

ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : Genie CHIMIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDES

S U J E T

Caractérisation et Régénération  
des huiles moteur  
S.A.E 20 W 50

Proposé Par :

Pr: S.E. CHITOUR

Etudié par :

M. AIT OUARAB

Dirigé par :

Pr: S.E. CHITOUR

M<sup>me</sup>: F. MOHELLEBI

PROMOTION : Juin 1989

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

وَقُلْ رَبِّ زِدْنِي

عِلْمًا

كَتَبَ وَاللَّهُ الْعَظِيمُ

## Membres de jury :

**President** : *Mr. S.E. CHITOUR* Professeur à l'ENP.

### Examineurs :

*Mme. F. MOHELLEBI* Chargée de cours à l'ENP  
*Mr. A. CIESLAK* Maître assistant à l'ENP  
*Mr. A. BENDJAMA* Charge de cours à l'ENP

**Invite** : *Mr. MESBAHI* Responsable au CERHYD

Dedicace :

A mes parents,  
comme accomplissement de leurs  
sacrifices et de toutes leurs  
esperances ,

A mes freres et soeurs,  
pour leur aide et leur soutien  
moral.

A la memoire de  
Mme Kherbachi *dont la disparition*

*tragique nous a profondement affliges.*

Que Dieu Le Tout Puissant ait  
son Ame.

A.Mustapha

## Remerciements :

*Je tiens à exprimer mes remerciements et ma reconnaissance à Monsieur S.E CHITOUR professeur à L'ENP qui a proposé et suivi ce travail en me faisant bénéficier de son expérience et de sa compétence, sans oublier l'honneur qu'il nous fait en acceptant de presider le jury.*

*Ma profonde gratitude va surtout à Mme MOHELLEBI chargée de cours à l'ENP pour m'avoir guidé tout au long de ce travail et qui par sa présence et sa vigilance a pu surmonter toutes les difficultés rencontrées.*

*Que M. BENDJAMA chargé de cours à l'ENP et M. CIESLAK maître assistant à l'ENP soient remerciés pour avoir accepté de faire partie du jury.*

*Que M. MESBAHI ingénieur au CERHYD trouve ici ma reconnaissance pour l'honneur qu'il nous fait d'avoir accepté notre invitation.*

*Je n'oublierai pas M. MEHENI Responsable à CERHYD et toute l'équipe du laboratoire des huiles sans laquelle ce travail n'aurait pu être achevé.*

*Enfin, que tous ceux qui m'ont aidé et soutenu trouvent ici un témoignage de ma reconnaissance.*

*Ce travail fait partie d'un projet de recherche sur la regeneration des huiles usagees au sein du laboratoire de valorisation des energies fossiles du departement Geni-chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger.*

## TABLE DE MATIERES

### PARTIE THÉORIQUE

Introduction	
I Fabrication des huiles lubrifiantes	
1- Origines et classification des huiles lubrifiantes	1
1-1 Les lubrifiants de nature animale et végétale	1
1-2 Les lubrifiants d'origine pétrolière	2
Les lubrifiants artificiels	3
a- Les huiles et liquides spéciaux	4
b- Les graisses	4
c- Les produits de synthèse :	
c-1 Les huiles de synthèse	5
c-2 Les additifs	6
2- Composition et fabrication des huiles pour moteur	
Aperçu sur la composition des huiles pour moteurs	7
1- Les huiles de base	7
2- Les trois grandes tendances chimiques des huiles de base	8
a- La tendance paraffinique	8
b- La tendance naphthénique	9
c- La tendance aromatique	10
3- Le choix des huiles de base	10
4- Les additifs	10
a- définition	11
b- Les différents types d'additifs	11
5- La préparation des huiles finies	13
3- Le rôle d'un lubrifiant	14
II- Détérioration des huiles	15
a- L'atération en laboratoire	16
b- Les essais sur moteurs	16
Les principaux facteurs à considérer dans les essais d'huile	17
Les contaminants de l'huile	18
III- Régénération des huiles usées	19
1- Analyse des huiles usagées	19
2- Caractéristiques des huiles usagées	20

3.1-	Processus de la régénération	21
3.2-	Les procédés de régénération	22
3.2.1-	Le procédé acide	24
3.2.2-	Procédé MATTHYS GARAP	25
3.2.3-	Procédé IFF	26
3.2.4-	Procédé P.E.R.C	28
3.2.5-	Procédé P.R.O.P	29
3.2.6-	Procédé K.T.I	30

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

I.1-	Origine de l'huile usagée	32
2-	Analyse physico-chimique de l'huile collectée	32
	• La densité	32
	• La viscosité	33
	• L'indice de viscosité	34
	• Variation de la viscosité avec la température	36
	• Le point édair	37
	• Le point de feu	38
	• Le point d'écoulement	38
	• Le point d'anillie	39
	• La T.A.N et la T.B.N	39
	• La teneur en eau	39
	• Teneur en sédiments	40
II-	Application du procédé Acide-terre	40
	• Dé-essencierement et déshydratation	41
	• Le traitement acide	42
	• Neutralisation	44
	• Passage sur terre	44
	Generalités sur les argiles	44
	Exploitation des terres décolorantes	45
	• La préparation des terres décolorantes	46
	• L'activation acide	46
	• Activation thermique	47
	• Revirification des terres décolorantes usagées	48

III. Valorisation de l'huile résiduelle  
 Résultats d'analyse des métaux

Index

Conclusion

Bibliographie



/)/) INISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
Ecole Nationale Polytechnique  
Departement : Genie Chimique  
Eleve Ingenieur : AIT -OUARAB .M

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
فرع الهندسة الكيماوية  
المهندس المتخرج ، أيت وعراب .م

الموضوع : خصائص زيت المتحرك المستعملة 20 W 50 SAE وتكريرها بهدف هذا العمل  
الذي دراسة إحدى الطرق المستعملة في إعادة تكرير زيوت المحركات الأ زهي طريقة  
حمص - تربة ، ولهذا الغرض تبعد عدة مراحل منها : التركيز ، استخراج الماء  
والمواد الهيدروكربونية الخفيفة مفاعلة الزيت مع الحمص وبخطية التعامل ثم التمير  
على التربة المستخرجة من غرب البلاد . وبهذا استطعنا الحصول على العوامل  
الضامنة لأحسن شروط نزع اللون من الزيت المفحوصة

Subjet : caracterisation of used oil engine SAE 20 W 50 and Regeneration " the  
aim of this work is the study of the processes of regeneration of used oils  
engine wich is commoly colled accid - clay . For this propose , the used oil is  
put through differently treatments, décartation dés hydratation and élimination of  
light hydracarbon , acid attack , centralization , and the passing ur on the bento-  
râte coming from wedt of ALGERIA , i'n order to determine the optimum parametres  
goverwing condition of discolorat important parametres ( Viscosity index carbon conradson , de-  
-son density ; coolong point ....etc)

sujet : caracterisation de l'huile usagée moteur SAE 20W50 et régénération le but  
de ce. travail est l'étude d'un des procédés de regenration des hules usagées  
moyeur, qui est communement appelé procédé acide-terre . Pour se faire , nous  
avons fait subir à l'huile usée les differentes étapes de traitements à savoir 1  
la décentralisation, deshydratation et le de essenciemnt , l'attaque acide  
la neutralisation , passage sous terre afin de determiner les parametres optima  
regissant les meilleurs conditions de decoloration de l'huile u agée ainsi  
traitée nous avons fait appel au caracteristiques les plus importantes des  
lubrifiants ( indice de viscosité , carbon conradson , densité , point de  
congelation. ....)

## I N T R O D U C T I O N /

Les huiles lubrifiantes usagées constituent un déchet particulièrement nocif pour l'environnement ( en 1975, plus de 100.000 tonnes d'huiles usagées ont contribué à la détérioration de la qualité des eaux ) et il importe donc d'en réduire au minimum le rejet en 1976 ? , 15/000 Tonnes d'huiles usagées ont été ramassées en France , dont 125 000 tonnes d'huiles moteur ainsi l'on voit la nécessité de la régénération ; pratique relativement ancienne . Elle s'est tout d'abord développée en Amérique s'est étendue en Europe après la seconde guerre mondiale(21) l'élimination des huiles usagées passe en fait un problème d'ordre pratique d'une très grande importance : elle peut se concevoir selon deux grandes moyens .

~~a ) La reutilisation , où il y a lieu de distinguer entre l'huile usagée , source de matière première ( obtention d'huile de base ) et l'huile régénérée selon deux grandes moyens :~~

a) la Reutilisation , où il y a lieu de distinguer entre l'huile usagée , source de matière première ( obtention d'huile de base ) et l'huile usagée d'énergie combustibles).

B) La destruction ou l'incinération et la décharge en constituent les moyens cependant , le contrôle et la protection de l'environnement , ainsi que la notion de conservation des ressources , ont fait que la législation dans de nombreux pays a conduit au principe de la reutilisation de ces dites huiles la récupération de l'huile usagée a la double avantage de dominer une forme de pollution et de constituer un produit réutilisable ainsi la situation actuelle caractérisée pour la plus valeur des matières premières , est en faveur du ramassage *des huiles usagées polluant à plusieurs égards*

- Produit Noir et Visqueux recouvrant *les eaux qu'ils asphyxient*
- Pénétration dans le sol facilitée par la présence d'agent tensio-actifs, Produits très dispersés, puisque rejetés au niveau des consommateurs.

. On notera au passage , que le collecte , étape essentielle du reraffinage , est actuellement du point de ~~vue~~ technique , la plus difficile et la plus onéreuse du fait de la multitude des garage et stations services des habitudes prises par certains particuliers ( vidange ) de la disparité des industries et du nombre restreint usines de traitement .

L'expérience montre que la détérioration de l'huile dans les moteurs se manifeste sous différentes formes (21) .

- Dilution par l'essence et transfert de Plom dans le carte d'huile.
- Présence d'eau .
- Formation de particules solides ( Poussieres , métallique). *carbone en suspension*
- Décomposition partielle d'additifs et formation de composé nouveaux.
- Présence de sulfates, d'oxydes et d'hallogénures de Plom , de phénols.
- Présence de produits d'oxydation de condensation .

Ces différents contaminants sont soit produit au cours du fonctionnement normal du moteur ( carburation usure , oxydation , corrosion , dégradation thermique ) , soit intrduit au cours de la collecte ( solvant , corps gras, etc....)

Le raffinage consiste à éliminer tous les contaminants de l'huile usagée et lui donner ses spécifications d'origine . différents moyens physiques et chimiques sont mis en oeuvre pour réaliser ces opérations ; A L'heure actuelle , il existe de par le monde de nombreux procédés de régénération qui se différencient les uns des autres par le moyens mis en oeuvre , pour l'élimination des impuretés contenues dans l'huile usagée - parmi

ces différents procédés , on peut citer

- Procédé acide sulfénique (H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> 98% ) terre
- " *Phillips* (Sels d'ammonium )
- " I.F.P. ( propare ).
- " B E R C ( mélange alcool + acétone )
- " K T I ( évaporateur )

Le choix du procédé pour la régénération des huiles usagées est en relation étroite avec les ressources , les besoins et les capacités du pays , c'est donc un compromis entre la protection de l'environnement , l'économie et la technique qui décide de ce choix.

du fait que le développement industriel de notre pays est dans le besoin de mettre en valeur toute sorte d'énergie mise a sa disposition , c'est donc ce but précis que nous allons essayer dans ce travail , d'apporter le maximum d'information relatives à l'un des procédés de régénération de l'huile usée : le procédé acide / Terre.

Ce dernier à été choisi en fonction des moyens en notre disposition.

# Partie theorique

I. FABRICATION DES HUILES LUBRIFIANTES.

I.1. ORIGINES ET CLASSIFICATION DES HUILES LUBRIFIANTES.

Suivant leur nature, on distingue :

I.1.1. - Les lubrifiants de nature animale et végétale ;

I.1.2. - Les lubrifiants d'origine pétrolière ;

I.1.1. - Les lubrifiants de nature animale et végétale :

Ce sont des lubrifiants naturels : ils peuvent être d'origine animale, végétale ou minérale

a - Les lubrifiants naturels d'origine animale :

Origine	Solides	liquides	Pâteux, concrets ou fusibles
d'animaux terrestres	- Cire d'abeilles - Stéarine	- Oléines - Huiles de lard, de pieds de boeuf ou de mouton - Glycérine	Oleostarine, suifs Suintine Brais de Suint Brais glycomiques Lanoline.
d'animaux marins	- blanc de baleine	- huiles de poissons huile de marsouin, phoque	

b - Les lubrifiants naturels d'origine végétale :

Solides	liquides	Pâteux, concrets ou fusibles
Colophane, résine, cires végétales	- Huiles siccatives huile de lin - Huiles semi-siccatives huile de coton, colza pin, résine. - Huiles non siccatives " de ricin " d'arachides " d'olive.	Beurre de Karité Huile de palme Huile de palmiste " de Coprahon de coco.

c - Les lubrifiants d'origine minérale :

Solides	Liquides	Pâteux, concrets ou fusibles
Soufre, graphite, Talc, mica, Brais de houille, de schiste, de pétrole, de paraffines.  Cires minérales	. Huiles de goudron, de houille, de lignite, de schiste, de pétrole . H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . Solutions aqueuses et sodes caustiques . Eau.	Vaseline et petrolatum.

Les lubrifiants de nature animale et végétale présentent certains avantages et inconvénients qu'il y a lieu de souligner :

- Les inconvénients :

Les produits sont aussi appelés **produits** fixes car ils se décomposent à des températures peu élevées, aussi, ils ne peuvent être distillés sans destruction. Etant des **produits** naturels, leur composition dépend du lieu de travail, de l'année de récolte et de la variété ; leur disponibilité étant alors aléatoire.

Il en résulte de ce fait une tendance assez nette à les substituer à des produits d'origine pétrolière ou de synthèse. (3) -

- Les avantages :

Malgré leurs inconvénients, ils entrent encore dans la composition des graisses et des lubrifiants. Ils sont en effet d'excellents agents d'adhésivité ou encore de bon lubrifiants limites. Ce sont des corps polaires ; les extrémités actives se fixent aisément et fortement sur certaines surfaces métalliques les protégeant ainsi contre l'usure adhésive.

Plus le lubrifiant contiendra d'acides gras libres et plus la protection de la surface sera efficace ; mais en revanche les risques de corrosion seront plus grands. (3).

I.1.2. Les lubrifiants d'origine pétrolière :

Ce sont de très loin les plus utilisés et représentent la classe

la plus importante des produits de base utilisés pour la fabrication des huiles moteurs et des lubrifiants industriels liquides et plastiques. Cette prédominance est due à ce que :

- Les lubrifiants fabriqués avec ces huiles se comportent très bien dans de nombreuses applications.

- Ils sont dans certains cas de qualité supérieure à tous les produits de synthèse. Ceci étant dû au fait que les huiles minérales sont relativement inertes chimiquement, stables aux effets thermiques et d'hydrolyse et parfaitement miscibles entre elles (1).

Le prix de ces huiles appelées aussi huiles minérales est moins onéreux que celui des huiles de synthèses que l'on verra plus loin.

Les huiles minérales de base sont encore susceptibles d'améliorations plus ou moins profondes selon les coûts de traitements admissibles.(1).

Il est intéressant de savoir, que les huiles lubrifiantes issues du pétrole brut sont extraites par distillation sous vide et injection de vapeur d'eau afin de ne pas dépasser la température  $T = 320^{\circ} \text{C}$ , la fraction 55-70 % représente ainsi les huiles lubrifiantes très légères accompagnées de paraffines dont la séparation est effectuée par cristallisation au sein de l'huile en refroidissant. La fraction 70-90 % contient les huiles de graissage lourdes. Lors de la séparation, ces fractions sont débarrassées de divers produits dont on verra les détails plus loin.

Les huiles minérales hydrocarbonnées contiennent de 20 à 70 atomes de carbone. Mais des combinaisons comportant à peine 20 atomes de carbone (essence lourde) peuvent être utilisées comme élément lubrifiant dans le travail des métaux par exemple.

Les huiles de pétrole sont de moins bons lubrifiants que les huiles végétales ou animales du point de vue des propriétés de frottement ; Cependant leur stabilité thermique, ainsi que leur résistance à l'oxydation sont bien meilleures et leurs prix sont beaucoup plus faibles. (3, 5, 6).

#### Les lubrifiants artificiels :

On peut diviser les lubrifiants artificiels en (2, 3) :

- Huiles et liquides spéciaux ;
- Graisses ;
- Produits de synthèse ;

a - Les huiles et liquides spéciaux : Les huiles sont par viscosité croissante (2) :

- . Des huiles à broches dites " Spindle ".
- . " " de demoulage : les glycols par exemple.
- . " " de Trempe : le Colza par exemple.
- . " " marines tirées du pétrole.
- . " " moteurs ou à compresseurs, onctueuses et émulsionnables avec l'eau.

: Comme liquides spéciaux nous avons :

. Des dispersions colloïdales de graphites dans l'eau pour le tréfilage de lampe à incandescence.

. Les liquides spéciaux incongelables pour freins et amortisseurs hydrauliques. Ils renferment 40 à 80 % de l'huile de ricin et des alcools tels que l'alcool éthylique, le diacétone alcool, le cyclo hexanol, etc...

b - Les Graisses :

Ce sont des émulsions de savon dans l'huile. Les qualités et les propriétés d'une graisse dépendront donc des matières premières utilisées lors de leur fabrication, à savoir :

- Les huiles minérales:

- . Les matières saponifiables, animales ou végétales.
- . Les bases pour la saponification.

- Les produits d'addition :

Les graisses constituent de nos jours une classe importante de lubrifiants artificiels ; on utilise :

- . Les graisses consistantes ordinaires pour les articulations diverses.
- . " " à roulements et engrenages.
- . " " fluides pour l'industrie textile.
- . " " dures ou en briquettes pour laminoire...

L'inconvénient majeur de la graisse est de ne pas permettre l'évacuation de la chaleur. En revanche, la lubrification à la graisse exige des applications moins fréquentes, l'évaporation et l'oxydation de l'huile étant les facteurs limitatifs de la durée de service, les plus courants (2, 3).



c - Les produits de synthèse :

Dans cette catégorie, on peut distinguer :

- Les huiles de synthèse ;
- Les additifs ;

c.1. Les huiles de synthèse : Elles trouvent des applications de plus en plus nombreuses. Ces huiles peuvent être obtenues soit en partant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène soit par hydrogénation des fractions non-saturées ou oléfiniques.

Comparativement aux huiles minérales, ces huiles de synthèse ont la faculté de satisfaire une large gamme d'exigences.

Les différents huiles pour moteurs sont :

- . Les hydrocarbures aliphatiques ;
- . Les esters de polyglycols ;
- . Les esters complexes ;

Ces huiles présentent des avantages, mais aussi des inconvénients.

- Les avantages :

Plus large intervalle de températures d'utilisation (soit - 30 à + 250° c) en conciliant autant que possible avec :

- . Un point de figeage plus bas (sans additifs).
- . Une viscosité réduite à basse température.
- . Une viscosité élevée à haute température.
- . Une faible volatilité à température élevée.
- . Meilleure propriété lubrifiante aux températures limites.
- . Plus grande résistance à l'usure par fatigue.
- . Résistance à l'oxydation au moins égale sinon supérieure par

rapport aux huiles de synthèse), mais avec :

- anti oxydants.
- Désactivateurs de métaux.

. Stabilité thermique élevée.  
. Utilisation comme huile multigrade 10 W 30 pratiquement sans additifs de viscosité.

. Possibilité d'amélioration de la tenue à basse température par mélange avec des produits naphthéniques et paraffiniques.

. Les composants des gaz d'échappement peuvent être moins offensifs avec des huiles de pétrole.

Le prestige qui s'attache aux huiles de synthèse pour les turboréacteurs d'aviation tend à les faire passer pour une panacée contre tous les défauts des huiles de pétrole.

En les mélangeant avec des huiles minérales, elles peuvent devenir plus visqueuses et moins volatiles. En fait, un tel changement dans leurs propriétés répond au désir actuel des constructeurs lors de la formulation d'une huile SAE 10 W 50 et 20 W 50. (1).

- Les inconvénients :

L'indice de viscosité doit être réhaussé avec des additifs d'indice de viscosité et ce, pour obtenir des huiles multigrades 10 W 40 et 10 W 50.

La plupart des additifs pour huile de pétrole ne conviennent pas toujours ; des additifs spécifiques pour huiles de synthèse doivent être alors utilisés.

L'anti-corrosion vis à vis des métaux usuels n'est pas toujours suffisante ; il faudrait qu'elle soit au moins égale à celle des huiles de pétrole.

La tenue des joints d'étanchéité réalisés en élastomères actuels devrait être améliorée.

La sensibilité à l'eau, tout au moins pour certaines huiles, doit être réduite ; ceci s'applique en particulier au fonctionnement des moteurs à températures modérées.

La qualité des bases synthétiques peut varier avec leur degré de pureté.

Des essais de vérification de constances de qualité sont indispensables et sont à inclure dans une spécification ou cahier des charges de fournitures.

Certaines huiles de synthèse ne sont pas mixibles avec les huiles minérales, d'autres le sont en partie ou en totalité (1).

c.2. Les additifs : Pour mieux marquer l'importance du rôle des additifs sur l'amélioration des huiles de base, il est utile de préciser que des quantités très faibles de ces additifs peuvent modifier profondément

suivant le rôle à jouer, le comportement des huiles.

Les additifs sont des produits complexes ; ils peuvent s'appeler : anti-oxydant, anti-corrosifs, ... (1) On y reviendra sur ce point.

## I.2. - LES HUILES POUR MOTEURS : COMPOSITION ET FABRICATION :

### . Aperçu sur la composition des huiles pour moteurs :

La composition d'une huile moteur est fonction des exigences de telle ou telle spécification que l'on veut satisfaire.

Il est exigé que les produits de base soient purs afin d'obtenir une formule pouvant satisfaire l'utilisateur, ce qui n'est pas facile étant donné qu'on peut utiliser jusqu'à dix produits d'origines différentes.

La composition des huiles modernes pour moteurs est définie par :

- Une ou plusieurs huiles de base obtenues par raffinage des fractions lubrifiantes tirées dans la majorité des cas du pétrole brut.

- Des produits chimiques complexes, appelés additifs, avec une teneur globale comprise entre 2 à 20 % selon le type d'huile désiré (1).

### I.2.1. - Les huiles de base :

Elles sont obtenues par raffinage. La préparation des huiles de base exige cinq opérations :

1 - La distillation fractionnée sous vide du résidu atmosphérique qui sélectionne les coupes d'hydrocarbures aux viscosités convenables pour les divers emplois des huiles. Cette distillation donne d'abord en tête de colonne une coupe de Gaz-oil lourd en prélèvement latéral, elle donne 3 à 4 coupes de distillat dont la viscosité s'étend depuis celle des huiles à broches très fluides jusqu'à celle des huiles moteurs de viscosité moyenne. Le résidu est une huile noire épaisse qui sera la matière première des huiles lubrifiantes très visqueuses ou bright stock.

2 - L'extraction de l'asphalte du résidu sous vide par le propane. Cette opération fournit un brais asphaltique précipité par le propane et une huile claire très épaisse, mais bien désasphaltée dissoute dans ce même solvant. Parmi les produits éliminés, on cite les asphaltènes et les résines neutres.

Le propane dissout, aux températures moyennes (40-50°), les hydrocarbures paraffiniques.

3 - L'extraction des hydrocarbures aromatiques des coupes lubrifiantes par les solvants sélectifs.

Le distillat sous vide et l'huile désasphaltée contiennent en quantité variable des hydrocarbures dont la viscosité varie beaucoup avec la température.

Sous chauffage à l'air, elles noircissent et sont susceptibles de laisser précipiter des dépôts charbonneux très préjudiciables à la lubrification.

4 - L'extraction des paraffines et cires des coupes lubrifiantes par les solvants sélectifs : l'extraction précédente a laissé dans nos coupes lubrifiantes des hydrocarbures paraffiniques dont l'indice de viscosité est très élevé et qui sont en même temps, très stables à la chaleur.

Malheureusement ces hydrocarbures sont solides à la température ambiante. On fait alors une opération de déparaffinage, et le solvant le plus utilisé est en réalité un mélange de deux solvants qui sont le toluène et le méthyl-ethyl-cétane.

5 - Les traitements de finition. Dans cette étape, on doit clarifier et stabiliser les produits des opérations précédentes. Pour cela, on procède à l'élimination des éléments hétérogènes ou instables par traitement aux terres-décolorantes et à l'hydrogène, suivi par des opérations de dopes pouvant améliorer considérablement les caractéristiques d'emploi des lubrifiants.

#### I.2.2 - Les trois grandes tendances chimiques des huiles de base

La distribution relative des composés paraffiniques, aromatiques - naphténiques a une grande importance sur les propriétés lubrifiantes d'une huile. Ainsi les paraffines ont un point d'écoulement plus élevé, mais un indice de viscosité plus faible que les autres types. Les aromatiques résistent mieux à l'oxydation mais ont une viscosité qui varie très vite avec la température. Les naphténiques quant à eux, se caractérisent par un point d'écoulement bas.

En pratique, les huiles de pétrole contiennent les trois constituants.

##### a) - La tendance paraffinique :

Elle est représentée par les hydrocarbures saturés non cycliques à chaîne droite. Dans les fractions lubrifiantes, les paraffines ramifiées

sont présentés en quantités appréciables.

Par déparaffinage, on procède au retrait des paraffines à chaîne droite de poids moléculaire élevé ; la présence de ces dernières provoquent en fait l'augmentation de la température de congélation, elles sont facilement cristallisables.

Cette famille des huiles à tendance paraffinique est caractérisée par :

- Une faible densité (0,880 - 0,890) pour une viscosité donnée.
- Une variation relativement faible de la viscosité en fonction de la température.
- Une faible volatilité pour une viscosité donnée :

L'intervalle de température de distillation de l'huile de viscosité déterminée est d'autant plus élevée que l'huile est plus paraffinique.

- Un faible pouvoir solvant caractérisé par un point d'aniline relativement élevé (80 à 85°). En pratique cela se traduit par une tendance prononcée à la précipitation des produits d'altération des huiles.

b) - La tendance naphténique :

Une huile de base à tendance naphténique est composée d'hydrocarbures saturés en plus des cycliques et polycycliques.

Les arrangements moléculaires sont très complexes.

Pour les huiles de graissage, le type de naphtènes désirées est celui ayant seulement quelques cycles par molécules et une prépondérance d'atomes de carbones sous la forme de longues chaînes paraffiniques. Les caractéristiques physiques et chimiques des hydrocarbures se traduisent par :

- Une densité relativement élevée pour une viscosité donnée pour les huiles de base moteur ; cette densité est la plus souvent supérieure à 0,9.
- Des variations assez rapides de viscosité en fonction de la température. Ces indices de viscosité sont relativement faibles -- de l'ordre de 40 à 60 --.
- Une plus grande volatilité que la fonction paraffinique correspondante de même viscosité : les points d'inflammabilité sont relativement bas.

Tableau n° 1 Caractères distinctifs des trois classes primaires d'hydrocarbures constitutifs des huiles graissage."

Paraffiniques (Densité la plus faible)	Naphténique , (Densité élevée)	Aromatique (Densité la plus élevée)
Haut point de congélation abaissé par déparaffinage et par utilisation d'additifs de point de congélation	Bas point de Congélation mais pseudo plasticité à basse température	
haut indice de viscosité	Bas indice de Viscosité et pseudo plasticité à Froid	Très Bas indice de Viscosité le plus souvent négatif
Moindre Volatilité et Corrélativement plus hauts point d'éclair conradson moyen d'aspect granuleux	Volatilité plus forte et Corrélativement plus bas point d'éclair et conradson facile et d'aspect pulvérent	Forte Volatilité et Conradson élevé
Oxydation retardée (Période d'induction conduisant d'abord à des acides volatils plus ou moins corrosifs (action sur le coussonets cu/Pb a des composés rusqueux Cd/Ni ou Cd/Ag) Puis solubles.	Oxydation sans Période d'induction appréciable, moindre action corrosive à chaud, mais Précipitation d'abord à l'état dispersé Puis formant des dépôt	Grande oxydabilité et fortes précipitation insolubles, de quantité peuvent jouer le rôle d'inhibiteur naturel d'oxydation
Sans pouvoir solvant à l'égard des substances organiques issues de la de l'huile par les résidus de combustion les hydrocarbures parffiniques legers precipitent les fractions les plus altérées par oxydation et	ont un pouvoir solvant à l'égard des insolubles formes par de l'huile et aussi, mais dans une moindre mesure à l'égard des résidus du combustions incomplet dans les moteurs diesel	ont un pouvoir à l'égard des composées à l'altération chimique de l'huile avant 180° le benzene prototype des aromatique est un solvant spécifique des produits d'altération improprement appelés résines ouesphalte
ont un point d'aniline élevé	Bas Point d'aniline	Très bas point d'aniline fort gonfler, le caoutchouc naturel

- Un pouvoir solvant relativement élevé : les points d'aniline sont inférieurs à ceux des paraffiniques.

c) - La tendance aromatique :

Ce type d'huile de base est constitué de composés non saturés ayant un ou plusieurs cycles aromatiques condensés ou non, sur lesquels sont fixées une ou plusieurs chaînes latérales.

Leur densité est très élevée et leurs indices de viscosité (I.V.) très faible. Leur importance dans la composition des huiles finies est limitée. Leur point d'aniline (P.A.) très bas est l'indice d'un pouvoir solvant élevé.

Les différentes tendances cotées ne doivent pas être prises dans l'absolu, mais dans le sens d'une expression de tendances chimiques.

Le tableau n° 1 représente les caractères distinctifs des trois classes principales d'hydrocarbures constitutifs de nos huiles (1, 3, 5, 6).

I.2.3 - Le choix des huiles de base :

Ce choix est imposé par la propriété à améliorer :

a) En fonction de la viscosité de l'huile finie à obtenir :

Par exemple la formulation d'une huile SAE 20 peut se faire à partir d'une seule huile de base ; par contre pour obtenir une huile SAE 30 ou SAE 50, on procède par mélange d'au moins deux huiles de base, l'une dite légère, l'autre lourde.

b) En fonction de la nature chimique recherchée : cette nature dépend des applications. Par exemple, certaines huiles pour moteurs peuvent contenir 3 huiles de bases différentes : une base légère de tendance paraffinique, une base moyenne de tendance naphthénique et une base lourde de tendance paraffinique.

c) En fonction des additifs utilisés :

Le choix des additifs est déterminé par l'ensemble des caractéristiques et propriétés que l'on désire conférer à l'huile finie (1, 3).

I.2.4. - Les additifs :

Leur raison d'être :

Par suite du développement accéléré des techniques, les huiles miné-

rales pures appelées encore " huiles classiques " ne répondent plus aux exigences du graissage.

Il faut donc améliorer les caractéristiques des huiles de base afin de leur conférer de nouvelles propriétés.

Cette limitation qualitative est à la base de la création des additifs ou dômes.

#### a) Définition

Les additifs sont des produits complexes. Il suffit d'ajouter une certaine quantité de n'importe quel additif dans n'importe quelle huile de base pour obtenir une meilleure huile (1). En effet, la réaction d'un additif dépend d'une part de la composition chimique de cet additif, d'autre part de la quantité qui est utilisée, du type du degré de raffinage et de la nature chimique prépondérante de l'huile de base. Il faut noter que les additifs ne sont pas des correctifs de défauts des huiles de base. Mais, des produits réellement nouveaux et indispensables qui sont introduits dans les huiles de qualité.

#### b) Les différents types d'additifs

Les additifs pour huile moteur peuvent être classés selon qu'ils agissent sur les propriétés physiques ou chimiques.

On distingue les additifs de fluorescence et les additifs de couleur.

Sous illuminations par des rayons U.V., les huiles de graissage prennent des colorations diverses.

Le raffinage sélectif aux solvants ou le raffinage à l' $H_2SO_4$  diminuent la fluorescence naturelle des huiles en retirant de très faibles quantités de produits colorants.

#### b.1. Les additifs améliorant le point de congélation

L'abaissement du point de congélation est obtenu par l'addition de composés à grosses molécules qui gênent le développement des cristaux de paraffines dans l'huile ; les trois séries utilisées sont :

- Les produits de condensation d'un hydrocarbure paraffinique chloré.

- Les produits de condensation du tétraparaffine-phénol.



- Les polyméthacrylates ou polyacrylates.

b.2. Les additifs améliorant l'indice de viscosité

L'huile moteur est soumise à des écarts de températures de l'ordre de 200°C. La tendance est donc d'utiliser des huiles dont les variations de viscosité avec la température soient les plus réduites. Ainsi, une huile moteur doit être ni trop visqueuse, ni trop fluide. Les additifs utilisés alors ont des poids moléculaires plus élevés que ceux des huiles de base (10.000 à 20.000) contre 600 à 1000 pour un bright-stock.

On emploie aussi les polymères d'esters métacryliques (P.M.A.).

b.3. Les additifs détergents-dispersifs

Les huiles détergentes sont utilisées pour empêcher l'encrassement des moteurs en maintenant en suspensions fines les matières solides ou semi-solides qui s'accumulent dans une huile.

Elles réduisent aussi l'usure de certaines parties des moteurs.

Actuellement, la tendance est à l'utilisation de copolymères solubles. L'un des produits les plus employés, provient de la polymérisation d'un mélange de 90 parties de méthacrylate de dodécyle avec 10 parties de métacrylate de diéthylamino-éthyle.

b.4. Les additifs anti-oxydants et anti-corrosifs

Les conséquences de l'oxydation du lubrifiant sont devenues plus aiguës avec la mise en service de moteurs ayant des pièces portées à des températures de plus en plus élevées.

Pour diminuer l'effet de l'oxydation des huiles, des inhibiteurs d'oxydation sont utilisés.

Ils sont en général polyfonctionnels et assurent en plus la protection des moteurs.

La stabilité des huiles de base dépend :

- . De leur nature, donc du degré de raffinage.
- . De la présence de métaux catalyseurs.

On utilise comme additifs anti-oxydants et anti-corrosifs, des composés sulfurés : alcoylphenates sulfurés ou composés azotés.

### b.5. Les additifs anti-mousse

Un additif anti-mousse agit en modifiant soit la quantité, soit la stabilité de la mousse ou encore les deux à la fois.

Les additifs les plus utilisés réduisent en fait la stabilité de la mousse plutôt que sa formation et ce, en favorisant la coalescence des bulles d'air aussi bien que la rupture des films d'huile qui les entourent. Les composés à base de silicone sont parmi les additifs anti-mousse les plus couramment employés.

### b.6. Les additifs anti-usure, d'onctuosité et de rodage

Ces additifs présentent une certaine importance mais sont d'un certain usage moins commun que ceux précédemment examinés. (1).

## I.2.5. La préparation des huiles finies

### 1) - Les conditions et précautions de réalisation des mélanges

La fabrication d'huiles finies par mélange d'huile de base et d'additifs est une opération qui est très importante car la qualité finale des produits y est subordonnée dans une large mesure.

La réalisation des mélanges parfaitement homogènes, comprenant jusqu'à 8 ou 10 constituants dont les proportions peuvent varier dans le rapport de 1 à 200 et de viscosité comprise entre 25 et 400 et à 50°C, pose certains problèmes.

Les opérations de mélange doivent être réalisées en particulier ;

- Avec une grande précision dans le dosage des constituants ;
- Avec le maximum de précautions, et avec un certain ordre de mélange des différents constituants.

### 2) - Les méthodes de mélange des huiles et des additifs

Le mélange des huiles et des additifs se fait par le biais de deux méthodes :

- Méthode de mélange en discontinu.
- " " " " continu.

Selon le type d'huile à réaliser, on choisit la méthode adéquate.

D'une manière générale, l'opération de mélange peut se décomposer en

diverses opérations successives ou combinées qui sont :

- La filtration ;
- Le dosage ;
- Le rechauffage ;
- Le brassage ou mélange ;
- La déshydratation ;
- La désaération ;

a) Une filtration fine des huiles de base avant mélange ou de l'huile finie après mélange est tout à fait indiquée.

En effet, si les huiles de base qui sortent de la dernière étape du raffinage sont propres, elles peuvent, par contre, être accidentellement en contact avec les impuretés lors du transfert à l'usine de mélanges.

b) L'importance d'un dosage précis peut se faire soit par pesée ou par jaugeage de récipient en discontinu, soit par l'emploi de pompes doseuses en continu.

c) Le rechauffage des huiles de base et des additifs est souvent utilisé pour faciliter le mélange. Une bonne température de mélange se situe entre 50 et 60°C.

d) Le brassage ou mélange doit être énergique pour être rapide et efficace ; cependant il ne doit en aucun cas provoquer l'altération des caractéristiques du mélange.

e) La déshydratation peut s'opérer sur les huiles de base ou sur le mélange ou les deux à la fois ; c'est une opération très importante, en raison de l'action de traces d'eau sur beaucoup d'additif. Cette opération s'effectue par chauffage sous vide.

f) La désaération a pour but d'éliminer rapidement les bulles d'air véhiculées dans les constituants et dans le mélange.

Elle est souvent effectuée en même temps que déshydratation (1,7).

### I.3. - LE ROLE D'UN LUBRIFIANT

" Aucun véhicule automobile, aucun navire, ni aucun camion ne saurait être conçu, ni fonctionner d'une manière économique et durable sans l'aide de la lubrification " disait J. Groff.

Les lubrifiants occupent dans l'industrie moderne une place non négligeable. En effet, pour apprécier l'importance de son rôle, il serait intéressant de voir de plus près quelles sont les fonctions de ce dernier :

1ère fonction : Réduire les frottements parasites ou résistances passives : en agissant sur la viscosité, on jouera sur le rendement mécanique.

2ème fonction : Protéger le moteur contre l'usure de toute nature : grâce aux huiles modernes, on pourra avoir une meilleure utilisation et une plus grande longévité du moteur.

3ème fonction : Contribuer à l'étanchéité maximale et durable : Une bonne étanchéité est nécessaire non seulement du point de vue fonctionnement moteur, mais aussi pour éviter une pollution trop rapide de l'huile par les produits de combustion.

La mixosité et les propriétés anti-oxydantes et détergentes des huiles se trouvent ainsi mises en cause.

4ème fonction : Concourir à l'équilibre thermique du moteur : Dans des moteurs modernes l'huile doit en effet participer de plus en plus à l'évacuation d'une grande quantité de calories non converties en énergie mécanique.

5ème fonction : Evacuer toutes les impuretés.

C'est en partie le rôle de la détergence à laquelle s'ajoute l'effet particulier des filtres à huile et à air.(1).

## II. DETERIORATION DES HUILES.

L'une des fonctions essentielles requise des huiles lubrifiantes pour moteurs est de réduire les frottements et l'usure des différents mécanismes.

Ainsi, la seule connaissance des caractéristiques physiques et chimiques d'une huile lubrifiante est insuffisante pour préjuger de son comportement dans un moteur.

Pour cette raison ; des travaux considérables ont été réalisés et sont toujours poursuivis en vue de la mise au point de méthodes d'essais qui permettent d'évaluer ce que sera le comportement des huiles lubrifiantes dans les conditions de service sur moteurs.

Ces essais sont indispensables, tant pour la mise au point des

formules d'huiles, que pour le contrôle de la quantité des produits finis.

C'est grâce à eux qu'il a été possible de parvenir à une meilleure connaissance de la tenue des huiles, et à réaliser de si grands progrès en matière de raffinage et d'additifs (1,7,8,9).

On définit pour cela les expériences :

- En laboratoire ;
- Sur moteurs, au banc d'essai et en service ;

a) L'Altération en laboratoire

Le principe de ces essais, réalisés dans des appareillages de laboratoire, est basé sur le fait que l'altération de l'huile considérée est due surtout à une oxydation sous température élevée. Ces essais consistent, en général, à soumettre l'huile à des conditions plus ou moins sévères d'oxydation par de l'eau ou de l'oxygène.

Les résultats sont repérés par la variation de la viscosité, de l'indice d'acidité et la quantité de matières précipitables ou non dans différents solvants.

D'autres moyens déterminent aussi les conséquences qui résultent de l'oxydation.

Dans ces cas, l'action du facteur température est la plus souvent associée à celle de la division en particules fines de la masse d'huile en essai.

Aucun de ces moyens d'altération artificielle n'a réussi à s'imposer d'une manière indiscutable. La raison principale en est que la détérioration de l'huile dans l'essai de laboratoire est de nature différente de celle qui se produit dans les moteurs.

Ces manipulations ne sont cependant pas sans utilité, comme par exemple le contrôle de la constance de qualité d'huiles en cours de fabrication, ou d'huiles de base données ou encore d'huiles finies de formule bien établie.

b) Les essais sur moteurs

Les essais sur moteurs doivent être considérés comme le 2ème stade de mise au point des huiles, c'est-à-dire après que les essais effectués au

laboratoire aient permis d'opérer une présélection des produits utilisables.

Les essais sur moteurs devraient reposer sur une corrélation satisfaisante avec la tenue en service pratique ; ceci pose un problème très difficile qui sera examiné un peu plus loin.

Lors de l'essai, les préoccupations sont de 3 ordres ; il s'agit :

- D'essayer, par examen de l'évolution en cours d'essais des propriétés physiques et chimiques de l'huile, d'estimer ce que pourrait être cette évolution dans la pratique où les conditions sont en général moins sévères, mais dont la durée est beaucoup plus grande.

- De déterminer, par l'examen du moteur en fin d'essai, quelle serait d'une manière aussi précise que possible l'influence de l'huile sur le comportement du moteur en service.

- D'entrevoir l'influence des causes accidentelles de pollution de l'huile tant sur la tenue de l'huile que sur celle du moteur.

L'examen de l'huile en cours d'essai a pour but :

- De déterminer la durée de vie du lubrifiant dans les conditions d'essai. Des contrôles, telle que l'évolution de la viscosité, peuvent renseigner partiellement sur la sensibilité de l'huile à l'oxydation.

- De permettre le contrôle ou l'évolution des conditions de fonctionnement du moteur. Des déterminations, telles que la teneur en matières charbonneuses ou en eau, dilution, etc...

Il faut toutefois remarquer que l'analyse de l'huile est d'une interprétation parfois difficile, surtout dans le cas des huiles avec additifs.

- Les principaux facteurs à considérer dans les essais d'huile :

Dans le cas considéré c'est-à-dire pour les huiles lubrifiantes pour moteurs, les deux fonctions essentielles sont : lubrifier et refroidir, de plus, il lui est demandé souvent de maintenir les moteurs propres.

Dans chacune de ces fonctions, le comportement de l'huile est influencé par des facteurs principaux, à savoir :

- Les températures les différentes parties du moteur ;
- Les pressions spécifiques de contact entre les pièces en mouvement ;

- L'intensité du contact avec l'oxygène ;
- L'influence catalytique des surfaces métalliques ;
- La contamination par le carburant et ses produits de combustion ;
- Différents facteurs tels que la vitesse de rotation, etc...
- Les contaminants de l'huile :

La contamination de l'huile dans un moteur s'opère de deux manières différentes :

- Par Pollution, résultant de l'introduction d'impuretés de différentes natures. C'est souvent la cause principale de contamination d'une huile en cours de service.

- Par altération proprement dite de l'huile et celle résultant de l'introduction de carburant et de ses produits de décomposition dans l'huile.

Les impuretés d'origine extérieure à l'huile ou au carburant sont :

- Des impuretés et des poussières de l'atmosphère :

Elles s'introduisent dans les moteurs en fonctionnement par : l'admission, l'huile et le carburant.

- De l'eau : elle provient de condensation à l'intérieur des moteurs, de la respiration des carters, de fuites de joints, etc...

- Des abrasifs divers : Ils comprennent :

. Le sable de fonderie qui a pu rester dans les pièces depuis la coulée ;

. Des produits de rodage des soupapes ;

. Pousières et copaux métalliques ;

- Du carbone : Il résulte du passage des produits de combustion du carburant dans l'huile du carter.

- Des sels de plomb : Ils proviennent de la combustion des essences-éthylées.

- Des carburants et combustibles : Ils s'introduisent dans l'huile par l'effet de la dilution.

- Du fer, en provenance des pièces en fonte et en acier.

- Du cuivre, de l'étain et du plomb : résultant plus communément

de l'usure des coussinets et des paliers.

- Du chrome dans le cas de portée chromée ou d'eau de refroidissement additionnée du bichromate de soude.

- De l'Aluminium : dû à l'usure des pistons et d'autres métaux divers.

- Des produits divers : peinture ou revêtements extérieurs des moteurs, etc...

### III. REGENERATION DES HUILES USEES

Les huiles usagées constituent un rejet très polluant. En recouvrant les eaux d'un film d'huile imperméable à l'air, la réoxygénation des rivières est supprimée

Les additifs contenus dans l'huile peuvent présenter une toxicité non négligeable vis-à-vis des organismes vivants.

Enfin, lorsque les huiles sont rejetées sur le sol, leur pénétration est facilitée par les additifs tensio-actifs.

Les huiles usagées lorsqu'elles sont récupérables et valorisables peuvent être reraffinées en huiles de base ou réutilisées comme combustibles (source d'énergie), d'autres sont destinées à l'incinération.

Cependant, le contrôle et la protection de l'environnement ainsi que la notion de conservation des ressources ont fait que la législation, dans grand nombre de pays, conduit au principe de la réutilisation des huiles usées.

On entame cette opération de régénération d'abord par une phase d'analyse des huiles usagées (1, 5, 6,).

#### III.1.- Analyse des huiles usagées :

Cette opération a pour objectifs :

1 - D'établir l'identité du produit, c'est-à-dire s'assurer s'il y a bien une relation entre le produit examiné et celui utilisé (c'est-à-dire l'huile neuve et l'huile usagée).

2 - De déterminer l'importance et la nature de l'altération.

3 - D'indiquer si l'huile examinée possède encore les propriétés et caractéristiques essentielles pour permettre une prolongation de son temps



de service.

Il est intéressant de savoir que l'examen et l'analyse d'une huile usagée de moteur montrent qu'elle ne renferme tout au plus que 15 à 20 % d'impuretés (1), ce qui fait qu'à certains égards il est possible de la considérer comme un pétrole brut très riche en huiles lubrifiantes (5).

### III.2. - Caractéristiques des huiles usagées

Il est bien entendu qu'on commence l'opération de régénération par la collecte ou " technique de ramassage " des huiles usagées.

- Il y a lieu de souligner que la multitude des garages et stations services, les habitudes prises par certains particuliers (en ce qui concerne la vidange), la disparité des industries, ainsi que l'inexistence d'usines de traitement, font que d'une part la collecte des huiles usagées est difficile et d'autre part coûteuse (main-d'oeuvre et transport).

- Il est souhaitable de ne pas mélanger les huiles usagées de différentes provenances. Certes, le travail initial serait plus compliqué mais celui de l'industriel chargé de la régénération en serait bien facilité avec en plus un meilleur rendement en quantité et en qualité.

En effet, la composition moyenne des huiles usagées au moment de la vidange des moteurs n'est pas exactement représentative de celles des huiles effectivement ramassées en vue de leur régénération ; les huiles étant de diverses provenances (7).

Mais, en général, les contaminants d'une huile usagée peuvent se diviser en trois grandes classes :

- Les produits volatils ;
- Les composés solubles dans l'huile ;
- Les composés non solubles dans l'huile ;

#### 1/ Les produits volatils.

On peut citer parmi ces constituants les plus communs des huiles moteurs l'eau et le combustible (essence et Gas-oil).

#### 2/ Les composés solubles dans l'huile.

Ce sont des hydrocarbures, des corps formés par oxydation, des pro-

duits réactifs aux alcalis, acides et non acides, des résines, des asphaltènes, des antigels, des savons métalliques, les additifs d'indices de viscosité (I.V.) et des composés organo-métalliques.

### 3/ Les produits insolubles dans les huiles.

La dimension de leurs particules est un facteur de grande importance dans la régénération. Avec les huiles usagées actuelles, les particules solides ont, dans leur majorité, une dimension inférieure à un micron, de sorte que la présence de détergent actif les maintient en suspension, empêchant au même coup leur agrégation et rendant le raffinage plus difficile ainsi que la présence de particules de carbone et dont la quantité est de plus en plus grande dans les huiles usagées actuelles.

La portion inorganique des produits insolubles dans l'huile comprend les poussières atmosphériques, des débris de métaux, des oxydes métalliques, des oxydes de plomb (1, 7, 8).

### III.3. - Processus de la régénération

Le cycle des opérations successives à effectuer pour obtenir un produit de haute qualité représente une sorte de nouveau raffinage de l'huile usagée. Ce cycle comprend habituellement les phases suivantes données dans l'ordre de leur succession :

- La décantation ;
- La séparation des impuretés en suspension dans l'huile ;
- Le dé-essencement ;
- Le traitement acide ;
- La neutralisation, le traitement à la terre et la filtration.

#### a) La décantation. Elle a pour but d'éliminer :

- . Les corps solides divers véhiculés avec les huiles ramassées.
- . Les grosses impuretés.
- . L'eau libre.

#### b) La séparation des impuretés en suspension dans l'huile.

Les particules de carbone et d'autres natures en suspension très fixe dans les huiles détergentes sont pratiquement insensibles aux procédés antérieurement appliqués pour la précipitation des sédiments par rupture de

la suspension colloïdale par un électrolyte tels que le silicate de soude ou de chaux, le phosphate trisodique et la soude, etc... La centrifugation est elle même peu efficace.

c) Le dé-essencement.

Il consiste à éliminer de l'huile toutes traces de combustibles ; l'eau sous forme divisée et retirée en même temps. L'opération peut être réalisée :

- En discontinu dans des " dégazoleurs " avec une température de chauffe de l'ordre de 270°C.

- En continu : dans une colonne de distillation sous vide.

d) Le traitement à l'acide.

Ce procédé conduit à la floculation des suspensions carbonées et à la sulfonation des produits oxydés. Ce traitement s'opère à une température de l'ordre de 30°. L'huile et 4 % environ en volume d' $H_2SO_4$  90 à 92 % sont mélangés. Ce traitement permet de réduire à quelques p.p.m. dans l'huile les teneurs en métaux provenant des additifs et de l'usure des moteurs.

e) La neutralisation et le traitement à la terre.

Après le traitement à l'acide, l'huile contient encore des acides de différentes sortes, en particulier sulfoniques, ainsi que des petites particules d'acide  $H_2SO_4$ .

La neutralisation a pour but de les transformer en sels. Le carbonate de chaux à raison de 1 % environ en poids, et la soude sont employés le plus souvent.

III.3.2. Les procédés de régénération.

La régénération consiste en l'élimination des différents produits d'oxydation, des additifs non consommés et des contaminants de toutes sortes.

Différents moyens physiques et chimiques sont mis en oeuvre pour réaliser ces opérations.

La régénération d'une façon générale, porte sur :

- L'élimination des contaminants ;
- Une finition ;

En fait, les nouveaux procédés, c'est-à-dire ceux qui se différencient du procédé classique Acide-terre, ont pris naissance au niveau de l'étape élimination des contaminants.

Les procédés sont nombreux. Ils diffèrent les uns des autres par la nature des moyens mis en oeuvre pour assurer l'élimination des impuretés. Ainsi :

- Procédés ..... Moyens
- Acide ..... Acide sulfonique à 98 %.
- Phillips..... Sels d'ammonium (phosphates ou sulfates).
- I.F.P. (solvant)..... Propane
- B.E.R.C (solvant)..... Mélange d'alcool + Acétone.
- K.T.I. (Kinetic Technology Inc)..... Evaporation.

D'une façon générale, les huiles usées qui sont des mélanges d'huiles industrielles, de coupes et d'huiles moteurs, subissent une première décantation suivie d'une déshydratation " Eclair " c'est-à-dire que l'huile usée est portée très rapidement à 150°C environ, en vue de permettre l'élimination de l'eau et des combustibles légers.

Après quoi, l'huile subira le prétraitement selon l'un des procédés connus. Puis, après séparation par décantation, centrifugation ou filtration des boues, les huiles épurées subiront une distillation suivie du traitement de finition ou bien la finition avant la distillation.

La finition a pour but, d'une part d'éliminer les odeurs désagréables résultant des différentes réactions chimiques, et d'autre part, de rendre à l'huile la couleur ambrée qu'elle présente ordinairement.

<u>Raffinage des huiles usées</u>	
<u>Elimination des agents de contamination</u>	+ <u>Traitement de finition</u>
. Précipitation.	. Argile.
- Acide	
- Sels d'ammonium	
- Solvant	
. Distillation.	. Hydrogène

La combinaison de certaines étapes à l'intérieur d'un procédé, voire même des procédés entre eux, permet en général d'adapter les pré-traitements à la nature de l'huile usée et aussi, d'ajuster au mieux les coûts de la régénération.

### 3.2.1. Le procédé Acide.

Dans ce procédé, on réalise l'élimination des contaminants au moyen d'une précipitation acide. Ce traitement acide conduisant la floculation des suspensions carbonées et à la sulfonation des produits oxydés, s'opère à une température de l'ordre de 30°C. L'huile et 4 % environ en volume d'acide sulfurique à 98 % sont mélangés dans un bac de décantation à fond conique. Les boues acides qui en résultent sont précipitées dans le fond du bac et l'huile épurée fait ensuite l'objet d'autres traitements.

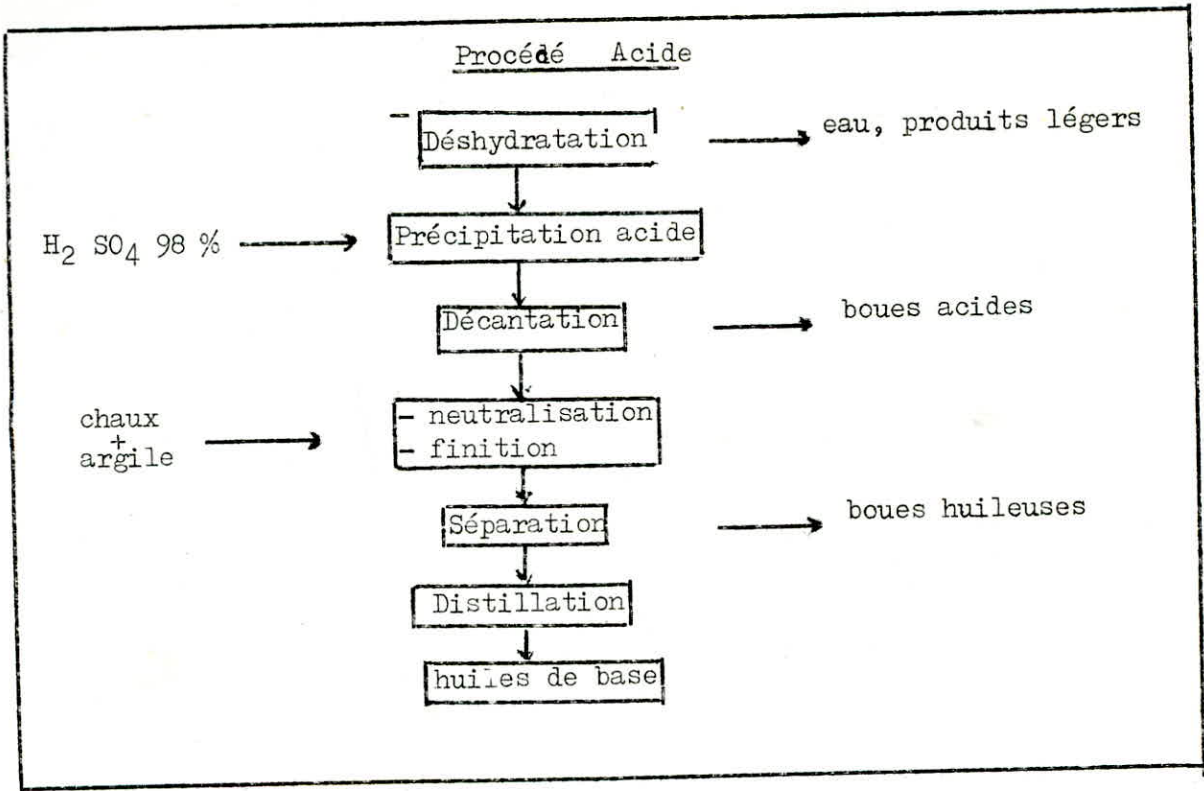
Ce traitement permet en fait de réduire dans l'huile les teneurs en métaux provenant des additifs et de l'usure du moteur.

Après le traitement à l'acide, l'huile contient encore des acides de différentes sortes, en particulier sulfoniques, ainsi que de petites particules d'acide sulfurique ; la neutralisation a pour but de les transformer en sels ; la chaux à raison de 1 % environ en poids et la soude sont le plus souvent employées.

Cette neutralisation est suivie d'un traitement dit de finition dans lequel de l'argile à grande surface spécifique est utilisée.

L'huile est donc malaxée avec 1 à 10 % de terre activée à une température se situant entre 80 et 100 °C. Le temps de contact est de l'ordre de 15 à 20 mn.

Par la suite, on procède à la filtration à l'aide d'un filtre presse.



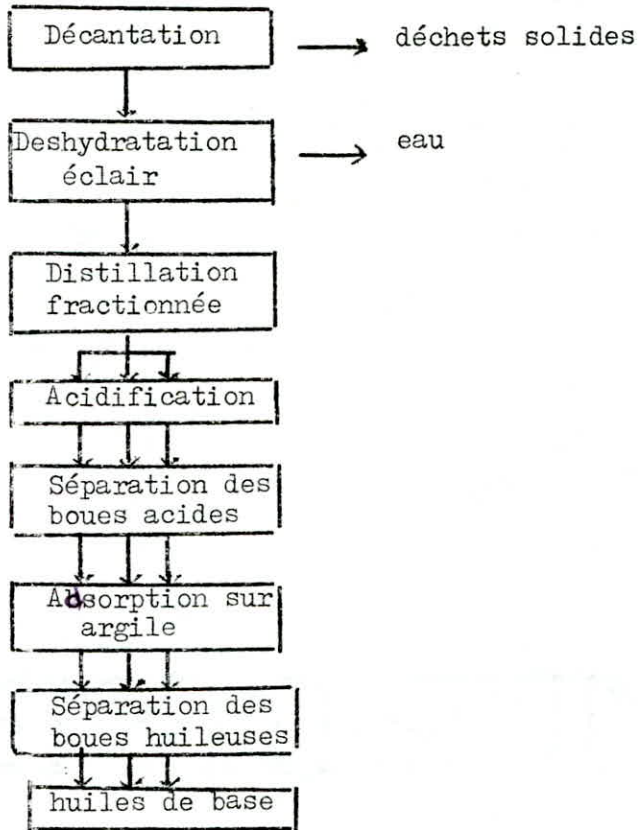
L'inconvénient majeur de ce procédé est de fournir une très grande quantité de boues, environ 30 % du volume d'huile qui subit les pré-traitements.

L'élimination de ces boues acides ainsi que celles résultant du traitement de finition pose de sérieux problèmes notamment vis à vis de la protection de l'environnement.

### 3.2.2. Procédé Matthys Garap.

Ce procédé est une variante du procédé acide. Il a ceci de particulier qu'il combine la distillation à la précipitation acide, en vue, d'une part, de permettre le traitement continu des huiles et d'autre part, de diminuer considérablement le volume des boues. Les traitements acides étant pratiqués sur les fractions distillées, ceci favorise non seulement l'ajustement des volumes d' $H_2SO_4$  mais aussi leur diminution du fait qu'une grande partie des contaminants est retrouvée dans le résidu de distillation.

- Matthys Garap Process -



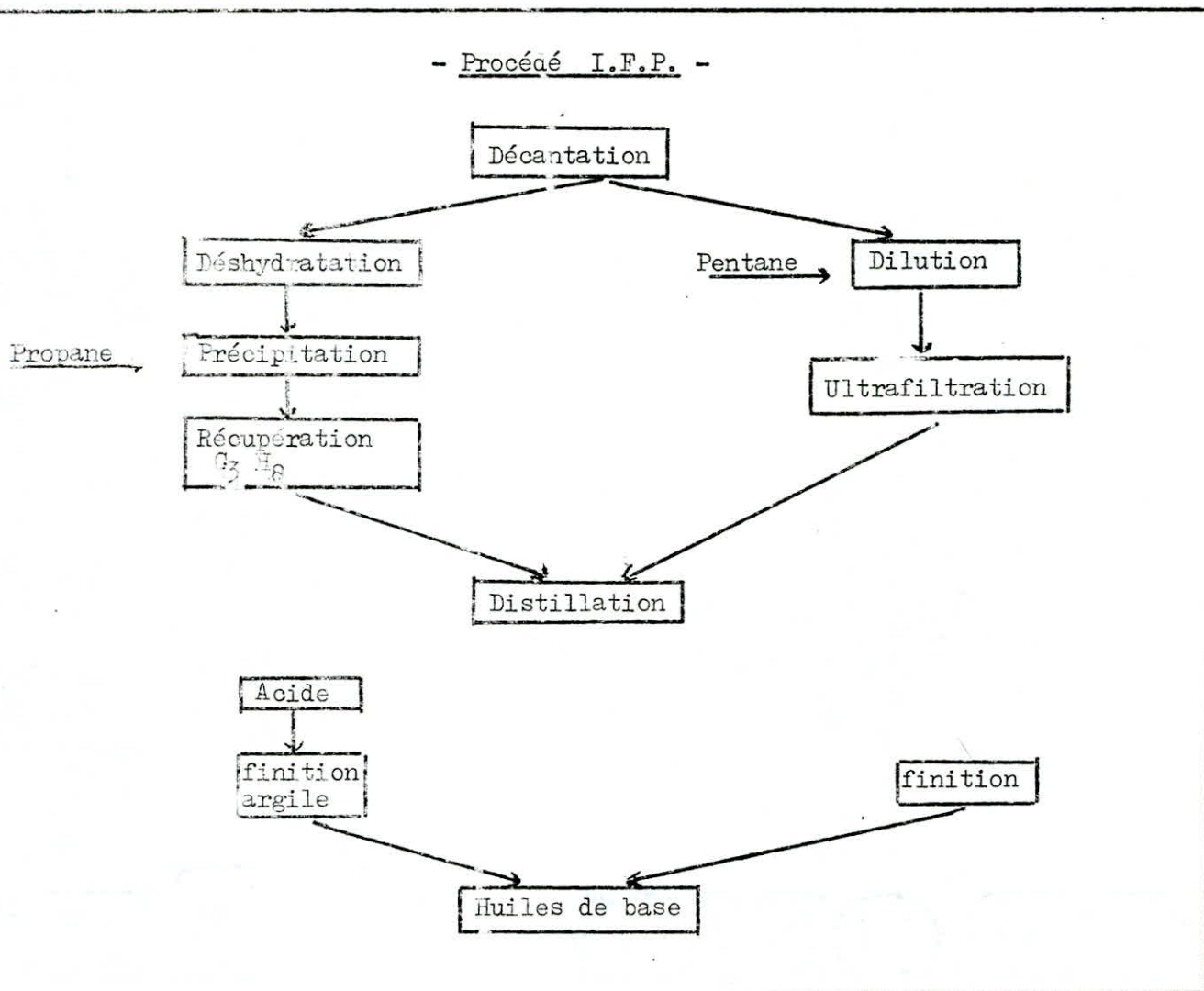
3.2.3. Procédé I.F.P.

L'Institut Français du Pétrole a mis au point un procédé dans lequel le pré-traitement de précipitation est réalisé au moyen du propane.

C'est un procédé sélectif qui présente un rendement élevé. Il nécessite cependant un pré-traitement complémentaire à l'acide, lui-même suivi du traitement conventionnel à l'argile.

Là aussi les quantités d'acide sont considérablement réduites. Ce procédé est exploité.

- En ITALIE ..... 35.000 tonnes/an depuis une dizaine d'années.
- En YOUGOSLAVIE.... 20.000 tonnes/an depuis deux ans.



plus récemment l'I.F.P. a développé un nouveau procédé qui consiste en l'utilisation de l'ultrafiltration des huiles usées préalablement diluées au moyen du pentane.

L'ultrafiltration est réalisée au travers de membranes organiques.

Le procédé I.F.P. présente des avantages, mais aussi des inconvénients.

Les avantages :

- Bonne qualité d'huile.
- Volume d'acide optimisé.

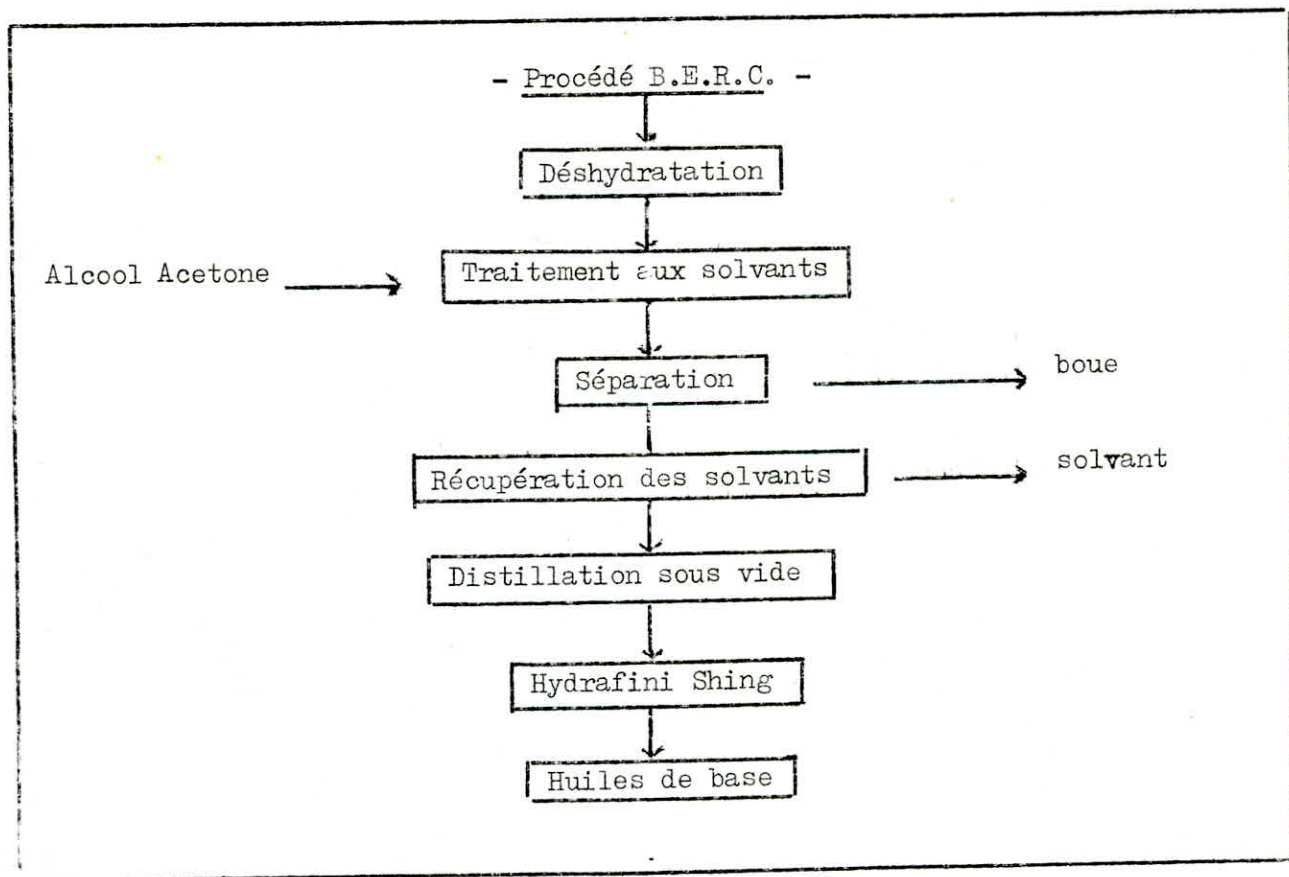


Les inconvénients :

- Importants volumes de propane.
- Température et pression.
- Acide.
- Compléxité.
- Procédé discontinu

3.2.4. Procédé B.E.R.C. (Boutlesville Energy Research Center) :

Cette technique de précipitation fait appel à l'utilisation de solvants qui provoquent la coagulation des différentes suspensions contenues dans l'huile usée. L'avantage de ce procédé est de fournir des boues neutres dont l'élimination ne pose pas de problème particulier.



Ce procédé présente :

- Des avantages :
  - . Pas de problèmes d'environnement.
  - . Rendement 75 à 85 %

- Des inconvénients :

- . Grande consommation d'énergie pour le pré-traitement.

3.2.5. Procédé P.R.O.P. (Phillips Pétroleum Company) :

C'est à chaud entre 150 et 200°C et sous pression de 25 kg/m<sup>2</sup> que l'élimination des contaminants est réalisée dans ce procédé et ce, au moyen d'une solution aqueuse de sels d'ammonium.

La déshydratation de l'huile est réalisée après la précipitation. Ce procédé présente un double avantage :

- Il est en accord avec les principes de la protection de l'environnement .

- Il est moins onéreux que le procédé B.E.R.C. du fait que les solvants ne sont pas utilisés.

Cependant, il présente deux inconvénients :

- Celui de nécessiter un double traitement de finition.

- De ne pouvoir facilement être intégré dans une usine de traitement existante.

- Procédé P.R.O.P. -

→ Précipitation des sous produits de la contamination au moyen de solutions aqueuses de sels d'ammonium à hautes températures et pressions.

→ Absorption sur argile.

→ Traitement à l'hydrogène.

- Ce procédé présente :

- Des avantages :

- . Pas de problèmes pour l'environnement.
- . Rendement 75 à 90 %.

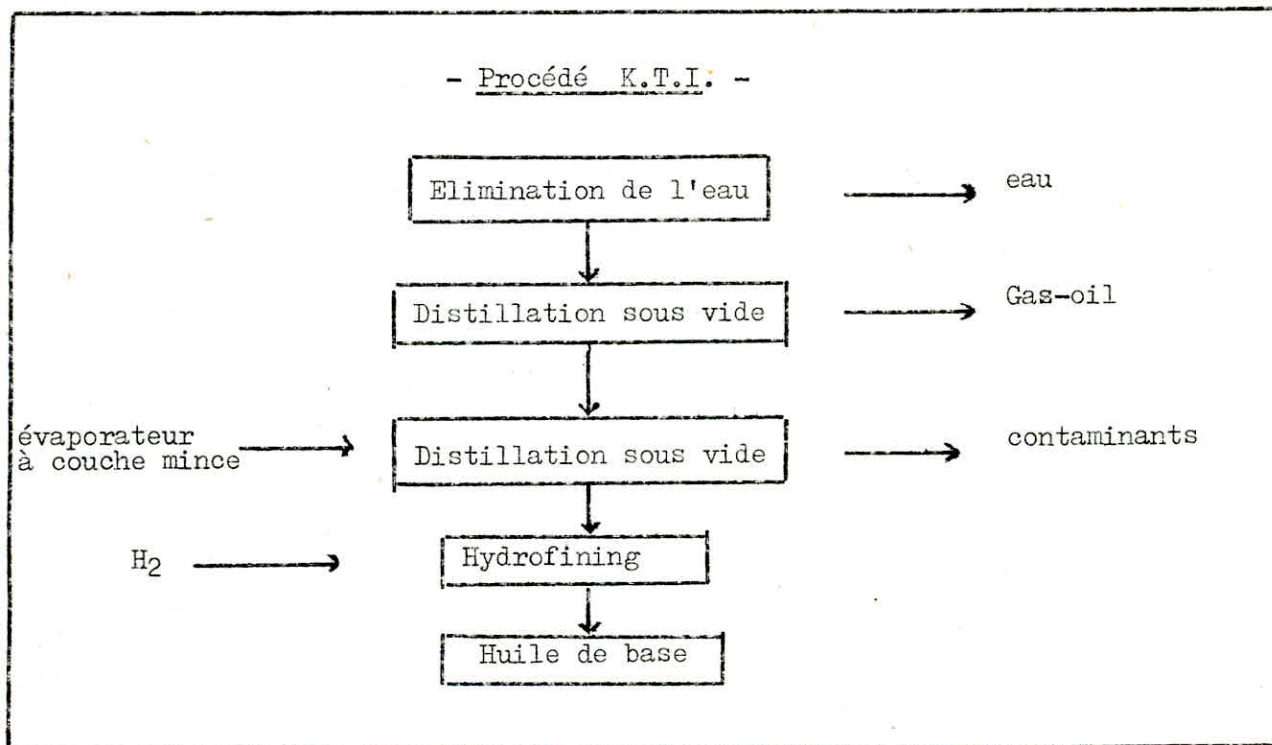
- Des inconvénients :

- . Deux traitements de finition.
- . Procédé adapté aux boues ➤ 10.000 tonnes.

### 3.2.6. Procédé K.T.I. (Kinetic Technology Inc).

K.T.I. utilise un évaporateur sous vide à couche mince, ce qui permet de limiter considérablement les contraintes thermiques que subit l'huile pendant la distillation.

Cependant, la nécessité d'avoir un bon " système à vide " entraîne d'importants investissements.



Ce procédé présente aussi :

- Des avantages :

- . Rendement 75 à 80 %.
- . Sous produits peu polluants.

- Des inconvénients :

- . Faible pression
- . Investissements importants.

# Partie expérimentale

## I.1. ORIGINE DE L'HUILE USAGÉE.

La collecte, opération des plus fastidieuses, a été faite au niveau de diverses stations service, précisément au moment de la vidange.

Notre choix s'est porté sur la SAE 20 W 50, très utilisée en ALGERIE. Les prélèvements ont été effectués après 7000 kms de fonctionnement des véhicules depuis la dernière vidange.

Le manque d'informations sur les capacités lubrifiantes de la SAE 20 W 50 après un kilométrage dépassant les 5000 kms a rendu très difficile, voire pénible, cette collecte.

## I.2. ANALYSE PHYSICO-CHIMIQUE DE L'HUILE USAGÉE COLLECTÉE.

Cette analyse consiste en la détermination des caractéristiques principales.

Ces paramètres permettront d'évaluer l'efficacité du processus de régénération choisi.

Les résultats de l'analyse de l'huile usagée brute sont portés sur le tableau n° 1.

Pour mieux situer l'importance des paramètres sus-cités, il y a lieu peut-être d'en donner succinctement leur définition, voire leur impact dans une huile lubrifiante moteur.

### \*.1. La densité.

La densité d'une substance, à une température donnée, est le rapport de la masse d'un certain volume de cette substance à celle du même volume d'eau prise à 4°. (2).

Les huiles de graissage se dilatent sous températures croissantes, leur densité s'abaisse.

Cette propriété a été déterminée par l'emploi de densimètres. Ces derniers sont des flotteurs en verre, lestés par de petits grains de plomb et portant une tige graduée.

La densité est lue directement au point d'émergence de cette tige. La température d'expérience est donnée par un thermomètre plongeant dans le milieu réactionnel.

Analyses	Normes ASTM	R E S U L T A T S	
		HU	HN
Densité du <sup>15</sup>	D.1298	0,8982	0,8800
Viscosité (Cst) 40 C	D.445	123,50	178,00
<del>Indice de Viscosité</del> <sup>150</sup>		14,26	22,21
Viscosité ENGLER	Conversion	118	130
Point éclair (°c)	D 92	248	244
" de feu (°c)	DX92	268	282
" d'écoulement	D 97	24	21
" d'amaline	NF 07 . 021	108	116
T.A.N (mg KOH/Gr)	D 664	5,25	3,94
T.B.N. (mg KOH/gr)	D 2896	5,27	6,44
Teneur en eau (%vol)	D 95	3	0
Teneur en sédiments	D 473	0,32	0
Carbone CONRADSON (%Pds)	D 189	3,30	0

Tableau : N)1 Détermination des différentes Caractéristiques de l'huile SDE 20 W 50 USEE à 7000 KM et Comparaison avec celles de l'huile neuve " HU : huile usée HN : Huile neuve.

La densité à cette température est corrigée à l'aide des tables.(10).

\* 2. La viscosité.

De toutes les propriétés physiques à considérer en matière de graissage, la viscosité est la plus importante.

La viscosité d'un liquide résulte de la résistance qu'opposent ses molécules à une force tendant à les déplacer par glissement dans son sein.

C'est une propriété d'une importance capitale du fait qu'elle dépend de :

- La portance dans les paliers.
- L'énergie des calories des régions subissant un échauffement.
- La stabilité des films d'huile et leur efficacité anti-usure.

On distingue :

- La viscosité dynamique : Lors de l'écoulement laminaire d'un fluide visqueux sur une plaque plane de grandes dimensions, la force frottement  $F$  qui se manifeste sur une plaque  $S$  est telle que :

$$\frac{F}{S} = \mu \frac{dv}{dz} \quad (z = 0).$$

Où  $\frac{dv}{dz}$  est le gradient de vitesse dans la direction verticale à l'altitude de la plaque et où  $\mu$  est la viscosité absolue dynamique du fluide en question

$F$ : en dynes.

$S$ : en centimètres carrés.

$V$ : en centimètres par seconde.

$Z$ : en centimètres.

dans ces conditions,  $\mu$  est exprimé en poises (1 poise = 1 dyne - sec/cm<sup>2</sup>).

- La viscosité absolue cinématique :

En mécanique des fluides, on est amené à considérer des forces rapportées à l'unité de volume.

Si l'on divise la viscosité absolue dynamique par la masse spécifique, on obtient la viscosité absolue cinématique. L'unité utilisée est le centistoke (c).

Comme appareillage, nous avons utilisé les tubes CANNON-FENSKE.

- Spécification SAE :

Les spécifications de viscosité peuvent être établies à deux fins :

- Pour l'identification :

Ce sont alors des spécifications de raffinage ou de fabrication comportant des tolérances plus ou moins large ;

- En vue de l'utilisation :

Elles sont imposées par les consommateurs en fonction de la destination ou de l'usage des huiles.

La classification SAE (Society Of Automobive Engineers) des huiles n'évalue pas la qualité d'une huile. Elle donne seulement une estimation de la viscosité à une température déterminée. Une huile ne peut être qualifiée par le grade SAE uniquement ; il faut de plus indiquer la valeur de l'index de viscosité. (2, 10, 11).

\* 3. L'indice de viscosité : (V.I.).

L'utilisateur est particulièrement intéressé par la variation de la viscosité en fonction de la Température.

En effet, le fonctionnement du moteur n'est pas isotherme. Au démarrage et particulièrement en hiver, l'huile est froide et visqueuse ; puis, lorsque le moteur est en marche, la Température de l'huile se stabilise entre 80 et 100° c dans le carter, mais atteint 200° c dans le film qui recouvre les cylindres.

Il faut donc qu'entre ces limites l'huile assure ses diverses fonctions : la lubrification, réalisée grâce à une certaine viscosité, l'élimination des calories et le nettoyage du moteur grâce à une circulation active favorisée par une grande fluidité. Comme les huiles minérales naturelles ne sont pas équivisqueuses, c'est-à-dire que leur viscosité n'est pas indépendante de la Température, il faut donc rechercher une solution de compromis en sélectionnant des huiles dont la viscosité variera le moins possible avec la Température et assurera au mieux, à froid et à chaud, les fonctions précitées. ( 2 ).

Afin de caractériser cette qualité, DEAN et DAVIS ont mis au point une corrélation empirique.

Leur méthode consiste à comparer un échantillon d'huile à deux huiles-



étalons. Pour cela, ils ont choisi deux familles d'huiles de base :

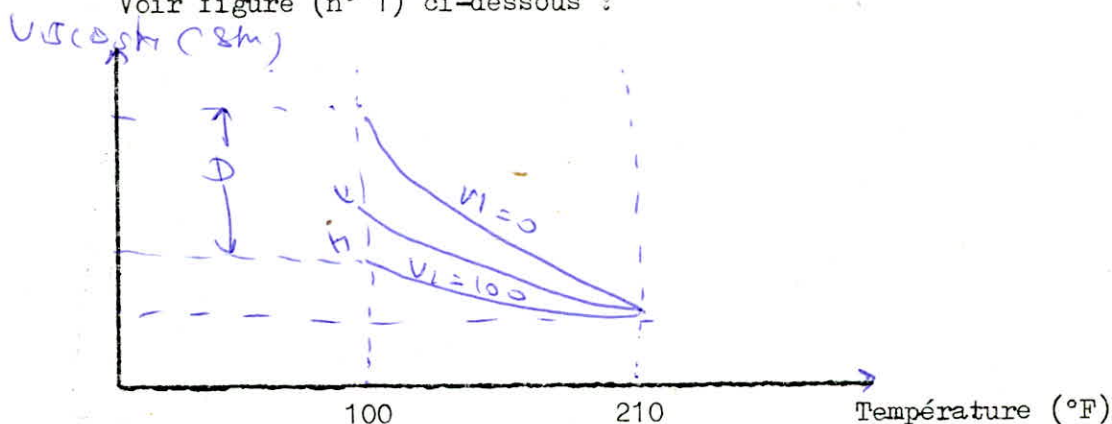
1 - La famille d'huile (H) de Pennsylvanie, de type nettement paraffinique ayant une faible variation de viscosité avec la Température et affectées conventionnellement d'un indice (V.I.) de 100.

2 - La famille d'huiles (L) du GULF COAST, de nature naphthénique présentant une variation rapide de viscosité en fonction de la Température et affectées d'une valeur d'indice de viscosité égale à zéro (6).

L'indice de viscosité V.I. est défini par :

$$V.I. = 100 \frac{L - U}{L - H}$$

Voir figure (n° 1) ci-dessous :



" Figure n° 1 : de l'indice de viscosité " (2).

Ce procédé permet de situer une huile quelconque par rapport aux deux séries d'huiles de référence. Plus l'indice est grand, plus la courbe est voisine de la série H ; par conséquent moins grande est la variation de la viscosité avec la Température.

On remarque que l'on a un indice négatif si sur la figure n° 1 U est ~~en-dessous de L~~ et un indice supérieur à 100 si U est en-dessous de H (2).

Des tables donnent les valeurs de L, H, et L-H en seconde Saybolt et en centistokes ; elles permettent de déterminer l'indice de viscosité d'une huile quelconque (10).

L'indice de DEAN et DAVIS ne donnait pas satisfaction pour les " V.I. " supérieurs à 100. Deux huiles ayant même viscosité à 40° c et une viscosité différente à 100° c, c'est-à-dire deux huiles représentées sur l'abaque

A.S.T.M. par deux droites, de pentes différentes se coupant à 40° c pouvaient avoir le même indice. Pour cette raison, il a été créé un autre indice pour les huiles d'indice supérieur à 100.

Dans cet indice, l'huile n'est comparée qu'à une huile de la famille H ayant même viscosité Y à 100° c (11).

$$\text{V.I.} \frac{(\text{ANTILOGN}) - 1}{0,00715} + 100 = \frac{10^N - 1}{0,00715} + 100$$

$$N = \frac{\text{LogH} - \text{LogU}}{\text{LogY}}$$

Y : viscosité cinématique.

H,u : constantes données par des tables.

. Variation de la viscosité avec la Température.

En cours d'utilisation, les huiles de graissage subissent souvent des écarts de température élevés ; c'est pourquoi la variation de la viscosité des huiles en fonction de la température revêt une importance particulière.

La viscosité aux basses températures doit être assez faible pour que le démarrage des machines ou leur rendement mécanique n'en soit pas trop affecté. D'autre part, la viscosité doit encore être suffisante aux plus hautes températures de fonctionnement pour assurer un minimum d'épaisseur de film lubrifiant entre les pièces en frottement.

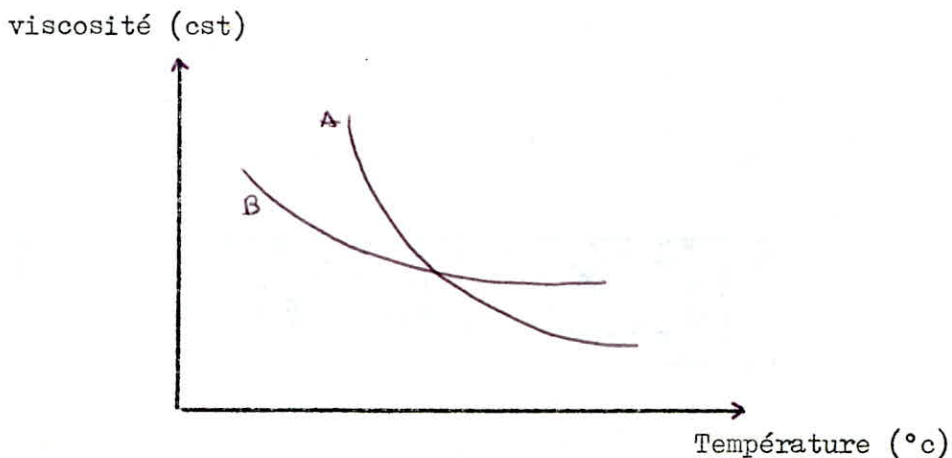


figure n° 2 : " variation de la viscosité des huiles en fonction de la Température ". On dit que l'huile A est plus tombante que l'huile B mais l'huile B est meilleure.

On constate que la viscosité des huiles diminue avec la Température, comme celle des liquides en général. Cette variation dépend de la nature chimique des huiles : la viscosité des huiles naphthéniques (A) varie plus vite que celle des huiles paraffiniques (B) (voir figure n° 2) (11).

La variation de la viscosité avec la température pour l'huile neuve 20 W 50 et l'huile usagée 20 W 50 en notre possession a donné les résultats ci-dessous (tableaux n° 2 et n° 3).

T (°c)	20	40	60	80	100
$\nu$ (cp)	498,11	778,00	60,31	26,13	22,21

Tableau n° 2 : variation de la viscosité de l'huile neuve avec la température (voir graphe n° 1 en Annexe).

T(°c)	20	40	60	80	100
$\nu$ (cp)	313,01	123,50	45,26	22,32	14,26

Tableau n° 3 : variation de la viscosité de l'huile usagée avec la Température (voir graphe n° 2 en Annexe).

\* 3. Le point éclair.

Le point éclair d'un liquide est la température minimale à laquelle il faut le porter pour que les vapeurs émises s'allument spontanément en présence d'une flamme dans des conditions normalisées (10).

La connaissance de cette température fournit une indication précieuse, soit sur la volatilité propre, soit sur l'existence de matières inflammables qui auraient été incorporées à l'huile en cours de service. Ce serait le cas notamment pour une huile prélevée dans le carter d'un moteur d'automobile, huile qui aurait été plus ou moins diluée par un carburant non brûlé. Ce dernier ayant un point d'inflammabilité plus bas, abaisse évidemment le point d'éclair apparent. En l'absence d'une telle dilution, on admet généralement que les huiles les plus volatiles ont les points d'éclair les plus bas(2). Ceci peut se traduire en pratique par une consommation excessive si la température dépasse le point éclair.

Enfin les déterminations faites couramment dans les laboratoires le sont à la pression atmosphérique normale est les résultats ne sauraient être utilisés en cas de pression supérieure ou inférieure à la pression atmosphérique (2).

\* 4. Le point de feu .

Si, après avoir atteint le point d'éclair, on continue à chauffer l'huile en vase ouvert, celle-ci brûle de plus en plus longuement après avoir été enflammée. Le point de feu est la température minimale à laquelle un produit pétrolier soumis à une petite flamme présentée à sa surface dans des conditions définies s'allume et continue à brûler pendant un temps déterminé (10).

\* 5. Le point d'écoulement.

Dans les huiles exposées au froid, il apparaît d'abord une augmentation de viscosité plus ou moins rapide. Puis, si l'abaissement de température est suffisant, les huiles cessent d'être des fluides véritables et, par suite de leur épaissement, se rapprochent de l'état solide, en subissant des modifications résultant de phénomènes complexes divers (10).

En effet :

1. - Les huiles ne sont pas des corps purs, mais des mélanges dont la majorité des constituants ne sont généralement pas cristallisables.

2. - Des huiles restées liquides après abaissement de la température, par suite des phénomènes de surfusion, peuvent devenir solides après un séjour suffisant à cette même température.

3. - Des phénomènes apparents dans l'huile au cours de son refroidissement sont donc essentiellement fonction des traitements antérieurs.

L'action du froid ne se manifeste donc que sur les lubrifiants liquides et sur les lubrifiants plastiques ou pâteux. Dans le cas des huiles végétales et animales, le froid produit des flocons de glycérides parmi lesquels la stéarine fait la première son apparition.

Avec les huiles minérales de pétrole qui sont d'origine paraffiniques, on observe des cristallisations de paraffine.

Les lubrifiants naturels ou artificiels ne sont évidemment pas des corps purs . Par conséquent, un refroidissement progressif n'est pas caractérisé

par un changement d'état en régime isotherme. Il résulte de ceci que les mesures du point de congélation et du point de décongélation ne donnent pas les mêmes résultats, non seulement en raison du mode opératoire, mais aussi parce que l'appréciation du changement d'état laisse place à l'appréciation de l'opération (2).

\* 6. Le point d'Aniline (P.A.) .

Si l'on met en présence des volumes égaux d'huile et d'aniline fraîchement distillée dans des ampoules scellées portées à des températures variables, on constate qu'en dessous d'une certaine température apparaît un trouble dû à la séparation des deux liquides (2).

\* 7. La T.A.N. (Total Acid Number) et la T.B.N. Total Base Number ) :

Les produits d'oxydation d'une huile sont acides. Le degré d'acidité par neutralisation a été défini par L' " American Society For Testing Matérials " comme suit : " Poids d'hydroxyde de potassium (exprimé en mgr) nécessaire pour neutraliser un gramme d'huile ". (18).

Nous avons utilisé une méthode potentiométrique (les diagrammes sont portés en annexe).

Les réactifs utilisés sont :

- Pour la T.A.N. :

Toluène : 60 cm<sup>3</sup>.

Alcool isopropylique : 60 cm<sup>3</sup>.

Masse d'huile : 5,0063 grs.

Solution de titrage : KOH 0,08375 N

- Pour la T.B.N. :

H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> 96 % : 40 cm<sup>3</sup>.

Chlorobenzène : 80 cm<sup>3</sup>.

Masse d'huile : 4,7205 grs.

Solution de titrage : CHCL O<sub>4</sub> , 0,10033.N

\* 8. Teneur en eau.

En elle même, l'eau ne serait pas gênante, mais elle contient généralement des matières organiques, soit à l'état dissous, soit en suspension

pouvant donner des cendres, en particulier des chlorures de sodium et magnésium.

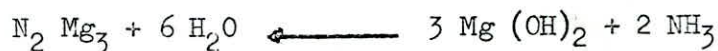
La teneur en eau est donc fixée à l'état de traces ou en faibles proportions pouvant être acceptables (6).

Le dosage de l'eau porte donc aussi bien sur des lubrifiants à l'état neuf que sur ceux déjà en usage. Les trois méthodes connues sont (2) :

1 - Le dosage par centrifugation : Cette méthode applicable aux huiles brutes et aux huiles usées fournit un résultat englobant eau et sédiments. Sous réserves de légères modifications, elle convient aux essais dits de comptabilité grâce auxquels on se rend compte si un mélange de deux huiles différentes reste ou non homogène dans les conditions de l'essai.

2 - Le dosage par distillation : Elle concerne les Huiles. La détermination est faite par distillation et entraînement de l'eau par le xylène. Nous avons opté pour cette méthode.

3 - Le dosage par réaction chimique : Ce dosage au nitrure de magnésium est basé sur la réaction chimique de MM. BOISSELET et RAKCHMANI. (2) :



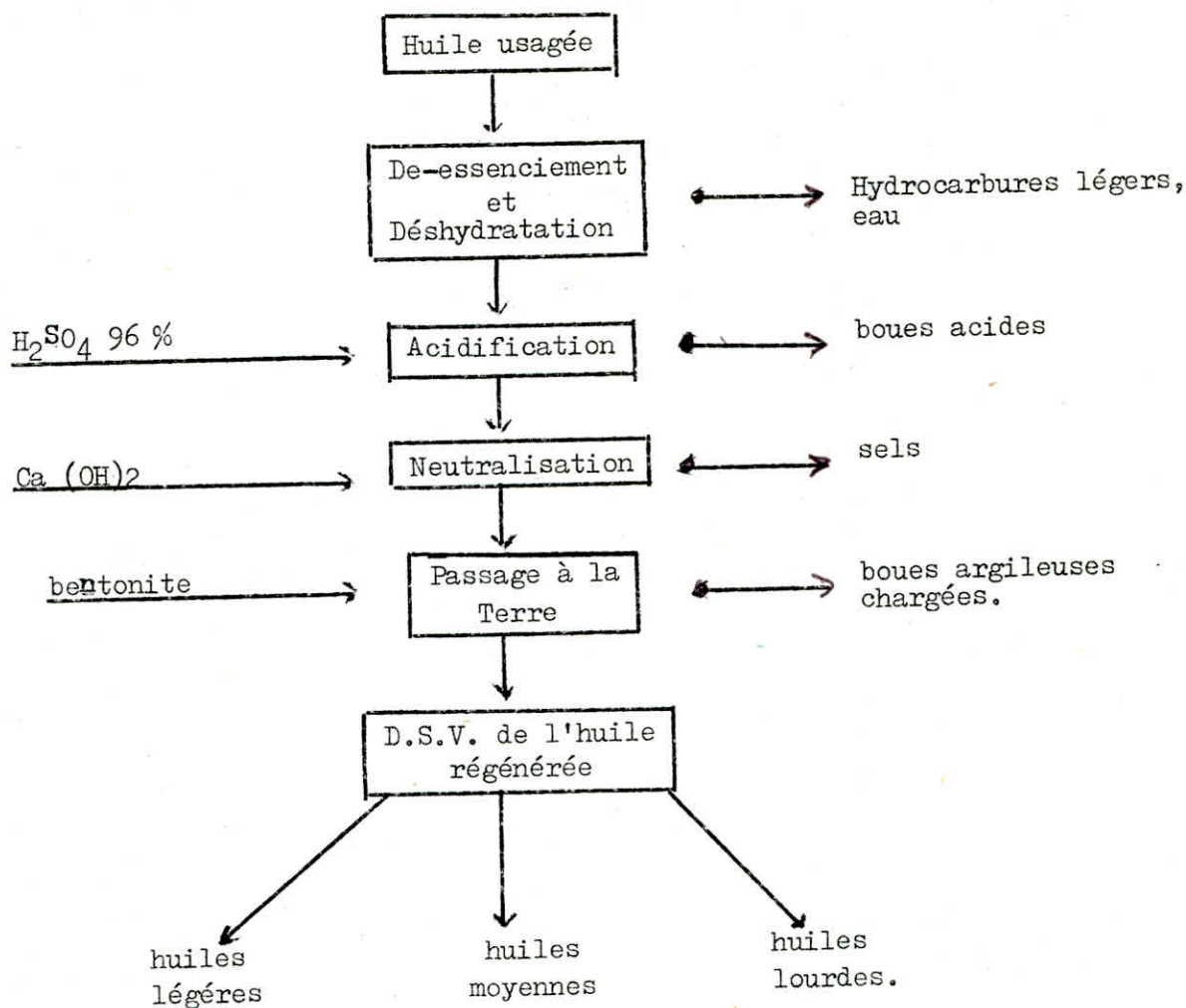
Le gaz ammoniac dégagé est recueilli dans une solution titrée d'acide sulfurique.

\* 9. Teneur en sédiments :

Une prise d'essai est placée dans une cartouche poreuse et soumise à une extraction au toluène à chaud ; l'expérience est poursuivie jusqu'à obtention d'une masse constante de résidu se trouvant dans la cartouche après séchage (10).

- Application du procédé Acide-Terre.

Les différentes phases qui seront appliquées à l'huile usagée 20 W 50 vidangée après 7000 km de fonctionnement d'un véhicule peuvent se résumer comme suit :



- 1ère PHASE -

Dé-essencement et déshydratation

Cette phase consiste en l'élimination de l'eau et de toutes traces d'hydrocarbures légers se trouvant dans l'huile.

L'élimination de l'eau se fait par un dessechant, le chlorure de calcium ( $CaCl_2$ ). Les conditions opératoires sont :

- Quantité d'huile usagée : 3600 cm<sup>3</sup>.
- Quantité de  $CaCl_2$  : 360 grs.
- Température de contact : 20 °c.
- Temps de contact : 6 heures.
- Agitation continue.

ANALYSES	NORMES ASTM	RESULTATS
Densité d 15 <sub>4</sub>	D 1298	0,8966
Viscosité (cst) 40 °c 100 °c	D 445	137,39 16
Indice de Viscosité(IV°)	D 2270	121
Viscosité ENGLER	Conversion	12
Point éclair (°C)	D 92	230
" de feu (°c)	D 92	254
" d'écoulement (°c)	D 97	-18
" d'aniline	NF 07 021	107
T.A.N. (mg Koh/gr)	D 664	4,1
T.B.N. (mg Koh/gr)	D 2896	3,7
Teneur en eau (% vol)	D 95	0,025
Teneur en sédiments(% Pds)	D 473	1,63
Carbon Conradson ( % pds)	D 189	3,37

Tableau n° 4 Evolution des différentes  
Caractéristiques de l'huile deshydratée et dé essencié



La teneur en eau initialement à 3 % volume a chuté jusqu'à atteindre la valeur de 0,35 % vol.

Le filtrat recueilli a alors subi un chauffage rapide à une température de 150° c. D'après la bibliographie, une telle température est suffisante pour éliminer les hydrocarbures légers ainsi que l'eau. Une nouvelle analyse de la teneur en eau donne une valeur de 0,025 % vol. L'huile dé-essenciée a été caractérisée par la détermination des différents paramètres consignés dans le tableau n° 4.

## - 2ème PHASE -

### Le traitement acide

Il constitue l'une des étapes les plus importantes du procédé : l'acide ( $H_2 SO_4$  96 %) employé permet la flocculation des suspensions carbonées et la sulfonation des produits oxydés (5).

Pour mener à bien cette partie, nous avons choisi d'étudier l'influence de divers paramètres (Température, temps de contact, volume d'acide).

Pour économiser temps et produits (huile usagée et quantité d'acide), nous avons appliqué une méthode mathématique d'optimisation des paramètres sus-cités qui peut se résumer comme suit (19) :

Dans cette méthode les expériences sont fréquemment performées par la mesure des effets d'une ou plusieurs variables sur la réponse, ainsi les plans ou le concept des plans factoriels est extrêmement utilisé pour de tels sujets, en particulier les plans factoriels à 2 niveaux.

Le concept de plan factoriel a une importance et ceci, pour les raisons suivantes :

1. Ils nécessitent relativement quelques expériences par facteur étudié et peut indiquer et déterminer la direction dans laquelle on peut entamer d'autres expériences.

2. L'utilisation des plans factoriels à 2 niveaux permet d'étudier facilement l'influence de plusieurs facteurs en travaillant seulement avec 2 valeurs limites pour chaque variable (une valeur minimale et une valeur maximale).

3. L'interprétation des résultats produits par l'utilisation de ces plans factoriels peut se faire facilement en utilisant des méthodes arithmétiques élémentaires. Dans notre cas, on a voulu étudier et voir l'influence de trois variables sur 4 réponses et ceci, en utilisant le plan factoriel  $2^3$ .

On a alors utilisé 3 variables qui sont : La température (T), le temps de contact (C), le volume d'acide (V) et les réponses sont des propriétés spécifiques d'une huile usagée, intensité (d), viscosité (V), Point d'écoulement (Pe), Pourcentage Conradson (PCI).

Pour notre cas les niveaux ont pour valeurs :

- . Température : valeur minimale : 20°C  
valeur maximale : 80°C
- . Temps de Contact : valeur minimale : 20 cm<sup>3</sup>  
valeur maximale : 100 cm<sup>3</sup>.

Les expériences nécessaires pour cette méthode sont au nombre de huit ; leurs modes opératoires, ainsi que les résultats trouvés sont regroupés dans le tableau n° 5 ci-après :

Expérience	T(°c)	C(mn)	V(cm <sup>3</sup> )	$d \frac{15}{4}$	V(cst)	Pe (°c)	PCI (%)
1	20	15	20	0,8914	131,64	- 9	0,519
2	20	60	100	1,2560	159,92	- 21	4,228
3	20	60	20	0,8895	124,07	- 18	1,292
4	80	15	20	0,8957	122,13	- 18	0,497
5	80	15	100	1,4130	14,60	- 15	1,798
6	80	60	100	0,9602	51,01	- 12	6,926
7	20	15	100	1,1300	271,036	- 18	1,149
8	80	60	20	1,1140	117,70	- 12	5,144

Afin de simplifier l'écriture de toutes les combinaisons, il faut définir un nouveau système de coordonnées en prenant pour origine, le point d'intersection des valeurs moyennes entre les deux niveaux de chaque variable.

soient  $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$  les variables.

$x_{1j}, x_{2j}, x_{3j}, \dots, x_{nj}$  ;  $x_{1s}, x_{2s}, \dots, x_{ns}$  les valeurs.

Inférieures ( $j$ ) et supérieures ( $s$ ) de ses variables.

le nouveau système de coordonnées définir, à pour origine le point de coordonnées :

$$\frac{x_{1j} + x_{1s}}{2}, \frac{x_{2j} + x_{2s}}{2}, \dots, \frac{x_{nj} + x_{ns}}{2} = (X_{1m}, X_{2m}, \dots, X_{nm})$$

Les variables redéfinies  $X_1, X_2, \dots, X_n$  secrivent de la forme .

$$X_1 = \frac{x_{1j} - x_{1s}}{x_1} ; X_2 = \frac{x_{2j} - x_{2s}}{x_2} , \dots, X_n = \frac{x_{nj} - x_{ns}}{x_n}$$

$$\text{avec } x_1 = \frac{x_{ns} - x_{1j}}{2} ; = \frac{x_{2s} - x_{2j}}{2}, \dots$$

Le domaine expérimental est transformé, dans le nouveau système en un hypercube centre à l'origine  $(0,0,0,\dots)$  et dont les sommets ont respectivement pour coordonnées  $(\pm 1, \pm 1, \dots, \pm 1)$

On admet que la grandeur  $n$ , dont étudié la variation, peut être développée suivant une fonction polynomiale de  $X_1, X_2, \dots, X_n$  du type

$$i = i_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + \dots + a_n X_n + a_{21} X_1 X_2 + a_{31} X_1 X_2 X_3 + \dots + a_{2n} X_2 X_n + a_{31} X_1 X_2 X_3 + \dots + a_{1n} X_1 X_2 X_n$$

C'est le modèle du premier ordre.

## 43.B

à Titre d'exemple déterminons la fonction polynomiale de la densité

. Influence de la température sur la densité :

$$a_1 = \frac{-0,8914 - 1,2560 - 0,8895 + 0,8957 + 1,4130 + 0,9602 - 1,1300 + 1,1140}{4} = 0,054.$$

. Influence du temps de Contr t sur la densité .

$$a_2 = \frac{-0,8914 + 1,2560 + 0,8895 - 0,8957 - 1,4130 + 0,9602 - 1,1300 + 1,1140}{4} = -0,2422$$

Influence de la concentration d'acide sur la densité .

$$a_{3v} = \frac{-0,8914 + 1,2560 - 0,8895 - 0,8957 - 1,4130 + 0,9602 + 1,1300 + 1,1140}{4} = 0,0897$$

Influence Temperature-concentration sur la densité .

$$a_{13} = \frac{0,8914 - 1,2560 + 0,8895 - 0,8957 + 1,4130 + 0,9602 - 1,1300 - 1,1140}{4} = -0,0604$$

Influence temps-concentration sur la densité

$$a_{23} = \frac{0,8914 - 1,2560 - 0,8895 + 0,8957 - 1,4130 + 0,9602 - 1,1300 - 1,1140}{4} = 0,1358$$

Influence Temperature-temps-concentration sur la densité :

$$a_{123} = \frac{0,8914 - 1,2560 + 0,8895 + 0,8957 - 1,4130 + 0,9602 + 1,1300 - 1,1140}{4} = -0,1989$$

$$d_0 = \frac{5,4}{8} = 1,0687$$

donc la densité a pour polynome .

$$d = 1,0687 + \frac{0,0540}{2} x_1 - \frac{0,02760}{2} x_2 + \frac{0,2422}{2} x_3 - \frac{0,0897}{2} x_1 x_2 - \frac{0,0604}{2} x_1 x_3 - \frac{0,1358}{2} x_2 x_3 - \frac{0,1998}{2} x_1 x_2 x_3$$

## 43.C.

Ou

X1 = Variable reduite de la temperature  $x1 \in [-1, +1]$   
 X2 = " " du temps de contact  $x2 \in [-1, +1]$   
 X3 =, " " de la concentration  $x3 \in [-1, +1]$

d'apres les experiences faites et dont les resultats sont au tableau n°5 nous remarquons que l'experience n°4 represente les Caracteristiques d'une huile de base SAE 30 sachant que les caracteristiques de cette derniere sont representees dans tableau n° 6

	d 15	Viscosite a 40° C	Point de congelation	carbone coradson
Huile de base SAE 30	0,865-0,876	104,76	- 15	0,10

Tableau n° 6 : Les differentes caractéristiques  
de l'huile de base SAE 30 "

ainsi par comparaison nous remarquons que la fraction n°4 est la plus proche c'est a dire pour les valeurs de X1 , X2 , X3 égales

respectivement à + 1, -1 , -1 .

43.D.

de la même manière les autres propriétés ont pour polynôme ;

. Viscosité :

$$\begin{aligned} \eta = & 124,02 - \frac{95,29}{2} x_1 - \frac{21,69}{2} x_2 + \frac{0,27}{2} x_3 + \frac{37,65}{2} x_1 x_2 \\ & - \frac{87,35}{2} x_1 x_3 - \frac{15,69}{2} x_2 x_3 + \frac{36,08}{2} x_1 x_2 x_3 . \end{aligned}$$

. Le point d'écoulement.

$$\begin{aligned} Pe = & -15,375 + \frac{2,25}{2} x_1 - \frac{0,75}{2} x_2 - \frac{2,25}{2} x_3 + \frac{5,25}{2} x_1 x_2 \\ & + \frac{3,75}{2} x_1 x_3 + \frac{0,75}{2} x_2 x_3 - \frac{2,25}{2} x_1 x_2 . \end{aligned}$$

. Le pourcentage conradson

$$\begin{aligned} PCi = & 2,694 + \frac{1,794}{2} x_1 + \frac{3,407}{2} x_2 + \frac{1,662}{2} x_3 \\ & + \frac{1,481}{2} x_1 x_2 - \frac{0,121}{2} x_1 x_3 + \frac{0,697}{2} x_2 x_3 - \frac{0,456}{2} x_1 x_2 x_3 \end{aligned}$$

ANALYSES	NORMES - ASTM	RESULTATS
Densité	D 1298	0,8957
Viscosité (cst) 40°c 100 °c	D 445	122,13
Indice de viscosité (IV)	D 2270	14,75 <del>122</del>
Viscosité ENGLER (50°)	Conversion	9,3
Point éclair (°c)	D 92	252
" de feu (°c)	D 92	274
" d'écoulement (°c)	D 97	-18 107
Pz d'aniline (°c)		11,8
TIAN (mg Koh/gr)	D 664	0
TBN (mg Koh/gr)	D 2896	0
Teneur en eau (% Vol)	D 95	0,06
" en sédiments (% Pds)	D 473	2,07
carbone Conradson (% pds)	D 189	0,497

Tableau n° 7 Ecoulement des différentes caractéristiques de l'huile après le traitement acide.

- 3ème PHASE -

Neutralisation

L'huile après décantation contient encore des acides de différentes sortes, en particulier sulfoniques, ainsi qu'une partie d'acide sulfurique qui est restée en suspension dans l'huile. Une neutralisation s'avère nécessaire pour une utilisation ultérieure de l'huile, cela se fera avec de la chaux ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , 7 N) en se servant du Ph-mètre.

Conditions opératoires :

- Volume d'huile : 2090 cm<sup>3</sup>.
- Volume de la solution de chaux (7 N) nécessaire : 480,7 cm<sup>3</sup>.
- Température de contact : 20°.
- Agitation continue : Tr/mm.

Après décantation, l'huile a subi une décantation suivie d'une filtration pour éliminer les sels qui se sont formés.

Un filtrat recueilli a été chauffé à 140° c pour éliminer l'eau formée.

Afin de suivre l'évolution des propriétés de notre huile les valeurs de ces dernières sont portées sur le tableau n° 8

- 4ème PHASE -

Passage sur terre

Introduction.

Le procédé de régénération choisi est aussi basé sur l'utilisation d'une masse adsorbante, (la bentonite), il y a lieu donc d'en définir quelques aspects.

Généralités sur les argiles.

Les minéraux d'argile ont, grâce à leur structure fine de réseaux en couches, la faculté d'incorporer de l'eau et des solutions entre les couches élémentaires de leurs réseaux et de gonfler ainsi de façon anisotrope ou de subir un retrait en cas de perte de l'eau, comme c'est le cas de la montmorillonite.



ANALYSES	NORMES ASTM	RESULTATS
Densité d <sub>4</sub> <sup>15</sup>	D 1298	0,8862
Viscosité (cst) 40° <sup>100</sup> °c	D 4445	123,5
Indice de viscosité (IV)	D 2270	137
viscosité ENGLER (à 50°c)	Conversion	10,5
Point éclair (°c)	D 92	218
" de feu (°c)	D 92	234
" d'écoulement (°c)	D 97	- 15
" d'aniline	NF 07.021	107
T.AN (mg Koh/gr)	D 664	0
TBN (mg Koh/gr)	D 2896	0
Teneur en eau (% vol)	D 95	2,1
" en sédiments (% pds)	D 473	1,96
Carbon contadson (% pds)	D 189	0,39

Tableau n° 8 . . . . . des différentes caractéristiques après la neutralisation de l'huile.

En raison de la finesse de leurs particules, toutes les argiles ont une grande superficie intérieure et ainsi ont la possibilité d'y lier les bases par échange d'ions.(12).

Le durcissement de l'argile repose sur le cohésion des particules et sur un processus de retrait colloïdal qui se traduit par une solidification considérable lors du départ de l'eau. Ce phénomène n'est pas irréversible comme il l'est pour d'autres corps colloïdaux tels que l'opale ; dès un nouveau contact avec l'eau, il y a ramollissement et perte de résistance (12).

D'autre part, les argiles présentent comme de nombreuses autres substances (charbon actif, résines, noir animal,...) des propriétés de sorption.

C'est ainsi que, dans différents domaines de l'industrie, les sorbants d'origine végétale, animale, synthétique de prix de revient élevé, sont délaissés pour les sorbants d'origine minérale, qui sont moins coûteux, généralement plus efficaces et de technologie plus simple.

Il faut savoir aussi que les roches argileuses sont formées de mélanges de minéraux argileux auxquels viennent s'ajouter des minéraux allogènes (quartz, feldspath, micas, minéraux lourds, oxydes de tungstène, sulfate de Baryum,...).

Il existe une certaine ambiguïté dans la définition du terme argile. Les céramistes nomment argiles, des roches dont la propriété essentielle est la plasticité. Celle-ci est d'autant plus élevée que la finesse des grains est plus grande. Cette finesse confère aux argiles leurs propriétés colloïdales.

Du point de vue chimique, les argiles sont des silicates d'aluminium contenant en outre des cations alcalins, alcalino-terreux et du fer,...

Actuellement, par les progrès techniques des méthodes physiques d'analyse (analyse thermique, radio-cristallographie), on s'accorde à considérer les argiles comme des silicates de structure cristalline bi-dimensionnelle phylliteux: en feuillets) ou monodimensionnelle (fibreuse) existant à l'état extrêmement divisé et ayant des propriétés colloïdales.

#### Exploitation des terres décolorantes.

Les terres décolorantes comprennent deux groupes ; les terres naturelles et les terres artificielles. Parmi les terres naturelles, on distingue les terres brutes utilisées sans aucune préparation et les terres naturelles

dotés qui sont obtenues par lavage, léxigation et tamisage des terres brutes. La première terre décolorante naturelle a été utilisée en Angleterre pour le dégraissage des tissus au foulard, ce qui a permis de constater l'action épurante sur la graisse. On compte parmi les terres décolorantes naturelles des hydrasilicates, des acides siliciques, des terres japonaises, des argiles, des kaolins, etc...

Les gisements les plus importants actuellement en exploitation se trouvent aux Etats-Unis (par exemple à Benton en Arkansas, d'où le nom de bentonite, en Floride, etc) et en Allemagne (Rosswenw en Saxe, Westerwalde en Silésie, mais surtout Moosburg en Bavière). Comme terres décolorantes, on distingue : la bauxite, la bentonite,...

L'exploitation des gisements est relativement facile. L'extraction se fait soit à la mine, soit par enlèvement à la main.

#### La préparation des terres décolorantes.

On utilise un procédé simple : la terre en mottes est broyée dans des broyeurs à rouleaux (ou d'autres types de broyeurs), puis criblée ou tamisée, lavée s'il le faut et ensuite séchée.

Si les terres sont obtenues directement sous forme activée (en Allemagne par exemple), on utilise des procédés chimiques de préparation. Le principe du procédé est l'attaque des terres brutes par les acides minéraux, ce qui élimine le carbonate de calcium, le fer et l'aluminium. Il en résulte une augmentation de l'activité des terres, que l'on explique actuellement par l'échange d'ions de la série alcaline et alcalino-terreuse et du troisième groupe du système périodique, contre des ions d'hydrogène.

#### L'activation acide.

Ce mécanisme d'activation a fait l'objet de nombreuses études dans le monde (13). Cependant, il n'existe toujours pas de théorie universelle concernant le mécanisme physico-chimique d'un tel traitement (14).

La difficulté de trouver une telle théorie réside dans le fait que plusieurs facteurs varient en même temps ; nous pouvons citer par ces facteurs :

- La nature du sorbant ;
- " " de la quantité des impuretés ;
- La granulométrie du sorbant ;

- La concentration de l'acide ;
- La durée de l'activation ;
- La température d'activation.

Il faut noter que la réaction avec l'acide se fait en général à température plus élevée (environ 100°C) ; on utilise surtout HCl et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Il importe que les terres traitées à l'acide soient soigneusement lavées. La teneur en acide doit être réduite à 0,05 % et moins, si l'on veut éviter les difficultés lors de l'utilisation ultérieure de la terre. Souvent, le traitement à l'acide est suivi d'un traitement par des alcalis dilués.

Après le lavage des terres, il y a séchage jusqu'à une teneur d'eau déterminée qui joue un grand rôle dans l'efficacité des terres et ne doit pas tomber au-dessous d'une certaine limite.

Il s'agit là de l'eau de constitution, tandis que l'eau retenue par adsorption doit être maintenue en quantité aussi réduite que possible par le stockage à sec des terres. Cette teneur en eau serait inférieure à 1 %.

Il faut que le séchage soit mené prudemment pour éviter l'élimination de trop grandes quantités d'eau de constitution (12).

#### - Activation thermique.

C'est la méthode la plus simple. Le chauffage d'une argile à une Température  $T = 105^{\circ}\text{C}$  permet l'élimination de l'eau de mouillage. Une augmentation de la température provoque le départ de l'eau de constitution, l'élimination des carbonates et au-delà de  $T = 900^{\circ}\text{C}$ , on assiste à une destruction de la structure cristalline de la montmorillonite (14).

Nous assistons alors à une variation de surface spécifique et par conséquent de la capacité de sorption.

La température optimale d'activation favorable d'un échange de cations dépend de plusieurs facteurs (15).

Nous citerons par exemple :

- La composition minérale du sorbant ;
- La quantité et la qualité du sorbant ;
- La nature des cations échangeables.

Dans ce domaine, des travaux ont été effectués(14).

Les résultats obtenus diffèrent d'une argile à une autre.

La température optimale se situe environ dans l'intervalle (120 - 500°C).

Autres modes d'activation :

Comme autres modes d'activation, nous pouvons citer :

- Activation hydrothermale ;
- " par les acides organiques (ex : CH<sub>3</sub> COOH) ;
- " par radioactivité ;
- " par ultrasons ;
- " par un courant haute tension.

#### Revivification des terres décolorantes usagées.

Les terres décolorantes usagées qui ont perdu leur pouvoir adsorbant par l'adsorption de substances organiques, peuvent être régénérées. Les procédés de revivification varient suivant la sensibilité de la terre.

Comme l'affaiblissement d'une terre est en général lié à une perte d'eau de constitution, les procédés de régénération thermique tels que par exemple la calcination sont peu appropriés.

La bauxite les supporte bien, mais elle est peu efficace. On utilise souvent l'extraction par les solvants organiques, le traitement à la vapeur d'eau surchauffée ou la calcination oxydante à température aussi basse que possible avec lavage immédiat par les acides minéraux (12).

#### La bentonite.

La bentonite est une dénomination de la montmorillonite dont elle contient au moins 75 % ; sous sa forme naturelle, la bentonite est une roche tendre, friable, onctueuse au toucher de teinte blanche, grise ou légèrement teinte de jaune.

La montmorillonite est douée de capacité de gonflement dans certains liquides et en particulier dans l'eau, lui permettant de fixer 1 à 15 fois son volume d'eau (16) ; et aussi d'une capacité de fixation de cations comparable à celle de tous les échangeurs d'ions naturels par la réaction :



X : anion

M : échangeur.

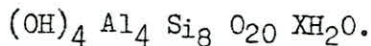
### Structure de la Montmorillonite :

Les particules de Montmorillonite résultent de l'empilement de feuillets élémentaires.

Des études ont permis d'admettre qu'actuellement le feuillet est constitué par l'enchaînement dans le plan horizontal de " Maille ".

Les argiles présentent comme de nombreuses autres substances des propriétés de sorption (17).

La Montmorillonite a pour structure :



. Activation de la bentonite au laboratoire :

La bentonite utilisée a pour caractéristiques :

- . Gisement : Hammam Boughrara.
- . Réserves du gisement : 8179,4 Milliers de Tonnes.
- . Couleur : Gris-clair.
- . Toucher : **doux**

Pour améliorer les capacités sorptionnelles du sorbant, nous avons fait appel à l'activation chimique, cette dernière a été réalisée avec deux acides minéraux ( $\text{H}_2 \text{SO}_4$  et  $\text{HCl}$  à 5 %).

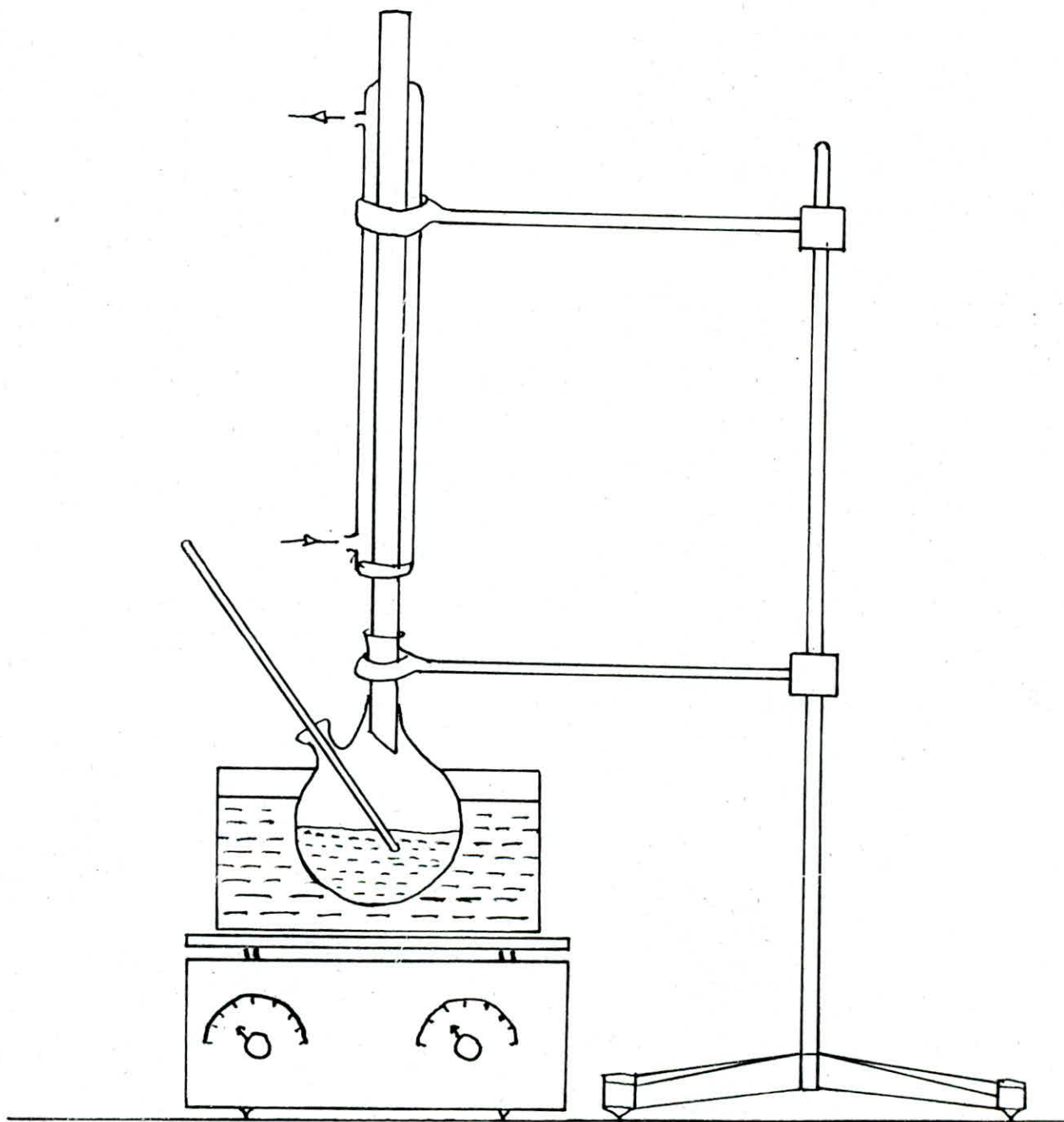
Préalablement, la bentonite a été broyée et tamisée, les fractions inférieures à 200  $\mu\text{m}$  ont été recueillies.

Après un séchage à  $T = 105 - 110^\circ\text{C}$ , à poids constant, nous avons procédé à l'activation acide de l'échantillon d'argile (voir Schema n° 1).

Les conditions opératoires :

- Granulométrie : 200  $\mu\text{m}$ .
- Quantité de bentonite : 160 grs.
- Temps de contact : 6 heures.
- Température de contact :  $98^\circ\text{C}$ .
- Agitation magnétique continue.

La bentonite ainsi activée a été par la suite lavée avec de l'eau distillée et ce, jusqu'à disparition des ions  $\text{SO}_4$  et  $\text{Cl}$  introduits lors de l'attaque acide, la vérification a été faite par le biais de  $\text{AgNO}_3$  pour  $\text{HCl}$



Appareil d'activation acide.

et  $BaCl_2$  pour  $H_2 SO_4$ .

Les masses adsorbantes, nécessaires à un bon traitement de finition, ainsi prêtes, nous pouvons maintenant définir expérimentalement les conditions opératoires optimales du contact huile-terre.

Dans le but de déterminer les conditions optimales de l'adsorption sur terre, nous avons choisi de jouer sur les divers paramètres suivants :

- Qualité de la bentonite.
- Quantité de bentonite.
- Température de contact huile-terre.
- Temps de contact huile-terre.

L'influence de ces facteurs a été étudiée sur l'huile ayant subi la neutralisation.

- Optimisation de la meilleure terre.

Nous avons fait subir à l'échantillon d'argile de granulométrie 200  $\mu m$ , trois types de traitement que nous résumerons ainsi :

- type 1 : bentonite naturelle séchée à  $T = 105 - 110^\circ C$ .
- type 2 : bentonite activée avec  $HCl$  5 %.
- type 3 : bentonite activée avec  $H_2 SO_4$  5 %.

Les contacts huile-terre ont été réalisés sous les conditions opératoires suivantes :

- Quantité de terre de chaque type : 10 grammes.
- Volume d'huile neutralisée : 80  $cm^3$
- Température de contact huile-terre :  $80^\circ C$ .
- Temps de contact huile-terre : 40 minutes.
- Agitation continue : 500 Tr/mm.

Après adsorption, l'huile filtrée a été analysée par colorimétrie.

Les résultats obtenus exprimés en pourcentage de transmission sont regroupés dans le tableau n°9

Qualité de terre	Type 1	Type 2	Type 3
% de Transmission	0,2	17,5	0,5



Tableau n° 9 : " Détermination de la meilleure terre ".

En se basant sur le pourcentage de transmission d'une huile neuve (% T = 40), il s'avère que l'huile ayant subi un passage sur la bentonite type 2 soit la plus proche.

La terre activée avec l'acide chlorhydrique répond le mieux à nos aspirations.

Optimisation de la quantité de terre.

Pour trouver la quantité de bentonite traitée à l'acide chlorhydrique 5 %, utile pour une bonne adsorption, nous avons choisi les valeurs suivantes :

Masse de bentonite (grammes) : 5 - 10 - 25.

Les trois contacts ont été effectués sous les conditions ci-dessous :

- Volume d'huile neutralisée : 80 cm<sup>3</sup>.
- Température de contact huile-terre : 80°C.
- Temps de contact huile-terre : 40 mn.
- Agitation continue : 500 tr/mn.

L'analyse colorimétrique (en % de transmission) a donné les résultats consignés dans le tableau suivant :

Quantité de bentonite (gr)	5	10	25
% de Transmission de l'huile filtrée	0,2	17,5	1,0

Tableau n° 10 : Détermination de la quantité de terre optimale.

Notre but étant toujours de se rapprocher de l'huile neuve, la quantité de terre fixée à 10 grs, répond le mieux à cet effet.

- Optimisation de la température de contact huile-terre :

Dans cette partie, nous avons étudié la température nécessaire à un bon contact entre l'huile et la bentonite.

Pour le facteur considéré, les valeurs suivantes ont été choisies :

Température de contact (°c) : 40 - 80 - 100.

Les expériences ont été réalisées pendant 40 mn, sous agitation continue de 500 Tr/mn. Le volume d'huile neutralisée est maintenu égal à 80 cm<sup>3</sup> et la quantité de bentonite traitée avec HCl 5 % à 10 gr.

Les résultats obtenus par colorimétrie sont les suivants :

Température de contact	40	80	100
% de transmission	0,2	17,5	1,5

Tableau n° : " Détermination de la température de contact optimale ".

Il va de soit que l'échantillon traité à 80°C a le meilleur pouvoir de transmission : c'est la température que nous allons considérer.

Optimisation du temps de contact.

Nous avons étudié le temps nécessaire à un contact optimal de l'huile sur l'échantillon d'argile traitée avec HCl 5 %. Les valeurs suivantes ont été choisies :

Durée de contact (mn) : 20 - 40 - 90 - 120

Les expériences ont été menées sous les conditions suivantes :

- Quantité de terre type 2 : 10 gr
- Volume d'huile neutralisée : 80 cm<sup>3</sup>
- Température de contact huile-terre : 80°C
- Agitation continue : 500 tr/mn.

Les pourcentages de transmission obtenus : sont au tableau ci-après :

Temps de contact (mn)	20	40	90	120
% de transmission	0,4	17,5	0,7	13

Tableau n° : " Optimisation du temps de contact ".

Le pourcentage de transmission de l'huile neuve étant de 40 %, d'après les valeurs du tableau ci-dessus, la valeur de 17,5 % pour un temps de contact de 40 minutes est la plus proche de la valeur voulue ; c'est ce temps que nous allons considérer.

Les paramètres étant optimisés, nous allons faire passer le filtrat de l'huile neutralisée après déshydratation sur terre ; les conditions opératoires pour cette opération sont :

- Volume d'huile neutralisée : 1500 cm<sup>3</sup>
- Type de bentonite : traitée au HCl 5 %
- Quantité de bentonite : 187,5 grs.
- Température de contact : 80°C
- Temps de contact : 40 mn
- Agitation magnétique : 500 Tr/mn.

Le montage utilisé est représenté sur la figure n°2.

Après refroidissement et décantation, l'huile a subi une analyse de différentes caractéristiques dont les résultats sont portés au tableau n°3.

ANALYSES	NORMES ASTM	RESULTATS
Densité d <sub>4</sub> <sup>15</sup>	D 1298	0,8819
Viscosité (cst) 40 °c 100 °c	D 445	151,35
Indice de viscosité (IV)	D 2270	28,66
viscosité ENGLER (à 50°C)	Conversion	144 16
Point éclair (°c)	D 92	226
" de feu (°c)	D 92	238
" d'écoulement	D 97	-15
" d'aniline	NF 07 021	114
TAN (mg koh/gr)	D 664	0
TBN (mg koh/gr)	D 2896	0
Teneur en eau (% vol)	D 95	1,6
" en sédiments (% Pds)	D 473	0,89
carbone Conradson(%pds)	D189	1,14

Tableau n° 9 Valeurs des différentes caractéristiques de l'huile après le passage sur terre.

- Valorisation de l'huile régénérée :

Une fois l'huile régénérée nous avons pensé à une réutilisation de cette huile; soit comme huile lubrifiante de nouveau soit comme combustible pour ce faire nous avons choisi deux types de substance

Une huile lubrifiante la S.A.E 20W50 et un combustible de Gas-oil.

Des mélanges à différentes proportions ont été préparés nous avons analysés les différentes caractéristiques que l'on compare aux produits que l'on veut obtenir.

1- Mélange huile neuve-huile régénérée : (HN-HR) :

Quatre échantillon ont été préparés à :

Le tableau ci dessus nous donnera donc une idée sur une réutilisation possible de l'huile régénérée mélangée à de l'huile neuve.

En prenant la fraction n° 4 nous remarquons que ces caractéristique

ne différent pas trop de l'huile neuve ainsi :

La densité est relativement proche de celle de l'huile neuve quand à la viscosité, bien qu'elle soit abaissée.

Pour cette fabrication nous remarquons que l'indice de viscosité lui-même ne diffère pas trop et sa valeur assez élevée lui permettr d'être utilisé en tant que lubrifiant pour moteur de voitures ou d'avions.

Quand au point d'éclair et de feu ils ont été abaissés ainsi la teneur en produit volatils a diminuée mais tout en gardant des valeurs assez élevées qui permettent un chauffage sans danger.

Quand au point d'écoulement la valeur trouvée est acceptable dans notre pays vue le climat chaud en été et doux en hiver qui n'atteind pas la valeur de -18 dans une bonne partie de notre pays.

Ce point d'écoulement donc a été conservé ainsi que le point d'anili

par contre ce que l'on remarque pourt cette fraction c'est la teneur en acide qui est assez élevée nous supposons que cette acidité est due a l'étape de neutralisation, dans le procédé, qui n'a pas été parf

Nous pouvons supposer a partie de cette fraction, que l'huile régénérée pourra contribuer avec l'huile neuve pour la lubrification des moteurs avec certaines dispositions à prendre.



## 2- Mélange combustible-huile régénérée :

Le combustible auquel nous avons pensé fut le gas-oil également quatre fractions ont été préparées et les résultats à comparer au gas oil sont reportée dans le tableau suivant :

F.P: point d'écoulement  
P.A: point d'aniline

En procédant par propriété nous remarquons que la densité des différents mélanges est acceptable en comparant à la densité requise pour un gas oil.

La viscosité est admissible pour certains fractions quand à la teneur en eau il va falloir penser à une désydratation de l'huile régénérée malgré les différentes opérations d'élimination d'eau, cette dernière n'a pas entièrement disparue ceci est dû peut être au taux initial élevé.

Le point éclair quand à lui se trouve dans le domaine requis pour le gas-oil.

Par contre le point d'écoulement est trop bas pour les mélanges ceci peut être dû au fait que le point d'écoulement de l'huile régénérée est très bas ou peut être encore que le mélange G-O et huile régénérée a produit des corps ayant abaissé ce point d'écoulement. Quand à l'indice de cetane toutes les fractions ont respectées la norme requise.

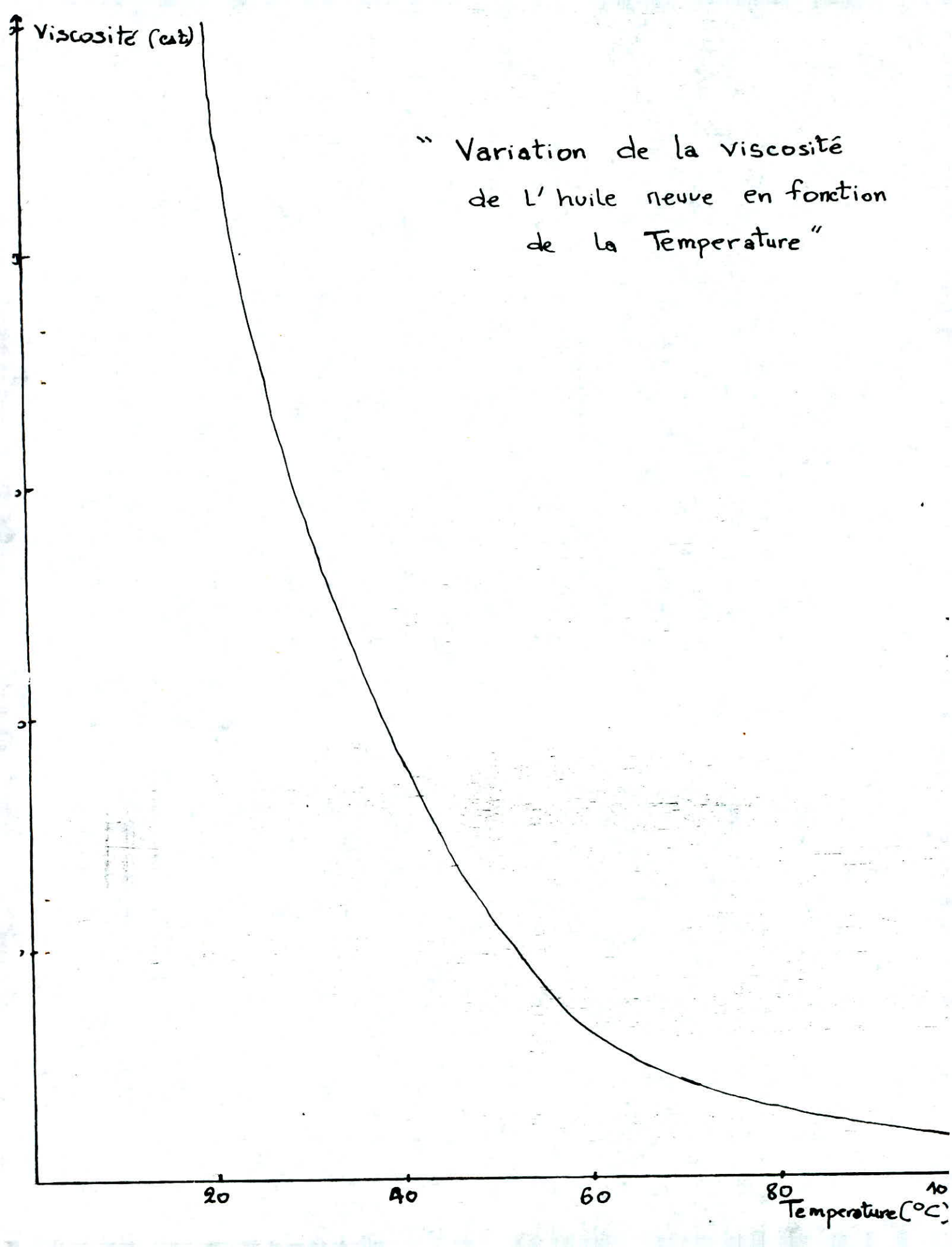
On peut supposer d'après ces brèves analyses que l'huile régénérée peut être mélangé à du gas-oil et contribuer ainsi dans sa fonction avec des proportions bien déterminées et certaines dispositions à prendre.

# Annexe

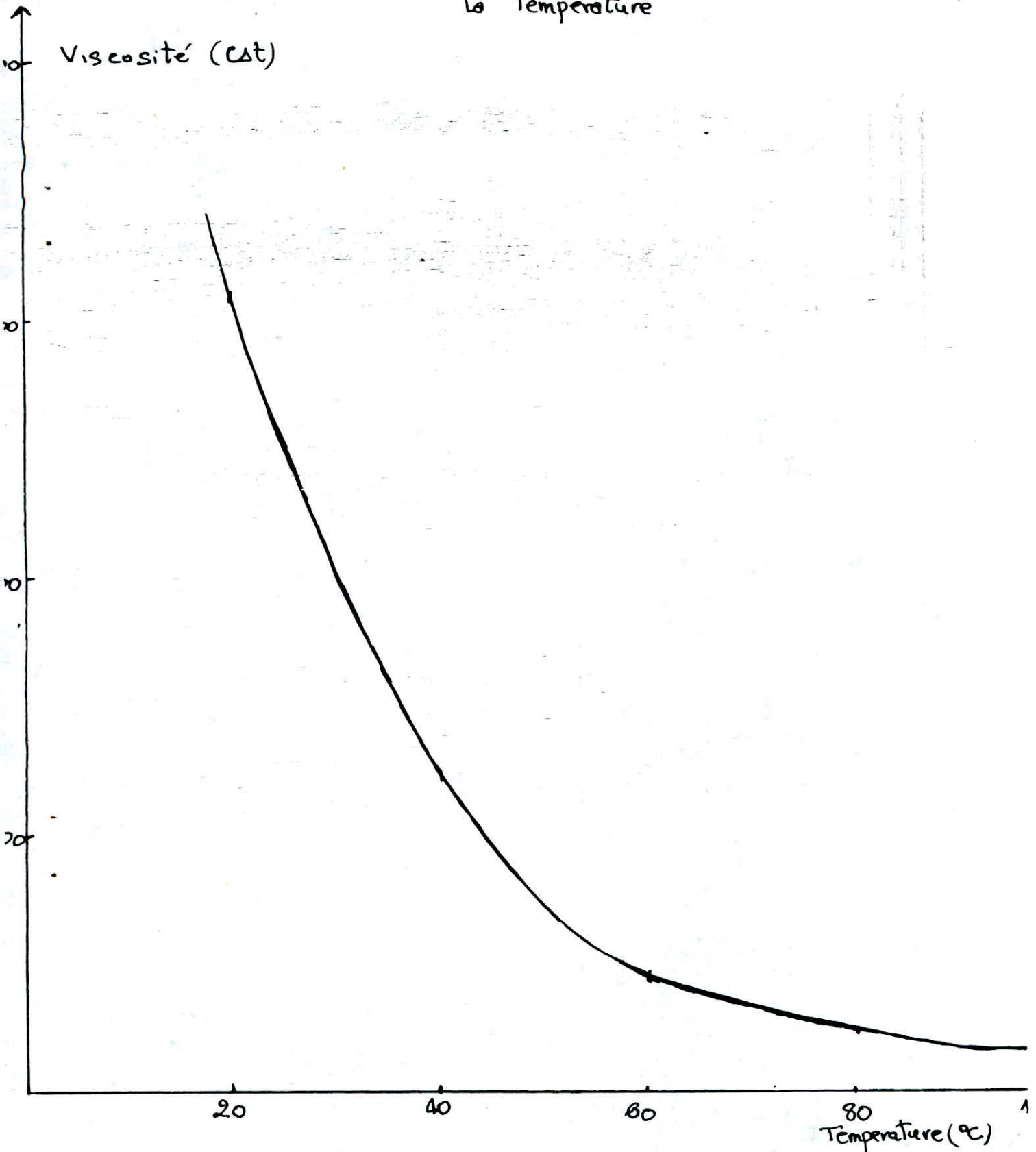




" Variation de la viscosité  
de l'huile neuve en fonction  
de la Temperature "

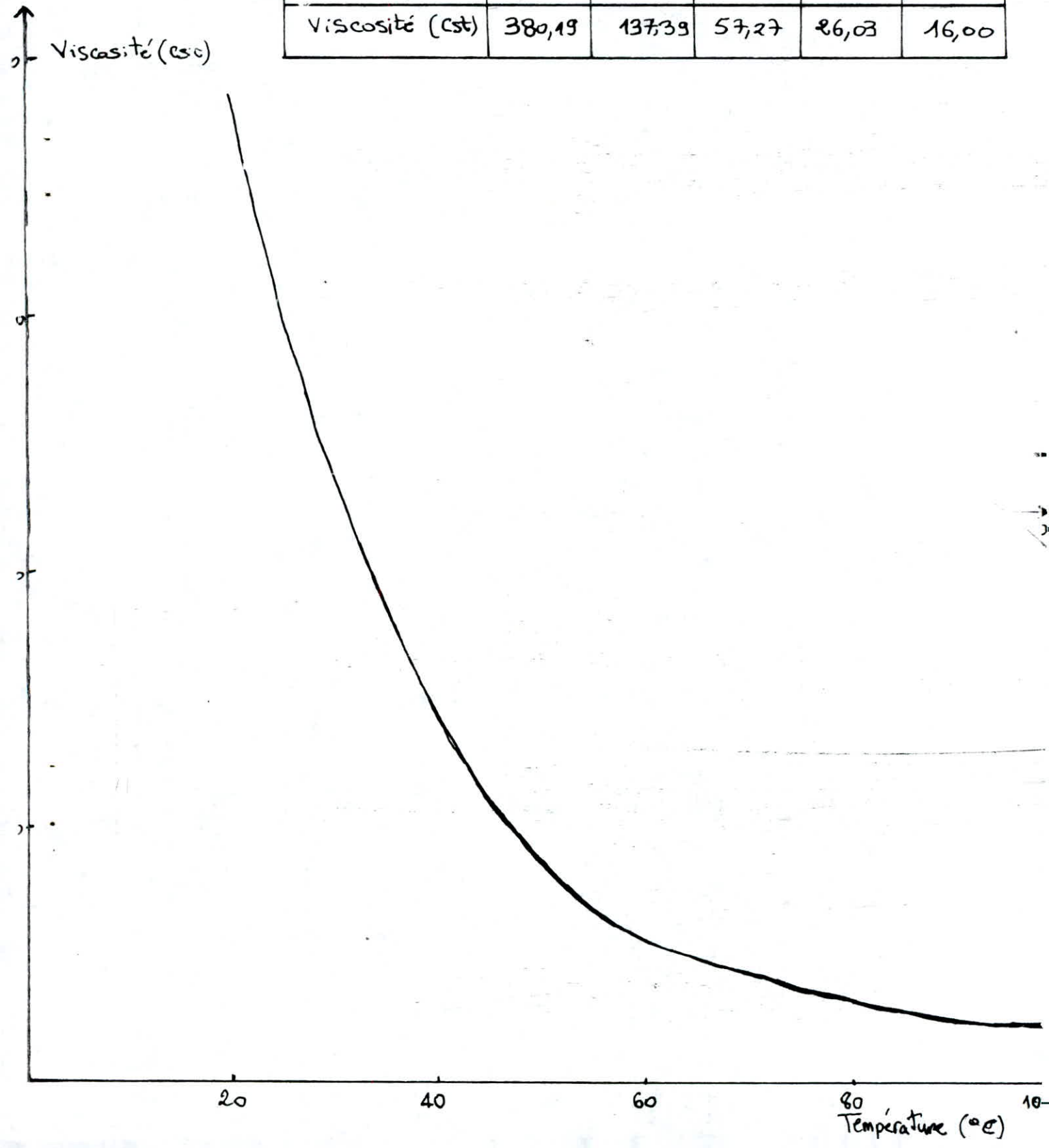


"Variation de la Viscosité de L'huile  
usagée brute en fonction de  
la Température"



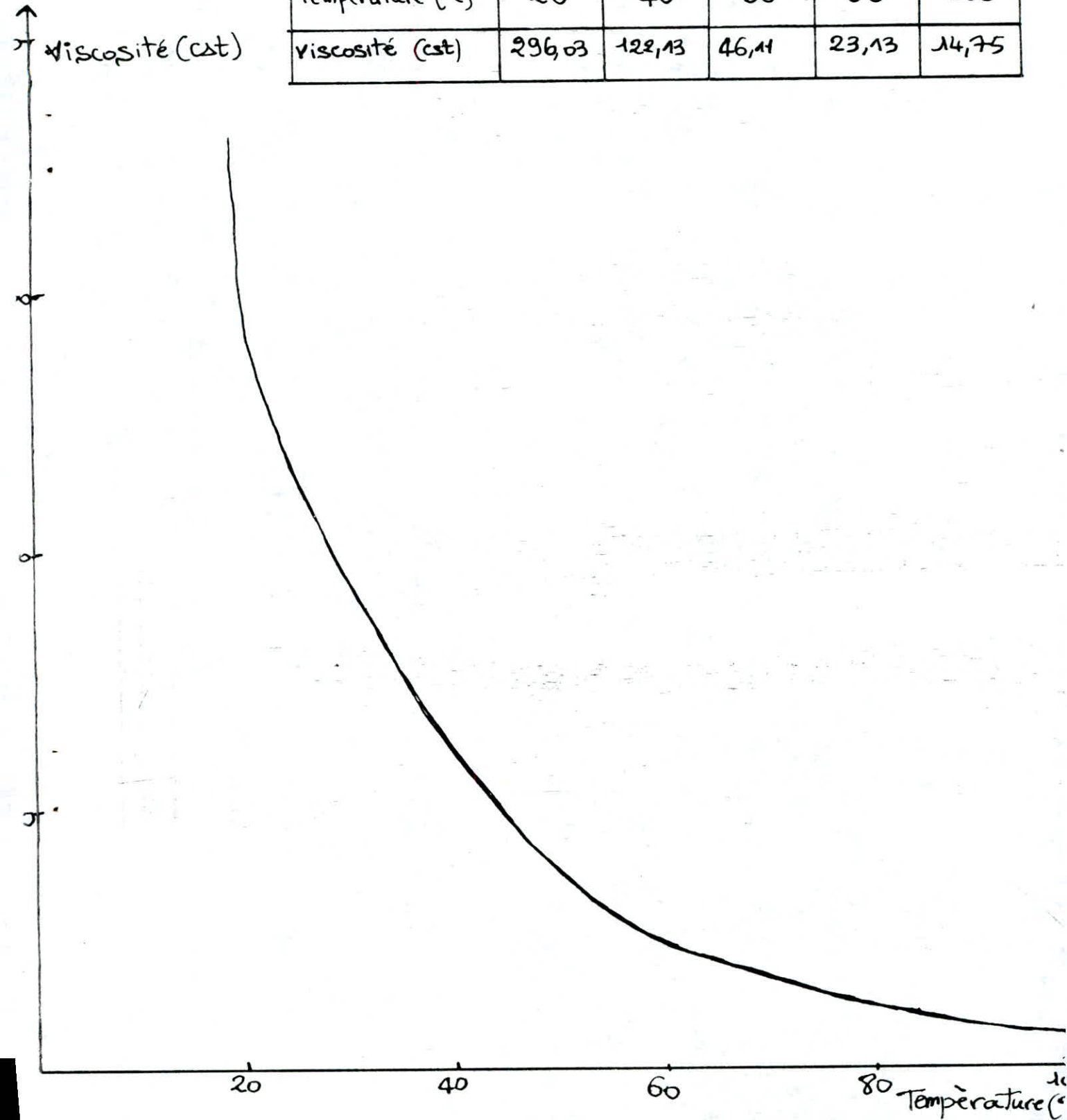
"Variation de la viscosité en fonction de la Température de l'huile déshydratée et dé-essenciée"

Temperature (°C)	20	40	60	80	100
Viscosité (cst)	380,19	137,39	57,27	26,03	16,00



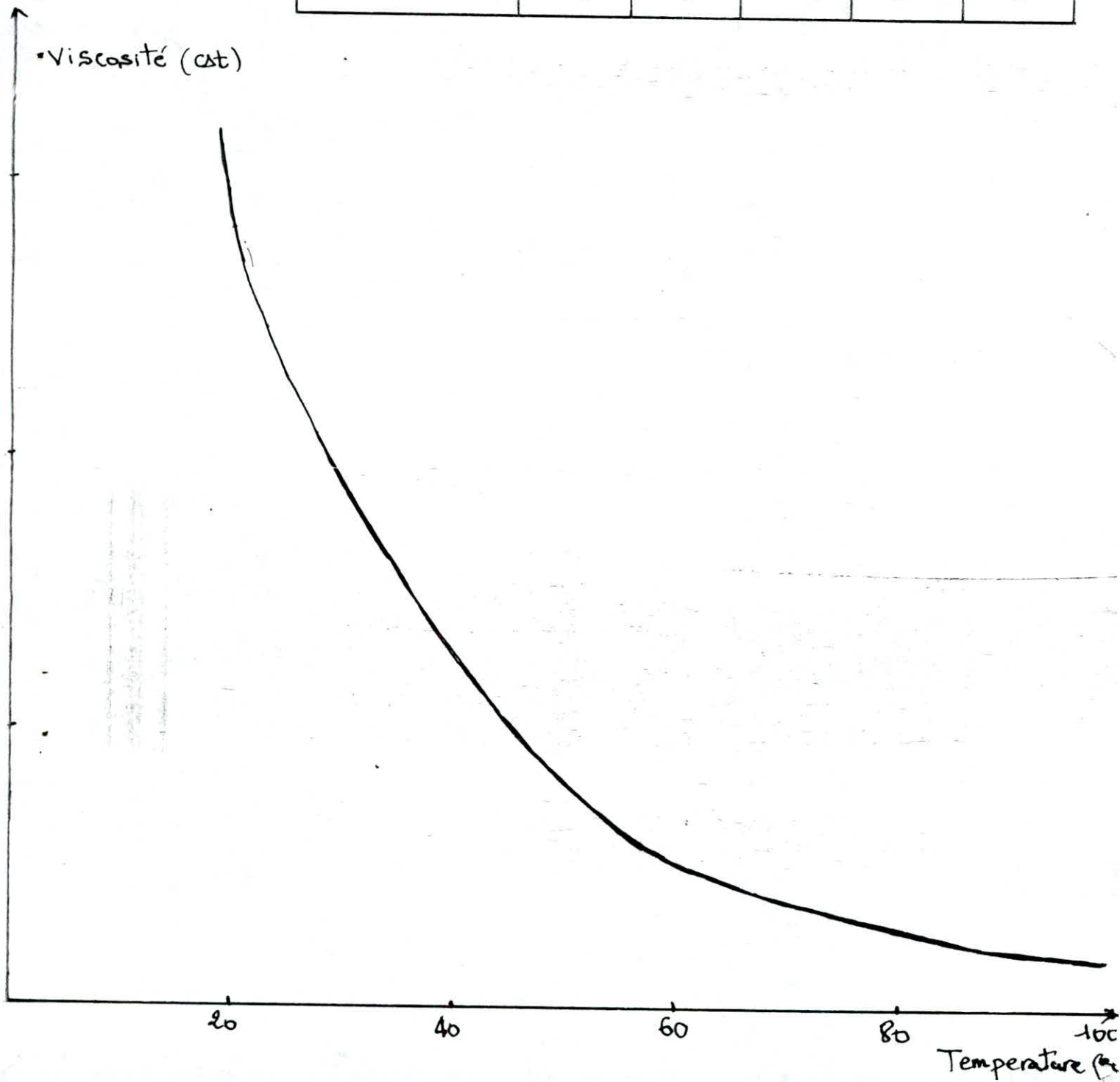
"Variation de la viscosité en fonction de la Température de l'huile acidifiée"

Temperature (°c)	20	40	60	80	100
viscosité (cst)	296,03	122,13	46,11	23,13	14,75



"Variation de la viscosité en fonction de la Température de l'huile neutralisée"

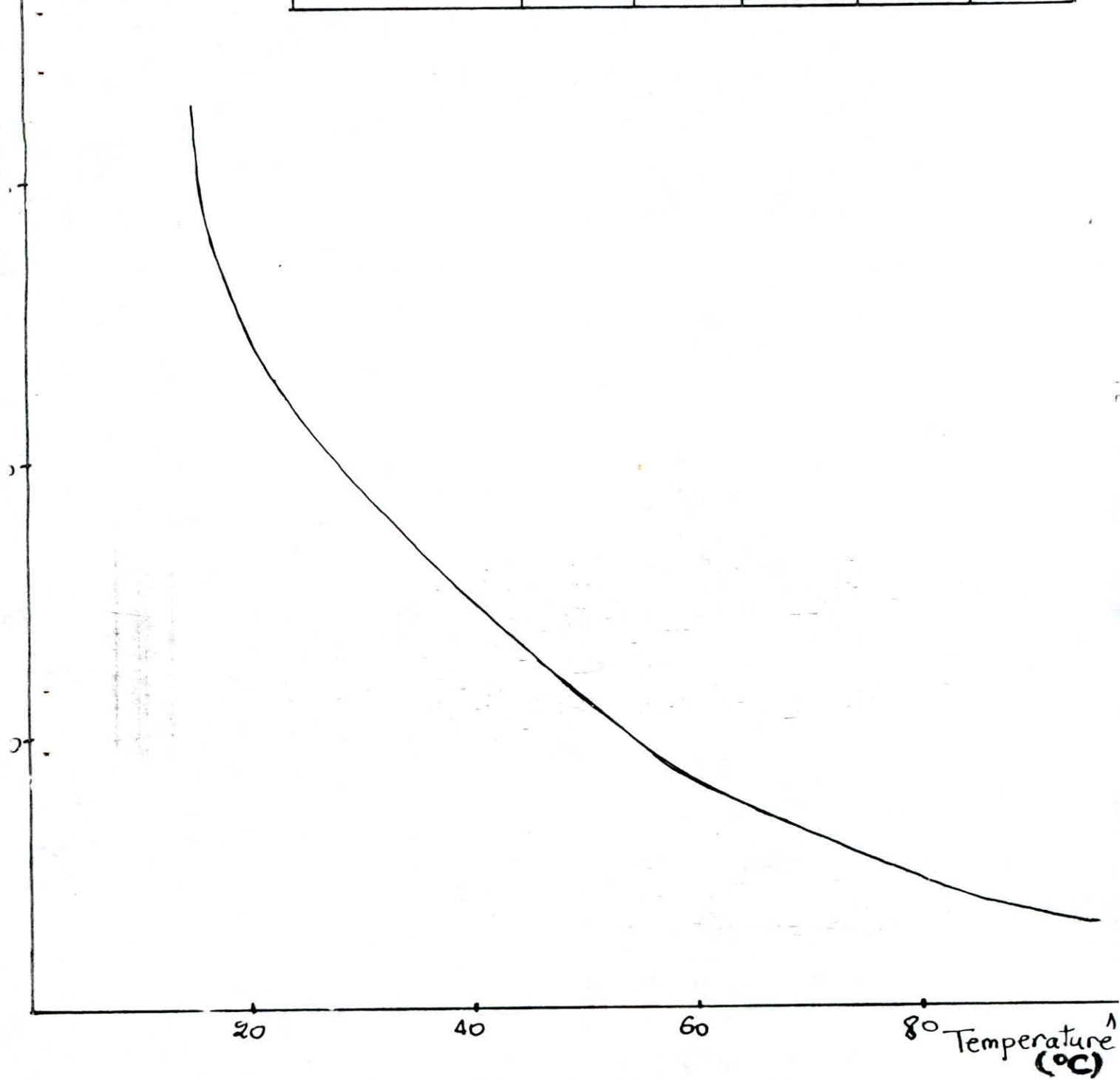
Temperature (°C)	20	40	60	80	100
Viscosité (cst)	283,17	123,5	53,36	28,12	18



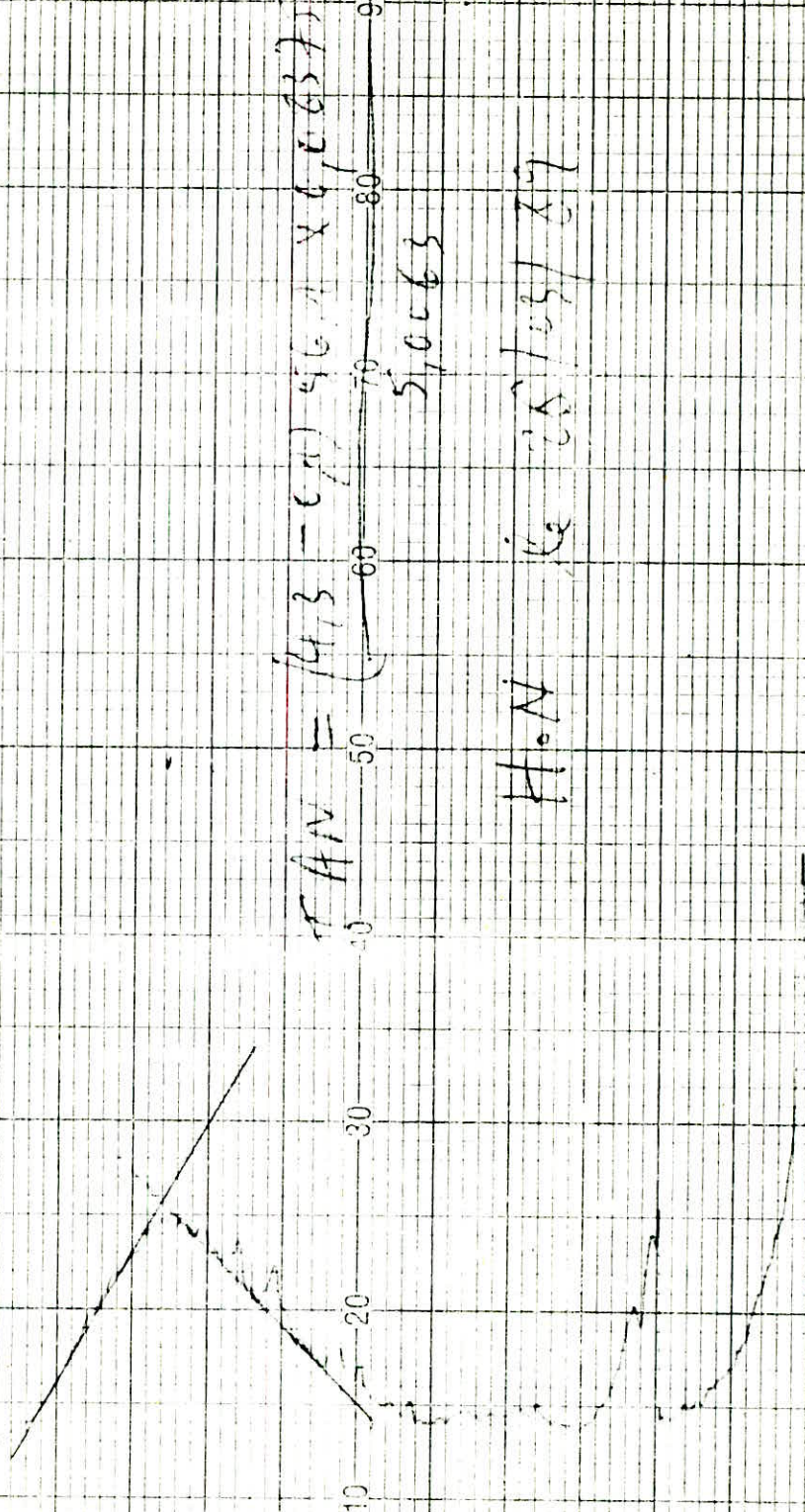
"Variation de la viscosité en fonction de la Température de l'huile régénérée"

Viscosité (cst)

Temperature (°C)	20	40	60	80	100
Viscosité (cst)	248,14	151,35	82,23	47,17	28,66



"Diagramme de détermination de la TAN de l'huile neuve"



TAN = (4,3 - 0,7) / 46,4 x 100 (0,637)  
5,0063

H.O.N. de 28/03/89

Sample / Probe  400 mm/100 % Vol.  200 ml  Reagent Electr. Range / Bereich Compensation Speed / Geschw. Auto-Control Vis. Dat.

POTENTIOMETER Metrohm Herisau Switzerland 6.2232.000





DIAGRAMME de determination de la TBN de l'huile neuve

$$TBN = 5.5 -$$

$$X 56.4 \times 1,16033$$

$$= 64.9$$

163/69

H.V. d.

10 20 30 40 50 60 70 80 90 100

0.5



Vis. Dat.

Speed/Geschw. Auto-Control

Ranger/Bar Compens

Reagent Electr

Sample/Probe

6.2232.000

Switzerland

Metric

POTENTIOMETER

400 100 Vol

100mm/100% Vol

12  
9  
6  
3

12  
9  
6  
3

12  
9  
6  
3

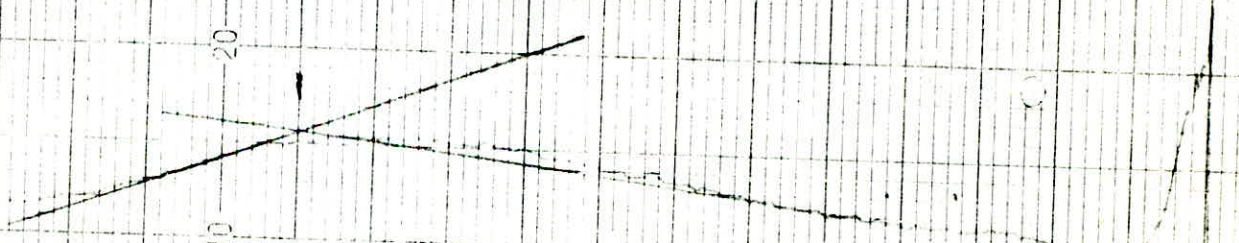
100  
90  
80  
70  
60  
50  
40  
30  
20  
10  
0

TMP 125/200/500/800/1500

5.5

100/100

H: 10/100/100



"Diagramme de détermination de la T.A.N de l'huile usagée brute"

100mm/100% Vol

PR/CL

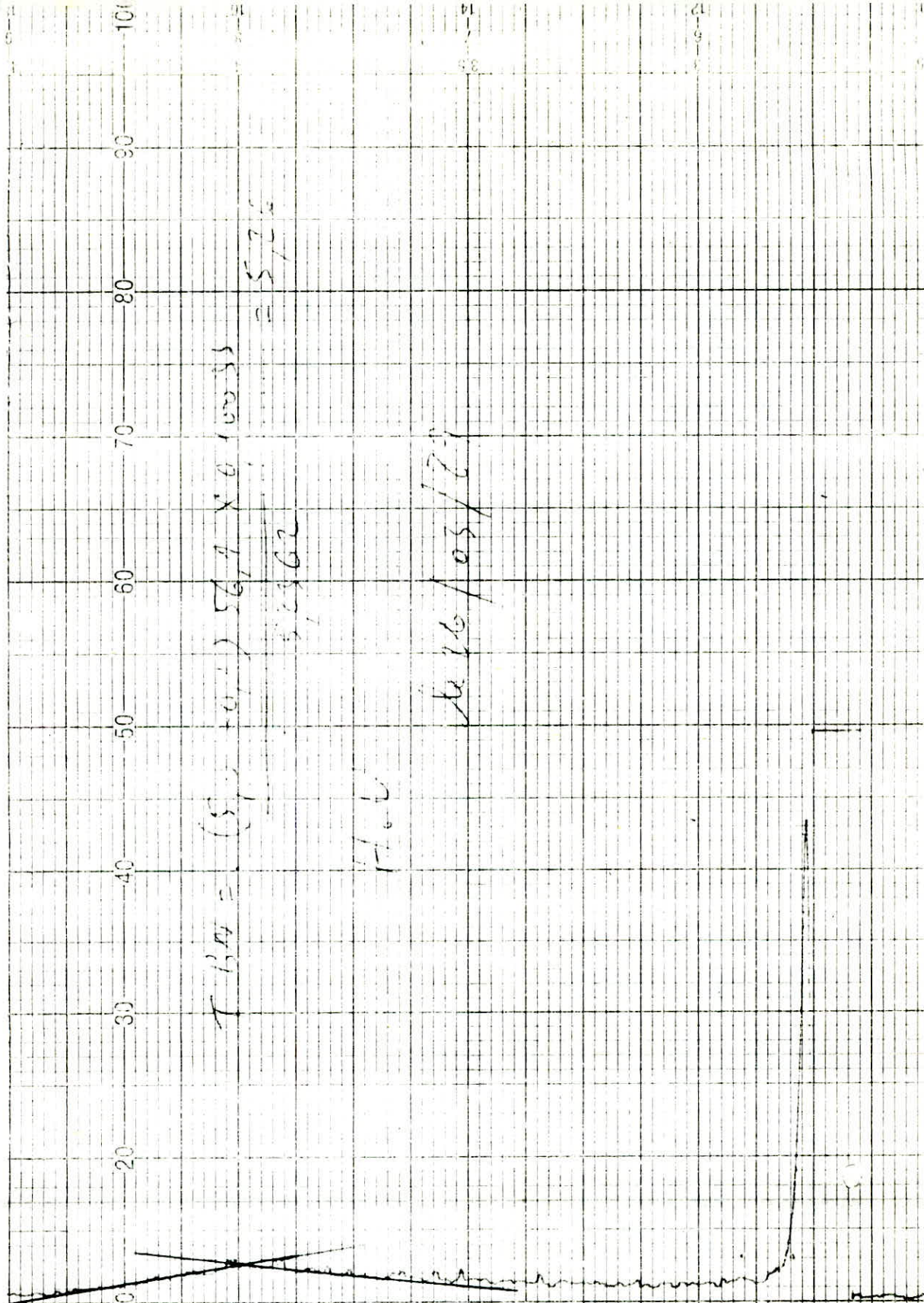
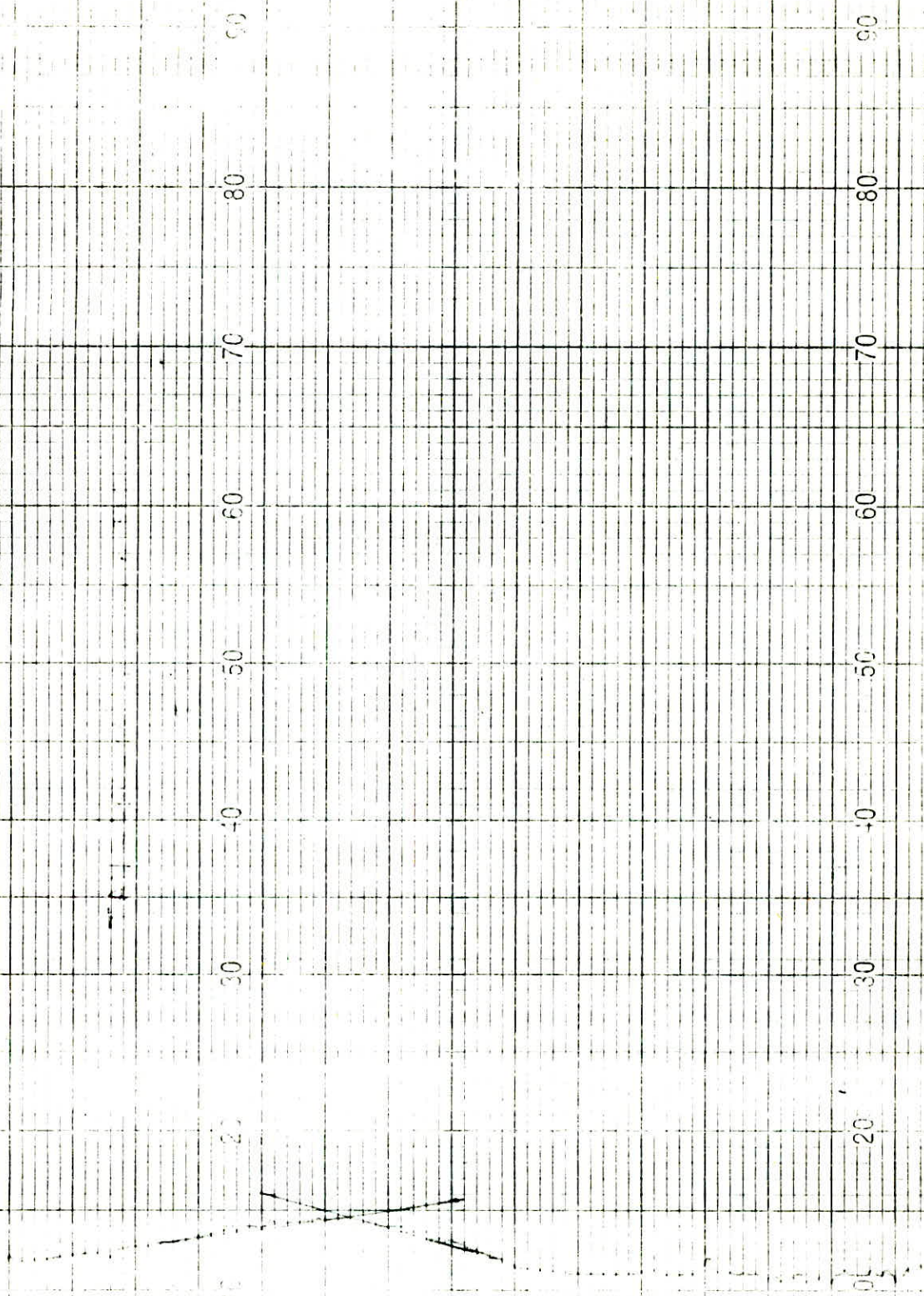


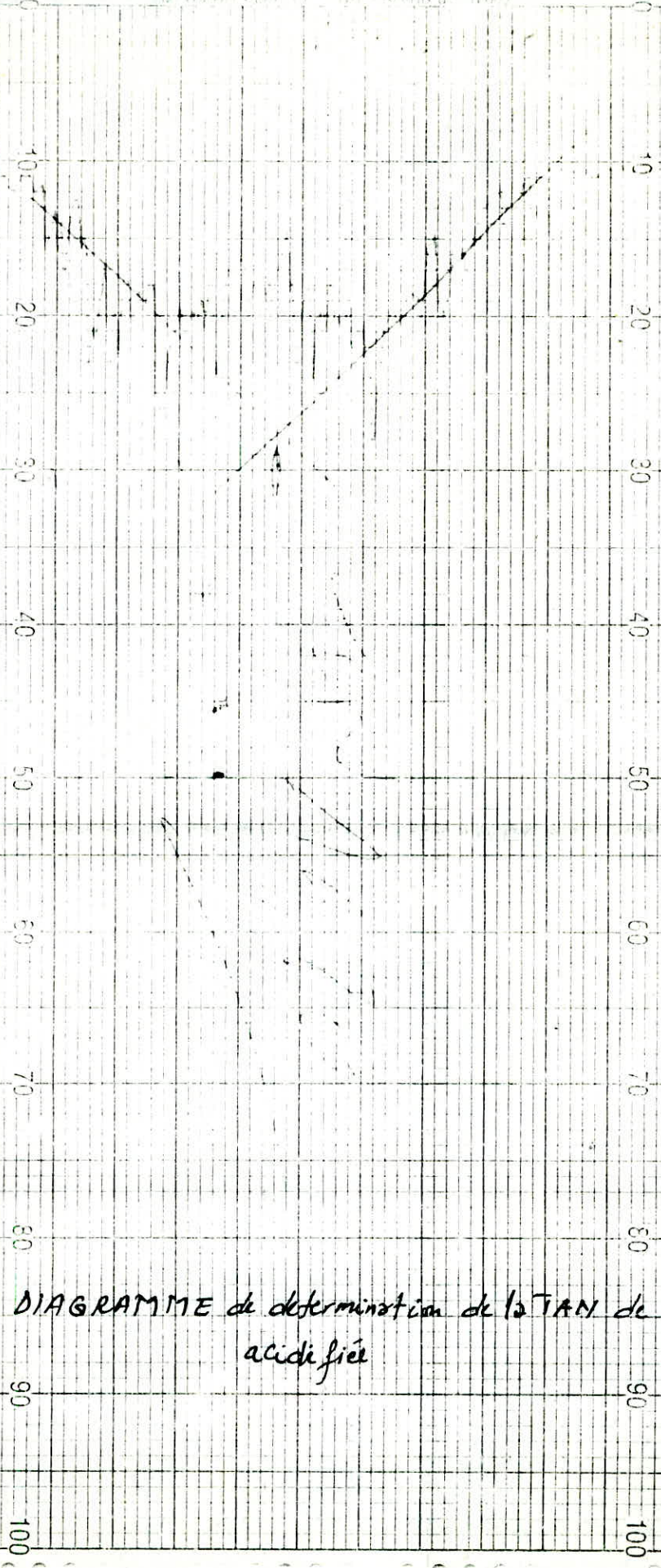
DIAGRAMME de determination de la TBN de l'huile  
 usagée brute

200mm/100% Vol



“DIAGRAMME de détermination de la TAN de l'huile deshydratée et de essence”

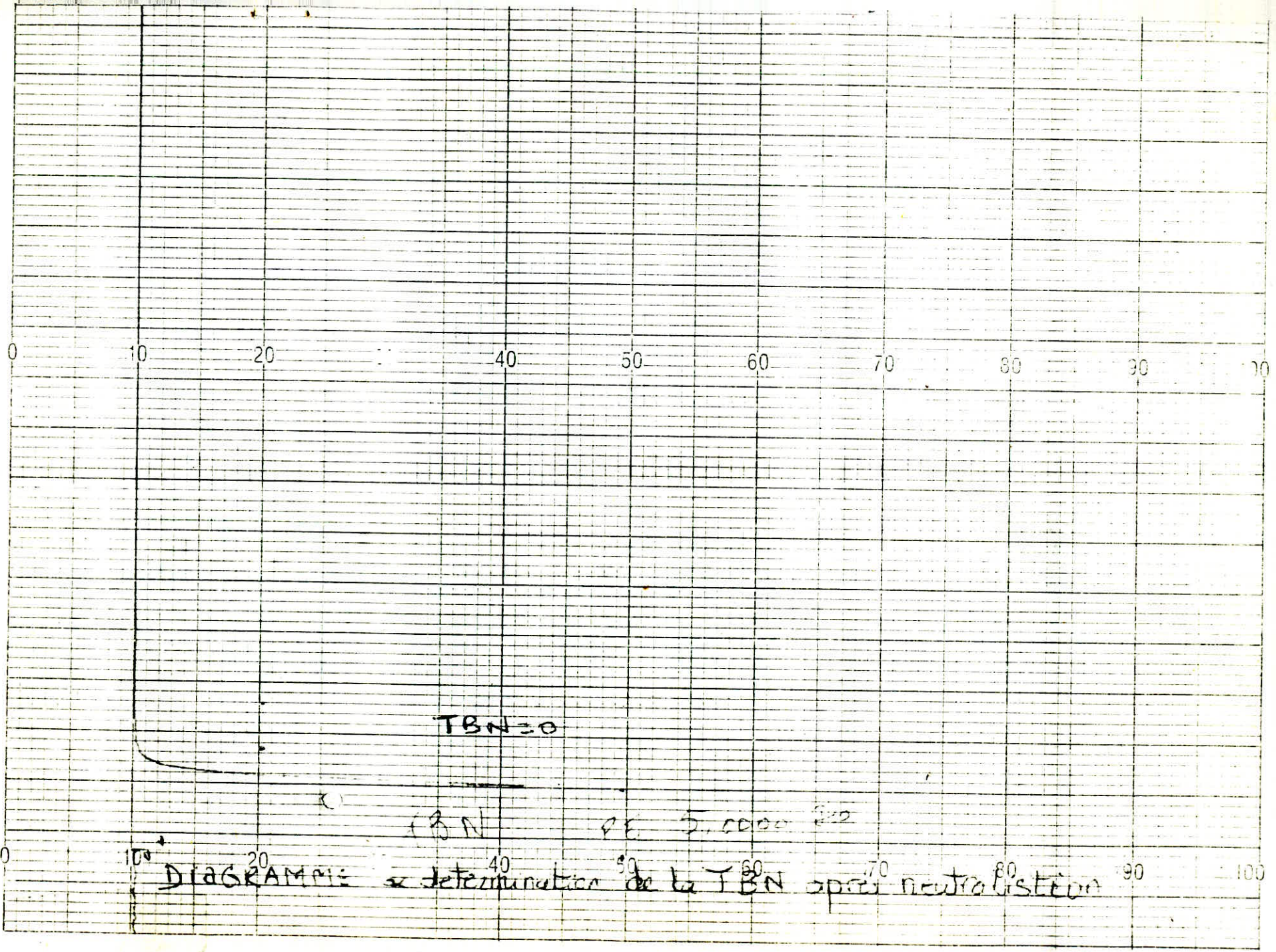
DIAGRAMME de détermination de la TAN de l'huile acidifiée



" DIAGRAMME de TAN de l'huile après neutralisation "

TAN = 0

P.E. Boscage



TBN=0

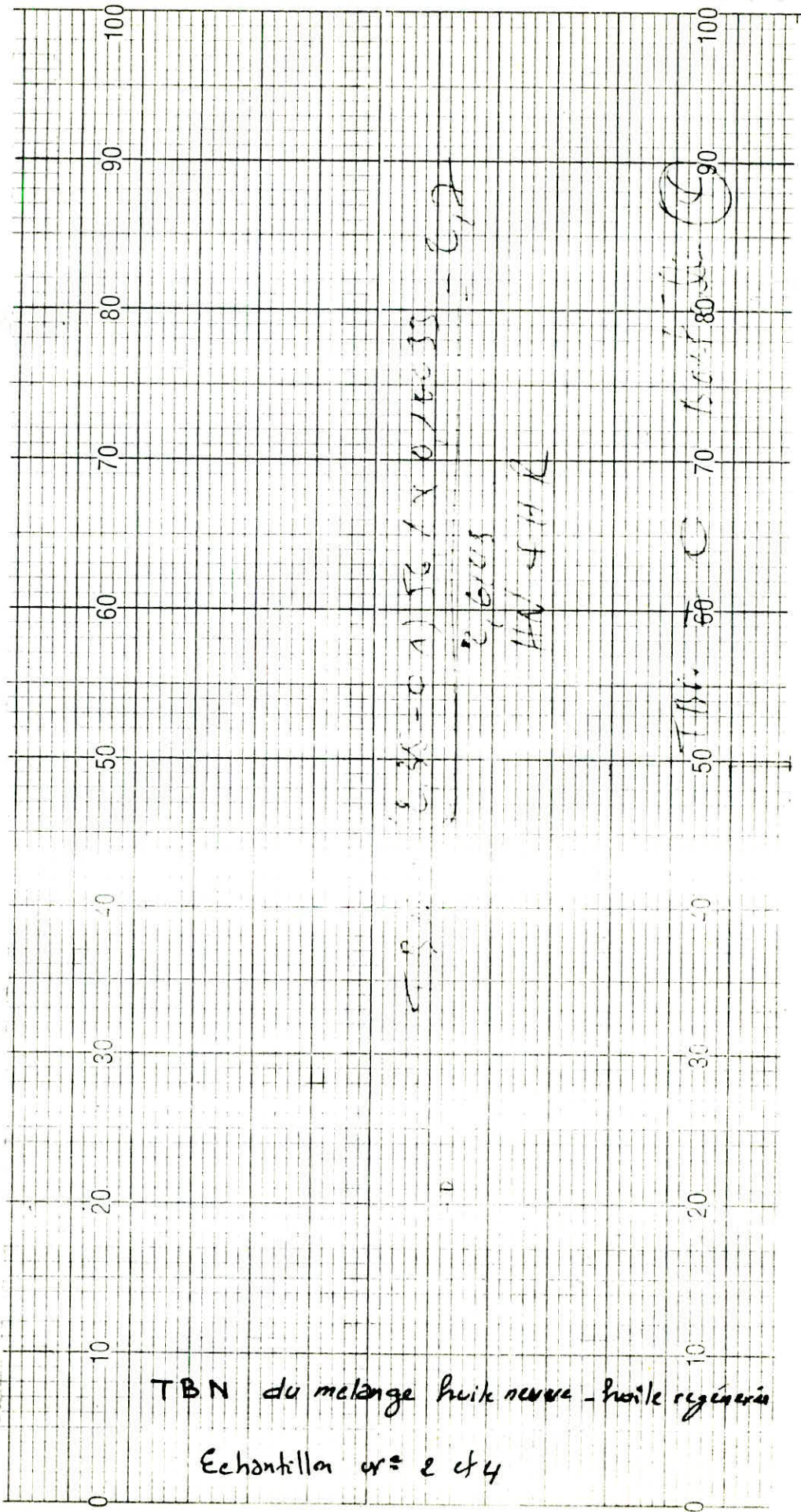
TBN

PE 5.000

DIAGRAMME de determination de la TBN apres neutralisation

TBN du mélange huile neuve - huile régénérée

Echantillon n° 2 et 4





# la Distillation sous-vide

la distillation a pour but de séparer les différents hydrocarbures en fonction de leur température d'ébullition. Les fractions issues de cette distillation, sont ensuite analysées. La distillation a été réalisée sous pression réduite et portée sur l'huile usagée brute la SAE 20W50.

a - Détermination des % Volumiques, l'indice de réfraction, la densité et le point d'aniline:

les résultats obtenus sont reportés sur le tableau suivant:

fraction n°	% Volumique	Température (°C)	Pression correspondante	Température correspondante à la Pression	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	P. Aniline (°C)
1	30	97 267	2 mm	270 - 480	1,4770	0,8690	98
2	20	267 286	2 "	480 - 500	1,4800	0,8719	100
3	25	286 315	2,2 "	500 - 535	1,4810	0,8725	106
4	résidu	315 <sup>+</sup>	-	535 <sup>+</sup>	-	-	

b - Détermination de la tendance de chaque fraction:

Parmi les méthodes de détermination des masses moléculaires (agabaz, et corrélation), nous avons utilisés celle de M. Robat, qui donne une relation linéaire entre l'indice de réfraction, la densité et le point d'aniline:

$$M = 1705,15 n_D^{20} + 492,93 d_4^{20} + 4,553 P.A - 3287.$$

L'application de cette équation nous donne les résultats suivants:

n° fraction	1	2	3
M.M.	367	383	413

Comme les masses moléculaires sont supérieures à 200g, ce sont des fractions usagées, la méthode  $n_D^{20}$  s'avère la plus juste pour la détermination des compositions, les résultats de calculs sont:

fraction n°	% CA	% CN	% CP
1	1,3	38,9	59,8
2	3,9	34,7	61,3
3	4,5	31,8	63,6

avec  $\frac{1}{2}$  CA: pourcentage en aromatique  
 $\frac{1}{2}$  CN: " " naphténoque  
 $\frac{1}{2}$  CP: " " paraffénique

nous pouvons dire que les fractions ont des tendances parafféniques et pour affirmer cette supposition calculons le  $K_{up}$  défini par la formule:

$$K_{up} = \frac{\sqrt[3]{T(^{\circ}K)}}{\sum p G_{60}^{60}}$$

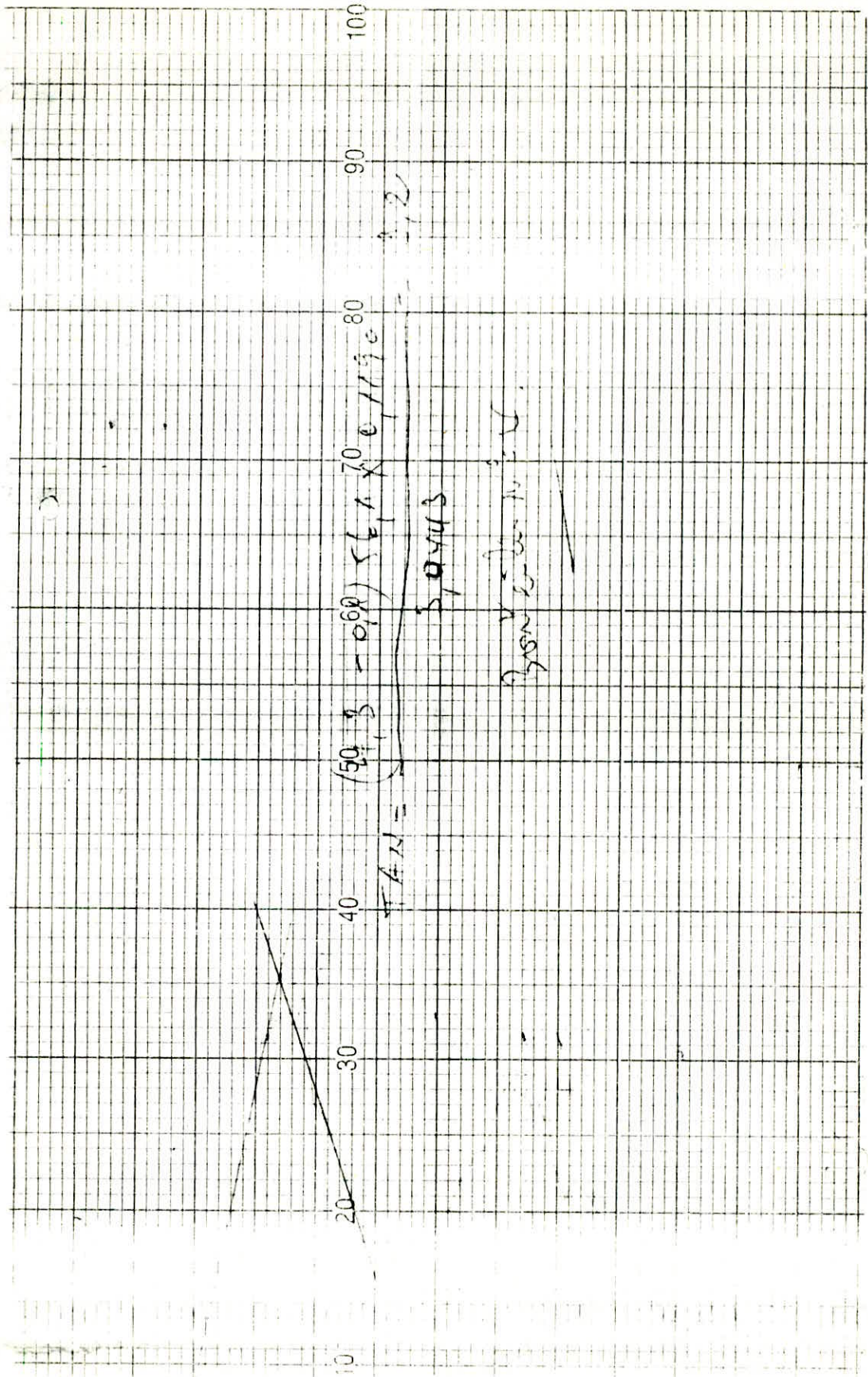
des résultats obtenus sont:

fraction no	$\sum p G_{60}^{60}$	T ( $^{\circ}C$ )	T ( $^{\circ}K$ )	$K_{up}$
1	0,8690	375	4167	12,12
2	0,8719	490	1374	12,75
3	0,8725	517,5	1423,5	12,89

on suppose que la fraction:

- n°1: possède une tendance à hydrocarbures mixtes.
- n°2 et 3: se part des paraffines normales et iso.

donc on pourra dire que l'huile usagée brute contient surtout des paraffines et des hydrocarbures mixtes, ce qui confirme la méthode 2, d, m.



TAN du mélange huile neuve - huile révisée  
 Echantillon n° 4

# Conclusion

Analyses	Normes ASTM	Huile neuve	Huile usagée	Huile déshydratée et de-résinée	Huile acidifiée	Huile neutralisée	Huile régénérée
Densité $d_4^{15}$	D1298	0,8800	0,8982	0,8966	0,8957	0,8862	0,8819
Viscosité (cP)	D445	178,00	123,50	137,39	122,13	123,5	151,35
		22,21	14,26	16	14,75	18	28,66
Indice de Viscosité	D2270	130	118	121	122	137	144
Viscosité Engler	Conv	13	9,2	12	9,3	10,5	16
Point éclair (°C)	D92	244	248	230	252	218	226
Point de feu (°C)	D92	282	268	254	274	234	238
Point d'écoulement (°C)	D97	-21	-24	-18	-18	-15	-15
Point d'Aniline (°C)	NF07021	116	108	107	107	107	114
TAN ( $\frac{mg KOH}{g}$ )	D664	3,94	5,25	4,1	11,7	0	0
TBN ( $\frac{mg KOH}{g}$ )	D2896	6,44	5,27	3,7	0	0	0
Teneur eau (% Vol)	D95	0	3	0,025	0,06	2,1	1,6
Point de sédiments (% pds)	D473	0	0,32	1,63	2,07	1,96	0,89
Carbon Conradson (% pds)	D189	0	3,30	3,37	0,497	0,39	1,14

"Evolution des différentes caractéristiques de l'huile ayant subi le traitement par le procédé Acide-Terre"

de travail que nous avons présenté est une contribution à l'étude de la régénération de huiles.

Nous avons appliqué pour cela, un procédé connu : c'est le procédé Acide-Terre à une huile lubrifiante moteur, ceci afin d'élaborer un modèle d'étude.

Des problèmes ont été rencontrés à différentes étapes, problèmes qu'il semble intéressant de signaler :

Le premier d'entre eux, réside déjà au niveau de la collecte (1<sup>re</sup> étape reçue) car le choix fut limité à une huile usée à 7000 km, elle-ci étant pratiquement indisponible, la collecte en elle-même, nous prit donc beaucoup de temps.

En passant aux expériences, l'étape de caractérisation aurait pu être complétée par une étude détaillée (CPG, IR...) des fractions issues de la distillation sous vide, mais déjà cette dernière n'était pas évidente ; l'huile étant un produit lourd, sa distillation nous a posé des problèmes.

Cette étude nous a permis de déterminer les paramètres optima pour l'étape attaque acide, et ceux du passage sur terre, les biens résultants

de l'étape d'acidification nous ont posé des problèmes pour la détermination des caractéristiques principales.

des inconvénients majeurs rencontrés lors de notre travail, furent surtout l'activation chimique de la bentonite, ainsi que son lavage qui demanderait énormément de temps.

Notre étude s'avèra plus intéressante lors de l'étape de valorisation de l'huile régénérée, mais le temps alloué ne nous a permis que de récupérer cette huile neuve de nouveau, et d'un combustible.

Une autre étude pourra nous permettre d'élargir la plage des mélanges.

Dans notre pays, la perspective de faire une régénération des huiles usagées est très intéressante, puisque d'une part, elle permet de diminuer le budget affecté à l'importation des huiles, et d'autre part, le procédé acido-basique peut réellement se réaliser puisque nous ne manquons ni de produits chimiques ni de terre.





## BIBLIOGRAPHIE

1. A S C H I L L I N G

" Les Huiles pour moteurs et le graissage des moteurs Tome 1  
1975 - Edition technip

2- J . Groff

" A.B.C. du Graissage "

1961 - ed Technip

3 - Techniques de l'ingenieur B 590

4 X NORMAND

" Leçons sommaires sur l'industrie du raffinage de pétrole " T.II

1978 - ed = Technip

5.Pr: S.E. CHITOUR

Raffinage du petrole " Tome I , II

1985 - O-P-U

6. WUITHIER.

" Le petrole raffinage et Genie chimique "

1972 ed : Technip

7. S H I L L I N G

" Les huiles pour moteurs et le graissage des moteurs Tome II

1962 ed technip

8. Revue de l'IFP

Art " l'ussure et polissage des cylindres de moteurs "

1979 N° MAI /JUN

9. QUILLET

" ENCYCLOPEDIE

1985 QUILLET

10. AFNOR

Methodes des essaie Petroliers "

1970 AFNOR " BRIANT .

Propriété théologiques des des lubrifiants"

1985 - IFP

12.K.WINNACKER et l;KUCHLER .

" Technologie MINERALE T IV

1965 - EN EYROLIES

13. TAKASE VICHY I , OVCHARENKO F.D.

" Adsorption sur les mineraux argilueux ".

1975 - KIEV

14. OVCHARENKO F.D.

Propriété hydrophiles des argilbest mineraux argilueux "

1961 - KIEV.

15 ZOUL FOUGAROM Z.G. ET Coll :

1970 D.A.N. , AZERB SSR n°9

16 BOUTARICA ET FABRYS ;S

Bull soc chim

1945 Broch

17. MIYAMOTO T., SUJITANI M et Coll

Interaction Of woll Keratine And its derivatives  
With heavy Metal ions "

1978 GAKKAISHI JAPAN

18 ORVILLE L ADAMS

" fonctionnement et entretien des Moteurs diesel

1951 DUNOD

19. Georg. E.P. Box

" STATISTICS FOR EXPERIMENTERES "

1978 Collection Wiley and sons

J. TRANCHANT .

MANUEL de chromatographie en phase gazeuse. "

15ed EN MASSON

21 -F KHECHKHOUCHE

K Dris

Projet de fin d'etude p~~ro~~posé par PrSE CHITOUR " Caracterisation de  
l'huile usagée Moteur S A E 20 50 et regeneration " JANVIER 1988  
EMP Genie Chimique ALGER

22 B. GHEZALI rt 4 LABBACI

Projet de fin d'etude propose par Pr;S.E. CHITOUR Contribution à l'étude  
des huiles usagées en vue de leur R2G2NARATION " JUIN 1987 ENP Genie chimiq  
ALGER.

1. 111 \_\_\_\_\_ )

