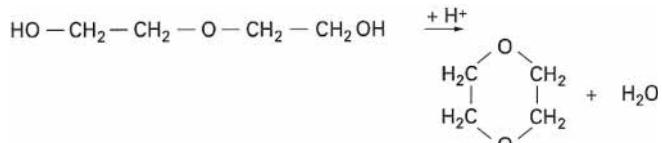
La sulfonation est facilitée en présence de **fluorure de bore**, de **pentaoxyde de vanadium** et d'**iode**.

Certains sels orientent la sulfonation ; par exemple, la sulfonation de l'anthraquinone qui, normalement, conduit à l'acide β -sulfonique, se fait en position α en présence de sels ou d'oxyde de mercure.

3.3 Problèmes posés par la conduite de la sulfatation

3.3.1 Formation de dioxane

Lors de la sulfatation des alkyléthers résultant de la condensation de molécules d'oxyde d'éthylène sur les alcools gras (alkyléthers qui contiennent toujours une petite quantité de polyéthylèneglycols), il se forme du 1,4-dioxane. Celui-ci résulte de la déshydratation du diéthylèneglycol en milieu acide, selon la réaction :



Ce dioxane est considéré comme toxique ; on en limite la formation :

- en effectuant l'éthoxylation des alcools dans des conditions limitant la formation des polyéthylèneglycols ;
- en neutralisant les produits sulfatés immédiatement après leur formation, afin de limiter le temps de stockage en milieu acide ;
- en traitant le produit sulfaté sous vide après neutralisation.

3.3.2 Hydrolyse des sulfates

Les alkylsulfates sont sensibles à l'hydrolyse, qui est rapide en milieu acide ; ils doivent être neutralisés très rapidement après sulfatation.

4. Exemples de procédés discontinus

4.1 Appareillage industriel

Les sulfoneurs sont des réacteurs classiques, en fonte, acier ou acier inoxydable, ou bien émaillés ; ils sont munis d'agitateurs entraînés par un moteur et un réducteur ; ils peuvent être chauffés ou refroidis grâce à une double enveloppe ou des demi-coquilles dans lesquelles circule un fluide caloporeur.

L'acide sulfurique concentré n'attaque pas la fonte ou l'acier ; il n'y a donc pas de problèmes importants de corrosion. Par contre, les réacteurs destinés à la sulfatation par la **chlorhydrine sulfurique** doivent être émaillés du fait de la présence d'acide chlorhydrique.

Les systèmes d'agitation sont adaptés à la viscosité du milieu de sulfonation :

- **agitateur à ancre** pour les milieux visqueux (figure 1) ;
- **agitateur à turbine** pour les milieux fluides.

La vidange est faite, en général, par une vanne de pied.

Ces sulfoneurs sont presque toujours surmontés d'un système à reflux ; dans le cas des sulfonations avec élimination par distillation azéotropique de l'eau produite, les sulfoneurs sont équipés d'un ensemble condenseur-séparateur permettant d'éliminer l'eau au fur et à mesure de sa production et de recycler le solvant.

Dans le cas des sulfatations par la chlorhydrine sulfurique, les réacteurs, émaillés, sont munis d'une colonne d'absorption afin de retenir l'acide chlorhydrique gazeux produit ; cette colonne, généralement en verre, est alimentée en eau à sa partie supérieure.

4.2 Sulfonation du benzène

4.2.1 Sulfonation classique

Dans un sulfoneur muni d'un système de reflux, on introduit sous agitation à 70 °C le benzène dans deux fois sa masse de monohydrate (H_2SO_4 à 100 %). La température s'élève à 100 °C. Le produit obtenu, qui contient des traces de benzène et de sulfone, est envoyé dans une solution de sulfite permettant de former le sulfonate. Le dioxyde de soufre qui se dégage est récupéré. L'excès d'acide sulfurique est neutralisé par du carbonate de calcium dans une cuve fermée à garnissage antiacide. Le dioxyde de carbone est récupéré. Le gypse formé est filtré et la solution obtenue est traitée à l'aide de carbonate de sodium. Le carbonate de calcium formé est filtré et rejeté.

La solution récupérée contient environ 20 % de benzènesulfonate de sodium et des traces de sels minéraux. Elle est concentrée et séchée.

4.2.2 Procédé Guyot

Ce procédé, avec élimination azéotropique de l'eau [14] fait appel à une batterie de sulfoneurs à chemise interne en fonte (capacité : 4 200 L), placée dans une double enveloppe pouvant être chauffée ou refroidie.

Le benzène est fourni, à raison de 2 000 L/h, par des vaporiseurs tubulaires en tôle d'acier, chauffés à la vapeur basse pression. Les vapeurs de benzène passent sur des surchauffeurs de 50 m² de surface, qui portent la température à 170 °C pour les derniers cycles ; ces vapeurs sont envoyées aux sulfoneurs.

Chaque sulfoneur contient, au départ, 2 500 kg d'acide sulfurique à 95 %, à une température comprise entre 95 et 110 °C. Une partie du benzène est sulfonée ; l'excès est distillé par entraînement d'eau (l'azéotrope bout à 69,2 °C et contient 91,17 % en masse de benzène). On élève ensuite peu à peu la température jusqu'à 170 ou 180 °C pourachever la réaction. Les vapeurs de benzène et d'eau qui se dégagent sont condensées dans des réfrigérants d'où le benzène s'écoule à moins de 30 °C. Il est alors décanté, neutralisé, séché puis recyclé.

À la fin d'une opération qui dure environ 14 h, la masse réactionnelle renferme en moyenne :

- 90,5 % d'acide benzènesulfonique ;
- 5 % d'acide sulfurique ;
- 1 % de diphenylsulfone ;
- 3,1 à 3,5 % d'eau et goudrons.

Le benzènesulfonate de sodium est séparé par simple neutralisation.

4.3 Sulfatation par la chlorhydrine sulfurique

sulfurique

Ce procédé a été principalement utilisé pour la **sulfatation des alcools gras** et de ces mêmes alcools condensés avec 2 à 3 molécules d'oxyde d'éthylène ; il est à présent remplacé par les procédés de sulfatation en continu par SO₃ gazeux, moins onéreux et qui donnent des produits ne contenant pas de chlorures.

La réaction se faisait dans des réacteurs émaillés, refroidis et équipés d'une colonne de lavage à l'eau des gaz provenant de la sulfatation afin de récupérer l'acide chlorhydrique.

Les alcools et les alcooléthers sont introduits dans le réacteur, refroidis entre 10 et 20 °C et la chlorhydrine est introduite lentement sous agitation, la température étant maintenue. La chlorhydrine sulfurique est utilisée en excès d'environ 3 % par rapport à la quantité théorique.

La neutralisation est effectuée le plus rapidement possible après la sulfatation afin d'éviter l'hydrolyse du sulfate en milieu acide.

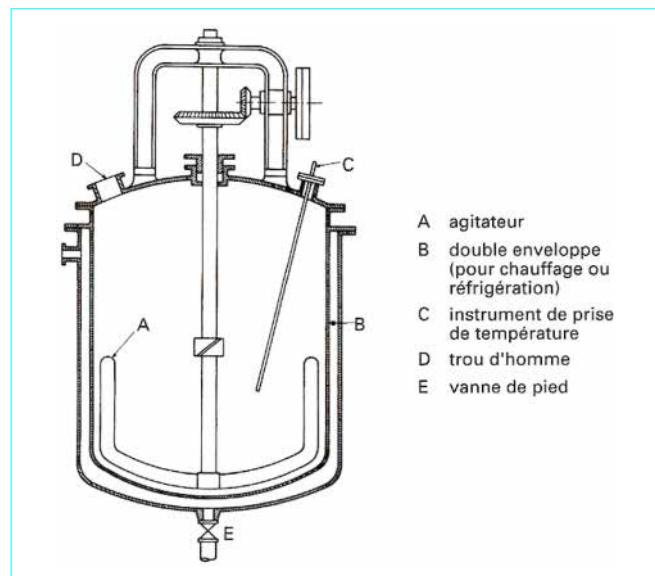


Figure 1 – Sulfoneur à agitation par ancre (d'après [15])

4.4 Sulfatation par l'acide sulfamique

La sulfatation à l'acide sulfamique est coûteuse et n'est utilisée que lorsque la qualité du produit sulfaté l'exige ; c'est en particulier le cas de la sulfatation de dérivés éthoxylés comportant un cycle aromatique lorsqu'il est nécessaire de ne pas avoir de groupement sulfonique sur le cycle.

Cette réaction conduit directement au **sel d'ammonium du sulfate**.

Exemple de la synthèse du étho-4-nonylphénolsulfate d'ammonium

1 188 kg de nonylphénol condensé avec 4 oxydes d'éthylène sont introduits dans un réacteur émaillé, puis sont chauffés à 115-120 °C ; 330 kg d'acide sulfamique sont ajoutés peu à peu sous agitation (cette quantité représente un excès d'acide sulfamique de 2,5 %). La température est maintenue pendant 1 h à 115-120 °C ; la masse est alors refroidie à 65-70 °C. L'excès d'acide est neutralisé, par exemple avec un peu de monoéthanolamine. Le sulfate obtenu ne contient pas de sulfonate ; le même nonylphénol éthoxylé, sulfaté en continu par SO₃, contiendrait 12 à 13 % de sulfonates.

5. Exemples de procédés continus

5.1 Procédés avec SO₃ gazeux

5.1.1 Description générale

Ces procédés sont principalement utilisés pour la **fabrication d'agents de surface** : alkylbenzènesulfonates, alkylsulfates, alkyl-éthersulfates, esters méthyliques d'acide gras sulfonés, α -oléfine-sulfonates, pétroléumsulfonates [16] [17] [18].

Nota : le terme *pétroléumsulfonates* couvre tous les produits obtenus par traitement du pétrole brut par SO₃ (sulfonation des dérivés aromatiques du pétrole brut).

Les éléments les plus importants du processus de sulfonation ou sulfatation par SO₃ gazeux sont les moyens :

- de mettre en contact le produit à sulfonner et SO₃ ;
- d'évacuer la chaleur produite par la réaction ;
- de neutraliser rapidement le produit acide de la réaction afin d'éviter la formation de sous-produits et de colorations indésirables.

Tous les procédés [Allied (USA), Ballestra (Italie), Chemithon (USA), Lyon (Japon), Mazzoni (Italie), Stepan (USA)] font appel au même principe : la sulfonation d'un film mince du produit coulant sur une paroi refroidie, SO₃ gazeux allant dans le même sens.

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

Une unité de sulfonation ou sulfatation en continu par SO₃ gazeux, comprend (figure 2) :

- un brûleur, alimenté en soufre liquide par une pompe doseuse ou un évaporateur à *Sulfan* ;
- une unité de séchage de l'air ;
- un convertisseur catalytique permettant d'oxyder SO₂ en SO₃ ;
- un réacteur ;
- une installation de neutralisation en continu ;
- une installation de récupération de la chaleur ;
- une installation de traitement des gaz ;
- un hydrolyseur (dans le cas de la sulfonation d' α -oléfines).

5.1.2 Brûleur à soufre

La combustion du soufre est réalisée dans un **four vertical**, le soufre liquide étant introduit à l'aide d'une pompe doseuse en haut du four rempli de billes réfractaires, l'air sec étant introduit en bas du four.

SO₂ produit sort au sommet de ce four à environ 650 °C ; il est refroidi à environ 430 °C avant d'être envoyé dans le **convertisseur**.

La **pompe doseuse** d'alimentation en soufre est un élément essentiel de l'unité ; en effet, le rapport molaire (Produit/S) doit être respecté de façon très précise et la régulation de toute l'unité est liée à cette pompe à soufre et à celle qui alimente le réacteur en produit à sulfonner.

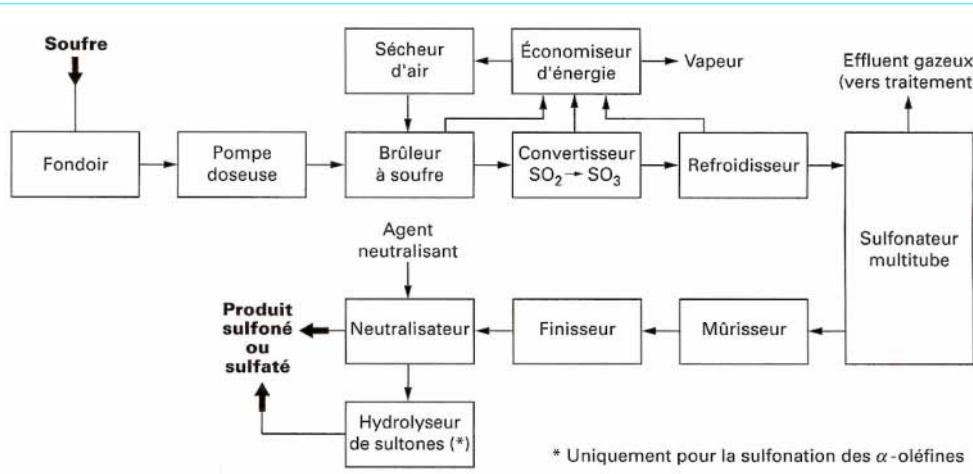


Figure 2 – Schéma d'une installation de sulfonation en continu par SO₃ gazeux

5.1.3 Unité de séchage de l'air

L'air utilisé dans les divers éléments de l'unité de sulfonation : combustion du soufre, conversion $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ et dilution de ce dernier, doit être extrêmement sec afin d'éviter toute présence d'acide sulfurique ; son point de rosée doit être inférieur à -60°C .

Pour atteindre un tel degré de siccité, ce séchage est fait en deux étapes : dans la première, l'air, passant dans un échangeur où circule de l'éthyléneglycol à une température inférieure à 0°C , est refroidi à environ 3°C et débarrassé de son humidité par condensation ; dans la seconde, cet air passe au travers d'un sécheur à silicagel, lequel comprend deux appareils en parallèle, l'un en marche, l'autre en régénération, cette dernière étant réalisée en utilisant la chaleur récupérée lors de la combustion du soufre et de la conversion $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$.

5.1.4 Conversion $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$

Le dioxyde de soufre à 430°C est introduit dans une tour de conversion contenant des lits de catalyseur (pentaoxyde de vanadium) séparés par des échangeurs à air froid, cet air qui sort à environ 200°C servant à récupérer la chaleur produite par la conversion.

Le taux de conversion $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ est supérieur à 98 %.

Nota : pour plus de détails, le lecteur pourra se reporter à l'article [J 4 030], dans ce traité.

5.1.5 Réacteur de sulfonation/sulfatation

Le réacteur décrit est celui du procédé Ballestra (figure 3).

Il est constitué d'une tour contenant une série de tubes verticaux de faible diamètre, refroidis à l'extérieur par circulation d'eau. Les tubes sont dimensionnés afin de donner un rendement optimal ; la capacité du réacteur est donc déterminée par le nombre de tubes qu'il contient.

Le produit à sulfonner ou à sulfater est introduit en haut des tubes et descend sous forme de film mince sur leur paroi intérieure.

SO_3 gazeux, préalablement dilué avec de l'air sec (2,5 à 8,5 % de SO_3 en volume), est également introduit en haut des tubes. La réaction se produit à 70-80 % dans le tiers supérieur des tubes.

Le produit acide obtenu est récupéré en bas du réacteur, dégazé et envoyé dans un mûrisseur, puis neutralisé.

Les conditions de sulfonation ou de sulfatation varient selon la matière première utilisée ; quelques-unes sont données dans le tableau 1.

5.1.6 Neutralisation

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

Cette neutralisation se fait (procédé Ballestra) en deux étapes. Dans un premier neutraliseur sont introduits la quantité théorique totale de l'agent neutralisant, 90 à 95 % de la pâte acide et l'eau de dilution, cela dans le but de mettre très rapidement le produit en milieu légèrement alcalin et éviter ainsi l'hydrolyse et la formation de dioxane dans le cas des alkyléthersulfates.

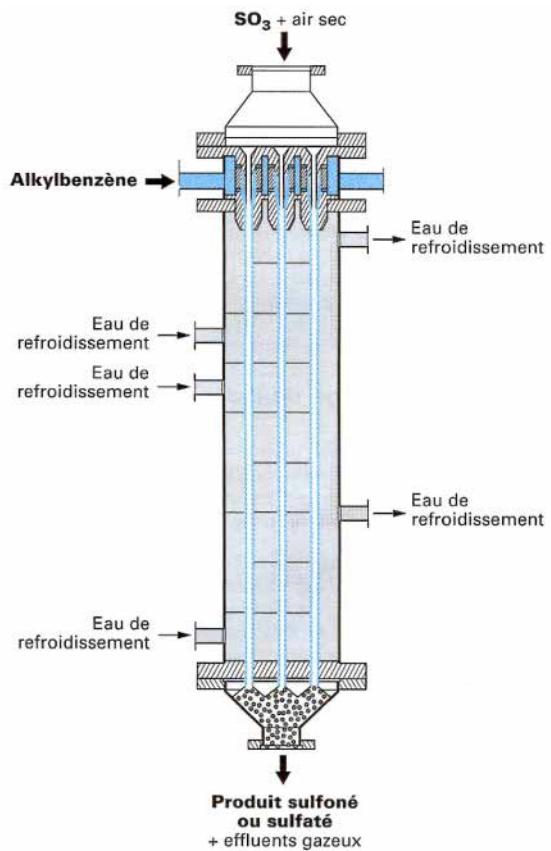


Figure 3 – Réacteur multitube de sulfatation ou de sulfonation

Ce premier neutraliseur est un mélangeur à *film râclé* avec un cisaillement élevé (200 à 500 tr/min) ; il est suivi d'un échangeur thermique afin de dissiper la chaleur de neutralisation.

Dans le second neutraliseur, le pH souhaité est obtenu par addition contrôlée de la quantité nécessaire de pâte acide restante (figure 4).

5.1.7 Récupération d'énergie

Le refroidissement du SO_2 et la conversion $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ produisent de l'énergie thermique qui est récupérée pour la régénération du silicagel utilisé pour le séchage de l'air.

5.1.8 Traitement des effluents gazeux

Les gaz sortant de l'unité contiennent des traces de SO_2 , de SO_3 et des particules de matières organiques ; ils sont traités avant d'être rejetés dans l'atmosphère.

Les particules organiques et le dioxyde de soufre sont éliminés par passage des gaz dans un séparateur électrostatique qui est une tour contenant des électrodes présentant une différence de potentiel avec les parois des tubes dans lesquels circulent les gaz. SO_3 et les particules organiques sont attirés par les parois des tubes puis éliminés en bas de la tour.

Tableau 1 – Exemples de conditions opératoires de sulfonation ou de sulfatation

Matière première à sulfonner ou à sulfater	Rapport molaire SO ₃ /produit	Concentration de SO ₃ dans l'air (% en volume)	Température de l'eau de refroidissement (°C)	Température de l'acide en sortie (°C)
Alkylbénzène linéaire	1,03	5 à 8,5	34 à 36	45
Alcool gras en C ₁₂ — C ₁₄	1,02	4	24 à 26	30
Alcool gras en C ₁₆ — C ₁₈	1,02	4	40 à 42	50
Alcool gras en C ₁₂ — C ₁₅ + 3H ₂ C — CH ₂ O	1,02	2,5 à 3,0	25 à 35	40
Ester méthylique d'acide gras en C ₁₆ — C ₁₈	1,20	5 à 8	80 à 90	85
α-Oléfine en C ₁₄ — C ₁₆	1,06	2,5 à 3,0	15 à 18	40

SO₂ non converti en SO₃ est éliminé par passage dans une colonne contenant une solution de soude.

5.1.9 Hydrolyse des α-oléfinesulfonates

Dans le cas de la synthèse des α-oléfinesulfonates, il est nécessaire d'hydrolyser totalement les sultones, produits intermédiaires de la réaction ; cette destruction est réalisée dans un réacteur, après neutralisation, le produit étant chauffé pendant 30 min à 165 °C.

5.2 Sulfonation en continu du benzène

Ce procédé repose sur le même principe que le procédé Guyot décrit au paragraphe 4.2.2.

Le benzène est introduit en continu dans un vaporiseur-surchauffeur, puis dans le sulfoneur et dans la tour de sulfonation. Le benzène réagit dans le sulfoneur avec l'acide sulfurique ; la masse réactionnelle, qui contient 30 % d'acide n'ayant pas réagi, est envoyée au sommet de la tour de sulfonation (colonne à plateaux) dans laquelle circulent à contre-courant les vapeurs de benzène. Les vapeurs d'eau et de benzène sortant au sommet de la tour sont envoyées dans un condenseur ; le benzène est décanté, puis neutralisé afin d'être recyclé.

L'acide benzènesulfonique obtenu contient 2,5 à 3,5 % de sulfones et 3 à 4 % d'acide sulfurique ; il sort en continu en pied de colonne.

Les réactifs sont en contact pendant 90 min à 180 °C. Ce procédé nécessite la mise en œuvre de dix moles de benzène par mole d'acide sulfurique.

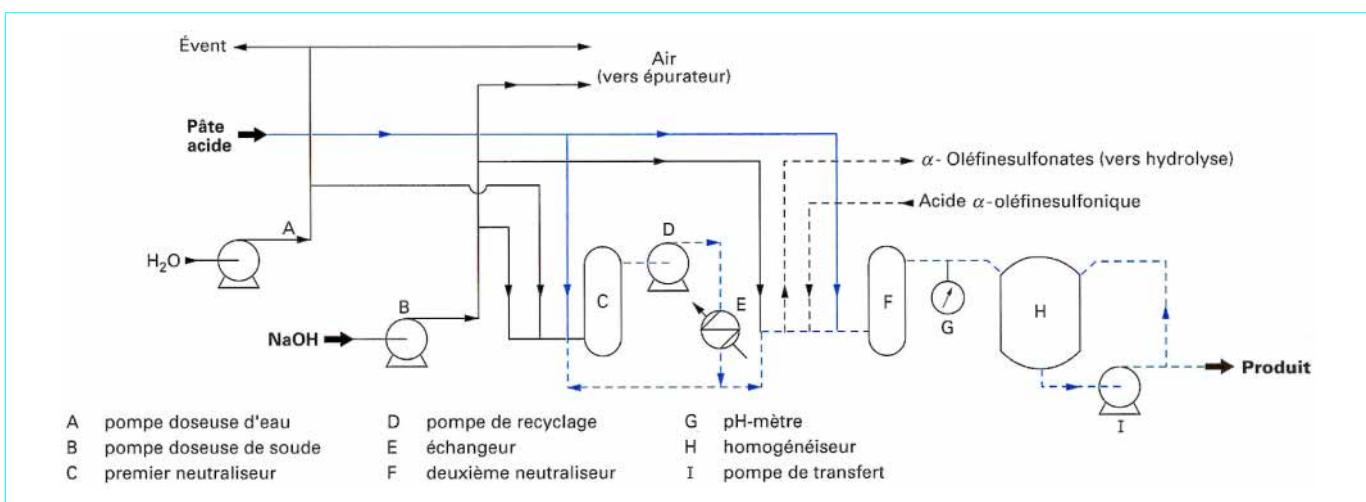


Figure 4 – Neutralisation des produits sulfatés acides



(a) Colgate - Palmolive aux Philippines



(b) Robert - Chemicals en Nouvelle-Zélande

Figure 5 – Vues d'installations de sulfonation par le procédé Ballestra, montrant le réacteur multtube vertical

Références bibliographiques

- [1] GILBERT (E.). – *Sulfonation and related reactions*. Allied Chemical Corp. Interscience Publishers (1965).
- [2] GROGGINGS (P.H.). – *Unit processes in organic synthesis*. 5^e éd. McGraw Hill, p. 303-387 (1958).
- [3] VENKATARAMAN (K.) et VOROZHTSOV (N.N.Jr.). – *The chemistry of synthetic dyes*. Vol. III, p. 86-99, Academic Press (1970).
- [4] MATHIEU (J.) et PANICO (R.). – *Mécanismes réactionnels en chimie organique*. Herman, p. 377-388 (1972).
- [5] DAVIDSOHN (A.), MORETTI (G.) et ADAMI (I.). – *Fatty acid methylesters, a universal raw material for soap and detergents*. Compte rendu International Symposium National Renderers Ass. US Department of agriculture, p. 170-171 (1985).
- [6] BALLESTRA (M.) et MORETTI (G.). – *High quality surfactants from SO₃ sulfonation with multitubular film reactor*. Compte rendu CESIO Congress Munich CESIO, Vol. II, p. 199-204 (1984).
- [7] MORETTI (G.), ADAMI (I.) et NAVA (F.). – *High purity, concentrated anionic surfactants from improved sulfonation and vacuum neutralization technology*. Compte rendu 3rd World Conference on detergents American Oil Chemists Society Champaign, Illinois USA, p. 267-272 (1993).
- [8] GOFINET (P.). – *Des détergents sans phosphates à partir de dérivés du soufre: une nouvelle approche*. Compte rendu International Symposium National Renderers Ass. US Department of agriculture, p. 7-10 (1985).
- [9] UCCIANI (E.). – *La réactivité de la chaîne carbonée des acides gras saturés : perspectives et applications*. CR International Symposium National Renderers Ass. US Department of agriculture, p. 95-111 (1985).
- [10] REED (C.F.) et HORN (C.L.). – Brevet US 2046090 (1933).
- [11] PLATZ (C.) et SCHIMMELSCHMIDT (K.). – Brevet allemand 735096 I.G. Farben (1943).
- [12] VAUTION (C.), LUNDHAL (P.) et MARCOU (L.). – *Étude des propriétés d'agents de surface anioniques : les sels de l'acide parafinesulfonique*. Sci. Techn. Pharm. T 7, n° 1, p. 43-50 (1978).
- [13] BOY (A.), BRARD (R.) et PASSEDROIT (H.). – *Paraffin-sulfonates process boats new extraction step*. Chemical Engineering, p. 84-85, 13 oct. 1975.
- [14] Procédé pour la préparation d'amines poly-nucléaires sulfonées et nouveaux produits ainsi obtenus. Brevet français, n° 1 490 508 Ugine Kuhlmann, 4 août 1967.
- [15] WAHL (H.). – *Précis des matières colorantes synthétiques*. Presses Universitaires, Tome 1, p. 88 et 90, (1958).
- [16] MORETTI (G.). – Brevet anglais n° 2043067 Ballestra, 11 mars 1983.
- [17] DAVIDSOHN (A.) et VECCHIO (R.D.). – *New applications of SO₃ sulphonation process*. Compte rendu du Congrès du Comité International de la détergence. Moscou, Vol. 1, p. 253-261 (1976).
- [18] OLIVIERI (F.). – *Sulphonation/sulphatation : improvements in processing methods, especially in methylester sulphonation*. International symposium National Renderers Ass. US Department of agriculture, p. 150-167 (1985).
- [19] MARCOU (L.). – *Alkylbenzènesulfonates*. J 6 125, traité Génie des procédés, Techniques de l'Ingénieur, mars 1998.