



La performance au service de nos clients

Propriétés à froid des fiouls et gazoles



Lorsqu'un fioul ou un Gazole non Routier (GnR) est soumis à des températures basses, les paraffines, présentes naturellement dans les produits pétroliers, commencent à cristalliser. Les cristaux ainsi formés grossissent, ont tendance à s'agglomérer et peuvent conduire au colmatage des filtres des moteurs et des installations de chauffage en hiver.

Le **point de trouble** correspond à la température à laquelle se forment les premiers cristaux de paraffine. A cette température, le trouble associé à la présence de cristaux n'a pas d'incidence sur le fonctionnement d'une chaudière ou d'un moteur.

La **TLF** (température limite de filtrabilité) correspond à la température à partir de laquelle la taille des cristaux de paraffine est suffisante pour colmater un filtre de porosité 45 micromètres.

Le **point d'écoulement** correspond à la température à laquelle un produit pétrolier devient solide et ne peut donc plus s'écouler.

Les améliorants de propriétés à froid

Améliorants de TLF : limitent la taille des cristaux de paraffine qui se forment au fur et à mesure où la température baisse pour retarder le blocage des filtres.



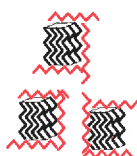
Injection d'améliorant de TLF



Dispersants de paraffines (WASA) : empêchent les cristaux de paraffine de s'agglomérer pour former des dépôts de taille plus importante. Le WASA prend le relais de l'améliorant de TLF quand la température devient trop basse et joue le rôle de « booster » de TLF.



Absence de WASA
→ Agglomération



Présence de WASA
→ Pas d'agglomération

Présence d'eau dans les stockages

En cas de présence importante d'eau dans les stockages, le fioul ou le GnR est saturé en eau dissoute. Au fur et à mesure que le produit est refroidi (durant la nuit par exemple), de micro-gouttelettes apparaissent qui ont tendance à troubler le produit. Dès le premier gel, ces micro-gouttelettes se solidifient pour former des cristaux de glace qui vont bloquer les filtres bien au-dessus de la TLF du fioul ou du GnR. Ce phénomène est typique du premier coup de froid de l'hiver. L'utilisation de pâte à eau ou l'analyse au laboratoire de la teneur en eau permettent de prendre des actions préventives nécessaires.

Présence de dépôts d'oxydation dans les stockages

Un produit mal stabilisé contre l'oxydation va contenir des dépôts de dégradation qui vont contribuer à encrasser les filtres et en diminuer la porosité. Le blocage des filtres par les paraffines se cristallisant à basse température sera donc accéléré.

TLF et température d'opérabilité

La mesure de la TLF au laboratoire s'effectue à l'aide d'un filtre de porosité 45 µm. Or les engins de dernière génération sont équipés de filtres de porosité bien plus faible, souvent inférieure à 10 µm. Ces filtres vont donc s'encrasser à des températures bien supérieures à la TLF. La température d'opérabilité de l'engin se situera donc bien au-dessus de la TLF. Celle-ci n'est donc qu'une référence, mais pas une garantie d'opérabilité. Il est important pour un distributeur de bien prendre en compte cette notion au moment de communiquer avec ses clients. A noter qu'une évolution de la méthode d'analyse de la TLF (changement de porosité du filtre par exemple) n'est pas envisageable à court terme.

Mélanges de qualités différentes dans les cuves

Certains utilisateurs peuvent être amenés à approvisionner du fioul standard ou du GnR été en période estivale et du fioul de qualité supérieure ou du GnR hiver en période hivernale. Dans ce cas, la TLF du mélange en cuve sera intermédiaire entre celles des 2 produits approvisionnés en cours d'année !

Innospec Limited

17, Route de Rouen
27950 SAINT-MARCEL
FRANCE

Tél.: +33 (0) 2 32 64 35 39
Fax.: +33 (0) 2 32 64 35 11



La performance au service de nos clients

Additivition primaire et secondaire en améliorant de TLF

En raffinerie, un améliorant de TLF spécifique est systématiquement injecté dans un FOD ou d'un GnR hiver afin d'atteindre la spécification de TLF : il s'agit de l'additivition primaire. En aval de la raffinerie, l'injection d'améliorant de TLF permettant d'atteindre les caractéristiques « marketing » des produits est qualifiée d'additivition secondaire. Cette additivition secondaire est effectuée à l'aide d'un améliorant de TLF à large spectre qui va fonctionner sur la très grande majorité des FOD et GnR. Toutefois la réponse de l'améliorant de TLF associée à l'additivition secondaire va être fonction de la qualité du produit à traiter, mais surtout de la quantité d'améliorant de TLF déjà présente dans le produit à traiter. Par exemple, des imports saturés en améliorants de TLF peuvent avoir une susceptibilité faible à une additivition secondaire.

Décantation des paraffines suite à un stockage prolongé sous le point de trouble

L'exposition d'un produit pétrolier pendant une longue durée à une température en permanence inférieure à son point de trouble peut conduire à la décantation des paraffines qui ont cristallisé une fois atteint le point de trouble. Si la durée de décantation des paraffines est suffisamment longue, elle pourra entraîner l'hétérogénéité d'un stockage de fioul ou GnR : le haut de cuve sera limpide et disposera d'excellentes propriétés à froid ; le fond de cuve par contre sera très trouble et la TLF sera bien supérieure à celle du produit homogène. Dans ce cas, n'hésitez pas à remonter la crépine d'aspiration : cette simple manoeuvre peut permettre de redémarrer une chaudière arrêtée par blocage des filtres.

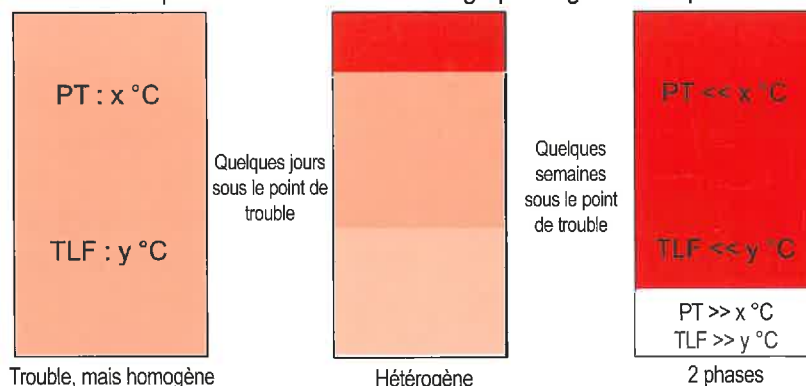
Impact du vent sur la température ressentie

La température ressentie en plein vent est toujours plus faible que la température sous abri. Cela signifie que la chute de température d'un fioul ou GnR dont le stockage est exposé au vent sera plus rapide que celle d'un fioul ou GnR stocké à l'abri du vent. Mais contrairement à ce qu'il est souvent avancé, la température du fioul ne pourra pas descendre en dessous de la température ambiante, même si le stockage est exposé au vent.

Recommandations pour optimiser les performances d'un additif améliorant de propriétés à froid

- S'assurer de l'absence d'eau dans le stockage (utilisation de pâte à eau par exemple),
- Stabiliser le produit pour éviter la formation de produits d'oxydation,
- Respecter le taux d'injection de l'additif pour en garantir les performances.
- En cas de mélange de qualités été/hiver, ne pas hésiter à compléter l'additivition de façon à atteindre une concentration optimale et homogène,
- Eviter d'injecter l'additif sous le point de trouble du fioul ou du GnR: les cristaux de paraffine étant déjà présents dans le produit, l'efficacité de l'additif est alors réduite,
- Protéger les stockages de l'exposition au vent,
- Veiller à stocker les additifs à l'abri des intempéries dans un emplacement approprié,
- S'assurer de l'homogénéité de l'additif au sein du produit à additiver (attention à l'additivition « au seau »).

Décantation des paraffines suite à un stockage prolongé sous le point de trouble



Innospec Limited

17, Route de Rouen
27950 SAINT-MARCEL

FRANCE

Tél.: +33 (0) 2 32 64 35 39

Fax.: +33 (0) 2 32 64 35 11



La performance au service de nos clients

Contaminations par les micro-organismes



On retrouve des micro-organismes partout dans la nature et en particulier au sein des produits pétroliers. Toutefois, pour qu'ils se développent suffisamment pour causer des problèmes d'opérabilité, la conjonction d'un certain nombre de paramètres est nécessaire :

- Présence significative d'eau qui est le milieu où les micro-organismes se développent ;
- Présence significative d'hydrocarbures qui sont leur «nourriture»;
- Température élevée : plus la température est élevée, plus la vitesse de reproduction des micro-organismes est rapide ;
- La présence ou l'absence d'oxygène (en fonction du type d'organismes : aérobies ou anaérobies).

Les bacs et les réservoirs de stockage d'hydrocarbures possédant un pied d'eau sont donc d'excellents incubateurs, surtout en été.

La **présence d'eau** est la condition indispensable aux développements microbiologiques : sans eau, pas de développement de biomasse. Vérifier régulièrement la présence d'eau en fond des stockages (avec de la pâte à eau par exemple). Ne pas laisser l'eau s'accumuler en pied de bac : la purger à intervalles réguliers. Ne pas disperser cette eau au sein des hydrocarbures à l'aide d'un produit tensio-actif : la taille de l'interface eau/hydrocarbures est alors significativement augmentée, accélérant le développement des micro-organismes !

La génération de biomasse démarre à l'interface hydrocarbures/eau et le long des parois des cuves et réservoirs aux endroits où la condensation se forme. Les micro-organismes se nourrissent alors du carbone contenu dans les hydrocarbures et des sels minéraux dissous dans l'eau. Une longue durée d'incubation et une surface de contact importante entre l'eau et les hydrocarbures favorisent et augmentent le développement microbologique.

C'est ainsi que le brassage des hydrocarbures et l'émulsification de l'eau accélèrent le processus.



Dans les réservoirs des véhicules diesel de dernière génération, il est fréquent d'assister à des développements bactériologiques rapides. C'est en particulier la conséquence de la température élevée (entre 50 et 70°C) du retour Gazole ou Gazole non Routier (GnR) vers le réservoir du véhicule. Ce problème est aggravé par la conception de certains réservoirs qui disposent de « bouts morts » où le gazole stagne sans se renouveler.

Les différents types de micro-organismes

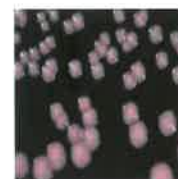
Trois différents types principaux de micro-organismes peuvent se développer dans les hydrocarbures :



Les bactéries : organismes monocellulaires, de taille de 1 à 10 μm . Une colonie de bactéries peut doubler de taille en 20 à 30 mn : une seule bactérie peut en générer plus de 2 millions en moins de 7 h.



Les moisissures : Champignons multi-cellulaires filamenteux qui se développent en présence d'oxygène.



Les levures : Organismes monocellulaires qui peuvent se développer avec ou sans oxygène et ont une taille de l'ordre de 3-4 μm .

Le GnR est plus susceptible que le FOD aux développements bactériens car les 7 % D'EMAG qu'il contient sont hygroscopiques et ont tendance à capter l'eau qui est le siège initial des bactéries. De plus, du fait de sa composition, le FOD est un nutriment moins efficace que le gazole et les développements bactériologiques y sont moins rapides.



La performance au service de nos clients

Conséquences des développements bactériologiques – Problèmes rencontrés

Une fois la contamination amorcée, il se forme rapidement à l'interface eau-hydrocarbures un magma visqueux qui bientôt migre dans la phase hydrocarbures. La génération de ces produits visqueux occasionne une dégradation de la couleur et a tendance à générer un trouble des gazoles ou FOD du fait de l'émulsification de l'eau contenue dans les produits.

Des composés corrosifs sont formés et des mauvaises odeurs apparaissent. Les problèmes opératoires suivants sont alors rencontrés :

- encrassement des filtres conduisant à l'arrêt des véhicules ou des installations ;
- destruction des revêtements protecteurs des surfaces métalliques ;
- corrosion des parois et des pièces métalliques (injecteurs, pompes, cuves, ...);
- problème de démarrage des installations ;
- consommation élevée des véhicules contaminés ;
- perte de puissance allant jusqu'à l'arrêt des véhicules.

Détection des contaminations

En cas de suspicion de contamination bactériologique, des échantillons d'eau et d'hydrocarbures potentiellement infectés doivent être pris afin qu'ils soient analysés en laboratoire. L'analyse des dépôts récupérés dans un filtre permettent également de donner des informations précieuses pour élaborer un diagnostic. Les échantillons sont mis en culture au laboratoire et les résultats seront disponibles dans un délai minimum de 4 jours.

Le laboratoire pourra alors statuer sur le type d'organismes ayant infecté l'échantillon, sur la sévérité de la contamination (nombre d'organismes détectés par ml de liquide analysé) et donc proposer des solutions pour désinfecter les hydrocarbures et les installations infectées.

Pas de risque de problème opérationnel tant que le comptage des micro-organismes n'est pas supérieur à 500 unités/ml !
Pas de risque d'apparition d'une contamination bactérienne quand la température est inférieure à 8°C : la vitesse de développement des micro-organismes est trop faible !

Les biocides

Seules quelques molécules ont prouvé leur efficacité pour le traitement des contaminations bactériologiques des hydrocarbures : elles doivent être capables de combattre tous types de micro-organismes et être efficaces aussi bien dans la phase aqueuse que dans la phase hydrocarbure. Le biocide doit être à même d'éradiquer les contaminations bactériologiques. Un effet bactériostatique (qui empêche les organismes de se propager, mais ne les éradique pas) n'est pas suffisant. Le biocide ne doit pas être trop visqueux ni trop lourd pour ne pas poser des problèmes de dispersion dans le milieu à traiter et ne pas générer lui-même d'encrassement du fait d'une mauvaise solubilité.

PREDATOR™ 8000 : Biocide Innospec pour Gazole, GnR et FOD

Biocide fabriqué par Dow Chemical : Kathon FP 1,5 (le seul doté de l'agrément Jet-Fuel pour l'aviation). Une des quelques molécules efficaces pour traiter les contaminations microbiologiques des hydrocarbures ; Biocide à large spectre à efficacité prolongée ; Soluble eau et hydrocarbures : efficace dans les 2 milieux ; Densité proche de celle de l'eau et des hydrocarbures, viscosité faible : facilement miscible, ne génère pas de dépôts.

Taux de traitement :

- Préventif : 0,1 litre pour 1 000 litres ;
- Curatif : 0,1 à 0,25 litre pour 1 000 litres ;
- Choc : jusqu'à 1 litre pour 1 000 litres.

Stratégies de traitement

Quatre types de traitement peuvent être envisagés :

- Continu : présence permanente de biocide au sein du produit qui risque de générer un phénomène d'accoutumance des micro-organismes au biocide. Rapport efficacité / coût faible. Nous ne recommandons pas cette stratégie.
- Préventif : injection préventive à fréquence régulière.
- Curatif (détection proactive des contaminations) : des échantillons sont pris à intervalles réguliers et analysés au laboratoire. Dès qu'une contamination est détectée, un traitement est mis en place avant que les problèmes opérationnels n'apparaissent.
- Choc : Mise en oeuvre d'une procédure de décontamination lourde en cas de contamination massive.