Chapitre 4 : électricité statique.

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES

Faculté des **H**ydrocarbures et de la **C**himie

Mémoire de Master

Présenté par

HEMMAM Mohamed Nadir

Filière : Génie des procédés chimiques et pharmaceutiques
Option : Technologie de la pétrochimie

Synthèse d'additif antistatique pour le carburéacteur

Devant le jury :

Mr B.HAMADA	**Professeur**	**Université de Boumerdes**	**Président/Promoteur.**
Mr M.NABIEV	**Professeur**	**Université de Boumerdes**	**Examinateur.**
Mme BENHATHAT	**MAA**	**Université de Boumerdes**	**Examinatrice.**
Mme BENMABROUKA	**MAA**	**Université de Boumerdes**	**Co-promotrice.**

Chapitre 4 : électricité statique.

2015/2016

Remerciements :

Je tiens tout d'abord à remercier ALLAH, l'unique et le tout puissant, qui est toujours mon confident et mon guide.

La réalisation de ce mémoire était possible grâce à la contribution de plusieurs personnes à qui je voudrais témoigner toute ma reconnaissance.

Je remercie ma famille respectée, spécialement mes chers parents pour leur encouragement et leur aide tout le long de mes études.

Je remercie toute l'équipe pédagogique de ma faculté, notamment le professeur KADDOUR, que je respecte énormément et qui m'encourage toujours à travers nos débats en synthèse organique, c'est un, parmi les moments que j'ai adorés pendant mon séjour à l'université.

Ainsi je veux adresser toute ma gratitude à mon promoteur et mon chef d'option, le professeur HAMADA, pour son accompagnement tout le long de la période du stage, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter mes connaissances

Chapitre 4 : électricité statique.

théoriques, mon expérience et ma vision sur la vie professionnelle.

Je remercie les responsables des laboratoires, les doctorants et les laborantins qui m'ont aidé lors de mon travail de laboratoire et toutes leurs expériences qu'ils ont partagées avec moi, surtout Mme H.BENMABROUKA ma co-promotrice.

Je remercie les laborantins et les responsables aux deux organismes que j'ai effectué mes tests de conductivité : la Raffinerie d'Alger et Naftal Dar El Beida

Je tiens à remercier tous mes chers amis, que j'avais l'honneur de les rencontrer tout le long de mon cursus universitaire et mon travail associatif.

Dédicace :

Du profond de mon cœur, je dédie ce travail à tous ceux qui me sont chers,

A mes chers parents et ma famille,

Chers parents, aucune dédicace ne sautait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices que vous avez consenti pour mon instruction et mon bien être.

Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portiez depuis mon enfance et j'espère que votre bénédiction m'accompagnera toujours.

Que ce modeste travail soit l'exaucement de vos vœux tant formulés et le fruit de vos innombrables sacrifices.

Chapitre 4 : électricité statique.

Puisse Dieu, le très Haut, vous accorde santé, bonheur et longue vie.

A ma petite famille EURÊKA !

Ce n'est pas qu'un simple club ou une simple association, EURÊKA est ma deuxième famille, EURÊKA est ma maison.

Ces mots présentent l'immense joie d'avoir mené ce projet à votre compagnie mais aussi la tristesse qui se cache derrière le mot FIN, j'espère qu'on sera toujours prés l'un de l'autre.

Je vous dédie ce travail chers frères et sœurs.

A mon professeur HAMADA,

Je ne trouve même pas d'où commencer et ou finir, je ne trouve pas les mots qui peuvent exprimer ma reconnaissance, mon respect et mon amour pour vous Monsieur, pour tout moment qu'on a passé ensemble, pour tout le temps que vous m'avez consacré, pour vos conseils et surtout pour vos qualités humaines qui font preuve de paternalisme.

Vous étiez mon promoteur, mon directeur, mon ami et sans doute mon deuxième père.

C'est à vous que j'écris ces mots et la joie remplie mes yeux et c'est à vous que je dédie ce travail, que, sans vous ne soit pas accompli.

A la mémoire de mon grand Père,

Grand papa, je viendrai à coté de ta tombe et je te dirai : soyez fier de ton petit fils, parce qu'ici et en ce moment, je vous rends fier, si seulement vous êtes là …

Je t'aime Grand papa.

Sommaire :

Remerciements.

Dédicace.

Chapitre 4 : électricité statique.

Sommaire.

Introduction générale.

Objectifs du travail.

Chapitre 01 : Lieu de stage, laboratoire de synthèse pétrochimique.

Chapitre 02 : Carburéacteur.

Chapitre 03 : Additifs.

Chapitre 04 : Electricité statique.

Chapitre 05 : Partie expérimentale.

Chapitre 06 : Sécurité et Environnement.

Introduction générale :

Chapitre 4 : électricité statique.

Il est bien connu que certaines procédures de manutention des carburants, en particulier le pompage à grande vitesse et la micro-filtration peuvent créer une séparation de charge au niveau des interfaces liquide-solide, solide-solide ou liquide-liquide non miscibles.

Ce phénomène est capable de produire une accumulation de charge électrostatique qui par la suite peut générer des décharges électriques ou une étincelle à l'intérieur des pipes ou des bacs de stockage de carburant et par la suite augmente le risque d'incendie et d'explosion[1] [2].

L’accumulation dangereuse de la charge électrostatique peut être évitée en augmentant la conductivité électrique du combustible et celle-ci est réalisée en ajoutant des additifs améliorants la conductivité électrique appelés additifs antistatiques.

Objectifs de ce travail :

Ce travail a pour but :

A - d’étudier par une recherche approfondie la composition chimique des additifs antistatique reconnus et employés mondialement, leurs mécanismes d’action dont ils affectent le changement de conductivité et comprendre la nature des interactions intermoléculaires impliquées.

B - de synthétiser un additif antistatique pour le kérosène qui améliore la conductivité de ce dernier selon les normes nationales et internationales.

.

1 A. Klinkenberg and J.L. van der Minne, Electrostatics in the Petroleum Industry, Elsevier, Amsterdam, 1958.

2 W.M. Bustin and W.G. Dukek, Electrostatic Hazards in the Petroleum Industry, Research Studies Press, Letchworth, UK, 1983.

Chapitre 4 : électricité statique.

Liste des abréviations :

INRS : Institut National de Recherche et de Sécurité

TR : Turbo-Réacteur

JP-8 : Jet Petroleum

AFQRJOS : Aviation Fuel Quality Requirements for Jointly Operated Systems

USAF : United States Air Force

USN : United States Navy

PA : point d’aniline

T.V.R : tension de vapeur Reid.

LAB : Linéaire alkyl Benzène.

pS : pico Siemens.

d : densité.

RA1K : Raffinerie de Skikda.

RA1G : Raffinerie d’Alger.

RA1Z : Raffinerie d’Arzew.

GP1Z : Complexe de séparation du GPL n°1.

GP2Z : Complexe de séparation du GPL n°2.

GPL : gaz de pétrole liquéfié.

Chapitre 4 : électricité statique.

Liste des figures :

Figure II-1 : Chromatographie en phase gazeuse du Jet A1.12
Figure II-2 : Schéma d'un turboréacteur et principe de fonctionnement.16
Figure II-3 : Schéma d'un turbopropulseur et prinsipe de fonctionnement. 16
Figure II-4 : Schéma d'appareil de distillation ASTM.....17
Figure II-5 : Courbe de distillation ASTM du carburéacteur.....18
Figure II-6 : Schéma d'appareil de mesure de T.V.R.....20
Figure II-7 : Courbe de solubilité de l'eau dans le kérosène.....21
Figure II-8 : Solubilité de l'eau dans les carburéacteurs en fct de la T°C.....22
Figure II-9 : Indice de luminométrie d'une flamme de combustion.....24
Figure II-10 : Appareil JFTOT 111 en fonctionnement à Naftal Dar El Beida.....25
Figure III-1 : Différents additifs ajoutés aux carburants.....28
Figure III-2 : Additifs ajoutés aux essences.....31
Figure III-3 : Additifs ajoutés au gasoil.....31
Figure III-4.a : Sans les additifs détergents..... 33
Figure III-4.b : Avec les additifs détergents.....33
Figure III-5.a : Sans additifs désemulsifiants..... .....34 **Figure III-5.b :** Avec additifs désemulsifiants.....34
Figure III-6 : Une pièce métallique corrodée sans additif.....34
Figure IV-1 : Schéma montrant l'équilibre des charges.....48
Figure IV-2 : Molécule du polymère sulfone.....50
Figure V-1 : Les spectres d'acide Salicylique et du complexe Chromique.....58
Figure V-2 : Molécule du complexe Chromique.....59
Figure V-3 : Les spectres d'acide Salicylique et du complexe Chromique.....59
Figure V-4 : Spectre UV-Visible du complexe Chromique.....61
Figure V-5 : Spectre UV-Visible du complexe Chromique à grande échelle.....61
Figure V-6 : Relation entre les couleurs observées et les couleurs de la lumière.....62
Figure V-7 : Les échantillons avant et après réactions.....64
Figure V-8 : Un conductimétre à sonde.....66

Chapitre 4 : électricité statique.

Figure V-9 : Conductimètre mobile.....66
Figure VI-1 : Quelques exemples des chromates.....74

Liste des tableaux :

Tableau II.1 : Capacité de traitement des raffineries en Algérie.....10
Tableau II.2: Caractéristiques des carburants pour l'aviation Américaine.....13
Tableau II.3 : Caractéristiques du carburant Jet A1.....14
Tableau III.1: Différents problèmes qui surviennent aux fluides du moteur.....32
Tableau IV.1 : La conductivité et la classification d'une série de produits.....45
Tableau IV.2 : Variation du temps de relaxation en fonction de la conductivité.....47
Tableau V.1 : Propriétés physico-chimiques des réactifs.....56
Tableau V.2 : Tests de conductivité sur un kérosène déja additivé.....65
Tableau V.3 : Tests de conductivité sur un kérosène non additivé.....67
Tableau V.4 : Test de conductivité sur un kérosène non additivé + C.....67
Tableau VI.1 : Sources alimentaires de chrome trivalent.....72
Tableau VI.2 : Apports journaliers conseillés en Chrome.....73

Chapitre 4 : électricité statique.

Table des matières

I. Lieu de Stage : laboratoire de synthèse pétrochimique.....2
I.1 Présentation :.....2
I.2 Domaines d'intérêt :.....2
I.3 Equipes de recherche :.....2
- Equipe 01 : Valorisation des matières premières.....2
- Equipe 02 : Physico-chimie des adsorbants et des tensioactifs.....2
- Equipe 03 : Synthèse des Additifs Polyfonctionnels.....2
- Equipe 04 : Ergonomie et Environnement.....3
- Equipe 05 : Catalyse et Environnement.....3
- Equipe 06 : Nanomatériaux, Catalyse Et Environnement.....3
I.4 Thèmes de recherche :.....3
I.5 Projets en cours :.....3
I.6 Equipements présents au laboratoire :.....4
I.7 Publications :.....5
I.7.1 Publications internationales :.....5

Chapitre 4 : électricité statique.

I.7.2 Publications nationales :.....7
II. Le carburéacteur :.....9
II.1 Introduction :.....9
II.2 L'outil de Raffinage en Algérie :.....10
II.3 Sources Locales de Production de Produits Pétroliers :.....11
II.4 Le carburéacteur :.....12
II.4.1 Composition chimique :.....12
II.4.2 Classification des divers carburéacteurs :.....13
II.4.3 Principe de combustion du carburéacteur :.....15
II.4.4 Les types de combustion du carburéacteur:.....15
II.4.4.1 Turboréacteur :.....15
II.4.4.2 Turbopropulseur :.....16
II.4.5 Propriétés physico-chimiques :.....17
II.4.5.1 Composition fractionnaire (distillation ASTM) :.....17
II.4.5.2 Densité :.....18
II.4.5.3 Poids moléculaire moyen :.....19
II.4.5.4 Tension de vapeur :.....19
II.4.5.5 Point d'aniline :.....20
II.4.5.6 Teneur en aromatique :.....21
II.4.5.7 Teneur en eau :.....21
II.4.5.8 Point de congélation :.....22
II.4.6 Propriétés chimiques :.....23
II.4.6.1 Point de fumée :.....23
II.4.6.2 Indice de luminométrie :.....23
II.4.6.3 Stabilité thermique :.....24
III. Additifs :.....27
III.1 Introduction :.....27
III.2 Additifs pour carburants :.....27
III.3 Types d'additifs pour carburants :.....28
III.3.1 Additifs oxygénés :.....28
III.3.1.1 Alcools :.....28

Chapitre 4 : électricité statique.

III.3.1.2 Éthers :.....28
III.3.2 Antioxydants, stabilisants :.....29
III.3.3 Agents anticliquetis :.....29
III.3.4 Agents halogénés (décrassants) :.....29
III.3.5 Colorants pour carburants :.....29
III.3.6 Biocides :.....30
III.3.7 Autres additifs de carburants :.....30
III.4 Additifs pour moteurs :.....32
III.4.1 Carburant :.....33
- Risques causés par l'eau :.....33
- Risques causés par la mauvaise combustion du carburant :.....33

III.4.1.1 Additifs détergents :.....33
III.4.1.2 Des additifs desémulsifiants :.....34
III.4.1.3 Des additives anti-corrosions :.....34
III.4.1.4 Des additifs ARS (Anti-Récession de Soupape) :.....35
III.4.1.5 Des additifs améliorant de combustion :.....35
III.4.1.6 Des améliorants de l'indice d'octane et l'indice de cétane.....35
III.4.2 L'huile :.....35
III.4.2.1 Des additifs détergents :.....36
III.4.2.2 Des additifs Extrême Pression :.....36
III.4.2.3 Des polymères :.....36
III.4.2.4 Des additifs anti-oxydant :.....36
III.4.2.5 Des régénérants de joints en caoutchouc :.....36
III.4.3 L'eau de refroidissement :.....36
Avec additifs :.....37
IV. Electricité statique :.....39
IV.1 Introduction :.....39
IV.2 Electricité statique :.....40
IV.2.1 Séparation de charge :.....40
IV.2.2 Accumulation de charge :.....42
IV.2.3 Décharges électrostatique :.....42
IV.2.3.1 Principe :.....42

Chapitre 4 : électricité statique.

IV.2.3.2 Types de décharges :.....43
IV.3 La conductivité :.....44
IV.3.1 Matériaux non-conducteurs :.....44
IV.3.2 Matériaux semi-conducteurs :.....44
IV.3.3 Matériaux conducteurs :.....45
IV.4 Les filtres comme sources d'électricité statique :.....46
IV.4.1 Grossiers (>= 150 microns) :.....46
IV.4.2 Fins (<150 microns et > 30 microns) :.....46
IV.4.3 Micro-fins (<= 30 microns) :.....46
IV.5 L'électrostatique dans le kérosène :.....46
IV.6 Additifs antistatiques :.....49
IV.6.1 Innospec Stadis 450 :.....49
IV.6.1.1 Composition chimique :.....49
IV.6.1.2 Mécanisme d'action :.....49
IV.6.2 Shell Asa-3 :.....51
IV.6.2.1 Composition chimique :.....51
IV.6.2.2 Mécanisme d'action :.....51
V. Partie expérimentale :.....54
V.1 Introduction :.....54
V.2 La synthèse :.....54
V.2.1 Réaction de synthèse :.....54
V.2.1.1 Formation des ions salicylates in situ :.....54
V.2.1.2 La complexation du chrome par les ions salicylates :.....54
V.2.2 Produits secondaires et purification :.....55
V.2.2.1 Produits secondaires :.....55
V.2.2.2 Purification :.....55
V.2.3 Réactifs, Verrerie et matériaux :.....56
V.2.3.1 Réactifs :.....56
V.2.3.2 Verrerie et matériaux :.....56
V.2.4 Mode opératoire :.....57
V.2.4.1 Formation des ions salicylates :.....57

Chapitre 4 : électricité statique.

V.2.4.2 Synthèse du complexe :.....57
V.2.4.3 Purification :.....57
V.2.4.4 Stabilisation thermique :.....57
V.2.4.5 Finalisation :.....58
V.3 La caractérisation :.....58
V.3.1 Spectroscopie Infrarouge :.....58
V.3.2 Spectroscopie UV-Visible :.....61
V.3.3 Méthode analytique par oxydo-réduction :.....64
V.4 Les tests :.....65
V.4.1 La norme ISO 6297 :.....65
V.4.1.1 Domaine d'application :.....65
V.4.2 Au laboratoire de Naftal Dar El Beida :.....65
V.4.3 Au laboratoire de la Raffinerie d'Alger :.....67
V.5 Interprétations et nouveaux objectifs :.....68
V.5.1 Interprétations des résultats :.....68
V.5.2 Nouveaux objectifs :.....69
VI. Sécurité – Environnement.....71
VI.1 Introduction :.....71
VI.2 Propriétés du Chrome :.....71
VI.3 Les états d'oxydation :.....71
VI.3.1 Le Chrome trivalent Cr^{3+}:.....72
VI.3.2 Le Chrome hexavalent Cr^{6+} :.....74
VI.3.2.1 Impact sur la santé :.....74
VI.3.2.2 Impact sur l'environnement :.....75
Conclusion :
.....
.....76
Bibliographie :.....77

Chapitre 1 :

Lieu de stage, Laboratoire de Synthèse Pétrochimique.

Chapitre 1 : lieu de stage, laboratoire de synthèse pétrochimique.

I. Lieu de Stage : laboratoire de synthèse pétrochimique

I.1 Présentation :

Agrée en Juillet 2000, Le laboratoire de synthèse pétrochimique est un laboratoire de réputation nationale et internationale, d'un côté grâce à la qualité et la crédibilité d'analyses assurées et d'un autre par les publications et les participations de ces équipes de recherche aux séminaires et colloques internationaux.

Les axes de recherche développés au sein du laboratoire sont orientés vers la conception, la synthèse et l'analyse de molécules susceptibles de présenter une activité de valeur importante en industrie pétrolière et biologique comme additifs, biocarburants, polymères fonctionnels, nanostructures, adhésifs ... etc.

Le laboratoire regroupe six équipes de recherche spécialisées chaqu'une dans un domaine de la synthèse pétrochimique, il est présidé par le professeur Boudjema HAMADA qui a, à son titre plus de 90 publications et communications nationales et internationales.

I.2 Domaines d'intérêt :

Le laboratoire développe plusieurs axes et domaines d'intérêt on cite parmi eux :

- Synthèse d'additifs pour carburants et huiles lubrifiantes.
- Catalyse des procédés chimiques.
- Catalyse par transfert de phase.
- Synthèse de tensio-actifs non ioniques et de sels d'ammonium quaternaire.
- Synthèse de nanotubes de carbone et leur fonctionnalisation.
- Synthèse de liquides ioniques.
- Elimination des composés organophosphorés toxiques.
- Les procédés de technologie propre.

I.3 Equipes de recherche :

- **Equipe 01 :** Valorisation des matières premières

- **Equipe 02 :** Physico-chimie des adsorbants et des tensioactifs

- **Equipe 03 :** Synthèse des Additifs Polyfonctionnels

Chapitre 1 : lieu de stage, laboratoire de synthèse pétrochimique.

- **Equipe 04 :** Ergonomie et Environnement

- **Equipe 05 :** Catalyse et Environnement

- **Equipe 06 :** Nanomatériaux, Catalyse Et Environnement

I.4 Thèmes de recherche :

1. Synthèse d'additifs pour carburant
2. Synthèse d'organo-métalliques utilisés comme additifs polyfonctionnels pour huiles moteurs.
3. Application des catalyseurs à base d'oxydes de métaux (Tr, Ti, Cu, Fe, Cr, Ni, Cs) pour le traitement des gaz d'échappement des véhicules à essence.
4. Désulfuration des carburants par oxydation en phase liquide
5. Procédés de traitement des eaux polluées des industries
6. Etude du processus d'isomérisation des xylènes.
7. Intégration des méthodes d'écoconception dans les PME-PMI : contribution à la recherche de modèles de réduction des ponctions sur les ressources naturelles et les impacts sur l'environnement.
8. Désulfuration des fractions pétrolières par Extraction liquide-liquide.

I.5 Projets en cours :

Equipe 01 :

1. Valorisation de la paraffine issue du traitement des fractions pétrolières,
2. Synthèse d'inhibiteurs de corrosion,
3. Synthèse de biocides pour la sulfato-réduction dans l'industrie pétrolière,
4. Synthèse de tensio- actifs pour la désémulsification du pétrole brut,
5. Obtention de matières premières pour la pétrochimie par pyrolyse du condensat,
6. Synthèse de biolubrifiants,
7. Hydrolyse des pesticides organophosphorés,
8. Bio remédiation des sites industriels pollués par les hydrocarbures.

Equipe 03 :

Chapitre 1 : lieu de stage, laboratoire de synthèse pétrochimique.

1. Pyrolyse du condensât Algérien : J 010032006000,
2. Synthèse et caractérisation des catalyseurs à base de la zéolithe A, promus par des métaux, application dans l'isomérisation de la fraction pétrolière légère **E00320080031,**
3. Stabilité des asphaltènes dans le pétrole brut E 003 2011 0030.

Equipe 05 :

1. Développement d'outils d'optimisation et de Modélisation dans la protection de l'environnement et la maîtrise des risques,
2. Les technologies propres comme solution pour la protection de l'environnement,
3. Eco conception comme nouvelle approche de prévention dans l'industrie (PME-PMI),
4. Projet sur l'environnement et développement durable,
5. Chaire Unitwin/ Unesco.

Equipe 06 :

1. Extraction et dosage spectrophotométrique des métaux lourds des produits industriels et pharmaceutiques à l'aide des réactifs macrocycliques (éthers couronnes),
2. Extraction des substances biologiques actifs à partir des substances naturelles (Plantes et le sol contaminé par du Pétrole) et formulation des pommades anti-inflammatoire
3. CNEPRUE00220080031, Intitulé : «Elaboration, caractérisation de matériaux mésoporeux et microporeux, applications catalytiques dans le domaine de la valorisation du gaz naturel et chimie fine ».
4. CNEPRU (1602 / 02/ 2002) intitulé : « Valorisation des Hydrocarbures» et dirigé par le Pr. O.CHERIFI, USTHB (2000-2002) (achevé).
5. CNEPRU (E1602/12/05), intitulé : «Valorisation des alcanes légers en présence de catalyseurs type oxydes, zéolithes, métallophosphates, en réaction d'oxydation des alcanes légers ». et dirigé par le Pr. O.CHERIFI, USTHB (2003-2005) (achevé).

I.6 Equipements présents au laboratoire :

1. Chromatographe en Phase Gazeuse (CPG)
2. Chromatographe en phase liquide à haute performance (HPLC)
3. Chromatographe en Phase Gazeuse Couplé au Spectromètre de Masse (CG-MS)
4. Spectrophotomètre Infra Rouge à transformée de Fourrier (FTIR)
5. Spectrophotomètre UV-Visible
6. Analyseur de soufre dans les produits pétroliers,

7. Analyseur multi-élements (métaux) dans les huiles
8. Analyseur Karl Fischer de l'eau dans les fractions pétrolières
9. Analyseur des hydrocarbures dans l'eau et dans le sol
10. Viscosimètre rotatif
11. Photomètre à flamme
12. Fusiomètre
13. Appareil de mesure d'indice de cétane
14. Appareil de mesure d'indice d'octane
15. Appareil de caractérisation des huiles.
16. Appareil de distillation à pression réduite
17. Appareil de mesure PH/MN
18. Détecteur de gaz
19. Audiomètre
20. Outils informatiques

I.7 Publications :

I.7.1 Publications internationales :

1. Ihdene, Z., Mekki, A., Mettai, B., Mahmoud, R., Hamada, B., &Chehimi, M. M. Quartz crystal microbalance VOCssensorbased on dipcoatedpolyanilineemeraldinesaltthin films. Sensors and Actuators*B: Chemical, 203,(2014) pp. 647-654*.
2. BerrabiaNadjet, PemanosYeldaBakoz, GherbiAbdellah, Hamada Boudjema, Vegetable Oils Extraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from an Algerian Quagmire, *American Journal of Applied Chemistry. Vol. 2, No. 1 (2014) pp. 6-9*
3. Chikh Sabrina, PemanosYeldaBakoz, ZouraneTinhinane, Hamada Boudjema, Synthesis of a Biobased Antioxidant Additive for Diesel Fuel, *American Journal of Applied Chemistry. Vol. 2, No. 1, (2014) pp. 10-14*
4. MadaniN., Cheknane B., Mohammedi O., Cherifi O., Bouchenafa-Saib N. Removal of organic dyes from contaminated water onto modified biomass (Stipa tenacissima). *12 ème Symposium International « Environnement, Catalyse et Génie des Procédés » (2014).*
5. Madani N., Cherifi O., Hamada B., Bouchenafa-Saib N. Modified activated carbon for the removal of cadmium (II) and zinc (II) from wastewater. *7th International symposium on hydrocarbons and chemistry (2014).*
6. N. Madani, N. Bouchenafa-Saïb, O. Mohammedi, O. Cherifi. Influence of alloying palladium for the hydrogenation of p-chloronitrobenzene over pd-m/c catalysts. *13th International Conferences on MicroREaction Technology(2014).*
7. Hamada, B.,Ihdene, Z., Mekki, A., BekkarDjelloulSayah Z., I.V.Study of retention of organophosphorus compounds and volatile organic solvents on polydimethylsiloxane using inverse gas chromatography, *Methods and objects of Chemical Analysis Vol. 8, No. 2 (2013)pp. 83-90*
8. Saoud, A., Nasrallah, N., Amrane, A., Nabieva, A. M., Hamada, B., &Nabiev, M. (Liquid–liquid extraction and quantitative determination of tungsten (VI) using macrocyclic reagent (DB-18-C-6) as a thiocyanate complex [WO (SCN) 5] 2−. *Desalination and Water Treatment(2013) pp. 1-7.*

9. Madani N., Bouchenafa-Saïb N., Cherifi O. Hydrogenation of p-chloronitrobenzene over palladium supported on activated carbon*. 44th IUPAC World Chemistry Congress (2013).*
10. Ihdene, Z., Mekki, A., & Hamada, B. Investigation of detection and retention parameters of organic solvents and organophosphorus toxics on mixedpolyphenylmethylsiloxane/H-ZSM-5 zeolite. *Tagungsband, (2012) pp. 1783-1786.*
11. Boukoberine, Y., & Hamada, B. Thiophenehydrodesulfurization over CoMo/Al< sub> 2</sub> O< sub> 3</sub>-CuY catalysts: Temperature effect study. *Arabian Journal of Chemistry*. (2011).
12. Chemat-djenni, Z., Bradea, M. S., & Hamada, B., Etude du procédé d'isomérisation du m-xylène avec le catalyseur industriel LE AC-37. U. P. B. *Sci. Bull., Series B, Vol. 73, Iss. 3, (2011).*
13. Ihdene, Z., Dokhan, S., Krutikov, V., & Hamada, B. Détection des organophosphorés par réaction enzymatique. Étude cinétique. *ComptesRendusChimie, Vol. 14, No. 11, (2011) pp. 1022-1028.*
14. ZaherIhdene, Sohère Dokhan, Victor Krutikov, Boudjemaa Hamada. Detection of organophosphate using enzymatic reactions :*A kinetic study. C. R. Chimie 14 (2011) pp. 1022-1028.*
15. Aoudjit F., Boucenna A., Isomerization of Light Naphtha (C5, C6) by Catalysts Containing Molybdenum and Tungsten Prepared by sol-Gel Method. *European Journal of Scientific Research. Vol.44 No.3 (2010), pp.430-436*
16. Bachari, K., Touileb, A., Saadi, A., Halliche, D., &Cherifi, O. Synthesis and structural characterization of iron-modified folded sheet mesoporous materials. *Journal of Porous Materials, Vol. 17, No. 5, (2010) pp. 573-581.*
17. KaddourO., Pyrolyse du condensat du gaz naturel Algérien. *Récents Progrès en génie des Procédés. No. 98 (2009) 2-910239-72-1.Ed.GP.Paris, France.*
18. Kaddour O., Gherbi A., Boucenna A.,and Kolesnikov I.M. Production of olefin and aromatic hydrocarbons by pyrolysis of gas condensate. Chemistry and technology of fuels and Oil. *Vol. 45, No. 6 (2009), pp. 440-442.*
19. Kaddour O., Production of olefin a.8nd aromatic hydrocarbons by pyrolysis of gas condensate.Chemistry and Technology of Fuels and Oils.,KhemiyaiTechnologiyaTopliviMasel*, Vol.45, No. 6, (2009) pp.38-39.*
20. Bachari, K., Saadi, A., Halliche, D., &Cherifi, O. Étude mécanistique de la réaction d'alkylation du toluène par le chlorure de benzyle en présence des catalyseurs silicates mésoporeux dopés par le zinc. *Comptes Rendus Chimie, Vol 12, No. 6, (2009) pp. 699-705.*
21. Kouachi, K., Lafaye, G., Especel, C., Cherifi, O., &Marécot, P. Preparation of silica-supported cobalt catalysts from water-in-oil microemulsion for selective hydrogenation of citral. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical Vol. 308, No.1, (2009) pp. 142-149.*
22. Boudjemaa, A., Auroux, A., Boumaza, S., Trari, M., Cherifi, O., &Bouarab, R. Hydrogen production on iron–magnesium oxide in the high-temperature water-gas shift reaction. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters, Vol. 98, No.12, (2009) pp.319-325.*
23. Bachari, K., Saadi, A., Halliche, D., &Cherifi, O. Étude mécanistique de la réaction d'alkylation du toluène par le chlorure de benzyle en présence des catalyseurs silicates mésoporeux dopés par le zinc. *Comptes Rendus Chimie,Vol. 12, No. 6, (2009) pp. 699-705.*

24. Bachari K., Saadi A., Halliche D., Cherifi O., Kinetics study of the alkylation reaction of toluene by benzyl chloride in the presence of zinc-containing mesoporoussilicas catalysts.*Comptesrendus de chimie, 12 (2009) 699-705*
25. Ikkour, K., Sellam, D., Kiennemann, A., Tezkratt, S., &Cherifi, O. Activity of Ni Substituted Ca-La-hexaaluminate*Catalyst in Dry Reforming of Methane. Catalysis letters, Vol. 132, No. 1-2, (2009) pp.213-217.*
26. Lanasri, K., Saadi, A., Bachari, K., Halliche, D., &Cherifi, O. Gas phase hydrogenation of benzaldehyde over supported copper catalysts. Effect of copper loading. *Studies in Surface Science and Catalysis, 174, (2008) pp. 1279-1282.*
27. Bachari, K., Touileb, A., Touati, M., &Cherifi, O. Catalytic properties of Ga–HMS- n materials in the tertiary butylation of phenol. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Vol. 294 No. 1, (2008) pp. 61-67.*
28. Tahir, N., Abdelssadek, Z., Halliche, D., Saadi, S., Chebout, R., Cherifi, O., &Bachari, K. (2008). Mg-Fe-hydrotalcite as catalyst for the benzylation of benzene and other aromatics by benzyl chloride reactions. *Surface and Interface Analysis*, *40*(3-4), 254-258.
29. Bachari K., Saadi A., Halliche D., Cherifi O., Study of the benzylation of aromatics on nickel-containing mesoporous materials, *Topics in Chemistry and Material Science: Advanced micro-and mesoporous materials, Book, Heron Press (2008) pp. 20-30.*
30. AbdelssadeK Z., Touahra F., Bachari K., Saadi A., Halliche D., Cherifi O , Synthesis, characterization and application of ni/mg/al/(la) hydrotalcites in methane dry reforming, *Topics in Chemistry and Material Science: Advanced micro-and mesoporous materials, Book, Heron Press (2008) pp. 60-67.*
31. Tahir, N., Abdelssadek, Z., Halliche, D., Saadi, A., Cherifi, O., &Bachari, K. Study of the benzylation of aromatics over Mg-Cr-hydrotalcite catalysts.*Studies in Surface Science and Catalysis, 174, (2008) pp. 1287-1290.*
32. Lanasri, K., Saadi, A., Bachari, K., Halliche, D., &Cherifi, O. Gas phase hydrogenation of benzaldehyde over supported copper catalysts. Effect of copper loading. Studies in Surface Science and Catalysis, 174(2008) pp. 1279-1282.
33. Halliche, D., Cherifi, O., Taarit, Y. B., &Auroux, A. Catalytic reforming of methane by carbon dioxide over nickel-exchanged zeolite catalysts. *Kinetics and Catalysis*, Vol. *49*, No. 5,(2008) pp. 667-675.

I.7.2 Publications nationales :

1- Belhadi, A., &Cherifi, O. Effet des ajouts metalliques sur les catalyseurs a base de nickel supportes sur silice, dans la reaction de vaporeformage du methane. *Journal of the Algerian Chemical Society/Journal de SociétéAlgérienne de Chimie* Vol. *19,* No. 1 (2009).
2- Boukoberine, Y., & Hamada, B. On the temperature programmed reduction characterization of the CoMo/γ-Al2O3+(x)CuY catalysts: *the dynamic interconversion behavior* (2013).[3]

3 Archives du laboratoire de Synthèse Pétrochimique, Université de Boumerdes-2015.

Chapitre 1 : lieu de stage, laboratoire de synthèse pétrochimique.

Chapitre 2 :

Le carburéacteur.

II. Le carburéacteur :

II.1 Introduction :

Chapitre 1 : lieu de stage, laboratoire de synthèse pétrochimique.

Le raffinage du pétrole est la transformation du pétrole brut en produits pétroliers finis. Sans transformation, le pétrole brut ne possède qu'une faible utilité.

A travers la séparation et la transformation de ses composants, le raffinage permet d'en extraire aussi bien des produits nécessaires aux activités de la vie courante (chauffage, transport, cuisine…) que des produits dérivés utilisés dans des processus industriels (pétrochimie, revêtements routiers, carburants, combustibles…).

Cette gamme de produits illustre l'importance du raffinage dans l'économie. La grande variété de produits issus du pétrole brut s'explique notamment par la richesse de ses composants, aux propriétés chimiques multiples.[4]

La complexité d'une raffinerie se traduit par le nombre d'unités de fabrication. Ces unités utilisent des procédés physiques ou chimiques que l'on peut classer en trois catégories : les procédés de séparation, les procédés de conversion et les procédés d'épuration.

Ainsi, le processus continu d'une raffinerie simple comporte d'abord une épuration du pétrole brut, puis une séparation par distillation en produits blancs (distillats légers et moyens) et en produits noirs (résidus lourds). Les produits légers sont convertis en essences pour l'automobile. Une épuration finale est pratiquée sur les produits blancs.

Le kérosène ou appelé aussi carburéacteur ou jet fuel, c'est l'un des produits issu du raffinage du pétrole brut de classe carburant, l'implication de ce produit blanc dans l'économie de tout pays est incontestable.

D'un point de vue chimique le kérosène est un produit classé léger ; vu sa composition chimique riche en hydrocarbures de la fraction C_{10}-C_{14}.

En Algérie, sa production s'effectue dans 4 raffineries : la raffinerie d'Arzew, raffinerie d'Alger, raffinerie de Skikda et celle de Hassi Messaoud.

II.2 L'outil de Raffinage en Algérie :

4 (http://www.ufip.fr/activites/raffinage/comment-fonctionne-une-raffinerie, 2011)

Chapitre 1 : lieu de stage, laboratoire de synthèse pétrochimique.

L'outil de raffinage en Algérie dispose actuellement de six raffineries en cours d'exploitation (Alger, Arzew, Skikda (RA1K et Topping condensat), Hassi-Messaoud et Adrar).

La capacité de traitement annuelle s'élève à 27 millions de tonnes.

De par ses caractéristiques, l'industrie du raffinage est assujettie aux évolutions et mutations qui sont entrains d'être opérées sur le marché national et international essentiellement en termes d'offre et de demande de produits pétroliers sur le plan qualitatif et quantitatif.

Dans ce cadre, les trois grands projets de réhabilitation de raffineries ont été lancés en 2009 visant à l'augmentation des capacités.

Tableau II.1 : Capacité de traitement des raffineries en Algérie.

Raffineries	Capacité en millions tonnes/an	
	Avant Réhabilitation	Après Réhabilitation
Raffinerie de Skikda (RA1.K)	15,000	16,500
Raffinerie d'Arzew (RA1.Z)	2,500	3,750
Raffinerie d'Alger (RA1.G)	2,700	3,645
Topping Condensat (RA2.K)	5,000	5,000
Raffinerie de Hassi-Messaoud (RHM)	1,200	1,200
Raffinerie d'Adrar	0,600	0,600
Total	**27,000**	**30,695**

De plus, un important programme de développement a été lancé pour augmenter les capacités de l'outil de raffinage avec la construction de cinq nouvelles raffineries d'une

capacité totale de 30 millions tonnes par an (quatre raffineries d'une capacité de traitement de 5 millions tonnes par an chacune et une raffinerie d'une capacité de traitement du brut lourd de 10 millions tonnes par an.

Ainsi, ces programmes de réhabilitation des raffineries et de développement permettront de porter la capacité de traitement de brut de 27 millions tonnes/an actuellement **à 60 millions** tonnes/an à long terme[5].

II.3 Sources Locales de Production de Produits Pétroliers :

L'Activité Exploration-Production(E&P) couvre les activités de recherche, d'exploration, de développement et de production d'hydrocarbures. Elles sont assurées par Sonatrach seule, ou en association avec d'autres compagnies pétrolières.

Les sources locales de traitements et fractionnement du pétrole se situent en amont et en aval, et traitent les produits pétroliers suivants :

1- **Carburants :**

- RA1K : raffinerie de Skikda.
- RA1G: raffinerie d'Alger.
- RA1Z : raffinerie d'Arzew.
- RHM : raffinerie de Hassi-Messaoud.

2- **Gaz de Pétrole Liquéfiés (GPL) :**

- GP1Z : Complexe de séparation des GPL n°1 d'Arzew
- GP2Z : Complexe de séparation des GPL n°2 d'Arzew.
- RA1K : Raffinerie de Skikda
- RA1Z : Raffinerie d'Arzew
- RA1G : Raffinerie d'Alger.
- Unité de séparation des GPL d'Adrar.
- Unités de séparation des GPL de Hassi R'Mel

3- **Lubrifiants :**

- RA1Z : Raffinerie d'Arzew.

4- **Aromatiques :**

- RA1K : Raffinerie de Skikda.

5- **Bitume :**

- RA1K : Raffinerie de Skikda.

5 (http://www.energy.gov.dz/francais/index.php?page=raffinage, 2014)

- RA1Z : Raffinerie d'Arzew.[6]

II.4 Le carburéacteur :

Le kérosène est un dérivé de la distillation du pétrole brut, issu d'une distillation entre **150 et 250°C**, dite « coupe kérosène ». Selon l'origine du pétrole, la coupe kérosène ne donne pas le même résultat et des normes ont été définies pour le standardiser.

Le kérosène le plus répandu est le Jet A1 défini par la norme internationale AFQRJOS.

Il appartient à la classe nommée « pétroles lampants » et nécessite des précautions de manipulation et d'utilisation. Ces précautions sont définies par des organismes internationaux certifiés parmi eux : l'INRS

II.4.1 Composition chimique :

Une chromatographie en phase gazeuse sur le Jet A1, révèle un carburant contenant plus de 1000 espèces.

Les forts pics de signaux visibles sur cette chromatographie (figure 1) sont des alcanes. Le pic le plus intense, autour de l'abscisse 6200 est du n- undécane.

6 (http://www.energy.gov.dz/francais/index.php?page=sources-locales-de-production-de-produits-petroliers, 2014)

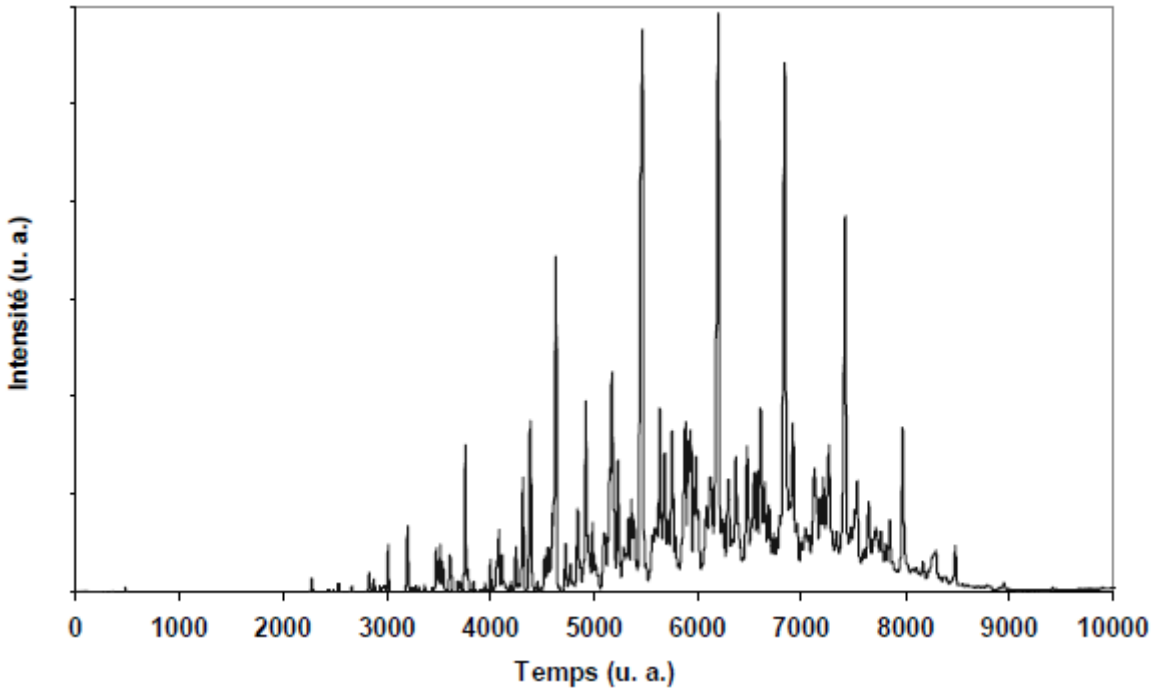


Figure II-1 : Chromatographie en phase gazeuse du Jet A1.

II.4.2 Classification des divers carburéacteurs :

Dans le marché mondial, le produit le plus répandu est le TR 0 ou le JP-8, aux Etats Unis le carburant correspondant, de mêmes caractéristiques est le Jet A1.

Les militaires utilisent un carburéacteur plus volatil appelé le TR 4, JP-4, Jet B pour faciliter le démarrage en un temps très court.

On trouve un autre type de kérosène couramment confondu avec le Jet A1 : il s'agit du Jet A, carburant civil américain. La différence entre le Jet A1 et le Jet A, réside dans la teneur maximale en aromatiques, 25% pour le Jet A1, contre 20% pour le Jet A. Il faut en outre noter que le point de fusion du Jet A est de -40°C, alors que celui du Jet A1 est de -47°C.

Il existe par contre d'autres carburants sous l'appellation kérosène, qui peuvent être très différents du Jet A1. Citons encore le JP-10 qui est un carburant mono-composé, l'exo-tetrahydrodicyclopentadiène, utilisé pour les missiles.

Tableau II.2: Caractéristiques des carburants pour l'aviation Américaine[7]

	Jet A	Jet B	JP-4 (USAF)	JP-5 (USN)	JP-8 (USAF)
Aromatiques, Vol. % (max)	25	25	25	25	25
Soufre total, masse % (max)	0,3	0,3	0,4	0,4	0,3
Point d'ébullition finale, °C (max)	300	/	270	300	300
Point éclair, °C	38	/	/	60	38
Densité à 15 °C, kg/m3	775-840	751-802	751-802	788-845	775-840
Point de congélation, °C	-40	-50	-58	-46	-47
Énergie de combustion, MJ/kg (min)	42,8	42,8	42,8	42,6	42,8

Tableau II.3 : Caractéristiques du carburant Jet A1[8].

	États-Unis	Royaume-Uni	international	Russie	Chine
Spécification	ASTM D1655	DEF STAN 91-91	Checklist	GOST 10227-86	GB 6537-94
Acidité totale en mg de KOH/g (max)	0,1	0,015	0,015	0,009	0,015
Aromatiques, Vol. % (max)	25	22	22	22 (masse %)	20
Soufre total,					

7 (Aviation and Other Gas Turbine Fuels, « Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology »,, 1992)

8 (Aviation Turbine Fuels, « Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry », 2000)

masse % (max)	0,3	0,3	0,3	0,25	0,2
Point d'ébullition final max °C	300	300	300	98 % de distillat à 250 °C	300
Point éclair °C	38	40	40	33	38
Densité à 15 °C, kg/m^3	775-840	775-840	775-840	775 à 20 °C	775-830 à 20 °C
Point de congélation, °C	-47	-47	-47	-50	-47
Énergie de combustion, MJ/kg min	42,8	42,8	42,8	42,9	42,8

II.4.3 Principe de combustion du carburéacteur :

Contrairement au moteur à piston, les réacteurs d'avion sont parcourus par un écoulement gazeux continu, le déplacement de l'appareil étant assuré par une poussée du au moment cinétique des gaz d'échappement. Les caractéristiques chimiques relatives à l'auto-inflammation ne présentent donc pas ici d'intérêt particulier.

Les propriétés déterminantes du carburéacteur seront plutôt liées à la préparation du mélange air-carburant, au rayonnement de la flamme et à la formation éventuelle de dépôts de carbone.

En outre, compte tenu des conditions d'emploi en haute altitude, on conçoit que le carburéacteur doit rester totalement liquide à très basse température.

Enfin, dans des conditions particulières, plus précisément sur les avions supersoniques, on exigera un carburéacteur à une grande stabilité thermique.

II.4.4 Les types de combustion du carburéacteur:

II.4.4.1 Turboréacteur :

Il produit le maximum de poussée en éjectant le maximum de gaz à la vitesse la plus élevée possible, par la tuyère.

Une masse d'air importante entrant dans le réacteur à une vitesse V1 et en sortant à une vitesse V2 telle que V2 >> V1 produit une force de réaction utilisée comme force de poussée propulsive.

L'admission de l'air servant à la propulsion se fait à travers la buse d'entrée qui peut être à géométrie variable sur certains avions afin de permettre le vol supersonique.

Aspiré par le fan puis comprimé via un compresseur axial, l'air est réchauffé et passe en partie à travers la chambre de combustion où il est mélangé avec du kérosène pulvérisé qui s'enflamme spontanément.

À la suite de cette combustion, il se produit alors une forte dilatation des gaz brûlés dont une partie, par leur détente dans la turbine, permet l'entrainement du compresseur, du fan et des accessoires nécessaires au fonctionnement du réacteur.

Le reste des gaz brûlés est transformé en énergie de pression derrière la turbine puis en énergie cinétique par effet Venturi dans la tuyère dont la section peut être variable en fonction du domaine de vol (convergente en subsonique ou divergente en supersonique) afin de réaliser la poussée permettant le mouvement de l'avion vers l'avant.

L'écoulement de l'air est maintenu subsonique au sein du réacteur dans tout le domaine de vol et le fonctionnement du réacteur continu tant qu'il y a injection de carburant.

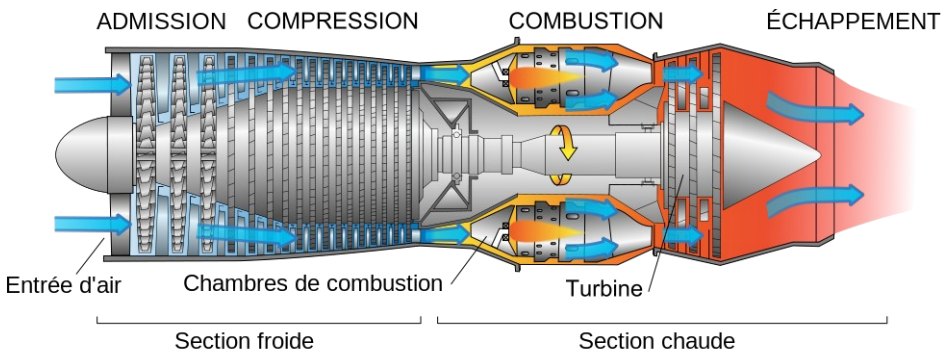


Figure II-2 : Schéma en coupe d'un turboréacteur montrant son principe de fonctionnement.

II.4.4.2 Turbopropulseur :

Un turbopropulseur met en rotation une hélice tout en perdant le minimum d'énergie dans les gaz échappement. Il est donc très similaire au fonctionnement du turbomoteur équipant les hélicoptères.

Par sa conception, le turbopropulseur obtient le maximum d'énergie possible pour faire tourner l'arbre de l'hélice, les gaz d'échappements ayant une température relativement faible et une vitesse d'éjection très réduite. Cette rotation de l'arbre moteur est renvoyée vers l'hélice au travers d'un réducteur mécanique. La poussée résiduelle d'échappement des gaz

est faible (moins de 10 %), la majeure partie de la poussée étant produite par l'hélice avec un bien meilleur rendement qu'un réacteur classique, mais avec l'inconvénient de ne pas pouvoir approcher les vitesses supersoniques, du fait du risque de dépasser la vitesse limite en bout de pale d'hélice.[9]

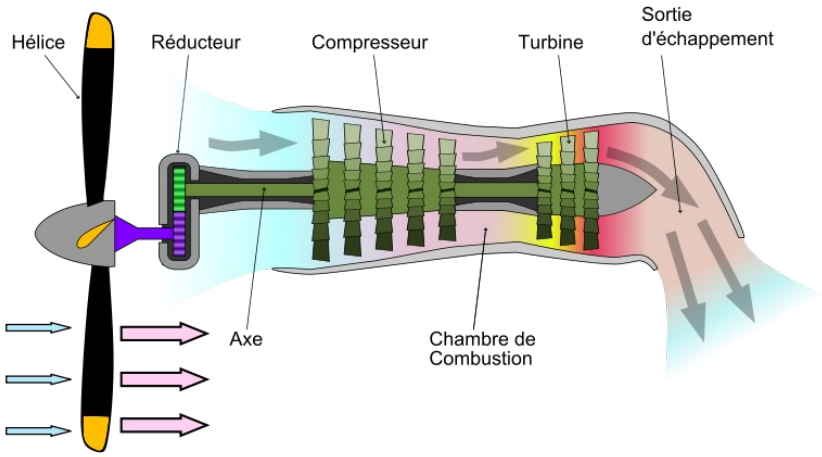


Figure II-3 : Schéma en coupe d'un turbopropulseur montrant son principe de fonctionnement.

II.4.5 Propriétés physico-chimiques :

Pour que la combustion se déroule d'une façon satisfaisante, le carburant doit se vaporiser rapidement et se mélanger intimement à l'air, bien que le dessin du dispositif d'injection et de la chambre de combustion joue un rôle très important.

Des propriétés physiques comme la volatilité, la viscosité et la densité agissent, elles aussi notablement, sur la qualité de pulvérisation et la pénétration du Jet ainsi le rayon d'action.

Ces considérations justifient la fixation de spécifications relatives à la masse volumique (entre 0.775 et 0.840 kg/l), à la courbe de distillation (plus de 10% distillés à 204 c° et un point final inférieur à 300 c°) et à la viscosité cinématique (inférieure à 8mm^2/s à -20 c°).

II.4.5.1 Composition fractionnaire (distillation ASTM) :

Elle peut être déterminée par la distillation ASTM, par exemple le TR 0 (appellation française) qui alimente les avions civiles et commerciales se distille entre 165 c° et 240 c°, alors que le TR 4, constitué par une coupe plus large, contenant plus de légers, avec un point initial de 65 c° est réservé à l'aviation militaire.[10]

Pratiquement, la distillation s'effectue dans un appareil de distillation contenant un ballon 100 cm^3 ou on chauffe le kérosène à une vitesse déterminée, les vapeurs

9 (https://fr.wikipedia.org/wiki/Turbor%C3%A9acteur#cite_note-hew-14, 2009)

10 (Dans Wuirhier, Raffinage et Génie chimie (pp. 27). (1972). Paris.

formées sont condensées dans un tube en cuivre baignant dans un mélange eau-glace, puis recueillies dans une éprouvette graduée. On note la température à laquelle apparaisse la première goutte c'est le point initial, ensuite la température est relevée régulièrement lorsque 5, 10, 20, …, 90 et 95% du produit sont distillés.

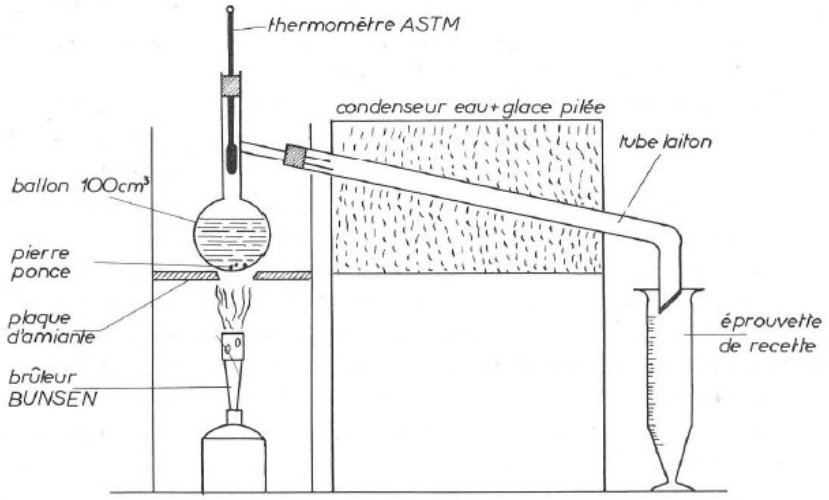


Figure II-4 : schéma d'appareil de distillation ASTM.

On mesure la quantité restante dans le ballon sa représente le résidu r %, le volume recueilli dans l'éprouvette est le distillat d %, avec soustraction on aura les pertes p % qui correspondent aux vapeurs qui n'ont pas été condensés, donc le pourcentage des pertes est liée à la teneur du produit en légers.

d + p + r =100 %

Ensuite les résultats obtenus sont réuni dans un graphe qu'on appelle courbe ASTM

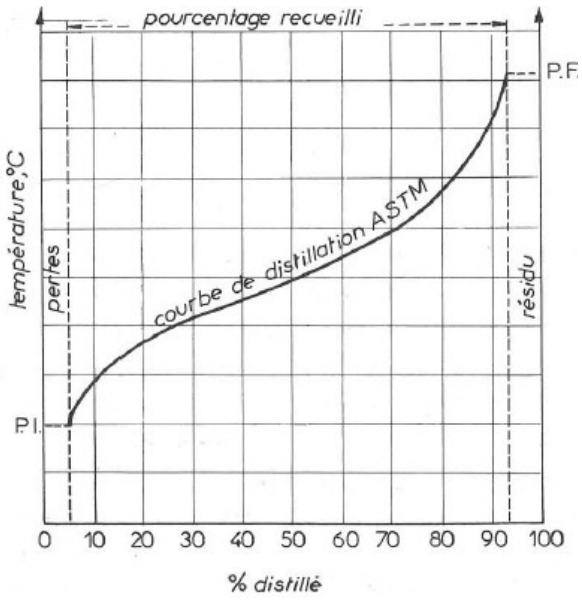


Figure II-5 : *Courbe de distillation ASTM du carburéacteur.*

II.4.5.2 Densité :

Dans l'industrie pétrolière on utilise la masse volumique relative, c'est le rapport de la masse d'un certain volume du kérosène à la température de 20 c° sur la masse d'un même volume d'eau à 4 c°.

$$d_4^{20} = \frac{\text{poids d'un volume de produit à } 20^o}{\text{poids du même volume d'eau à } 4^o} = \text{masse volumique}$$

Si on mesure la densité à une température t différente de 20 c°, on utilise cette formule pour la correction :

$$d_4^{20} = d_4^t \pm K\ (t - 20)$$

Ou k : coefficient dépendant de la densité du kéroène selon le tabeau-1 dans l'annexe.

Il existe plusieurs méthodes de mesure de la masse volumique (densité) en citant une mesure automatique par densimétre electronique ou manuelle par picnométre. Pour le kérosène sa se situe aux environs de 0.800.

La densité conditionne directement le rayon d'action de l'avion, on a intérêt à utiliser des carburéacteurs de densité élevée pour avoir le maximum d'énergie, mais sa ne doit pas étre obtenue par des fractions plus lourdes qui peuvent diminuer la combution.

II.4.5.3 Poids moléculaire moyen :

Des modèles de combustion imposent forcément de connaître ou d'estimer la composition du carburant. En général, il s'agit de schémas réduits comportant 15 à 20 espèces chimiques utilisant des carburants composés d'un petit nombre de constituants, jusqu'à quatre pour les études les plus récentes. Après analyse chimique, on considère que le Jet A1 a pour formule brute approximative $C_{11}H_{22}$, ce qui donne une masse molaire de 154 g/mol. Les alcanes présents dans ce kérosène sont essentiellement de types C_{10} à C_{13}, alors que les aromatiques et les cyclanes (ou naphtènes) sont des C_9 et C_{10}, pour la plupart[11].

II.4.5.4 Tension de vapeur :

Comme on a cité précédemment, la tension de vapeur n'intervient pas dans le cas des carburéacteurs militaires.

L'essai normalisé est défini par la norme NF M07-007.

---

11 (Détection du kérosène par imagerie de fluorescence induite par laser, pour application sur foyer aéronautique, 2004)

Pour les carburéacteurs civils, elle doit être comprise entre 140 et 210 g/cm^2 pour éviter la vaporisation qui provoque à haute altitude et sous basse pression des bouchons de vapeur, sans mentionner les pertes des vapeurs.

En outre, la présence des légers est nécessaire pour l'allumage du réacteur au sol, surtout s'il y a pas le dispositif de préchauffage de l'alimentation, dans le cas des carburéacteurs militaires le but est de minimiser le temps de démarrage au minimum possible.

En pratique on la mesure par la bombe de Reid, qui comprend une cuve à échantillon, une chambre à air représentant quatre fois le volume de la cuve, un bain thermostatique à 100 F° et un manomètre comme le montre la Figure II-6.

On remplit la cuve, on la connecte à la chambre d'air. L'ensemble est agité convenablement et placé dans le bain thermostatique, le manomètre est bronché au sommet de la chambre à air et donne la T.V.R en g/cm^2.

La valeur de T.V.R donnée n'est pas la valeur finale, car le test est effectué en présence d'air, il existe par contre une relation qui donne la valeur réelle à partir de la valeur mesurée expérimentalement.

La mesure de la T.V.R est très importante car elle indique d'une manière indirecte, la teneur en produits légers qui conditionne la sécurité au cours du transport, les pertes de stockage et la volatilité des produits pétroliers, ainsi la facilité de démarrage.

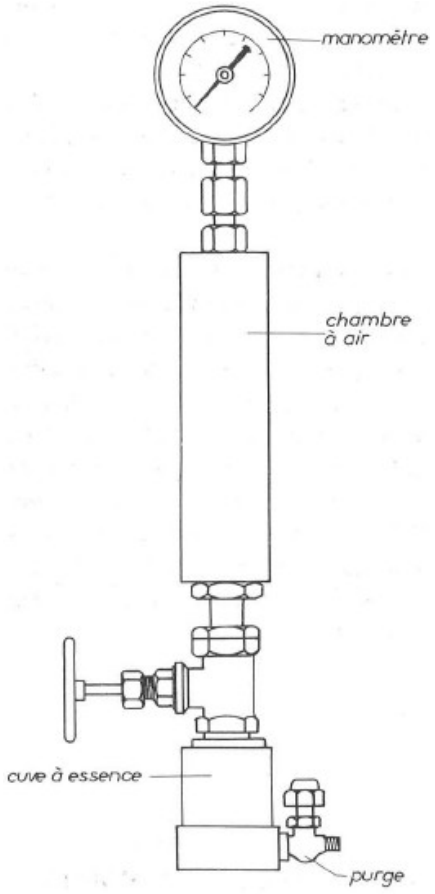


Figure II-7 : Schéma d'appareil de mesure de T.V.R

II.4.5.5 Point d'aniline :

Le point d'aniline se définit comme la température la plus basse à laquelle deux volumes égaux d'aniline ($C_6H_5NH_2$) et de kérosène à examiner sont complétement miscibles, la rupture de miscibilité se manifeste par l'apparition d'un trouble net.

La méthode de mesure du PA est décrite dans la norme iso 2977, le mélange d'aniline et kérosène est chauffé sous agitation dans un tube à essai jusqu'à miscibilité complète, puis laissé lentement refroidir pratiquement 1c°/min avec maintien de l'agitation jusqu'à apparition de trouble.

La valeur du PA donne une approximation de la teneur en composés aromatiques dans le kérosène, étant donné que la miscibilité de l'aniline, qui est également un composé aromatique suggère la présence de composés analogues (à savoir aromatiques), plus le point d'aniline est bas, plus la teneur en composés aromatiques dans le kérosène est importante évidemment une plus haute température pour assurer la miscibilité.

II.4.5.6 Teneur en aromatique :

On estime que la teneur en aromatique doit être inférieure à 25% pour limiter la formation des dépôts de carbone, de plus les hydrocarbures à un rapport C/H élevé brulent moins que les chaines paraffiniques, ainsi pour assurer une longévité des matériaux constituants la chambre de combustion, la turbine et la tuyère ; pratiquement la teneur est réduite moins de 20% pour le Jet A1.

Le carburéacteur à ces spécifications génère un minimum de 40 million de joules/kg comme valeur de pouvoir calorifique pour déplacer des tels énormes appareils.

II.4.5.7 Teneur en eau :

Les carburéacteurs doivent être exempts d'eau en suspension. Mais la solubilité d'eau dans les hydrocarbures bien que très faible n'est pas négligeable.

La Figure II-7 montre en effet qu'à 30 c° le kérosène est saturé par environ 0.01% en poids d'eau provenant des divers traitements, même si à -20 c° la solubilité devient théoriquement pratiquement nulle mais on traite considérablement les carburéacteurs par des matières absorbantes telles que les silicagels ou le charbon actif.

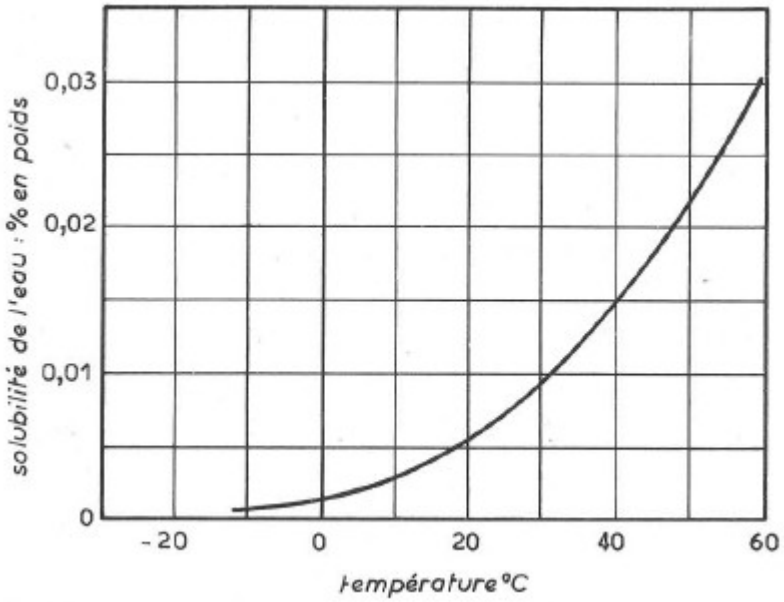


Figure II-8 : courbe de solubilité de l'eau dans le kérosène.

II.4.5.8 Point de congélation :

Le point de congélation du kérosène ou le point d'écoulement est la plus basse température à laquelle le kérosène contenu dans un tube d'essai ne s'écoule pas lorsque celui-ci est incliné.

C'est une caractéristique particulièrement importante pour le kérosène puisqu'il est utilisé à des hauteurs élevées ou la température est de l'ordre – 40 c°, à ces températures, l'eau devient moins soluble (comme le montre la Figure II-8), dépose sous forme de fines gouttelettes qui commencent à geler dès que la température atteint 0 c. Pour pallier cet inconvénient, il est possible d'ajouter des additives anti-glaces qui absorbent l'eau et abaissent le point de congélation. Ces produits utilisés à dose maximale de 1500 ppm sont des éthers-alcools.

Le Point de congélation augmente avec l'élévation de la teneur en paraffine.

La plupart des substances ont approximativement le même point de congélation que le point d'écoulement. Cependant, plusieurs substances ont la caractéristique de pouvoir être en surfusion et peuvent donc geler à une température inférieure à leur point de congélation théorique.

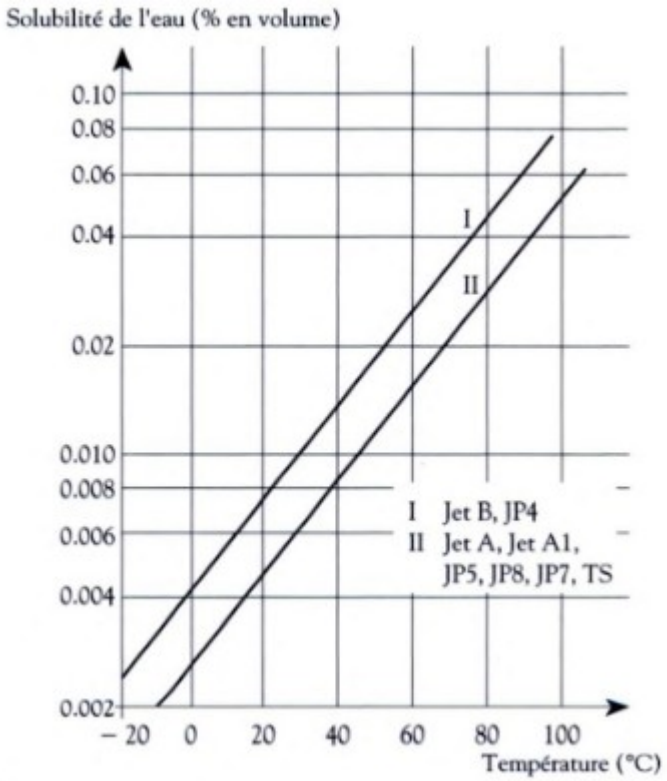


Figure II-9 : Solubilité de l'eau dans les carburéacteurs en fonction de la température.

II.4.6 Propriétés chimiques :

Afin de maintenir un rendement énergétique élevé et assurer une longévité des matériaux constituant la chambre de combustion, la turbine et la tuyère, il est nécessaire d'obtenir une flamme claire minimisant les échanges de chaleur par rayonnement et limitant la formation de dépôts de carbone.

Ces qualités sont déterminées par deux procédures fournissant respectivement le point de fumée et l'indice de luminométrie.

II.4.6.1 Point de fumée :

Il correspond -pour une lampe à mèche normalisée- à la hauteur maximale possible de la flamme sans formation de fumée. Les valeurs couramment obtenues sont comprises entre 10 et 40 mm et les spécifications du TR 0 fixent un seuil minimal de 25 mm.

Le point de fumée est directement lié à la structure chimique du carburant, il est élevé et satisfaisant avec les paraffines linéaires, plus faible avec les ramifiées et plus bas encore avec les naphtènes et les aromatiques.

II.4.6.2 Indice de luminométrie :

C'est une caractéristique de moins en moins utilisée, il se détermine sur lampe normalisée citée précédemment, mais équipée en outre de thermocouples permettant de mesurer les des températures correspondant à différentes hauteurs de flamme et d'une cellule photo-électrique afin d'évaluer la luminosité

Le carburéacteur testé est comparé à deux hydrocarbures purs : la tétraline et l'isooctane auxquels on attribue respectivement les indices 0 et 100. Les valeurs couramment observées sur les produits commerciaux varient le plus souvent entre 40 et 70 ; la spécification officielle est de 45 pour le TR 0.

La Figure II-10 montre que l'indice de luminométrie dépend directement de la teneur en composés monoaromatiques et diaromatiques. Pour cette raison, les spécifications fixent une teneur maximale en aromatiques à 20 %.

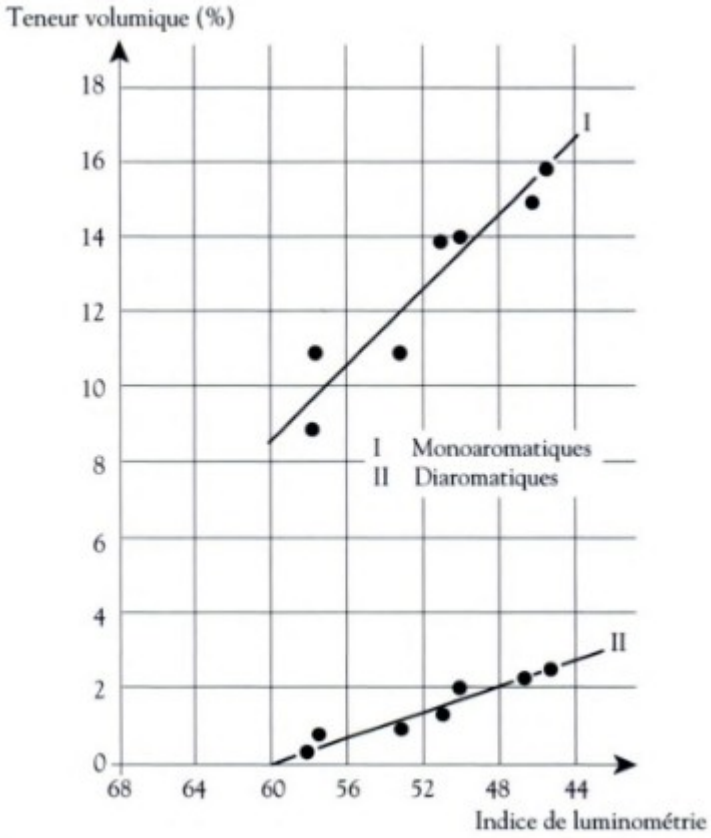


Figure II-11 : Indice de luminométrie de la flamme de combustion d'un carburéacteur

en fonction de sa teneur volumique en aromatique.

II.4.6.3 Stabilité thermique :

Le carburant circulant dans certaines zones chaudes de l'avion plus particulièrement lors des vols supersoniques où l'échauffement cinétique produit une élévation de température dans les réservoirs peut atteindre des températures très élevées. Il est donc nécessaire de contrôler la stabilité thermique des carburéacteurs.

La technique de mesure la plus connue pour estimer la stabilité thermique est appelée JFTOT-111 (Jet Fuel Thermal Oxidation Tester), elle exprime la tendance du carburant à former des dépôts sur une surface métallique portée à haute température. L'échantillon passe sous une pression de 34.5 bar et on mesure la différence de pression après une certaine durée.[12]

Figure II-12 : appareil JFTOT 111 en fonctionnement à Naftal Dar El Beida.

12 H.F. Eicke and V. Arnold, J. Colloid Interface Sci., 46 (1) (1974) 101-110. . (s.d.).(1992). Aviation and Other Gas Turbine Fuels, « Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology »,. NYC: (en) W. G. Dukek, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. (s.d.).

Chapitre 3 :

Les additifs.

III. Additifs :

III.1 Introduction :

Dans ce chapitre, on va énumérer les différents types d'additifs ajoutés sur les carburants.

Le nom **additif** (ou parfois « agent » suivi d'un terme) désigne une substance chimique souvent liquide ou en poudre, qui est en général introduite avant ou pendant la mise en forme d'un matériau, une substance ou d'un carburant, pour apporter ou améliorer une (ou parfois plusieurs) propriété(s) spécifique(s).

Certains additifs sont très onéreux. L'incorporation en masse est faible, quelques % au maximum, à la différence d'une charge. Les additifs sont compatibles avec le système pour

obtenir un mélange homogène et stable aux conditions de mise en forme (en particulier à la température) et au cours du temps.

Ils peuvent être utilisés pour obtenir un effet positif en phase de production, stockage, traitement, pendant et après la phase d'utilisation du produit.

On peut distinguer :

- Les additifs alimentaires, qui permettent par exemple d'ajouter un goût, une couleur, une texture à un aliment, ou d'améliorer sa conservation ;
- Les additifs pour matières plastiques. La masse molaire des additifs est en général faible par rapport à celle du polymère ; ils peuvent les rendre plus souples, plus élastiques, plus résistant aux ultraviolets ou à la chaleur, … etc.
- Les additifs pour peintures, vernis, laques, … etc. ;
- Les additifs pour carburants (exp : additif anti-glace pour carburant aviation, plomb tétraéthyle , 1,2-dibromoéthane et 1,2-dichloroéthane dans l'essence plombée, … etc).
- Les additifs pour huiles de lubrification (exp : disulfure de molybdène MoS_2).
- Les additifs pour bétons, qui peuvent les rendre plus étanches, ou permettre leur prise sous 0 °C, ou mieux résister à l'eau de mer, … etc.
- Des additifs des fluides de fracturation utilisés pour extraire le gaz de schiste.[13]

III.2 Additifs pour carburants :

Un additif pour carburant est un produit destiné à améliorer le carburant auquel il est ajouté avant que celui-ci soit commercialisé. Il peut s'agir d'un produit destiné à augmenter l'indice d'octane d'une essence, à réduire la corrosion d'un moteur, à lubrifier certaines pièces pour améliorer l'efficacité énergétique ou encore à rendre le moteur moins polluant.

Les principaux additifs sont des composés organiques ou organométalliques qui sont des «des agents séquestrants » ou désactivateurs de métaux, des inhibiteurs de corrosion, des additifs oxygénés ou au contraire des antioxydants. Certains additifs sont dangereux ou destructeurs pour le moteur s'ils ne sont pas eux-mêmes contrôlés par un autre additif.

Certains additifs sont très toxiques et/ou écotoxiques, même à faibles doses, et sont interdits ou réglementés dans certains pays ou pour certains usages. Il peut exister une incompatibilité entre additifs. Un additif peut être multifonction.

Certains d'entre eux sont à la fois utilisés dans les carburants et dans certains lubrifiants ou fluides hydrauliques.

13 https://fr.wikipedia.org/wiki/Additif

Chapitre 1 : lieu de stage, laboratoire de synthèse pétrochimique.

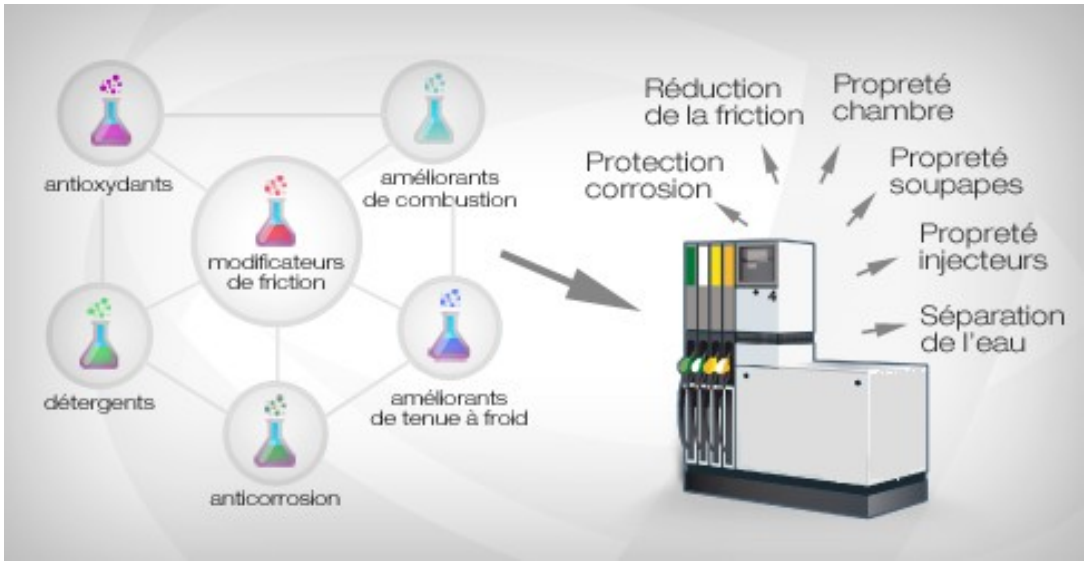


Figure III-13 : différents additifs ajoutés aux carburants

III.3 Types d'additifs pour carburants :

III.3.1 Additifs oxygénés :

III.3.1.1 Alcools :

- Méthanol (MeOH).
- Éthanol (EtOH).
- Alcool isopropylique (AIP).
- n-butanol (BuOH).

III.3.1.2 Éthers :

- Méthyl tert-butyl éther (MTBE), désormais interdit dans de nombreux états des États-Unis sur les routes, en grande partie à cause de ses impacts en termes de pollution de l'eau de surface, de puits ou des nappes à proximité des routes, zones de fuites accidentelles et surtout des stations essences ou des sites de stockage de carburant.
- Tert-Amyl methyl ether (TAME).
- Tertiary hexyl methyl ether (THEME).
- Éther éthyle tertiobutyle ou « ethyl tert-butyl ether » en anglais (ETBE).
- Tert-amyl éthyl éther (TAEE).
- Diisopropyléther (DIPE).

III.3.2 Antioxydants, stabilisants :

- Hydroxytoluène butylé (BHT, qui est aussi un additif alimentaire controversé).
- 2,4-Diméthyl-6-tert-butylphénol.
- 2,6-Di-tert-butylphénol (2,6-DTBP).
- p-Phénylènediamine ou paraphénylènediamine (PPD) ou 1,4-diaminobenzène
- Éthylènediamine ou 1,2-diaminoéthane.

III.3.3 Agents anticliquetis :

- Plomb Tétraéthyl, principal composant de l'essence plombée utilisé depuis 1923, très controversé en raison de ces effets toxiques et écotoxiques. Il est à l'origine d'une des pires pollutions par le plomb (90 % de toutes les sources de plomb émis dans

l'air aux États-Unis de 1923 à 2000 environ). Il est réputé banni de la plupart des États, mais est en réalité encore partout utilisé dans les carburants d'avion et de voitures de course ou de certains hors-bords, et de nombreux pays pauvres ou pétroliers n'ont pas réussi à l'interdire. Il est toujours produit, et vendu en grande quantité dans certains pays par l'entreprise Ethyl Corporation.
- Méthylcyclopentadiényle tricarbonyle de manganèse (MMT). C'est aussi un produit controversé en raison de la toxicité du manganèse au-delà de certains seuils.
- Ferrocène.
- Pentacarbonyle de fer.
- Toluène.
- Isooctane.
- Triptane ou 2,2,3-triméthylbutane, l'isomère de l'heptane ayant le meilleur indice d'octane (RON 112.1, MON 101.1)10.
- Méthanol.

III.3.4 Agents halogénés (décrassants) :

Ils sont également appelés « capteurs chimiques de métaux », « produits d'entraînement », « mangeurs de plomb ». Ces molécules sont indispensables dans l'essence plombée qui sans elles, le plomb détruirait les moteurs en les encrassant, mais elles contribuent à rendre le plomb encore plus polluant, car ces produits ont pour rôle de le maintenir en phase vapeur ou de nanoparticules et de le libérer ainsi vers l'atmosphère, sous forme des sels qui sont du bromure de plomb(II) et/ou du chlorure de plomb(II).

- Tricrésylphosphate (TCP) ou phosphates de tricrésyle (TCP), qui sont une famille d'organophosphorés, souvent hautement neurotoxiques. Ce sont aussi des agents antifriction et qui résistent aux très hautes pressions.
- 1,2-Dibromoéthane.
- 1,2-Dichloroéthane.

III.3.5 Colorants pour carburants :

Ce sont des solvants colorés très solubles dans les carburants, dont les plus communs sont :

- Solvent Rouge 19, 24, 26, etc.
- Solvent Yellow 124.
- Solvent Bleu 35, 79 ou 98 (le bleu 35 est par exemple utilisé en France pour le Diesel marin).
- Solvent Orange 86 (ou 1,4-dihydroxyanthraquinone, aussi dénommé quinizarine.

III.3.6 Biocides :

Des biocides tels le « biobor » sont parfois utilisés pour éviter la formation de biofilms microbiens dans certaines parties d'un moteur ou d'un circuit de carburant ou d'un réservoir de carburant. Mais plusieurs additifs (antidétonants) par exemple sont aussi de puissants biocides

III.3.7 Autres additifs de carburants :

- Éther et autres hydrocarbures inflammables ont beaucoup été utilisés comme agent d'aide au démarrage (ou « liquide d'allumage ») pour les moteurs difficiles à démarrer ou par temps froid (moteur Diesel, tondeuse à gazon, tronçonneuse, etc).
- Oxyde nitreux (parfois dit nitrous), qui est un oxydant utilisé en course automobile
- Nitrométhane, ou « nitro », qui est un carburant de compétition.
- Acétone principalement utilisé avec le méthanol au démarrage dans les moteurs de voitures de course.

- Caoutchouc synthétique butylé (sous forme de succinimide de polyisobutylène, détergent qui prévient l'encrassement des injecteurs de moteurs Diesel.
- Picrates. Ils sont chargés d'améliorer la combustion mais augmentent la consommation de carburant par les voitures.
- Tétranitrométhane. Il peut améliorer l'indice de cétane du carburant Diesel.[14]

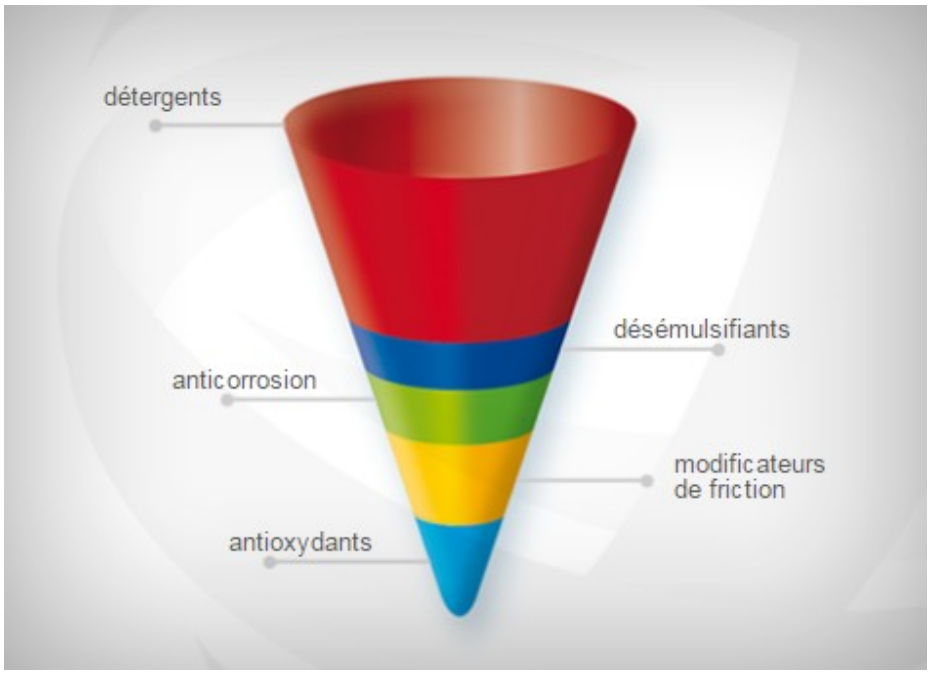


Figure III-14 : additifs ajoutés aux essences

14 https://fr.wikipedia.org/wiki/Additif_pour_carburant

Chapitre 1 : lieu de stage, laboratoire de synthèse pétrochimique.

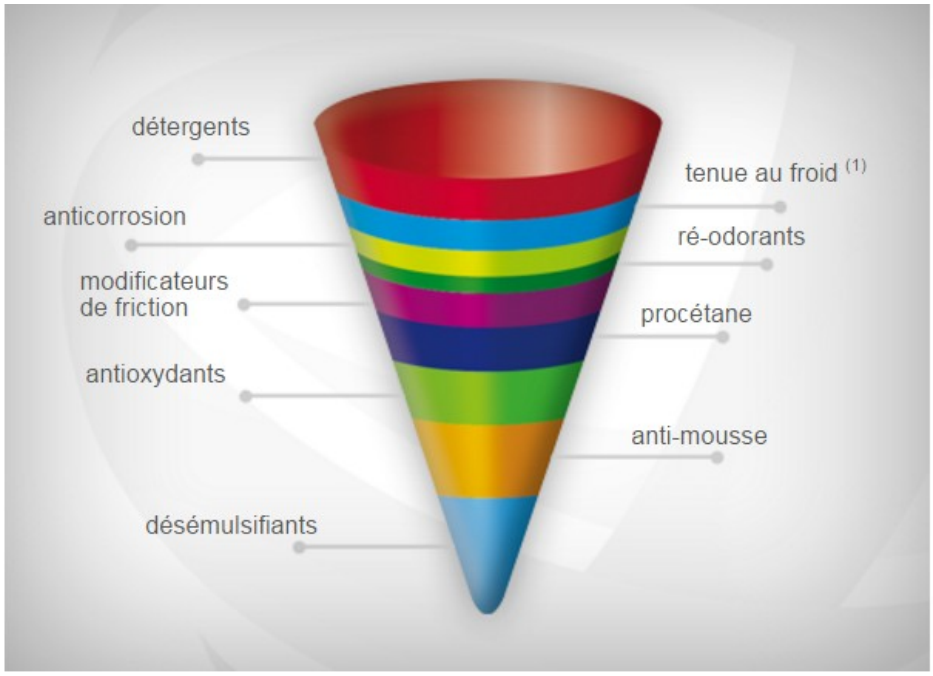


Figure III-15 : additifs ajoutés au gasoil

III.4 Additifs pour moteurs :

Les additifs pour moteurs, à ne pas confondre avec les additifs liquides pour carburants, ces additifs sont rajoutés lors de l'emploi du moteur automobile ou ils accompagnent les différents liquides dans le moteur.

Chaque véhicule fonctionne grâce à 3 fluides essentiels :

- le carburant
- l'huile
- le liquide de refroidissement

Dès les premiers kilomètres, ces fluides se dégradent naturellement et peuvent causer des dysfonctionnements divers allant jusqu'à la panne ou le vieillissement prématuré de l'automobile.

Tableau III.4: différents problèmes qui surviennent aux fluides du moteur.

Chapitre 1 : lieu de stage, laboratoire de synthèse pétrochimique.

CARBURANT		HUILE		LIQUIDE DE REFROIDISSEMENT	
Problèmes	Conséquences	Problèmes	Conséquences	Problèmes	Conséquences
Encrassement du circuit de carburant Présence d'eau Formation de bactéries Carburant plus « sec »	Fumées noires Surconsommation de carburant Corrosion Colmatage des filtres Grippage des injecteurs.	Espacement des vidanges Conditions de conduite difficile Variations de températures Usure des segments	Moins de protection contre l'usure de l'huile ancienne Usure prématurée du moteur Surconsommation d'huile due à un manque d'étanchéité des joints Fumées bleues	Formation de tartre Oxydation Gel	Fuites de liquide et absence de protection du moteur. Risque de surchauffe fatale

Pour chacun de ces problèmes, il existe une solution « additifs »

Toutefois, il est conseillé d'additiver ces fluides en préventif, avant que les ennuis ne surviennent.[15]

III.4.1 Carburant :

On peut y avoir plusieurs risques si le carburant ne contient pas d'additifs, causés par différents agents indésirables lors du fonctionnement du moteur :

- **Risques causés par l'eau :**

Sa présence est inévitable dans le carburant. Elle est due soit à des mauvaises conditions de stockage, soit à des contrastes de température dans le réservoir de l'automobile.

Les risques :

- Formation de bactéries qui colmatent les filtres et créent la panne.
- Formation de boues.
- Corrosion prématurée des injecteurs (risque de casse).
- Mauvais fonctionnement des injections récentes.

- **Risques causés par la mauvaise combustion du carburant :**

Une combustion parfaite réclame un mélange air/carburant parfait ; ce qui est rarement le cas. Il reste ainsi à l'issue de chaque combustion des résidus imbrulés qui forment des gommes et vernis sur les injecteurs ou les soupapes et empêchent la bonne circulation du carburant.

Les risques :

- Emissions de fumées noires (polluantes).

15 http://www.wynns.fr/a-quoi-servent-les-additifs

- Surconsommations de carburant.
- Trous à l'accélération.
- Démarrage difficile à froid.

III.4.1.1 Additifs détergents :

Ils décollent la saleté, la maintiennent en suspension et facilitent son évacuation.

Efficaces sur : résidus de combustion, boues, fumées noires.

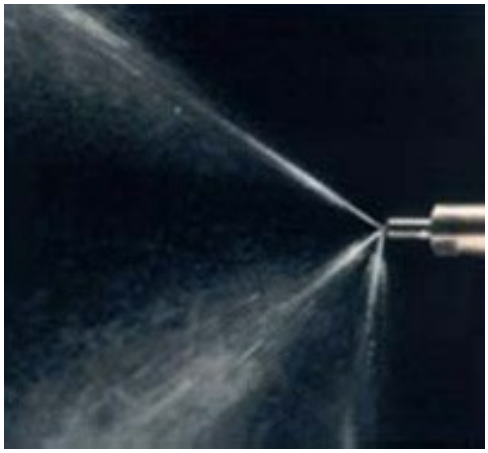


Figure III-16.a : Sans les additifs détergents injecteur sale.

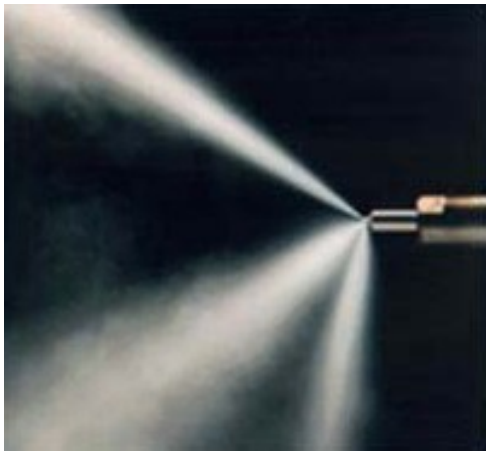


Figure III-4.b : Avec les additifs détergents Injecteur propre.

III.4.1.2 Des additifs desémulsifiants :

Ils séparent et transforment l'eau présente dans le carburant en minuscules gouttelettes qui se mélangent au carburant et deviennent sans danger pour les injections.

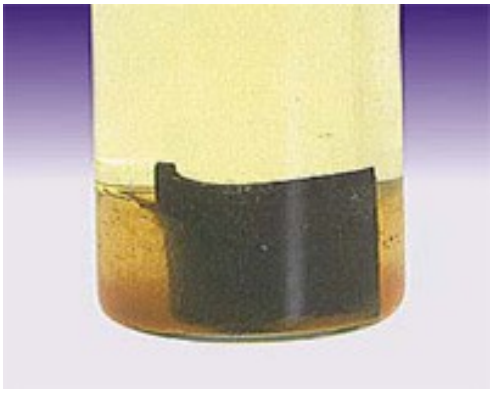


Figure III-5.b : Avec additifs désemulsifiants présence d'eau dans le carburant ,

Figure III-17.a : Sans additifs désemulsifiants Carburant intact

III.4.1.3 Des additives anti-corrosions :

Les additives anti-corrosions ajoutées au carburant préviennent la formation de corrosion sur les pièces métalliques.

Figure III-18 : une pièce métallique sans additif corrodée,

une autre avec additif non corrodée.

III.4.1.4 Des additifs ARS (Anti-Récession de Soupape) :

Ces additifs ont pour objectif la compensation de l'absence du plomb tétraéthyl dans les super qui présentait deux avantages d'importance : Une meilleure lubrification à température élevée et une meilleure étanchéité des soupapes sur leurs sièges.

Pendant la combustion du mélange air-essence dans le cylindre le Plomb tétraéthyl va libérer de l'oxyde de plomb. Ces dépôts sur les soupapes vont permettre : d'amortir le contact de fermeture de la soupape sur son siège et de lubrifier la queue de soupape (diminue le risque de grippage et l'usure).

III.4.1.5 Des additifs améliorant de combustion :

Ces additifs facilitent la combustion du carburant pour éviter les résidus imbrulés et les gaspillages de carburant, sont à base des composés oxygénés comme on a cité au début du chapitre.

III.4.1.6 Des améliorants de l'indice d'octane (pour l'essence) et des améliorants de l'indice de cétane (pour le gazole).

On cite Le plomb Tétraéthyl comme exemple pour les essences et le Tétranitrométhane pour le cas du gazole.[16]

16 http://www.wynns.fr/a-quoi-servent-les-additifs-carburants

Chapitre 1 : lieu de stage, laboratoire de synthèse pétrochimique.

III.4.2 L'huile :

Une huile à moteur sert à :

- Lubrifier = Empêcher le contact entre deux pièces en mouvement grâce à un film d'huile.
- Refroidir = Eviter les dégradations des pièces du moteur à cause de la chaleur.
- Nettoyer = Maintenir en suspension les particules imbrulées issues de la combustion.
- Protéger = Contre les hydrocarbures et l'oxydation.

Plusieurs facteurs accélèrent la dégradation de l'huile ou peuvent nuire à votre véhicule :

- L'espacement entre 2 vidanges : de « tous les 2500km » dans les années 60, il est passé à tous les 20 000km, voire 30000 km chez certains constructeurs.

  Risques :

  - Une huile trop ancienne ne joue plus correctement son rôle de protection et de lubrification.
- Les régimes de fonctionnement et les puissances des véhicules modernes de plus en plus élevés.

  Risques :

  - Sans une protection et une lubrification parfaite, le moteur risque de s'user plus rapidement, notamment lors des démarrages à froid ou dans les conditions de conduite extrêmes.
- Les variations des conditions climatiques qui peuvent souvent aller de -10 à +35°C dans une même région.

  Risques :

  - Détérioration des joints et risque de fuites d'huile.
  - Perte de compression due à une mauvaise étanchéité des segments.
  - Pollution (fumées noires).
  - Usure> bruits moteurs, perte de compression, perte de puissance.

III.4.2.1 Des additifs détergents :

Qui maintiennent en suspension les saletés présentes dans l'huile.

III.4.2.2 Des additifs Extrême Pression :

Traitent chimiquement les parois du moteur afin de renforcer le film d'huile et prévenir toute usure prématurée.

III.4.2.3 Des polymères :

Ils Agissent sur la viscosité de l'huile pour lubrifier aussi bien lors des démarrages à froid.

III.4.2.4 Des additifs anti-oxydant :

Dissolvent les résidus d'oxydation et empêchent leur reformation dans les huiles moteurs.

III.4.2.5 Des régénérants de joints en caoutchouc :

Préviennent et solutionnent l'origine de la plupart des fuites d'huile.[17]

III.4.3 L'eau de refroidissement :

Plusieurs facteurs accélèrent la dégradation du liquide de refroidissement ou peuvent nuire à votre véhicule :

- **Le Tartre :**

Si le tartre « dur » a tendance à disparaître aujourd'hui, le tartre « mou » reste un véritable fléau. Provoqué par l'existence de micro-fuites dans le circuit, il se dépose sur les parois du radiateur et forme ainsi une boue qui obstrue le système et perturbe fortement son fonctionnement.

- **L'Oxydation :**

Le système de refroidissement est exposé à des risques de corrosion et de rouille, nuisances provoquées par le contact entre le liquide de refroidissement et les pièces métalliques ou les conduites en caoutchouc. En outre, ces deux maux permettent la formation de dépôts et à long terme ; des risques de fuites.

- **Les Fuites :**

Si elles sont externes, la baisse du liquide de refroidissement peut entraîner une surchauffe rapide et préjudiciable pour le moteur. Si la perte est interne, plus difficilement localisable, une masse visqueuse se forme lorsque le liquide de refroidissement entre en contact avec l'huile. La lubrification n'est plus assurée, et les risques de grippage du moteur sont importants.

Avec additifs :

Dans ces cas, une gamme de traitements et substances pour circuit de refroidissement est mise en marché, ces substances après ajout au radiateur sont destinées à assurer un entretien et un fonctionnement optimal du système de refroidissement.

Leurs actions sont multiples :

- Dissoudre les résidus graisseux.
- Éliminer les tartres mous et éviter leur formation.
- Disperser les résidus d'électrolyse, c'est à dire les déchets qui résultent du frottement. localisé du liquide contre les parois du circuit.
- Faciliter la vidange du circuit de refroidissement.
- Prévenir et stopper les éventuelles micro-fuites.
- Protéger contre l'oxydation.
- Lubrifier la pompe à eau.[18]

---

17 http://www.wynns.fr/a-quoi-servent-les-additifs-huiles

18 http://www.wynns.fr/a-quoi-servent-les-additifs-refroidissements

Chapitre 04 :

Electricité statique.

Chapitre 1 : lieu de stage, laboratoire de synthèse pétrochimique.

IV. Electricité statique :

IV.1 Introduction :

Ce chapitre décrit le phénomène d'électricité statique les dangers associés à la génération d'électricité statique pendant le chargement et le déchargement des bacs de stockage, le plein d'avion et pendant le nettoyage, sondage, jaugeage et échantillonnage des citernes.

L'électricité statique représente des phénomènes créés par des charges électriques qui sont statiques pour l'observateur. Ces phénomènes sont étudiés par l'électrostatique ; une branche de la physique. Les lois obtenues peuvent se généraliser à des systèmes variables (quasi-électrostatique) pourvu que la distribution des charges puisse être considérée comme en équilibre à chaque instant.

Il existe une expérience simple, que tout le monde peut faire, permettant de percevoir une force électrostatique : il suffit de frotter une règle en plastique avec un chiffon bien sec et de l'approcher de petits bouts de papier : c'est l'électrisation. Les papiers se collent à la règle et y restent tant que les charges ne sont pas équilibrées. L'expérience est simple à réaliser, cependant l'interprétation n'est pas simple puisque, si la règle est chargée par frottement, les bouts de papiers ne le sont pas a priori. Une autre expérience du même style consiste à observer qu'un filet d'eau est dévié si on en approche un film de cellophane.

Plus simplement, une expérience commune des effets de l'électrostatique est la sensation de recevoir une décharge en attrapant un chariot par temps très sec, en descendant ou montant dans une voiture ou en retirant un vêtement en tissu synthétique. Ce sont des phénomènes où il s'est produit une accumulation de charges, d'électricité statique.

À partir de là, on peut considérer deux catégories de corps : les isolants, ou diélectriques, où l'état d'électrisation se conserve localement et les conducteurs où cet état se répartit sur la surface du conducteur. L'électrisation des corps a pu être observée grâce aux propriétés isolantes de l'air sec, qui empêche l'écoulement vers la terre des charges créées par frottement.

Chapitre 1 : lieu de stage, laboratoire de synthèse pétrochimique.

IV.2 Electricité statique :

L'électricité statique présente des risques d'incendie et d'explosion lors de la manipulation de liquides inflammables et pendant d'autres opérations à bord par exemple le nettoyage, le sondage, le jaugeage par le creux et l'échantillonnage de la citerne. Certaines opérations sont susceptibles de provoquer des accumulations de charge électrique qui peuvent être libérées soudainement sous forme de décharges électrostatiques comportant une énergie suffisante pour enflammer des mélanges inflammables de gaz de produit et d'air. Il n'existe bien sûr aucun risque d'inflammation à moins qu'un mélange inflammable ne soit présent. Trois étapes fondamentales conduisent à un risque électrostatique potentiel :

1- Séparation de charge.
2- Accumulation de charge.
3- Décharge électrostatique.

Ces trois étapes sont nécessaires pour un provoquer l'inflammation électrostatique d'une atmosphère inflammable.

Les décharges électrostatiques peuvent survenir à la suite d'accumulations de charge sur :

- des non-conducteurs liquides ou solides, par exemple une huile accumulatrice de charge électrostatique (comme le kérosène) pompée dans une citerne, ou encore une corde en polypropylène.
- des conducteurs liquides ou solides électriquement isolés, par exemple des brouillards, aérosols ou particules en suspension dans l'air, ou encore une tige de métal non fixée, accrochée au bout d'une corde.

IV.2.1 Séparation de charge :

Lorsque deux matériaux différents entrent en contact, une séparation de charge se produit à l'interface.

L'interface peut être située entre deux solides, entre un solide et un liquide ou entre deux liquides non miscibles. A l'interface, une charge d'une polarité (par exemple positive) se déplace du matériau A au matériau B de sorte que les matériaux A et B sont respectivement chargés négativement et positivement.

Lorsque les matériaux restent en contact et immobiles l'un par rapport à l'autre, les charges sont extrêmement rapprochées. La différence de tension entre les charges de polarité opposée est alors très faible et il n'existe aucun

risque. Toutefois, lorsque les matériaux se déplacent l'un par rapport à l'autre, les charges peuvent être séparées et la différence de tension est augmentée.

Les charges peuvent être séparées par de nombreux processus. Par exemple :

• Le flux de produit liquide dans les tuyaux.

• L'écoulement à travers des filtres fins (moins de 150 microns) qui ont la capacité de charger des produits jusqu'à un niveau très élevé, en raison du fait que la totalité du produit entre en contact étroit avec la surface du filtre, où se produit la séparation de charge.

• Les contaminants, tels que les gouttelettes d'eau, la rouille ou d'autres particules se déplaçant par rapport au produit en raison des turbulences subies par le produit pendant qu'il coule dans les tuyaux.

• La sédimentation d'un solide ou d'un liquide non miscible à travers un liquide (par exemple de l'eau, de la rouille ou d'autres particules dans le produit). Ce processus peut se poursuivre jusqu'à 30 minutes après la fin du chargement d'une citerne.

• Des bulles de gaz s'élevant à travers un liquide (par exemple de l'air, un gaz inerte introduit dans une citerne par la purge de conduites de cargaison ou de la vapeur du liquide lui-même, libérée lorsque la pression a baissé). Ce processus peut également durer jusqu'à 30 minutes après la fin du chargement.

• Des turbulences et projections durant les premières phases de chargement du produit dans une citerne vide. Il s'agit d'un problème à la fois dans le liquide et dans le brouillard qui peut se former au-dessus du liquide.

• L'éjection de particules ou de gouttelettes provenant d'une tuyère (par exemple durant des opérations d'injection de vapeur ou durant l'injection de gaz inerte).

• Les projections ou l'agitation d'un liquide contre une surface solide (par exemple des opérations de lavage à l'eau ou les étapes initiales du remplissage d'une citerne avec le produit).

• Le frottement vigoureux l'un contre l'autre de certains polymères synthétiques, suivi de leur séparation (par exemple le glissement d'une corde en polypropylène entre des mains gantées).

Lorsque les charges sont séparées, une grande différence de tension peut se développer entre elles. Une répartition de tension se fait également dans l'espace voisin et ceci est appelé un champ électrostatique. Des exemples de ceci sont :

- La charge d'un liquide dans une citerne produit un champ électrostatique dans toute la citerne, à la fois dans le liquide et dans l'espace creux,
- La charge d'un brouillard d'eau formé par le lavage des citernes produit un champ électrostatique dans toute la citerne.

Si un conducteur non chargé est présent dans un champ électrostatique, il présente à peu près la même tension que la zone qu'il occupe. En outre, le champ provoque un mouvement de charge dans le conducteur, une charge d'une polarité est attirée par le champ vers une extrémité du conducteur et une charge égale de polarité opposée reste à l'extrémité opposée. Les charges ainsi séparées sont appelées "charges induites". Tant qu'elles sont

maintenues séparées par la présence du champ, elles sont capables de contribuer à une décharge électrostatique.

IV.2.2 Accumulation de charge :

Des charges qui ont été séparées tentent de se recombiner et de se neutraliser mutuellement. Ce processus est appelé "relaxation de la charge". Si un seul des matériaux séparés présentant une charge, voire les deux, est très peu conducteur, la recombinaison est entravée et le matériau retient et accumule la charge.

La période durant laquelle la charge est retenue est fonction du délai de relaxation du matériau, lui-même lié à la conductivité ; plus la conductivité est faible, plus long sera le délai de relaxation. Si un matériau présente une conductivité relativement élevée, la recombinaison des charges est très rapide et peut contrecarrer le processus de séparation et par conséquent peu ou pas d'électricité statique s'accumule sur le matériau. Un tel matériau très conducteur ne peut conserver ou accumuler des charges que s'il est isolé par un mauvais conducteur et le taux de perte de charge dépend alors du temps de relaxation de ce matériau moins conducteur.

Les facteurs importants qui régissent la relaxation sont donc la conductivité électrique des matériaux séparés, des autres conducteurs à proximité, tels que la structure du bateau-citerne et de tous matériaux supplémentaires susceptibles d'être placés entre eux après leur séparation.

IV.2.3 Décharges électrostatique :

IV.2.3.1 Principe :

Une décharge électrostatique se produit lorsque le champ électrostatique devient trop fort et que la résistance électrique d'un matériau isolant cède soudainement. Lorsque ceci se produit, le flux progressif et la recombinaison de charge associée à la relaxation est remplacé par une soudaine recombinaison de flux qui génère une chaleur locale élevée (par exemple une étincelle) qui peut être une source d'inflammation si ceci se produit dans une atmosphère inflammable.

Bien que tous les moyens d'isolement puissent être affectés par les claquages et les décharges électrostatiques, la principale préoccupation lors des opérations à bord d'un bateau-citerne est la prévention des décharges dans l'air ou la vapeur, de manière à éviter toute source d'ignition. Les champs électrostatiques dans les citernes ou les compartiments ne sont pas uniformes en raison de la forme des citernes et de la présence de protubérances

internes conductrices, telles que des sondes et des éléments de la structure. L'intensité du champ est renforcée autour de ces protubérances et, par conséquent, c'est là que se produisent généralement les décharges.

Une décharge peut se produire entre une protubérance et un conducteur isolé ou seulement entre une protubérance et l'espace dans son voisinage, sans que ne soit atteint un autre objet.

IV.2.3.2 Types de décharges :

Les décharges électrostatiques peuvent prendre la forme d'une "décharge en couronne", d'une "aigrette électrique", d'une "étincelle" ou d'une décharge glissante de surface, comme décrit ci-après:

- **La décharge en couronne** :
  C'est une décharge diffuse à partir d'un seul bon conducteur qui libère lentement une partie de l'énergie disponible. En règle générale, une couronne à elle seule est incapable d'enflammer un gaz.
- **La décharge en aigrette :**
  C'est une décharge diffuse à partir d'un objet très chargé non-conducteur vers un seul conducteur arrondi, qui est plus rapide que la couronne et qui libère davantage d'énergie. Une décharge en aigrette est en mesure d'enflammer des gaz et vapeurs.
  Voici des exemples de décharges en aigrette :

- Entre un dispositif d'échantillonnage conducteur descendu dans une citerne et la surface d'un liquide chargé.
- Entre une protubérance conductrice (par exemple une machine fixe de lavage de la citerne) ou un élément de la structure et un liquide chargé, en cours de chargement avec un débit élevé.

- **L'étincelle** :
  C'est une décharge presque instantanée entre deux conducteurs, où la quasi-totalité de l'énergie dans le champ électrostatique est convertie en chaleur susceptible d'enflammer une atmosphère inflammable.
  Voici des exemples d'étincelles :

- Entre un objet conducteur non mis à la masse flottant à la surface d'un liquide chargé et la structure adjacente de la citerne.
- Entre des équipements conducteurs non mis à la masse suspendus dans une citerne et la structure adjacente de la citerne.
- Entre des outils ou matériaux conducteurs laissés en place après des travaux de maintenance s'ils sont isolés par un torchon ou un morceau de bâche. Les étincelles peuvent provoquer une ignition si différentes conditions sont réunies.

- **La décharge glissante de surface :**
  C'est une décharge rapide et à énergie très élevée à partir d'une feuille d'un matériau de haute résistivité et de rigidité diélectrique élevée, dont les deux surfaces sont très chargées, mais de polarité opposée.
  La décharge est initiée par une connexion électrique (court-circuit) entre les deux surfaces.

Chapitre 1 : lieu de stage, laboratoire de synthèse pétrochimique.

IV.3 La conductivité :

IV.3.1 Matériaux non-conducteurs :

Ces matériaux ont des conductivités si faibles, une fois qu'ils ont reçu une charge, ils la conservent sur une très longue période. Les non-conducteurs peuvent empêcher la perte de charge des conducteurs en agissant comme des isolants. Les non-conducteurs chargés sont une source de préoccupation parce qu'ils peuvent générer des décharges en aigrette incendiaires vers un conducteur mis à la masse, situé à proximité et parce qu'ils peuvent transférer une charge, ou induire une charge sur des conducteurs isolés voisins qui peuvent ensuite provoquer des étincelles.

Les liquides sont considérés comme des non-conducteurs quand leur conductivité est inférieure à 50 pS/m. Ces liquides sont souvent appelés accumulateurs statiques. Il convient de se référer à la FDS(P) d'un produit pour connaître sa conductivité.

Les solides non-conducteurs comprennent les matières plastiques, telles que le polypropylène, le PVC, le nylon et de nombreux types de caoutchouc. Ils peuvent devenir plus conducteurs si leurs surfaces sont contaminées par la saleté ou de l'humidité.

IV.3.2 Matériaux semi-conducteurs :

Les liquides de cette catégorie intermédiaire ont des conductivités dépassant 50ps/m, avec les liquides conducteurs, ils sont souvent appelés des non-accumulateurs statiques.

Les solides dans cette catégorie intermédiaire comprennent généralement des matériaux tels que le bois, le liège et des substances organiques naturelles. Ils doivent leur conductivité à leur facilité d'absorption d'eau et ils deviennent plus conducteurs lorsque que leurs surfaces sont contaminées par l'humidité et la saleté. Toutefois, lorsqu'ils sont neufs ou soigneusement nettoyés et séchés, leur conductivité peut être suffisamment faible pour les placer dans la catégorie des non-conducteurs.

Si les matériaux de la catégorie de conductivité intermédiaires ne sont pas isolés de la terre, leurs conductivités sont suffisamment élevées pour empêcher l'accumulation d'une charge électrostatique. Toutefois, leurs conductivités sont normalement suffisamment basses pour inhiber la production d'étincelles électriques. Avec les matériaux possédant des conductivités intermédiaires, le risque de décharge électrostatique est faible et le risque qu'il puisse être une source d'ignition est encore plus faible. Toutefois, la prudence est toujours recommandée en présence de conducteurs intermédiaires, étant donné leurs conductivités dépendent de nombreux facteurs et que leurs conductivités réelles ne sont pas connues.

Chapitre 1 : lieu de stage, laboratoire de synthèse pétrochimique.

IV.3.3 Matériaux conducteurs :

Pour les solides, il s'agit de métaux et pour les liquides il s'agit de toute la gamme des solutions aqueuses, y compris l'eau de mer. Le corps humain, composé d'environ 60 % d'eau, est en fait un conducteur liquide. De nombreux alcools sont des conducteurs liquides.

À moins d'être isolés, mais aussi que, lorsqu'ils sont isolés et chargés et qu'une opportunité de décharge électrique se présente, l'intégralité de la charge disponible est presque instantanément libérée sous la forme d'une décharge potentiellement incendiaire.

Tableau IV.5 : la conductivité et la classification d'une série de produits.

Produit	Conductivité (pico Siemens/mètre)	Classification
Non-conducteurs		
Xylène	0.1	Accumulateur
Essence	0.1 à 1	Accumulateur
Diesel	0.1 à 2	Accumulateur
Huile de lubrification	0.1 à 1,000	Accumulateur
Toluène	1	Accumulateur
Kérosène	1 à 50	Accumulateur
Diesel	1 à 100	Accumulateur
Semi-conducteurs		
Fiouls	50 à 300	Non-accumulateur
Fiouls lourds	50 à 1,000	Non-accumulateur
Cyclohexane	1,000	Non-accumulateur
Bitumes	>1,000	Non-accumulateur
Alcools	100,000	Non-accumulateur
Cétones	100,000	Non-accumulateur
Conducteurs		
Eau distillée	1,000,000,000	Non-accumulateur
Eau	100,000,000,000	Non-accumulateur

Chapitre 1 : lieu de stage, laboratoire de synthèse pétrochimique.

IV.4 Les filtres comme sources d'électricité statique :

Les filtres peuvent être classés en trois catégories comme suit :

IV.4.1 Grossiers (>= 150 microns) :

Ceux-ci ne génèrent aucune charge significative et ne nécessitent aucune précaution supplémentaire, à condition qu'ils soient maintenus propres.

IV.4.2 Fins (<150 microns et > 30 microns) :

Ceux-ci peuvent générer une charge importante et nécessitent par conséquent un délai suffisant pour que la charge se relaxe avant que le liquide n'atteigne la citerne. Il est essentiel que le liquide passe un minimum de 30 secondes (temps de séjour) dans la tuyauterie en aval du filtre. La vitesse d'écoulement doit être contrôlée pour s'assurer que cette exigence concernant le temps de séjour soit satisfaite.

IV.4.3 Micro-fins (<= 30 microns) :

Afin de laisser suffisamment de temps à la charge pour se relaxer, le temps de séjour après avoir traversé des filtres micro-fins doit être au minimum de 100 secondes avant que le produit ne pénètre dans la citerne. La vitesse d'écoulement doit être ajustée en conséquence.[19]

IV.5 L'électrostatique dans le kérosène :

Une étude expérimentale explique le phénomène qui suit une décharge dans une surface d'un carburant. Avec un carburant chargé négativement, Les décharges étaient toujours accompagnées par des petites distorsions coniques dans la surface du carburant en raison du champ électrique.

Avec le carburant chargé positivement, aucune décharge a été constatée dans à présent.[20]

Le fait que les décharges sont plus difficiles à produire avec du carburant chargé positivement peut aider à expliquer, en partie, pourquoi il y a si peu

19 (Guide international de sécurité pour les bateaux citernes et les terminaux , edition 1 ; 2010)

20 (B. Lewis and G. Von Elbe, Combustion, Flames and Explosions of Gases, 2nd ed., Academic Press, New)

d'allumages électrostatiques pendant la manutention du combustible; la majeure partie du moment où le carburant est chargé positivement.

La quantité de charge sur le carburant quand il arrive au niveau du réservoir de réception (et donc sa probabilité à produire une décharge incendiaire) dépend :

- ✓ la nature des impuretés ou des additifs dans le carburant et si oui ou non la filtration est impliquée.
- ✓ Le temps de séjour du combustible dans le système en aval du filtre.
- ✓ Le débit.
- ✓ la conductivité électrique du combustible qui détermine la vitesse à laquelle la charge se détend.

Puisque la relaxation de charge est un processus exponentiel, il est à définir que le temps de relaxation, r, comme le temps requis pour la charge initiale jusqu'à sa diminution à 36,8% de sa valeur initiale. Pour les carburants, il a été démontré que :

$$r \sim \frac{18 \times 10^{-12}}{k}$$

Ou k est la conductivité électrique du carburant.

Tableau IV.6 : variation du temps de relaxation en fonction de la conductivité.

Conductivité (pS/m)	Temps de Relaxation (s)
0.01	1800
0.1	180
1.0	18
10.0	1.8
100.0	0.18

Chaque fois qu'un hydrocarbure liquide, comme le kérosène, s'écoule par rapport à une autre surface, une charge est générée dans le liquide. Bien que la nature exacte du mécanisme de chargement ne soit pas complètement comprise, il est généralement jugé que la charge est due à des impuretés ioniques présentes dans l'hydrocarbure en parties par million ou partie par milliard de quantités.

Lorsque le combustible est au repos, les impuretés sont adsorbées à l'interface entre le carburant et les parois du récipient, avec une partie de la matière ionique montrant un assez fort attachement pour le combustible ou la surface solide, comme il est illustré sur la figure IV-19.a

Dans cet exemple, la partie négative du matériau ionique est décrit comme étant plus fortement attirés à la surface solide, mais étant donné que le nombre de positifs et des charges négatives sont égaux, il n'y a aucune charge nette sur le carburant.

Toutefois, lorsque le combustible commence à s'écouler figure IV-20.b, les charges positives sont entraînées par le carburant, tandis que les charges négatives fuient vers la

terre. Ainsi, le carburant acquiert une charge nette positive car elle se déplace à travers le système.

D'une manière similaire, le combustible recevrait une charge négative si la partie positive de la matière ionique a été adsorbée préférentiellement à la surface solide.

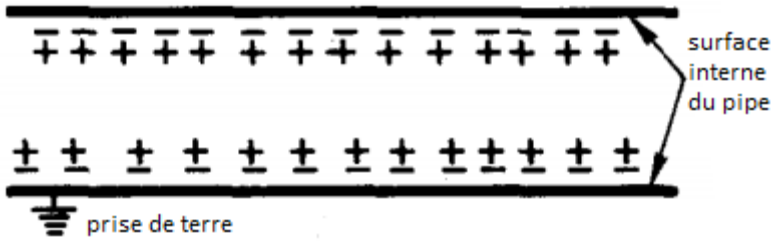


Figure IV-21.a : schéma montrant l'équilibre des charges entre l'interface carburant-parois du pipe

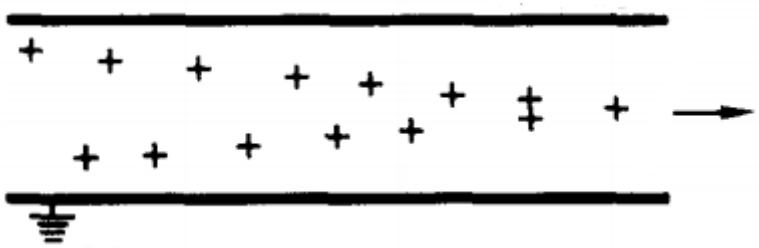


Figure IV-3.b : schéma montrant le déséquilibre des charges entre l'interface carburant-parois du pipe.

Si la filtration est impliquée, comme dans le réservoir de chargement de carburant pour les avions, la densité de charge dans le liquide peut être augmentée par un facteur de 100 ou plus[21]. Ensuite, si la conductivité du carburant est suffisamment faible, par exemple 0,1 à 10 picosiemens / mètre, les charges peuvent s'accumuler dans le réservoir de réception provoquant une décharge électrostatique. Si oui ou non une inflammation s'entraîne, elle va dépendre de la nature, la durée du la décharge et la composition du mélange air / carburant. Celui-ci dépend à son tour du type de carburant, son état physique et la température ambiante.

21 (J.T. Leonard, in Lightning and Static Electricity Conference Papers, Air Force Avionics Laboratory,)

Chapitre 1 : lieu de stage, laboratoire de synthèse pétrochimique.

Le minimum d'énergie nécessaire pour une décharge d'étincelle entre deux électrodes métalliques pour allumer un mélange air / carburant d'hydrocarbure dans des conditions idéales est de 0,26 millijoules (mJ)[22]. Si on fait substitution d'un matériau de résistivité élevée, telle qu'une surface de carburant, pour l'une des électrodes ; sa augmente les besoins en énergie pour l'allumage. Ainsi, la quantité d'énergie requise pour une décharge à partir d'une surface du combustible pour allumer un mélange propane / air a été signalée à 4,7 mJ, dix-huit fois l'énergie nécessaire pour allumer le même mélange avec une décharge d'étincelle entre deux électrodes métalliques[23].

IV.6 Additifs antistatiques :

Le seule additif utilisé par les compagnies aériennes dans la plus part des pays du monde est le Stadis 450 de la compagnie INNOSPEC. Avant il y avait sur marché le ASA-3 de la compagnie Shell. On discutera alors leurs compositions et leurs mécanismes d'action dans ce qui suit.

Ces deux additifs sont utilisés à des doses de 1 et 3 ppm pour ASA-3 et Stadis 450, respectivement.

Dans chaque cas, les groupes actifs sont hautement polaires et dispersées dans un solvant non polaire.

IV.6.1 Innospec Stadis 450 :

IV.6.1.1 Composition chimique :

Il est composé de certains polymères fonctionnels à savoir :

1. Polysulfone- de poids moléculaire élevé possible jusqu'à environ 12 000.

2. Polyamine - ayant un poids moléculaire nettement inférieur que le polysulfone à 5000.

En plus, une certaine quantité d'un acide sulfonique et/ou un composé d'ammonium quaternaire peuvent être ajoutés. Le premier est considéré comme agissant en tant que stabilisant pour l'additif.

Ces composants sont combinés dans un solvant, par exemple, le toluène et le mélange constitue l'additif.

---

22 (B. Lewis and G. Von Elbe, Combustion, Flames and Explosions of Gases, 2nd ed., Academic Press, New)

23 (A.R. Lyle and H. Strawson, in D.K. Davies (Ed.), Static Electrification, 1971, Institute of Physics, London,)

IV.6.1.2 Mécanisme d'action :

Le polysulfone et la polyamine fonctionnent synergétiquement pour donner une solution conductrice. Cependant, aucun composé semble contient un groupe capable d'agir comme un puissant donneur de protons, à l'exception d'une petite proportion d'un groupe acide présent dans certains polysulfones.

Ces groupes d'acides sont généralement bien séparés de toute influence d'activation et sont donc très faibles donneurs de protons, mais un petit nombre de ces groupes sont liés par l'intermédiaire d'un seul atome de carbone à un groupe sulfone dans le type de molécule représentée ci-dessous:

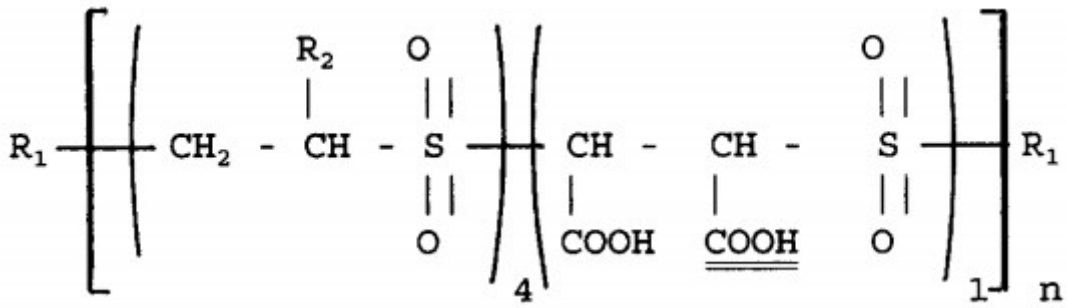


Figure IV-22: molécule du polymère sulfone.

Si l'on considère le groupe carboxylique souligné, les deux groupes voisins, à savoir, le groupe carboxylique et sulfonique, sont à la fois le renforcement de l'acide.

Chapitre 1 : lieu de stage, laboratoire de synthèse pétrochimique.

Le fait que ces groupes sont séparés par un atome de carbone du groupe carboxylique souligné provoque un affaiblissement de l'effet. Néanmoins, une certaine activation se produit ce qui augmentera la capacité de donneur de protons du groupe.

Nous suggérons provisoirement que cette propriété ainsi que les propriétés des accepteurs de protons de la polyamine pourrait conduire à la production d'ions.[24]

24 (US Patent No. 3, 917, 466, 1975; (b) US Patent No. 4, 029, 480, 1977.)

IV.6.2 Shell Asa-3 :

IV.6.2.1 Composition chimique :

C'est un mélange constitué de parties égaux de:

(A) les sels de chrome d'acides alkylsalicyliques aminés,

(B) un aérosol de calcium (dodécyl suifosuccinate),

(C) un copolymère de méthacrylate de lauryle et méthylvinylpyridine à 50% dans un solvant hydrocarboné[25]

IV.6.2.2 Mécanisme d'action :

L'interaction majeure est celle du proton donné par le sel du chrome au sel de calcium avec la formation ultérieure des espèces micellaires inversées chargées. Une telle interaction donnerait des cations et anions.[26]

Un aspect énigmatique de la formation de micelles est que la faible concentration d'additif utilisée dans les carburants montre que la formation de tels agrégats semble peu probable.

Des données de la littérature[27] sur la formation de micelles inverses dans des solutions non-aqueuses montrent qu'à très faible concentration très peu micelles existent.

---

25 (F. Brown, Shell ASA-3, Shell Aviation News, 340 (1966) 14-21; (b) British Patent, No. 749898,)

26 (H.F. Eicke and V. Arnold, J. Colloid Interface Sci., 46 (1) (1974) 101-110.)

27 (H.F. Eicke, Topics in Current Chemistry, Vol. 87, Springer, Berlin, 1987.)

Chapitre 1 : lieu de stage, laboratoire de synthèse pétrochimique.

En général, lorsque la concentration est augmentée il y a une plage de concentration particulière sur laquelle des changements assez brusques dans l'agrégation se produisent. Ces transitions ont, cependant, une tendance à être plus abruptes pour la formation des micelles dans des solutions aqueuses que pour les solutions non aqueuses.

Il est possible de déterminer une concentration à laquelle la transition se produit que l'on appelle la concentration micellaire critique (CMC).

Il a été discuté qu'il y a des conditions qui donnent naissance à divers types de comportement. Les valeurs de la CMC de sodium aérosol OT ont été publiées pour des solutions dans le cyclohexane et 2-2-4 triméthyl pentane. Pour les premières, les valeurs sont de 3,9 x10 $^{-4}$ et 1,3 ×10 $^{-3}$ M à 37°C et 28°C, respectivement, et pour ce dernier la valeur indiquée est de 4,9 ×10 $^{-4}$ M à 25°C.

Nous observons que pour ASA-3 dans l'heptane la conductivité reste constante après 100 ppm.

Ce comportement suggère que les gros agrégats ioniques sont négligeables en dessous d'environ 100 ppm.[28]

Une étude RMN des composés de type AC de chrome a été utilisée pour identifier la cause de la force du donneur protonique élevée. Pour le composé d'aluminium, il a été identifié un groupe carboxyle activé comme étant responsable. Nous suggérons que le chrome-AC fonctionne d'une manière similaire et interagit avec un accepteur de protons, à savoir, le calcium-AOT de la manière suivante:

$$B + HA \leftrightharpoons BHA$$

Où B est un accepteur de protons et HA est un donneur de protons.

Ceci est suivi par une dissociation :

$$BHA \leftrightharpoons BH^+ + A^-$$

Il est susceptible d'impliquer d'autres molécules de B et/ou HA suffisante pour stabiliser BH + et A-. La mesure de la dissociation dépendra évidemment de la

28 (L. Magid, Solution Chemistry of Surfactants, Vol. 1, Plenum Press, New York, 1979, pp. 427-453.)

structure moléculaire à la fois de B et de HA, mais les conditions précises qui favorisent une telle dissociation ne sont pas encore bien compris.[29]

Chapitre 05 : Partie expérimentale.

29 (H.F. Eicke, V. Arnold and F. L'Eplattenier, Angew. Chem. Int. Edn., 11 (12) (1972) 1096-1097.)

Chapitre 1 : lieu de stage, laboratoire de synthèse pétrochimique.

V. Partie expérimentale :

V.1 Introduction :

Dans cette dernière partie, nous traiterons la synthèse de l'additif antistatique ainsi que le protocole opératoire y afférent. Par la suite nous aborderons le suivi du déroulement de la réaction et la caractérisation des produits synthétisés par les méthodes physico-chimiques appropriées. La réaction objet de l'étude concerne la synthèse d'additif à base de salicylates de chrome. Enfin, il sera question d'appliquer le produit synthétisé en qualité d'additif antistatique via le test de conductivité électrique conformément à la norme en question.

Nous terminerons par une interprétation des résultats obtenus suivie d'une conclusion et de recommandations.

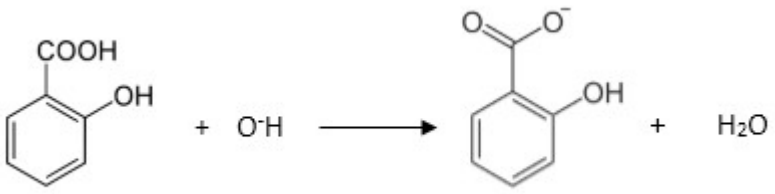
V.2 La synthèse :

V.2.1 Réaction de synthèse :

La réaction de complexation se fait en deux étapes :

V.2.1.1 Formation des ions salicylates in situ :

Les ions salicylates sont obtenus par réaction acido-basique entre l'acide salicylique et une base telle que l'hydroxyde de Sodium (la soude)

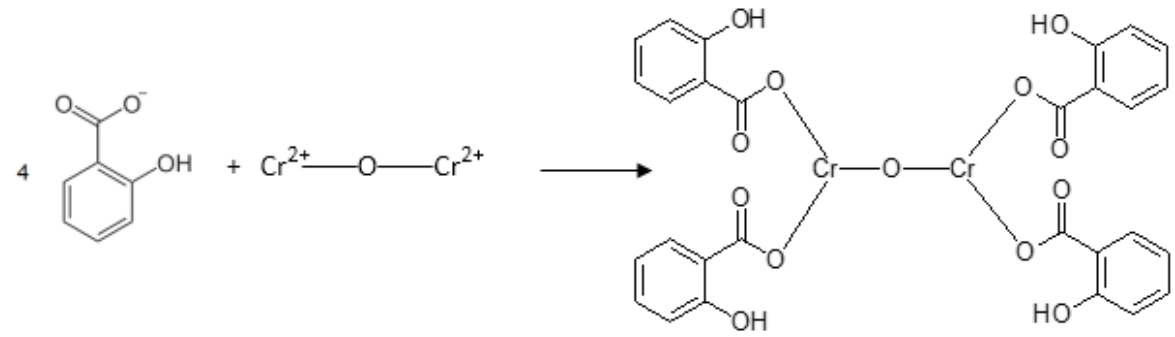


V.2.1.2 La complexation du chrome par les ions salicylates :

On utilise comme réactif les nitrates de chrome $Cr(NO_3)_3.9H_2O$ où le chrome est sous un état ionique de Cr^{6+}. Pour obtenir le Cr^{3+}, on a fait dissoudre les nitrates de Chromes solide dans un milieu réducteur qui est l'alcool isopropylique.

Chapitre 1 : lieu de stage, laboratoire de synthèse pétrochimique.

Le déroulement de la réaction s'effectue comme suit :



Remarque :

Ce sont des réactions parallèles et non consécutives, pour cela, on peut avoir la formation de salicylates avant la formation du pont Chrome-Oxygène.

V.2.2 Produits secondaires et purification :

V.2.2.1 Produits secondaires :

Avec un excès de la solution d'Hydroxyde de Sodium, il peut y avoir ces réactions secondaires :

1. $Cr^{3+} + NaOH \longrightarrow Cr(OH)_3$ Insoluble dans l'eau
2. $Cr(OH)_3 + NaOH \longrightarrow NaCrO_2$ Soluble dans l'eau
   $\searrow Cr_2O_3$ Soluble dans l'eau

V.2.2.2 Purification :

Conformément à quelques données théoriques tirées de la bibliographie et quelques observations expérimentales nous avons opté pour une méthode pour la purification de la masse réactionnelle.

La première étape consiste à effectuer un lavage à l'eau distillée pour éliminer tout produit secondaire soluble, surtout ceux qui résultent de la réaction 2.

Puis on chauffe la masse réactionnelle contenant le produit à une température bien définie pendant 2h pour éliminer l'eau et l'isopropanol ainsi sublimer les sels d'Hydroxyde de Chrome produits par la réaction 1.

Finalement on fait subir une filtration pour séparer les sels d'Hydroxyde de Chrome sublimés.

On élimine, par la suite l'isopropanol et les traces d'eau.

V.2.3 Réactifs, Verrerie et matériaux :

V.2.3.1 Réactifs :

- ✓ Acide Salicylique.
- ✓ Nitrates de Chrome.
- ✓ L'hydroxyde de Sodium.
- ✓ L'isopropanol absolue.
- ✓ Toluène.
- ✓ Linéaire alkyl Benzène (R=C12 , C13 , C14).

V.2.3.2 Verrerie et matériaux :

- ✓ Verre de montre.
- ✓ Entonnoir.
- ✓ Spatule en verre.
- ✓ Ballon tricol à 500 ml.
- ✓ Ampoule à brome de 250 ml.
- ✓ Eprouvette graduée de 100 ml.
- ✓ Becher de 100 ml.
- ✓ Pissette.
- ✓ Papier filtre.
- ✓ Thermomètre digitale à sonde.
- ✓ Plaque chauffante munie d'un agitateur magnétique.
- ✓ Une balance numérique.
- ✓ Entonnoir de Büchner.
- ✓ Une pompe.

Tableau V.7 : Propriétés physico-chimiques des réactifs.

Réactifs	Pureté (%)	Masse volumique (g/cm^3)	Température d'ébullition (C°)	Solubilité (g/l d'eau) à 20C°
Acide salicylique	95	1.44	211	2 273.6**
Hydroxyde de sodium	40 ****	2.1	1390	1090
L'isopropanol	99.5	0.785	82.5	1000
Nitrate de Chrome	99	1.85	100***	8.1
Toluène	99.2	0.867	110.58	0.5

Linéaire alkyl Benzène	N_D^{25}= 1,4823*	0.856	290	0.2

* : On n'avait pas le pourcentage exact de la pureté du produit donc on a procédé à la détermination de son indice de réfraction.

** : On a solubilisé l'acide salicylique dans l'isopropanol puisqu'il n'est pas soluble dans l'eau.

*** : C'est la température d'ébullition du nitrate de chrome ainsi celle de sa décomposition.

**** : la solution d'Hydroxyde de Sodium est à 40% de concentration.

V.2.4 Mode opératoire :

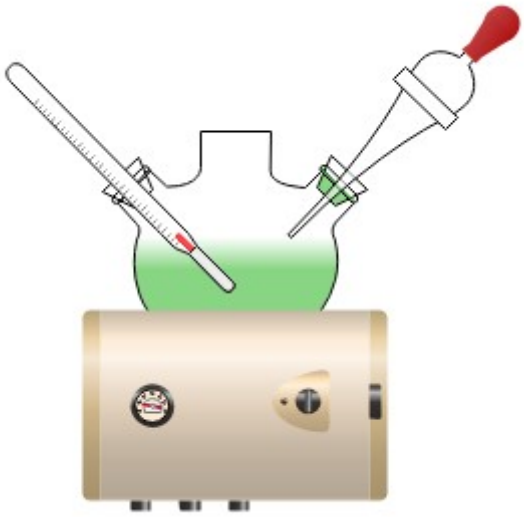


Figure V-23 : montage opératoire suivi.

V.2.4.1 Formation des ions salicylates :

- ✓ On pèse une quantité d'acide Salicylique à l'aide d'un verre de montre, on le verse dans un ballon tricol situé sur une plaque chauffante munie d'un agitateur magnétique, on rajoute un certain volume d'Isopropanol tout en agitant pour le solubiliser.
- ✓ On relie un des cols du ballon à une ampoule à brome ou on verse un volume d'une solution d'Hydroxyde de Sodium à 40%. On plonge la sonde du thermomètre digital à travers le deuxième col du ballon.

- ✓ On maintient une température bien définie et on fait disperser la solution du NaOH depuis l'ampoule à brome goutte à goutte, le temps de réaction est estimé à 2h.

V.2.4.2 Synthèse du complexe :

- ✓ On prépare une solution de Nitrates de Chrome dans l'Isopropanol, puis on verse la dans l'ampoule à brome, en réglant le robinet goute à goute.
- ✓ On maintient une température fixe pendant 2h.

V.2.4.3 Purification :

- ✓ On ajoute un volume d'eau distillée pour le lavage des produits secondaires solubles et on fait une décantation.
- ✓ Par la ensuite on augmente la température du mélange restant pendant 1h ou il y aura l'évaporation de l'eau restante, de l'Isopropanol et la sublimation des sels non solubles dans l'eau.
- ✓ On filtre le mélange à l'aide d'une pompe à vide.

V.2.4.4 Stabilisation thermique :

- ✓ On ajoute au produit final une solution du LAB et on fait chauffer le mélange à une température supérieure à la première pendant 2h ou on aura la stabilisation thermique de l'additif.

V.2.4.5 Finalisation :

- ✓ On laisse refroidir pendant un minimum de 12h, on aura un précipité, on le filtre et on le laisse sécher.
- ✓ On prépare une solution de 25% du produit final dans le Toluène.

V.3 La caractérisation :

La caractérisation du produit s'est faite par les méthodes suivantes :

- ✓ Spectroscopie Infrarouge.
- ✓ Spectroscopie UV-Visible.
- ✓ Méthode analytique par Oxydo-réduction.

Chapitre 1 : lieu de stage, laboratoire de synthèse pétrochimique.

V.3.1 Spectroscopie Infrarouge :

L'identification et la caractérisation s'est fait par une étude comparative entre le spectre d'acide Salicylique (réactif de base) et le complexe qui contient des molécules d'acide Salicylique. Les deux spectres sont présentés sur la Figure V-24.

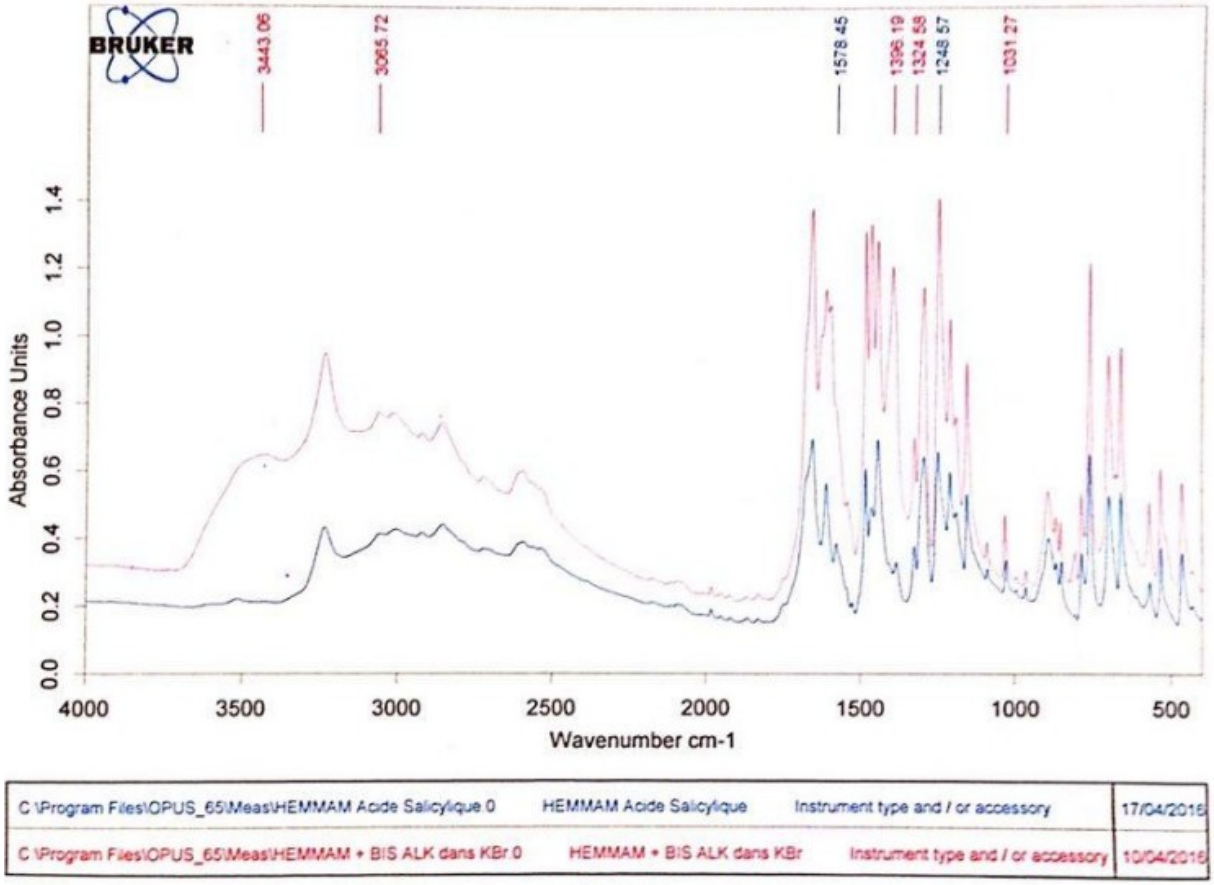


Figure V-25 : les spectres d'acide Salicylique et du complexe Chromique.

Interprétation des spectres :

Le graphe en bleu représente le spectre d'absorption de l'acide Salicylique et celui en rouge représente le spectre d'absorption du complexe chromique.

On remarque une moyenne d'absorbance représentée par les même piques d'absorption du complexe Chromique jusqu'à des maximum d'absorbance d'1.4 et qui est supérieure à celle de l'acide Salicylique pure (A = 0.6). Cela est dû à la teneur importante du complexe Chromique en fonctions caractérisantes de l'acide Salicylique.

Si on remarque la formule développée de la molécule du complexe Chromique :

Chapitre 1 : lieu de stage, laboratoire de synthèse pétrochimique.

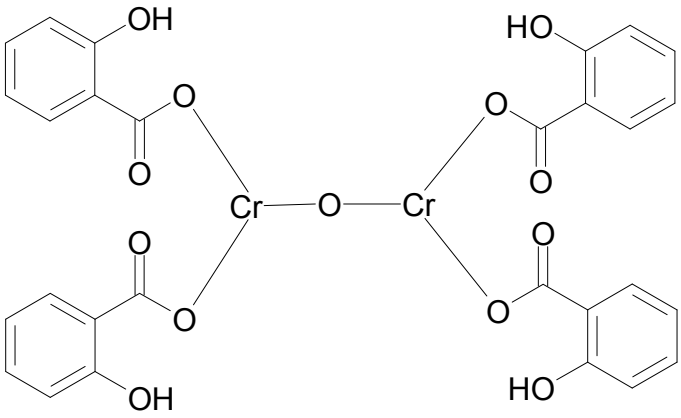


Figure V-26 : Molécule du complexe Chromique.

Les seules liaisons différentes entre le spectre d'acide salicylique et le spectre du complexe Chromique sont les liaisons Cr O Cr.

Si on fait un élargissement par rapport à l'abscisse qui représente le nombre d'onde ou une augmentation de l'échelle :

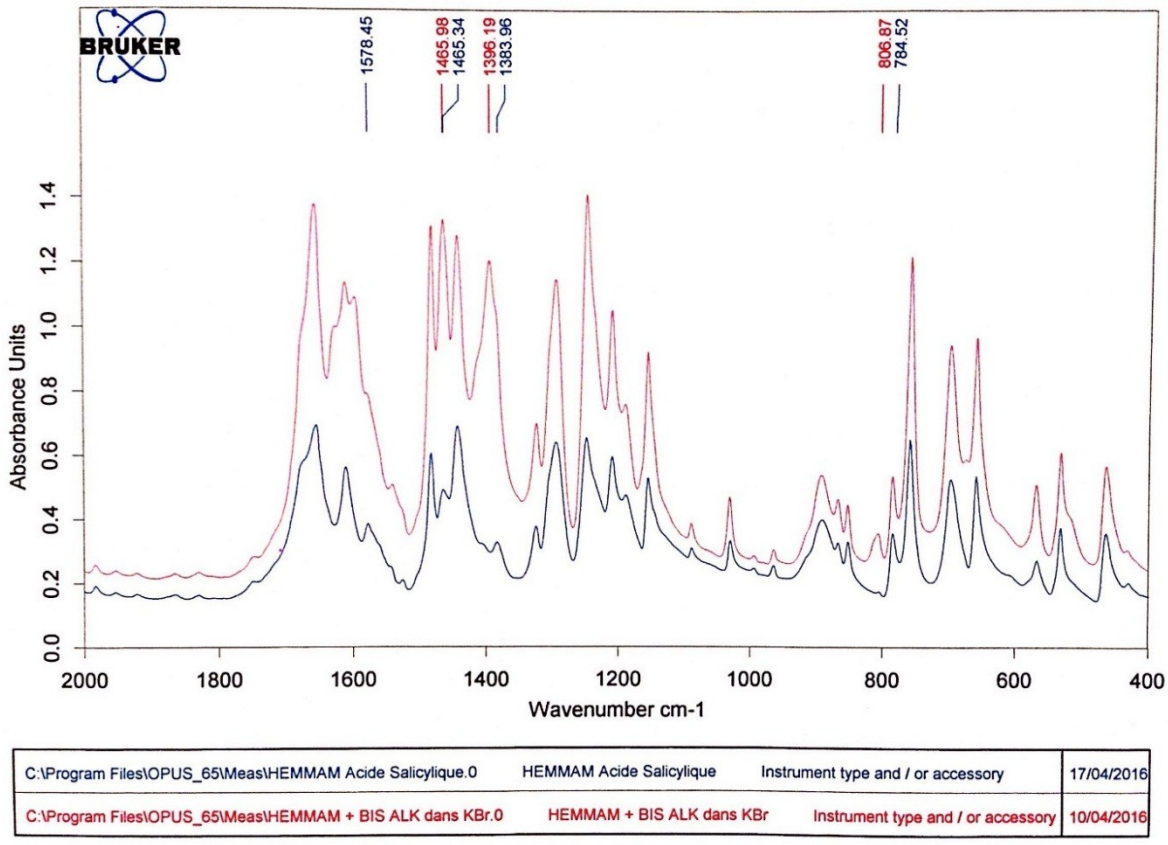


Figure V-27 : les spectres d'acide Salicylique et du complexe Chromique.

Echelle 400-2000 cm^{-1}

On remarque des piques qui apparaissent dans le spectre du complexe Chromique et non pas sur l'acide Salicylique :

Chapitre 1 : lieu de stage, laboratoire de synthèse pétrochimique.

La bande 806.87 cm^{-1}

On l'observe généralement de 800 jusqu'à 825 cm^{-1} exactement à 818 cm^{-1}, elle est attribuée au mode d'élongation ~~anti~~sym~~é~~trique Cr O Cr[30]. Cette interprétation est remise en cause par certains auteurs [31] et elle est considérée comme plutôt improbable puisque, habituellement, le mode d'élongation symétrique est plus intense que le mode antisymétrique correspondant. Ils préfèrent ~~attribuer~~ cette bande à une vibration d'élongation symétrique des liaisons Cr O Cr, chacun des atomes d'oxygène étant lié à un autre cation chrome. Malgré cette controverse, les deux cas envisagent l'association de la bande intense à 807 cm^{-1} à une vibration de liaisons pontées chrome - oxygène.

Il demeure logique puisque les minéraux sont identifiés par spectroscopie infrarouge sur l'intervalle 100-1000 cm^{-1}, étant donné que le chrome rend le mouvement de la liaison relativement difficile ce qui justifie son identification vers les 800 cm^{-1}.

Les bondes 1396.19 et 1465.98 cm^{-1}

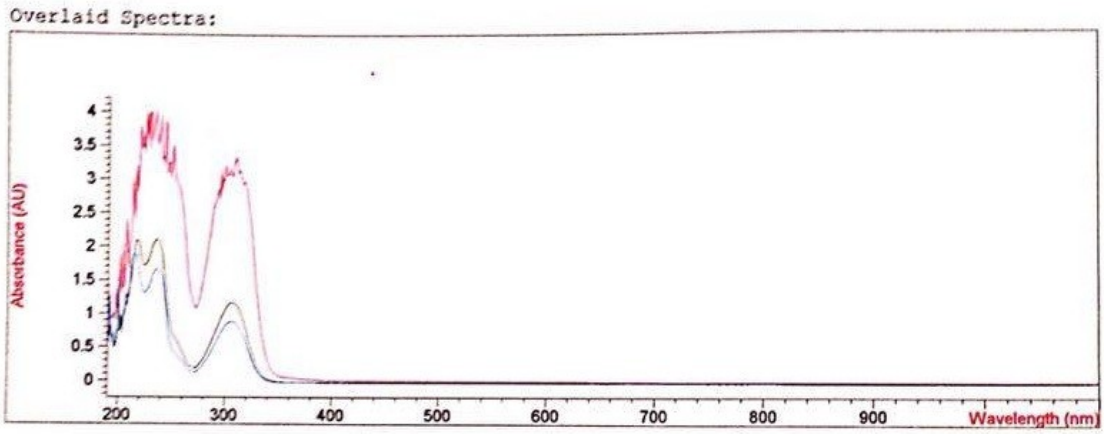
Elongation =C-O (phénols et éthers aromatiques) de fréquences variables 1400-1100 cm^{-1}.

30 (R. Mattes, Z. Anorg. Allg. Chem., 362, 163, (1971))

31 (M.A. Vuurman, I.E. Wachs, D.J. Stufkens, A. Oskam, J. Mol. Catal., 80, 209, (1993))

V.3.2 Spectroscopie UV-Visible :

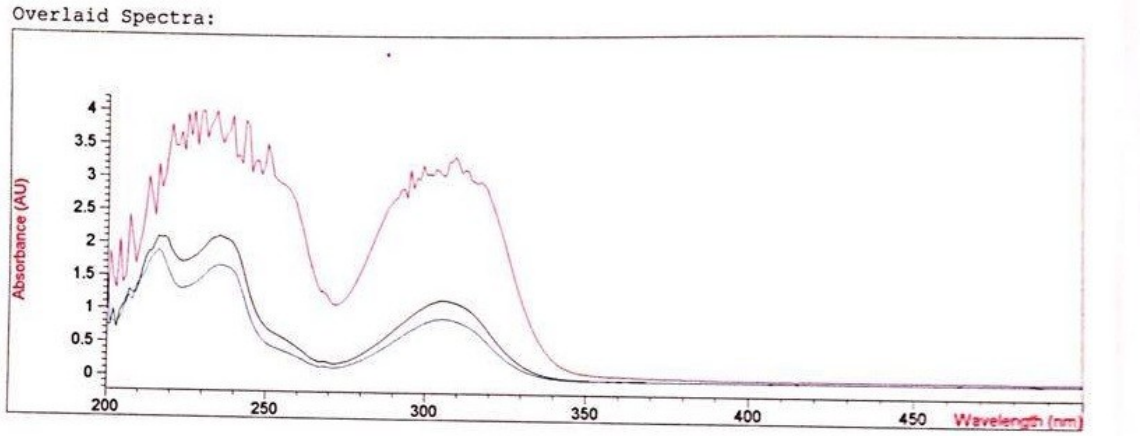
Après plusieurs analyses, on a pu caractériser le produit par la spectroscopie UV-Visible.



#	Name	Abs<210nm>	Abs<235nm>	Abs<307nm>
1		2.08640	2.11120	1.15660
2		3.02380	3.66510	3.25940
3		1.73360	1.66620	0.87861

Figure V-28 : Spectre UV-Visible du complexe Chromique.

Chapitre 1 : lieu de stage, laboratoire de synthèse pétrochimique.



#	Name	Abs<218nm>	Abs<235nm>	Abs<307nm>
1		2.08640	2.11120	1.15660
2		3.02380	3.66510	3.25940
3		1.73360	1.66620	0.87861

Figure V-29 : Spectre UV-Visible du complexe Chromique à grande échelle.

Interprétations des spectres :

On a présenté trois spectres, pour effectuer une comparaison par rapport à la dilution de l'échantillon à analyser, les spectres sont présentés en trois couleurs :

1- Le spectre en noir à moyenne dilution : de 30 ul du complexe chromique dans 1L de solvant.
2- Le spectre en bleu à grande dilution : de 20 ul du complexe chromique dans 1L de solvant.
3- Le spectre en rouge à faible dilution : de 50 ul du complexe chromique dans 1L de solvant.

On a effectué une telle dilution pour avoir des bons résultats. On peut facilement remarquer que notre complexe est très sensible à l'absorption UV-Visible, la preuve à une quantité de 30 ul, on a eu des bons résultats et à une valeur supérieure c'est pas le cas.

Concernant les piques, ils correspondent à trois différentes longueurs d'onde, les trois absorbent dans l'UV entre 200 et 400 nm, donc l'échantillon absorbe dans le violet car il est de couleur entre le transparent et le jaune-vert.

Chapitre 1 : lieu de stage, laboratoire de synthèse pétrochimique.

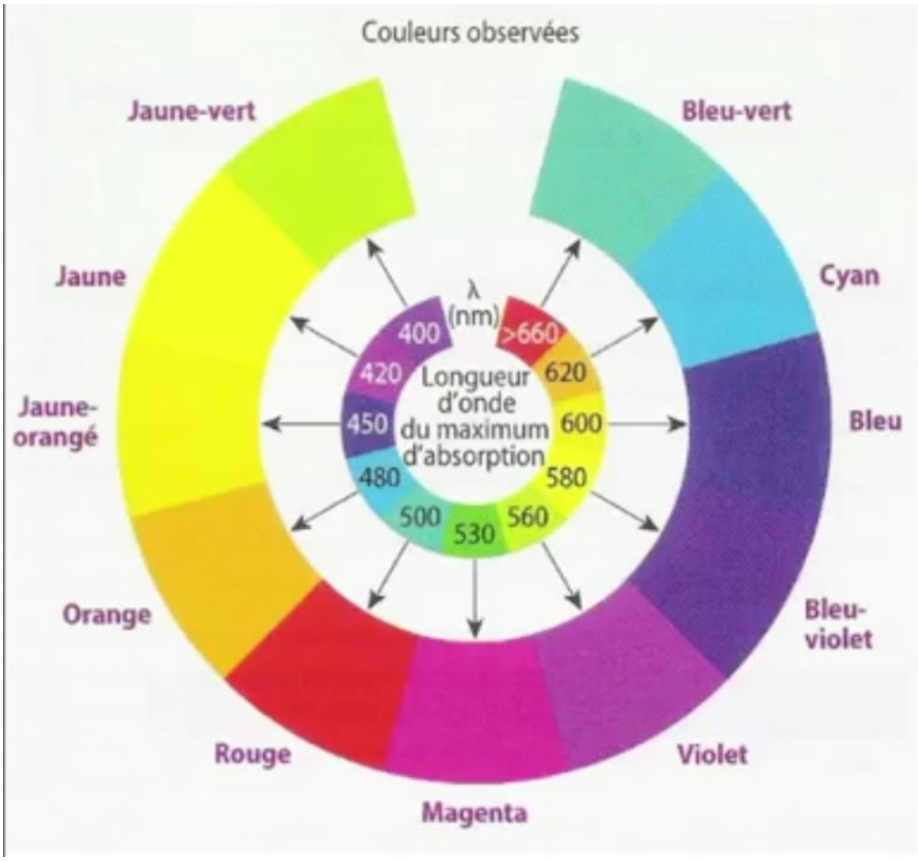
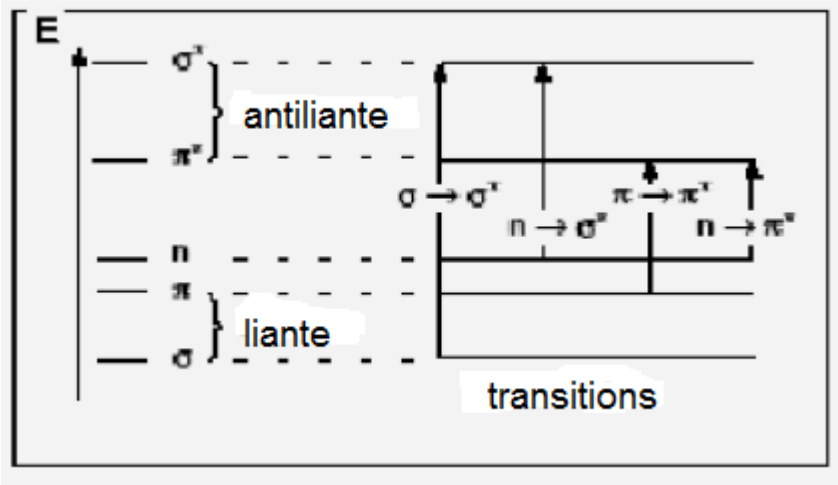


Figure V-30 : Relation entre les couleurs d'échantillons et les couleurs de la lumière.

Les transitions électroniques correspondent au passage des électrons des orbitales moléculaires liantes et non liantes remplies, vers des orbitales moléculaires antiliantes non remplies. La longueur d'onde d'absorption dépend de la nature des orbitales mises en jeu.

Le diagramme suivant illustre ceci pour des orbitales de type σ, π et n :



Chapitre 1 : lieu de stage, laboratoire de synthèse pétrochimique.

L'absorption d'un photon dans le domaine UV-visible peut souvent être attribuée à des électrons appartenant à de petits groupes d'atomes appelés chromophores (C=C, C=O, C=N, C≡C, C≡N…). La longueur d'onde d'absorption dépend de la nature des orbitales mises en jeu.

Les complexes métalliques autour d'un métal de transition : les orbitales d de l'atome métallique sont réparties entre celui-ci et le ligand. L'absorption d'un photon incident se traduit par un saut d'un électron vers une orbitale supérieure.

Caractérisation des piques :

Selon notre interprétation du spectre, on peut attribuer les transitions électroniques à

- 218 nm : ce pique représente la bande d'absorption la plus intense des trois. La grande stabilité des liaisons σ du pont chrome - oxygène : Cr O Cr fait que la transition de l'électron de l'OM liante σ vers l'OM antiliante σ * demande beaucoup d'énergie.
- 235 nm : On peut attribuer ce pique à la transition des électrons appartenant à de petits groupes d'atomes appelés chromophores dans notre cas la liaison C=C aromatique et le groupement carbonyle C=O.
- 307 nm : Ce pique peut présenter une transition d'un électron du doublet non liant n du chrome trivalent à un doublet antiliant σ*.[32]

V.3.3 Méthode analytique par oxydo-réduction :

Pour caractériser le Chrome trivalent Cr^{3+} qui est de couleur verte, on a effectué des réactions d'oxydo-réductions en milieu basique et en milieu acide, qui par changement de couleur, on peut identifier la présence du Chrome trivalent

1. $Cr^{3+} + H_2O_2 \xrightarrow{\text{milieu basique}} CrO_2^{-2}$: les chromates de couleur jaune.
2. $Cr^{3+} + H_2O_2 \xrightarrow{\text{milieu acide}} Cr_2O_7^{-2}$: les bichromates de couleur orange.

32 (Um5a_fsr/ Filière SMC/ S4/ Module 14/ Cours de Spectroscopie/ Chapitre III/ F.GUEDIRA.p22)

Chapitre 1 : lieu de stage, laboratoire de synthèse pétrochimique.

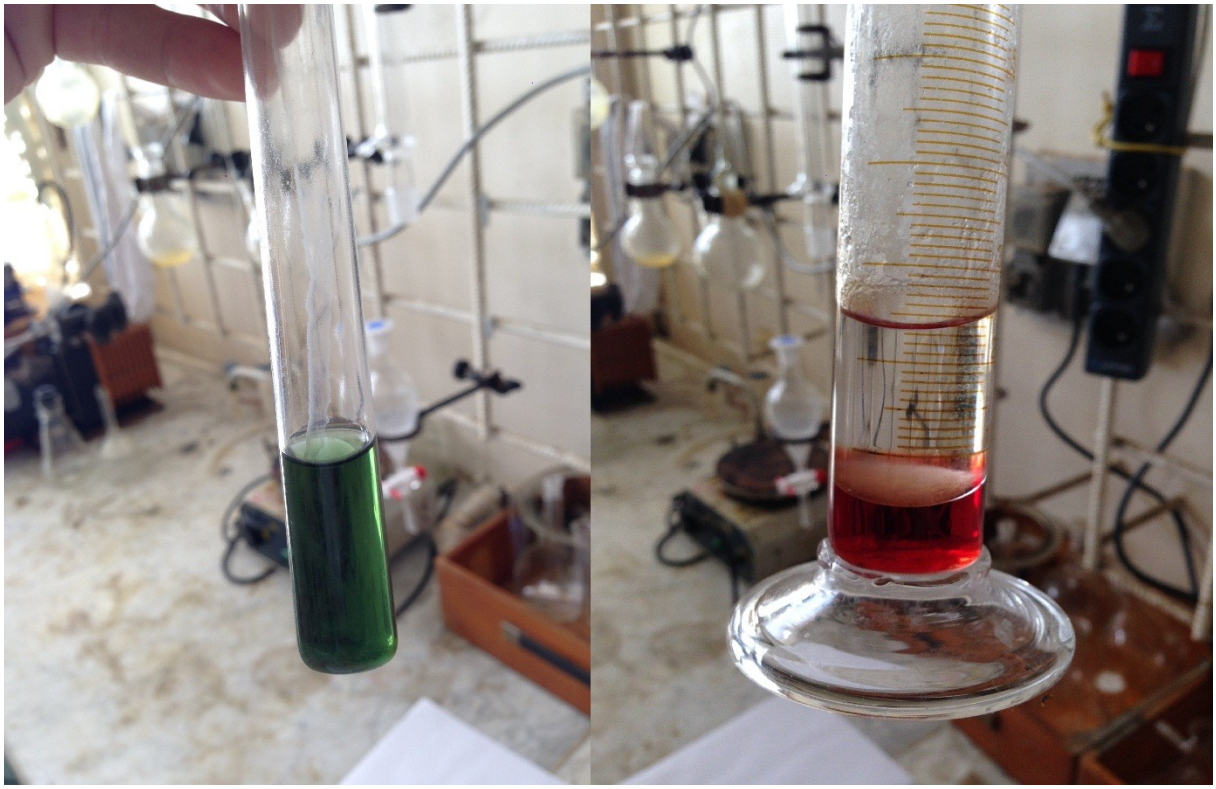


Figure V-31 : Les échantillons avant et après réactions.

Les deux phases non miscibles dans le deuxième échantillon sont la phase organique et la phase aqueuse.

La phase aqueuse qui est colorée, est un mélange : eau, H_2O_2 restant et les ions bichromates.

V.4 Les tests :

V.4.1 La norme ISO 6297 :

La norme ISO 6297 est élaborée par le comité ISO/TC 28 « Produits pétroliers et lubrifiants » de l'Organisation internationale de normalisation ISO.

V.4.1.1 Domaine d'application :

Chapitre 1 : lieu de stage, laboratoire de synthèse pétrochimique.

La présente norme spécifie les méthodes pour la détermination de la conductivité des carburations d'aviation et des distillats contenants ou non un additif antistatique.

Les méthodes qui permettent de mesurer la conductivité spécifique du carburant dans un état de **« repos électrique »**.

La conductivité spécifique du carburant peut être mesurée de deux manières :

- ✓ Un dispositif d'enregistrement portable pour la mesure directe dans les réservoirs sur terrain ou en laboratoire.
- ✓ Dispositif d'enregistrement, intégré dans la ligne, pour la mesure continue de la conductivité dans le système de distribution.

La norme impose une conductivité du carburéacteur comprise entre **50-450 pS/m**.

V.4.2 Au laboratoire de Naftal Dar El Beida :

On a effectué les tests sur un kérosène déjà additivé pour évaluer le changement de la conductivité et l'interaction entre les molécules des deux additifs ; le commercial STADIS 450 et le synthétisé. Les résultats sont présentés dans le tableau V-2.

Tableau V.8 : Tests de conductivité sur un kérosène déja additivé.

Quantité d'additif synthétisé (ppm)	Conductivité (pS/m)
0	**68**
50	**63**
100	**59**
150	**53**
200	**49**
300	**45**
400	**42**
500	**40**
600	**38**
800	**38**
1000	**38**

Les tests ont été faits à une température T = 22.6 C°.

Les dispositifs de test sont de deux types :

- ✓ Un dispositif fixe à sonde, ou on plonge une sonde munie des capteurs de conductivité et de température, qui mesure la conductivité et l'affiche, comme montré sur la figure V-8.

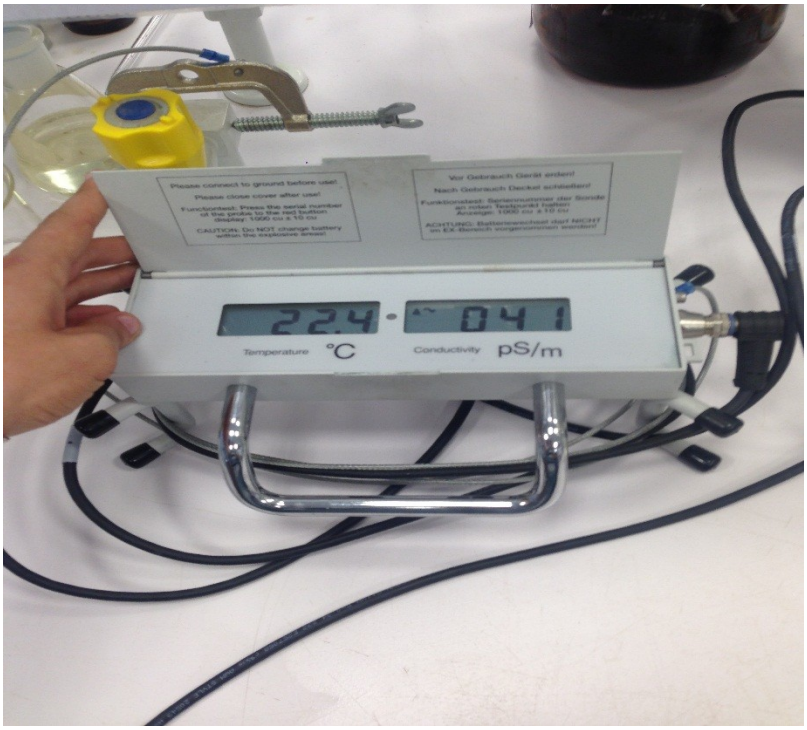


Figure V-32 : Un conductimétre à sonde.

- ✓ Un dispositif de mesure de conductivité mobile, qui lui-même sert comme sonde de mesure et afficheur.

Figure V-33 : Conductimètre mobile.

V.4.3 Au laboratoire de la Raffinerie d'Alger :

On a effectué des tests sur un kérosène non additivé, pour avoir la réponse en conductivité ainsi l'efficacité de notre additif antistatique. Les résultats du premier test sont montrés sur le tableau V.3.

Tableau V.9 : Tests de conductivité sur un kérosène non additivé.

Quantité d'additif synthétisé (ppm)	Conductivité (pS/m)
0	4
50	8
100	11
150	16
200	22
300	28
400	33
500	36
600	37
700	37
800	37
1000	37

Les tests ont été faits à une température T = 24.3 C°.

On a effectué un deuxième test après concentration de l'échantillon d'additif, les résultats sont montrés sur le tableau V.4.

Tableau V.10 : Test de conductivité sur un kérosène non additivé après concentration.

Quantité d'additif synthétisé (ppm)	Conductivité (pS/m)
0	5
50	28
100	44
150	44
200	44
300	44

V.5 Interprétations et nouveaux objectifs :

Chapitre 1 : lieu de stage, laboratoire de synthèse pétrochimique.

V.5.1 Interprétations des résultats :

- ✓ Pour le cas de l'additivation du carburéacteur déjà additivé par l'additif commercial dit STADIS 450, on a remarqué une baisse de la conductivité électrique au fur et à mesure qu'on augmente la quantité de l'additif synthétisé jusqu'à une valeur minimale ou la conductivité reste constante.
- ✓ Cela est dû à l'interaction entre les molécules des deux additifs, qu'on explique par le fait du captage d'électrons par le Chrome lié au complexe, dont il s'attire aux parties des polymères ou il y a une bonne densité électronique puis il forme des liaisons physiques à base de liaisons de Van Der Waals et influence sur l'interaction qui conduit à l'augmentation de la conductivité qui est le but du STADIS 450.

- ✓ Pour le cas de l'additivation du carburéacteur non additivé, on remarque une augmentation de la conductivité jusqu'à une valeur de 38 pS/m, puis elle reste constante. La quantité d'additif ajouté est de 600 ppm.
- ✓ On a pu concentrer encore l'additif pour réduire la quantité d'additif nécessaire pour avoir la conductivité voulue.
- ✓ On a réussi en quelque sorte à diminuer la quantité de l'additif nécessaire pour avoir la majeure réponse en conductivité de 600 ppm à 100 ppm.
- ✓ Mais le dernier échantillon d'additif qu'on a testé sur le kérosène et qu'on a présenté les résultats sur le tableau 5.4 a montré un nouveau critère qu'on ne peut pas négliger et c'est **la turbidité** du carburéacteur, appelée aussi l'opacité et son évolution en fonction de la concentration de l'additif. Car à 150-200 ppm commence le changement de la couleur du carburéacteur du transparent à une couleur opaque.
- ✓ Selon les normes imposées, on peut considérer que le résultat obtenu est acceptable.
- ✓ Le seuil du complexe actif est déterminé expérimentalement à une quantité maximale d'additif antistatique de 100 ppm.

Chapitre 1 : lieu de stage, laboratoire de synthèse pétrochimique.

V.5.2 Nouveaux objectifs :

Après nos études théoriques, nos travaux expérimentaux et nos tests effectués au laboratoire de Synthèse Pétrochimique de la faculté, aux laboratoires, de Naftal et la Raffinerie d'Alger, pendant **04 mois** on a pu se faire de nouveaux objectifs ou challenges à affronter, on peut les énumérer comme suit :

- ✓ Diminuer la quantité d'additif antistatique utilisée pour avoir la réponse voulue en termes de conductivité électrique du carburéacteur.
- ✓ Diminuer le temps de réponse qui est actuellement de quelque secondes.
- ✓ Avoir la bonne concentration en complexe actif sans influence sur l'opacité du carburéacteur.
- ✓ Vérifier les conditions de stockage de l'additif et du carburéacteur traité, à savoir :
  - L'influence de la température.
  - L'influence de la couleur, l'opacité et la matière du récipient de stockage de l'additif.
  - La durée d'utilisation du carburéacteur traité en cas ou la conductivité chute à nouveau.
  - L'interaction avec d'autres produits chimiques ou impuretés.
  - L'influence de l'humidité.
- ✓ Etudier l'interaction des molécules de l'additif avec les autres additifs qu'on ajoute sur le kérosène pour améliorer d'autres propriétés à savoir les éthers-alcools pour abaisser le point de congélation, les antioxydants pour éviter les dépôts de gomme.
- ✓ Faire l'étude économique pour avoir une estimation sur la commercialisation et tracer des objectifs de tests techniques avancés.

Chapitre 06 : Sécurité et Environnement.

VI. Sécurité – Environnement.

VI.1 Introduction :

Dans cette partie du travail, on présente les propriétés physico-chimiques du chrome dans toutes ces formes stables qui peut exister dans l'environnement.

Par la suite on traite son influence par ces états d'oxydation ou sa quantité, sur l'environnement et l'être humain sur tout.

VI.2 Propriétés du Chrome :

Le chrome est un élément chimique de symbole Cr et de numéro atomique 24.

Chapitre 1 : lieu de stage, laboratoire de synthèse pétrochimique.

Il fait partie de la série des métaux de transition. C'est un métal dur, d'une couleur gris acier-argenté. Il résiste à la corrosion et au ternissement.

Les états d'oxydation les plus communs du chrome sont +2, +3, +6 ; le Cr^{+3} étant le plus stable. Les composés du chrome d'état d'oxydation +6 sont de puissants oxydants. Le chrome dans son état d'oxydation +2 est un réducteur.

Le chrome possède 26 isotopes connus de nombre de masse variant entre 42 et 67. Quatre de ces isotopes sont stables et représentent la totalité du chrome présent dans la nature, ^{50}Cr, ^{52}Cr, ^{53}Cr, et ^{54}Cr.

Le ^{52}Cr étant le plus abondant (83,789 % d'abondance naturelle). La masse atomique standard du chrome est donc de 51,9961 u, très proche de la masse isotopique de ^{52}Cr.

Le ^{50}Cr est suspecté de se désintégrer par double désintégration bêta ($\beta^+\beta^+$) en ^{50}Ti avec une demi-vie d'au moins $1{,}3 \times 10^{18}$ années, bien que cette désintégration n'ait pour l'instant jamais été observée.

VI.3 Les états d'oxydation :

Le chrome est un minéral que les humains ont besoin en quantités infimes, bien que ses mécanismes d'action dans le corps et les montants nécessaires pour une santé optimale ne soient pas bien définis. Il se trouve principalement sous deux formes:

- Chrome trivalent (chrome 3 +) : qui est biologiquement actif et présent dans les aliments.
- Chrome hexavalent (chrome 6 +) : une forme toxique qui résulte de la pollution industrielle ou comme produit chimique.

VI.3.1 Le Chrome trivalent Cr^{3+}:

Le chrome trivalent est connu pour améliorer l'action de l'insuline, une hormone essentielle pour le métabolisme et le stockage des glucides, des lipides et des protéines dans le corps.

En 1957, un composé dans la levure de bière a été trouvé pour empêcher un déclin lié à l'âge dans la capacité des rats à maintenir des niveaux normaux de sucre (glucose) dans le sang. Le chrome trivalent a été identifié comme étant l'ingrédient actif dans ce qu'on appelle "facteur de tolérance au glucose", en 1959.

Le chrome trivalent est largement distribué dans l'approvisionnement alimentaire, mais la plupart des aliments ne fournissent que de petites quantités (moins de 2 microgrammes

[mcg] par portion). La viande et les produits à grains entiers, ainsi que des fruits, des légumes et des épices sont relativement des bonnes sources.

Les apports alimentaires de chrome ne peuvent pas être déterminés de manière fiable parce que le contenu du minéral dans les aliments est substantiellement affecté par les procédés agricoles et de fabrication, il peut même être affecté par contamination avec du chrome lorsque les aliments sont analysés. Par conséquent, le tableau ci-dessous montre des exemples qui peuvent servir de guide.

Tableau VI.11 : Sources alimentaires de chrome trivalent.

Nourriture	Chrome (mcg)
Brocoli, ½ tasse	11
Jus de raisin, 1 tasse	8
Muffin anglais de blé entier, 1	4
Pommes de terre, purée, 1 tasse	3
Ail en poudre, 1 cuillère à café	3
Basil, séché, 1 cuillère à soupe	2
cubes de boeuf, 3 oz	2
Jus d'orange, 1 tasse	2
Poitrine de dinde, 3 oz	2
Pain de blé entier, 2 tranches	2
Pomme, non pelées, 1 moyenne	1
Banane, 1 moyenne	1
Haricots verts, ½ tasse	1

Bien qu'on n'ait pas encore totalement élucidé son mode d'action ; on sait que le chrome agit comme cofacteur de l'insuline, c'est-à-dire il favorise la liaison de l'insuline avec son récepteur et facilite ainsi l'assimilation du sucre glucose par les cellules. Il permet donc la régulation du taux d'insuline dans le sang, l'augmentation de la sensibilité des tissus à celle-ci, la normalisation et la stabilisation de la glycémie (taux de sucre dans le sang).[33]

33 (http://odlg.org/2924/Chrome-Bienfaits-Proprietes-Effets-Secondaires-Dangers)

Toutefois, le chrome n'a pas d'action hypoglycémiante propre, il n'est actif qu'en présence d'insuline.

Et ce n'est pas tout, des études ont montré que le chrome diminue le cholestérol total et augmente le bon cholestérol. Une carence en chrome pourrait donc favoriser le développement de l'athérosclérose (fixation des graisses sur les vaisseaux sanguins).

L'apport quotidien de chrome pour atteindre les apports nutritionnels conseillés serait variable selon les individus et il est représenté dans le tableau ci-dessous :

Tableau VI.12 : Apports journaliers conseillés en Chrome.[34]

Age	µg/j
Enfants de 1 à 3 ans	25
Enfants de 4 à 12 ans	35 – 45
Adolescents de 13 à 16 ans	50
Adolescents	50
Hommes (adulte)	65
Femmes (adulte)	55
Femmes enceintes	60

Une carence en chrome se manifeste par des troubles du métabolisme des glucides (sucres) et des lipides (graisses) avec comme principales conséquences une hyperglycémie (trop de sucre dans le sang), une hyperinsulinémie (trop forte production d'insuline) et/ou une hyperlipidémie (trop de graisses dans le sang).

Aujourd'hui, il n'existe pas de méthode fiable pour mesurer le taux de chrome dans l'organisme. Toutefois, des carences avérées sont retrouvées chez les diabétiques, les personnes âgées, les enfants souffrant de malnutrition.

VI.3.2 Le Chrome hexavalent Cr^{6+} :

34 (http://www.doctissimo.fr/html/nutrition/vitamines_mineraux/oligotherapie/8782-chrome-oligoelement-essentiel.htm)

Le Chrome hexavalent est la forme toxique du Chrome, il est dangereux pour la santé et pour l'environnement.

Les composés du chrome hexavalent sont habituellement appelés « chromates ». Parmi ceux qui sont le plus utilisés par l'industrie, on compte le chromate et le dichromate de potassium, le chromate et le dichromate de sodium.

Chromate de potassium *Dichromate de potassium*

Figure VI-34 : Quelques exemples des chromates.

VI.3.2.1 Impact sur la santé :

Le chrome (IV) est un métal toxique pour l'Homme, sa toxicité est fortement dépendante de sa forme : nanoparticule, oxyde, etc. Il est bioaccumulé dans certains organismes, comme des végétaux alimentaires. De ce fait, il peut altérer la santé humaine.

On peut être exposé au chrome en respirant, en mangeant, en buvant ou par contact de la peau avec du chrome ou des composés chromés. Le niveau de chrome dans l'air et dans l'eau est en général faible.

Le chrome (VI) est dangereux pour la santé, principalement pour les personnes travaillant dans l'industrie de l'acier et du textile.

Il a divers conséquences sur la santé. Quand il est un composé dans les produits en cuir, il peut provoquer des réactions allergiques, telles que des éruptions cutanées.

Lorsqu'on le respire, le chrome (VI) peut provoquer des irritations nasales et des saignements de nez.

Le chrome (VI) peut avoir d'autres conséquences qui sont:

- Eruptions cutanées

- Estomac dérangé et ulcères

- problèmes respiratoires

- Système immunitaire affaiblis

- Dommage au foie et aux reins

- Altération du matériel génétique

- Cancer des poumons

- Mort

VI.3.2.2 Impact sur l'environnement :

Le chrome pénètre dans l'air, l'eau et le sol sous les formes chrome III et chrome VI lors des processus naturels et du fait de l'activité humaine.

Les principales activités humaines qui augmentent les concentrations en chrome(VI) sont les fabriques de produits chimiques, de cuir et de textile, l'électro-peinture et autre application du chrome (VI) dans l'industrie. Ces applications augmentent principalement les concentrations en chrome dans l'eau. Lors de la combustion du charbon, le chrome peut aussi se retrouver dans l'air et lors de l'évacuation des eaux, le chrome peut se retrouver dans le sol.

La plupart du chrome de l'air se dépose finalement et finit dans l'eau ou dans le sol.

Dans le sol, le chrome se lie fortement aux particules du sol et, par conséquent, il ne se déplace pas jusqu'aux eaux souterraines. Dans l'eau, le chrome est absorbé sur les sédiments et devient immobile, seule une petite partie du chrome qui se retrouve dans l'eau finit par se dissoudre.

L'Organisation mondiale de la santé a fixé 0,050 mg par litre la concentration de Cr^{6+} à ne pas dépasser dans les eaux.

L'eau transporte les métaux lourds, et les incorpore dans la chaîne alimentaire (algues → plancton → poisson, etc.). Même si les métaux lourds sont présents à l'état de traces, ils sont très dangereux à cause de la bioaccumulation dans les organismes.[35]

Chez les animaux, le chrome peut provoquer des problèmes respiratoires, une capacité plus faible à lutter contre les maladies, des défauts à la naissance, une infertilité ou la formation de tumeurs.[36]

Conclusion :

35 (http://www.futura-sciences.com/magazines/matiere/infos/dico/d/chimie-chrome-4691/)

36 (http://www.lenntech.fr/periodique/elements/cr.htm)

Chapitre 1 : lieu de stage, laboratoire de synthèse pétrochimique.

Ce travail rentre dans le cadre de la recherche effectuée au sein du laboratoire de la Synthèse Pétrochimique de la Faculté des Hydrocarbures et de la Chimie, Université de Boumerdes.

Bien que la durée qu'on a exploitée, les obstacles qu'on a su dépassés en comparant par ce travail, on peut affirmer ; après une année de recherche théorique et quatre mois de travail expérimental, qu'on a atteint les premiers objectifs tracés concernant la synthèse de l'additif antistatique, sa caractérisation et les premiers tests de la conductivité sur le carburéacteur.

Comme on a montré, l'additif est composé des salicylates de chrome qui sont à base de Chrome trivalent, ce dernier ne pose pas de problèmes pour la santé ou l'environnement au moment de son stockage ou son utilisation, mais qu'il est synthétisé à partir du chrome hexavalent, qui nécessite des précautions au moment de son emploi. Dans la dernière partie de ce travail on a fait une étude sur ces états d'oxydation du chrome de point de vue sécurité et Environnement.

L'additif antistatique qu'on a pu synthétiser ne rentre pas dans le cadre comparatif avec les additifs antistatiques employés industriellement à nos jours, mais c'est qu'une publication qui répond qu'aux exigences académiques et qui est qu'au stade laboratoire.

Ainsi, on peut conclure que notre travail n'arrive pas à sa fin, mais d'après nos recherches et résultats expérimentaux, on a tracé de nouveaux objectifs ou challenges à affronter dans le domaine des additifs antistatiques et les additifs sur carburants en général.

Bibliographie :

1. Klinkenberg and J.L. van der Minne, Electrostatics in the Petroleum Industry, Elsevier, Amsterdam, 1958.
2. W.M. Bustin and W.G. Dukek, Electrostatic Hazards in the Petroleum Industry, Research Studies Press, Letchworth, UK, 1983.
3. Archives du laboratoire de Synthèse Pétrochimique, Université de Boumerdes-2015.
4. (http://www.ufip.fr/activites/raffinage/comment-fonctionne-une-raffinerie, 2011).
5. (http://www.energy.gov.dz/francais/index.php?page=raffinage, 2014).

6. (http://www.energy.gov.dz/francais/index.php?page=sources-locales-de-production-de-produits-petroliers, 2014).
7. (Aviation and Other Gas Turbine Fuels, « Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical »,, 1992).
8. (Aviation Turbine Fuels, « Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry », 2000).
9. (https://fr.wikipedia.org/wiki/Turbor%C3%A9acteur#cite_note-hew-14, 2009).
10. (Dans Wuirhier, Raffinage et Génie chimie (pp. 27). (1972). Paris.
11. (Détection du kérosène par imagerie de fluorescence induite par laser, pour application sur foyer aéronautique, 2004).
12. H.F. Eicke and V. Arnold, J. Colloid Interface Sci., 46 (1) (1974) 101-110. . (s.d.). (1992). Aviation and Other Gas Turbine Fuels, « Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology »,. NYC: (en) W. G. Dukek, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. (s.d.).
13. https://fr.wikipedia.org/wiki/Additif.
14. https://fr.wikipedia.org/wiki/Additif_pour_carburant.
15. http://www.wynns.fr/a-quoi-servent-les-additifs.
16. http://www.wynns.fr/a-quoi-servent-les-additifs-carburants.
17. http://www.wynns.fr/a-quoi-servent-les-additifs-huiles.
18. http://www.wynns.fr/a-quoi-servent-les-additifs-refroidissements.
19. (Guide international de sécurité pour les bateaux citernes et les terminaux , edition 1 ; 2010).
20. (B. Lewis and G. Von Elbe, Combustion, Flames and Explosions of Gases, 2nd ed., Academic Press, New York).
21. (J.T. Leonard, in Lightning and Static Electricity Conference Papers, Air Force Avionics Laboratory,)
22. (B. Lewis and G. Von Elbe, Combustion, Flames and Explosions of Gases, 2nd ed., Academic Press, New York)
23. (A.R. Lyle and H. Strawson, in D.K. Davies (Ed.), Static Electrification, 1971, Institute of Physics, London).
24. (US Patent No. 3, 917, 466, 1975; (b) US Patent No. 4, 029, 480, 1977).
25. (F. Brown, Shell ASA-3, Shell Aviation News, 340 (1966) 14-21; (b) British Patent, No. 749898,).
26. (H.F. Eicke and V. Arnold, J. Colloid Interface Sci., 46 (1) (1974) 101-110.).
27. (H.F. Eicke, Topics in Current Chemistry, Vol. 87, Springer, Berlin, 1987.).
28. (L. Magid, Solution Chemistry of Surfactants, Vol. 1, Plenum Press, New York, 1979, pp. 427-453.).
29. (H.F. Eicke, V. Arnold and F. L'Eplattenier, Angew. Chem. Int. Edn., 11 (12) (1972) 1096-1097.).
30. (R. Mattes, Z. Anorg. Allg. Chem., 362, 163, (1971)).
31. (M.A. Vuurman, I.E. Wachs, D.J. Stufkens, A. Oskam, J. Mol. Catal., 80, 209, (1993)).
32. (http://odlg.org/2924/Chrome-Bienfaits-Proprietes-Effets-Secondaires-Dangers).
33. (http://www.doctissimo.fr/html/nutrition/vitamines_mineraux/oligotherapie/8782-chrome-oligoelement-essentiel.htm).
34. (http://www.futura-sciences.com/magazines/matiere/infos/dico/d/chimie-chrome-4691/).
35. (http://www.lenntech.fr/periodique/elements/cr.htm).