



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



UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA DE BOUMERDES
FACULTE DES HYDROCARBURES ET DE LA CHIMIE

DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES CHIMIQUES ET PHARMACEUTIQUES

LABORATOIRE DE SYNTHESE PETROCHIMIQUE

MEMOIRE DE MAGISTER

Elaboré par

Mme BOUARAR Fahima

En vue de l'obtention du diplôme de

MAGISTER EN GENIE DES PROCEDES

OPTION : Pétrochimie

Thème :

Synthèse d'un additif antioxydant à base d'alkylphénol aminé pour les huiles lubrifiantes algériennes

Mr. HAMADA Boudjema	Professeur	UMBB	Président
Mr. DIBI Amar	Professeur	UHLB	Examineur
Mr. HACHEMI Messaoud	Professeur	UMBB	Examineur
Mr. MIMOUN Hadj	M.C/A	UMBB	Examineur
Mr. KADDOUR Omar	Professeur	UMBB	Rapporteur

Année universitaire 2010/2011

Résumé :

Les huiles lubrifiantes sont indispensables pour assurer le bon fonctionnement du moteur. Elles sont composées des huiles de base d'origines pétrolières ou synthétiques et d'additifs. Ces derniers confèrent aux huiles lubrifiantes de bonnes propriétés.

La préservation des lubrifiants contre l'oxydation repose habituellement sur l'usage d'additifs antioxydants, lesquels limitent et/ou retardent la détérioration oxydative résultant de la formation de nombreux radicaux libres dans des réactions radicalaires en chaînes. Ces antioxydants sont généralement des composés phénoliques d'origine pétrochimique comme le 2,6-di-tert-butylphénol(DTBP).

Ce composé synthétisé en premier lieu est à son tour utilisé comme matière première pour la synthèse du 2,6-di-tert-butyl-4-(diméthyl-amino-méthyl) phénol qui est connu pour son effet sur l'oxydation en rompant les chaînes d'oxydation radicalaires. L'encombrement stérique autour du groupement phénolique créé par les groupements tert-butyliques confère des propriétés antioxydantes à ce type de phénols. Les phénols stériquement encombrés(PSE), jouent le rôle d'antioxydants lorsqu'ils sont ajoutés aux lubrifiants. Néanmoins, soumis à des températures élevées, ils montrent une efficacité réduite, et deviennent très vite instables. Pour pallier à cet inconvénient, on a procédé à la synthèse d'une nouvelle molécule.

De telles molécules, les 2,6-di-tert-butyl-4-(diméthyl-amino-méthyl) phénol ont pu être synthétisées puis soumises à des tests d'exploitation comme additifs antioxydants pour les huiles moteur, par adjonction de différentes concentrations dans une huile de base vierge algérienne. Ces additifs ont montré une très bonne résistance à l'oxydation.

Mots clés : Alkylation, Phénol, tert-Butanol, huile lubrifiante, Additifs, Antioxydant

Abstract :

Lubricating oils are essential for the good functioning of the engine. They are composed of basic oils of petroleum origin or synthetic additives. These give the best properties to lubricating oils.

The preservation of lubricants against oxidation is usually based on the use of antioxidant additives, which limit and / or delay the oxidative damage resulting from the formation of numerous free radicals in radical chain reactions. These antioxidants are generally phenolic compounds of petrochemical origin, such as 2,6-di-tert-butylphenol (DTBP).

This compound synthesized in a first step and then used as raw material for the synthesis of 2,6-di-tert-butyl-4-(dimethyl amino methyl) phenol which is known for its influence on the oxidation by breaking chains of free radical oxidation. The steric hindrance around the phenolic group created by the tert-butyl confers no doubt, the antioxidant properties of this type of phenols. Sterically hindered phenols (PSE), act as antioxidants when added to lubricants. However, subjected to high temperatures, they show a reduced efficiency, and quickly become unstable. To overcome this disadvantage, we proceeded to the synthesis of a new molecule.

Such molecules, 2,6-di-tert-butyl-4-(dimethyl amino methyl) phenol have been synthesized and subjected to operating tests as an antioxidant additive for engine oils. By adding different concentrations in Algerian virgin base oil, these additives showed very good resistance to oxidation.

Keywords : Alkylation, Phenol, tert-butanol, lubricating oil, additives, Antioxidant.

ملخص :

تعتبر زيوت التشحيم ضرورية للسير الجيد للمحرك. وهي تتألف من الزيوت الأساسية من أصل بترولي أو اصطناعي أو إضافي. و تعطي هذه الأخيرة زيوت التشحيم خصائص جيدة.

ويستند عادة الحفاظ على مواد التشحيم ضد الأكسدة على استخدام مواد إضافية مضادة للأكسدة و التي تحد و / أو تؤخر الضرر التأكسدي الناتج عن تشكيل مجمع ذرات حرة متعددة في سلسلة من ردود فعل الجذرية على شكل سلسلة. تكون هذه المواد المضادة للأكسدة عموما مركبات فينولية من أصل بتروكيماوي ، مثل 2،6 - ثنائي ثنائي . DTBP butylphenol

ويتم استعمال هذا المستحضر الذي تم تركيبه في مرحلة أولى بدوره لتركيب 2،6 - ثنائي ثنائي بوتيل - 4 - (ميثيل الأمينية الميثيل) الفينول الذي يعرف بتأثيره على الأكسدة عن طريق كسر سلسلة الأكسدة النهائية. لا شك أن الازدحام الستريكي حول المجموعة الفينولية التي أوجدتها ثنائي بوتيل يمنح خصائص مضادة للأكسدة لهذا النوع من الفينول. تلعب الفينولات المزدحمة (PSE) دور المواد المضادة للأكسدة عند إضافتها إلى مواد التشحيم. ومع ذلك ، عندما تعرض لدرجات حرارة عالية تظهر انخفاض الكفاءة ، وسرعان ما تصبح غير مستقرة. للتغلب على هذا العيب ، تم الشروع في تركيب جزيء جديد. تم تركيب مثل هذه الجزيئات ، 2،6 ، ثنائي ثنائي بوتيل - 4 - (ميثيل ثنائي ميثيل الأمينية) الفينول وتعرضها لاختبارات التشغيل كمادة مضافة مضادة للأكسدة لزيوت المحركات. بإضافة تركيزات مختلفة لزيوت جزائرية ذات قاعدة خام وأظهرت هذه الإضافات مقاومة جد جيدة للأكسدة.

كلمات البحث : الكلة ، الفينول وثنائي بيوتانول ، إضافات زيوت التشحيم ، ومضادات الأكسدة.

Remerciements

Voilà que se terminent quatre années de travaux scientifiques qui m'ont permis d'acquérir des connaissances dans le domaine des additifs, des lubrifiants, des moteurs, d'approfondir mon expérience en synthèse pétrochimique. Cela n'a été possible que grâce à la confiance, à l'aide, à la sympathie et au soutien de nombreuses personnes à qui je souhaiterais adresser ici, des mots de remerciements qui viennent du plus profond de mon être.

Je tiens à remercier en premier lieu notre DIEU, qui m'a donné la force pour accomplir ce modeste travail.

*Je souhaiterais tout d'abord remercier tout particulièrement mon directeur de thèse, **Dr. KADDOUR Omar**, de nous avoir donné la chance de suivre cette poste graduation et de nous avoir fait confiance pour ces sujets pluridisciplinaires et à fortes composantes scientifiques. C'est la marque de la confiance qu'il a eu en nous et j'en suis très sincèrement reconnaissante. J'espère en tout cas que je ne l'ai pas déçu. Monsieur, je souhaiterais vous dire que, pour ma part, j'ai été ravi de travailler avec vous. La grande autonomie que vous m'avez accordée et la promptitude que vous avez eu lorsque je sollicitais vos conseils et votre aide, m'ont conduit à me dire que j'ai eu une sacrée chance de vous avoir comme Chef.*

*A présent, je voudrais exprimer ma plus grande gratitude aux membres du jury de thèse qui ont eu l'amabilité de se déplacer, pour certains de très loin, de lire et de juger ce manuscrit de thèse. Je remercie particulièrement **M. DIBI Amar**, **M. HACHEMI Messaoud**, **M. MIMOUN Hadj** et **M. HAMADA Boudjemaa** qui ont rapporté avec bienveillance ce volumineux manuscrit.*

*Monsieur le professeur **HAMADA Boudjemaa**, je tiens à vous exprimer ma profonde gratitude pour m'avoir acceptée dans votre laboratoire, pour la confiance que vous m'avez accordée pour réaliser ce travail, pour vos regards du coin de l'œil suivi de coups de gueule éphémères qui m'ont incité à contourner certaines difficultés d'expérimentations que je croyais impossibles.*

*Monsieur le **Dr MIMOUN Hadj**, je vous remercie particulièrement de m'avoir ouvert les portes du Laboratoire ainsi que pour vos multiples et précieux conseils scientifiques, professionnels ou tout simplement humains, que vous avez su me donner aux moments opportuns.*

*Merci à Monsieur le **Dr HAMMOUDI Khaled**, d'avoir parfois été là, pour ces coups de pouce dans les expérimentations et les discussions sur les manipulations. Merci pour tous ces enseignements dans le vaste domaine de la synthèse pétrochimique et aussi, je vous suis très reconnaissante d'avoir pris le temps de rapporter ce mémoire volumineux.*

*Je voudrais remercier particulièrement **M. GHERBI** pour m'avoir accepté dans son laboratoire. Je remercie aussi **M. ATEK** pour son aide précieuse.*

Remerciements

Mr KACI de la bibliothèque de l'INH, merci pour la facilité de prêt de tous les ouvrages dont j'avais besoin.

*Je remercie aussi **Hafida** pour ses précieuses aides sur le plan administratif. Un Merci particulier à **Djamila**, qui m'a beaucoup aidé et conseillé, à **Salima** et à toutes les laborantines et laborantins.*

*Mes remerciements s'adressent également à mes collègues de paillasse du **LSP** (Laboratoire de synthèse pétrochimique) : Naima, Soumaia et Lamia avec qui je partageais plus qu'un repas le midi, merci pour leur soutien inconditionnel et pour m'avoir permis de passer quatre années dans la bonne humeur et pour les échanges scientifiques et techniques que nous avons pu avoir.*

*Mes très chères amies; **Hakima, Nadia, Karima Banouh, Nawel, Nabila, Khadija, Kahina, Nassima et Samira**, merci tout simplement d'être là.*

*Merci à toutes les personnes qui m'ont apporté leur soutien, **enseignants chercheurs, secrétaires, agents de sécurité et intervenants extérieurs** (dont je ne ferais pas ici l'« impressionnante » liste, mais qu'ils sachent que je les remercie **TOUS**, sans exception !). Je remercie également leurs gentilles oreilles qui ont écouté avec patience et compréhension mes paroles affables.*

***Chahla** ! Ah maman !!! Qu'aurais-je été si tu n'avais pas été là. Vois-tu comment j'aurais terminé cette thèse ? Je n'oublierai jamais ta tendresse, ton soutien. Même loin de toi, mariée, tu continues de te préoccuper de moi et de mon confort. Je te dis « Merci » ; peut être tout simplement, mais ça me vient du plus profond de mon cœur.*

***Yemma, Vava, Yaya², Da Yidir et Lylia, Karima et Hacen, Aziz, Hima, Khalida, Karim et Hmoumou, Da Brahim et sa famille, l'adorable Dylia, Khali et sa famille**, qu'aurais-je pu accomplir sans vous ? Quelles qu'ont été mes décisions, vous m'avez toujours soutenu. Vous êtes le « bio » carburant de mon moteur, mon point de repère, ma source intarissable de bien être... **MERCI** du fond du cœur.*

Mes remerciements s'adressent à ma belle famille adorable, qui a su faire de moi un enfant de la famille, mon beau-père, en premier pour m'avoir aidé, ma belle-mère pour son rôle de maman, Samir et Zahia, Hacina, Zahra, Malika, Bouhou, Amazigh et Batouh, Hakim et Dedouche.

***Idir**, mon époux Ça a été long, très long, mais voilà ... je crois que nous sommes à présent au bout du tunnel. Je t'ai emportée dans cette aventure en te faisant subir les pires des épreuves. Je te remercie profondément pour tous les sacrifices que tu as acceptés de consentir pour mon jeune être. Ce travail n'aurait jamais été possible sans ton soutien, tes conseils, ton aide. Merci, **Idir**. Merci pour ta présence à mes côtés, pour ta patience et le réconfort que tu m'as apporté durant toute ma vie estudiantine en général et durant cette thèse en particulier.*

Dédicaces

A mon mari,

A mes parents,

A toute ma famille,

Et à toute ma belle famille.

Introduction Générale

Bibliographie

Chapitre I : Les huiles lubrifiantes

I-Introduction.....	1
II-Classification des huiles de base.....	1
1-Les huiles minérales.....	1
2-Les huiles de synthèse ou synthétiques.....	4
2-1-Les hydrocarbures synthétiques.....	5
2-2-Les esters aliphatiques.....	6
2-3-Les esters phosphoriques.....	6
2-4-Les polyalkylèneglycols.....	6
2-5-Les polyéthers.....	6
3-Les huiles de semi-synthèse.....	7
4-Les huiles compoundées et additifs.....	7
III-Propriétés des huiles.....	8
1-Propriétés physiques.....	8
1-1-Couleur.....	8
1-2-Densité.....	8
1-3-Chaleur massique.....	9
1-4-Conductivité thermique.....	9
1-5-Viscosité.....	9
1-6-Indice de viscosité.....	9
1-7-Compressibilité.....	9
1-8-Point d'écoulement.....	10
1-9-Tension superficielle.....	10
1-10-Désémulsibilité.....	10
1-11-Point d'aniline.....	10

Sommaire

2-Propriétés chimiques.....	11
2-1-Indice de neutralisation (acidité et /ou basicité des huiles).....	11
2-2-Résidu Conradson.....	11

Chapitre II : Notions sur les additifs

I-Introduction.....	12
II- Formulation des huiles moteurs.....	13
III-Classification des additifs.....	13
1-Additifs agissant chimiquement dans la masse du lubrifiant.....	15
1-1-Additifs antioxydants.....	15
a-Mécanisme de l'oxydation.....	15
1-2-Additifs de basicité.....	18
2- Additifs agissant chimiquement aux interfaces liquide-solide.....	18
2-1-Inhibiteurs de corrosion de type passivateurs.....	18
2-2-Additifs anti-usures, antifrictions.....	19
2-3-Additifs extrême pression.....	20
3-Additifs agissant physiquement dans la masse du lubrifiant.....	21
3-1- Additifs améliorant l'indice de viscosité.....	21
3-2-Additifs anticongélants.....	21
4- Additifs agissant physiquement aux interfaces liquides-solides.....	22
4-1-Additifs détergents organométalliques.....	22
4-2-Additifs dispersants.....	23
5- Additifs agissant physiquement aux interfaces liquide-liquide ou liquide- gaz.....	24
5-1-Additifs émulsifiants.....	24
5-2-Additifs antimousse.....	25

Chapitre III : Les additifs antioxydants

I-Introduction.....	26
II-Additifs antioxydants.....	26
1-Inhibiteurs radicalaires.....	26
1-1-Les Phénols.....	27
1-2-Amines aromatiques.....	30
2- Destructeurs d'hydroperoxydes.....	31
2-1-Les composés sulfurés.....	32
2-2-Les composés phosphorés.....	33
2-3-Les composés contenant du soufre et du phosphore.....	34
2-4-Les dithiocarbamates métalliques.....	36
2-5-Les composés thioazotés.....	36
2-6-Les composés organocuvrés.....	36
3-Désactivateurs et passivateurs métalliques.....	37
3-1-Désactivation des métaux en solution.....	37
3-2-Passivation des surfaces métalliques.....	38
3-3- Neutralisation des composés acides.....	38

Chapitre IV : Phénols et alkyl phénols

I-Généralités sur les phénols.....	39
II-Introduction sur les alkylphénols.....	40
III-Alkylphénols stériquement encombrés.....	43
IV-Phénols encombrés stériquement en tant qu'additifs.....	44
V-Méthodes de synthèse des alkyl phénols.....	44
1-Synthèse des dérivés du tert-butylphénol.....	46
1-1-Synthèse du 2,6-di-tert-butyl-4-alkylphénols.....	46
1-2-Synthèse du 3-alkyl-5-tert-butylphénol.....	47
1-3-Synthèse du para-tert-butylphénol.....	48

Sommaire

1-4-Synthèse de l'ortho-tert-butylphénol.....	50
1-5-Synthèse du 2,6-di-tert-butylphénol(DTBPH).....	51
1-6-Synthèse du 5-sec-alkyl-m-crésol.....	55

Partie expérimentale

Chapitre V : Partie expérimentale

I-Introduction.....	56
II-But et objectif du travail.....	56
III- Analyse et caractérisation des réactifs utilisés.....	56
IV-Méthodologie de réalisation des expériences.....	57
1-Méthodes d'obtention du 2,6-di-tert-butylphénol.....	57
1-1-Alkylation du phénol par les alcools.....	57
1-1-1-Alkylation du phénol par l'alcool tert-butylque.....	57
a-Schéma général de l'installation.....	57
b- Mode opératoire.....	57
c-Traitement de la masse réactionnelle.....	58
1-2-Alkylation du phénol par les oléfines.....	60
1-2-1- Alkylation du phénol par l'isobutylène.....	60
1-2-1-1- Obtention des oléfines par déshydratation de l'alcool.....	60
a-Schéma général de l'installation.....	61
b- Mode opératoire.....	61
c- Caractérisation de l'isobutylène.....	62
d-Traitement de la masse réactionnelle	63
2-Réaction de $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$ sur le 2,6 di-ter-butylphénol.....	65
a-Mode opératoire.....	65
V- Essais d'exploitation.....	65
1-Tests d'analyses.....	65
1-1-Objectif des tests d'analyses.....	65
1-2- Les caractéristiques d'huile de base	66
1-3- Test d'oxydation.....	66

Sommaire

1-3-1- L'objet et le principe de la norme.....	66
1-3-2- Le mode opératoire.....	67
1-3-3- Appareillage de l'essai.....	67
1-4- Les caractéristiques des huiles oxydées	68
1-4-1- Détermination de la perte en masse des huiles et la perte en masse de la lame de cuivre.....	68
1-4-2- Détermination de l'indice d'acidité des huiles oxydées.....	70
1-4-2-1- L'objet et le principe de la norme.....	70
1-4-2-2- Résultats expérimentaux.....	70
1-4-3- l'indice d'ester des huiles oxydées.....	72
1-4-3-1- L'objet et le principe de la norme.....	72
VI- Argumentation.....	74
I- Caractérisation des produits synthétisés.....	74
II- Essais d'exploitation.....	84

Conclusion générale

Références bibliographiques

Liste des abréviations

C_P : Structure paraffinique
C_N : Structure naphénique
CA : Structure aromatique
HPA : Polyaromatiques cancérigènes
PAO : Polyalphaoléfines
CCR : Résidu de Carbone Conradson
BN : Base Number
ZnDTP : Dithiophosphates de zinc
EP : Extrême-pression
VII : Viscosity Index Improver
PMA : Polyméthacrylate
OCP : Copolymères d'oléfines (en anglais)
PMA-OCP : Copolymères mixtes
PPD : Pour Point Depressant
PIB : Polyisobutène
InH : Antioxydants primaires
DBPC : Dibutylparacrésol
DDPZn : Dialkyldithiophosphate de zinc
DTPM : Dithiophosphates métalliques
DTCM : Dithiocarbamates métalliques
EDTA : L'acide éthylène diamine tétra acétique
UV : Ultra-violettes
PSE : Phénols stériquement encombrés
PVC : Polyvenyl de chlorure
PGS : Phénols gênés stériquement
BHT : Butylated hydroxytoluene
TBph : Tert-butylphénols

Liste des figures

Figure I.1 : Structure des hydrocarbures de base dans une huile minérale.....	2
Figure I.2 : Structure générale des bases lubrifiantes minérales.....	3
Figure I.3 : Ethylène (source de plusieurs huiles synthétiques).....	5
Figure I.4 : Exemples typiques des oligomères des polyalphaoléfines.....	6
Figure I.5 : Formule générale d'un polymère silicone.....	7
Figure II.1 : Présentation schématique de la formulation des huiles moteurs.....	13
Figure II.2 : Schéma illustrant la formation d'un film protecteur sur une surface de cuivre.	19
Figure II.3 : Exemple d'un composé à base de phosphore.....	20
Figure II.4 : Formule générale des copolymères d'oléfines (OCP).....	21
Figure II.5 : Formule générale des dérivés alkyles du naphthalène.....	22
Figure II.6 : Formule générale d'un bis-alkénylsuccinimide.....	23
Figure II.7 : Emulsion directe et émulsion indirecte.....	24
Figure III.1 : Certains types de composés sulfurés.....	33
Figure III.2 : Certains types de composés phosphorés.....	34
Figure III.3 : Variation des propriétés avec la structure chimiques des DTPZn.....	35
Figure IV.1 : Schéma technologique du réacteur pour l'obtention du 2,6-di-tert- butylphénol.....	51
Figure V.1 : Synthèse de 2,6-di-ter-butylphénol par tert-butanol.....	58
Figure V.2 : Schéma de l'installation de distillation sous vide.....	59
Figure V.3 : Déshydratation de tert-butanol.....	61
Figure V.4 : Synthèse de 2,6-di-ter-butylphénol par l'isobutylène.....	63
Figure V.5 : Distillation du produit d'alkylation.....	64
Figure .V. 6: Montage du test de l'oxydation des huiles lubrifiantes d'après la norme ASTM.....	67
Figure .V. 7: Indice d'acide et celui d'ester en fonction de la concentration d'additif.....	73
Figure .V. 8: Spectre infrarouge du 2,6-DTBP.....	77
Figure .V. 9: Chromatogramme du 2,6-DTBP.....	79

Liste des figures

Figure .V. 10: Spectre infrarouge du 2,6-DTB-4(dimethyl amino methyl) phénol.....	81
Schéma N° 1 : Alkylation du phénol par l'alcool tert-butylique.....	57
Schéma N° 2 : Obtention des oléfines par déshydratation de l'alcool.....	60
Schéma N° 3 : Aminomethylation de 2,6 di-ter-butylphénol.....	65

Liste des tableaux

Tableau IV.1 : Alkylphénols et leurs applications, commercialisés.....	40
Tableau IV.2 : Effet des agents d'alkylation sur l'alkylation du phénol.....	52
Tableau V.1 : Les différentes fractions du distillat.....	60
Tableau V.2 : Rendement en oléfine	62
Tableau V.3 : Les différentes fractions du distillat.....	64
Tableau V.4 : Le rendement en produits obtenus après purification.....	65
Tableau V.5 : Pourcentage massique des huiles additivées.....	66
Tableau V.6 : Les Caractéristiques d'huile de base de NAFTEC (la Raffinerie d'Arzew)	66
Tableau V.7 : La perte en masse des huiles.....	69
Tableau V.8 : La perte en masse de la lame de cuivre utilisée comme catalyseur dans l'oxydation des huiles.....	69
Tableau V.9 : Volumes de KOH.....	71
Tableau V.10 : Indices d'acidité de l'huile oxydée.....	71
Tableau V.11 : Indices d'ester des l'huiles oxydées.....	73
Tableau V.12 : La composition élémentaire du mélange d'alkylation du phénol par les alcools	75
Tableau V.13 : La composition élémentaire de chaque fraction.....	75
Tableau V.14 : La composition élémentaire du mélange d'alkylation du phénol par les Oléfines.....	76
Tableau V.15 : Composition élémentaire de chaque fraction.....	77
Tableau V.16 : Principale bandes d'absorption du 2,6-DTBPH.....	78
Tableau V.17 : Composition élémentaire du produit obtenu.....	80
Tableau V.18 : Principale bandes d'absorption du 2,6-DTB-4-(dimethyl-amino- methyl)phénol.....	81

Introduction

Introduction générale

Si l'entretien de la vie nécessite l'utilisation obligatoire de l'oxygène, il est cependant responsable de certaines agressions subies par notre organisme. En effet, une petite partie de l'oxygène que nous respirons aboutit, au niveau cellulaire pour produire des radicaux libres oxygénés contribuant ainsi au vieillissement prématuré de l'organisme.

La liste des maux et dommages inouïs causés par l'oxydation et la formation de radicaux libres ne se limite pas seulement qu'à l'organisme humain, mais à toutes les substances oxydables tels que les plastiques, les lubrifiants, les carburants etc. La lutte contre les radicaux libres met en jeu plusieurs stratégies en utilisant des substances piègeurs de radicaux libres appelées aussi antioxygènes ou plus communément additifs antioxydants.

Actuellement, les connaissances dans le domaine des additifs sont basées sur la synthèse des produits ayant une haute stabilité à l'oxydation pour les huiles minérales dans le but de réduire leurs consommations.

Les antioxydants sur lesquels nous mettrons plus particulièrement l'accent sont les phénols stériquement encombrés (PSE), dont la structure a pour forme les 2,6-di-tert-butyl-4-diméthyl-amine-méthyl phénol. L'encombrement stérique autour du groupement phénolique créé par les groupements tert-butyliques confère sans conteste, les propriétés antioxydantes à ce type de phénols.

Les PSE jouent le rôle de stabilisants thermiques antioxydants lorsqu'ils sont ajoutés en très faibles quantités aux lubrifiants et aux carburants.

Le travail effectué au niveau du laboratoire de synthèse pétrochimique consiste à synthétiser le 2,6-di-tert-butylphénol (DTBP) qui réagit très fortement en tant qu'additif avec les radicaux pyroxyles (ROO \cdot) créés en phase d'initiation d'un processus d'oxydation.

Toutefois, soumis à certaines contraintes physiques comme la température élevée, les PSE montrent une efficacité réduite et une stabilité thermique insuffisante.

C'est la raison pour laquelle, la synthèse des 2,6-di-tert-butyl-4-diméthyl-amine-méthyl phénol constitue un sujet important et d'actualité. C'est sur le domaine pétrochimique que nous porterons plus spécialement notre intérêt.

Selon, Naftec-Arzew, c'est sous forme d'un « package » faisant l'objet d'importation que les additifs sont ajoutés aux lubrifiants (huiles moteurs), ce qui ne nous permet pas de

Introduction générale

distinguer les antioxydants des autres additifs. L'objectif de ce travail est de synthétiser des composés ayant une stabilité thermique élevée. Ceci nous amène à justifier le choix du thème de présent mémoire.

L'objectif principal de ce travail consiste en :

- L'élaboration de méthodes préparatives pour la synthèse de 2,6-DTBP, qui serviront de matières premières pour l'obtention des 2,6-di-tert-butyl-4-diméthyl-amine-méthyl phénol.
- La purification et la caractérisation des produits obtenus.
- Les essais d'exploitation de ces produits synthétisés en tant qu'additifs antioxydants pour les huiles moteurs.

Dans la *première étape*, nous aborderons les généralités sur les huiles lubrifiantes, les additifs en particulier, les additifs antioxydants, les phénols et les alkylphénols et plus particulièrement ceux qui sont stériquement encombrés, c'est-à-dire substitués en position di-ortho, dont on étudiera les mécanismes d'inhibition à l'oxydation.

La *deuxième étape* sera axée sur les différentes méthodes expérimentales conduisant à la synthèse des 2,6-DTBP, basée sur la réaction d'alkylation qui serviront pour l'obtention des 2,6-di-tert-butyl-4-diméthyl-amine-méthyl phénol, suivies du protocole et résultats expérimentaux.

La *troisième étape* portera sur la caractérisation des molécules élaborées en procédant à plusieurs essais d'exploitations des produits synthétisés comme additif antioxydants pour les huiles moteurs en utilisant des normes standards.

La *quatrième étape* sera consacrée à une argumentation composée de deux chapitres :

- a) Le premier concernant la caractérisation des produits synthétisés.
- b) Le deuxième est consacré aux essais d'exploitations en tant qu'additif antioxydants pour les huiles moteurs.

Enfin, la *cinquième étape* sera consacrée à une conclusion.

Etude bibliographique

Chapitre I

Les huiles lubrifiantes

I- Introduction

Les fonctions primaires des lubrifiants sont la réduction des frottements et de l'usure, la dissipation thermique ainsi que l'élimination des particules en suspension provoquées par le fonctionnement des systèmes mécaniques. Il doit également être stable à l'oxydation et aux variations thermiques.

Bien que la part la plus importante d'utilisation en lubrifiant réside dans les moteurs à combustion, les boîtiers de vitesse, les compresseurs, les turbines ou encore les systèmes hydrauliques, il existe cependant un nombre conséquent d'autres applications qui nécessitent dans la plupart des cas, une formulation spécifique du lubrifiant. Entre 5000 et 10000 huiles différentes sont donc présentes sur le marché pour satisfaire plus de 90% de toutes leurs utilisations possibles. [1]

Tous ces fluides sont donc des formulations. Ils sont constitués :

- ✓ D'une huile de base
- ✓ D'additifs (1-25%)

II- Classification des huiles de base

Le choix de l'huile de base est primordial dans l'élaboration d'un lubrifiant. En effet, en tant qu'ingrédient majoritaire, il contribue significativement aux propriétés inhérentes du produit final. Les caractéristiques physico-chimiques d'un lubrifiant qui découlent donc directement de la nature de l'huile de base sont la viscosité, l'indice de viscosité, le point d'éclair, le point d'écoulement, la volatilité, le pouvoir lubrifiant, la compatibilité avec d'autres composants, la stabilité à l'oxydation et la stabilité thermique, la sécurité du produit vis-à-vis de l'utilisateur, l'impact environnemental et la renouvelabilité. [2]

Une catégorisation simplifiée des lubrifiants, axée sur l'appartenance chimique des huiles de base, permet de les classer en quatre groupes : les huiles végétales, les huiles minérales, les huiles de semi-synthèse et les huiles synthétiques. [3]

1-Les huiles minérales :

Les huiles minérales sont des mélanges d'une multitude de composants. [4] Les composés majoritaires sont des hydrocarbures (alcane linéaires, ramifiés ou cycliques,

alcènes, ou encore des composés aromatiques), mais on trouve aussi de nombreux composés oxygénés, azotés et soufrés [5].

Ces huiles proviennent de la distillation du pétrole brut. D'un prix peu élevé, elles présentent des performances "moyennes". Les huiles minérales sont, et de très loin, les plus utilisées aussi bien dans les applications automobiles qu'industrielles. [6]

Les huiles minérales sont essentiellement constituées d'atomes de carbone et d'hydrogène. Dans chaque huile minérale, le carbone se trouve (figures I.1) [7] en :

- Structure paraffinique (C_P): les molécules de ce groupe sont aussi connues sous le nom d'hydrocarbures saturés en chaîne droite ou alcanes, qui peuvent être linéaires (n-alcanes) ou ramifiés (iso-alcanes) et dont la formule générale est C_nH_{2n+2} . Les n-alcanes sont aussi connus sous le nom de paraffines ou de cires et ont de mauvaises propriétés d'écoulement aux basses températures et ils sont stables à l'oxydation.
- Structure naphténiq (ue) (C_N) : les molécules de ce groupe sont également connues sous le nom d'hydrocarbures saturés cycliques ou cycloalcanes. Elles correspondent à des chaînes carbonées fermées de formule générale C_nH_{2n} . Les cycloalcanes sont moins stables à l'oxydation, mais présentent de meilleures propriétés d'écoulement aux basses températures et un meilleur pouvoir solvant que les n-alcanes. [8]
- Structure aromatique (CA) : ces molécules sont des composés cycliques, aussi appelées hydrocarbures insaturés, de formule générale C_nH_{2n-6} . Elles sont totalement différentes des molécules paraffiniques et naphténiq (ue)s, mais jouent un rôle très important dans les propriétés d'une huile minérale. On les trouve sous deux formes : les monoaromatiques et les polyaromatiques (dont certaines sont considérées comme cancérigènes).

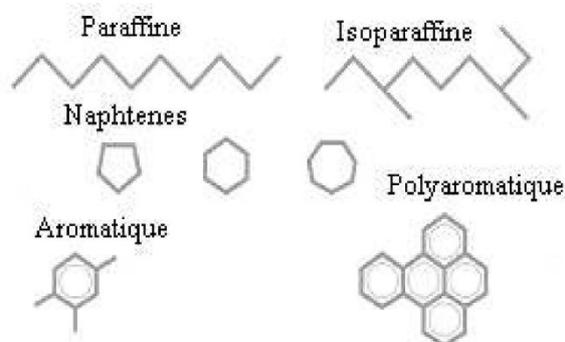


Figure. I.1 : Structure des hydrocarbures de base dans une huile minérale [7]

On distingue 2 types d'huiles minérales suivant la composition du pétrole brut de départ (Figure I.2) :

- Les huiles paraffiniques : majoritairement composées d'alcane, elles sont caractérisées par un bon indice de viscosité et une bonne stabilité. Disponibles dans une large gamme de viscosité, ces bases sont les plus produites dans le monde.
- Les huiles naphthéniques : elles contiennent une proportion significative de cycloparaffines et polycycliques saturés et possèdent un faible indice de viscosité, mais de bonnes caractéristiques à basse température.

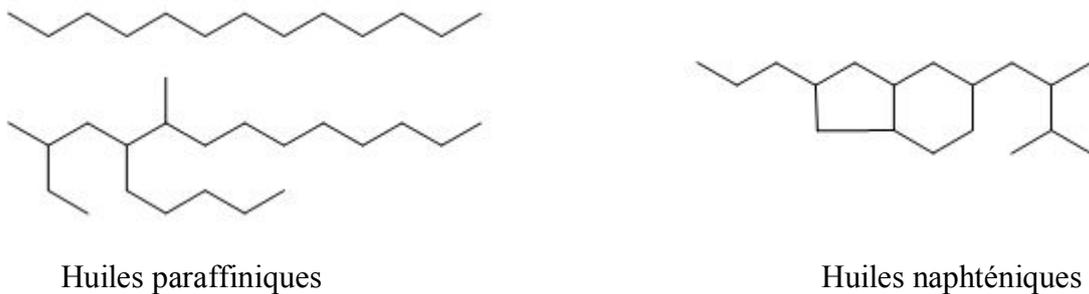


Figure. I.2 : Structure générale des bases lubrifiantes minérales.

Une mesure par infrarouge permet de définir le type d'huile minérale par rapport au pourcentage [7]:

- $C_p < 50\%$ donne une huile naphthénique
- $C_p = 50-56\%$ donne une huile intermédiaire
- $C_p > 56\%$ donne une huile paraffinique

Les huiles minérales sont obtenues suivant un procédé qui inclut habituellement une distillation suivi d'une opération de déparaffinage, d'une extraction par solvant des molécules indésirables et d'une hydrogénation catalytique. [9]

- La distillation : au cours de ce processus, on réalise un fractionnement, c'est-à-dire que le brut est séparé en distillats ayant des intervalles d'ébullition différents. La température maximale de fractionnement est d'environ 350°C , car au-dessus, une décomposition thermique (craquage) de l'huile commence à se produire. [3,8]

- Le déparaffinage : les bruts naphthéniques ne contiennent pratiquement pas de n-alcanes et n'exigent pas de déparaffinage. Cependant, pour les bruts paraffiniques, le déparaffinage est nécessaire pour obtenir des propriétés à basse température acceptables. Ce processus consiste à mélanger l'huile avec un solvant puis à refroidir l'ensemble. Les n-alcanes cristallisent alors en de longues aiguilles et la paraffine est retirée par filtration. Après filtration, le solvant est éliminé de l'huile par distillation.
- L'extraction : ce procédé permet d'éliminer les molécules indésirables des distillats, afin d'améliorer une propriété souhaitable telle que la stabilité à l'oxydation. Ces constituants indésirables incluent les hydrocarbures insaturés, les composés azotés et soufrés.
- L'hydrogénation : ce procédé est réalisé pour compléter l'extraction au solvant. En effet, cette dernière ne permet pas d'enlever tous les composés indésirables. Ainsi, les distillats subissent un traitement catalytique à l'hydrogène, à pression et température élevées (30 à 100 bars, 200 à 300°C) [10] qui transforme les hydrocarbures aromatiques en hydrocarbures saturés (et réduit notamment le taux d'hydrocarbures polyaromatiques cancérigènes (HPA)), les organosoufrés et azotés en espèces chimiques neutres.

2- Les huiles de synthèse ou synthétiques :

Les huiles synthétiques ont pris naissance en Allemagne et leur fabrication s'est développée au cours de la deuxième guerre mondiale. [11,12, 13]

Ces bases sont des produits obtenus par réaction chimique de plusieurs composants [14]. Deux grandes familles de produits sont utilisées pour la formulation des lubrifiants :

- les esters
- les hydrocarbures de synthèse, plus particulièrement les polyalphaoléfines (**PAO**) fabriquées à partir d'éthylène.

Ces huiles, obtenues par des procédés chimiques complexes sont plus chères mais elles offrent des performances supérieures :

- indice de viscosité plus élevé
- meilleure stabilité thermique
- meilleure résistance à l'oxydation [2,6]

Ces produits sont classés selon leurs procédés de fabrication et leurs composition chimiques [15,16].

Plusieurs huiles synthétiques sont donc proposées sur le marché. Parmi les plus répandues [17] :

- hydrocarbures synthétiques
- esters aliphatiques
- polyalkylèneglycols
- esters phosphoriques
- produits spéciaux (silicone,.....etc.)

Tous les hydrocarbures synthétiques peuvent être synthétisés à partir de l'éthylène (figure I.3)

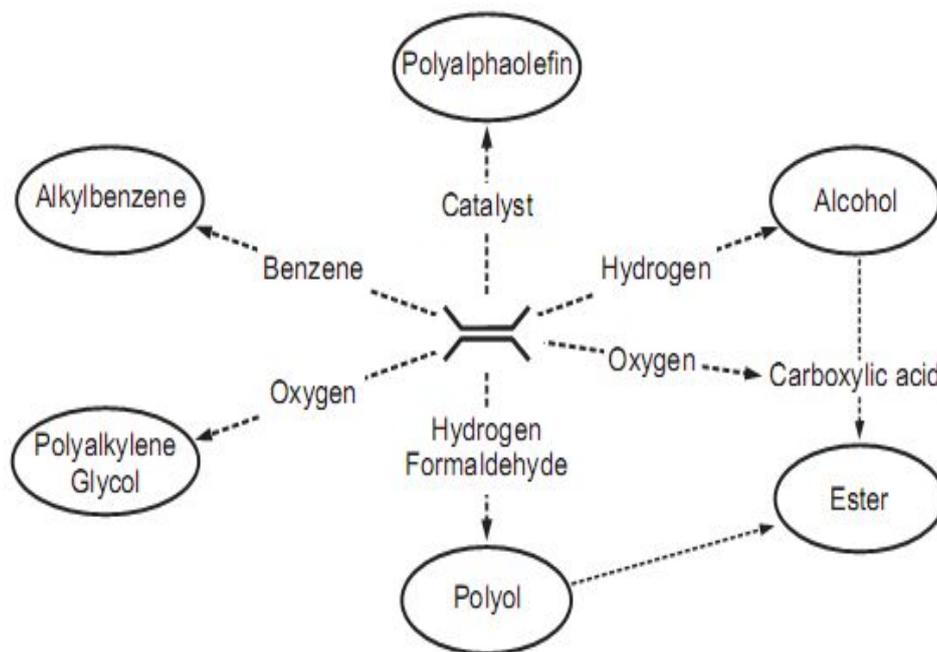


Figure. I.3 : Ethylène (source de plusieurs huiles synthétiques) [14,18]

2-1- Les hydrocarbures synthétiques :

- ✓ Polyalphaoléfines ou PAO se réfèrent en général à des oligomères hydrogénés d'une α -oléfine, en général le 1-décène (Figure. I.4). Les PAO sont par conséquent des

dérivés synthétiques du pétrole. Elles ont une très faible viscosité à froid et une très bonne résistance à l'oxydation.

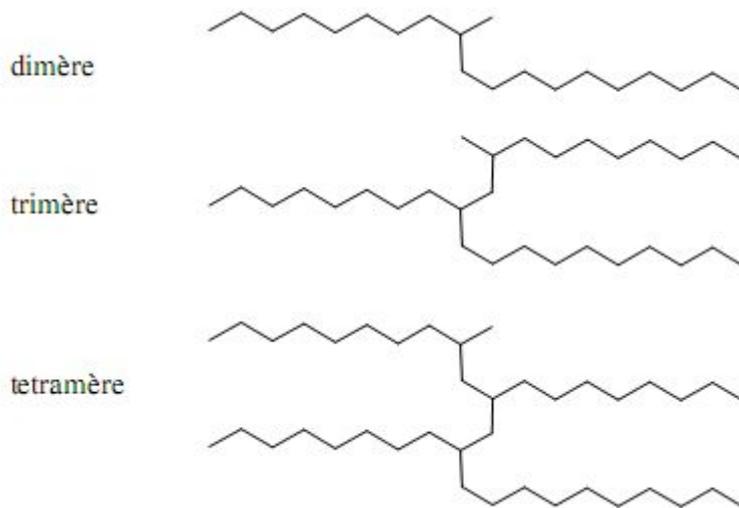


Figure. I.4 : Exemples typiques oligomère des polyalphaoléfines

2-2-Les esters aliphatiques qui se caractérisent par un indice de viscosité élevé, une faible volatilité et des propriétés lubrifiantes excellentes. [19]

2-3-Les esters phosphoriques utilisés souvent comme additifs anti-usure qui présentent un indice de viscosité élevé et sont difficilement inflammables.

2-4-Les polyalkyléneglycols, essentiellement polypropylènes glycols qui se caractérisent par un indice de viscosité élevé, un point d'écoulement très bas et de bonnes propriétés anti-usure. Cependant, ils ont une stabilité thermique et une résistance à l'oxydation assez moyenne. Ils constituent la classe majeure des lubrifiants solubles dans l'eau.

2-5-Les polyéthers

- ✓ Les polyphényléthers présentent une excellente résistance à l'oxydation, une remarquable stabilité à haute température (jusqu'à 450°C environ) et sont d'excellents lubrifiants. Ils ont cependant un indice de viscosité faible et sont très onéreux. [20]
- ✓ Les silicones [21, 22] possèdent un excellent indice de viscosité, un point d'écoulement très bas et une faible tension superficielle mais leur pouvoir lubrifiant est mauvais. Cependant, grâce à leur très bonne stabilité thermique, elles sont utilisées pour les grands froids ou les températures très élevées.

Les huiles de silicone (Figure I.5) peuvent être trouvées dans de nombreuses installations industrielles.

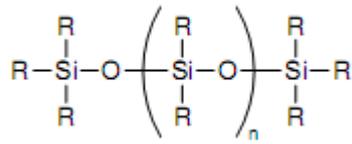


Figure. I.5 : Formule générale d'un polymère silicone.

Tous ces produits sont utilisés soit purs soit en mélange avec d'autres bases synthétiques ou minérales.

3-Les huiles de semi-synthèse :

Les huiles de semi-synthèse s'obtiennent à partir d'un mélange d'huiles minérales et d'huiles de synthèse (généralement 70 à 80% d'huile minérale et 20 à 30% d'huile de synthèse). [23,24]

4-Les huiles compoundées et les additifs :

Pendant de nombreuses années, les besoins de graissage ont été satisfaits par les huiles minérales pures. On mélangeait des bases fluides et visqueuses en proportions variables pour obtenir des gammes de lubrifiants.

Le manque d'onctuosité des hydrocarbures fut bien vite corrigé par l'addition d'huiles d'origine végétale ou animale. Ces dernières contiennent en effet des acides gras dont les molécules polaires sont capables de se fixer très fortement sur les surfaces métalliques par adsorption chimique, grâce à leur radical COOH. Les surfaces sont ainsi recouvertes d'une sorte de « velours ». Dans certains cas, il y a même attaque avec formation de savons insolubles accrochés solidement à la surface.

Ce « compoundage » ne visait qu'à améliorer une propriété particulière, l'onctuosité, par des produits que l'on peut considérer comme les premiers additifs. Aujourd'hui, l'industrie chimique produit toute une série de composés complexes dont l'apparition dans les huiles a constitué une seconde révolution. Si dans les premiers temps la proportion d'additifs ne dépassait pas 3 à 5 %, il est aujourd'hui courant d'en trouver de 25 à 30 % ...

On distingue les additifs lyophiliques et les additifs lyophobiques. Les premiers ont une affinité avec le solvant, qui est la base lubrifiante.

Ils sont constitués de particules colloïdales de dimensions inférieures au micromètre : additifs de viscosité, polyméthacrylates, acides gras, savons, additifs antiusure. Les seconds n'ont pas d'affinité avec le solvant dans lequel ils restent en suspension : graphite, bentonite ...

III -Propriétés des huiles

Les propriétés se classent en deux groupes : les caractéristiques d'identification et d'utilisation et les caractéristiques de performances.

Les caractéristiques d'identification (masse volumique, indice de réfraction, point d'écoulement, etc.) et d'utilisation, sont des propriétés physiques et/ou chimiques, habituellement désignées « propriétés physico-chimiques », évaluées par des essais simples de laboratoires.

Certaines de ces caractéristiques sont véritablement des propriétés fonctionnelles (caractéristiques d'utilisation). C'est le cas, par exemple, de la compressibilité ou de la viscosité dynamique.

Les caractéristiques de performances physico-chimiques, mécaniques ou complexes sont évaluées par des essais effectués au laboratoire, en cellule sur bancs d'essai ou en service réel. Nous parleront que des propriétés et des caractéristiques les plus utilisées aussi bien pour les lubrifiants liquides que pour les graisses. [25]

1-Propriétés physiques :

1-1-Couleur :

Pour les huiles de pétrole, elle varie généralement du blanc pur au rouge foncé en passant par le jaune citron et le jaune orange. La couleur foncée d'un lubrifiant usagé peut être un assez bon moyen d'apprécier son altération, de même qu'un aspect laiteux peut indiquer la présence d'eau. [26]

1-2-Densité :

La densité d'une huile est le rapport de la masse d'un certain volume de cette huile à une température donnée (généralement 15 ou 20°C) à celle du même volume d'eau à 4°C.

Elle se mesure à l'aide d'un densimètre plongeant dans un tube à essais. Les valeurs courantes pour les huiles de pétrole s'étagent entre 0,85 et 0,95 et dépendent de l'origine des produits.

La densité varie avec la température et la pression. Elle diminue avec la température. [27]

1-3-Chaleur massique :

Elle s'exprime en joules par kilogramme degré kelvin (J/kg. °K). Elle augmente avec la température, d'environ 20 % pour 100 °C et diminue avec la densité.

1-4-Conductivité thermique :

Elle définit le flux thermique passant à travers un corps sous l'effet d'un gradient thermique. On peut prendre comme valeur moyenne pour les huiles minérales 0,14 W/m.K.[28]

1-5-Viscosité :

C'est une des propriétés capitales des huiles de graissage qui conditionne leur emploi dans la majorité des cas. Plus grande est la viscosité d'un liquide, plus grande est la durée de son écoulement.

La notion de viscosité implique donc celle de mouvement. On peut dire que la viscosité est la résistance qu'oppose un fluide au glissement de ses molécules les unes sur les autres. [11, 28]

1-6-Indice de viscosité :

L'huile de bonne qualité ne doit pas être trop visqueuse à froid, mais doit être encore suffisamment visqueuse à la température élevée du moteur de façon à conserver ses propriétés lubrifiantes à chaud et permettre le démarrage à froid :

Cette propriété de l'huile est déterminée à l'aide de l'indice de viscosité qui est la mesure du changement de la viscosité d'un produit pétrolier avec la température. [9]

1-7-Compressibilité :

D'une manière générale, les huiles non aérées sont très peu compressibles.

Aux faibles pressions, on peut considérer l'huile comme un fluide incompressible. Cependant, sous haute pression, sa compressibilité devient non négligeable à cause de l'air dissous qu'elle renferme naturellement. [25]

1-8-Point d'écoulement :

Suffisamment refroidies, toutes les huiles minérales s'épaississent jusqu'à prendre l'apparence de solides plus ou moins rigides. Les hydrocarbures paraffiniques les plus lourds flocculent les premiers en donnant à l'huile un aspect trouble.

La multiplication des cristaux se poursuivant, ces derniers finissent par s'agglomérer en un réseau enfermant les fractions encore liquides.

En pratique, la notion de point d'écoulement est très insuffisante pour évaluer les performances d'une huile à froid. Il vaut mieux définir et mesurer la viscosité au-delà de laquelle le pompage est impossible. [25, 28]

1-9-Tension superficielle :

Cette tension est due aux forces d'attraction intermoléculaire et se manifeste en particulier au contact d'une paroi solide. Si celle-ci n'est pas mouillée, alors l'attraction au sein des molécules liquides prévaut sur leur affinité avec le solide. Dans le cas contraire, on peut dire que la paroi attire de préférence les éléments contigus qui viendront se coller en formant un ménisque.

1-10-Désémulsibilité :

En versant doucement de l'eau et de l'huile minérale pure dans un récipient, on observe une superposition des deux liquides, l'huile surnage. Si on agite violemment, l'ensemble prend un aspect trouble car le brassage a fractionné les deux liquides en minuscules gouttelettes dont la décantation peut ne progresser que très lentement.

L'aptitude d'une huile à se séparer rapidement de l'eau peut avoir des avantages. [28]

1-11-Point d'aniline :

C'est la température à laquelle une solution à parts égales d'aniline et d'huile se trouble en se refroidissant.

Cette température permet dans une large mesure de prévoir le comportement de l'huile avec les élastomères qui pourront venir à son contact. Avec un point d'aniline bas, les joints auront tendance à gonfler. S'il est élevé, au contraire, ils seront contractés et durcis.

2-Propriétés chimiques :**2-1-Indices de neutralisation (acidité et /ou basicité des huiles) :**

L'indice d'acide est le nombre de milligrammes de potasse, nécessaires à la neutralisation des acides organiques ou minéraux contenus dans un gramme d'huile (mg KOH/g d'huile). [25, 26]

Des corps très différents peuvent en effet acidifier les huiles : acides résiduaux après la distillation, acides gras ajoutés volontairement dans les huiles compoundées, composés oxydés désignés sous le nom d'acides du pétrole, polluants acides.

Dans la plupart des cas, l'indice d'acide croît lentement avec le temps de service. [28]

L'indice d'alcalinité est l'équivalent du précédent. Il représente le nombre de milligrammes de potasse qui neutralisent autant d'acide chlorhydrique qu'un gramme de l'huile.

L'acidité est l'un des critères importants à prendre en compte dans les procédures de surveillance de la qualité des lubrifiants. Elle augmente généralement lorsque des acides organiques se forment par suite de l'oxydation. [25, 26]

2-2-Résidu Conradson :

Lorsqu'une huile de base est portée à une température élevée, en atmosphère confinée, pendant un temps assez long, les constituants légers se volatilisent alors que les constituants lourds se cokéfient en un résidu charbonneux.

Le pourcentage de carbone transformé en coke, appelé Résidu de Carbone Conradson (CCR) doit varier entre 0.15 ÷ 1 %.

L'huile de bonne qualité doit donner le moins possible de carbone. Pour le diminuer, on épure les huiles par élimination des aromatiques à chaînes latérales courtes qui ont un indice de Conradson élevé par des solvants sélectif. [11, 25]

Chapitre II

Notions sur les additifs

I-Introduction

Quelque soit la nature de l'huile minérale ou synthétique, les conditions mécaniques très sévères (fortes charges) et les conditions environnementales hostiles (hautes températures, taux d'humidité élevé, présence de divers produits chimiques) rendent la protection des surfaces, par la seule huile de base, insuffisante. L'intervention d'additifs ajoutés à l'huile de base est devenue nécessaire avec l'augmentation de la sévérité des contacts. Les additifs sont présents à hauteur de 15% à 25 % dans les huiles formulées [29].

Ils sont destinés soit à renforcer certaines propriétés intrinsèques de bases lubrifiantes comme le point d'écoulement, l'indice de viscosité, la résistance à l'oxydation, les propriétés anti-usure et antifriction ou le pouvoir de protection antirouille, ou bien leur apporter des propriétés qu'elles ne possèdent pas (ou peu) naturellement comme la détergence, le pouvoir dispersif, l'alcalinité en vue de neutraliser les composés acides, le pouvoir de protection contre la corrosion des métaux non ferreux et les propriétés extrême-pression.[14] Dans certains cas, ils peuvent aussi combattre des défauts apportés par d'autres additifs. Ainsi, les additifs antimousse évitent la formation de mousses liées à la présence dans le lubrifiant d'additifs tensioactifs comme les détergents, les dispersants, les agents émulsifiants des fluides aqueux ou même les additifs d'onctuosité et les antirouilles. Tous ces composés sont dosés de façon précise en tenant compte des interactions (synergie ou antagonisme) entre les additifs. [6]

Les additifs pour lubrifiants sont des composés chimiques, de nature organique ou organométallique, incorporés aux huiles de graissage ou aux graisses, à des teneurs variant de moins de 1 % à plus de 25 % selon les cas. [30]

Il serait faux de croire qu'un additif donné agit dans n'importe quelle condition. En réalité, son action dépend de quatre facteurs principaux :

- **La nature chimique de l'additif**, son degré de pureté et sa concentration dans la base lubrifiante.
- **Les interactions avec les autres additifs** présents dans la formule. Dans certains cas, il peut y avoir antagonisme entre deux additifs. Dans d'autres cas, au contraire, il y a synergie.
- **La nature chimique de la base lubrifiante** : la pureté, le degré de raffinage, le grade de viscosité, etc. Ainsi, plus une base lubrifiante présente un pouvoir solvant

élevé, moins les additifs qui agissent en surface comme les anti-usure et les extrême-pression se montrent efficaces. Le pouvoir solvant dépend de la composition de la base lubrifiante (aromatique, naphténiq ue, paraffinique).

- **Les conditions tribologiques** de fonctionnement du mécanisme à lubrifier conditionnant le régime de lubrification[31] : température et pression de contact, vitesses de glissement et éventuellement de roulement, rhéologie du film d'huile, type d'ambiance (atmosphère neutre, oxydante, corrosive, humide, poussiéreuse...), présence de vibrations, état de la mécanique (usure, jeu, rugosité et état de surface, accumulation de dépôts sur les surfaces...) et naturellement, nature des matériaux des surfaces.

II-La formulation des huiles moteurs

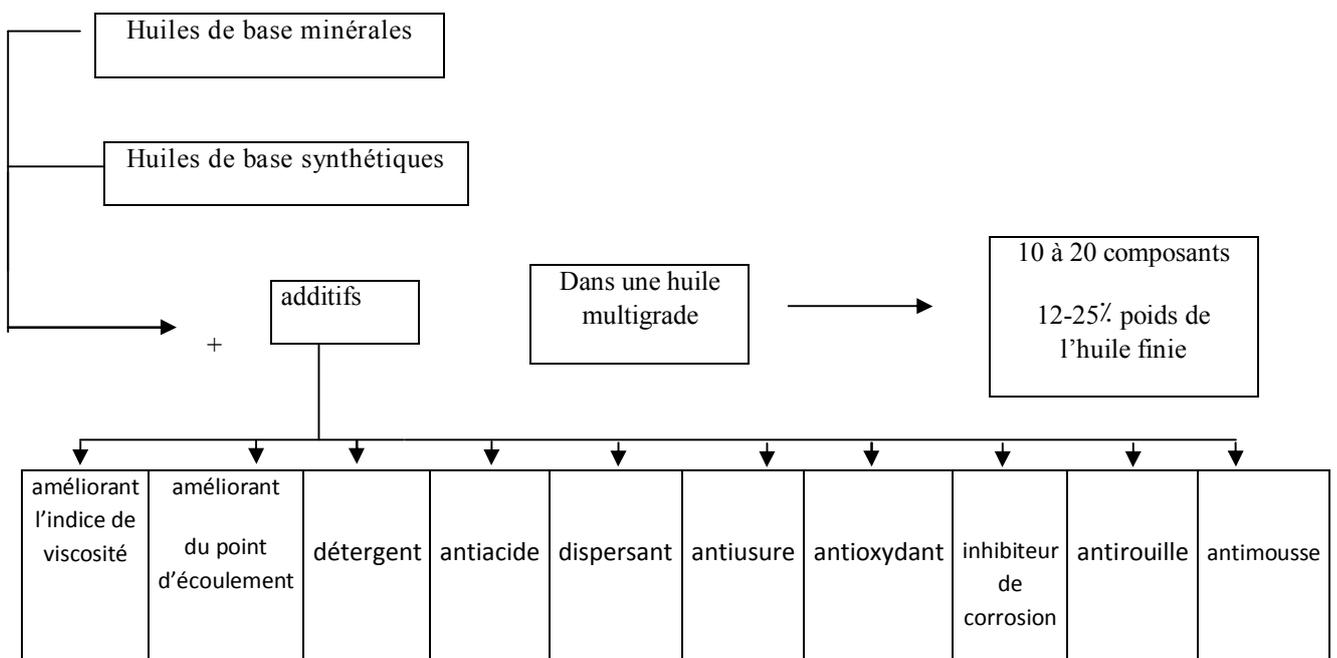


Figure. II.1 : Présentation schématique de la formulation des huiles moteurs [3]

III-Classification des additifs

Il existe des molécules d'additifs qui ne possèdent qu'une seule fonction tandis que d'autres, à structure souvent plus complexe, sont multifonctionnelles. Les additifs peuvent être classés de la façon suivante:

- **Ceux qui agissent chimiquement dans la masse du lubrifiant** en limitant son oxydation (inhibiteurs d'oxydation) ou en neutralisant les polluants acides (détergents

surbasiques).

- **Ceux qui agissent chimiquement aux interfaces liquide-solide :**
 - ✓ en protégeant les métaux non ferreux contre la corrosion acide (anticorrosifs passivateurs et désactivateurs).
 - ✓ en évitant l'usure adhésive, le grippage des surfaces, en formant des films protecteurs tribochimiques à faible résistance au cisaillement (anti-usure et extrême-pression).
 - ✓ en transformant chimiquement les dépôts susceptibles d'obstruer le système.
- **Ceux qui agissent physiquement dans la masse du lubrifiant** en augmentant sa viscosité (épaississants), son indice de viscosité, en abaissant son point d'écoulement (anticongélants), en modifiant sa couleur (colorants) ou encore en provoquant un léger gonflement des joints fabriqués en élastomères pour les rendre étanches (agents de gonflement, en anglais : seal swell agents).
- **Ceux qui agissent de manière physique ou éventuellement physico-chimique aux interfaces liquide-solide**, c'est-à-dire à la surface du métal ou à celles des impuretés solides présentes dans l'huile :
 - ✓ en empêchant les dépôts de carbone et de vernis d'oxydation d'adhérer aux surfaces (détergents).
 - ✓ en maintenant les polluants solides tels que suies et particules diverses en suspension stable dans le liquide (dispersants).
 - ✓ en protégeant les métaux ferreux contre la corrosion humide (antirouille) ou les métaux non ferreux contre la corrosion acide (anticorrosifs à action filmogène).
 - ✓ en améliorant la lubrification en régime limite et mixte (agents d'onctuosité).
 - ✓ en réduisant les pertes par frottement (réducteurs de frottement).
 - ✓ en empêchant le frottement saccadé (modificateurs de frottement).
 - ✓ en permettant aux lubrifiants de mieux adhérer aux surfaces (agents d'adhérence).
- **Ceux qui agissent de manière physique ou éventuellement physico-chimique aux interfaces liquide-liquide ou liquide-gaz** en dispersant très finement le

polluants liquides insolubles tels que l'eau et les liquides de refroidissement (dispersants), en stabilisant les émulsions et dispersions aqueuses (émulsifiants) ou, au

contraire, en cassant les émulsions d'eau dans l'huile pour éliminer l'eau de pollution des lubrifiants non aqueux (désémulsifiants) ou encore, en détruisant les mousses (antimousse).

Examinons maintenant plus en détails, chacune de ces familles.

1-Additifs agissant chimiquement dans la masse du lubrifiant

1-1-Additifs antioxydants

L'oxydation des hydrocarbures et autres constituants des lubrifiants est le phénomène qui détermine leur durée de vie. Dès que la température d'utilisation dépasse 50 à 60°C en continu et à l'air, le recours à des additifs antioxydants devient indispensable.

L'oxydation des hydrocarbures en phase liquide est un mécanisme radicalaire en chaîne conduisant à des radicaux libres. Pour protéger l'huile contre cette oxydation et donc augmenter sa durée d'utilisation, on peut lui incorporer les additifs suivants :

- Soit des antioxydants inhibiteurs radicalaires qui agissent sur l'étape de l'amorçage de l'oxydation. Ce sont des composés phénoliques, amines aromatiques, phénates et salicylates de métaux alcalino-terreux.
- Soit des antioxydants destructeurs d'hydroperoxydes responsables de la propagation de la réaction en chaîne d'oxydation. Ce sont des additifs soufrés, phosphorés et thiophosphorés tels que les dithiophosphates de zinc.
- Les désactivateurs et passivateurs métalliques qui ont pour but d'inhiber l'action catalytique pro-oxydante des métaux en solution ou d'empêcher le passage en solution des métaux des surfaces. [32, 33]

a-Mécanisme de l'oxydation

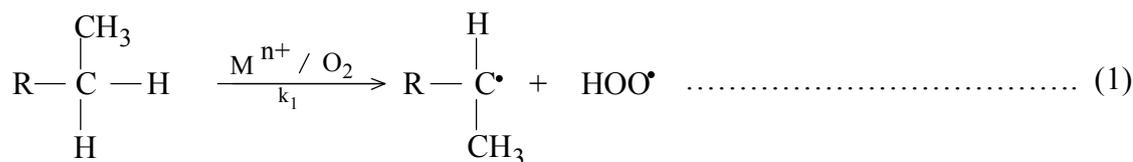
Nombreuses études ont montré que l'oxydation des hydrocarbures en phase liquide est un mécanisme radicalaire en chaîne [34] conduisant à des radicaux libres. Ceux-ci sont des espèces extrêmement réactives, à durée de vie très courte, [35] qui proviennent initialement de la rupture homolytique d'une liaison carbone-hydrogène covalente et sont désignés par R[•]. [36] Ils propagent l'oxydation par un processus de réaction en chaîne.

Les produits primaires de la réaction en chaîne sont les hydroperoxydes (ROOH) [37] et le peroxyde d'hydrogène ou eau oxygénée (H₂O₂). [38]

D'une manière très simplifiée, on peut schématiser les différentes phases de l'oxydation d'un hydrocarbure à des températures n'excédant pas 120 °C en continu comme suit. [39,40]

• **Initiation**

Période d'induction durant laquelle se forment les premiers radicaux libres. Dans des conditions normales, une température modérée et une pression partielle d'oxygène supérieure à 50 torr, la première étape est un processus catalysé par des traces d'ions de métaux de transition, selon la réaction.



R désigne un radical alkyle à longue chaîne, M est un catalyseur qui est un métal de transition tel que le Co, le Fe, le V, le Cr, le Cu ou le Mn et le n est sa valence.

Cette étape est très lente, la constante de vitesse $k_1 = 10^{-9}-10^{-10} \text{ l mol}^{-1}\text{s}^{-1}$. Le site de l'attaque de l'oxygène est déterminé par la force de la liaison C-H et la réactivité de l'arrachement d'hydrogène augmente dans l'ordre $\text{RCH}_2\text{-H} < \text{R}_2\text{CH-H} < \text{R}_3\text{C-H} < \text{RCH=CH(R)HC-H} < \text{C}_6\text{H}_5(\text{R})\text{HC-H}$. Donc, l'oxydation de n-paraffine commence généralement par l'arrachement d'un hydrogène à l'atome de carbone en position α du groupe CH.

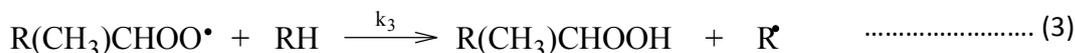
• **Propagation de la réaction en chaîne :**

Des hydroperoxydes et de nouveaux radicaux libres se forment dans cette étape. Une fois un radical alkyle formé, celui-ci réagit de façon irréversible avec l'oxygène pour former un radical alkyle peroxyde instable. La réaction (2) est extrêmement rapide, $K_2 = 10^7-10^9 \text{ l mol}^{-1}\text{s}^{-1}$, et a une très faible énergie d'activation. K_2 est indépendant de la température. [41,42]



La vitesse de réaction des radicaux avec l'oxygène dépend du type de substituant liés à l'atome de carbone et augmente dans l'ordre $\text{H}_3\text{C}\cdot < \text{C}_6\text{H}_5(\text{R})\text{CH}\cdot < \text{RCH=CH(R)CH}\cdot < \text{R}_2\text{CH}\cdot < \text{R}_3\text{C}\cdot$. Par exemple, un radical alkyle tertiaire réagit 10 fois plus rapide avec l'oxygène qu'un radical méthyle. De même cette différence de réactivité explique pourquoi les iso-paraffine sont oxydés plus vite que les n-paraffines.

La deuxième étape de propagation est l'arrachement d'hydrogène d'une molécule d'hydrocarbure par un radical peroxyde pour former un hydroperoxyde et un autre radical alkyle, selon la réaction (3) :



Le radical alkyle peut de nouveau réagir avec l'oxygène selon la réaction (2). La vitesse de la réaction (3) est lente, $K_3 = 10^{-1}-10^{-5} \text{ l mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ à 30 ° C, dépendant du type d'hydrocarbure, en comparaison avec la réaction (2). C'est donc l'étape déterminante de vitesse de propagation en chaîne. En raison de leur faible réactivité, les radicaux peroxydes sont présents en une concentration relativement élevée dans le système en comparaison avec d'autres radicaux.

Avec une molécule d'hydrocarbure, le radical $HOO\cdot$ donne naissance à de l'eau oxygénée H_2O_2 et à un radical $R\cdot$:



• **Branchement des chaînes**

Dans cette étape, les hydroperoxydes se décomposent en formant des alcools et des composés carbonylés.

Au cours de l'oxydation, différents types d'hydroperoxydes sont générés. A faible concentration, ils peuvent être décomposés pour donner un radical alkoxyde et un autre hydroxyle. Et là, l'étape de branchement de chaînes commence. La réaction (5):



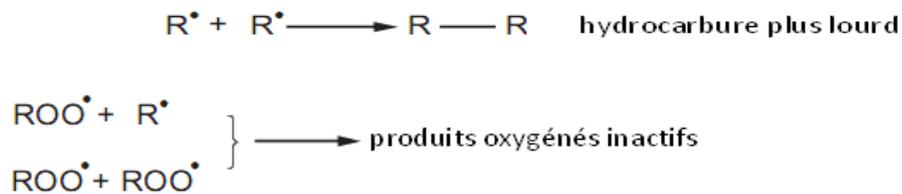
Cette réaction a une énergie d'activation importante et n'est significative qu'à des températures supérieures à 150 ° C. Par conséquent, la réaction (5) joue un rôle important à plus haute température ou dans des conditions catalysées.

Une fois formés, les radicaux hydroxydes et en particulier le radical alkoxyde primaire sont si actifs qu'ils arrachent les atomes d'hydrogène dans des réactions non sélectives, formant des alcools, de l'eau et de nouveaux radicaux libres. Les réactions (6-7):



- **Terminaison des chaînes :**

Une chaîne peut être interrompue par la recombinaison de deux radicaux libres [43] :



Ces produits inactifs (hydrocarbures lourds $R - R$ et dialkylperoxydes $ROOR$) sont responsables d'une augmentation de viscosité de l'huile.

1-2-Additifs de basicité

Leur objectif est de neutraliser les résidus acides de combustion des carburants, principalement sur moteur diesel. Les phénols, les sulphonates et les salicylates sont naturellement basiques et neutralisants. Cependant, on peut renforcer ce pouvoir neutralisant en leur adjoignant des sels basiques (carbonates ou hydroxydes) lors de leur fabrication.

Leur degré de basicité est donné par un indice, en anglais Base Number (BN), exprimé en milligrammes de potasse par gramme d'huile (mg KOH/g) ayant le même pouvoir de neutralisation vis-à-vis des acides que l'additif considéré.

2-Additifs agissant chimiquement aux interfaces liquide-solide

2-1-Inhibiteurs de corrosion de type passivateurs

Les additifs destinés à lutter contre la corrosion en général, sont désignés « additifs antirouilles » lorsqu'ils combattent la corrosion humide des métaux ferreux et « additifs anticorrosifs » ou inhibiteurs de corrosion lorsqu'ils sont destinés à combattre la corrosion acide ou la corrosion par le soufre des métaux non ferreux et notamment des alliages cuivreux. [44]

Ces additifs agissent en formant un film protecteur sur les surfaces par la formation de complexes métalliques de coordination, c'est l'effet « passivateur ». Les dérivés du benzotriazole (ou tolyltriazaoles), du mercaptobenzimidazole et du mercaptobenzothiazole sont aptes à passiver les métaux cuivreux selon le schéma réactionnel de la Figure. II.2 : [45, 46]

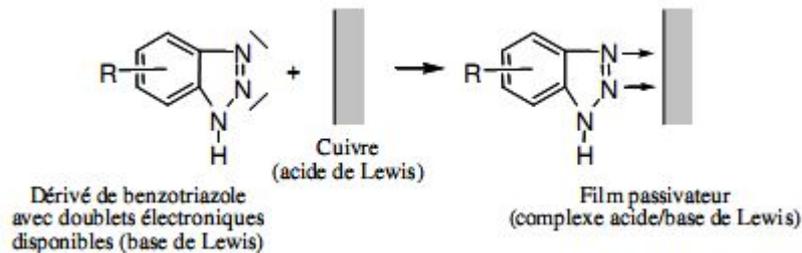


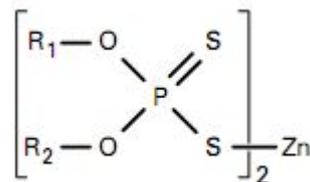
Figure. II.2 : Schéma illustrant la formation d'un film protecteur sur une surface de cuivre.

2-2-Additifs anti-usure, antifriction

Il s'agit pour la grande majorité de composés organiques phosphorés. Les additifs anti-usures les plus couramment utilisés dans la formulation des huiles pour moteurs sont des dialkyldithiophosphates de zinc. [47]

Ils renforcent l'action anti-usure qu'exerce un lubrifiant vis-à-vis des organes qu'il lubrifie et ils réduisent le frottement des surfaces métalliques en créant à la surface des pièces, un film protecteur très résistant.

Dans les huiles moteurs, pour assurer à la fois la protection contre l'oxydation et l'usure dans une plage de température aussi large que possible, on peut utiliser 3 ou 4 mélanges de ZnDTP de structures chimiques différentes (utilisation de différents alcools). [48, 49, 50]



R_1 et R_2 : -Soit des groupements alkyles issus d'alcools primaires ou secondaires de C_3 à C_{12}

-Soit des groupements alkylaryles

Leur mécanisme d'action, assez complexe, a fait l'objet de nombreuses recherches.

Les plus anciennes attribuent leur efficacité anti-usure à la formation de phosphure de fer, puis à celle d'un eutectique fer-phosphure de fer à bas point de fusion qui, en recouvrant les surfaces, serait responsable d'un polissage chimique. Mais cette hypothèse n'a pas été retenue par la majorité des spécialistes.

Les plus récentes ont démontré la formation de divers phosphates organiques et inorganiques sur les surfaces frottantes. Ceux-ci sont autolubrifiants à cause, d'une part, de leur faible résistance au cisaillement et, d'autre part, de leur structure poreuse qui absorbe et retient l'huile lubrifiante.

2-3-Additifs extrême pression

Les additifs extrême-pression (EP) sont ceux dont l'usage est le plus ancien. Ils réduisent les couples de frottement des surfaces soumises à de fortes charges et par conséquent économisent l'énergie. [51, 52]

Les additifs EP sont plus réactifs chimiquement vis-à-vis des surfaces métalliques que les additifs anti-usures. Les molécules EP les plus actives sont essentiellement des composés organosoufrés et organochlorés.[54] Sous l'effet des fortes températures locales dues à un frottement métal-métal sévère, ils sont décomposés et libèrent du soufre et du chlore à l'état natif. Ces éléments réagissent avec les métaux, le fer en particulier, pour donner des films de sulfures et de chlorures métalliques à faible résistance au cisaillement.

Ces composés, caractérisés par une très forte capacité de charge (ou résistance à la pression) ne sont pas aussi efficaces en anti-usure et en antifriction que les composés phosphorés (Figure. II.3) ou thiophosphorés. C'est pourquoi, on associe les additifs EP véritables (soufrés et/ou chlorés) à des additifs anti-usures et/ou réducteurs de frottement : additifs organophosphorés, thiophosphorés, phosphates d'amines, corps gras naturels, corps gras soufrés, esters synthétiques soufrés, etc.

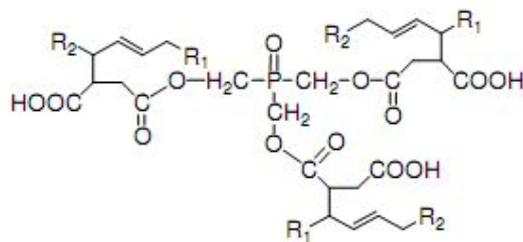


Figure. II.3 : Exemple d'un composé à base de phosphore [54].

3-Additifs agissant physiquement dans la masse du lubrifiant

3-1-Additifs améliorant l'indice de viscosité

Toutes les huiles ont des variations de viscosité dès lors qu'elles subissent des écarts de température. Quand la température augmente, la viscosité chute et inversement. L'indice de viscosité traduit l'importance de la variation de viscosité en fonction de la température.

Les produits améliorant l'indice de viscosité, appelés aussi en anglais : Viscosity Index Improver (VII), sont des polymères qui, en solution dans la base lubrifiante, l'épaississent notablement à haute température (forte interaction huile-polymère) pour éviter le contact des pièces en mouvement tout en n'ayant qu'une très faible influence sur la viscosité à basse température (faible interaction), ce qui facilite le démarrage à froid des mécanismes en réduisant en même temps les pertes énergétiques par frottement.[44]

Les composés les plus courants proviennent des familles chimiques suivantes :

- polyméthacrylate (PMA)
- copolymères d'oléfines (OCP en anglais) (Figure. II.4)
- copolymères mixtes PMA-OCP
- dérivés d'isoprène, d'isoprène-styrène hydrogéné
- dérivés de styrène-butadiène hydrogéné.

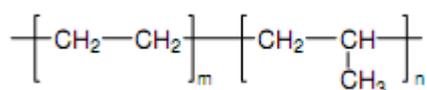


Figure. II.4 : Formule générale des copolymères d'oléfines (OCP).

3-2-Additifs anticongélants

Les additifs abaisseurs de point d'écoulement, désignés encore additifs anticongélants, en anglais : Pour Point Depressant (PPD), perturbent le processus de cristallisation des paraffines en limitant la croissance des cristaux soit en s'adsorbant sur les chaînes alkyles, soit, plus généralement, en empêchant la formation de réseaux intercrystallins en cocristallisant avec les paraffines, ce qui favorise la croissance d'une multiplicité de petits cristaux en épaisseur plutôt qu'en surface. Ils empêchent donc la formation de réseaux structurés de paraffines. [55, 56]

Les produits les plus utilisés sont de plusieurs types : polyméthacrylate, des copolymères maléate-styrène, des paraffines naphthalènes (Figure. II.5), des polyesters de type acétate de vinyle-fumarate.

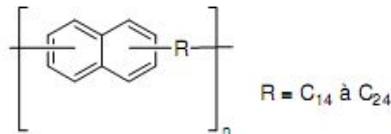


Figure. II.5 : Formule générale des dérivés alkyles du naphthalène.

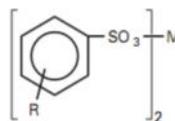
4-Additifs agissant physiquement aux interfaces liquides-solides

4-1-Additifs détergents organométalliques

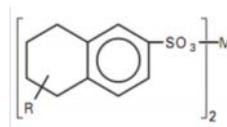
Le rôle des additifs détergents est de prévenir les dépôts à chaud sur les surfaces du moteur et de maintenir propres les circuits de distribution du lubrifiant. Ces additifs peuvent recevoir une "réserve alcaline" par incorporation des carbonates de calcium ou de magnésium colloïdaux. Toutes ces dispersions colloïdales sont absolument limpides et leurs solutions dans les huiles sont tout à fait stables malgré l'incorporation d'une quantité de carbonate pouvant représenter 35% de la masse de l'additif. La réserve d'alcalinité neutralise les acides formés au cours de l'oxydation de l'huile ou résultant de la combustion du carburant. [33]

Ces additifs sont des sels de calcium ou de magnésium d'acides organiques [57]. Les plus courants sont les sulfonates «naturels» ou «synthétiques» caractérisés par des poids moléculaires élevés pour leur conférer un caractère oléophile suffisant dans le milieu huile [58]. Une deuxième famille très utilisée est constituée par les phénates.[33]

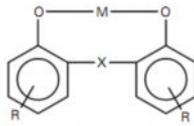
- ❖ Les sulfonates synthétiques



- ❖ Les sulfonates naturelles



❖ Les phénates



M : représente le calcium ou le magnésium. R : comprend 9 à 18 atomes de carbone.

X : désigne CH₂ ou S ou S-S.

4-2-Additifs dispersants

Renfermant presque toujours un motif dispersant azoté, ces additifs ont pour fonction de maintenir en suspension stable toutes les impuretés solide (suies, débris d'usure poussières...), pâteuses (boues à froid, gommages...) ou liquides non miscibles (eau, glycol, produits d'oxydation insolubles etc...) formées ou introduites au cours du fonctionnement des moteurs. [59, 60]

Ils empêchent notamment les résidus solides de s'agglomérer et limitent les risques de dépôts de boues sur les surfaces froides des moteurs et en particulier, évitent l'obstruction des canalisations de graissage.

Les molécules d'additifs dispersants sont en général constituées d'une partie lipophile (soluble dans l'huile) de type polyisobutène (PIB), et d'une partie polaire, le plus souvent constituée d'un groupement azoté, présentant une affinité particulière pour les matières en suspension. Ce sont généralement des composés polaires de la famille des alkénylsuccinimides (Figure. II.6), des esters succiniques ou de leurs dérivés et des bases de Mannich.

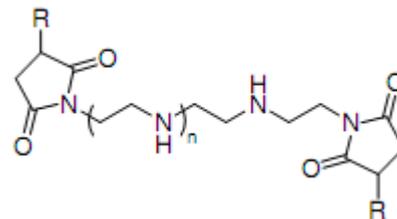


Figure. II.6 : Formule générale d'un bis-alkénylsuccinimide.

5-Additifs agissant physiquement aux interfaces liquide-liquide ou liquide-gaz

5-1-Additifs émulsifiants

Ces composés rendent l'huile minérale miscible à l'eau et sont utiles pour les fluides de coupe.

Ils se fixent à l'interface du film « membrane » séparant les deux phases. Leur fixation se fait par adsorption d'un groupe terminal fortement polarisé. Les substances qui s'adsorbent à l'interface huile-eau possèdent une affinité pour les deux phases : une chaîne hydrocarbonée lipophile et un groupe polaire hydrophile (Figure. II.7). [61]

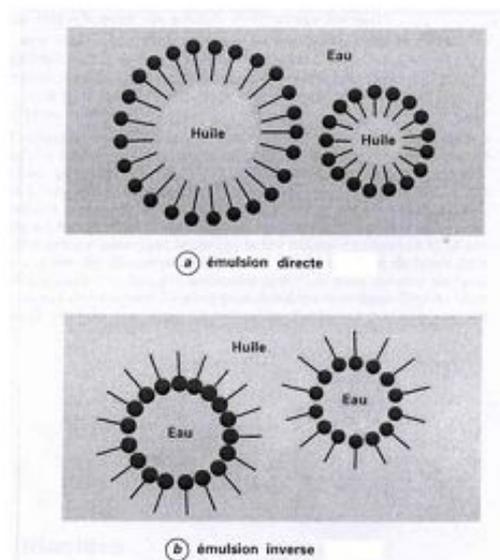


Figure. II.7 : Emulsion directe et émulsion indirecte.

Les émulsifiants sont répartis en quatre grandes classes selon le caractère ionique de leur groupe hydrophile :

- émulsifiants anioniques : savons alcalins (Na, K) tels que l'oléate de sodium, le ricinate de sodium etc, savons d'acides gras sulfonés (sulforicinate, sulfooléate de sodium), savons de sulfonates de pétrole (sulfonaphténates de sodium).
- émulsifiants cationiques : sels ou savons d'amines, oxydes d'amines, sels d'ammonium quaternaire.

- émulsifiants non ioniques : les deux tiers des émulsifiants non ioniques sont obtenus par condensation de l'oxyde d'éthylène sur des acides gras, des alcools gras, des alkylphénols, des amines grasses ou des polypropylèneglycols.
- émulsionnants amphotères : Ce sont surtout des alkylaminoacides à longue chaîne aliphatique, obtenus par condensation de l'acide acrylique sur les amines grasses.

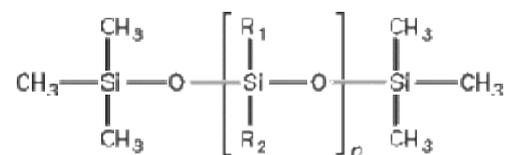
5-2-Additifs antimousse

Le moussage de l'huile peut être dû :

- à la présence d'autres additifs. Les additifs détergents agissent dans l'huile comme du savon dans l'eau : ils nettoient le moteur mais ont tendance à mousser.
- à la forme du circuit de graissage qui provoque des turbulences lors de l'écoulement du lubrifiant, facilitant ainsi le brassage air-huile et la formation des bulles.

Les additifs antimousse ont pour but de limiter la dispersion d'un grand volume d'air dans l'huile.

On utilise de très faibles quantités d'additifs anti-mousse, souvent à base de polymères siliconés (ou polysiloxanes) de formule générale :



R₁ et R₂ sont le plus souvent des groupements méthyle (— CH₃) ou trifluoropropyle (— CH₂ — CH₂ — CF₃) conférant aux produits une forte insolubilité dans les huiles hydrocarbonées.

Chapitre III

Les additifs antioxydants

I-INTRODUCTION

Les réactions d'oxydation des divers produits (agroalimentaires, cosmétiques, pharmaceutiques, lubrifiants, etc.), nuisent fréquemment aux qualités de ces derniers alors dépréciés. Sous les effets de certains facteurs tels que l'oxygène atmosphérique et la température, ces produits s'oxydent en devenant notamment rances, visqueux, de couleur foncée et donc impropres quant à leurs usages. [62,63] Bien avant que le mécanisme d'oxydation des hydrocarbures a été étudié, les chercheurs ont prouvés que certaines huiles assurent une plus grande résistance à l'oxydation que d'autres. Par exemple, les huiles paraffiniques ont généralement une plus grande stabilité à l'oxydation que les huiles naphthéniques. [64]

La préservation de ces huiles moteurs contre l'oxydation repose habituellement sur l'usage d'additifs antioxydants synthétiques ou naturels, lesquels limitent et/ou retardent la détérioration oxydative résultant de la formation de nombreux radicaux libres dans des réactions radicalaires en chaînes avec le dioxygène. [65]

Ces additifs ont été apparus, il ya plus de cent ans. D'excellentes critiques des aspects pratiques d'utilisation d'antioxydants sont données par Lundberg [66] et Scott [67].

II-Additifs antioxydants

Les additifs limitant l'oxydation ont pour rôle de ralentir et si possible de supprimer les phénomènes d'oxydation du lubrifiant. Ils peuvent agir de trois façons différentes :

- Par blocage du processus de destruction en captant les radicaux libres des chaînes moléculaires. Ces produits sont généralement des phénols et des amines;
- Par destruction des peroxydes qui se forment lors des phénomènes de détérioration. Ces composés sont des dithiophosphates et des dithiocarbamates;
- Par désactivation des ions métalliques et par formation d'un film protecteur sur les surfaces afin d'éliminer l'action catalytique des métaux. Ces additifs sont des phénols et des phénates. [68]

1-inhibiteurs radicalaires

Ces composés ou « antioxydants primaires », symbolisés (InH), agissent en interférant avec la réaction en chaîne par transfert d'un radical hydrogène [45]



Ces radicaux vont réagir avec les radicaux alkyles, et / ou les radicaux peroxy, interrompant le mécanisme radicalaire en chaîne de l'oxydation.

Le radical alkyle devient une molécule d'hydrocarbure, réaction (1), et le radical peroxy devient un hydroperoxyde, réaction (2). L'antioxydant primaire devient alors un radical stable réaction (3). [57]



Le mécanisme d'action suppose que le radical In• soit moins réactif que les radicaux R•, RO• et ROO•, pour ne pas propager lui-même l'oxydation, mais cependant suffisamment réactif pour se combiner aux autres radicaux libres à éliminer.

Ces capteurs de radicaux libres agissent de façon stœchiométrique. Les additifs antioxydants de ce type vont donc se consommer en service et l'huile va perdre peu à peu ses propriétés antioxydantes. Pour les huiles dont la durée de vie est très longue, par exemple les huiles pour turbines, il est possible de restaurer leurs propriétés antioxydantes par des ajouts contrôlés d'inhibiteurs radicalaires [44].

Ces additifs sont caractérisés par une faible volatilité, ce qui est une caractéristique importante, car ils peuvent alors être utilisés en très petite quantité de 0,5 - 1% en poids et par ailleurs, leur durée de vie est très longue [64].

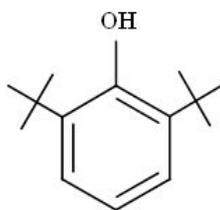
Les additifs « antioxydants primaires » de ce type sont généralement des composés aromatiques :

- ❖ Les phénols
- ❖ Les amines [69]

1-1-Les phénols

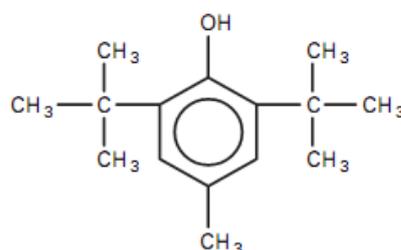
Les phénols ont fait l'objet de plus d'études, en particulier, les travaux de Denisov, au cours desquels, plusieurs antioxydants phénoliques ont été étudiés. [70]

Les antioxydants phénoliques sont des phénols encombrés, le plus souvent dérivés du 2,6 di-tert-butylphénol, de structure : [71]

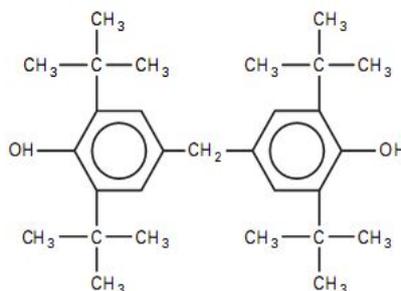


Parmi les plus utilisés dans les lubrifiants figurent les composés suivants :

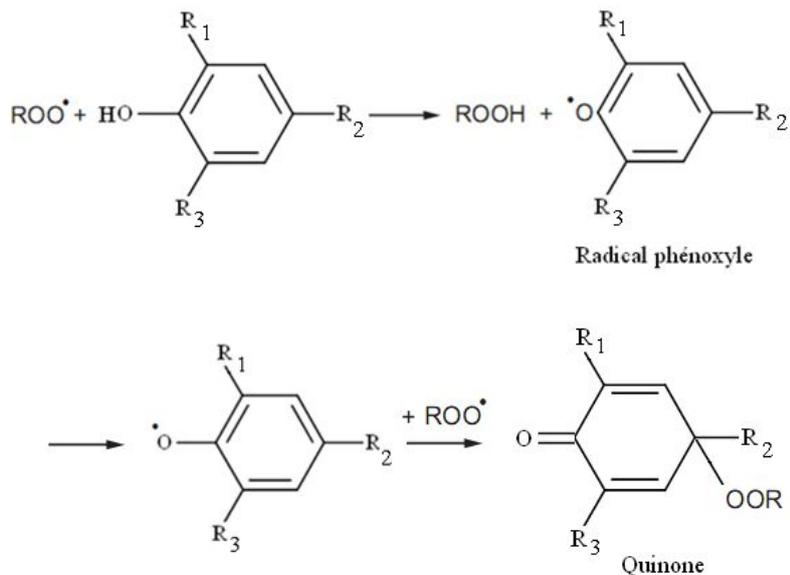
- Le 2,6-di-tert-butyl-4-méthyl-phénol, plus simplement désigné dans la pratique «dibutylparacrésol » (DBPC) :



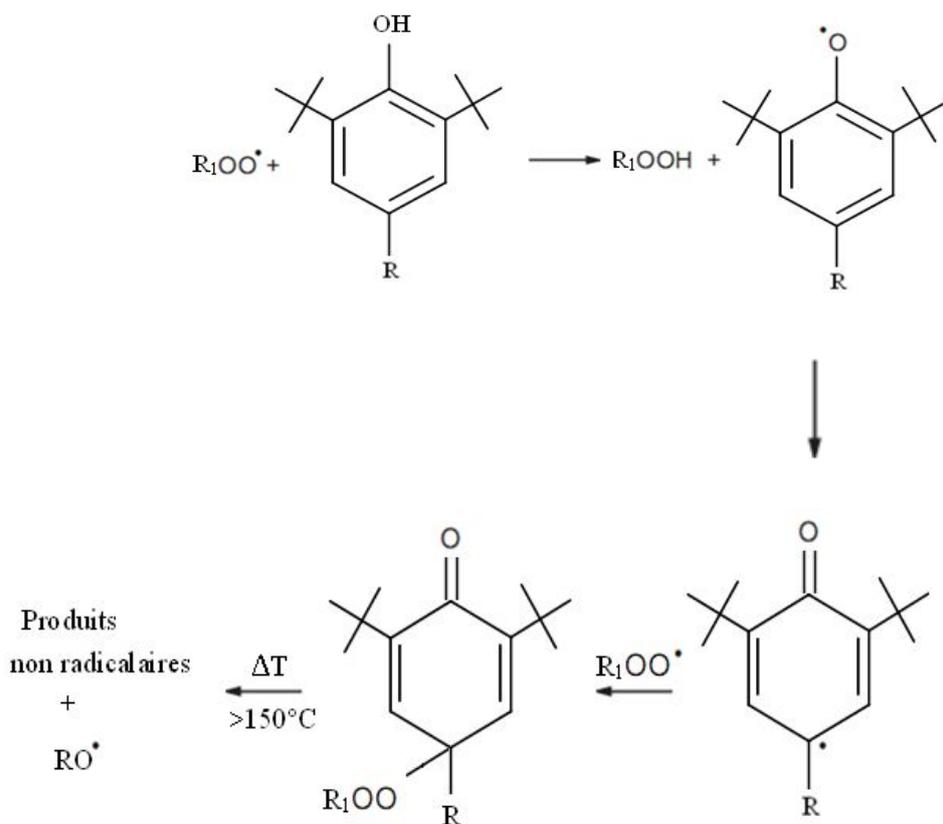
- Le 4, 4'-méthylènebis (2,6-ditertbutylphénol) :



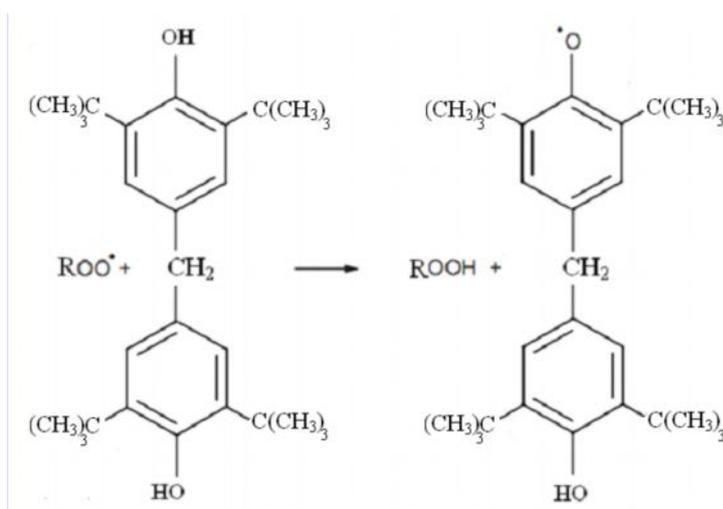
L'effet inhibiteur des phénols(C_6H_6O) encombrés réagissent avec les radicaux libres pour former des composés non actifs. [72] L'arrachement de l'hydrogène situé sur l'oxygène des molécules du phénol (du OH phénolique), par les radicaux peroxydes, forme des radicaux phénoxyles qui sont généralement stables par résonance et incapables de propager la réaction en chaîne.



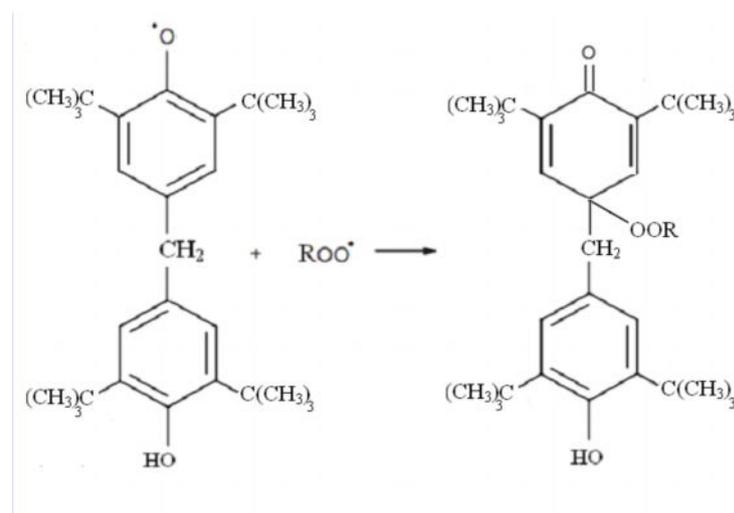
Exemple de réaction de terminaison du processus d'oxydation avec des phénols à encombrement stérique[73]



JENSEN a étudié les réactions des radicaux peroxydes avec le 4,4-méthylène-bis (2,6-di-ter-butylphénol), un bisphénol encombré ethyl 702 :



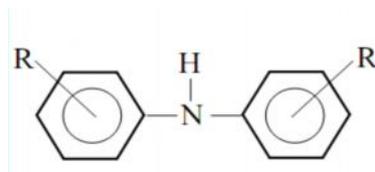
Une réaction alternative du radical phenoxy avec un radical peroxy peut former un second produit :



Les produits finaux sont capables de fonctionner comme des antioxydants dans les réactions en chaîne de transfert avec l'autre groupement OH . Ainsi quatre radicaux peroxy sont annihilés par une molécule d'ethyl 702 [74]

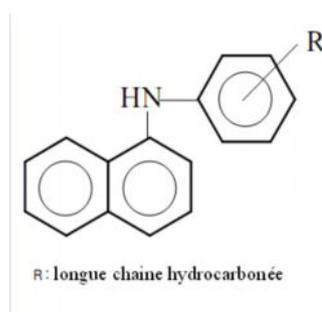
1-2-Amines aromatiques

Les amines aromatiques secondaires solubles dans l'huile représentent une autre classe importante des antioxydants qui agissent en tant qu'inhibiteurs radicalaires. Les principaux additifs aminés utilisés dérivent du squelette de la diphenylamine : [14]

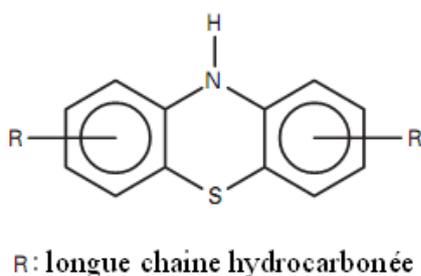


Citons, par exemple, les composés suivants :

- La phénylnaphtylamine (N-phenyl-1-naphthylamine) :



- La phénothiazine et ses dérivés alkylés :



À des températures modérément élevées (<120°C), une molécule de diphenylamine peut éliminer quatre radicaux peroxydes alors qu'un mono phénol ne peut capter que deux radicaux peroxydes [75]. À des hautes températures, les antioxydants aminés tendent à former des sous produits de dégradation fortement colorés et sombres, ce qui provoque le noircissement des huiles, même après usage relativement court. Ils ont également tendance à former des boues que les antioxydants phénoliques [76]

2- Les destructeurs d'hydroperoxydes

Les destructeurs d'hydroperoxydes sont appelés aussi « antioxydants secondaires » [77]. Aux hautes températures de fonctionnement des moteurs, il s'avère avantageux d'inhiber l'oxydation au niveau de l'amorçage des chaînes radicalaires [78]. Les destructeurs d'hydroperoxydes fonctionnent en détruisant les hydroperoxydes qui accélèrent le processus d'oxydation [79].

Les additifs de ce type agissent :

- Soit d'une manière stœchiométrique et ce sont généralement des composés sulfurés, des composés thioazotés, des composés phosphorés, des composés sélénés. Ces derniers ne sont pratiquement plus utilisés en raison de la toxicité du sélénium.
- Soit par effet catalytique et ce sont essentiellement les dithiophosphates et les dithiocarbamates métalliques.

Leur mécanisme d'action est très complexe mais une molécule de ces additifs peut détruire plusieurs milliers de molécules d'hydroperoxydes [44].

Un exemple de fonctionnement des destructeurs d'hydroperoxydes est le dialkyldithiophosphate de zinc (DDPZn), qui peut agir en décomposant les radicaux peroxydes $ROO\cdot$ et les hydroperoxydes ROOH formés durant l'oxydation de l'huile.

Cette action empêche l'accélération du processus d'oxydation. Les DDPZn sont plus souvent ajoutés aux huiles moteurs en petites quantités qui sont d'ordre de $\sim 1 - 2\%$ en poids. La décomposition de l'hydroperoxyde entraîne la dégradation progressive et l'épuisement des DDPZn dans l'huile, réduisant ainsi son efficacité en tant qu'additif. [64] Il se trouve également que les DDPZn, retardent à la fois le temps d'induction du processus d'oxydation et le taux de formation des dépôts causé par l'oxydation des huiles [80]

Les additifs de ce type sont principalement des composés contenant du soufre, du sélénium, de l'azote et du phosphore.

2-1-Les composés sulfurés

L'utilisation des antioxydants pour inhiber l'oxydation remonte aux années 1800. Une des premières inventions décrites dans la littérature [81] est le chauffage d'une huile minérale avec du soufre pour produire une huile stable à l'oxydation. Cependant, l'inconvénient principal de cette approche est la corrosivité élevée de l'huile sulfurée.

Les sulfures aromatiques et aliphatiques représentent une autre classe d'additifs utilisée comme inhibiteurs d'oxydation et de corrosion. Comme exemples, on trouve le dibenzyl sulfure, le dicétyl sulfure, les dialkylsulfurés, les diarylsulfurés, les polysulfurés, les thiols, les dérivés du thiophène, les composés hétérocycliques du soufre et de l'azote comme le dialkyldimercaptothiadiazoles, 2 - mercaptobenzimidazoles et autres. [75]

Plusieurs types de composés sulfurés sont illustrés sur la figure.III.1. [82,83]

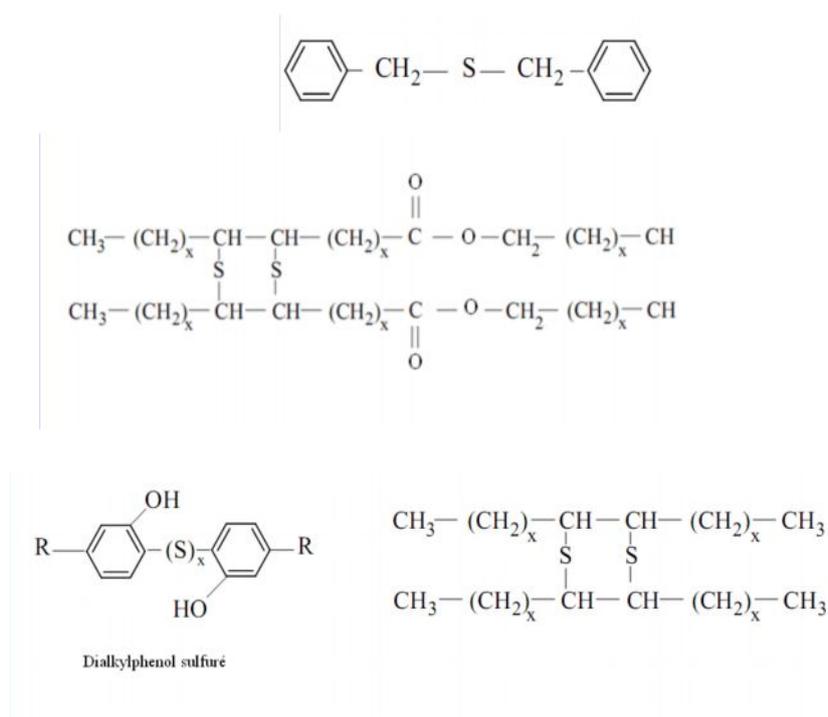
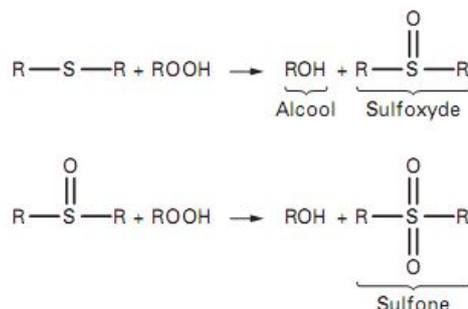


Figure. III.1 : Certains types de composés sulfurés

Un exemple de destruction des hydroperoxydes par un additif soufré est le suivant:



2-2-Les composés phosphorés

La bonne performance du phosphore comme inhibiteur d'oxydation des huiles a été identifiée au début de la science de lubrification. Albrown a montré que l'utilisation du phosphore réduit la formation de boues dans les huiles [84]. Cependant, le phosphore est comme le soufre, peut avoir des effets secondaires corrosifs avec les métaux non ferreux et les alliages. C'est pour cette raison qu'il est rarement incorporé aux huiles sous cette forme. Il est préférable de l'utiliser sous forme de composés organiques du phosphore solubles dans l'huile.

Nombreuses études [85,86] ont montré que les alkyl et aryl phosphites, tels que le phosphite tributylique et le triphényl phosphite, sont les antioxydants les plus efficaces pour certaines huiles de base de pétrole.

Certains types de composés phosphorés sont illustrés sur la figure.III.2. [85,86]

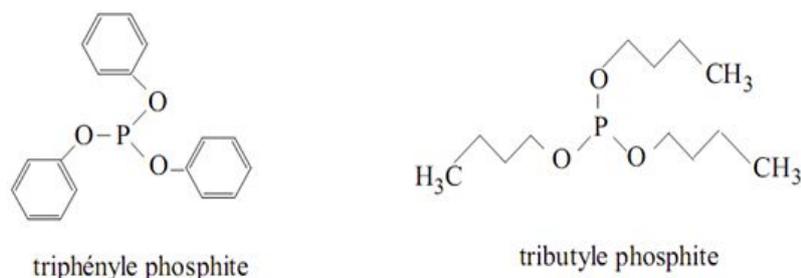
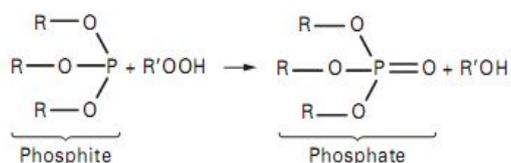


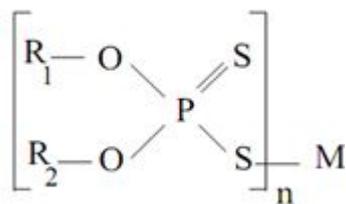
Figure III.2 : Certains types de composés phosphorés

Un exemple de destruction des hydroperoxydes par un additif phosphoré tel qu'un phosphite est le suivant:



2-3-Les composés contenant du soufre et du phosphore

Ce sont généralement les dithiophosphates métalliques (DTPM) de formule : [44]



M est généralement du zinc mais peut aussi être un oxysulfure de molybdène ou thiomolybdyle Mo_2OxSy , ($n = 2$) ou plus rarement de l'antimoine Sb ($n = 3$).

Les chaînes hydrocarbonées R_1 et R_2 peuvent être identiques dans les dithiophosphates simples, ou différentes dans les dithiophosphates mixtes. Ce sont soit des groupements alkyles issus d'alcool primaires ou secondaires possédant 3 à 12 atomes de carbone (dialkyldithiophosphates métalliques), soit des groupements alkyl aryles issus d'alkylphénols,

possédant 15 ou 18 atomes de carbone (diaryldithiophosphates métalliques ou dithiophosphates aromatiques) [44].

Les propriétés antioxydantes et antiusure ainsi que la stabilité thermique, la solubilité dans les huiles de base et la résistance à l'hydrolyse de ces produits dépendent très largement de la nature des alcools ou alkylphénols utilisés pour leur fabrication, comme indiqué sur la figure.III.3 pour les dithiophosphates de zinc.

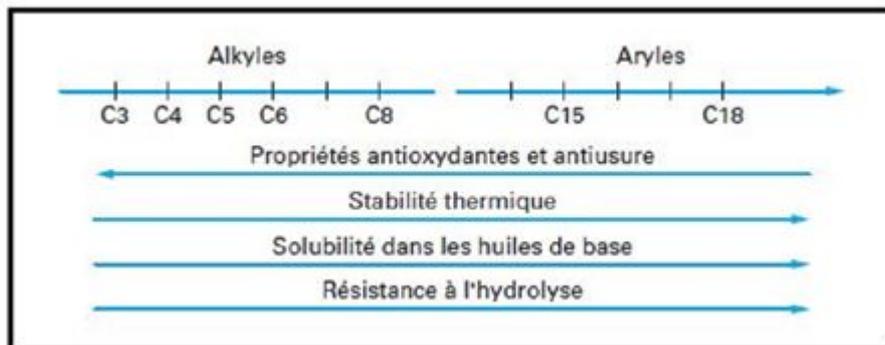


Figure. III.3 : Variation des propriétés avec la structure chimique des DTPZn

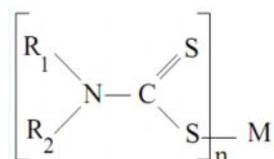
Ainsi les meilleurs antioxydants et antiusure sont les DTPZn à chaînes courtes issus de préférence d'alcools secondaires. Mais, ce sont les moins solubles dans les huiles de base, les moins stables thermiquement et les plus sensibles au phénomène d'hydrolyse. Ces deux derniers phénomènes conduisent à la formation de dépôts.

Les formulateurs de lubrifiants associent deux, voire trois structures chimiques différentes du DTPZn pour assurer la protection contre l'oxydation et l'usure dans une plage de température aussi large que possible. Les DTPZn mixtes présentant une chaîne R_1 courte et une chaîne R_2 plus longue réalisent, à coût optimal, un bon compromis entre les différentes propriétés visées.

- ❖ Les **diaryldithiophosphates de zinc** (aromatiques), autrefois très utilisés pour la formulation des huiles Diesel à cause de leur bonne stabilité thermique, ils ne sont plus guère employés aujourd'hui car moins antioxydants, peu antiusure et plus chers que leurs homologues alkylés.
- ❖ Les **dialkyldithiophosphates de zinc** sont les additifs inhibiteurs d'oxydation et antiusure par excellence des huiles pour moteurs à essence et Diesel, Ils assurent aussi un rôle de protection contre la corrosion des matériaux antifriction des paliers de moteurs. Leur teneur varie alors de 0,8 à 1,5 %. Ils sont de plus en plus associés dans

les formules d'huiles pour moteurs de haut de gamme à des inhibiteurs radicalaires d'oxydation tels que des biphénols encombrés et/ou des amines aromatiques.

2-4-Les dithiocarbamates métalliques, (DTCM) répondent à la formule: [75]

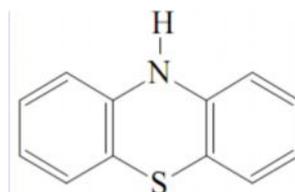


M peut être du zinc (Zn), le groupement molybdyle (Mo_2O_x) ou le groupement thiomolybdyle ($Mo_2O_xS_y$), avec $n = 2$ et R_1, R_2 , des chaînes alkyles. Les dialkyldithiocarbamates de zinc sont à la fois antioxydants et antiusure tandis que les dialkyldithiocarbamates dérivés du molybdène sont en plus d'excellents additifs réducteurs de frottement.

Pour lutter contre l'oxydation des huiles et l'usure adhésive des surfaces frottantes, les dithiocarbamates métalliques sont beaucoup moins utilisés que les dithiophosphates de zinc, moins chers, plus disponibles et plus antiusure. [44]

2-5-Les composés thioazotés, comme la phénothiazine «fig» et ses dérivés alkylés.

Ils sont à la fois des capteurs de radicaux libres par les noyaux phénoliques et des destructeurs d'hydroperoxydes par la présence de soufre dans la molécule. [44]



2-6-Les composés organocuivrés :

Des études faites sur la catalyse de l'oxydation en présence de cuivre divergent et montrent que le cuivre peut agir soit comme un pro-oxydant soit comme antioxydant suivant les conditions expérimentales.

DIAMOND et BROOK montrent dans un test d'oxydation sur couche mince d'une huile que le cuivre métallique a un effet catalytique pro-oxydant et l'effet maximum est pour une concentration comprise entre 100 et 300 ppm.

FRENSKE trouve que les surfaces métalliques en cuivre et en fer, ont un effet pro-oxydant à 170°C. De plus, la catalyse métallique affecte peu le cheminement des réactions d'oxydation, mais par contre change de manière significative la cinétique de la réaction.

APPLEDOORN, dans un test d'oxydation de l'huile par bullage d'oxygène, constate que le fer est plus actif que l'aluminium et le cuivre moins actif que ce dernier pour promouvoir l'oxydation. Si on traite l'aluminium comme une surface neutre, le cuivre apparaît comme un inhibiteur d'oxydation, observation contradictoire avec celle citée ci-dessus.

KRISHNANACHAR montre que les produits de corrosion du cuivre ou les naphthénates de cuivre en relativement grande concentration, ajoutés au lubrifiant, sont de bons inhibiteurs d'oxydation [87].

BOURDONCLE et PARC montre que l'activité catalytique du cuivre (sous forme de naphthénates) sur l'oxydation d'une huile hydrosoluble à 150°C, passe par un maximum pour les concentrations situées entre 30 et 40 ppm [88].

3-Les désactivateurs et passivateurs métalliques:

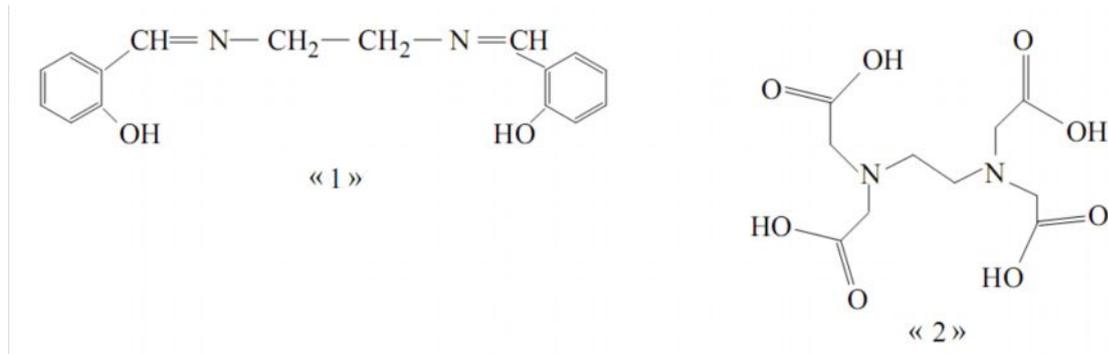
L'activité pro-oxydante des métaux de transition, comme le fer ou le cuivre, découle de la catalyse de la décomposition des hydroperoxydes avec accélération de la formation de radicaux libres. Ces métaux, qui entrent dans la composition des alliages des surfaces frottantes et sont présents dans l'huile sous forme de métaux d'usure, sont attaqués par les composés acides résultant de l'oxydation des huiles pour former des composés organosolubles. Trois moyens de lutte sont possibles pour combattre ce phénomène. [44]

3-1- Désactivation des métaux en solution

La désactivation des métaux en solution se fait sous forme de sels organométalliques avec formation de « complexes de coordination ». Sous cette forme particulière, les métaux complexés deviennent incapables d'accélérer le processus de formation des radicaux libres [78]. Les désactivateurs de métaux sont donc des agents chélatants c'est-à-dire un complexe stable avec le métal non doté d'une réactivité vis-à-vis de l'oxygène et des hydroperoxydes. [77]

Parmi les nombreux produits utilisables, on peut citer en particulier les dérivés du thiadiazole tels que le 2,4-bis (alkyldithio)-1,3,4-thiadiazole ou le 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole et ses dérivés alkylés, les dérivés de l'imidazole, les dérivés du pyrazole, les amines complexes comme la N-salicylidèneéthylamine, la triéthylènediamine et surtout la N, N-disalicylidèneéthylènediamine de formule « 1 », les acides organiques ou minéraux utilisés à très faibles doses comme l'acide citrique, l'acide gluconique ou l'acide phosphorique [89],

l'acide éthylène diamine tétra acétique (EDTA) « 2 ». Ce dernier est ajouté à l'huile en quantité très limitée d'environ 5 - 30 [mg / kg] [64].



3-2- Passivation des surfaces métalliques

Passivation des surfaces métalliques par formation d'un film protecteur à la surface du métal, empêchant la dissolution du métal dans l'huile. [90] Ils agissent de deux façons :

-D'abord, ils couvrent la surface du métal, empêchant ainsi les ions métalliques de pénétrer dans l'huile.

-En second lieu, ils réduisent au minimum la corrosion de la surface métallique en limitant l'accès physique des espèces corrosives sur la surface métallique [57].

Les additifs ayant ce mode d'action sont les dispersants sans cendres, les détergents organométalliques et les dithiophosphates et dithiocarbamates métalliques.

3-3- Neutralisation des composés acides

La neutralisation des composés acides se fait par des additifs détergents organométalliques à

forte réserve de basicité [44]

Chapitre IV

Phénols et alkylphénols

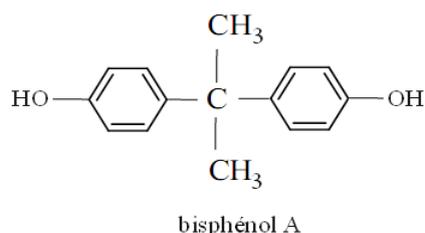
I-Généralités sur les phénols :

Le phénol (C₆H₅OH) est un des premiers termes de la grande famille des composés aromatiques, qui sont des molécules organiques, cycliques et dont l'odeur est souvent assez remarquable. Le phénol dérive du benzène. Chacun des atomes de carbone supporte, de plus, un atome d'hydrogène. Dans le phénol, l'atome d'hydrogène d'un des six carbones du cycle benzénique a été substitué par un groupement hydroxyle (-OH) qui joue un très grand rôle en biologie, tant par sa réactivité chimique que par son aptitude à donner des liaisons hydrogènes. Ce groupement caractérise, en chimie aliphatique (chimie des composés organiques linéaires), les alcools. Les phénols sont donc les pendants aromatiques des alcools. Ils ont des propriétés communes, mais différentes néanmoins par de nombreux caractères physico-chimiques. [91]

Les phénols et leurs éthers sont omniprésents dans la nature. Certains dérivés ont des applications en thérapeutiques, d'autres sont employés comme herbicides, d'autre enfin constituent des matières premières importantes dans l'industrie chimique.

Les phénols substitués sont nommés en tant que phénols, benzènediols ou benzènetriols [92]. Ces substances sont employées dans l'industrie comme antioxydants, intermédiaires de synthèse, désinfectants, agents de tannage, révélateurs photographiques et additifs des lubrifiants et des essences. Ils sont largement utilisés en photographie, dans les industries du pétrole, des peintures, des explosifs, du caoutchouc, des matières plastiques et dans les industries agroalimentaire. Parmi les principales applications des phénols, on trouve la fabrication des résines phénoliques, caprolactame et du bisphénol A qui est un monomère important, qui intervient dans la synthèse des résines époxy et des polycarbonates, lesquels sont largement employés pour la confection des objets en plastiques résistants. [93]

Des utilisations en médecine et dans la production pharmaceutique ont été rapportées [94, 95, 96]



II-Introduction sur les alkylphénols

La présence de différents groupements alkyles dans la structure du phénol, en font des substances qui présentent un grand intérêt commercial, tant en semi-produits qu'en produits finis.

Ce sont généralement des produits intermédiaires de synthèse, employés pour la fabrication de résines thermodurcissables, de fibres synthétiques, de produits phytosanitaires, de tensioactifs, les préparations médicamenteuses. En effet, ils sont surtout, employés en qualité d'inhibiteurs d'oxydation ou antioxydants pour les carburants, huiles moteurs et lubrifiants soumis à des contraintes de température élevée.

De plus, ils s'avèrent de bons stabilisateurs des polymères synthétiques contre le processus de vieillissement du aux hautes températures ou aux radiations ultra-violettes (UV).

Dans le domaine agroalimentaire, ils sont largement utilisés comme antioxydants ou conservateurs. On les retrouve également en pharmacie, parfumerie et cosmétologie. [93]

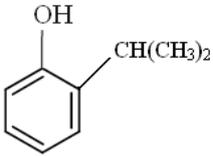
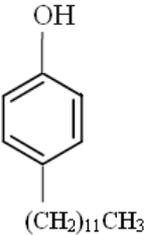
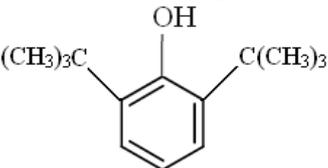
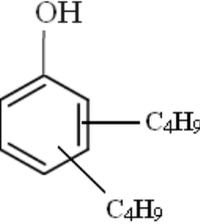
A l'heure actuelle, les alkylphénols n'ont pas cessé de prendre une place de plus en plus importante dans le commerce international. En effet, leurs multiples applications touchent un nombre toujours croissant de secteurs et d'activités industrielles.

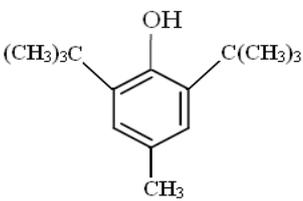
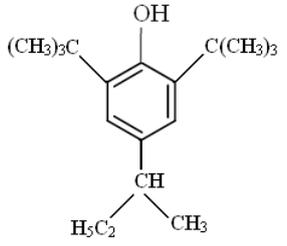
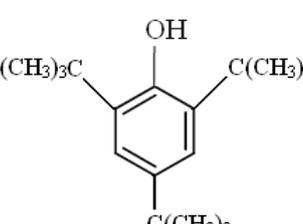
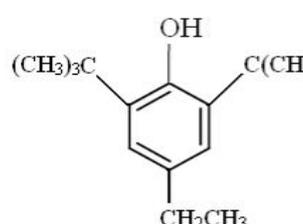
Les alkylphénols synthétiques sont destinés à diverses applications que l'on peut classer en quatre parties :

- Intermédiaires chimiques, pour la synthèse d'herbicides, fongicides, arômes, fragrances et antioxydants.
- Revêtements et peintures, pour les encres d'impression, les produits chimiques de photographie, isolants thermiques et électriques.
- Stabilisateurs actiniques, additifs absorbeurs UV pour la protection des polymères.
- Antioxydants, additifs inhibiteurs de l'oxydation pour les huiles moteurs et lubrifiants en général.

Les applications de quelques principaux alkylphénols commercialisés, de par le monde, sont représentées sur le tableau IV.1

Tableau. IV.1 : Alkylphénols et leurs applications, commercialisés

	Noms et formules	Nom commercial	Aspect physique	Application
MONOALKYLPHENOLS	Ortho-isopropylphénol 	2-isopropylphénol	Liquide	-Insecticide -Inhibiteur de polymérisation -Intermédiaire -Stabilisateur
	Para-dodécylphénol 	OLOA 200	Liquide	-Intermédiaire chimique pour la préparation d'additifs pour huiles de graissage -Inhibiteur d'oxydation
DIALKYLPHENOLS	2,6-di-tert-butylphénol 	2,6-DTBP Agidol-0 Irganox L-140 Isonox 103	solide	-Inhibiteur et stabilisateur d'oxydation pour carburants, pour les huiles électro-isolantes
	Di-sec-butylphénol 	Disec-butylphénol DSBP	Liquide	-Intermédiaire pour colorants -Tensioactifs

TRIALKYLPHENOLS	<p>2,6-di-tert-butyl-4-méthylphénol ou butylated hydroxytoluene</p> 	<p>BHT Ionol Agidol-1</p>	<p>Solide</p>	<p>-Conservateur alimentaire -inhibiteur d'oxydation pour polymères et huiles de graissage</p>
	<p>2,6-di-tert-butyl-4-sec-butylphénol</p> 	<p>Isonox 132 Vanox 1320</p>	<p>Liquide</p>	<p>-Stabilisateur pour les polyols, PVC, adhésifs et fluides fonctionnels</p>
	<p>2,4,6-tri-tert-butylphénol</p> 	<p>Décylphénol TTBP</p>	<p>Solide</p>	<p>- Intermédiaire chimique Pour les stabilisateurs de polymères</p>
	<p>2,6-di-tert-butyl-4-éthylphénol</p> 	<p>Yoshinox 250 Sandant 425 Prodox 500</p>	<p>solide</p>	<p>- A les mêmes applications que le BHT -Utilisé pour la fabrication des plastiques</p>

III- Alkylphénols stériquement encombrés

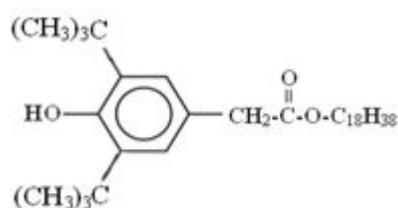
L'appellation de « stériquement encombrés » est attribuée aux phénols substitués en position 2 et/ou 6 par des groupements alkyles volumineux. Le plus commun d'entre eux est le butyle tertiaire (ou tertibutyl). Très souvent, on entend par phénols stériquement encombrés (PSE), les 2,6-dialkylphénols et leurs nombreux dérivés. Leurs domaines d'utilisation sont très variés et leur production ne cesse d'augmenter.

La majorité des phénols gênés stériquement possèdent justement ces propriétés qui permettent de les classer dans un groupe indépendant, celui des oxy-aromatiques.

Les propriétés chimiques des (PSE) s'expliquent par la gêne stérique exercée autour du groupement hydroxyde. Ces propriétés dépendent du volume des substituants alkyles et plus particulièrement des groupes tertiaires se trouvant en position ortho et qui exercent une forte influence stérique sur l'hydroxyde.

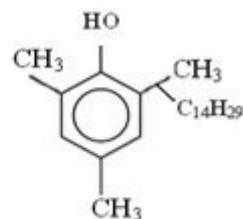
Les propriétés générales de quelques phénols stériquement encombrés sont généralement décrites comme suit :

- Ils sont utilisés comme additifs antioxydants, augmentent la performance des huiles moteur en empêchant des réactions de polymérisation qui pourraient former des gommages insolubles.
- Stabilisants des caoutchoucs synthétiques (butadiène, styrène, butadiène-nitriles éthylène etc.....).
- Protecteurs des résines à base de caoutchoucs naturels et tous les caoutchoucs synthétiques contre l'oxydation, à haute température et souvent contre les vieillissements par l'ozone, contre les coupures engendrées après différentes déformations.
- Ce sont des stabilisants thermoanti-oxydatifs que l'on ajoute durant et à la fin du processus de polymérisation de PVC et en tant qu'agent anti-émulsionnants en peintures et vernis. Ils protègent les polyoléfines, le penta plaste et les suies époxydes contre le vieillissement du aux hautes températures et aux radiations Ultra-Violettes UV de faible intensité. Leur protection peut être assurée par l'incorporation de deux antioxydants Irganox ®1076 et le CGXAo-145.



Irganox 1076

octadécyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy phényl) propionate



CGXAo-145

2,4-diméthyl-6-(1-méthyl pentadécylphénol)

IV- Phénols encombrés stériquement en tant qu'additifs

Les phénols gênés stériquement (PGS) synthétiques et leurs dérivés sont couramment utilisés en tant qu'additifs antioxydants lorsqu'ils sont ajoutés en très faibles quantités aux lubrifiants et aux carburants [97] ou de photostabilisants lors qu'ils sont ajoutés aux élastomères, polymères, fibres synthétiques, etc.....

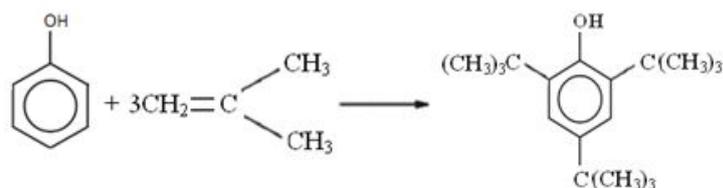
Ils ont également une bonne rétention de la couleur. A température ambiante, ils sont liquides ou solides. Ils sont caractérisés par leur faible volatilité, sont peu toxiques, d'où leur utilisation fréquente en industrie alimentaire, telle que le BHT par exemple. Cependant ils ne sont pas en général biodégradables, mais sont très peu solubles dans l'eau.

V-Méthodes de synthèse des alkyl phénols :

L'alkylation du phénol fait appel aux substitutions ortho et/ou para-électrophiles. Le groupement hydroxyle étant électrodonneur.

Les alkylphénols sont largement répandus comme additifs dans l'essence, les lubrifiants et une multitude de produits de consommation.

Les alkylphénols sont principalement obtenus par alkylation du phénol et de ses dérivés en phase liquide et en présence de catalyseurs acides. Mais, cette réaction reste limitée quant à l'obtention du phénol stériquement encombré, car l'alkylation étant une réaction de substitution électrophile typique, l'orientation des substituants se fera prioritairement en position para [98, 99] et on obtiendra un mélange d'isomères. Une méthode permettant d'obtenir des substituants en position ortho et para, trouve une large application pour la synthèse d'un grand nombre d'alkylphénols stériquement encombrés, en utilisant une oléfine capable de fournir un carbocation tertiaire stable, tel que l'isobutylène.



L'utilisation du propylène ou de l'alcool isopropylique dans ce type de réaction exige des conditions d'énergie plus grandes. Cette méthode a permis d'obtenir des alkylphénols trisubstitués non seulement par des groupements tert-butyliques mais aussi par des groupements tert-amilyques, tert-octyliques ainsi que par d'autres groupements alkyls. [100]

Pour l'obtention des phénols stériquement encombrés, les agents alkylants les plus souvent utilisés, sont l'isobutylène, le cyclohexène, le styrène, le 2-méthylstyrène ou le β -isoamylène. Quant aux catalyseurs acides le plus souvent utilisés, on peut citer benzènesulfonique, toluènesulfonique, les acides de Lewis tels que AlCl_3 , BF_3 , les acides de Bronsted tels que H_3PO_4 , H_2SO_4 , HF , HClO_4 , les halogénures de métaux et certains catalyseurs hétérogènes tels que les copolymères sulfurés, appelés souvent résines échangeuses d'ions.

Les résines échangeuses de cations, en particulier les copolymères sulfurés du styrène et de divinylbenzène tels que les $\text{KU}^{\text{®}}$ 1-2 ou l'amberlyst $^{\text{®}}$ 15 sont des catalyseurs possédant une activité sélective et résistants à des températures élevées (120°C max) [101].

La sélectivité de ces copolymères dépend en premier lieu des dimensions de ses particules. [102,103]. En effet pendant l'alkylation du p-crésol par l'isobutylène en présence de ce copolymère dont les pores sont grands, il se forme principalement le 4-méthyl-2-tert-butylphénol, alors qu'avec des pores plus petits, ce sont le 4-méthyl-2,6-di-tert-butylphénol et le 4-méthyl-2-tert-butylphénol que l'on obtient en quantités équivalentes. [104]

En effet, au cours de l'alkylation du phénol en présence de H_2SO_4 à 30% par l'isobutylène, il a été observé que ce dernier se polymérise, alors qu'en présence du copolymère $\text{KU}^{\text{®}}$ 1-2, aucune polymérisation de l'oléfine n'a été constatée. [104] En outre, l'utilisation des résines échangeuses d'ions $\text{KU}^{\text{®}}$ 1-2, permet une alkylation des phénols par les oléfines à des températures plus élevées qu'avec le catalyseur acide H_2SO_4 .

Ainsi, la température optimale de l'alkylation par l'isobutylène en présence de résine est de 80°C et celle par l'isoamylène, de 60°C.

En présence de ces catalyseurs, le procédé d'alkylation peut être réalisé soit en phase liquide, soit en phase vapeur.

La température a une grande influence sur le processus d'alkylation, car non seulement elle détermine la vitesse de la réaction, mais, aussi les processus secondaires d'isomérisation et d'alkylation des phénols substitués. La température a par conséquent une influence sur la structure des produits d'alkylation obtenus. Ces processus secondaires ont surtout lieu à haute température (plus de 100°C) et ils sont aussi activés par les catalyseurs de l'alkylation.

1- Synthèse des dérivés du tert-butylphénol :

Plusieurs travaux [105, 106, 107, 108] font état de la synthèse de dérivés du tert-butylphénol utilisés tant en qualité de semi-produits que de produits finis.

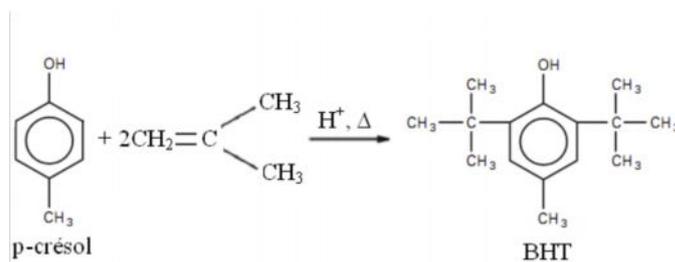
Leurs domaines d'utilisation sont très variés et ne cessent d'augmenter avec leur production. La présence de différents groupements, dans la structure du noyau aromatique, fait de ces substances des matières premières importantes à grande perspective d'utilisation pour la synthèse de substances diverses telles que les tensioactifs, les plastifiants et les additifs.

1-1- Synthèse du 2,6-di-tert-butyl-4-alkylphénols :

L'alkylation du 4-alkylphénol par le 2-méthyl-propène, en présence d'une résine échangeuse de cation portant un groupement d'acide sulfonique, à l'intérieur d'une surface environ de 200 m² et avec un diamètre des pores inférieur à 120 Å, conduit au 2,6-di-alkyl, avec un rendement élevé. Par contre, en utilisant une résine avec une surface de 525-575 m² et un diamètre des pores variant entre 40-60Å, on peut préparer, à partir du 4-méthylphénol, le 2,6-di-tert-butyl-4-méthylphénol utilisé comme antioxydant avec un rendement qui dépasse 90% mas. [105]

Le BHT ou butylated hydroxytoluene, l'ionol, le topanol ou l'agidol, sont des appellations commerciales parmi d'autres encore, attribuées au 2,6-di-tert-butyl-4-méthylphénol. Il est l'un des inhibiteurs d'oxydation les plus répandus des substances organiques. C'est un composé auquel on fait sans conteste, le plus souvent appel, en tant qu'agent d'oxydation dans l'industrie alimentaire. C'est un antioxydant, jouant le même rôle que la vitamine E.

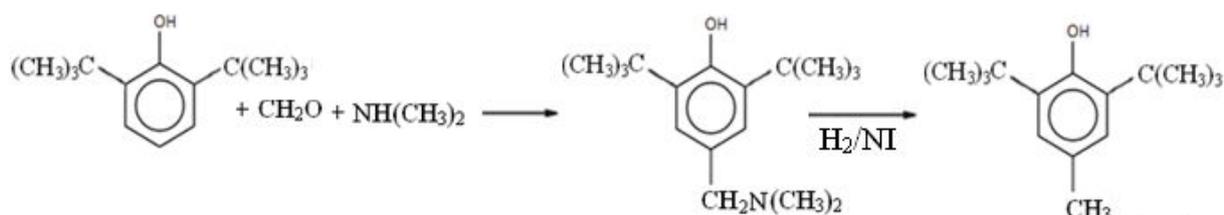
Le BHT peut être aussi obtenu par alkylation du p-crésol par l'isobutylène, en présence d'un catalyseur acide H_2SO_4 , et à la température de 60°C .



La fraction de crésol, obtenue à partir de la suie de houille, subit en premier lieu une alkylation en position ortho, ce qui permet d'obtenir, après rectification, les dérivés ortho-terbutylés.

Ensuite, les terbutyl-2-méthyl-4-phénols sont alkylés à leurs tour. On obtient le BHT (l'ionol). Finalement, par dialkylation catalytique, on obtient le tert-butyl-2-méthyl-5-phénols.

Un autre procédé utilisé en industrie, permet d'obtenir le BHT à partir du 2,6-DTBPH, via une base de Mannich (aminomethylation du 2,6-DTBPH). Par hydrogénation, en présence de nickel de Raney du composé aminé, on obtient le produit final, le BHT. [109]



1-2- Synthèse du 3-alkyl-5-tert-butylphénol :

Le procédé de synthèse du 3-alkyl-5-tert-butylphénol consiste en un contact du 3-alkyl-6-ter-butylphénol avec le chlorure d'aluminium, à une température supérieure à 70°C . Suite à cela, le groupement ter-butyl fixé est réarrangé en position 5, ce qui entraîne la formation du 3-alkyl-5-ter-butylphénol avec un excellent rendement. [106]

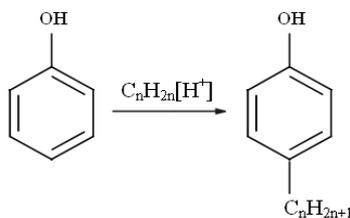
1-3- Synthèse du para-tert-butylphénol :

Après compilation des différents travaux publiés, dans le domaine de l'obtention des alkylaromatiques, il ressort que peu de ces travaux ont été consacrés à la synthèse des butylaromatiques.

Cela est du, certainement, au fait que des investigations ont été peu tentées pour leurs applications. Néanmoins, certains auteurs ont fait mention, dans leurs travaux, de procédés d'obtention des tert-butylphénols (TBph) et dont la plus part se rapportent à des procédés de laboratoires.

A l'instar de l'obtention des alkylphénols, il est utilisé dans ce cadre, divers agents d'alkylation tels que les alcools [107], les oléfines [110, 111], les halogénures d'alkyles. [112,113]

L'alkylation du phénol par les oléfines, en présence de catalyseurs acides habituels, conduit en général, à la formation d'isomères en position *para*.



L'action de l'isobutylène, en présence d' H_2SO_4 , de BF_3 , d' H_3PO_4 ou de résine cationique KY-2 sur le phénol, entraîne la formation du para-tert-butylphénol avec un rendement de 65-83% mas. [114]

Le para-tert-butylphenol est préparé par introduction d'un mélange gazeux de l'isomère butène dans du phénol en présence d'un catalyseur acide à base d'argile activé.

Par contact du phénol avec l'oligomère de l'isobutylène, en phase liquide sous pression, à une température de 160-250°C et en présence d'un catalyseur à base de silicate d'aluminium, il a été synthétisé du para-tert-butylphénol. [115] Ce dernier est utilisé comme matière première pour fabriquer des résines alkyl-phénoliques employées dans la production des peintures, de colle et de caoutchoucs.

Sun, Jinghu, Yao, Fanglian ont obtenu le ter-butyphénol par un procédé amélioré ou le phénol est alkylé par des éthers ter-butyliques sur des résines acides échangeuses de cations à 35-140°C/760 mmHg [116]

L'éther ter-butylique est ajouté en petites portions au phénol, ainsi que le catalyseur pendant une heure à 120°C sous la pression 200 mmHg.

Les produits obtenus et leurs teneurs sont :

- Ortho-ter-butyphénol : 9.29% mas.
- Para-ter-butyphénol : 34.38% mas.
- 2,4-di-ter-butyphénol : 51.08% mas.
- *Phénol* non converti : 5.20% mas.

Les auteurs [117] montrent que le para-ter-butyphénol est obtenu par action des alcools isobutyliques, en présence de BF₃ avec de meilleurs résultats dans les conditions suivantes ;

Température : 127-35°C ; pression : 15-20mmHg ; solvant : CCl₄ ; durée de la réaction : 1h45mn ; rendement de 60% mas.

L'obtention du monoalkylphénols par alkylation sélective de la fraction oléfinique présente des rapports ortho-para bien déterminés. Ceux-ci peuvent être utilisés pour préparer un certain nombre de dérivés utiles : agents tensio-actifs éthoxylés et propoxylés, produits sulfoalkylés, antioxydants sulfurés, phénates surbasés, dérivés des dithiophosphates, produits de réaction avec le formaldéhyde et produits analogues pontés de méthylène utiles en tant que desémulsionnants [118].

Un nouveau procédé continu obtenir des para-alkylphénols est étudié. Il consiste à mélanger le phénol, l'oléfine et un acide organique fort pendant une courte durée. [99]

Pour améliorer la production du para-alkylphénol à partir du phénol(A), d'un agent d'alkylation (B), en présence d'un catalyseur (C), il a été utilisé comme catalyseur, l'acide arylsulfonique (C) sélectionné à partir d'une classe d'acides forts arylsulfoniques comprenant les acides : para-chlorobenzène-sulfonique, 4,4-diphenyl-sulfonique, nitrobenzène sulfonique, 2, 4,6-trinitrobenzène sulfonique, méta-benzène sulfonique.

Ces catalyseurs acides sont également très efficaces car ils favorisent le réarrangement des positions ortho et méta des phénols substitués vers les phénols para substitués [108]

1-4- Synthèse de l'ortho-tert-butylphénol :

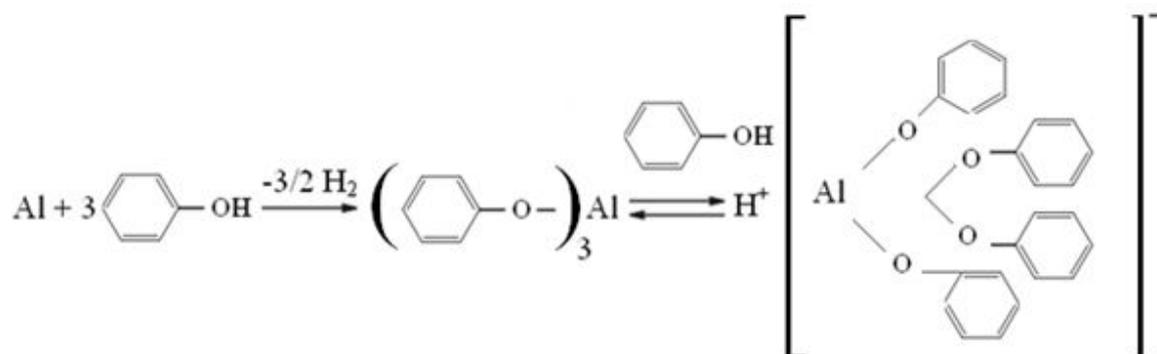
Les méthodes spécifiques de l'ortho-alkylation des composés oxyaromatiques sont d'une grande importance pour la chimie des phénols gênés stériquement. L'utilisation de telles méthodes permet d'obtenir les 2,6-di-alkylphénols avec une position para non substituée, possédant une grande réactivité et contribuant à la synthèse d'un grand nombre d'antioxydants destinés à différentes applications. C'est en 1975, qu'une méthode d'alkylation des phénols par les oléfines sous pression et en présence de phénolate d'aluminium en tant que catalyseur, a pu être élaborée, suivant la réaction de Friedel- Crafts.

Il est patenté un nouveau procédé d'obtention d'alkylphénols ortho-substitués, en présence d'un catalyseur à activité croissante, par action du phénol ou des alkyl-2- phénols avec des alkyl-2 oléfines, en phase liquide et / ou en présence d'un excès d'oléfine.

La température varie de 0-100°C, alors que la pression utilisée varie de 0.1-20 bars, d'où le rendement varie de 80-90% mas.

L'alkylation des phénols en position ortho est catalysée par le phénolate d'aluminium :

$H^+ [Al (O-Ph)_4]^-$, qu'on prépare par chauffage à 150-160°C d'aluminium pulvérisé dans du phénol jusqu'à élimination total de l'hydrogène. L'action catalytique de ce composé est due à sa transformation, en présence de phénol, en forme acide.



Ce complexe acide entraîne la protonation de l'oléfine et forme, avec le carbocation, une paire ionique qui alkyle le phénol selon le mécanisme habituel qui favorise l'orientation en position ortho [119, 120]

L'alkylation du phénol dans la position ortho, par les oléfines dont la double liaison est sur le deuxième atome de carbone, est plus difficile que celle ayant lieu par les oléfines dont la double liaison est en fin de chaîne (carbone-1). Elle conduit à un mélange de 2-alkyl et 3-alkylphénols. Ainsi par chauffage du phénol avec l'octène-2 à 200°C et en présence de phénolate d'aluminium, il se forme de l'[octyl-2]-2 phénol et de l' [octyl-3]-2-phénol avec des rendements de 34 et 56% mas respectivement. [120]

En absence de conditions spécifiques pour une substitution en position ortho, l'hydroxyalkylation se déroule en position para par rapport au substituant électromoteur.

L'ortho-hydroxyalkylation des phénols et des amines aromatiques peut être également réalisée en utilisant des composés borés qui favorisent le déroulement de la substitution à travers un état de transition avec formation d'un composé hétérocyclique à base de bore.

Ainsi, la réaction du phénol avec l'acide phénol-boreux, en présence d'acide propionique ou trifluoroacétique et dans du benzène bouillant, conduit à des composés stables qui sont ensuite décomposés par H₂O₂ ou de propylène glycol, ce qui conduit à la formation de l'hydrox-2-diarylméthanol avec un rendement de 60-90% mas.

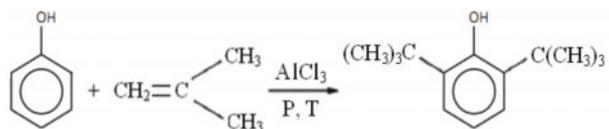
1-5- Synthèse du 2,6-di-tert-butylphénol(DTBPH) :

Des méthodes spécifiques permettant l'alkylation sélective en position *ortho* afin d'obtenir « o, o »-dialkylphénols, ont fait l'objet de nombreuses recherches. Ces méthodes sont d'une importance pour la chimie des phénols stériquement encombrés. Ces derniers non substitués en position para, possèdent une grande réactivité et contribuent à la synthèse d'un grand nombre d'antioxydants destinés à différentes applications.

C'est en 1957, qu'une méthode d'alkylation des phénols par les oléfines en présence de chlorure d'aluminium en tant que catalyseur a pu être élaborée [121] suivant la réaction de Friedel-Crafts.

La réaction du phénol avec l'isobutylène pur a lieu dans un large intervalle de température et de pression, les conditions optimales étant une température variant de 100 à

105°C, une pression de 15 à 18 atm et une durée de réaction allant de 4 à 6 heures. Le rendement en 2,6-di-tert-butylphénol est de 65 à 70%.



En plus du 2,6-di-tert-butylphénol, on obtient aussi les monoalkylphénols et en faible quantité le 2,4-di et le 2,4,6-tri-tert-butylphénol. Les éthers correspondants sont isolés du mélange réactionnel à une température plus basse, à 65°C.

L'utilisation de réactifs en quantité équivalente conduit principalement au 2-tert-butylphénol dont le rendement diminue considérablement si on chauffe le mélange réactionnel à une température supérieure à 300°C.

L'utilisation de 2 moles d'isobutylène pour 1 mole de phénol conduit au 2,6-di-tert-butylphénol (75%), au 2-tert-butylphénol (09%) et au 2,4,6-tri-tert-butylphénol (09%) par cycle et pour un taux de conversion du phénol de l'ordre de 90% masse. [100]

Une autre méthode pour la préparation du 2,6-di-tert-butylphénol a pu être réalisée en 1978 par J.I. Michourov et al [98] par voie d'alkylation du phénol avec un mélange d'isomères de butylène à raison de 80% en mole d'isobutylène et de 20% en mole de n-butènes dans une colonne. Comme catalyseur, il est utilisé de l'aluminium dissous dans le phénol dont la concentration est de 0.1÷5% massique. La réaction d'alkylation est conduite par l'apport de 20÷50% molaire de 2-tert-butylphénol formé durant le processus d'alkylation et recyclé à partir du réacteur selon la figure. IV.1

La réaction se déroule dans un intervalle de température de 120°C à 50°C, correspondant respectivement au bas du réacteur vers sa partie supérieure. En fin de réaction, on observe un taux de conversion important de l'isobutylène dans le mélange d'isomères, de 80% en mole. Il ne reste que 1,5% en mole, une quantité de 2 à 3 fois plus faible de produits secondaires, comparativement aux méthodes précédentes. Après décomposition aqueuse du catalyseur, le 2,6-DTBPH est obtenu par rectification avec un rendement de 65% molaire. [98]

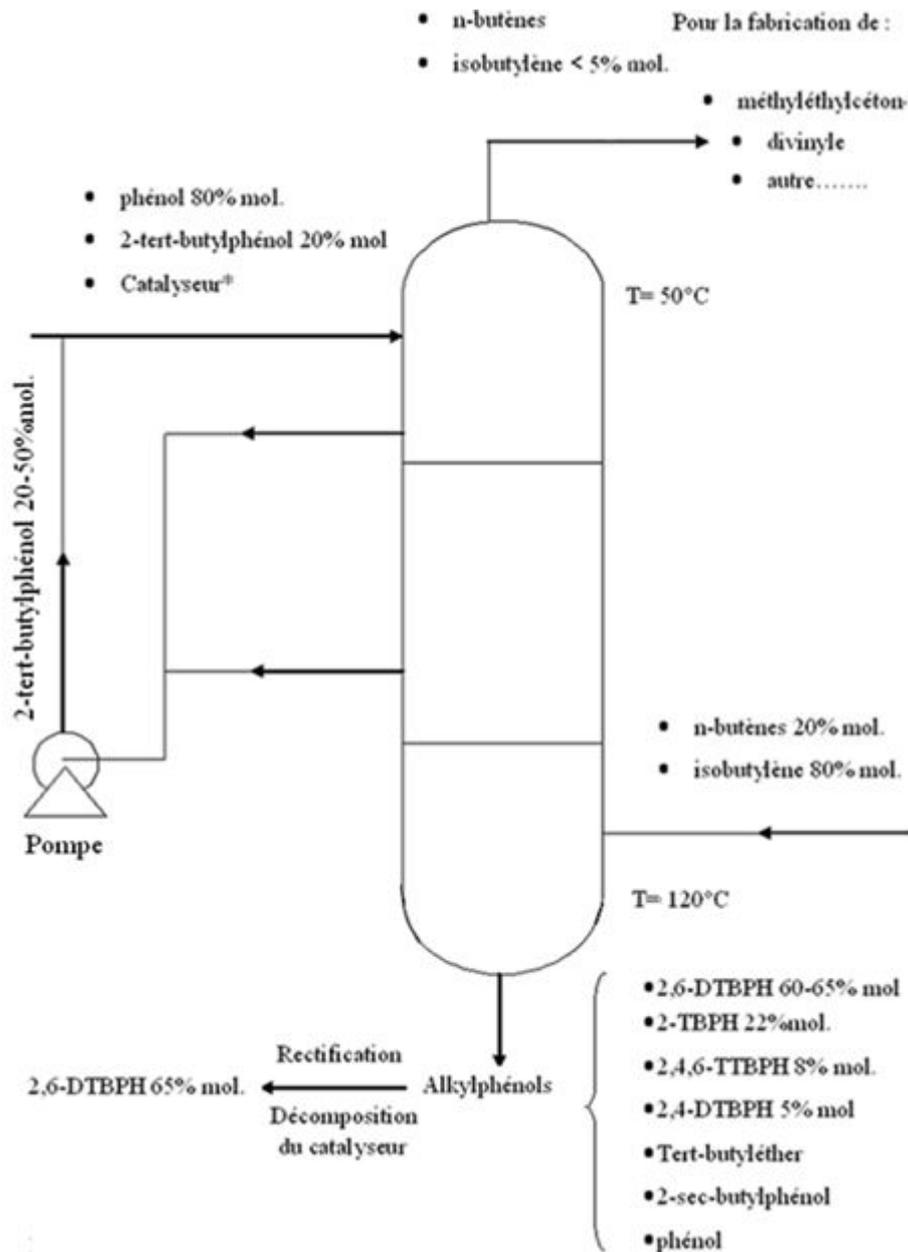
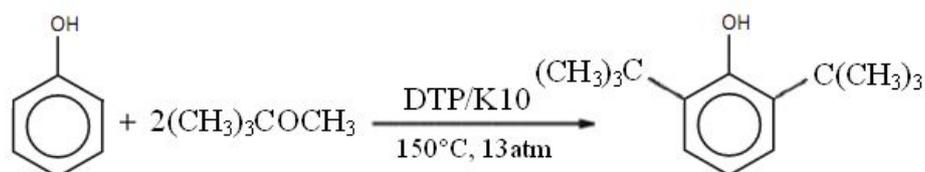


Figure. IV.1 : Schéma technologique du réacteur pour l'obtention du 2,6-di-tert-butylphénol.

*Le catalyseur utilisé peut être l'aluminium dissous dans le phénol à 160°C, ou le triisobutylaluminium à 100°C.

Une autre méthode pour la préparation du 2,6-DTBPH a pu être réalisée par Yoshida, Yuji et Yamamoto [122], en position 2,6 par les alcools C₁₋₄, en utilisant des catalyseurs de formule générale MFe₂O₄ où M peut être Mg, Ca, Zn, Ni. La corrélation entre les microstructures des catalyseurs et la sélectivité a été établie.

Yadav G.D [123] propose une méthode d'alkylation du phénol, en comparant l'effet alkylant d'un alcool, le tert-butanol avec celui d'un éther, le méthyl-tert-butyléther ou MTBE (tableau. IV.2). Dans le souci de développer des techniques nouvelles de sélectivité dans les processus réactionnels, en industrie pharmaceutique, il étudie une variété de catalyseurs solides et leur performance en termes d'activité et de sélectivité.



Ainsi, les hétéropolyacides supporté sur des argiles, ont montré une activité supérieure en comparaison avec d'autres catalyseurs solides, utilisés dans les réactions d'alkylation phénolique. Ils sont d'autant plus intéressants qu'ils peuvent être utilisés à des hautes températures contrairement aux résines échangeuses d'ions. [124]

Tableau.IV.2 : Effet des agents d'alkylation sur l'alkylation du phénol

Agent d'alkylation	%Conversion Du phénol	% Produits alkylphénols			
		2-TBPH	4-TBPH	2,4-DTBPH	2,6-DTBPH
MTBE	68	38	38	22	2
Tert-butanol	55	50	43	7	-
Conditions de la réaction : Catalyseur : 20% DTP/K10 MTBE : Méthyl-tert-butyléther TBPH : Tert-butylphénol DTB : Acide dodécatingstophosphorique					

1-6-Synthèse du 5-sec-alkyl-m-crésol :

Une méthode de préparation du 5-sec-alkyl-m-crésol avec un rendement élevé est proposée qui consiste en une alkylation du m-crésol par un alcène, en présence d'un catalyseur solide sélectionné à partir d'argile à base de silicate d'aluminium.

Le m-crésol alkylé est ensuite isomérisé sur le même catalyseur pendant au moins deux heures à une température de 250°C.

L'isomérisation du m-crésol alkylé, sous des rapports molaires 2,5 :1,0 et 3,0 :1,0, respectivement, a entraîné la formation du 6-alkyl-m-crésol et du 4-alkyl-m-crésol.

Le 5-alkyl-m-crésol peut être également obtenu par distillation fractionnée de l'alkyl-m-crésol isomérisé. Les isomères issus de l'alkylation du m-crésol non désirés peuvent être éventuellement recyclés par alkylation et/ ou par isomérisation.

La méthode est particulièrement utilisée pour préparer le 5-isopropyl-m-crésol (m-thymol). [125]

L'alkylation de l'o-crésol par le propylène conduit à la formation de l'isopropyl-5-methyl-2-phénol, alors que lors de l'alkylation du m-crésol, il se forme de l'isopropyl-2-methyl-2-phénol (thymol).

Le [tetraméthyl-1,1 3,3-butyl-] 4 phénol est obtenu par action du phénol (pris en excès) sur un mélange par triméthyl-2,2,4 pentène-1 et de triméthyl-2,4,4-pentène-2, en présence de résines cationiques à 105°C, jusqu'à la conversion quasi-totale de triméthylpenténés. [126]

Chapitre V

Partie expérimentale

Synthèse du 2,6-di-tert-butylphénol

I-Introduction

Le travail effectué au niveau du laboratoire de synthèse pétrochimique consiste à synthétiser le 2,6-di-tert-butylphénol (DTBP) qui à son tour, est utilisé comme matière première pour la synthèse des 4-aminoalkyl 2,6-DTBP. On procède ensuite à plusieurs tests d'analyse sur la détermination de la résistance à l'oxydation vis-à-vis d'une huile moteur.

II-But et objectif du travail

L'objectif fixé à travers la réalisation du présent travail consiste en :

- a) La réalisation du procédé d'alkylation du phénol par les alcools ter-butylque et par l'isobutylène en présence de chlorure d'aluminium(AlCl_3).
- b) La purification, l'analyse et la caractérisation des produits obtenus.
- c) La recherche du domaine d'application.

Dans ce chapitre nous décrivons la démarche de nos expériences, nous tenterons d'expliquer les phénomènes chimiques qui interviennent lors de la synthèse. Nous présenterons au fur et à mesure des étapes de synthèses, les résultats expérimentaux sous forme de tableaux. Le protocole expérimental ainsi que les spectrogrammes IR d'identification des produits synthétisés.

Pour l'obtention des 2,6-di-tert-butylphénol, notre choix s'est porté sur la réaction d'alkylation du phénol.

III- Analyse et caractérisation des réactifs utilisés

L'une des exigences primordiale requises, vis-à-vis d'un réactif et de la matière première, est un haut degré de pureté dont sont tributaires leurs taux de conversion et de sélectivité et par conséquent, le rendement en produit désirés.

Du fait de l'emploi des réactifs de marques connues, la vérification de leurs caractéristiques s'est effectuée selon les recommandations habituelles.

IV-Méthodologie de réalisation des expériences

1-Méthodes d'obtention du 2,6-di-tert-butylphénol

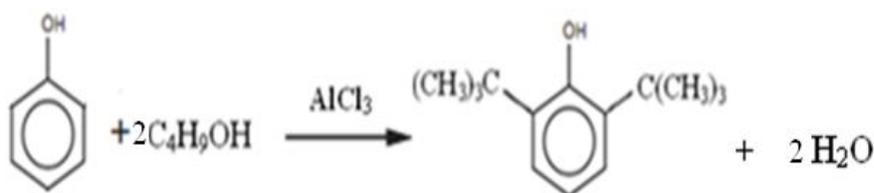
1-1-Alkylation du phénol par les alcools

Notre choix s'est porté sur l'alcool tert-butyle

1-1-1-Alkylation du phénol par l'alcool tert-butyle

La réaction d'alkylation est une réaction caractéristique des hydrocarbures aromatiques (Réaction de Friedel Crafts) qui est une substitution électrophile.

Schéma général de la réaction : (schéma N° 1)



a-Schéma général de l'installation

L'installation dans laquelle ont été réalisées les expériences, se compose d'un ballon tetracol en verre, à fond rond (réacteur) (1), muni d'un agitateur électrique (2), d'un thermomètre (3) et d'un réfrigérant ascendant de Liebig (4) relié à un piège à eau reposant dans un chauffe-ballon (5) figure. V.1.

b- Mode opératoire

Dans un réacteur de l'installation (figure V.1), on introduit 1 g de catalyseur AlCl_3 anhydre (préalablement imprégné d' HCl), auquel on ajoute 142,5g (~1,5 mole) de phénol et 148g (~2 mole) d'alcool tert-butyle. Le mélange réactionnel est agité et alimenté par un gaz inerte.

Le mélange réactionnel est porté à une température variant de 40° à 70°C , durant 4 heures. Après une heure d'agitation, on remarque que la coloration du mélange devient marron.

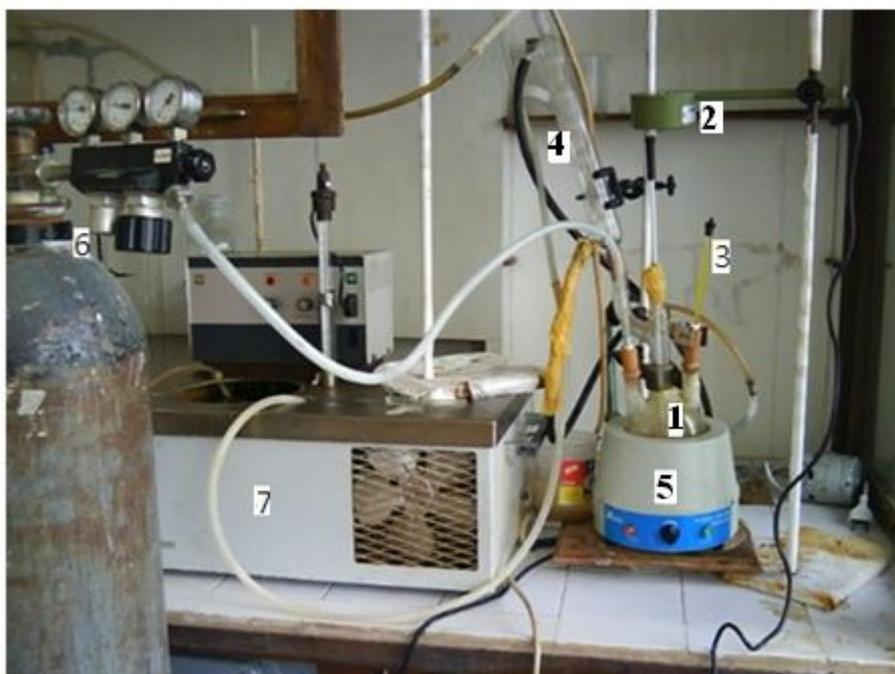


Figure.V.1 : Synthèse de 2,6-di-ter-butylphénol par tert-butanol

- 1 : Réacteur
- 2 : Agitateur électrique
- 3 ; Thermomètre
- 4 : Réfrigérant
- 5 :Chauffe ballon
- 6 : Bouteille de gaz inerte (azote)

c-traitement de la masse réactionnelle :

La masse réactionnelle obtenue est filtrée pour récupérer le catalyseur. Le mélange réactionnel est soumis au lavage à l'eau distillée et on mesure le PH de la solution et on agite afin de dissoudre complètement le phénol non converti puis on laisse décanter et on sépare la phase aqueuse de la phase organique par décantation et on continue le lavage jusqu'à l'obtention d'un PH neutre (PH=7).

A la fin de la réaction, on ajoute le chlorure de calcium (CaCl_2) et on laisse reposer jusqu'au lendemain. On filtre la masse réactionnelle pour récupérer le chlorure de calcium(CaCl_2).

Le filtrat est distillé sous vide (2 mmHg) à une température de 77°C pour séparer le 2,6 di-tert- butylphénol et éliminer les traces de réactifs non réagi. Le schéma de l'installation est représenté par la figure. V.2.

Les produits obtenus sont identifiés par spectroscopie infrarouge.



Figure. V.2 : schéma de l'installation de distillation sous vide

- 1 : Source de chauffage
- 2 : Echantillon à distiller
- 3 : Manomètre à mercure
- 4 : Thermomètre
- 5 : Gaz inerte (azote)
- 6 : Réfrigérant
- 7 : Ballon pour récupérer les fractions
- 8 : Pompe à vide
- 9 : Système d'absorption

Après distillation sous vide, on obtient les fractions citées dans le tableau suivant ;

Tableau. V.1 : Les différentes fractions du distillat.

Différentes fractions du distillat	Rendement en %
P-TBP	48,2
2,6-DTBP	2,3
2,4-DTBP	28,5
2, 4,6-TTBP	21

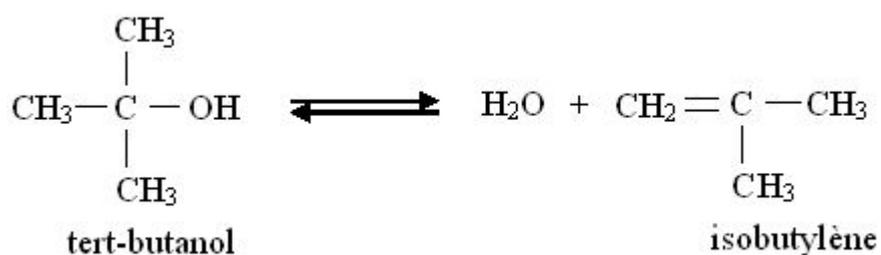
1-2-Alkylation du phénol par les oléfines

Notre choix s'est porté sur l'isobutylène

1-2-1- Alkylation du phénol par l'isobutylène

On doit d'abord obtenir une oléfine qui est l'isobutylène par déshydratation de l'alcool

1-2-1-1- Obtention des oléfines par déshydratation de l'alcool : (schéma N° 2)



a-Schéma général de l'installation

L'installation dans laquelle ont été réalisées les expériences se compose d'une ampoule à décanter, d'un autotransformateur, d'un four électrique, d'un thermocouple, et d'un récipient, figure .V.3.



Figure .V.3 : Déshydratation de tert-butanol

- | | |
|----------------------------------|----------------------------------|
| 1 : Four | 4 : Indicateur de la température |
| 2 : Alcool à déshydraté | 5 : Source de chauffage |
| 3 : Produit de la déshydratation | |

b- Mode opératoire

L'isobutylène est obtenu par déshydratation de l'alcool tert-butanol sur l'oxyde d'aluminium à une température qui est entre 350°-400°C dans un four électrique. Pour commencer, on branche le four. Quand la température du four atteint 350°C, on introduit 230,96 ml (2,5 mole) de l'alcool tert-butylique dans l'ampoule et on fait décanter l'alcool goutte à goutte à raison de 2 gouttes par seconde. La température du four ne doit pas dépasser 400°C. L'isobutylène est récupéré dans le récipient sous forme gazeuse.

c- Caractérisation de l'isobutylène :

Le produit issu de la deshydratation est une oléfine sous forme gazeuse de mauvaise odeur et d'une coloration transparente. La phase aqueuse est constituée d'eau obtenue lors de la deshydratation.

Tableau. V.2 : Rendement en oléfine

	Théorique	Pratique	η %
Quantité de H ₂ O (ml)	45	42	93,33
Indice d'iode	150,60	140,56	

L'alkylation du phénol s'effectue parallèlement avec la deshydratation de l'alcool tert-butyle selon le schéma. V.4. En effet, la réaction d'alkylation se fait dans un ballon tetracol dont on introduit une solution obtenue en dissolvant 95g (1mole) du phénol dans 200 ml de xylène puis on lui ajoute 1 g de catalyseur AlCl₃. Le mélange réactionnel est alimenté par l'isobutylène issu de la deshydratation de l'alcool tert-butyle. Pendant le réglage du processus de deshydratation, on évacue l'isobutylène à l'atmosphère au moyen d'un robinet à trois voies. Le mélange réactionnel est agité et alimenté par un gaz inerte, la température de ce mélange est maintenue entre 60°- 80°C pendant 8 heures.



Figure .V.4 : Synthèse de 2,6-di-ter-butylphénol par l'isobutylène

- | | |
|----------------------------------|--|
| 1 : Four | 8 : Thermomètre |
| 2 : Alcool à déshydraté | 9 : Agitateur électrique |
| 3 : Produit de la déshydratation | 10 : Réfrigèrent |
| 4 : Indicateur de la température | 11 : Système d'absorption |
| 5 : Source de chauffage | 12 : Débitmètre |
| 6 : Chauffe ballon | 13: Bouteille de gaz inerte (azote) |
| 7: Réacteur | 14 : Échappement de gaz vers
atmosphère |

d-traitement de la masse réactionnelle :

La masse réactionnelle obtenue est soumise à une distillation simple pour récupérer le solvant du mélange réactionnel. (figure .V.5)



- 1 : Source de chauffage
 2 : Echantillon à distiller
 3 : Thermomètre
 4 : Gaz inerte (azote)
 5 : Réfrigèrent
 6 : Ballon de récupération du solvant

Figure .V.5 : Distillation du produit d'alkylation

Le mélange réactionnel obtenu est distillé sous vide (2 mm Hg) en milieu inerte à une température de 77°C pour séparer le 2,6 di-tert- butylphénol d'autres fractions et éliminer les traces du solvant ainsi que les réactifs non réagis. L'installation est schématisée sur la figure .V.2.

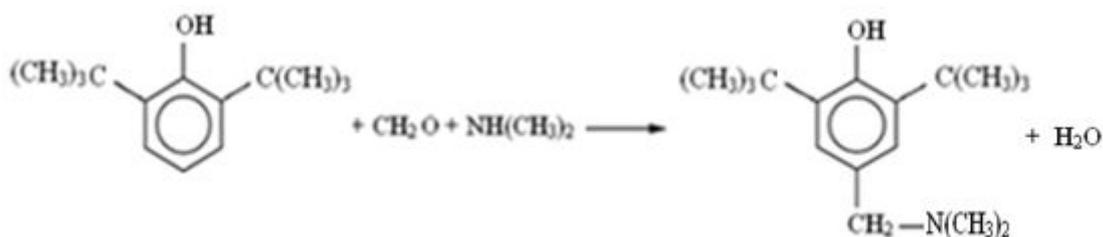
Après distillation sous vide, on obtient les fractions citées dans le tableau suivant ;

Tableau. V.3 : les différentes fractions du distillat.

Différentes fractions du distillat	Rendement en %
4-TBP	43,4
2,6-DTBP	4,3
2,4-DTBP	26,7
2-TBP	25,6

2-Réaction de $NH(CH_3)_2$ sur le 2,6 di-ter-butylphénol

Cette réaction s'effectue suivant la réaction décrite ci- dessous : (schéma N° 3)



a-Mode opératoire

Dans un ballon tricol, surmonté d'un réfrigérant et d'un thermomètre, on introduit 16 ml d'alkylphénol et 50 ml d'éthanol et 19 ml de formaldéhyde et 13 ml de diméthylamine. Le mélange réactionnel est agité et alimenté par un courant de gaz inerte à une température de $50^\circ C$ pendant 40 minutes.

La masse obtenue est soumise à une distillation sous vide (30mmHg) à $172^\circ C$ en milieu inerte pour éliminer complètement le solvant et les traces de réactifs non réagi. [127]

Tableau V.4 : Le rendement en produit obtenu après purification.

	Théorique	Pratique	$\eta\%$
Masse du produit obtenu(g)	18,58	14,87	80

V- Essais d'exploitations

1-Tests d'analyses

1-1-Objectif des tests d'analyses

L'objectif de synthétiser des molécules telles que les alkylphénols aminés est de pouvoir les utiliser en tant qu'additifs inhibiteurs d'oxydation et assurant la stabilité à l'oxydation des lubrifiants. A cet effet, des tests de stabilité à l'oxydation ont été réalisés sur les huiles moteurs algériennes (les huiles moteurs à essence).

Les huiles qui vont être testées sont formulées au niveau du laboratoire à l'aide d'une huile de base fabriquée au niveau de la raffinerie d'Arzew dont les caractéristiques principales sont mentionnées dans le tableau. V.6, et le produit synthétisé.

Les expérimentations que nous nous sommes proposés de réaliser consistent à étudier la résistance à l'oxydation d'une huile moteur, qui subit un chauffage intense et sa réponse à

l'action des antioxydants alkylphénols aminés synthétisés afin d'en apprécier la qualité et l'activité antioxydante de cet additif. Pour ce faire, des tests sont effectués selon des méthodes normalisées. Ces tests peuvent nous renseigner qualitativement et quantitativement sur la résistance à l'oxydation de l'huile de base et celle additivée par les molécules synthétisées. Il s'agit des tests suivants :

- Test sur la détermination de l'indice d'acidité (I_A) selon *ASTM D-974*
- Test sur la détermination de l'indice d'ester (I_E) selon *ASTM D-2896*

Tableau. V.5 : pourcentage massique des huiles additivées :

Les huiles	1	2	3	4
Concentration % massique	1 %	2 %	3 %	4 %

1-2- Les caractéristiques d'huile de base :

Tableau. V.6 : Les Caractéristiques d'huile de base de NAFTEC (la Raffinerie d'Arzew).

Caractéristiques	Huile de base de NAFTEC (la raffinerie d'Arzew)	
Masse volumique (g/cm^3)	0,868	
Viscosité (CSt)	A 40 °C	89,9420
	A 100 °C	10,5210
Indice de viscosité	98,61	
Indice d'acide	0,2804	
La couleur	1,5	
Point de trouble (°C)	- 1	
Point d'écoulement (°C)	- 9	

1-3- Test d'oxydation :

1-3-1- L'objet et le principe de la norme : Selon la norme ASTM 3882

La présente norme a pour objet de tester la résistance à l'oxydation des huiles lubrifiantes moteur (essence ou diesel) travaillants en régime sévère et cela en mesurant l'évolution de l'acidité de l'huile ainsi que les pertes en masse de l'huile et de même, la perte en masse du catalyseur employé, les changement de la viscosité, l'indice de viscosité, les points d'écoulement, ainsi que les boues et les vernis qui se déposent.

1-3-2- Le mode opératoire :

On prend un ballon à fond rond, on introduit **100 ml** d'huile dont on a préalablement déterminé le poids. On ajoute une plaque en cuivre comme catalyseur, puis on dépose le tout dans un chauffe-ballon que l'on chauffe à **250 °C** pendant **40 heures**. De l'oxygène y est acheminé au moyen d'un compresseur. A la fin de l'essai, on détermine les pertes en masse de l'huile, du catalyseur (lame de cuivre), ainsi que l'indice d'acide et l'indice d'ester.

1-3-3- Appareillage de l'essai :

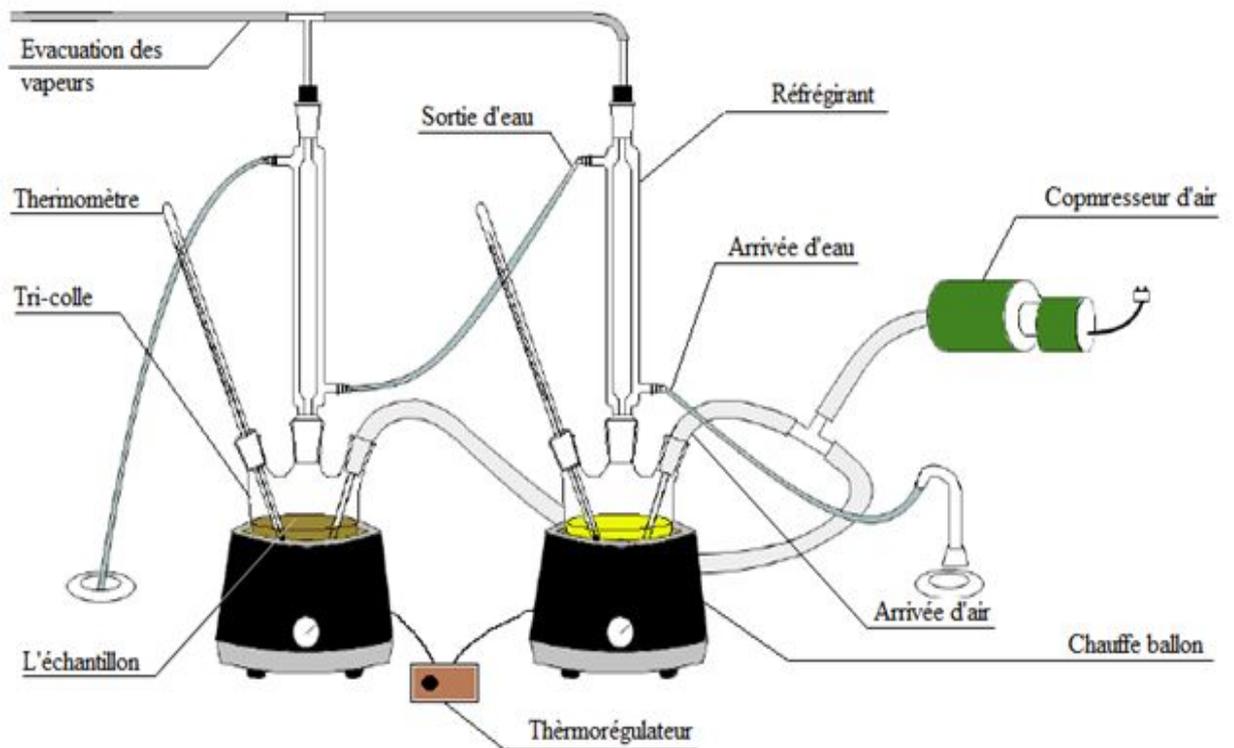


Figure .V. 6: L'installation du test de l'oxydation des huiles lubrifiantes d'après la norme

ASTM



1-4-Les caractéristiques des huiles oxydées :

1-4-1- Détermination de la perte en masse des huiles et la perte en masse de la lame de cuivre :

On va calculer les pertes en masse de l'huile en comparant le poids de l'huile avant et après le test. De même, on va calculer la perte en masse de la lame de cuivre en comparant le poids de la lame avant et après le test.

Tableau. V.7 : La perte en masse des huiles.

Huiles	La masse de l'huile(g)		Les résultats de la perte en masse de l'huile (g/100 ml)	La perte en masse de l'huile (g/l)
	Avant (g)	Après (g)		
<i>Huile de base</i>	86,30	77,38	8,92	89,20
<i>Huile additivée à 1%</i>	87,01	80,99	6,02	60,20
<i>Huile additivée à 2%</i>	87,28	82,23	5,05	50,50
<i>Huile additivée à 3%</i>	87,40	84,00	3,40	34,00
<i>Huile additivée à 4%</i>	87,44	84,06	3,38	33,80

Tableau. V.8 : La perte en masse de la lame de cuivre utilisée comme catalyseur dans l'oxydation des huiles.

Huiles	La masse de la lame de cuivre(g)		Les résultats de la perte en masse de la lame de cuivre (g/100 ml)	La perte en masse de la lame de cuivre (g/l)
	Avant (g)	Après (g)		
<i>Huile de base</i>	1,5308	1,4901	0,0407	0,4070
<i>Huile additivée à 1%</i>	0,9803	0,9491	0,0312	0,3120
<i>Huile additivée à 2%</i>	1,5112	1,4850	0,0262	0,2620
<i>Huile additivée à 3%</i>	0,9212	0,8992	0,0220	0,2200
<i>Huile additivée à 4%</i>	0,9211	0,8990	0,0210	0,2100

1-4-2-Détermination de l'indice d'acidité des huiles oxydées**1-4-2-1- L'objet et le principe de la norme : Selon la norme ASTM D-974**

L'indice d'acidité I_A est le nombre qui exprime en milligramme, la quantité d'hydroxyde de potassium nécessaire à la neutralisation des acides libres dans 1 gramme de substance.



On dissout 1g d'échantillon dans 25 ml d'un mélange éthanol- benzène (rapport 1 /1). Après dissolution, on neutralise ce mélange par une solution de KOH alcoolique à 0,1 N, en présence de phénolphthaléine jusqu'à l'obtention d'une coloration rose. on titre par la solution de KOH à 0,1 N. Le titrage est terminé lorsque la couleur rose persiste pendant 15 secondes au moins.

Si l'échantillon ne se dissout pas à froid, on le chauffe au bain marie en utilisant un reflux jusqu'à dissolution. Compléter ensuite, en y ajoutant 1ml de phénolphthaléine puis on titre par une solution alcoolique de KOH à 0,1N à la disparition de la coloration rose persistante.

On calcule l'indice d'acidité suivant la formule :

$$I_A = \frac{5,61 \times N \times K}{m} \quad (\text{mg KOH/g d'huile})$$

N: Volume de KOH titré (ml)

M : masse d'échantillon

K : Coefficient de correction (K = 1)

5,61 : Quantité de KOH par rapport à 1 ml de KOH à 0,1 N

Les indices d'acidité ont pu être calculés sur des prélèvements d'échantillons effectués avant l'oxydation d'une huile chauffée à 250°C et après l'oxydation de cette huile.

1-4-2-2-Résultats expérimentaux

Les résultats obtenus sont représentés dans les tableaux si dessous ;

On mentionne d'abord les volumes de KOH titré sur le tableau V.9 ;

Tableau. V.9 : Volumes de KOH

Volume de KOH titré (ml)		
Huiles	V (ml) Avant	V (ml) Après
Huile de base	0,05	3,10
Huile additivée à 1%	0,3	2,80
Huile additivée à 2%	0,6	1,90
Huile additivée à 3%	0,8	1,60
Huile additivée à 4%	0,9	1,57

L'indice d'acide est calculé d'après la méthode citée ci-dessus et les résultats sont illustrés dans le tableau suivant :

Tableau. V.10 : Indices d'acidité de l'huile oxydée

Indice d'acidité I_A (mg KOH/g dhuile)		
Huiles	I_A ; Avant	I_A ; Après
Huile de base	0,2804	17,39
Huile additivée à 1%	1,6827	15,71
Huile additivée à 2%	3,3654	10,66
Huile additivée à 3%	4,4872	8,97
Huile additivée à 4%	5,0481	8,8061

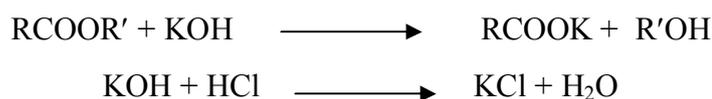
D'après les résultats obtenus représentés dans le tableau V.10, nous voyons bien l'influence très significative des antioxydants sur l'huile oxydée. En effet, la quantité d'acides, produits secondaires de l'oxydation est nettement diminuée dans l'échantillon additivé, montrant ainsi une efficacité inhibitrice antioxydante élevée des alkylphénols aminés.

1-4-3- L'indice d'ester des huiles oxydées :

1-4-3-1- L'objet et le principe de la norme : Selon la norme ASTM D-2896

La présente norme a pour objet de décrire une méthode de détermination de la quantité des esters contenus dans un produit pétrolier, propre aux produits pétroliers, en fonction de la quantité de la potasse qui réagit avec les esters contenus dans l'échantillon dans des conditions normalisées.

L'indice d'ester I_E est le nombre qui exprime en milligrammes la quantité d'hydroxyde de potassium nécessaire à la saponification des esters présents dans 1 g de substance.



L'indice d'ester est déterminé dans les mêmes prises d'essai que l'indice d'acide. Après détermination de ce dernier, on ajoute 25 ml de solution aqueuse de KOH à 0,5 N et on place dans le ballon un réfrigérant à reflux et on chauffe au bain marie pendant une heure.

Après refroidissement, la quantité de KOH qui n'a pas réagi, est titrée par une solution de HCl à 0,5 N.

L'indice d'ester est calculé d'après la formule suivante

$$I_E = I_S - I_A$$

$$I_S = \frac{56,09 \times N \times (V_t - V_e)}{g}$$

I_S = Indice de saponification ;

I_A = Indice d'acide ;

V_t = Volume de l'essai à blanc (Volume témoin) (ml) ;

V_e = Volume de l'échantillon (ml) ;

On a trouvé que $V_t = 20,7 \text{ ml}$

Tableau. V.11 : Indices d'ester des huiles oxydées

Huiles	I_A	$V_e \text{ (ml)}$	$(V_t - V_e)$	I_S	I_E
Huile de base	17,39	16,60	4,10	114,98	97,59
Huile additivée à 1 %	15,71	17,00	3,70	103,77	88,06
Huile additivée à 2 %	10,66	18,10	2,60	72,92	62,26
Huile additivée à 3 %	8,97	18,90	1,80	50,48	41,51
Huile additivée à 4 %	8,8061	18,91	1,79	50,20	41,39

Les résultats trouvés sont représentés sur le graphe suivant :

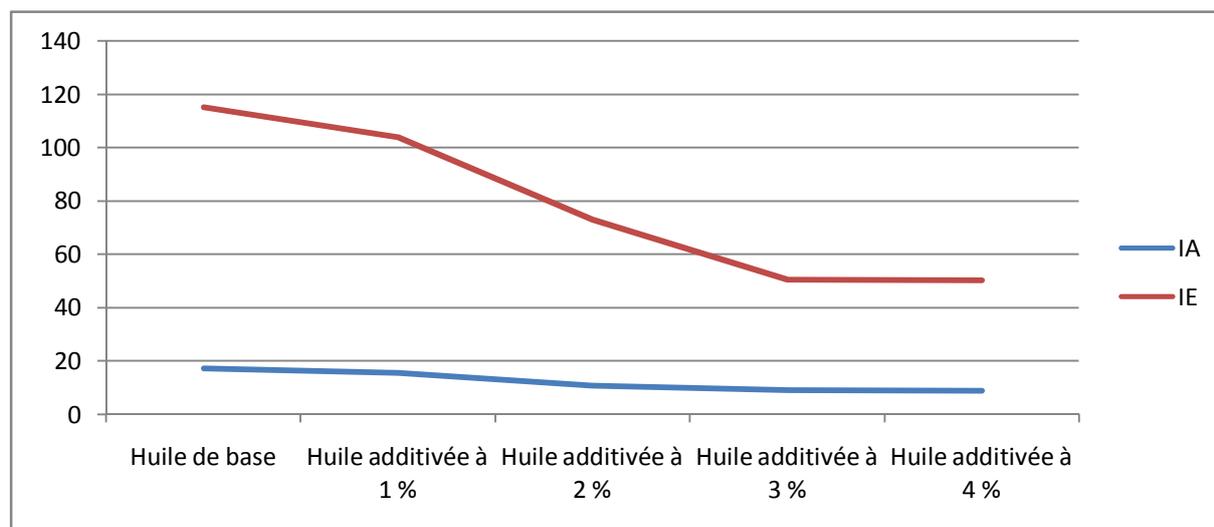


Figure .V. 7: Indice d'acide et celui d'ester en fonction de la concentration d'additif.

Argumentation

I-Caractérisation des produits synthétisés

Dans la littérature, nous trouvons des méthodes d'obtention de 2,6-di-tert-butylphénol (2,6-DTBP), à partir des alcools ou bien des oléfines. Il existe de nombreux travaux relatifs à la synthèse de 2,6-di-tert-butylphénol (2,6-DTBP) et de 2,6-di-tert-butyl-4-diméthyl-amine-méthyl phénol utilisé comme additif pour les huiles moteurs.

Au niveau du laboratoire de synthèse pétrochimique, nous avons étudié la réaction d'alkylation pour obtenir un rendement maximal en 2,6-DTBP qui lui-même a été obtenu par deux méthodes:

- La 1^{ère} méthode consiste à l'alkylation du phénol par les alcools tert-butyliques :

Les méthodes de synthèse d'alkylation ont été étudiées dans le chapitre IV. Le choix des alcools tert-butyliques pour alkyler le phénol n'est pas fortuit ou arbitraire. Il est fondé d'une part, sur les multiples applications que possèdent les alkylphénols dont le nombre d'atomes de carbone est égal ou supérieur à 4, et d'autre part, par la facilité de formation de l'électrophile (carbocation tertiaire) et du déroulement de la réaction dans des conditions souples (température basse, rapport équimolaire des réactifs.....etc).

Il est connu que les phénols s'alkylent plus rapidement que les hydrocarbures aromatiques, grâce à la présence du-OH activateur.

Cependant, l'alkylation en position ortho, est conditionnée par le volume et le degré de ramification du radical électrophile. C'est ainsi que, dans le cas de cette étude, et dans les conditions de déroulement de la réaction, l'orientation des groupements tert-butyliques a lieu essentiellement en position ortho.

La synthèse des alkylphénols par les alcools a été réalisée en présence du catalyseur $AlCl_3$, sous différentes conditions ; la température qui est dans l'intervalle 40^0 à 70^0 c, durant 4 heures et sous une atmosphère d'azote et sans solvant en vue d'obtenir un rendement max en 2,6-DTBP.

Le choix du catalyseur, $AlCl_3$ anhydre, s'inspire directement des données bibliographiques très nombreuses, consacrées à l'étude de la réaction de Friedel-Crafts. [128]

La masse réactionnelle est soumise au lavage à l'eau distillée pour éliminer le catalyseur. On mesure le PH puis on continue le lavage jusqu'à l'obtention d'un PH neutre

(PH=7). Le mélange réactionnel est distillé sous vide à la pression de (2 mmHg) en milieu inerte à une température de 77°C pour séparer ainsi le phénol non réagi d'autres fractions qui sont le 2,6 di-tert- butylphénol ; P-TBP ; 2,4-DTBP et 2,4,6-TTBP.

La composition élémentaire du mélange d'alkylation du phénol par les alcools est illustrée sur le tableau suivant :

Tableau. V.12 : La composition élémentaire du mélange d'alkylation du phénol par les alcools

La composition élémentaire du mélange	Théorique	Expérimentale
C%	80,982	80,662
H%	10,192	10,552
O%	8,8136	8,3336

On mentionne aussi la composition élémentaire de chaque fraction de ce mélange sur le tableau suivant :

Tableau. V.13 : La composition élémentaire de chaque fraction

La composition élémentaire des fractions obtenues	4-TBP		2,6-DTBP		2,4-DTBP		2,4,6-TTBP	
	Théor.	Exp.	Théor.	Exp.	Théor.	Exp.	Théor	Exp
C%	38,556	38,236	1,8757	1,5557	23,2416	22,9216	17,3124	16,9924
H%	4,4986	4,8586	0,2456	0,6056	3,0436	3,4036	2,4045	2,7645
O%	5,1408	4,6608	0,1776	0,1006	2,2128	1,7328	1,2824	0,8024

Le 2,6-DTBP est obtenu avec un rendement max qui est de 2,3%.

- La 2^{ème} méthode consiste à l'alkylation du phénol par les oléfines et en particulier l'isobutylène.

L'isobutylène a été obtenue au laboratoire par déshydratation de l'alcool tert-butylque dans l'intervalle de température qui est entre 350°-400°C sur l'oxyde d'aluminium dans un four électrique selon la figure N°3. Le rendement en isobutylène à été déterminé d'après la quantité d'eau récupérée après la déshydratation et par un débitmètre mesurant le volume de l'oléfine sortant du réacteur.

L'alkylation du phénol soit par les oléfines, soit par les alcools a été réalisée avec un excès de l'isobutylène et de tert-butanol dont le but de favoriser l'obtention des polyalkylphénols avec un rendement relativement maximal en 2,6-DTBP.

La synthèse des alkylphénols par l'isobutylène a été réalisée en présence du catalyseur $AlCl_3$, dans un milieu inerte (azote) et en présence du solvant (xylène). Le 2,6-DTBP est obtenu avec un rendement max qui est de 4,3%.

Plusieurs essais ont été réalisés et le rendement maximal en 2,6-DTBP, obtenu en utilisant le tert-butanol, est de 2,3% et en utilisant l'isobutylène, ce rendement est de 4,3%.

Cette fraction 2,6-DTBP a été obtenue par un fractionnement sous vide (2 mm Hg) en milieu inerte à une température de 77°C de la masse réactionnelle obtenue après l'alkylation du phénol. En plus du 2,6-DTBP cette distillation nous permet d'avoir des produits comme le 4-TBP, 2,4-DTBP et 2-TBP.

Le 2,6-DTBP a été identifié par IR et chromatographie et par la composition élémentaire. Les résultats sont illustrés dans le tableau suivant :

Tableau. V.14 : La composition élémentaire du mélange d'alkylation du phénol par les oléfines

La composition élémentaire du mélange	Théorique	Expérimentale
C%	80,47	80,15
H%	10,11	9,75
O%	9,76	9,28

On mentionne aussi la composition élémentaire de chaque fraction de ce mélange sur le tableau suivant :

Tableau. V.15 : La composition élémentaire de chaque fraction

La composition élémentaire des fractions obtenues	4-TBP		2,6-DTBP		2,4-DTBP		2-TBP	
	Théor.	Exp.	Théor.	Exp.	Théor.	Exp.	Théor.	Exp.
C%	34,72	34,4	3,50	3,18	21,77	21,45	20,48	20,16
H%	4,0506	4,4106	0,459	0,819	2,851	3,211	2,389	2,749
O%	4,629	4,149	0,333	0,005	2,0737	1,5937	2,73	2,25

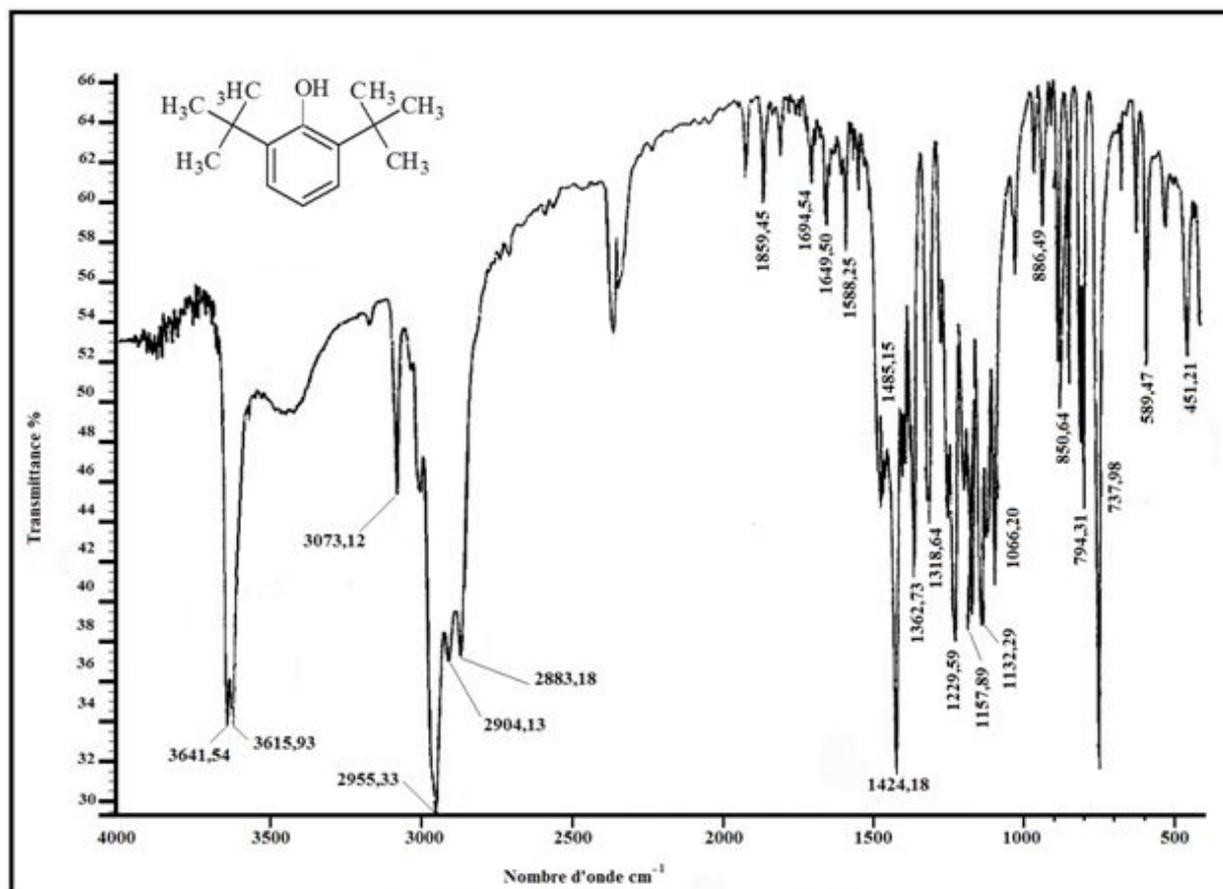


Figure .V. 8: Spectre infrarouge du 2,6-DTBP

Le spectre IR infrarouge du 2,6-DTBP montre des bandes d'absorption caractéristiques qui sont représentées sur le tableau suivant :

Tableau. V.16: Principales bandes d'absorption du 2,6-DTBP

Nombre d'onde observé (cm ⁻¹)	Nombre d'onde Habituel (cm ⁻¹)	Type de vibration
3615,93-3641,54	3700-3500	OH valence (libre)
3073,12	3100-3000	= CH valence
1694,54	1780-1620	C=C valence
2955,33	968-2872	CH ₃ valence
1586,25	1610-1590	Vibration du cycle

Le chromatogramme du 2,6-DTBP montre une bonne pureté de la fraction obtenue, dépourvue des isomères en le comparant avec les spectres de la chromatographie des autres alkylphénols.

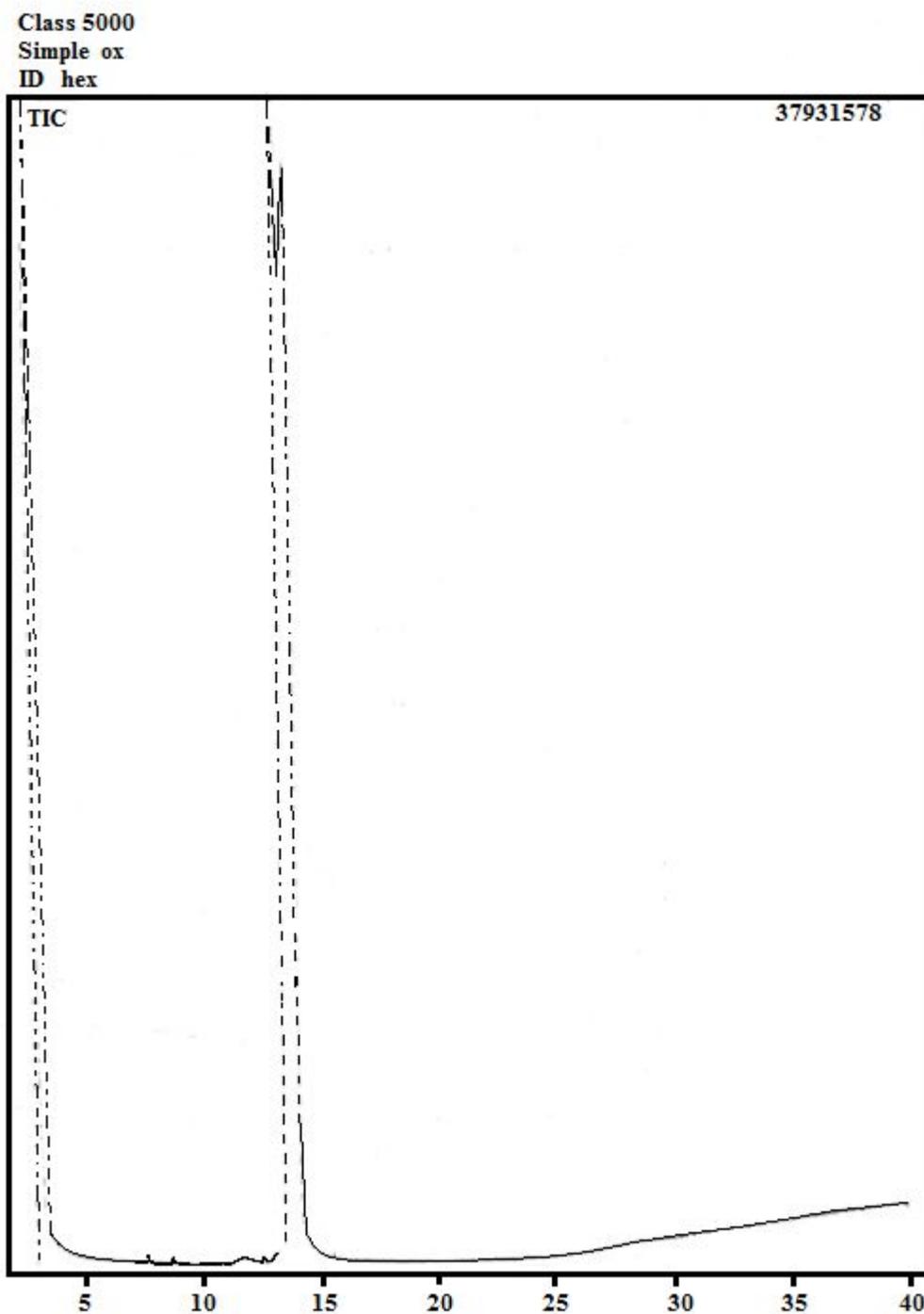


Figure .V. 9: Chromatogramme du 2,6-DTBP

Notre travail consiste à valoriser en premier lieu le 2,6-DTBP en vue d'obtenir un additif antioxydant pour les huiles moteur.

Ce produit synthétisé doit avoir une bonne solubilité dans l'huile par rapport aux autres isomères, c'est pour cette raison qu'on l'utilise comme produit principal.

Le 2,6-DTBP obtenu est à son tour utilisé dans la synthèse du produit désiré par condensation de 2,6-DTBP, formaldéhyde, éthanol et diméthyl-amine. La réaction a été effectuée selon le mode opératoire cité dans la partie expérimentale.

La masse réactionnelle obtenue a été soumise à une distillation sous vide (30 mmHg) à 172°C en milieu inerte pour éliminer les réactifs non réagi. Le produit obtenu a été identifié par les méthodes d'analyse physique infra-rouge ainsi que par la composition élémentaire.

Le rendement en produit obtenu après purification est de 80%.

Tableau. V.17 : La composition élémentaire du produit obtenu

La composition élémentaire du mélange	Théorique	Expérimentale
C%	62,053	61,730
H%	11,043	11,301
O%	22,643	22,103
N%	4,3065	4,2585

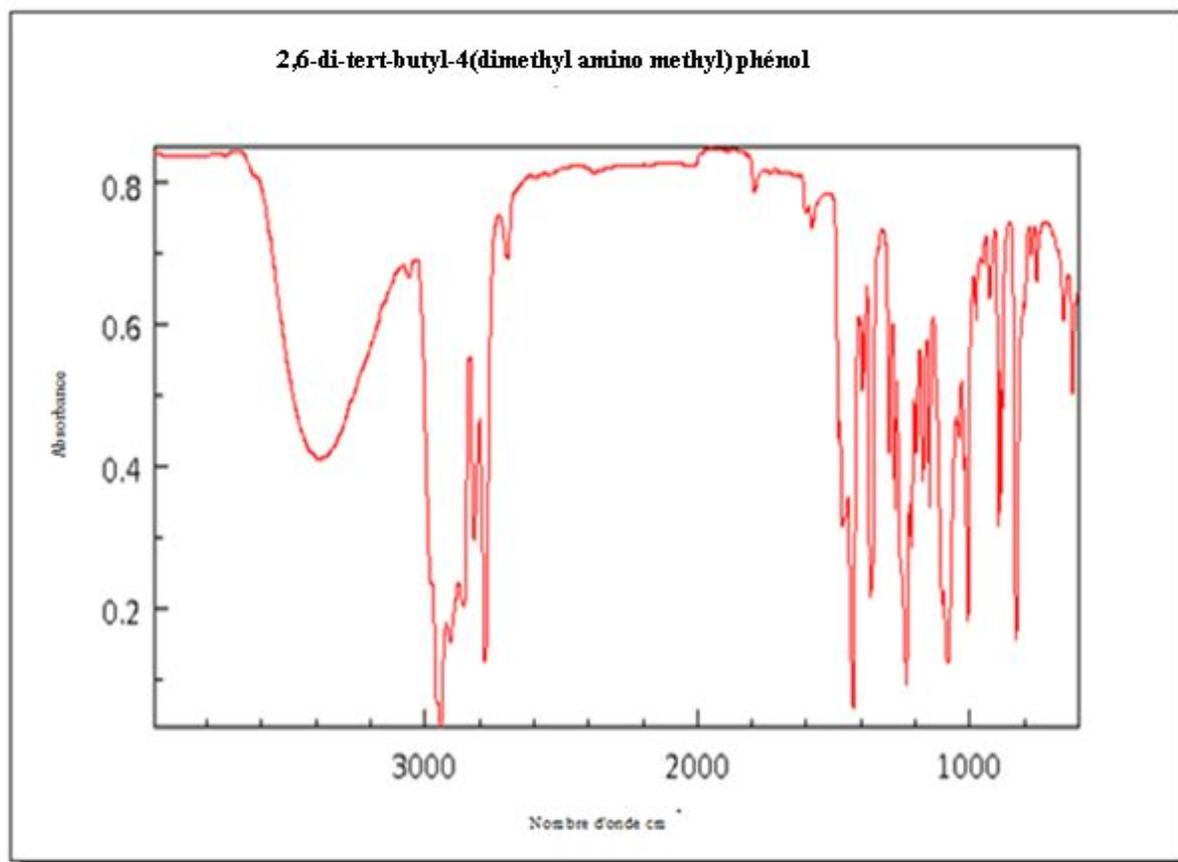


Figure .V. 10: Spectre infrarouge du 2,6-DTB-4(dimethyl amino methyl) phénol

Tableau. V.18: Principale bandes d'absorption du 2,6-DTB-4-(dimethyl-amino-methyl)phénol

Nombre d'onde observé (cm ⁻¹)	Nombre d'onde Habituel (cm ⁻¹)	Type de vibration
3380-3410	3420-3200	OH valence (libre)
3073,12	3100-3000	= CH valence
1694,54	1780-1620	C=C valence
2955,33	968-2872	CH ₃ valence
1586,25	1610-1590	Vibration du cycle
1218	1220-1020	C-N élongation

Le spectre infra-rouge de 2,6-DTBP montre des bandes d'absorption caractéristiques des vibrations de valence du groupement hydroxyle. Cette bande est caractérisée par une bande étroite dans le domaine des $3615,93\div 3641,54\text{ cm}^{-1}$.

La bande observée entre $3100\div 3000\text{ cm}^{-1}$ représente $=\text{CH}$ et la bande $1694,45\text{ cm}^{-1}$ détermine la bande d'absorption de $\text{C}=\text{C}$.

Les bandes d'absorption concernant les fragments d'alkyl sont de $2955,33\text{ cm}^{-1}$. La bande $1586,25\text{ cm}^{-1}$ représente la bande de vibration du cycle.

Pour le 2,6-DTB-4 (dimethyl amino methyl) phénol, nous avons la bande de vibration de valence OH qui se trouve dans une large bande d'absorption $3420\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$. Celle de $3073,12\text{ cm}^{-1}$ caractérise $=\text{CH}$ et celle de $1694,54\text{ cm}^{-1}$ caractérise $\text{C}=\text{C}$. Ainsi, $1586,25\text{ cm}^{-1}$ représente la vibration du cycle.

Les bandes caractérisant les fragments d'alkyl sont les mêmes pour tous les produits synthétisés parce qu'ils possèdent le même alkyl (butyl tertiaire).

L'identification du 2,6-DTBP et 2,6-DTB-4 (dimethyl amino methyl) phénol utilise les mêmes bandes d'absorption et celle à $1220\text{-}1020\text{ cm}^{-1}$ caractérisant une bande d'intensité faible de C-N . Celle-ci existe dans le 2,6-DTB-4 (dimethyl amino methyl) phénol et non dans le 2,6-DTBP. Une bande d'absorption peu visible de $\text{C}=\text{C}$.

La transformation de 2,6-DTBP en 2,6-DTB-4(dimethyl amino methyl) phénol modifie le spectre infrarouge. La disparition de la bande d'absorption $1859,45\text{ cm}^{-1}$, des bandes $3615,93\text{-}3641,54\text{ cm}^{-1}$ sont perturbées du côté de la fréquence inférieure $3380\text{-}3410\text{ cm}^{-1}$.

La différence entre les spectres infrarouges du 2,6-DTBP en 2,6-DTB-4 (dimethyl amino methyl) phénol : c'est que dans ce dernier, il y a augmentation de l'intensité de la bande $3380\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ caractérisant le groupement OH. Comme, on a l'apparition d'une bande d'absorption à 1218 cm^{-1} qui représente C-N .

Les produits d'alkylation sont largement utilisés dans le domaine de la pétrochimie. Ce sont généralement des produits intermédiaires de synthèse, employés pour la fabrication de résines thermodurcissables, de fibres synthétiques, de produits phytosanitaires, de tensioactifs, les préparations médicamenteuses. En effet, ils sont surtout, employés en qualité

d'inhibiteurs d'oxydation ou antioxydants pour les carburants, huiles moteurs, lubrifiants soumis à des contraintes de température élevée.

De plus, ils s'avèrent de bons stabilisateurs des polymères synthétiques contre le processus de vieillissement du aux hautes températures ou aux radiations ultra-violettes (UV).

II- Essais d'exploitation

Pour les essais d'exploitation, le produit synthétisé a été utilisé comme compoundage d'huile de base algérienne pour moteur avec différentes concentrations en allant de 1%, 2%, 3 % et 4%.

Des différents tests d'analyses ont été effectués sur les échantillons d'huile de base additivée par notre produit synthétisé.

Ces échantillons ont été testés suivant la norme ASTM 3882 qui définit la stabilité à l'oxydation des huiles lubrifiantes.

Le test d'oxydation effectué selon une méthode normalisée, a permis de déterminer d'une part l'indice d'acide (I_A) et l'indice d'ester (I_E) et d'une autre part les pertes en masse d'huile et de la lame de cuivre.

On remarque que les pertes en masse pour l'huile de base est maximale par rapport aux différentes huiles additivées. Ces pertes sont dues au phénomène de craquage des produits lourds en premier lieu, ce qui favorise la formation des produits légers qui ont des points d'ébullitions relativement bas. Par contre pour les huiles formulées, la perte en masse diminue avec l'augmentation de la concentration du produit synthétisé. Cette diminution peut être expliquée qu'au cours de l'essai, il y a eu décomposition des hydrocarbures relativement lourds dans un premier stade. Comme le craquage est réalisé suivant un mécanisme radicalaire, donc l'huile craquée forme des composés intermédiaires appelés radicaux, qui réagissent avec les dérivés du phénol pour donner des molécules ayant un point d'ébullition élevé et ayant une bonne stabilité thermique.

Les résultats des pertes en masse de l'huile sont dus au phénomène de craquage sous l'effet de la haute température.

Nous remarquons qu'avec l'augmentation de la concentration du produit synthétisé, le phénomène d'oxydation diminue, ce qui montre les résultats d' I_A .

En comparant les résultats de l' I_A et l' I_E des différents échantillons, on constate qu'avec l'augmentation de la concentration du produit synthétisé l' I_A et l' I_E diminuent. Cette décroissance est expliquée par le fait qu'au cours du phénomène d'oxydation, on peut obtenir des acides carboxyliques, par contre, on minimise les esters et cela à cause de la constante d'équilibre de la réaction d'estérification qui n'est pas atteinte.

D'après les résultats obtenus de l' I_A et l' I_E , nous constatons bien l'influence très significative de l'antioxydant sur l'huile de base formulée avec des différentes concentrations,

par notre produit synthétisé. A vrai dire, la variation de l'acidité de l'huile formulée est relativement faible par comparaison avec celle de l'huile de base vierge, où l'acidité élevée est expliquée par la formation des produits oxygénés.

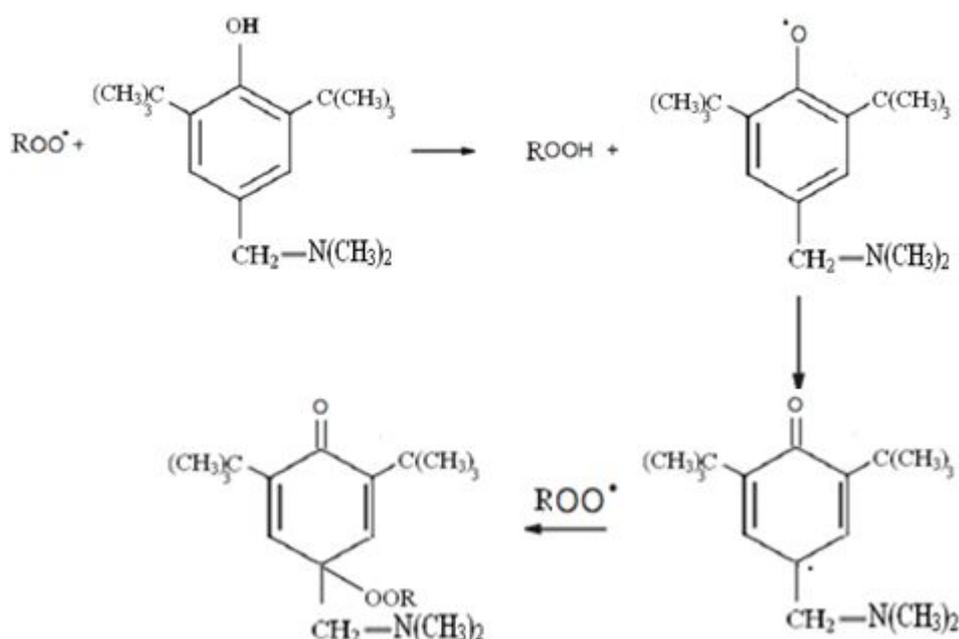
La teneur de notre produit synthétisé qui présente une faible perte en masse de l'huile et celle de la lame de cuivre, correspond à peu près à la même teneur qui minimise le phénomène d'oxydation (I_A , I_E).

Les résultats de l'indice d'ester (I_E) montrent que le phénomène d'estérification peut être initié à une certaine température, ce qui veut dire qu'il s'agit d'un processus d'oxydation avancé. Ces produits ne peuvent être obtenus que dans le cas où il y a augmentation de la concentration des acides.

Au cours de l'oxydation, l'acidité des huiles augmente et favorise la réaction d'estérification. Pour remédier à ça, il faut augmenter la teneur en produit synthétisé pour qu'on puisse diminuer l' I_A et minimiser les réactions d'estérification. D'après ces résultats, on constate que cette croissance est beaucoup plus importante lorsque la teneur en produit synthétisé diminue.

En résumé, nous pouvons déduire que notre produit synthétisé peut jouer le rôle d'un additif antioxydant, soit en inhibant la réaction d'oxydation, soit en transformant les produits oxygénés en produits stables chimiquement.

Mécanisme d'action du produit synthétisé comme antioxydant : [83]



Le même produit a été utilisé en étudiant le phénomène de corrosion par le milieu acide obtenu au cours de l'essai, qui est basé sur la perte en masse de la lame de cuivre. Il est connu que le phénomène de corrosion est accentué en milieu acide.

D'après les résultats obtenus, ces pertes sont beaucoup plus élevées dans le cas de l'huile de base vierge que dans celui de l'huile formulée par notre additif synthétisé.

Comme il a été mentionné précédemment, le phénomène de corrosion est influencé par un milieu acide. Il est donc très important dans le cas de l'huile de base où le milieu est très acide à cause du phénomène d'oxydation, ce qui implique que la présence de notre additif synthétisé freine l'oxydation donc minimise le phénomène de corrosion. Bien entendu, les pertes en masse de la lame de cuivre diminuent en fonction de l'augmentation de la teneur de notre produit synthétisé.

La diminution de perte en masse de la lame de cuivre dans notre cas n'est pas due à l'additif anticorrosif, mais à la présence de notre additif synthétisé qui transforme les produits oxygénés en produits ayant un PH relativement neutre à cause de la basicité des amines.

Au terme de nos expériences, nous avons pu obtenir des résultats permettant de juger l'efficacité des molécules synthétisées considérées comme additif antioxydant.

Le choix de la teneur en additif a été faite dans ce sens qui correspond à la teneur $X=3\%$, car au-delà de cette valeur, les caractéristiques de l'huile peuvent être modifiées comme l'augmentation de la viscosité de l'huile qui peut entraîner une mauvaise lubrification.

Conclusion

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail est l'élaboration de méthodes préparatives pour la synthèse des alkylphénolaminés.

Dans un premier temps, il a été procédé à la synthèse des phénols stériquement encombrés (2,6-DTBP) qui nous ont servi de point de départ pour l'obtention des 2,6-di-tert-butyl-4 (diméthylaminométhyl) phénol.

La synthèse de 2,6-di-tert-butyl-4 (diméthylaminométhyl) phénol a été effectuée en deux grandes étapes :

- 1- La synthèse des phénols stériquement encombrés (2,6-DTBP) qui peut être réalisée suivant deux méthodes ;
 - a- Alkylation du phénol par les alcools tert-butylés.
 - b- Alkylation du phénol par les oléfines (isobutylène) lui-même obtenu par déshydratation de tert-butanol.
- 2- L'aminométhylation de 2,6-DTBP.

Il a été procédé à la synthèse et à la purification des composés obtenus. La caractérisation et à l'identification des produits obtenus a été faite par des méthodes d'analyses physico-chimiques.

L'étude expérimentale a permis de déterminer en premier les conditions optimales opératoire :

- Obtention de 2,6-di-ter-butylphénol par alkylation du phénol par les alcools tert-butylés :
 $T^{\circ} = 40^{\circ} - 70^{\circ}C$ $\tau = 4$ heures rapport molaire = 1,5 : 2
 η en 2,6-DTBP : 2,3%
- Obtention de 2,6-di-ter-butylphénol par alkylation du phénol par les oléfines (isobutylène) :
 $T^{\circ} = 60^{\circ} - 80^{\circ}C$ $\tau = 8$ heures rapport molaire = 1 : 2,5
 η en 2,6-DTBP : 4,3%
- Obtention de 2,6-di-tert-butyl-4 (diméthylaminométhyl) phénol :
 $T^{\circ} = 50^{\circ}C$ $\tau = 40$ minutes $\eta = 80\%$

Conclusion générale

Les réactifs et tous les produits synthétisés ont été soumis aux différentes analyses, chimiques et physiques, ce qui a permis de déterminer leur haut degré de pureté et leurs caractéristiques à celles décrites dans les ouvrages.

Dans le but de confirmer le potentiel antioxydant des produits synthétisés, nous avons procédé à leur utilisation en qualité d'antioxydant d'huile moteur.

Tenant compte des résultats de cette étude et en comparant les résultats de l'huile de base et celles des huiles additivées, il a été constaté que l'huile de base malgré qu'elle soit obtenue avec des meilleures techniques de raffinage, ne peut se comporter à elle seule d'une manière satisfaisante dans un moteur.

D'après les résultats expérimentaux de l'indice d'acidité (I_A), l'indice d'ester (I_E) et des pertes en masse d'huile et celles de la lame de cuivre utilisé comme catalyseur, nous avons pu juger l'efficacité et l'action inhibitrice à l'oxydation des antioxydants élaborés.

Nous avons pu observer que l'adjonction successive des antioxydants à une concentration $X=3\%$ conduit à un ralentissement significatif de l'oxydation des huiles. Ceci nous a permis de conclure que les molécules synthétisées ont une influence considérable sur l'efficacité de l'activité antioxydative de l'huile oxydée. Compte tenu des résultats obtenus, l'introduction des antioxydants 2,6-di-tert-butyl-4 (diméthylaminométhyl) phénol dans l'huile a permis d'augmenter l'efficacité inhibitrice à l'oxydation comparée à celle de l'huile vierge en additif.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1]- Theodori. D, Saft. R.J, Krop. H, Van Broekhuizen P, 9/03/2004, « Development of criteria for the award of the European Eco-label to lubricants», IVAM, Background Document , p 71.
- [2]- Florient Guilley, 2003/2004, «l'emploi des huiles biodégradables dans les Ecosystèmes forestiers en remplacement des huiles minérales polluantes» Rapport de stage-ENSTIB 3 – université Henri Poincaré, NANCY1.
- [3]-Ayel.J, Born. M, 1998, « lubrifiants et fluide pour l'automobile», édition technipe P107.
- [4]- Anonyme Les lubrifiants synthétiques 1992: évolution de la lubrification. Pet TECH. 371: 5-10.
- [5]- Mortier. R.M, Orszulik. S.T. 1993, « Chemistry and technology of lubricants». Blackie academic and professional.
- [6]- Linda Cizaire. 2003, « Lubrification limite par les nanoparticules», thèse doctorat en génie des matériaux, école central de LYON.
- [7]- « Transformer oil handbook » 2004, Copyright Nynas Naphtenics AB, Sweden,
- [8]- Christophe. Perrier, 2005, «Etude des huiles et des mélanges a base d'huile minérale pour transformateur de puissance. Recherche d'un mélange optimal», thèse doctorat en génie électrique, école central de LYON.
- [9]- Wauquier, J-P, 1994, « le raffinage du pétrole», édition technip, PARIS.
- [10]- Dimeler. G. R, Mills. J. W, Melchior. J. J, Mars 1969, « The scope of hydrogenation as a refining tool for manufacture of transformer oils », IEEE. Trans. Elect. Insul, EI-4, n° 1, pp 7-12.
- [11] – Richard. J, Roux. F. «Technique de l'ingénieur Lubrifiants» fiches B590, B591 et B 592.
- [12]- Roux, Fernand, Fevrier 1990, «Graissage des moteurs thermiques alternatifs », technique de l'ingenieur, notice B2750, PARIS.
- [13]- Jantzen. E, 1995, «the origins of synthetic lubricants», the work of hermann zorn in germany parts 1. Basic studies of lubricants and the polymerization of olefins J.synth. 12, 283-301
- [14]- Theo Mang, Wilfried Dresel, 2007,«Lubricants and lubrication», Second edition; WILEY-VCH, P64.
- [15]- Bartz. W.J, 1993, « comparaison of synthetic fluids, in synthetic lubricants and hight Performance functional fluids ». (Ed.r.l,shubkin),Marcel Decker,New York, PP319- 336.
- [16]- Bartz. W.J, 1992, « comparaison of synthetic fluids», lubrication Engineering, PP 765-774.

Références bibliographiques

- [17]- To Renana, Amir, and Alon, 2003, «Bearing desing in machinery» Marcel Dekker, Inc, New York.
- [18]- Moon. W.S, Cho. Y.R, Yoon. C.B, Park. Y.M, VHVI, Base oils from fuels hydrocracker Bottoms .
- [19]- Bernard J. Hamrock, Steven R.Schmid, Jacobson BO O, 2004, «Fundamentals of fluid Lubrication », Second edition, Marcel DEKKER, INC.New York.Basel.
- [20]- Mahoney C.L., Barnumn E.R. 1962, Polyphenyl Ethers. In Synthetic Lubricants, PP 402 – 463.
- [21]- Ayel.J, «Lubrifiant, Constitution» technique de l'ingénieur, génie mécanique BM 5341-7.
- [22]- Demby D.H., Stoklosa S.J. Silicones, 1993 In Synthetic Lubricants and High-Performance Functional Fluids, PP 183 – 203.
- [23]- Mahan, B.H, 1977, « chimie » University of California, Berkeley, 2^{ème} edition, inter edition; Paris, SA.
- [24]- Merck and CO.ine, 1989, «the merck index an encyclopedia of chemicals Drugs and biologicals» eleventh edition, Rahway,N.J.USA.
- [25]- Ayel. J, «Lubrifiants. Propriétés et caractéristiques », technique de l'ingénieur, B5340
- [26]- Pirro. D.M, Wessol A.A, 1980, «Lubrication Fundamentals», Second edition, Marcel DEKKER, INC.New York. Basel.
- [27]- Stepina. V and Vesely. V. 1992, «lubricants and special Fluid», ELSEVIER, Amsterdam- London-New York-Tokyo. P 10.
- [28]- « http://fr.wikibooks.org/wiki/Tribologie/Lubrifiants/Lubrifiants_liquides»
- [29]- Corvaisier, A et du parquet,J septembre 1978, «Bases et additifs pour les lubrifiants» conférence,Ecole centrale Lyon journée d'Écully.
- [30]- Ayel, J, «Lubrifiants, additifs à action physique ou physiologique» technique de l'ingénieur, génie mécanique, BM5344-1.
- [31]- Lansdown A.R, 1996, Selection of lubricating oil. In Lubrication and Lubricant Selection, Professional Engineering: PP 59-82
- [32]- Bevan E.A, 1939, « Maleic acid resins », In Varnish Making. Papers of the second conference of the oil and colour chemists association, PP 34-60.
- [33]- François Audibert, les huiles usagées. « Raffinage et valorisation énergétique»
Edition TECHNIP.
- [34]- Myriam Bastar D, 2006, « étude de la durabilité de pièces thermoplastiques, application au polyoxyméthylène » thèse de l'école nationale supérieure d'art et métiers.

Références bibliographiques

- [35]- Kyazimova N.S. Makhmudova A.A. « antioxidant properties of N.benzylamino-acetic Acid amides» institut of chemistry of addives, azerbaijan academy of sciences, baku.
- [36]- Yoshida. H et Ranby. B, 1965, « Electron spin resonance studies on oriented polyoxymethylene », Journal of Polymer Science 3, no. 6, PP 2289 – 2302.
- [37]- Antonovskii. VL, 1972,« Organic Peroxide Initiators ». Moscow: Khimiya, [in Russian]
- [38]- Rosberger. M, 1992, « oxidative degradation and stabilization of mineral oil based lubricants», In; chemistry and technology of lubricants, (eds R.M. Mortier, S.T. Orszulik), blackie Academic and professional, PP 83-93.
- [39]- Denisov. ET, Azatyan. VV, 2000, « Inhibition of chain reactions». London: Gordon and Breach.
- [40]- Denisov. ET, Sarkisov. OM, Likhtenstein. GI, 2003, Chemical Kinetics. Amsterdam: Elsevier.
- [41]- Brown.D et Fish. A, 1969 «The extension to long-chain alkanes and to high temperatures of the hydroperoxide chain mechanism of autoxidation », Proc. Roy.Soc. A. 308 PP 547 – 568.
- [42]- Reich. L et Stivala. S, 1969, « Oxidation of simple hydrocarbons in the absence of inhibitors and accelerators» Autoxidation of Hydrocarbons and Polyolefines, Kinetics and Mechanisms, Ed. Marcel Dekker, INC, New-York, Chap. 2, PP 31 – 127.
- [43]- Colin.X, Fayolle. B, Audouin.L, Verdu. J et Duteurtre. X, 2003, « Vieillissement thermo-oxydant des polymères. Un pas vers la modélisation cinétique» OFTA - Observatoire Français des Techniques Avancées ARAGO 28, PP 65 – 98.
- [44]- AyeI. J, « Lubrifiants, additifs à action chimique» technique de L'ingénieur, génie Mécanique, BM5343.
- [45]- Ford J. F, 1968, Lubricating oil additives-a chemist's eye view. J. Inst. Petrol. 54: 198
- [46]- Olszewski W.F, Neiswender D.D, 1976, Development of a Rear Axle Lubricant. SAE Paper 760: 326.
- [47]- Najman. M.N, kasarai.M and Bancroft. G.M, august 2004, «chemistry of antiwear films from Ashless thiophosphate oil additives», department of chemistry, university of western Ontario, London Ontario, N6A 5B7, Canada, vol.17, no. 2.
- [48]- Denis. J, Briant. J, Claude Hipeaux. J, 1997, « physico-chimie des lubrifiants» Edition TECHNIP, PARIS.
- [49]- George. J.M, Martin, J.M, Kapsa. PH et Meille. G, Septembre 1978, « Lubrification limite : mécanisme d'action des additifs anti-usure», Conférence, école centrale Lyon, journée d'Écully.
- [50]- VIPPER. A.B, KEREIN .S.E, Baouman. V.N, Tarassov. V.A, 1992, «mécanisme d'action des additifs de détergence des huiles moteurs» pétrochimie, XII, N°3.

Références bibliographiques

- [51]- Filon. M, et Frene. J, septembre-octobre 1990, «lubrification et frottement. In : matériaux et techniques », PP 35-37
- [52]- Belanger. G, Janvier 1960, « le frottement et l'usure à sec en relation avec les propriétés physiques et chimiques des couches superficielles sous-jacentes » in ; revue de l'institut français du pétrole, PP 217-235.
- [53]- Lavoué. J, Bégin. D, Gérin. M, septembre 2001, « la substitution des solvants par les nettoyants aqueux » université de montréal, P12.
- [54]- Laemmle. J.T, Bohaychick. J, Malacki. E.D, 1990, «Compositions useful as lubricants. EP » 0,389,967 A2.
- [55]- Briant. J, Denis. J, Parc. G, 1985 « Propriétés rhéologiques des lubrifiants» Edition TECHNIP. PARIS.
- [56]- Doriso. A, and Ludema, K.C,1965,«mechanics and chemistry in lubrication» Elievier.
- [57]- Leslie R. Rudnick, 2003, « lubricant additives, chemistry and applications» Marcel dekker, INC, New york. Basel.
- [58]- Schilling. A, 1968, Motor oils and engine lubrication. London: scientific publication.
- [59]- Raddatz J.H, 1994, « Detergent-Dispersant Additive» , ihre Herstellung, Anwendung und Wirkungsweise. Additive für Schmierstoffe: PP 163 – 196.
- [60]- Bereza. L.I, Yarmoluk. B.M. « Influence de la structure des additifs pour les Lubrifiants à base de succinimides sur les propriétés dispersantes » n°6, P27-29 XXTM92.
- [61]- Florina Tefãnoiu, 2007, « Synthèse et caractérisation d'ASAs (anhydrides alkenyles succiniques) et de dérivés d'ASAs –application a l'industrie des lubrifiants » institut national polytechnique de TOULOUSE.
- [62]- Zhang C. X, Wu H, and Weng X. C, 2004, « Two novel synthetic antioxidant for deep frying oils». Food Chemistry, 84, 219-222.
- [63]- Johnson D.R, and Gu L.C, 1988. in Autoxidation and Antioxidants, John Wiley, New York, pp 433-448.
- [64]- Gwidon W, Stachowiak, Andrew W. Batchelor, engineering tribology, Elsevier, Butterworth Heinemann.
- [65]- Bouddah Poaty-Poaty, 2009, « Modification chimique d'antioxydants pour les rendre lipophiles : application aux tannins », Thèse de l'Université Henri Poincaré – Nancy I.
- [66]- Jan-Erling Backvall, 2004, « Modern oxidation methods», SWEDEN.
- [67]- Scott G, 1965, « Atmospheric Oxidation and Antioxidants », Elsevier, Amsterdam.

Références bibliographiques

- [68]- Born. M, Moyen. M, Aye. J, 2000, « Lubrifiant et produits connexes pour automobile », PARIS
- [69]- Borne .M, Denis. J, et Parc. G, Mai 1981 « structure chimique et efficacité des additifs pour lubrifiants » rapport IFP. Réf.29166.
- [70]- Denisov E.T, 2000, « Polymer oxidation and antioxidant action »- in Handbook of polymer dégradation, 2nd Edition, Ed. S. Halim Hamid - Marcel Dekker, Inc., New York Basel Chap. 8 PP 383-419.
- [71]- Emmanuel Richaud 2006 « durabilité des géotextiles en polypropylène » thèse de l'école nationale supérieure d'art et métiers, centre de PARIS.
- [72]- Gur'yanova. V, Kovarskaya. B, Neiman. M, et Nitche. O, 1966, « Accelerated degradation of the polyformaldehyde chain of oxidation » Polymer Science USSR, no. 10, PP 1968-1972
- [73]- Xavier Maleville, 1993, « phénomènes d'oxydation des lubrifiants pour moteurs à essence fonctionnant à haute température » thèse université PARIS VI.
- [74]- CHO.L.F, 1982, « Oxidative behavior of hydrocarbon lubricants », Ph. D.
- [75]- Rasberger. M, 1992, « Oxidative degradation and stabilisation of mineral oil based lubricants », in: Chemistry and Technology of Lubricants, (Eds R. M. Mortier, S. T. Orszulik), Blackie Academic and Professional, PP. 97-98, 104-107, 108, 102-103, and 99-100.
- [76]- Yano. A, Watanabe. S, Miyazaki. Y, Tsuchiya. M, Yamamoto. Y, 2004, « Study on sludge formation during the oxidation process of turbine oils », Tribology Transactions, 47, 111-1228.
- [77]- Paolino. PR, 1989, Antioxidants in JT Lutz, Jr. ed Thermoplastic Polymer Additives. New York: Marcel Dekker, PP 1-35.
- [78]- Mageman. J, 1974, « étude cinétique de l'autoxydation du diphenylméthane » thèse université Catholique de Louvain.
- [79]- Stachowiak. G, and Batchelor. A.W, 2005, "Engineering Tribology," Elsevier, Butterworth-Heinemann, P 832.
- [80]- Tseregounis. S, Spearot. J.A, and Kite. D.J, 1987, « Formation of Deposits from Thin Films of Mineral Oil Base Stocks on Cast Iron », Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 26, PP 886-894.
- [81]- Baird. J, Great Britain Patent 1516 (1872).
- [82]- Mikeska. L. A, Lieber. E, « Preparation of phenol sulfides », U.S. Patent 2,139,321 (12/6/38, Standard Oil Development Co.).
- [83]- Richardson. RW, « Oxidation inhibitor », U.S. Patent 2,259,861 (10/21/41, Standard Oil Development Co.).
- [84]- Brown. AL, « Treatment of hydrocarbon oils », U.S. Patent 1,234,862 (7/31/17, Westing-house and Electric Manufacturing Co.).

Références bibliographiques

- [85]- Moran. RC, Evers. WL, Fuller. EW, « Petroleum product and method of making same», U.S. Patent 2,058,343 (10/20/36, Socony-Vacuum Oil Co, Inc).
- [86]- Moran. RC, Kozacik. AP, « Mineral oil composition», U.S. Patent 2,151, 300 (3/21/39, Socony-Vacuum Oil Co., Inc.).
- [87]- Clark. D.B, Klaus. E.E, and Hsu. S.M, Mai1985, « the role of iron and copper in the oxidation degradation of lubricating oils», lubricating engineering, vol 41,5,280-287.
- [88]- Bourdoncle. B, et Parc. G, Mars-Avril 1970, « la resistance à l'oxydation des bases lubrifiantes hydrosolubles » revue des techniciens du pétrole, n° 200.
- [89]- Klamann. D, 1984, « Lubricants and Related Products», Verlag Chemie, Weinheim, PP 51- 83.
- [90]- Hamblin. PC, Chasan. D, Kristen. U, 1986, A review: ashless antioxidants, copper deactivators and corrosion inhibitors. Their use in lubricating oils in J Bartz, ed. 5th International Colloquium on Additives for Operational Fluids. Technische Akademie Esslingen.
- [91]- Dieter Baar ; Marcel Lecomte « cercle mycologique de namer ».
- [92]- Vollhardt Schore, 1995, « traité de chimie organique» 2^{ème} ed ; P869, FRANCE.
- [93]- Encyclopédie de sécurité et de santé de travail « propriétés des phénols et des composés Phénoliques ».
- [94]- Jaroslaw Letowski, 2000, « Isolement et étude d'une souche bactérienne transformant le phénol en benzoate en conditions anaérobies» Université de Montréal.
- [95]- Montizaan, G. K, 1994, Phenol. World Health Organization, Geneva.
- [96]- Zhou. G.M, Fang. H.H.P, 1997, Co-degradation of phenol and m-cresol in a UASB reactor. Bioresource Technology 61: 47-52.
- [97]- Denisov. E.T and Kovalev. G.N, 1983, «oxidation and stabilization of jet fuels», Moscow, Khimiya.
- [98]- P.N. 1,094,391 (CI.CO7C.39/06)2.11.94; Sun; Jinghu; Yao; Fanglian; «preparation of tert-butylphenol» Appl.N°93.120.633.7.
- [99]- U.S. patent N°4,418,222; Hennen Lewis,R « continuous phenol alkylation process» Chevron research company, San Francisco, 1983.
- [100]- Ershov, v. v; Nikiforov, G. A, Volodkin, A. A, 1972, «phénols encombrés stériquement », Khimiya.
- [101]- Aldrich[®] Technical information bulletin, N° AL-142, 2002, «Ion-exchange resins and related polymeric adsorbents», on line at: <http://Sigma-aldrich.com>
- [102]- Campbell. B, Brusque; Onopchenko, Anatolli, 1992, «alkylation catalysée de résine à échange cationique (Amberlyst[®]) du phénol avec le trimère non hydrogène de decene PAO». Remise en ordre des tert alkylphenols, Ind Eng, chem. Research: 31(10), 2278-2281.

Références bibliographiques

- [103]- Bortnick, M. De Newman, Mai 29, 1962, « catalysant des réactions aux résines d'échange cationique » brevet; les USA 3.03. à Haas company.
- [104]- Issagouliants. B.I, Favorskaya. N.A, Tichkova. B.N, J.P. KH, 1961, 34, 693
- [105]- PN : 4,380,677 : 19/04/83, Kurek ; Paul R, « preparation of 2,6-di-tert-butyl-4 alkylphenols » UOP Inc, 1983.
- [106]- PN: 3,880,937; 29/04/75; Kamoshito, Toyonaka, Shinji, Nakai, «process for Preparing 3-alkyl-5-butylphenols» Sumitomo chemical company, Japan 1975.
- [107]- PN: 3,992,455: 16/11/76; Leston, Scott, «preparation of 5-sec-alkyl-m-cresol» Koppers company, Inc 1976.
- [108]- U.S patent N° 4,731,423; 15/03/88 ;Mendoza A ; Midland ; Mich «Meta-halo-Phenolic alkylation products and epoxy systems » the daw chemical company.
- [109]- Solodar. W, Dreen. M.J. org. chem., 1962, 27, P1077.
- [110]- Gorelik. M.v, Efros. L.C, 1992, «chimie et technologie des composants aromatiques» Ed, Khimia, Moscou.
- [111]- Kolka. A , Napolitano. J , Ecke. G. J. org. chem. 21, 712, 1956; 22, 642, 1957; Grinberg, A; Sorokin, E. S; Gourvitch, Y. A; Liakoumovitch, A. G; Michourou, J. I, Khim. Prom, 1971, 28.
- [112]- US. Patent N°4,122,289; 24/Oct/78; Michourov J.I; Yanshevsky A; Filippova R.A, « method for Preparing 2,6-di-tert-butylphenol», Appl. N° 822,376.
- [113]- Yoshiba; Yuji; Kotanigawa; Tackeshi; Yamamoto; Adachi; Tomio 1976, «synthesis of alkylphénols», (Gov, Ind; Res:Inst; Sapporo), JAPAN.
- [114]- Yadav G.D ; 2000, Process Engineering ; production of industrial pharmaceuticals and fine chemicals, Science and technology chimica & industria, India, Luglio/Agost.
- [115]- U.S.patent N°3.919.333 ;11/11/75; Wollensak J.C;Hills; Mich « alkylation process» “ Ethyl Corporation” ; USA. 1975.
- [116]- PN; 0.558.847:08/09/93; Appl 29.08.92 CO7 C 37/14-39; 06; Knifton; John Frederick Shen; Yu- Hwa Edward; « synthèse d'alkylphénols utilisant des Catalyseurs d'argile modifiés par des acides », Texaco chemical compagny ; 1993.
- [117]- U.S. patent N° 3. 933. 92; 20/01/76 Goddard L.E; Orangeburg S.C; «phenol transalkylation Process» , Ethyl corporation; USA. 1976.
- [118]- U.S. patent N° 0.544.074; Kupper; Friederich Wilhelm, Dr; Muller; «procédé pour la préparation d'alkylphénols ortho-substitues et catalyseurs pour ce procédé » Huls Aktien-Gesellschaft ; 1997.
- [119]- Gorbonou B.N; Gourvitch Y.A; Maslova I.P, 1981, «chimie et technologie de la Stabilisation des polymères » Ed Khimiya, P368.

Références bibliographiques

- [120]- Patent N°3,872,173 ; Co7 C39/06 ; Appl 06.07.1970 ; Bertoux Jean ; Schwachfor ; Ghislain; « process of manufacturing para-tert-butylphenol » Progil, 1970.
- [121]- P.N; 3.876.710; 08/04/75; Saito T; Yasuyuki I; « process for producing p-tert-butyl-Phenol» Hitachi chemical company.
- [122]- Ramadane I; Stipnics G; 1959, «Alkylation of phenol with molecular compounds of alcohols with baron fluoride» Polytechnic institute of Riga; Journal Am chem. Soc; vol 84; P 737-738.
- [123]- US patent N° 4.914.246; 03/04/90; Oswald A; Annandale, N.J; «Alkylphenols and derivatives there of via phenol alkylation by cracked petroleum distillates» Exxon Research and engineering Company; USA 1990.
- [124]- US patent N° 3.932.537; 13/01/76; Wetzel W.H; Harold G; Nelson; Shelton «Alkylation of phenols» Reichhold chemical, Inc 1976.
- [125]- Goloubtchenko I.T; 1983, «position ortho des alkyls phenols et des olefins» Ed Naoukova Douma,P104; Kiev.
- [126]- Kozlikovsky Y.B; Kochty V.A; Ovciok T.F; 1989, Journal chimie organique T25; N°1, PP55-61.
- [127]- Belostotskaya I. S. and Ershov V. V ; April, 1964 « Synthesis of 4-aminoalkyl - 2,6-di-tert-butylphenols» Institute of Chemical Physics, Academy of Sciences, USSR. PP. 765-767.
- [128]-Furnis B.S; Hannaford A.J; 1984 «Vogel's» textbook of practical organic chemistry; Ed. Longmann Fourth, New- York.

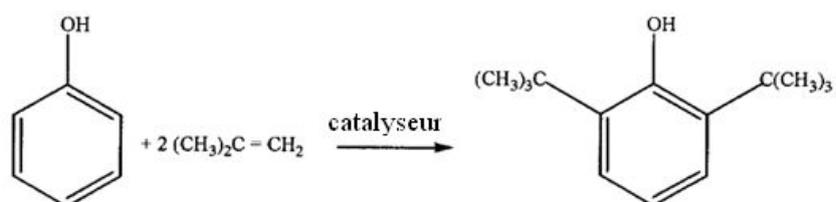
Annexes

Annexe 1

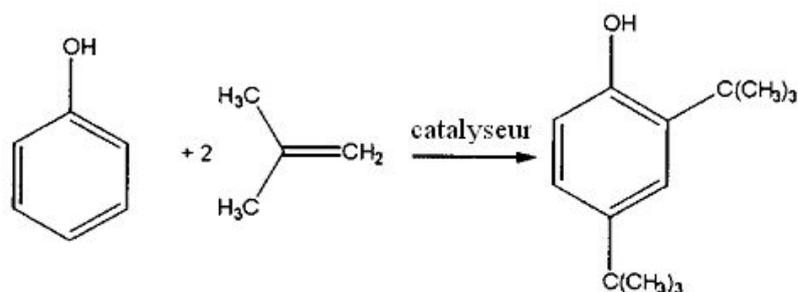
I-Alkylation du phénol par les oléfines

On obtient un mélange d'isomères selon les réactions suivantes catalyseur

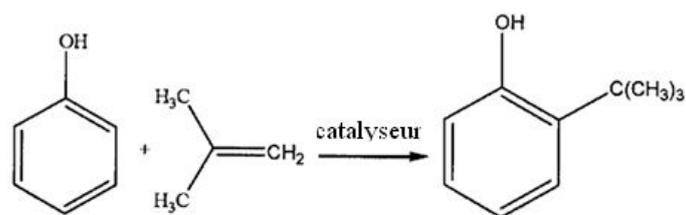
1-Synthèse de 2,6-DTBP



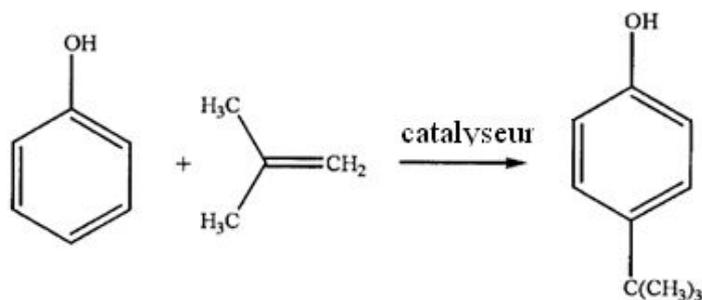
2-Synthèse de 2,4-DTBP



3-Synthèse de 2-DTBP



4-Synthèse de 4-DTBP

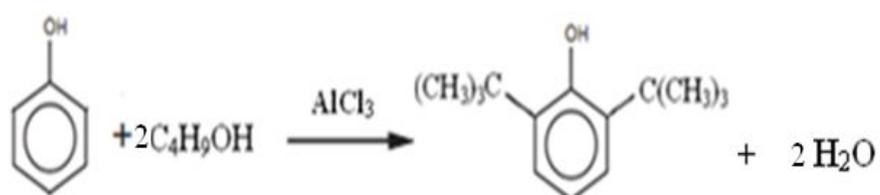


Annexe 2

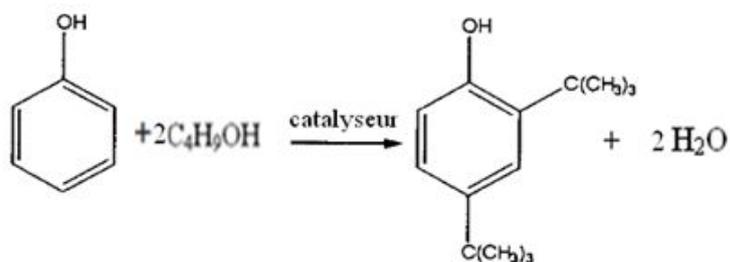
II-Alkylation du phénol par l'alcool tert-butylique

On obtient aussi un mélange d'isomères selon les réactions suivantes catalyseur

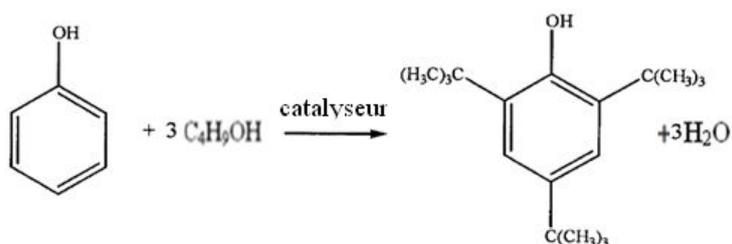
1-Synthèse de 2,6-DTBP



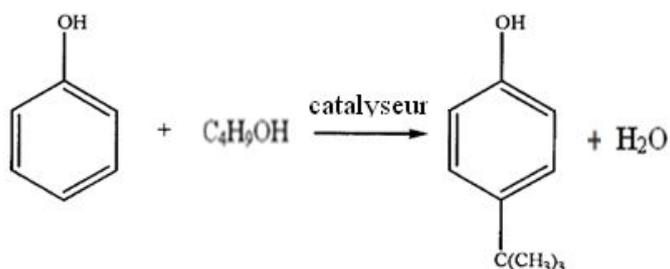
2-Synthèse de 2,4-DTBP



3-Synthèse de 2,4,6-DTBP



4-Synthèse de 4-DTBP



D'une manière générale, toutes ces réactions sont schématisées comme suit :

