

6/97

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE

pour l'obtention du diplôme
d'Ingéniorat d'Etat

Spécialité: Génie Chimique



Naïla HARBI
et
Réda HADJOUJ

**ETUDE DE LA REGENERATION DES HUILES USAGEES
MOTEURS**

Soutenu publiquement le 16 Juillet 1997, devant le jury composé de:

- | | | |
|-------------------|------------------|---------------|
| M. A. BENDJEMAA | Chargé de cours | Président |
| M. C.E. CHITOUR | Professeur | Rapporteur |
| Mme. F. MOHELLEBI | Chargée de cours | Co-rapporteur |
| Mme. S. HADDOUM | Chargée de cours | Examineur |
| M. A. BOUCHAKHOU | | Invité |

Dédicaces

*A tout ceux que j'aime je dédie ce
modeste travail*

Naila

A mon père

A ma mère

A ma soeur Farida

A mes frères Sofiane et Lotfi

A ma tante Fatima

je dédie ce modeste travail

Réda

Avant-Propos

Nous tenons tout d'abord à adresser nos plus vifs remerciements à Monsieur le Professeur C.E. Chitour à qui nous témoignons le plus profond respect pour son suivi permanent de notre travail et son appui moral.

Nous avons apprécié l'esprit scientifique de Madame F. Mohellebi qui a contribué en grande partie à la réussite de ce travail. Cette étude ne pouvait atteindre son terme sans le concours précieux de Monsieur A. Bouchakhou qui nous a guidé et conseillé. C'est un honneur pour nous de voir Monsieur A. Bendjemaa présider le jury.

Puisse-t-il trouver ici notre infinie reconnaissance. Nous sommes également très sensibles à l'honneur que nous fait Madame Kaddoum en acceptant de participer à la critique de ce travail.

Nous n'omettons pas de remercier Monsieur Saada Chargé de cours au Département Génie Mine pour le soutien et la patience qu'il nous a témoigné lors des manipulations effectuées dans le même département.

Nous avons apprécié l'aide de tous les membres des départements Génie Hydraulique et Génie Chimique et particulièrement Chems-Eddine, Kaïs, Meriem, Kamel, Hassam et Imen Nidhal.

Nous ne terminerons pas sans remercier Assia et Saïd pour leur aide quant à la mise en forme de ce document. L'élève Ingénieur Naïla Harbi tient particulièrement à témoigner sa profonde gratitude à ceux qui l'ont soutenu durant ce dur périple qu'est l'élaboration d'un mémoire d'Ingénieur et citera particulièrement Maman, Emira et Nawfel tout en ayant une pieuse pensée à celui qui est parti tout en restant "très présent" par les encouragements à la persévérance dans le travail et l'enseignement de la rectitude morale qu'il lui a prodigué le long de sa vie: son papa.

Abstract

This work is the study of regeneration's processes of used oil engine which is commonly called "process by percolation".

The first step, consisted in the characterisation of new and used oil through standardised tests.

In the second step, we studied the adsorption of used oil on the heat activate bentonite on analytic columns.

Finally, the saturate bentonite is regenerated by desorption. The solvent used for this operation is analysed by gas chromatography and mass spectrometry.

Résumé

Les huiles usagées moteurs constituent un danger pour la faune et la flore. Notre travail consiste à chercher une méthode économique, efficace et non polluante de régénération de ces huiles.

Dans une première partie, nous avons analysé l'huile neuve et l'huile usagée moteur et ce pour voir le degré de contamination de cette dernière.

Dans une deuxième étape, nous avons étudié l'adsorption en lit fixe de l'huile usagée moteur par de la bentonite activée thermiquement sur des colonnes analytiques.

En dernier lieu, nous avons fait subir à la bentonite une désorption. Le produit utilisé pour cette opération a été analysé par chromatographie en phase gazeuse couplée à une spectrométrie de masse.

ملخص :

زيوت المحركات المستعملة تشكل ملوثاً أساسياً للبيئة عند رميها. عملنا تمثل في البحث عن وسيلة إعادة تصفية هاته الزيوت بطريقة اقتصادية و غير ملوثة.

الجزء الأول من العمل تمثل في تحديد خصائص الزيت الجديدة و الزيت المستعملة بطرق معيرة، وهذا لمعرفة مدى تلوث هاته الأخيرة بمقارنتها مع الأولى.

الجزء الثاني تركز على دراسة إمتزاز الزيت المستعملة على البنتونيت المحضرة عن طريق التحفيز الحراري على أنابيب مخبرية.

المرحلة الثالثة و الأخيرة هي محاولة لإعادة خصائص البنتونيت المستعملة فارطاً، لإستعمالها من جديد. المحاليل المستعملة لهذا الغرض خضعت إلى تحاليل طيفية (كروماتوغرافي غازية و طيف الكتلة).

INTRODUCTION

Depuis 1973 s'est développée une prise de conscience de l'importance des équilibres écologiques dans le milieu naturel, équilibres menacés par les pollutions industrielles et domestiques. Aujourd'hui, on cherche à mieux utiliser les procédés en activité, à éviter toute perte d'énergie en matières premières et à réduire au maximum la pollution des milieux récepteurs.

Les huiles usagers moteurs constituent un véritable poison pour la nature après leur rejets par les industries, les réseaux des stations services et les automobilistes. Leur récupération en vue d'utilisations ultérieures est d'une importance capitale. Cependant, le problème de la collecte reste toujours posé. Pour remédier à ces problèmes les Etats Unis d'Amérique ont adopté les solutions suivantes:

- *Réduction de la consommation des huiles:* en vue de réduire la consommation des huiles, des recherches sont effectuées dans le but de concevoir des moteurs utilisant des quantités minimales d'huile.
- *Régénération de l'huile usagée en huile de base:* outre qu'elle permette la réduction des causes de la pollution, cette méthode de récupération nous permet d'économiser l'énergie et l'argent. En effet, une tonne d'huile usagée subissant une régénération donne 0.7 tonnes d'huiles de base
- *Recyclage dans les raffineries:* l'injection de l'huile permet d'améliorer les rendements en coupes lubrifiantes. Cependant, ce mode de récupération pose des problèmes de corrosion et d'empoisonnement des catalyseurs. Pour cette raison, il est préférable de suivre l'exemple de la Texaco-Louisiana qui a intégré en mai 1994 dans sa raffinerie une unité de prétraitement de l'huile usagée utilisant une déshydratation Flash et une distillation sous vide.
- *Utilisation de l'huile comme fuel pour chaudières:* Avant son adjonction au fuel, l'huile usagée subit un prétraitement; l'eau libre et les solides en suspension sont retirés par décantation et filtration. Outre cela, on peut retirer l'eau, l'essence et les solvants chlorés par distillation et emploi de centrifugeuses. Des traitements chimiques servant à réduire les déchets et les produits sulfonés sont employés. Le taux maximal de dilution de l'huile dans le fuel doit être tel que ce dernier suive toujours les spécifications commerciales et douanières.

- *Incinération*: les huiles usagées fortement polluées sont brûlées dans des incinérateurs. C'est une forme directe d'élimination d'un déchet. Cependant, il faut signaler que cette manière de faire cause des problèmes écologiques dus à l'émanation des gaz toxiques.

Dans le cadre de notre travail, nous nous proposons en premier lieu d'étudier les caractéristiques physico-chimiques de l'huile neuve et usagée de caractère SAE 20W50 par le biais d'essais normalisés. Cette étude nous permettra d'évaluer leur degré de performance et de contamination. La deuxième étape de ce travail consistera en l'étude expérimentale d'un procédé de purification d'une huile usagée moteur de catégorie SAE 20W50 par la technique de percolation sur une terre décolorante à savoir; la Bentonite algérienne qui a subi une activation thermique. En dernier lieu et dans le but de déceler les produits adsorbés par cette dernière, nous lui effectuerons une désorption et nous analyserons les produits servant à cette opération. Dans la figure suivante nous situons le travail qui nous a été donné dans l'axe de recherche globale :

ETUDE DES DIFFERENTS PROCÉDES DE TRAITEMENT DE L'HUILE USAGÉE MOTEUR

ANALYSE DE L'HUILE USAGÉE ET L'HUILE NEUVE

PROCÉDE ACIDE - TERRE

- Guendouzi
- Selmi
- Fraihat

RENDEMENTS MEDIOCRES
GENER DES BOUES ACIDES

NECESSITE DE PROCÉDE DEPOLLUANT

PROCÉDE PAR PERCOLATION

- M^r Benzaghou
- M^{lle} Kabbes

OPTIMISATION DES PARAMETRES

- 1- MODE D'ACTIVATION DE L'ADSORBANT
- 2- OPTIMISATION DE LA HAUTEUR 40 cm

M^{lle} HARBI
M^r HADJOU DJ

1. ETUDE HYDRODYNAMIQUE
2. ETUDE DE PROPRIÉTÉS DU CUMUL
3. OPTIMISATION DE LA VITESSE INTERSTITIELLE
4. REGENERATION DE LA BENTONITE

1. DISTILLATION ATMOSPHERIQUE
2. DISTILLATION SOUS VIDE
3. DILUTION DE L'HUILE USAGÉE DANS UN SOLVANT AVANT PERCOLATION

Travaux Futures

PARTIE THEORIQUE

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LES LUBRIFIANTS

I.1- DEFINITION D'UN LUBRIFIANT [1]

Un lubrifiant est une substance onctueuse, d'origine le plus souvent pétrolière, utilisé pour réduire les frottements entre deux surfaces métalliques mobiles en contact.

I.2- ORIGINE DES LUBRIFIANTS [2]

Les lubrifiants peuvent être d'origine animale ou végétale, pétrolière et de synthèse;

I.2.1- Les lubrifiants d'origine végétale ou animale

Les lubrifiants naturels sont utilisés depuis la plus haute antiquité jusqu'à nos jours. Ils entrent dans la composition des graisses, des lubrifiants pour le travail des métaux etc. Ce sont de bons lubrifiants limites, c'est à dire qu'ils sont utilisés chaque fois que les contacts, inévitables entre les surfaces frottantes, ne sont pas importants. Néanmoins, ils présentent quelques inconvénients comme leur décomposition rapide à haute température et leur disponibilité dépendante de l'année de récolte ainsi que des événements politiques.

I.2.2- Les lubrifiants d'origine pétrolière

Les lubrifiants d'origine pétrolière sont les plus utilisés car ils sont produits en grandes quantités à partir de la distillation du pétrole. Ils présentent une bonne stabilité thermique et une bonne résistance à l'oxydation, mais ce sont de moins bons lubrifiants que les huiles végétales ou animales.

I.2.3 - Les lubrifiants de synthèse

Les lubrifiants de synthèse sont obtenus par synthèse organique et sont surtout utilisés dans l'aviation supersonique.

I.3- FONCTIONS DEVOLUES AUX LUBRIFIANTS [1] [2]

L'utilisation d'un lubrifiant permet de:

- 1)- Réduire les frottements parasites ou les résistances passives des machines, ce qui implique une augmentation du rendement mécanique.
- 2)- Combattre l'usure et la corrosion et assurer ainsi le bon état et la longévité des organes des machines.
- 3)- Participer à l'équilibre thermique en évacuant une bonne partie de la chaleur perdue.
- 4)- Contribuer à parfaire l'étanchéité aux gaz et aux liquides.
- 5)- Evacuer les impuretés dont l'accumulation serait de nature à compromettre le bon fonctionnement des machines.

I.4- LES CARACTERISTIQUES DES LUBRIFIANTS [2]

Les caractéristiques imposées aux lubrifiants correspondent aux propriétés physiques, chimiques et physico-chimiques.

I.4.1- Les caractéristiques d'identification

Ce sont l'ensemble des propriétés mesurables ou repérables (densité, couleur, indice de réfraction, etc.) grâce auxquelles le produit est considéré comme identique à un échantillon témoin.

I.4.2- Les caractéristiques d'utilisation

Ce sont des caractéristiques qui permettent de s'assurer que le lubrifiant possède le minimum de propriétés exigées en vue d'un usage bien déterminé (tension superficielle, chaleur massique, cendre, résidus de combustion incomplète, etc.).

CHAPITRE II

LES HUILES MOTEURS

II.1- INTRODUCTION [17]

Tout lubrifiant permet, comme son nom l'indique, la lubrification des pièces en mouvement. L'huile moteur est un lubrifiant des organes du moteur en mouvement comme le vilebrequin, le poussoir, la chemise du cylindre, l'arbre à cames et la culbuterie. Elle est aussi utilisée pour transférer la chaleur des pistons vers le bloc moteur et vers le bain d'huile, d'améliorer l'étanchéité entre le piston et la chemise du cylindre, de maintenir la propreté du moteur surtout au niveau des gorges des segments et de protéger les métaux contre la rouille et la corrosion.

II.2- CLASSIFICATION COMMERCIALE DES HUILES MOTEURS [5] [14] [17]

Les normes de classification des huiles moteurs émanent des organismes suivants:

- AMERICAN PETROLIM INSTITUTE (A.P.I).
- SPECIFICATION MILITAIRES (M.I.L.L).
- SOCIETY OF AUTOMOTIVE ENGINEERS(S.A.E).
- ASSOCIATION EUROPEENNE DE CONSTRUCTEURS D'AUTOMOBILES (A.C.E.A).

La classification internationale pour les huiles moteurs multigrades et les additifs est celle de la S.A.E.

Avant 1980, les catégories S.A.E étaient définies en fonction d'intervalles de viscosité mesurées d'abord à basse température (-18°C) puis à haute température (100°C).

Pour les basses températures quatre catégories avaient été fixées d'après la viscosité mesurée à -18° c (5w, 10w, 15w, 20w;). Pour les hautes Températures, il existait quatre catégories 20, 30, 40, 50. Le tableau -1- indique les limites de viscosité de cette classification.

Lorsque les viscosités d'une huile faisaient partie à la fois de l'une des catégories définies à -18°C, par exemple une 20w, et de l'une des catégories définies à 100° c d'autre part , par exemple une 50, l'huile est dites multigrade 20w50.

Catégorie S.A.E	Limites de viscosité		
	Viscosité à - 18°C en centipoises (mPas)	Viscosité 100°C en centistokes	
		min	max
5W	1250	3.8	
10W	2500	4.1	
15W	5000	5.6	
20W	10000	5.6	
20		5.6	9.3
30		9.3	12.5
40		12.5	16.3
50		16.3	21.9

Tableau - 1 - : Classification S.A.E de viscosité (14)

La classification des huiles multigrades, adoptée en 1980 concerne les catégories déterminées à basse température. Cette classification n'indique plus les limites de la viscosité à -18° c, mais elle prend en considération la viscosité maximale permettant le démarrage. Le tableau -2- présente les éléments de cette classification.

Grade proposé	Viscosité maximale à température fixée		Viscosité maximale à 100°C en centistokes
	centipoise (mPa.s)	T (°C)	
0W	3250	- 30	3.8
5W	3500	- 25	3.8
10W	3500	- 20	4.1
15W	3500	- 15	5.6
20W	4500	- 10	5.6
25W	6000	- 5	9.3

Tableau - 2 - : Classification adoptée en 1980 par la S.A.E des viscosités à basses températures des huiles pour moteur (14)

II.3- COMPOSITION DES HUILES MOTEURS

II.3.1- Introduction [17]

Afin d'obtenir une bonne lubrification du moteur il est nécessaire d'utiliser une huile convenable, en quantité suffisante et de faire la vidange au moment opportun (quand l'huile perd ses propriétés). L'huile utilisée doit avoir une viscosité adéquate pour le bon fonctionnement du moteur. En effet une viscosité trop basse entraîne la rupture du film lubrifiant et provoque une augmentation de la consommation d'huile au niveau des soupapes et une viscosité trop élevée diminue l'apport d'huile vers l'arbre à cames et provoque l'élévation de la consommation de celle ci entre le piston et la chemise du cylindre. L'huile doit résister à l'oxydation et doit avoir des propriétés d'extrême pression, d'anti-usure, de détergence et d'anticorrosion.

Un espacement de périodicité des vidanges et une limitation de la consommation permettent de faire des économies. Pour pouvoir conférer à l'huile les propriétés adéquates, une solution de mélange d'huile de base et d'additifs servant à renforcer les caractéristiques physico-chimiques de l'huile a été adoptée

II.3.2- Les huiles de base [14] [5] [12]

a- Origine des huiles de base

Les huiles moteurs sont préparées à base:

- D'huiles de *base conventionnelles* minérales issues du raffinage du pétrole selon le procédé classique.
- D'huiles de base minérales *non conventionnelles* issues du raffinage produites aux moyen de procédés particuliers.
- D'huile de base de *synthèse*

a.1- Les bases minérales conventionnelles

Ces bases sont obtenues par raffinage du pétrole brut selon le procédé classique. Ce procédé se résume en cinq étapes:

- Distillation sous vide.
- Traitement à l'acide sulfurique.
- Traitement aux solvants.
- Traitement de déparaffinage.
- Traitement de neutralisation et de décolorisation avec les terres spéciales.

Les huiles issues de ce raffinage sont surtout constituées d'hydrocarbures paraffiniques et naphténiques. Leur proportion en aromatiques est faible mais non négligeable. Ces aromatiques confèrent aux huiles une certaine polarité et un certain pouvoir solvant.

Si C_P , C_N , C_A désignent les atomes de carbone situés dans les chaînes paraffiniques, dans les cycles naphténiques et dans les cycles aromatiques, on obtient généralement les pourcentages suivants:

$$C_P = 70\% \text{ à } 80\%, C_N = 15\% \text{ à } 25\%, C_A = 5\% \text{ à } 10\% [14]$$

Les paraffines ont généralement une structure chimique de type *iso* qui confère à l'huile une faible variation de la viscosité avec la température (indice de viscosité 95-105). Ces huiles couvrent l'essentielle des besoins courants (plus de 90% du marché).

a.2- Les huiles minérales non conventionnelles

a.2.1- Les bases hydrotraitées

Le procédé de fabrication des bases hydrotraitées diffère de celui des bases conventionnelles par le remplacement de l'étape de traitement aux solvants par une hydrogénation catalytique sous haute pression (150 bars) et haute température (380°C), leur indice de viscosité est égal à celui des bases minérales conventionnelles (95-105).

a.2.2- Autres types d'huiles de base non conventionnelles

Il existe d'autres types d'huiles de base non conventionnelles:

- Les bases hydrocraquées possédant un indice de viscosité élevé (125-130), une faible viscosité et une bonne stabilité thermique.
- Les bases hydro-isomérisées possédant un indice de viscosité très élevé (140-150) et contenant de très faibles quantités d'impuretés et d'aromatiques.
- Les huiles minérales provenant de la régénération

a.3- Les huiles synthétiques

Les huiles synthétiques sont issues de réactions chimiques et se répartissent en trois familles selon leurs composants et le type de réaction:

- Des Polyglycols
- Des Esters obtenus par réaction entre un alcool et un acide organique.
- Des hydrocarbures de synthèse obtenus par condensation de noyaux de benzène sur du tétrapropylène en présence de chlorure d'aluminium.

Les huiles synthétiques possèdent de bonnes propriétés rhéologiques notamment la viscosité. Elles ne sont généralement pas utilisées seules pour des raisons de prix et à cause de la compatibilité médiocre avec certains additifs très polaires.

b- Les tendances chimiques des huiles [5]

Les huiles de base répondent à trois grandes tendances chimiques, ce sont:

b.1- La tendance paraffinique

Elle est représentée par l'ensemble des hydrocarbures saturés à chaînes droites, ramifiées ou non, mais non cycliques. Les paraffines ramifiées se rencontrent en quantité appréciable dans les fractions lubrifiantes des bruts paraffiniques. Les paraffines à chaînes droite de poids moléculaire élevé sont généralement retirées de la fraction lubrifiante par déparaffinage car leur présence conduit à une augmentation de la température de congélation. Les caractères des huiles riches en hydrocarbures paraffiniques sont les suivantes:

- Faible densité (0.880 - 0.890) pour une viscosité donnée.
- Variations relativement faibles de la viscosité en fonction de la température (indice de viscosité voisin de 100).
- Faible volatilité pour une viscosité donnée.
- Faible pouvoir solvant.

b.2- La tendance naphténiq

Elle est composée d'hydrocarbures saturés cycliques ou polycycliques. Les caractéristiques physiques et chimiques de ces huiles se traduisent par:

- Une densité relativement élevée pour une viscosité donnée (supérieure à 0.9).
- Des variations assez rapides de la viscosité en fonction de la température (indice de viscosité de 40 à 60).
- Une plus grande volatilité que celle de la fraction paraffinique de même viscosité.
- Un pouvoir solvant relativement élevé.

b.3- La tendance aromatique

Il s'agit de composés non saturés ayant un ou plusieurs cycles aromatiques condensés ou non, sur lesquels sont fixées une ou plusieurs chaînes latérales. Ces fractions sont caractérisées par une densité très élevée et un indice de viscosité très faible. Ces huiles sont facilement oxydables et provoquent la formation de produits résineux ou asphaltiques accompagnés de dérivés corrosifs ce qui limite leur importance dans la composition des huiles finies.

II.3.3- Les additifs

a- Définition des additifs [16]

Les additifs sont des composés complexes qui incorporés en faibles proportions (jusqu'à 20% en poids) aux lubrifiants peuvent en modifier les propriétés physiques ou chimiques dans le sens désiré.

b- Les différents types d'additifs et leurs principaux rôles [17] [2]

b.1- Les additifs de viscosité

Les additifs de viscosité permettent d'épaissir le lubrifiant. Lorsque la température s'élève, ils remédient à la chute de la viscosité enregistrée à chaud sans pour autant trop perturber le comportement rhéologique de l'huile à basse température. Ces composés peuvent être:

- Des Polyisobutènes.

- Des Polyméthacrylates.
- Des Copymères de vinylacétate dialkyl-fumarate.
- Des Polyacrylates.
- Des Polystyrène alkylé.
- Des Copolymères éthylène-propylène

b.2- Les additifs inhibiteur de corrosion

Cette appellation est réservée aux produits qui protègent les métaux non ferreux de la corrosion surtout les coussinets. La corrosion peut être provoquée par les produits d'oxydation de l'huile ou les produits de combustion de l'essence. Par la présence de ces additifs, un film protecteur de passivation à la corrosion et adhérent parfaitement à la surface du métal est formé. Ces composés chimiques peuvent être des terpènes phosphosulfurés.

b.3- Les additifs anti-usure

Lors d'un graissage en charge, une élévation locale de la température peut provoquer l'écrasement du mince film d'huile; il en résulte un frottement direct des surfaces métalliques. L'additif anti-usure prend le relai du lubrifiant en reconstituant une pellicule viscoplastique, par réaction avec le métal. Ces additifs peuvent être:

- Des Phosphites organiques.
- Des Oléfines sulfurés.
- Des Dithiophosphates de zinc.
- Des Additifs alcalins.

b.4- Les additifs antioxydants

Une huile moteur en contact avec l'air, sous haute température, en présence des métaux et d'eau subit toute une série de réactions d'oxydation complexes pouvant se traduire par une augmentation de la viscosité, de la formation de produits acides et de résidus charbonneux. L'oxydation peut être limitée sans jamais pour autant être évitée par l'ajout des additifs antioxydants dotés d'une activité particulière sur une ou plusieurs étapes chimiques de la réaction. Ces composés chimiques peuvent être:

- Des Composés phénoliques.
- Des Amines.
- Des Séléniure.

b.5- Les additifs améliorants du point de congélation

A basses températures, les paraffines de l'huile peuvent cristalliser et obstruer certaines parties du circuit de graissage. Le déparaffinage des bases ne suffit pas pour résoudre ce problème. Grâce à leur structure ramifiée, ces additifs empêchent la

croissance des cristaux de paraffines et assurent une meilleure fluidité du lubrifiant à basse température. Ces additifs peuvent être:

- Des naphthènes alkylés.
- Des polymères et des copolymères de l'alkyl-métacrylates.
- Des polymères et des copolymères d'oléfines.
- Des polystyrènes alkylés.

b.6- Les additifs anti-mousse

Un excès de mousse peut provoquer une oxydation plus rapide de l'huile, une consommation plus grande, un moins bon refroidissement du bain d'huile et des difficultés au niveau de la pompe de circulation. Ce moussage est lié notamment à la présence de quantités notables d'additifs détergents et dispersants dans le paquet de performance. Les additifs anti-mousse les plus utilisés pour résoudre ce problème sont des Silicones, produits très stables et sans action sur les autres additifs. Ils sont insolubles dans les huiles et leur efficacité dépend surtout de leur degrés de dispersion. Ces produits insolubles dans l'huile agissent en venant s'intercaler à l'interface liquide/air et préviennent, du fait de leur très faible tension de surface, la formation de mousse stable par coalescence rapide des bulles d'air.

b.7- Les additifs dispersants

Ces additifs ont pour rôle la dispersion des résidus résultant de la marche discontinue du moteur (arrêts et démarrages fréquents). Ces derniers peuvent être des imbrûlés, du carbone, de l'eau et des oxydes de plomb. L'action de ces produits entièrement organiques, donc sans cendres, qui comportent dans leur structure chimique une partie dite polaire le plus souvent azotée consiste à se fixer par leur dernière partie (polaire) sur les particules solides et les polluants liquides contenues dans les lubrifiants. Il résulte de cette adsorption à l'interface solide/liquide ou liquide/liquide, la formation d'une suspension stable extrêmement divisée ayant une tendance beaucoup moins prononcée à s'agglomérer en grosses particules, à former les dépôts dans les parties froides des mécanismes et à obstruer les circuits de lubrification. Ces composés chimiques peuvent être:

- Des copolymères de méthacrylates ou d'acrylates avec des comonomères contenant des groupes polaires, tels que les amines, les amides et les éthers.
- Des esters et des polyesters de poids moléculaires élevés.
- Des sels d'amine d'acides organiques de hauts poids moléculaire.
- Des copolymères d'ester de fumurate vinylacétate.

b.8- Les additifs détergents

Ce sont des produits qui éliminent ou évitent la formation des dépôts dans les moteurs à haute température. Les détergents sont toujours utilisés sous forme de sels basiques. Cette réserve d'alcalinité élimine l'acidité qui se forme au cours du fonctionnement.

b.9- Les additifs extrême pression

La fonction des additifs extrême pression est d'éviter le contact des surfaces métalliques dans la lubrification en charge. De tels contacts peuvent conduire à des déformations ou à des soudures de pièces. L'utilisation de ces additifs conduit à la formation d'un film de sels métalliques adhérent à la surface. Au moment où les pressions ou les vitesses deviennent trop importantes, le film d'huile est éliminé et le film viscoplastique vient le relayer. Avec de bons additifs extrême pression, le film ne se développe qu'aux hautes températures. Les produits utilisés sont des composés organiques contenant du soufre, du chlore ou du phosphore.

CHAPITRE III

LES HUILES USAGEES

III.1- INTRODUCTION

L'huile et le moteur forment un tout. Le lubrifiant en service subira des détériorations dont la rapidité dépendra de la technologie et de l'état du moteur. Une vidange serait alors nécessaire. Cette huile est dite usagée.

III.2- DEFINITION D'UNE HUILE USAGEE [5] [13]

On désigne par huile usagée tout produit usé, semi-liquide ou liquide, composé entièrement ou partiellement d'huile minérale ou synthétique. Cette huile ne répond plus aux spécifications désirées et ne joue plus le rôle qui lui a été conféré car elle a perdu ses qualités au cours de son utilisation.

L'analyse des huiles usagées montre que ces derniers renferment 15 à 20% d'impuretés et peuvent être considérés comme un pétrole très riche en fraction lubrifiante.

III.3- ALTERATION DES HUILES [5] [17] [2]

III.3.1- Produits d'altération des huiles

Les huiles perdent leurs propriétés car elles ont été contaminées par plusieurs produits. Ces contaminants peuvent se diviser en trois grandes classes:

a- Les produits volatils

Les composés volatils présents dans l'huile sont: l'eau, l'essence et le gas oil. L'eau peut provenir de la condensation de l'eau de combustion. La présence du combustible peut être due à deux causes: soit à une mauvaise pulvérisation aux injecteurs c'est à dire qu'une partie du combustible ne brûle pas et ruisselle dans les cylindres ou à la présence d'une fuite de raccords du circuit d'injection. Ces produits s'introduisent alors dans l'huile au niveau du carter par effet de dilution.

b- Les produits solubles dans l'huile

Les produits solubles dans l'huile comprennent toute la famille des corps gras formés par oxydation, les résines, les asphaltènes, les antigels, les savons métalliques, les composés organo-métalliques et les polymères améliorant d'indice de viscosité.

c- Les produits insolubles dans l'huile

Ces composés peuvent être retirés ou non de l'huile suivant leur diamètres. Les oxydes métalliques, les oxydes de plomb provenant de la combustion, les poussières atmosphériques et les débris des métaux constituent la portion inorganique des produits insolubles dans l'huile. Les particules de carbone dues à la présence d'additifs détergents de dimensions colloïdales se trouvent en grande quantité dans l'huile altérée.

III.3.2- Différentes types d'altération [1] [5]

a- L'altération physique

Lorsque l'altération ne porte que sur des caractéristiques physiques nous dirons qu'elle est physique. Dans ce cas on peut revenir à l'huile neuve en utilisant des procédés physiques de séparation comme la centrifugation, la filtration, le séchage, etc.

b- L'altération chimique

L'altération chimique est irréversible. Elle est due principalement à l'oxydation de l'huile sous l'effet de l'oxygène de l'air, de la chaleur et de certains catalyseurs (les oxydes des métaux). Dans un moteur, la détection de l'altération de l'huile se trouve entre les pistons, les segments, et les cylindres. Ceci est dû à l'exposition directe de la mince pellicule d'huile aux gaz brûlés par combustion; La présence d'hydrocarbures non saturés dans l'huile comme les aromatiques accélère l'oxydation. En effet ces derniers commencent à s'oxyder avant 125°C en formant tout d'abord des peroxydes, qui, à cause de leur instabilité sous températures croissantes, se scindent en composés oxygénés tels que, les alcools, les aldéhydes, les cétones, les acides de poids moléculaire de plus en plus élevé et oxygène naissant qui en se combinant avec l'hydrogène déplacé en cours de pré oxydation donnera de l'eau. L'infiltration du carburant dans l'huile augmente son altérabilité. Il lui apporte une part appréciable de produits d'oxydation et de polymérisation. L'oxydation et la polymérisation des hydrocarbures composant l'huile conduisent à la formation de dépôts composés de résines et d'asphaltènes.

III.4- IMPACT D'UTILISATION D'UNE HUILE USAGÉE SUR LE MOTEUR [11] [3] [17]

L'utilisation d'une huile usagée fortement polluée conduit à la détérioration rapide des organes du moteur. C'est pour cela que des analyses des huiles utilisées pour différents kilométrages sont effectuées et l'évolution de l'usure des organes du moteur est étudiée. L'usure conduit aussi à l'altération de l'huile. L'usure est la perte de matières solides suite à un frottement de surfaces. Elle est généralement dommageable, mais elle peut également être bénéfique, lors du rodage par exemple. Les détériorations des surfaces dans un moteur sont généralement dues à des mécanismes isolés ou simultanés dont les principaux sont les suivants:

- L'usure adhésive, par contact métal/métal dû à un surchauffement ou à une mauvaise lubrification. Ceci a pour résultat la formation de micro soudures souvent un dépôt de métal doux sur du métal dur (Al sur Fe, Pb sur acier). Par conséquent, il y a cisaillement des jonctions et transfert des particules métalliques. L'usure adhésive peut revêtir deux formes:

- Sévère: formation de gros fragments d'usure métallique de 50 à 500 μ .
- Modérée: formation de très petits fragments d'oxydes.

L'usure adhésive peut être évitée par l'emploi par exemple des additifs extrême pression ou polaires.

- L'usure abrasive: elle consiste en un rayage d'une surface par des aspérités dures ou par des particules (rouille, poussière) véhiculées par le fluide. Cette usure peut être évitée en éloignant les particules par la filtration.

-L'usure corrosive: c'est l'attaque chimique ou galvanique suivie par l'enlèvement des produits de réaction par l'action mécanique (frottement). Elle peut être évitée par l'utilisation des joints efficaces. (éventuellement par certains additifs dans l'huile) ou par le remplacement des huiles devenues acides.

- L'usure par fatigue: c'est l'enlèvement des particules détachées par fatigue de contact, produites par des vibrations et des surcharges.

III.5- QUELQUES CARACTERISTIQUES DES HUILES USAGEES [9]

La mesure des différentes caractéristiques des huiles usagées nous permet de connaître son degré de détérioration. Le tableau -3- nous renseigne sur les essais conventionnels qui doivent se pratiquer au laboratoire ainsi que les principaux polluants qui modifient les propriétés de l'huile

CARACTERISTIQUES	POLLUTIONS
Densité	Toutes pollutions
Viscosité	dilution par carburant, eau, (produits d'oxydation,)
Index de viscosité	Mélange d'huiles différentes
Point éclair	Dilution
Acidité	Produits d'oxydation, produits sulfurés.
Alcalinité	Contrôle la présence d'additifs
Insolubles	Produits charbonneux, poussières, métaux d'usure ou de corrosion, produits d'oxydation, dégradation des additifs.
Cendres	Constituants minéraux

Tableau -3-: caractéristiques de l'huile et causes de pollutions [9]

D'autres analyses aussi importantes sont effectuées aux laboratoires:

* TAN (total acid number): C'est la quantité de base en mg de potasse nécessaire pour neutraliser les acides forts présents dans 1g de matière à analyser.

* TBN (total base number): C'est la quantité d'acide exprimée en mg de potasse nécessaire pour neutraliser les constituants à caractère basique fort présents dans 1g de matière à analyser. La comparaison entre la valeur du TBN d'une huile neuve et d'une huile usagée permet de fixer le temps pendant lequel l'huile pourra encore neutraliser les résidus acides.

- Essai à la tâche d'huile sur papier adsorbant qui nous renseigne sur les propriétés dispersives et détergentes des huiles moteurs.
- Mesure de la teneur des asphaltènes suivant la norme AFNOR NF T 60-115. Cet essai consiste à porter l'huile à ébullition et à la traiter par l'heptane normal puis extraire les asphaltènes du précipité par le benzène.

CHAPITRE IV

REGENERATION DES HUILES USAGEES

IV.1- INTRODUCTION [18]

La régénération des huiles lubrifiantes sert à diminuer la pollution dans l'environnement. En effet, ces huiles recouvrent les eaux d'un film imperméable à l'air ce qui empêche la réoxygénation des rivières.

Comme certains produits pétroliers l'huile usagée contient des produits organiques toxiques (Benzène, Toluène, Naphtalène, Phénol, benzol [α] Pyrène) qui peuvent nuire d'une façon considérable à la faune et la flore.

Cette méthode de récupération permet aussi d'économiser de l'énergie. En effet d'après MUELLER et ses associés, l'huile usagée a une valeur calorifique proche de celle d'un pétrole brut 138000 Btu/ gal ce qui correspond à 38465 Kj/l.

IV.2- DEFINITION DE LA REGENERATION [38] [7]

La régénération des huiles usagées moteurs consiste à restituer l'huile dans un état voisin de celui où elle était avant l'incorporation des additifs destinés à la rendre propre à la lubrification des moteurs. Cette régénération consiste à éliminer les différentes impuretés.

L'huile usagée moteur constitue la grande majorité des huiles collectées dans des lieux identifiés que sont les stations de service et les garages. Bien entendu l'huile collectable est supérieure en quantité et l'écart entre l'huile collectable et l'huile collectée est notamment dû aux rejets "sauvages" générés par les ventes d'huiles neuves dans les stations services et grandes surfaces en attendant que se généralise le principe du "retour" encouragé par les pouvoirs publics.

En Algérie, le taux de récupération des huiles usagées moteurs est estimé à 14% environ. Ce taux est faible comparé au taux pratiqué aux pays développés (50% en moyenne).

Les huiles moteurs neuves, compte tenu du cahier des charges auquel elles doivent répondre pour leur utilisation dans les moteurs "essence et diesel", génèrent après leur utilisation des huiles usagées dont les propriétés sont très proches les unes des autres. L'avantage qui résulte de cette constatation est que lorsque la collecte est sélective vis à vis de l'huile moteur, les traitements sont applicables de manière universelle.

Les propriétés du point de congélation et d'indice de viscosité (caractère multigrade de l'huile) étant conservées, il ne faut pas sous-estimer la présence de contaminants solubles chlorés, oxydés, dérivés d'additifs et d'impuretés en suspension comme des produits riches en carbone et métalliques résultant de l'usure du moteur. Une

régénération correcte devra prendre en compte ces différentes familles de produits en mettant en oeuvre une cascade d'étapes que nous décrivons ci-après.

IV.3- PROCESSUS GENERAL DE REGENERATION [2]

Le processus général de régénération comprend les étapes suivantes:

IV 3.1- LA DECANTATION

Elle a pour but l'élimination des corps solides, des grosses impuretés et de l'eau libre.

IV.3.2- La séparation des impuretés en suspension dans l'huile

C'est l'étape la plus difficile à réaliser du fait de la présence de particules très fines en suspension dans les huiles détergentes.

IV.3.3- Le dé-éssenciement

Cette étape permet d'éliminer toutes traces de combustibles et d'eau dans l'huile.

IV.3.4- Traitement à l'acide

Le traitement à l'acide conduit à la floculation des suspensions carbonées et à la sulfonation des produits oxydés.

IV.3.5- La neutralisation

La neutralisation a pour but de transformer les acides contenus dans l'huile en sels. Le plus souvent, on emploie le carbonate de chaux à raison de 1% en poids.

IV.3.6- Le passage à la terre

Après neutralisation, l'huile est malaxée avec 1 à 10% de terre activée à une température de l'ordre de 80 à 100°C. Le temps est de 15 à 20 minutes.

Après décantation, l'huile est filtrée. Cette étape permet l'élimination des odeurs désagréables et de décolorer l'huile.

IV.4- EVOLUTION DES SCHEMAS DE REGENERATION SOUS LA PRESSION ECOLOGIQUE

Les procédés de régénération des huiles usagées ont évolués ces deux dernières décennies du procédé acide-terre au procédé utilisant la distillation sous vide et les traitements de finitions. Les procédés les plus utilisés sont:

- 1- Procédé acide-terre.
- 2- Procédé MATTHYS-GARAP
- 3- Procédé B.E.R.C
- 4- Procédé K.T.I
- 5 -Procédé RHÔNE POULENC / IFP
- 6- Procédé SELECTOPROPANE / HYDROFINISSAGE
- 7- Procédé par percolation

Le tableau - 4 - nous renseigne sur les procédés utilisés et les capacités des raffineries de l'Amérique du Nord

raffinerie de régénération	localité	capacité 10 ⁶ m ³	Description du procédé	type d'huile à régénérée
BRESLUBE	BRESLAU, ONE	12.8	Distillation sous vide, évaporation à couche mince, hydrotraitement	60% d'huiles moteurs
CONSOLIDATED RECYCLING	TROY - ind (INDIANA du sud)	4.54	Distillation sous vide, évaporation à couche mince, traitement chimique	80% de lubrifiants industriels
DE MENNO/ KERDOON	LOS ANGELES	37.85	Distillation atmosphérique et sous vide	90% d'huiles moteurs
ENVIROPUR	CHICAGO ouest	5.11	distillation atmosphérique et sous vide, traitement à la terre	70% d'huiles moteurs
EVERGREEN	SAN FRANCISCO	6.05	Distillation sous vide, évaporation à couche mince, hydrotraitement	90% d'huiles moteurs

Tableau - 4 - : Capacités et procédés des raffineries de l'Amérique du nord [18]

IV.4.1- procédé acide-terre [5]

Dans ce procédé, l'élimination des contaminants est réalisée au moyen d'une précipitation acide. L'huile et l'acide sulfurique à 98% sont mélangés dans un bac de décantation à fond conique. Les boues acides subiront une neutralisation à l'aide de la chaux à raison de 1% en poids. L'huile subira enfin un passage à la terre.

Cependant, il est à noter que depuis de nombreuses années, la plupart des régénérateurs ont amélioré leur procédés en faisant subir à l'huile un traitement thermique approprié. Celui-ci consiste à porter l'huile à une température de l'ordre de 330 à 350°C avec un temps de séjour de l'ordre de 30 min compatible avec des équipements usuels. La sévérité du traitement doit être ajustée de telle sorte que l'huile ne soit pas craquée thermiquement mais que les additifs dispersants soient

déstabilisés. Cette manière de procéder permet de diviser pratiquement par 2 la quantité d'acide nécessaire. Cependant, la quantité de boues acides produite est de l'ordre de 22% par rapport à l'huile entrante. Si maintenant nous remplaçons le traitement thermique par une distillation sous vide poussée, le rejet de boue acide passe alors de 22% à 6.5% ce qui rend supportable son coût d'élimination.

IV.4.2- Procédé MATTHYS-GARAP [35]

Il comprend les étapes suivantes:

- Décantation
- Déshydratation
- Distillation fractionnée
- Acidification
- Séparation des boues acides
- Adsorption sur argile
- Séparation des boues huileuses
- Huile de base

IV.4.3- Procédé B.E.R.C (boutlesvilles energy research center) [35]

Dans ce procédé l'utilisation des solvants dans l'étape de précipitation a pour but de faire coaguler les différentes suspensions contenues dans l'huile usagée. Les étapes de ce procédé sont les suivantes:

- Déshydratation
- Traitement aux solvants
- Séparation (boues)
- Récupération des solvants
- Distillation sous vide
- Hydrofinissage
- Huile de base

IV.4.4- Procédé K.T.I (kinetic technology incorporation) [18]

Dans ce procédé un évaporateur à couche mince limitant les contraintes thermiques est utilisé. Ce procédé comprend les étapes suivantes:

- L'eau et le gazoline sont éliminés par assèchement atmosphérique
- Les combustibles tel que le gas oil sont séparés de l'huile à l'aide d'une distillation sous vide.
- Une distillation sous vide avec utilisation d'un évaporateur à couche mince permet l'élimination des contaminants lourds tel que les asphaltènes.
- Une hydrogénation est nécessaire pour l'élimination des mauvaises odeurs et l'amélioration de la couleur. Grâce à l'hydrogénation catalytique, l'oxygène, le nitrogène, et les aromatiques condensés sont retirés de l'huile.
- Le gas oil et les huiles de base sont récupérés grâce à une distillation fractionnée.

IV.4.5- Procédé RHÔNE POULENC / I.F.P [13]

Dans ce procédé l'huile subit d'abord un traitement thermique à 150-200°C. L'huile est ensuite diluée par de l'hexane à un rapport de 25/75 afin d'abaisser sa viscosité. Après cette étape on la soumet à une ultrafiltration sur membranes planes à une pression différentielle de 2 Bars, une température de 50°C et une vitesse de recirculation de 2 m/s. Pour amener l'huile aux spécifications d'une huile de base un traitement de finition est nécessaire. On peut pratiquer ce qui suit:

- *Traitement acide-terre:* Les spécifications sont obtenues avec 3% d'acide, 3% de terre activée et 0.5% de chaux.
- *Traitement à l'hydrogène en présence de catalyseur:* Il sera effectué sur une huile prétraitée thermiquement et ultrafiltrée
- *Traitement par percolation:* On fait passer l'huile ultrafiltrée additionnée d'un solvant sur un lit de terre activée.

IV.4.6- Procédé sélectopropane / hydrofinissage [8]

La régénération suivant la technique "sélectopropane / hydrofinissage" comporte quatre étapes:

a- Prétraitement thermique

Dans cette étape l'eau et les hydrocarbures légers présents dans l'huile collectée sont éliminés et les composés chimiques de l'additivation des huiles de base sont détruits.

b- Procédé sélectopropane

Le sélectopropane est un procédé d'extraction au solvant dans lequel tous les éléments en suspension et les composés asphaltométriques, les résines solubles dans l'huile sont précipités et éliminés. Dans cette étape la teneur en cendre dans l'huile est abaissée de plus de 98%, le carbone Conradson de plus de 90% et l'indice d'acide considérablement réduit.

c- Hydrofinissage

La totalité de l'huile raffinée au propane est traitée à l'hydrogène en présence de catalyseur dans un réacteur à lit fixe. Les réactions chimiques mises en jeu dans ce traitement éliminent les composés responsables de la couleur et de l'instabilité de l'huile. Les spécifications requises pour les huiles de base sont atteintes au cours de cette étape

d- Fractionnement sous vide

Après le traitement de finition, l'huile régénérée est fractionnée sous vide pour obtenir les coupes d'huiles de base désirées.

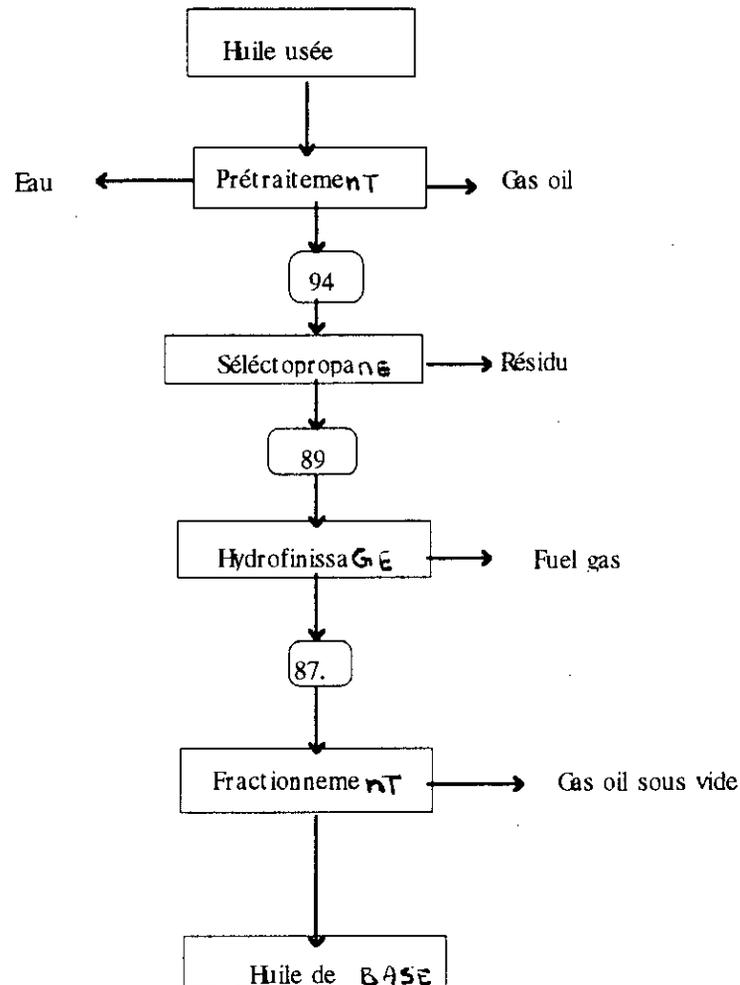


Figure - 1 - : Bilan de matière de 100 T d'huile usagée
d'après le procédé sélectopropane/ hydrofinissage (8)

IV.4.7- Procédé par percolation [6]

Ce procédé consiste à faire passer l'huile à traiter à travers un lit épais d'adsorbant ayant une bonne résistance mécanique et une granulométrie convenable afin d'éviter la formation des canaux.

Ce procédé sera détaillé dans le chapitre "Généralités sur l'adsorption"

CHAPITRE V

GENERALITES SUR

L'ADSORPTION

V.1- INTRODUCTION [19]

Certains procédés de séparation classiques comme la distillation ne sont pas toujours performants. L'adsorption est l'une des méthodes permettant à un certain nombre de composants gazeux ou liquides d'être transférés sur une surface de solide adsorbant. Le choix de ce dernier est important pour l'obtention d'une bonne séparation.

V.2- ADSORPTION

V.2.1- Définition de l'adsorption [10]

L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène de concentration des molécules d'une phase gazeuse ou liquide sur la surface du solide.

V.2.2- Types d'adsorption [10]

On peut distinguer deux types d'adsorption:

- Adsorption statique
- Adsorption dynamique

a- Adsorption statique

Elle est effectuée dans un espace clos dans lequel l'adsorbant est mis en contact avec le mélange. Le procédé par contact est utilisé dans l'industrie comme traitement de finition appliqué aux huiles lubrifiantes.

b- Adsorption dynamique - Percolation [10]

Cette opération consiste à faire passer le mélange fluide sur un lit fixe d'adsorbant. Lorsque le mélange est liquide, l'opération prend le nom de percolation. Dans tous les cas elle se déroule de façon semi-continu et cyclique; chaque cycle comprend:

- Une adsorption au cours de laquelle la charge est envoyée sur l'adsorbant frais
- Une désorption au cours de laquelle l'adsorbant est débarrassé de l'adsorbant.

b.1- Méthodes des traitements des données expérimentales

Le traitement des données expérimentales n'est pas une chose aisée. Les relations permettant une description mathématique se compliquent du fait que les différents facteurs intervenant dans le processus varient avec le temps et l'espace.

Le dimensionnement d'une unité industrielle d'adsorption doit se faire avec l'établissement de ces relations, leurs résolutions nécessitent toujours une étude au laboratoire.

Les méthodes proposées peuvent être regroupées en deux catégories:

- La méthode mathématique
- La méthode expérimentale

b.1.1- La méthode mathématique [30]

Cette méthode tient compte de tous les phénomènes intervenant dans le processus d'adsorption. Elle consiste en une description mathématique spatiale et temporelle de la distribution de l'adsorbât entre les deux phases.

Elle permet une description complète du mécanisme d'adsorption et une fois que les relations mathématiques sont bien établies, l'influence de divers paramètres peut être prédit. L'inconvénient majeur de cette méthode consiste d'une part en sa difficulté, vu le nombre de facteurs intervenant dans ce processus, d'autre part les équations globales nécessitent toujours des considérations simplificatrices qui font que les solutions trouvées sont des cas limites.

Le bilan de matière dans une tranche de la colonne d'épaisseur dy à une profondeur y de l'entrée est la suivante:

$$- D_L \frac{d^2 c}{dy^2} + \frac{d(vc)}{dy} + \frac{dc}{dt} + \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \frac{dQ}{dt} = 0$$

ϵ : porosité du milieu filtrant

V : vitesse interstitielle

D_L : coefficient de diffusion longitudinale

Q : capacité de l'adsorbant

Avec:

- $D_1 \frac{d^2 c}{d y^2}$: différence de concentration due à la diffusion longitudinale
- $\frac{d(v c)}{d y}$: différence de concentration due au flux hydrodynamique
- $\frac{d c}{d t}$: différence de concentration de la phase mobile
- $\frac{1 - \epsilon}{\epsilon} \frac{d Q}{d t}$: quantité adsorbée à la surface de la particule

Le coefficient de diffusion longitudinale est difficile à obtenir, son existence dépend :

- De la structure de la couche qui n'est pas homogène
- De la fluctuation de la vitesse
- De la diffusion moléculaire

Il n'existe pas de solution générale, on admet dans la majorité des cas que la diffusion longitudinale est négligeable.

b.1.2- Méthode expérimentale ou méthode de la zone de transfert de matière [6]

Cette méthode élaborée par MIKAELS pour des lits de résines échangeuses d'ions et appliquée aux lits d'adsorbants par LUKCHIS est celle qui s'approche le plus de la réalité. En effet, elle permet une approche mathématique simple et donne des résultats satisfaisants.

Plusieurs hypothèses doivent être vérifiées pour pouvoir appliquer cette méthode:

- Un lit uniforme
- Un débit volumique et une concentration uniforme pour la phase liquide
- Une énergie d'adsorption négligeable
- Pas d'interactions entre molécules adsorbées

**- Evolution de la concentration dans un lit fixe*

Considérons un mélange de concentration C_0 traversant un lit fixe d'adsorbant de hauteur H . L'évolution de la concentration à l'intérieur du lit est étudiée.

La figure -2.a- correspond à l'instant où peu de fluide a pénétré dans la colonne.

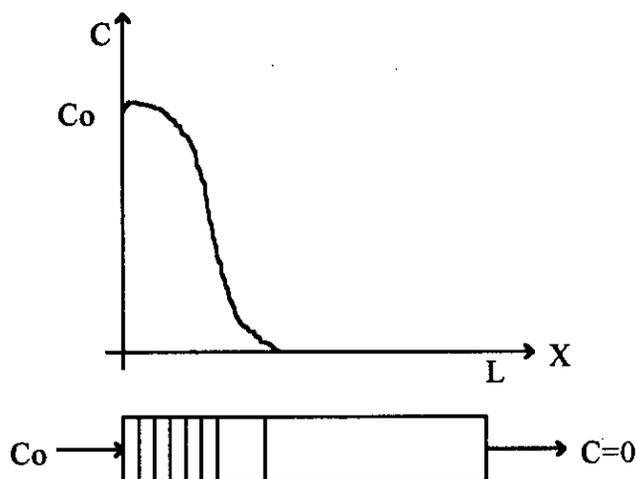


Figure -2a-

La première couche d'adsorbant reçoit un mélange appauvri par l'adsorption dans les couches précédentes, par la suite la concentration du fluide diminue en s'éloignant de l'entrée; et l'intensité d'adsorption de la couche qui se trouve près de l'entrée diminue car elle se sature.

A une certaine distance de l'entrée, le fluide est pratiquement débarrassé du soluté. La figure -2.b- correspond à un moment où une partie plus importante de la colonne est saturée. Les concentrations ne commencent à varier qu'à une certaine distance de l'entrée et s'annulent avant l'extrémité de la colonne. La zone où les concentrations varient s'appelle "la zone de l'onde d'adsorption ou la zone de transfert de matière". C'est dans cette zone que se produisent les phénomènes d'échange entre le fluide et l'adsorbant.

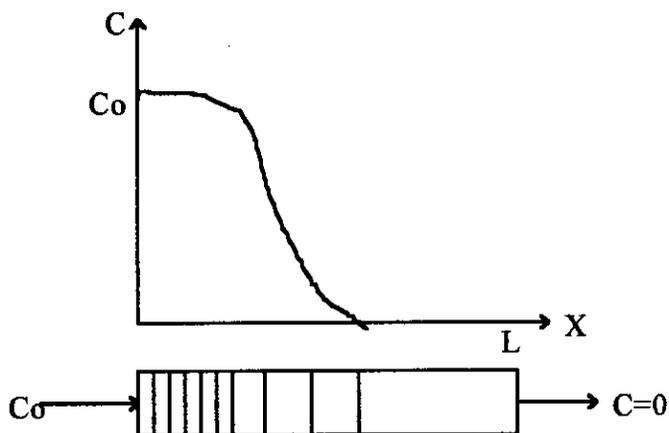


Figure -2b-

La figure -2.c- correspond à l'instant où l'onde d'adsorption atteint l'extrémité L de la colonne. A partir de ce moment le soluté commence à apparaître dans l'effluent; on dit "temps de rupture".

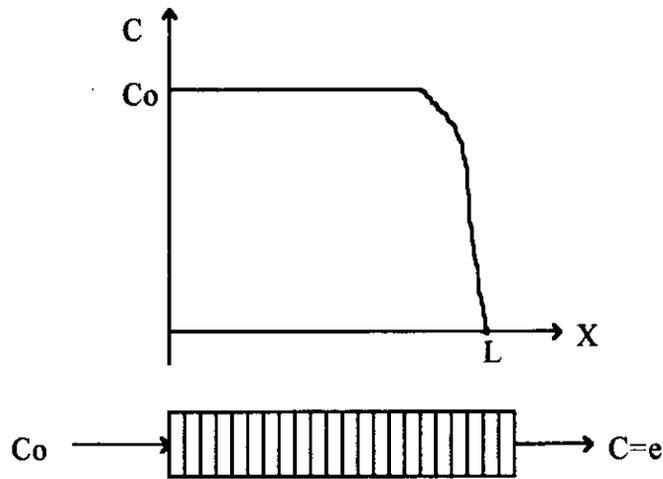


Figure -2C-

Si on continue d'envoyer le fluide dans la colonne tout l'adsorbant finit par être en équilibre avec la charge et le lit est complètement saturé. On note par t_s le temps de saturation. La connaissance de la courbe de rupture est indispensable pour le calcul d'un adsorbent. C'est une courbe pour laquelle la concentration C en adsorbat à la sortie du lit est portée en ordonnée et le temps en abscisse (figure 3).

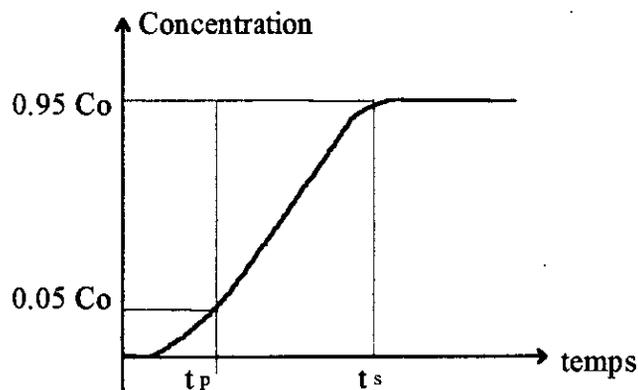


Figure -3-: Courbe de rupture

**** - Paramètres caractéristiques du système**

Différents paramètres caractérisent le système, ils sont déduits graphiquement à partir de la courbe de percée.

**1- La capacité fractionnaire F d'un lit

La capacité fractionnaire F d'un lit est défini comme étant la quantité d'adsorbat effectivement éliminée par rapport à la capacité potentiel d'élimination de l'adsorbant à l'intérieur de la zone de transfert de matière (ZTM). Cette grandeur indique la fraction de solide qui participe au phénomène d'adsorption.

La quantité de produit éliminée par la ZTM entre les points de percée et de saturation est déterminée graphiquement.

$$Q_z = \int_{V_p}^{V_s} (C_0 - C) dV$$

Q_z : quantité de produit éliminée par la ZTM

v_p : volume d'effluent au temps de percée

v_s : volume d'effluent collecté au temps de saturation

C_0 : concentration d'entrée de la solution

C : concentration de la solution

Dans le cas où il n'y a pas de résistance au phénomène d'adsorption (cas idéal), la concentration passe instantanément de C à C_0 la quantité de produit éliminée est maximale et égale à:

$$Q_{\max} = C_0 (V_s - V_p) = C_0 V_z$$

D'où l'illustration de la capacité fractionnaire par la relation suivante:

$$F = \frac{Q_z}{Q_{\max}} = \frac{\int_{V_p}^{V_s} (C_0 - C) dV}{C_0 V_z}$$

b)- Hauteur de la zone de transfert de matière

La hauteur de transfert de matière mesure la vitesse d'élimination du soluté par le lit d'adsorbant. C'est la zone où l'adsorption est effectuée.

La hauteur de la zone de transfert de matière notée H_z peut être déterminée par la relation suivante:

$$H_z = U_z t_z$$

avec:

U_z : La vitesse de déplacement de la ZTM

t_z : le temps requis par la ZTM pour se déplacer de sa propre profondeur, il est proportionnel au volume V_z

$$t_z = V_z / (U_i * A)$$

U_i : vitesse linéaire de l'effluent

A : section droite de la colonne

Le temps requis par la ZTM pour s'établir au sommet de la colonne et se déplacer sur toute la colonne et se déplacer sur toute la hauteur de cette dernière est proportionnel au volume V .

Outre sa période de formation la ZTM se déplace le long de la colonne avec une vitesse constante U_z égale à:

$$U_z = \frac{H}{t_s - t_p}$$

t_f : temps de formation de la ZTM.

t_s : temps de saturation.

Le temps de la formation de la ZTM peut être estimé de la manière suivante:

- Si la capacité fractionnaire $F=0$ cela veut dire que l'adsorbant est entièrement saturé et le temps de formation de la ZTM est pratiquement égal au temps que met cette dernière à parcourir sa propre profondeur donc $t_f = t_s$
- Si la capacité fractionnaire est égale à l'unité $F=1$ cela veut dire que l'adsorbant est exempt d'adsorbant et le temps de la formation de la ZTM est extrêmement court et à la limite peut être considéré comme nulle ($t_f = 0$).

de là on déduit une relation simple qui permet d'estimer ce temps à savoir $t_f = (1-F)t_s$

Ce qui permet d'aboutir à:

$$H_z = \frac{H(t_s - t_p)}{t_p + F(t_s - t_p)} = \frac{H(V_s - V_p)}{V_p + F(V_s - V_p)}$$

c)- Vitesse de déplacement de la zone de transfert de matière:

La vitesse de déplacement de la zone de transfert de matière mesure la vitesse de saturation du lit d'absorbant. Elle est donnée par la relation suivante:

$$U_z = \frac{H}{t_s - (1 - F)t_z}$$

Comme $t_z = t_s - t_p$

t_p : temps de percée.

Donc:

$$U_z = \frac{H}{t_p + F(t_s - t_p)}$$

V.2.3- Désorption

La désorption constitue l'étape la plus coûteuse et la moins connue de l'opération d'adsorption. Elle peut s'effectuer par élévation de la température, par diminution de la pression, par élution ou par déplacement.

V.2.4- Les différents aspects de l'adsorption dynamique [19] [20]

Lors d'une adsorption, trois aspects peuvent être considérés:

- 1)- Transfert de matière dans un solide poreux
- 2)- Transfert de matière interstitielle
- 3)- Perte de charge dans le milieu poreux

a- Transfert de matière dans un solide poreux

Chaque particule participe à l'opération d'adsorption. En effet, il y aura diffusion à l'intérieur des pores de chacune d'elle. Cette dernière dépendra de la taille et de la forme des particules ainsi que du coefficient de matière effectif donné par la relation suivante:

$$D_{\text{eff}} = D_{AB} \varepsilon_p / \tau$$

D_{AB} : coefficient de diffusion moléculaire

ε_p : porosité de la particule

τ : facteur de tortuosité

La valeur de D_{eff} nous permet de mesurer le taux de participation de chaque particule. Cette dernière est favorisée par une large diffusion ou par l'utilisation de particules fines.

b- Transfert de matière interstitielle

Ce phénomène est représenté par la corrélation suivante:

$$J_D = 1.17 \text{ Re}^{-0.415} \quad 10 < \text{Re} < 2500$$

Où:

Re: nombre de REYNOLDS défini comme suit:

$$\text{Re} = \rho V_s d_p / \mu$$

V_s : vitesse superficielle du fluide

d_p : diamètre de la particule

μ : viscosité du fluide

ρ : densité du fluide

JD: Facteur de COLBURN-CHILTON

Ce dernier est égal à:

$$J_D = (k / V_s) SC^{0.607}$$

k: coefficient de transfert du fluide à la particule

SC: nombre de SCHMIDT ($SC = \mu / \rho D_{AB}$)

La mesure de k permet de connaître le degré de diffusion interstitielle: une grande valeur traduit un bon transfert de matière. Sa valeur dépend des propriétés du fluide (densité et viscosité), de la vitesse superficielle et du diamètre d_p des particules. Des recherches ont démontré que ce coefficient varie inversement avec $d_p^{0.415}$. Pour un fluide et un débit donné la diminution des diamètres des particules conduit à une augmentation du coefficient de transfert de matière k .

La corrélation montre aussi que l'augmentation de la vitesse conduit à une augmentation du coefficient de transfert de matière. Il est cependant imprudent de hausser cette dernière car le temps de contact entre le lit et le fluide est inversement proportionnel à celle-ci. Le fluide traversera le lit sans se débarrasser des impuretés.

c- Perte de charge dans un milieu poreux

Dans la majorité des cas on essaye de maintenir une faible perte de charge lors d'une opération d'adsorption dynamique. Le diamètre des particules et la vitesse superficielle seront choisis de manière à ce que cette condition soit remplie.

Etant donné que le régime est laminaire (faible vitesse), on peut considérer l'équation de BLAKE - KOZENY:

$$\Delta P / L = 150 (1 - \varepsilon)^2 / (d_p \psi)^2 \varepsilon^3$$

Tel que:

ΔP : perte de charge à l'intérieur du lit

L : hauteur du lit

d_p : diamètre des particules

μ : viscosité du fluide

ε : porosité du lit

ψ : facteur de sphéricité

A partir de cette étude on peut conclure qu'il vaut mieux travailler avec des diamètres moyens et une vitesse superficielle faible

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE I

ANALYSE PHYSICO-CHIMIQUE DE L'HUILE NEUVE ET DE L'HUILE USAGEE

I.1 INTRODUCTION

Le lubrifiant le mieux adapté à une machine est celui qui, par réduction des frottements, procure le plus haut rendement mécanique, ceci en protégeant les divers organes contre l'usure de la machine et la corrosion. Pour définir les paramètres de qualité d'un tel lubrifiant, il est impératif de disposer des outils ou "essais" nécessaires pour se donner un jugement valable. Tant pour la mise au point ou la sélection initiale que pour le contrôle et le suivi en cours de service, l'utilisateur et le producteur se doivent de disposer des équipements nécessaires à cette évaluation. Il est fait appel alors aux essais et tests:

- de laboratoire,
- de terrain.

En ce qui concerne les essais de laboratoire proprement dits, ceux décrits dans ce chapitre permettent de définir:

- les caractéristiques physico-chimiques,
- les caractéristiques de qualité,
- les performances.

L'analyse physico-chimique de l'huile neuve multigrade SAE 20W50 et de l'huile usagée de même catégorie nous permettra de déceler le degré de détérioration de cette dernière et par la même d'avoir un certain nombre d'informations sur l'enveloppe dans laquelle elle circule. Ces analyses ont été faites selon des essais normalisés tirés de l'AMERICAN SOCIETY OF TESTING MATERIALS (ASTM 1986).

I.2 DEFINITION DES DIFFERENTES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES HUILES LUBRIFIANTES

I.2.1 La viscosité

La viscosité d'un fluide correspond aux résistances de frottement qui s'opposent au déplacement relatif de ses molécules lorsqu'il est en mouvement. NEWTON définit la viscosité comme étant le pouvoir caractéristique des fluides de résister au déplacement d'une partie du fluide par rapport à l'autre. La résistance à ce déplacement est proportionnelle au gradient de la vitesse en direction de la normale à l'écoulement du fluide. La viscosité cinématique ν d'un fluide est le rapport de sa viscosité absolue dynamique en centipoises (cP) à sa masse volumique mesurée à la même température.

Dans le système C G S, l'unité est le Stokes (cm^2 / s) ou centistokes (mm^2 / s).

La " Society of American Engineers (SAE) " a répertorié les huiles moteurs sur la base de leur viscosité. Autrefois, il n'y avait que des monogrades sur le marché, classées selon leur grade SAE (par exemple, SAE 20, SAE 30,...) correspondant à leur viscosité à 100°C.

Aujourd'hui, on utilise généralement des huiles multigrades qui contiennent un améliorant d'indice de viscosité (VI Improver). Le but de ce dernier est d'assurer à l'huile une viscosité suffisamment faible au démarrage (à basse température) et suffisamment forte à la température de travail (à haute température). Ces huiles sont reconnaissables par le fait qu'elles reprennent 2 valeurs SAE dont la première est suivie du suffixe " W ". Le premier chiffre donne la classe de viscosité à basse température (" W " = Winter). Le deuxième chiffre donne la classe SAE à la température de travail.

" SAE 20W50 " signifie donc que la viscosité de l'huile correspond à une SAE 20W à basse température et à une viscosité à 100°C qui correspond à une SAE 50. Le tableau 5 résume les données chiffrées définissant les grades SAE de viscosité.

Tableau 5: Grades SAE de viscosité en chiffres

	0 W	5 W	10 W	15 W	20 W	25 W	20	30	40	50
Viscosité (cP)	3250	3500	3500	3500	4500	6000	/	/	/	/
à temp. max. (°C)	-30	-25	-20	-15	-10	-5	/	/	/	/
Temp. limite de pompabilité Max. (°C)	-35	-30	-25	-20	-15	-10	/	/	/	/
Viscosité à 100°C (Cst)	3.8	3.8	4.1	5.6	5.6	9.3	5.6	9.3	12.5	16.3

La viscosité est une grandeur d'importance capitale pour les huiles lubrifiantes. Elle conditionne un rendement mécanique plus élevé donc une fluidité maximale et une sécurité liée à l'épaisseur minimale des films d'huile donc à une viscosité minimale. Le choix de la viscosité sera le résultat d'un compromis entre ces deux conditions

I.2.2 Indice de viscosité (VI) de DEAN et DAVIS

C'est l'indice conventionnel indiquant l'effet du changement de température sur la viscosité d'une huile. Plus ce nombre est élevé, moins la viscosité varie avec la température. Du fait du large domaine de température dans lequel est appelé à travailler le moteur, une huile est d'autant meilleure que la variation de sa viscosité est faible et qu'elle assure, à chaud et à froid, ses fonctions.

DEAN et DAVIS ont choisi deux familles étalons:

- 1) la Famille d'huile *H* de PENNSYLVANIE: de type paraffinique, elle présente de faibles variations de la viscosité avec la température et est affectée par convention d'un VI=100,

• 2) la Famille d'huile *L* du GOLF COAST: de nature naphénique, elle présente une variation rapide de la viscosité avec la température et est affectée d'un VI= 0.

L'indice de viscosité est calculé en se rapportant à deux températures de référence soit 40°C et 100°C.

A 100°C, l'huile à analyser et les deux huiles étalons possèdent une même viscosité; à 40°C, chacune des trois huiles a une viscosité différente.

L'indice de viscosité (VI) est défini par la relation suivante:

$$VI = \frac{L - U}{L - H}$$

où *U* représente la viscosité de l'huile à analyser à la température de 40°C.

L'indice de viscosité permet donc de caractériser la constance de la viscosité avec la température par un seul nombre. C'est aussi un facteur lié étroitement à la nature de l'huile:

- Les hydrocarbures paraffiniques possèdent des VI élevés.
- Les hydrocarbures naphéniques possèdent des VI moyens.
- Les hydrocarbures aromatiques possèdent des VI faibles.

1.2.3 La densité

La densité relative est le rapport de la masse volumique du corps considéré à la température T de l'essai à celle du corps de référence (habituellement, c'est celle de l'eau à 4°C). On note d_4^T . C'est une caractéristique d'identification qui rend compte de l'état de la pureté et du degré de contamination. La densité est une propriété additive:

$$d = \frac{\sum_{i=1}^n d_i X_i}{\sum_{i=1}^n X_i}$$

avec:

d_i : la densité relative au constituant I,

X_i : la fraction molaire ou massique du constituant I,

d: la densité moyenne du mélange.

I.2.4 Teneur en carbone Conradson (RC)

C'est le résidu résultant du traitement thermique d'un produit du pétrole dans des conditions normalisées. Une teneur en carbone élevée peut être due à la détérioration des additifs, à un cracking catalytique ou à une mauvaise carburation ou injection. La limite admise, au delà de laquelle l'huile ne peut plus assurer le rôle qui lui est assigné, est 3%.

I.2.5 Le point d'aniline

Egalement appelé "température critique de dissolution (TCD)", le point d'aniline est la température la plus basse pour laquelle, dans un mélange à volume égal le produit à essayer et d'aniline pure fraîchement distillée, se manifeste la miscibilité des deux composants. Lorsque l'on chauffe lentement un tel mélange, la TCD est caractérisée par l'apparition d'un trouble dans le mélange chauffé. Le point d'aniline est en relation avec l'aromaticité du produit. Un point d'aniline élevé dénote d'une nature paraffinique, un point d'aniline bas dénote d'une nature aromatique, intermédiairement se classent les naphthéniques. L'intérêt d'une telle valeur est de déterminer si une huile peut attaquer les matières des joints à base d'élastomère.

I.2.6 La teneur en eau

Le test consiste à entraîner l'eau dans l'huile par distillation à reflux d'un solvant immiscible avec l'eau. Après condensation, l'eau se sépare du solvant et s'accumule dans un tube de recette gradué, le liquide d'entraînement, quant à lui, retourne dans le récipient.

$$\text{Teneur en eau} = \frac{\text{Volume d'eau dans le tube de recette}}{\text{volume de la prise d'essai}} \cdot 100$$

Le calcul de ce paramètre est important car l'eau étant immiscible à l'huile, sa présence peut entraîner la rupture du film lubrifiant d'huile causant un point chaud. De plus, du fait des matières organiques qui peuvent se trouver dans l'eau et donner des cendres, l'eau s'avère être un constituant indésirable dans l'huile lubrifiante. En outre, l'eau peut inhiber la fonction des inhibiteurs. Elle peut également hydrolyser des additifs à base de Zinc. La limite admise est de 0.2%.

I.2.7 Le point éclair

Le point éclair est la température minimale à laquelle il faut porter l'huile lubrifiante pour que les vapeurs émises s'enflamment en présence d'une flamme, dans les conditions normalisées. La dilution du lubrifiant a une influence importante; ainsi, en ce qui concerne le taux de dilution d'une huile moteur, chaque % de gazole abaisse le point éclair de 5 à 7 °C.

I.2.8 La couleur

La couleur apparente est due à l'absorption sélective des radiations composant la lumière blanche. La détermination de la couleur se fait en comparant par transparence les échantillons à l'état liquide avec des étalons de verres colorés. L'appareil utilisé est le colorimètre.

I.2.9 L'indice de réfraction

Lorsqu'un rayon lumineux monochromatique frappe obliquement une surface solide ou liquide, il se produit une réfraction et le rayon change de vitesse et de direction. L'indice de réfraction est donné par la formule suivante:

$$\eta = \sin i / \sin r$$

où *i* est l' angle d'incidence et *r* l'angle de réfraction.

L'indice de réfraction n'est pas important par lui même, il entre dans la recherche de la tendance de l'huile. Pour les huiles minérales , il varie entre 1,47 et 1,55

I.2.10 T.A.N (Total Acid Number)

C'est la quantité de base exprimée en milligramme de potasse nécessaire pour neutraliser les acides forts présents dans un gramme de matière à analyser. Dans le cas des lubrifiants à l'état neuf, le T.A.N donne une indication sur la qualité du raffinage et sert de valeur repère. Dans le cas des lubrifiants en service, cette caractéristique reflète le degré d'oxydabilité qu' a subi l'huile car des acides se forment à partir des oxydes. Vérifier la teneur en acide nous permet de juger si la capacité du lubrifiant à l'oxydation et sa tenue thermique sont suffisantes. Le TAN est faible pour une huile neuve et plus élevé pour une huile usagée.

I.2.11 La dilution

Ce test a pour but de déterminer la teneur en carburant non brûlé dans l'huile usagée. Un mélange d'huile usagée et d'eau est placé dans un appareil de distillation à reflux. Au cours du chauffage, les vapeurs d'essence sont entraînées par les vapeurs d'eau. Le mélange des deux

vapeurs se condense dans un tube gradué et ainsi nous pouvons déterminer le pourcentage d'essence contenu dans l'échantillon d'huile. La connaissance d'un tel facteur est essentielle pour le repérage des mauvais fonctionnements de l'enveloppe dans laquelle circule le lubrifiant. Le tableau 6 résume les différents essais normalisés effectués sur nos deux échantillons d'huile lubrifiante SAE 20W50. Les protocoles opératoires de ces manipulations sont décrits dans les normes citées ci-dessous.

Tableau 6: Identification des différents essais normalisés

ANALYSE	NORME A.S.T.M
Densité d_4^{20}	A.S.T.M D 1298
Viscosité à 40°C (Cst)	A.S.T.M D 445
Viscosité à 100°C (Cst)	A.S.T.M D 445
Indice de viscosité (IV)	A.S.T.M D 2270
Viscosité engler à 40°C	Conversion
Point éclair (°C)	A.S.T.M D 92
Point d'aniline (°C)	A.S.T.M 611
Teneur en eau (%V)	A.S.T.M D 95
TAN (mg KOH / gr)	A.S.T.M D 155
Résidu Conradson (% P)	A.S.T.M D 189
Indice de réfraction	A.S.T.M D1218-61
Couleur (%T)	ASTM D155
Dilution (%V)	ASTM D 3828

I.2.12 Teneur en métaux

En fonctionnement normal, certaines parties du moteur s'usent. On trouve donc dans l'huile lubrifiante des traces des différents métaux entrant dans la composition des différentes pièces du moteur tel que le chrome, le cuivre, l'étain, le fer, l'aluminium... etc.

Le repérage de l'évolution progressive de la teneur en ces différents métaux nous renseigne sur la manière dont s'est faite l'usure. Toute augmentation brutale de concentration d'un élément dans l'huile indique à coup sûr une anomalie de fonctionnement, et chaque métal retrouvé lors de l'analyse peut nous informer sur l'origine ou le lieu où s'est faite l'usure.

I.2.13 Teneur en Asphaltènes

L'asphaltène est chimiquement défini comme une fraction pétrolière pouvant provenir d'un pétrole brut, du liquide du charbon ou d'un schiste bitumineux, insoluble dans le normal heptane (norme AFNOR NF T60-115) ou le normal pentane (norme ASTM D 2007- 65T) mais soluble dans certains solvants aromatiques comme le Benzène, le Toluène et le Xylène. Les asphaltènes seraient aussi des produits d'oxydation des résines alors que les résines seraient des produits d'oxydation de l'huile.

La méthode utilisée pour la détermination de la teneur en asphaltènes est la précipitation continue. Cette technique assure une alimentation continue en huile et en flocculant. Ce dernier est distillé et recyclé vers le récipient de précipitation pour être réutilisé.

I.2.14 Essai à la tache d'huile

Le test consiste à déposer une goutte d'huile détergente usagée sur une feuille de papier filtre déterminé. Après quelques heures, l'huile et les particules charbonneuses diffusent dans les pores du papier. Ce test simple et rapide apporte de précieuses indications quant aux propriétés dispersives et détergentes des huiles moteur, à la teneur en suies et à l'oxydation.

I.3 CARACTERISATION DE L'HUILE NEUVE

I.3.1 Analyse physico chimique de l'huile neuve

Pour pouvoir connaître le degré de contamination de l'huile usagée, il est nécessaire de procéder tout d'abord à l'analyse d'une huile neuve de même catégorie (S.A.E 20W50) en utilisant la norme adéquate à chaque essai. Les résultats sont regroupés dans le tableau 7 suivant:

Tableau 7: Analyse physico-chimique de l'huile neuve (HN)

Propriété	Huile Neuve 20W50 (HN)
Densité à 20°C	0,8773
Indice de réfraction à 20°C	1,486
Couleur (%T)	99
Viscosité à 40°C (Cst)	155
Viscosité à 100°C (Cst)	47
Viscosité Engler à 40°C	20,40
Indice de viscosité	144
Point d'aniline (°C)	118
Point éclair (°C)	230
Carbone Conradson (%P)	0.28
Teneur en asphaltènes (%P)	0
Teneur en eau (% V)	0
Dilution (%V)	0
T.A.N (mg KOH/ g)	2.40

I.3.2 Composition de l'huile neuve

Pour connaître la tendance chimique des fractions pétrolières, les chercheurs ont établi plusieurs corrélations dont la méthode n.d.m et la méthode n.d.pa.

a. La méthode n.d.m de VAN NEST et VAN WESTEN [25]

Cette méthode empirique a été proposée en 1954. Pour déterminer la composition chimique d'un produit pétrolier, il est nécessaire de connaître son indice de réfraction, sa densité et sa masse moléculaire. Les deux auteurs sus-cités ont supposé que tous les noyaux aromatiques alicycliques sont hexagonaux et que tous les cycles sont à l'état condensé.

La masse molaire moyenne de l'huile moteur a été déterminée à l'aide de la relation de ROBERT (Annexe 1). Sa valeur est de 471 g / mole.

Les résultats donnés par la méthode n.d.m sont les suivants:

$$V = 0,00131 > 0$$

$$W = 0,01409 > 0$$

$$\%C_A = 8.331$$

$$\%C_N = 24.45$$

$$\%C_P = 67.21$$

Il s'avère que l'huile est de tendance paraffinique et a des proportions relativement conformes aux normes ($\% C_P = 70$ à 80 , $\% C_N = 15$ à 25 , $\%C_A = 5$ à 20)

b. La méthode n.d.Pa de M. ROBERT [24]

La détermination du poids moléculaire est souvent une opération longue et délicate. Pour cela M. ROBERT a proposé des relations linéaires pour déterminer les différents groupes structuraux à partir de l'indice de réfraction, la densité et le point d'aniline (Annexe 1). Elle présente l'inconvénient de la détermination du point d'aniline qui n'est pas toujours aisée surtout pour les fractions lourdes qui sont colorées (difficulté de repérer le point de disparition des deux phases).

Les résultats de calcul utilisant cette méthode sont les suivants:

$$\% C_A = 0,75$$

$$\% C_N = 6,84$$

$$\% C_P = 92,42$$

Cette méthode nous indique comme la précédente que notre huile est de nature paraffinique. L'utilisation de l'heptane comme solvant pour l'analyse de la couleur est justifiée.

I.3.3 Variation de la viscosité de l'huile neuve avec la température

L'appareillage utilisé est un viscosimètre de type UBBELHODE. Les résultats sont regroupés dans le tableau 4.

Tableau 8 : Variation de la viscosité de l'huile neuve (HN) avec la température

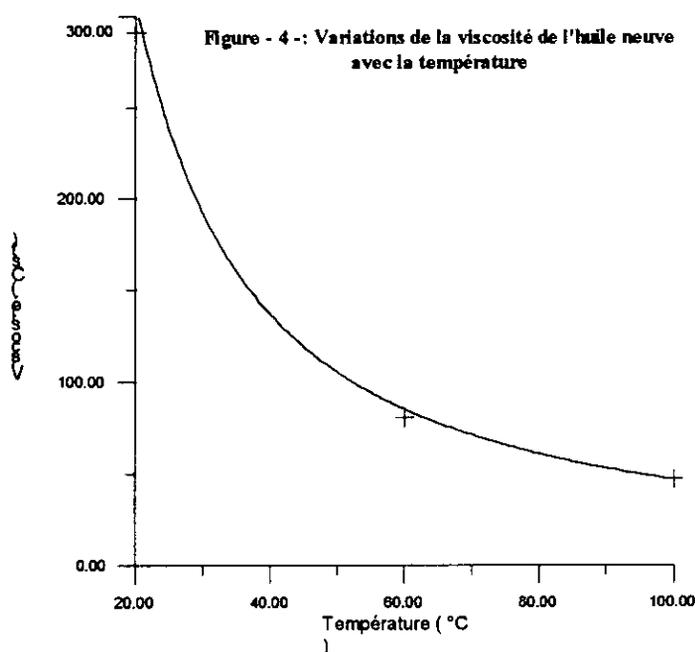
T (°C)	20	40	60	80	100
v (Cst)	291	155	80,5	60	47

L'allure de la courbe donnant la variation de la viscosité de l'huile neuve avec la température est la même que celle des liquides en général. Il est nécessaire de ne pas descendre en dessous d'une certaine valeur sous peine d'obtenir une rupture du film lubrifiant. La viscosité à 100°C est appréciée en fonction des limites SAE.

SAE 30 9.3 - 12.5	SAE 40 12.5 - 16.3	SAE 50 > 16.3
----------------------	-----------------------	------------------

La variation de la viscosité de l'huile neuve peut être représentée par l'équation suivante:

$$\nu \text{ (Cst)} = 10012,608 T^{-1,1640}$$



I.3.4 Analyse des métaux en trace dans l'huile neuve

La spectrométrie d'émission nous a permis de déterminer la teneur en métaux contenus dans l'huile neuve. Le tableau 5 met en relief celle-ci.

Tableau 9: Teneur en métaux contenus dans le lubrifiant à l'état neuf (ppm)

Métaux	Na	Si	B	Zn	P	Ca	Mg	Fe	Cr	Mo	Al	Cu	Pb
Huile Neuve	6	3	0	805	594	1500	4	0	0	0	0	0	0

Les métaux que nous retrouvons dans l'huile sont des éléments métalliques d'additivation.

I.4 CARACTERISATION DE L'HUILE USAGEE

I.4.1 Caractéristiques du moteur

Le véhicule utilisé est une GOLF mise en service en 1985. Le moteur diesel est disposé à l'avant. Il comprend quatre cylindres à arbres à cames. Les caractéristiques techniques données par le constructeur sont:

- Alésage 76.5 mm
- Cylindrée 1588 Cm³
- Course 86.4 Cm³
- Puissance fiscale 4 CV
- Taux de compression 7
- Carburateur à réglage électronique

I.4.2 Régime de marche du moteur

Vitesse moyenne de fonctionnement: 80 Km / h

Type de trajet: Ville 50%

Autoroute 50%

Kilométrage journalier : 80 Km

I.4.3 Prise de l'échantillon

Avant d'effectuer le remplissage du carter avec de l'huile neuve S.A.E 20W50, nous avons veillé à bien rincer le moteur avec deux litres de celle-ci afin d'éliminer toute trace d'huile résiduelle de la vidange précédente. En outre, nous avons changé le filtre à huile. La vidange a été effectuée après 1000 Km de fonctionnement du véhicule dans les conditions citées précédemment.

I.4.4 Caractéristiques physico-chimiques de l'huile usagée

En service, l'huile est polluée par l'essence et les gaz de combustion qui apportent entre autres des dérivés de plomb. Cette huile s'oxyde partiellement malgré les anti-oxydants et les additifs se dégradent. Néanmoins, cette détérioration est un processus lent. Pour mieux nous rendre compte de cet état de fait, nous avons procédé à la détermination des caractéristiques principales du lubrifiant usagé en faisant appel aux divers essais normalisés cités précédemment. Notre référence de travail est l'huile neuve.

Tableau 10: Analyse physico-chimique de l'huile

Propriété	Huile Neuve	Huile Usagée
Densité à 20°C	0,8773	0,8837
Indice de réfraction à 20°C	1,486	1,483
Couleur (%T)	99	9
Viscosité à 40°C (Cst)	155	119,5
Viscosité à 100°C (Cst)	47	42
Viscosité Engler à 40°C	20,40	15,73
Indice de viscosité	144	147
Point éclair (°C)	230	218
Point d'aniline (°C)	118	97
Carbone Conradson (% P)	0.28	1.8
Teneur en Asphaltènes (%P)	0	0
Teneur en eau (%V)	0	3
Dilution (%V)	0	3
T.A.N (mg KOH/ g)	2.40	2.20

L'examen simultané des caractéristiques physico-chimiques de l'huile neuve et de l'huile usagée conduit aux remarques suivantes:

- *La densité*

La densité de l'huile usagée est légèrement plus élevée que celle de l'huile neuve. ceci peut s'expliquer par:

- la présence de polluants tels que l'eau (3%V) et les résines,
- la condensation du carburant durant le fonctionnement du moteur
- la présence de particules d'usure provenant des différents frottements entre les pièces du moteur.

- * *La viscosité*

La diminution de la viscosité d'une huile usagée par rapport celle de l'huile neuve peut s'expliquer par:

- - une forte dilution de l'huile par le carburant qui diminue la résistance du film lubrifiant. Comme principales causes de dilution, nous pouvons citer: la défectuosité du système d'injection ou d'alimentation, la défectuosité à l'admission d'air, un mauvais réglage des soupapes ou une compression insuffisante et une combustion incomplète due à une température de travail trop faible,
- - une dégradation des améliorants d'indice de viscosité,
- - un cracking catalytique des hydrocarbures lourds en chaînes courtes de faible viscosité.

- * *Le point éclair*

L'abaissement du point éclair est dû essentiellement à la dilution de l'huile usagée par l'essence (3 %). Chaque % de dilution abaisse le point éclair de 5 à 7°C [36]

- * *La couleur*

L'huile usagée est de couleur noire. Sa transmission après dilution dans un certain volume d'heptane est assez faible comparativement à celle de l'huile neuve. Ceci peut s'expliquer par la formation de substances oxydées comme les asphaltènes caractérisés par leur poids moléculaire élevé (1000.000 U.M.A) et leur faible température d'ébullition (55°C) ainsi que de résines. Les produits oxydés existent dans l'huile dans un état polydispersé.

- * *Le carbone Conradson*

Le carbone Conradson est l'une des caractéristiques qui nous permet de connaître le degré d'altération de l'huile. Ainsi, il est plus élevé pour une huile usagée que pour une huile neuve. Cette augmentation est due principalement à la présence de produits d'oxydation essentiellement les asphaltènes et les résines, de particules de coke issues du cracking catalytique des molécules à longues chaînes hydrocarbonées, de cendres provenant des réactions de combustion, d'additifs dégradés et de polluants de tout genre telles que les poussières. Notre huile peut toujours être en service car sa teneur en carbone Conradson est inférieure à 3% limite à laquelle la vidange doit être nécessairement réalisée.

- * *Le point d'aniline*

L'abaissement du point d'aniline est dû essentiellement à une aromatisation secondaire des paraffines et des naphthènes sous hautes températures, ainsi qu'à une possible désalkylation des aromatiques.

- * *La teneur en eau*

La teneur en eau dans l'huile usagée est trop élevée et dépasse de loin la limite supérieure admise qui est fixée à 0.2%. Ceci est dû à la présence de fuites au niveau des joints de chemise, de joints de culasse ou à la présence d'une fêlure dans la culasse. Une expérience faite aux laboratoires Technoparc du Golf .Caen. France a démontré que les valeurs élevées de la teneur en eau ne sont pas dues à la condensation de l'eau de combustion mais à la présence des fêlures dans la culasse [17].

- * *La teneur en asphaltènes*

La teneur en asphaltènes est nulle dans l'huile neuve et dans l'huile usagée. Cependant, cette dernière contient des résines , ceci traduit une faible oxydation.

- * *Essai à la tache d'huile*

L'examen de la tache révèle l'apparition de trois zones distinctes et d'une auréole.

- - Zone centrale opaque: Cette zone caractérise l'état d'encrassement de l'huile usagée. Les grosses particules de matières charbonneuses se concentrent dans cette zone.
- - L'auréole: Elle délimite la partie centrale et correspond à l'étalement maximale de l'huile sur la surface du papier.
- - Zone de diffusion: Cette zone caractérise le pouvoir dispersif de l'huile détergente. L'apparition de cette zone indique la présence de particules charbonneuses dont la dimension est inférieure à 0.5μ . Cette zone est moyenne ce qui traduit la diminution de la détergence de l'huile.
- - Zone translucide imbibée: Cette zone a une couleur jaunâtre et un faible diamètre ce qui traduit la faible oxydabilité de l'huile.

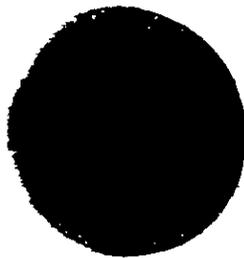


FIGURE - 5:- Essai à la tache d'huile

- * *Le T.A.N*

L'huile neuve SAE 20W50 possède un certain T.A.N (2.4 mg KOH/g). Cette présence est normale car le T.A.N est une mesure potentiométrique de tous les produits acides organiques et minéraux présents dans le lubrifiant. Nous remarquons que le T.A.N varie en

fonction de l'espacement des vidanges. Cette variation est anormale et indique une oxydation rapide du lubrifiant. A 1000 Km, il y aurait consommation des additifs (les additifs apportant au départ une acidité de 2.4 mg KOH/g). A 1000 Km, l'additif est consommé et l'indice d'acide obtenu (2.20 mgKOH/g) est dû à l'huile qui commence à se dégrader et à avoir sa propre acidité [9] .

I.4.5 Teneur en métaux

L'un des rôles les plus importants de l'huile lubrifiante est l'élimination des particules minérales produites par usure de deux parties métalliques en frottement. En effet, en fonctionnement normal, certaines parties du moteur s'usent lentement. Nous retrouvons donc dans le lubrifiant des traces infimes (mesurées en ppm) des différents métaux entrant dans la composition des différentes pièces du moteur: AL, Cr, Cu, Sn, Fe.....

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 11 :

Tableau 11: Teneur en métaux de l'huile (ppm)

Métaux	Na	Si	B	Zn	P	Ca	Mg	Fe	Cr	Mo	Al	Cu	Pb
Huile neuve	6	3	0	805	594	1500	4	0	0	0	0	0	0
Huile usagée	35	14	1	824	602	1520	9	25	3	1	4	4	110

En plus des éléments métalliques provenant des additifs présents en teneurs relativement importantes, l'huile usagée contient des métaux lourds qui sont le plomb, le fer, le cuivre, l'aluminium et le chrome. La dilution de l'huile par le carburant (tableau 6) explique bien les traces de plomb dans l'échantillon d'huile usagée (110 ppm). La présence du fer (25 ppm) peut être due à l'érosion des pièces du moteur. Le chrome, l'aluminium et le cuivre constituent les alliages qui entrent dans la composition des différents organes du moteur. Tout comme pour le fer, leur présence confirme une érosion du moteur.

I.4.6 Composition de l'huile usagée

Pour connaître la tendance chimique de l'huile usagée, nous avons utilisé la méthode n.d.Pa. Les résultats obtenus sont:

$$\%C_A = 0,88$$

$$\%C_N = 26,63$$

$$\%C_P = 72,48$$

L'huile usagée est de nature paraffinique. La diminution des paraffines peut être due au cracking des longues chaînes hydrocarbonées sous l'effet de la haute température.

I.4.7 Variation de la viscosité avec la température

La cohérence du film d'huile comme interface chemise-piston en fonction de la température est l'une des caractéristiques les plus importantes d'une huile. L'évolution de la viscosité avec l'élévation de température pour les deux échantillons d'huile lubrifiante est donnée par le tableau 12.

Tableau 12: Variation de la viscosité avec la température

T(°C)	20	40	60	80	100
v HN (Cst)	291	155	80,5	60	47
v HU (Cst)	204	119,5	70	53	42

La viscosité de l'huile usagée varie un peu plus vite que celle de l'huile neuve. Ceci peut être dû à la détérioration des additifs de viscosité. Cette dégradation pourrait conduire à la rupture du film lubrifiant entre chemises et pistons conduisant à son tour à la création de points chauds susceptibles de détériorer le moteur.

Nous constatons une perte de performance aux alentours de 20°C entre les deux huiles. Cependant, à haute température, nous remarquons une convergence entre les valeurs de viscosité. La variation de la viscosité de l'huile usagée avec la température peut être représentée par l'équation suivante:

$$v \text{ (Cst)} = 4231,502 T^{-0,98926}$$

Figure - 6 -: Variation de la viscosité de l'huile usagée avec la température

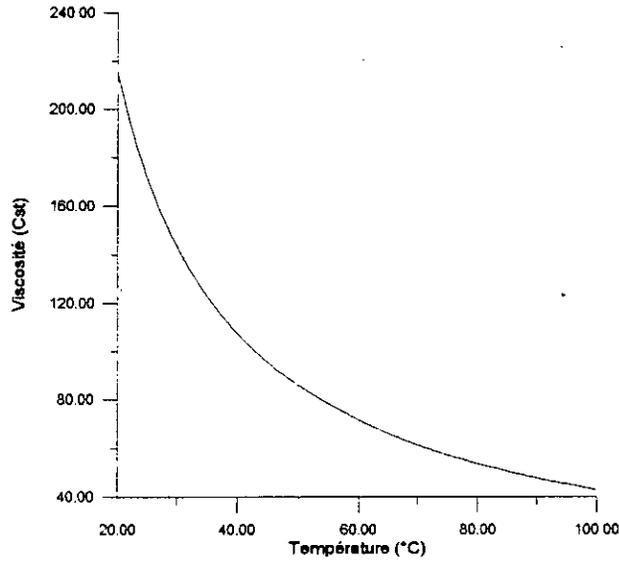
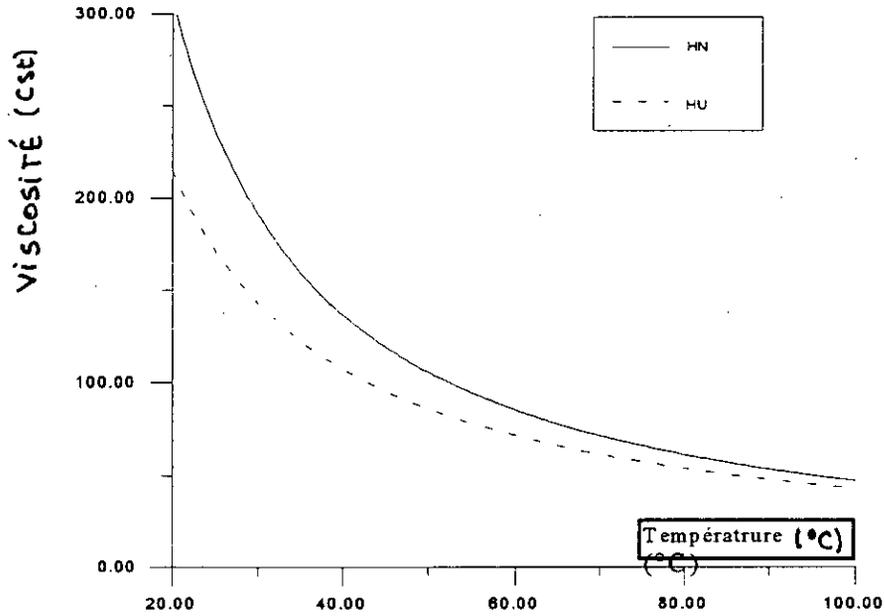


Figure - 7 -: Variation de la viscosité avec la température



CHAPITRE II

CHOIX DE L'ADSORBANT

II.1 INTRODUCTION

Les argiles et les terres décolorantes furent les premiers adsorbants utilisés. Elles sont composées de juxtaposition de minéraux (quartz, feldspath, mica,...) extrêmement petits dont la taille est le plus souvent inférieure à deux microns.

La montmorillonite est l'un des constituants les plus actifs des argiles. Elle n'est pas seulement utilisée comme terre décolorante dans l'industrie mais aussi comme liant dans le génie civil, comme boue de forage et en tant que catalyseur et échangeurs d'ions dans l'industrie chimique et pétrolière.

II.2 LES PROPRIETES PHYSIQUES DE LA BENTONITE [15]

La bentonite est une roche tendre, friable, présentant un aspect gras. Très onctueuse au toucher, sa teinte est blanche, grise ou légèrement teintée de bleu. Elle est dotée d'un grand pouvoir gonflant (5 à 30 fois son volume) et de propriétés plastiques. Les gels de bentonite sont thixotropes c'est à dire qu'ils épaississent durant un repos prolongé et reprennent leur viscosité d'origine par simple agitation. Les argiles ont la propriété d'adsorber certains cations et anions et de les retenir dans certaines conditions d'échange.

II.3 QUELQUES PROPRIETES CHIMIQUES DE LA BENTONITE [15]

Parmi les principales propriétés chimiques de la bentonite, nous pouvons citer:

- Sa capacité d'échange d'ions,
- Son affinité adsorptionnelle aux liquides polaires,
- Son pouvoir gonflant exceptionnel et son caractère colloïdal.

II.4 ANALYSE CHIMIQUE DE L'ADSORBANT CHOISI A L'ETAT NATUREL [24]

L'adsorbant choisi est de la bentonite ($d = 2.66$) prélevée sur le site dénommé Bloc 3 du gisement de M'zila à Mostaganem. Sa coloration est brun clair. L'analyse chimique a donné les résultats suivants:

Tableau 13: Composition chimique en % de l'échantillon de bentonite à l'état naturel

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	Cr	PAF
56.62	16.44	4.32	3.21	1.39	2.70	0.78	0.47	0.11	0.02	12.5

Il ressort de l'examen des résultats regroupés au tableau 13 que:

- l'analyse chimique donne la composition globale de l'échantillon d'argile,
- l'échantillon d'argile est un silicate à tendance aluminoferrique,
- la valeur du rapport SiO₂/ Al₂O₃ de l'argile est élevée (3.44). Cela peut s'expliquer par la forte teneur en SiO₂ (silice libre). Certains auteurs présentent le rapport SiO₂ / Al₂O₃ comme étant l'indice caractéristique de la montmorillonite lorsque sa valeur varie entre 2 et 5.5.

La perte à feu de notre bentonite est relativement élevée. Cet échantillon de bentonite contient en outre beaucoup de sodium, elle absorbe alors beaucoup d'eau.

II.5 TRAITEMENT DE LA BENTONITE

Avant de procéder aux différents contacts terre-huile usagée, nous avons dû faire subir à la bentonite les traitements suivants:

- a) **Le Concassage:** Afin de réduire la taille de la roche, la bentonite a été concassée;
- b) **Le Broyage:** Le broyage est une opération de fragmentation mécanique par choc ou par pression d'une masse solide. L'opération a été effectuée dans un broyeur propre utilisant des boules non métalliques.
- c) **Le Tamisage:** Cette méthode permet la séparation des particules en tenant compte de leur grosseur. Le tamisage a été effectué à la machine selon la norme NF X11-501 (Annexe 2). La fraction 450µm à 1mm a été retenue.
- d) **L'Activation thermique de la bentonite**

Il importe, en premier lieu, de préciser que toute l'étude qui suit a porté uniquement sur la bentonite traitée thermiquement. Nous avons opté pour ce type d'activation car il fait partie d'un certain nombre de résultats expérimentaux obtenus lors de travaux précédents.

d.1 Technique d'activation

La bentonite subit une déshydratation jusqu'à poids constant à l'étuve sous une température de 105-110°C. Cette opération permet l'élimination de l'eau de mouillage. Elle est ensuite introduite dans un four à une température de 220°C pendant six heures. Cette opération permet le départ de l'eau de constitution et la destruction de certaines impuretés, ce

qui transforme les pores et la surface spécifique de l'argile et par conséquent augmente sa capacité sorptionnelle.

CHAPITRE III

**TRAITEMENT DE L'HUILE USAGEE
MOTEUR A 1000Km PAR
PERCOLATION SUR LA BENTONITE
ACTIVEE THERMIQUEMENT**

III.1 INTRODUCTION

Dans cette étude, nous avons examiné la possibilité d'utiliser un adsorbant naturel pour la purification d'huile lubrifiante moteur usagée. Ce travail se situe dans le cadre de recherches visant à mettre au point une technique non polluante pour remplacer le traitement conventionnel à l'acide sulfurique et à la terre. Le but ultime est l'obtention d'une huile pouvant servir de combustible en adjonction à du fuel. Nous avons pensé alors faire traverser à cette huile un lit d'adsorbant constitué de bentonite Algérienne sous forme activée. L'écoulement se fait par gravitation. Cette opération est appelée "percolation".

III.2 PROCEDURE EXPERIMENTALE AU LABORATOIRE

Le test de traitement sur colonne analytique consiste à percoler l'huile à travers un lit de bentonite activée thermiquement et de recueillir l'effluent sous forme de fractions successives. Le lit est surmonté d'une hauteur d'huile fixe. L'alimentation se fait en discontinu. Dans le cas des grandes colonnes, nous avons provoqué une pluie d'huile à l'aide d'un Büchner renversé afin que toute la surface libre du lit soit imprégnée. L'analyse des fractions nous permettra de déterminer quelques propriétés du cumul et de pouvoir suivre ainsi la cinétique de régénération de l'huile usagée, de déterminer le temps au bout duquel elle se sature et le volume traité. Le type d'appareillage sur lequel le test a été effectué est représenté par la figure 7.

Avant d'effectuer la percolation, nous avons fait subir à l'huile une déshydratation et un déessencement par flash à 150°C. Le test de la teneur en eau (norme ASTM D95) montre que la valeur de celle ci est nulle après cette opération.

Pour avoir un lit uniforme, nous avons eu recours à la vibration. La fraction de la bentonite utilisée pour ce test est de 450µm à 1mm. le diamètre moyen de surface a été déterminé par l'étude du tamisage (Annexe 2) et a été évalué approximativement à 692µm. Ce dernier est utilisé pour les phénomènes d'adsorption et de diffusion intraparticulaire.

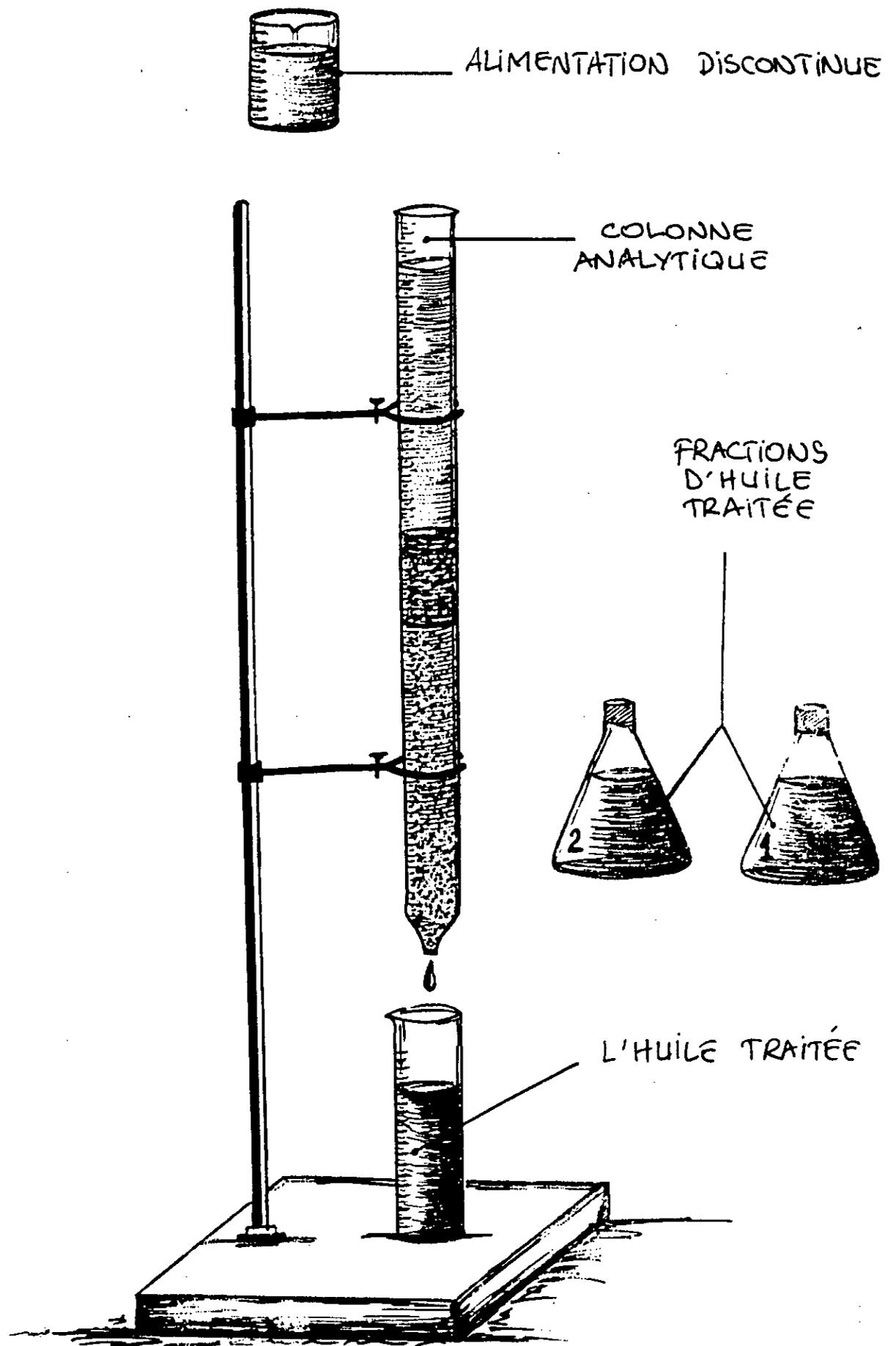


FIG 8 : DISPOSITIF EXPERIMENTAL

III.3- PREMIERES SERIES D'EXPERIENCES

Dans la première série d'expériences, nous avons formé quatre lits de bentonite contenus dans des colonnes de diamètres différents. Les lits ont une hauteur fixe de 40 cm (résultat d'études précédentes). La hauteur d'huile les surmontant a été de 10 cm et la température d'expérience de 18°C à 20°C .

Les diamètres des colonnes utilisées ainsi que les masses de bentonite constituant les lits sont données par le tableau 14:

Tableau 14: Diamètres des colonnes et masses de la bentonite constituant les lits

D _c (cm)	7	4.2	2.4	1.2
M _B (g)	1526	547	210	50

* D_c: diamètre de colonne en cm, M_B: masse de bentonite en g

III.3.1 Etude hydrodynamique

Cette étude a été faite dans le but de voir l'influence des paramètres hydrodynamiques sur la percolation.

a) La densité apparente du lit

La densité apparente du lit est le rapport de la masse constituant le lit au volume apparent du lit. Cette grandeur nous permet d'avoir une idée sur le degré de tassement du lit.

$$d_1 = M_B / V_a$$

tel que:

M_B: masse de la bentonite constituant le lit (g)

V_a: volume apparent du lit (cm³)

Les densités apparentes des lits sont données par le tableau 15:

Tableau 15: densités apparentes des lits

D _c (Cm)	7	4.2	2.4	1.2
d ₁	0.991	0.987	1.105	1.161

b) La porosité moyenne des lits

b.1 Définition de la porosité

La porosité est le rapport du volume des interstices au volume total du lit. On désigne le coefficient du vide par ε . La valeur du vide est fonction de la dimension moyenne des particules, de leurs formes, de leurs état de surface, de la granulométrie, des dimensions du récipient les contenant ainsi que de la façon dont on les remplit; soit, en classant les particules bien régulièrement soit en les laissant se placer au hasard.

$$\varepsilon = (V_a - V_p) / V_a$$

Tel que:

V_a : le volume apparent (cm^3)

V_p : le volume des particules solides (cm^3)

b.2 Détermination expérimentale

La détermination expérimentale repose sur le fait que les molécules d'huile sont assez grandes. Cette supposition nous permet de négliger la porosité effective des particules devant la porosité intergranulaire. Les étapes suivantes ont été suivies:

- 1) Mesure de la hauteur de l'huile au dessus du lit et estimation par la même de la quantité d'huile qui percole,
- 2) Mesure de la profondeur du lit imprégnée par l'huile

$$\varepsilon = V_{hp} / v_{lh}$$

tel que:

V_{hp} : Le volume de l'huile qui percole (cm^3)

v_{lh} : le volume du lit imprégné par l'huile (cm^3)

Cette manière de déterminer la porosité nous permet d'avoir une idée sur le degré d'uniformité du lit (figures 9, 10, 11, 12)

Figure - 8 : Degré d'uniformité du lit 1 contenu dans la colonne 1 de 7 cm de diamètre

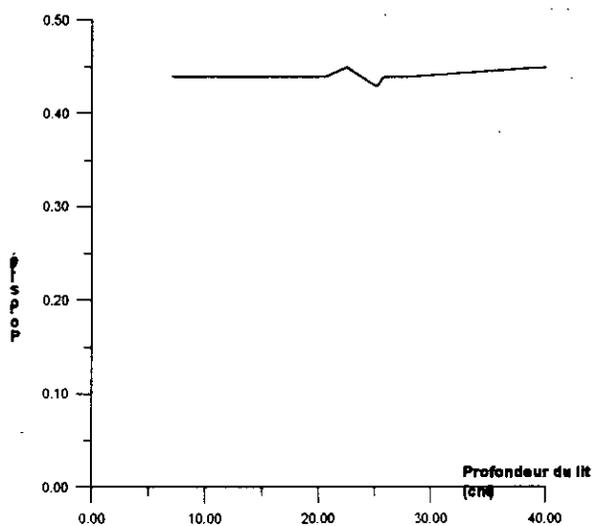
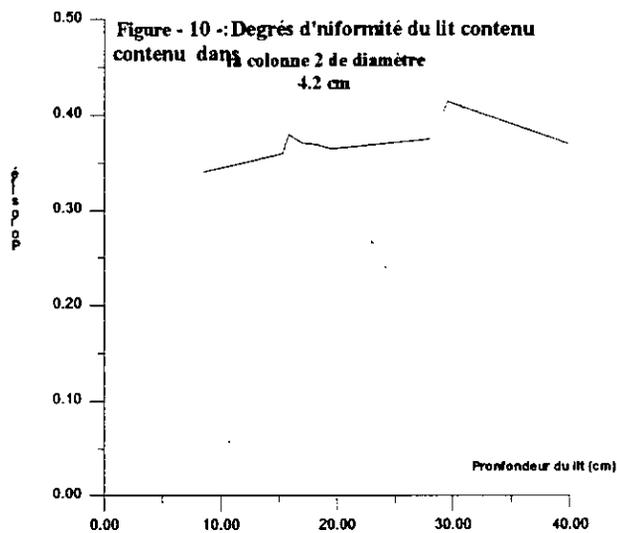
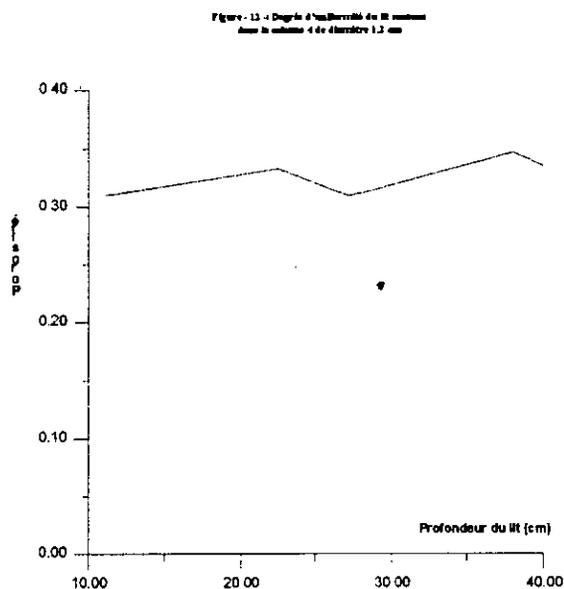
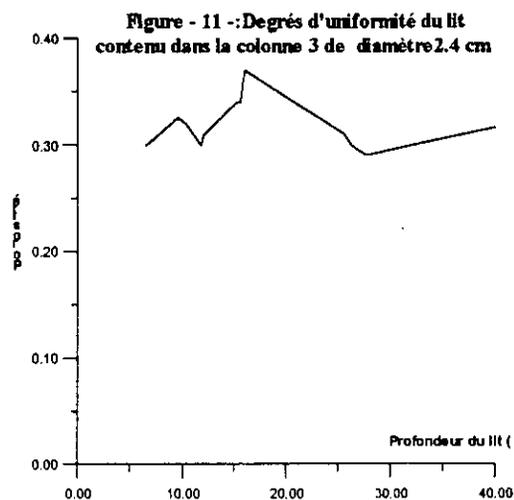


Figure - 10 -: Degrés d'uniformité du lit contenu dans la colonne 2 de diamètre 4.2 cm





Les porosités moyennes des lits sont données par le tableau 16 suivant

Tableau 16: Porosité moyenne des lits

Dc (cm)	7	4.2	2.4	1.2
porosité	0.441	0.371	0.318	0.322

Un exemple de détermination de la porosité en fonction de la profondeur du lit est donné par l'annexe 5

D'après l'allure des courbes, nous constatons que le lit contenu dans la colonne de diamètre de 2.4 cm n'est pas très uniforme. L'uniformité des lits contenus dans les colonnes de diamètre 4.2 cm et 1.2 cm est moyenne et celle du lit contenu dans la colonne de 7 cm est bonne.

III.3.2 Résultats des analyses des fractions recueillies

- les temps nécessaires pour l'apparition de l'effluent pour chaque colonne sont donnés par le tableau suivant:

Tableau - 17-: Temps nécessaires pour l'apparition des effluents

Dc (cm)	7	4.2	2.4	1.2
t (hr)	39	64	163	65

Les analyses effectuées sur les fractions sont:

- 1) Le carbone Conradson (appelé aussi résidu Conradson : R_C)
- 2) La densité (D)
- 3) La couleur (%T)

a) Résultats des analyses de HT1

Le temps d'apparition de l'effluent (HT1) est de 39 heures. Les résultats des analyses sont données par le tableau 18 suivant.

Tableau 18: Caractéristiques physico - chimiques de HT1

N°de la fraction	V _f (ml)	%T _f	D _f	%R _c _f	temps (hr)
1	15	27	0.8783	0.5	39.81
2	4	25	0.8784	0.57	39.97
3	4	24	0.8788	0.69	40.31
4	3	22	0.8792	0.8	40.64
5	3	21	0.8797	1.005	40.97
6	4	20.5	0.8798	1.064	41.56
7	4	20	0.8799	1.12	42.06
8	7	19	0.8800	1.24	42.86
9	7	17	0.8810	1.35	43.66
10	8	15	0.8813	1.45	44.5
11	6	13	0.8815	1.55	45.32
12	7	12	0.8817	1.65	47.07
13	155	9	0.8836	1.8	102.4

b) Résultats des analyses de HT2

Le temps d'apparition de l'effluent (HT2) est de 64 heures. Les résultats des analyses sont données par le tableau 19 ci-dessous:

Tableau 19: Caractéristiques physico- chimiques de HT2

N° de la fraction	V _f (ml)	%T _f	D _f	%R _c _f	temps (hr)
1	4	27	0.8878	0.4	67.66
2	32	23.5	0.8789	0.64	83.74
3	5	20	0.8794	0.70	85.5
4	7	19	0.8796	0.75	89.08
5	5	18	0.8799	0.78	91.66
6	32	15	0.8808	0.98	108
7	65	11	0.8820	1.35	160.5
8	20	10.5	0.8834	1.50	177.5
9	125	9	0.8837	1.8	259.4

c) Résultats des analyses de HT3

Le temps d'apparition de l'effluent (HT3) est de 163 heures. Les résultats des analyses sont regroupés dans le tableau 20:

Tableau 20: Caractéristiques physico - chimiques de HT3

N° de la fraction	V _f (ml)	% T _f	D _f	%R _c _f	temps (hr)
1	5	27	0.8879	0.35	185.84
2	6	26	0.8783	0.48	213.51
3	8	23	0.8796	0.96	252.51
4	15	17	0.8810	1.18	311.51
5	30	12	0.8837	1.70	463

d) Résultats des analyses physico - chimiques de HT4

Le temps d'apparition de l'effluent (HT4) est de 65 heures. Les résultats des analyses physico - chimiques sont mis en relief par le tableau 21 ci-après:

Tableau 21: Caractéristiques physico-chimiques de HT4

N° de la fraction	V _f (ml)	%T _f	D _f	%R _c _f	temps (hr)
1	3	30	0.8781	0.6	65.5
2	7	26	0.8791	0.65	98.46
3	13	22	0.8795	0.75	161.74
4	3	20	0.8800	0.82	179.9
5	8	18	0.8816	0.98	240.75
6	8	16	0.8824	1.26	311.66
7	20	13	0.8834	1.65	415

L'examen simultané des différentes valeurs regroupées dans les tableaux 18, 19, 20 et 21 confirme l'amélioration des caractéristiques physico - chimiques de l'huile usagée. L'évolution des différentes propriétés des échantillons recueillis peut être expliquée par ce qui suit:

**La couleur*

Nous remarquons une nette amélioration de la couleur pour les premières fractions recueillies de chaque colonne. Ceci s'explique par l'adsorption des particules d'oxydation (résines) qui confèrent à l'huile une coloration noire. Le pourcentage de transmission diminue en fonction du temps de percolation car les sites actifs de la bentonite se sont saturés.

** Le carbone Conradson*

L'augmentation progressive du carbone Conradson se traduit par la rétention de matières charbonneuses sur les sites actifs de la bentonite jusqu' à saturation.

** La densité*

l'augmentation de la densité en fonction du temps de percolation s'explique par la saturation de la bentonite en produits de cracking et en métaux d'usure.

III.3.3- Détermination des débits moyens et des vitesses moyennes interstitielles

La mesure du débit moyen nous permet de déterminer la vitesse à laquelle l'huile circule à l'intérieur du lit. Le débit dépend de plusieurs paramètres qui sont: la porosité, la surface des particules, la perte de charge, la viscosité du liquide, la hauteur du lit ainsi qu'un facteur K définit comme étant le rapport du volume des pores à la surface des particules.

•Méthode de détermination

Afin de déterminer la vitesse interstitielle on observe les étapes suivantes:

- 1)- On mesure le volume qui percole et on note le temps. Ce suivi est déclenché avec le début de la percolation et se termine avec.
- 2)- On calcule les débits instantanés Q_t (annexe 4)
- 3)- On détermine la valeur du débit moyen Q_m donné par la formule suivante

$$Q_m = \frac{\int_{t_0}^t Q_t dt}{\int_{t_0}^t dt}$$

$$I = \int_{t_0}^t Q_t dt$$

On trace la courbe $Q_t = f(t)$ et on détermine la valeur de l'intégral I en estimant l'aire sous la courbe. (Un exemple de calcul est donné par l'annexe 4).

- 4)- On calcul la valeur de la vitesse moyenne en fût vide:.

$$U = \frac{4 Q_m}{\pi D_c}$$

tel que:

U: Vitesse moyenne en fût vide (cm/hr)

D_c: Diamètre de la colonne (cm)

La vitesse moyenne interstitielle se calcul comme suit:

$$U_i = U / \varepsilon$$

tel que:

U_i : vitesse interstitielle (cm/hr)

ε : porosité moyenne du lit

Les valeurs des débits moyens, des vitesses moyennes en fut vide et des vitesses interstitielles sont données par le tableau 22 suivant:

Tableau 22 : Valeurs des débits moyens, des vitesses moyennes en fut vide et des vitesses moyennes interstitielles

Dc (cm)	7	4.2	2.4	1.2
Qm (ml/hr)	24.20	2.94	0.36	0.2
U (cm/hr)	0.463	0.212	0.080	0.174
U_i (cm/hr)	1.050	0.567	0.253	0.540

III.3.4 Détermination des propriétés du cumul des fractions

Dans le but de déterminer les propriétés des cumuls et de connaître les quantités d'huile traitées, nous avons fait quelques approximations qui prennent en considération la densité, le carbone Conradson et la couleur.

- **Première approximation: définition de la concentration en matières charbonneuses*

Nous avons défini une grandeur C considérée comme étant une quantité en matières charbonneuses par millilitre d'huile (g/ml). Elle prend en compte le carbone Conradson et la densité. Elle est décrite par la formule suivante:

$$C_f = R_{cf} \cdot 10^{-2} \times D_f$$

C_f : Concentration en matières charbonneuses de la fraction (g/ ml)

R_{cf} : Carbone Conradson de la fraction (%P)

D_f : Densité de la fraction

La concentration étant une propriété additive, nous pouvons écrire que:

$$C = \frac{\sum_{i=1}^n C_f X_i}{\sum_{i=1}^n X_i}$$

Tel que:

C : concentration en matières charbonneuses du cumul des fractions (g/ml)

C_f : concentration en matières charbonneuses de la fraction (g/ml)

X_i : Rapport du volume de la fraction au volume total recueilli

• *Deuxième approximation: détermination de la transmission du cumul:*

La couleur n'est pas une propriété additive. Sachant que le logarithme de la transmission est généralement proportionnel à la concentration, nous avons supposé qu'elle est additive c'est à dire que :

$$\ln T_c = \frac{\sum_{i=1}^n X_i \ln T_f}{\sum_{i=1}^n X_i}$$

Tels que:

$\ln T_f$: Logarithme de la transmission de la fraction

$\ln T_c$: Logarithme de la transmission du cumul

X_i : Rapport du volume de la fraction au volume total recueilli

a) *Résultats des calculs:*

On note que C_0 est la valeur de la concentration en matières charbonneuses de l'huile usagée. Elle est estimée à $1.5907 \cdot 10^{-2}$ g/ml.

- *Propriétés du cumul de HT1*

Les résultats de calcul sont donnés par le tableau 23 suivant:

Tableau 23: Propriétés du cumul de HT1

N° Fraction	V _F (ml)	V _t (ml)	T _f	T _c	C/Co	temps (hr)
1	15	15	0.27	0.27	0.2761	39.81
2	4	19	0.25	0.266	0.2834	39.97
3	4	23	0.24	0.261	0.3008	40.31
4	3	26	0.22	0.256	0.3185	40.64
5	3	29	0.21	0.250	0.3450	40.97
6	4	33	0.205	0.245	0.3692	41.56
7	4	37	0.2	0.240	0.3969	42.06
8	7	44	0.19	0.231	0.4788	42.86
9	7	51	0.17	0.221	0.5189	43.66
10	8	59	0.15	0.209	0.5577	44.5
11	6	65	0.13	0.200	0.5879	45.32
12	7	72	0.12	0.191	0.6175	47.07
13	155	227	0.09	0.114	0.9075	102.04

- *Propriétés du cumul de HT2*

Les résultats de calcul sont donnés par le tableau 24 :

Tableau 24: Propriétés du cumul de HT2

N°Fraction	V _F (ml)	V _t (ml)	T _f	T _c	C/Co	temps (hr)
1	4	4	0.27	0.27	0.2208	67.66
2	32	36	0.235	0.239	0.3390	83.74
3	5	41	0.20	0.334	0.3447	85.50
4	7	48	0.19	0.227	0.3547	89.08
5	5	53	0.18	0.222	0.3621	91.66
6	32	85	0.15	0.1913	0.4312	108
7	65	150	0.11	0.150	0.5688	160.5
8	20	170	0.105	0.144	0.6001	177.5
9	125	295	0.09	0.118	0.7001	259.4

Propriétés du cumul de HT3

Les résultats des calculs sont donnés par le tableau 25 ci-dessous:

Tableau 25: Propriétés du cumul de HT3

N°Fraction	V _F (ml)	V _t (ml)	T _f	T _c	C/Co	temps (hr)
1	5	5	0.27	0.27	0.1910	185.84
2	6	11	0.26	0.265	0.2134	213.51
3	8	19	0.23	0.249	0.3467	252.51
4	15	34	0.17	0.211	0.5460	311.51
5	30	64	0.12	0.1622	0.7399	463

Propriétés du cumul de HT4

Les résultats de calcul sont regroupés dans le tableau 26 suivant:

Tableau 26: Propriétés du cumul de HT4

N°Fraction	V _F (ml)	V _t (ml)	%T _f	%T _c	C/Co	temps (hr)
1	3	3	0.30	0.300	0.3194	65.5
2	7	10	0.26	0.271	0.3509	98.46
3	13	23	0.22	0.241	0.3871	161.74
4	3	26	0.20	0.236	0.3950	179.9
5	8	34	0.18	0.221	0.4297	240.75
6	8	42	0.16	0.208	0.4811	311.66
7	20	62	0.13	0.179	0.6211	415

III.3.5 Etude des courbes de percée

Dans le but d'étudier l'influence des différents paramètres sur la dynamique d'adsorption, nous avons fait appel aux principales caractéristiques des courbes de percée à savoir la capacité fractionnaire *F* et la vitesse de déplacement de la ZTM. Ces grandeurs nous permettront de voir si les lits sont adaptés à l'adsorption ou non.

a) Calcul de la capacité fractionnaire des lits* F*

La capacité fractionnaire mesure le rendement d'élimination de la bentonite. Elle est donnée par la formule suivante:

$$F = \frac{\int_{V_p}^{V_s} (1 - C/C_0) dV}{(V_s - V_p)}$$

tels que:

Co: Concentration en matières charbonneuses de l'influent (g/ml)

C: Concentration instantanée en matières charbonneuses de l'effluent (g/ml).

V_p: Volume de percée (ml)

V_s: Volume de saturation (ml) correspondant à une concentration de 95%.

La connaissance de l'évolution de la concentration en matière carbonneuses en fonction du volume d'effluent nous permet de déterminer les valeurs de la capacité fractionnaire (figures: 13, 14, 15, 16). Un exemple de calcul est donné en annexe 6.

Figure - 13 -- Variations du rapport de la concentration de HT1 avec le volume d'effluent

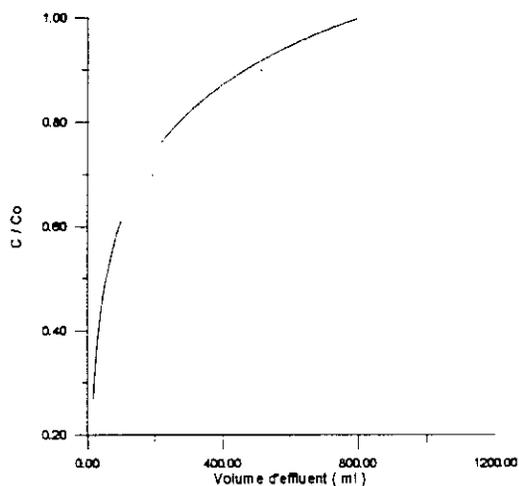


Figure - 14 -- Variations de la concentration de HT2 avec le volume d'effluent

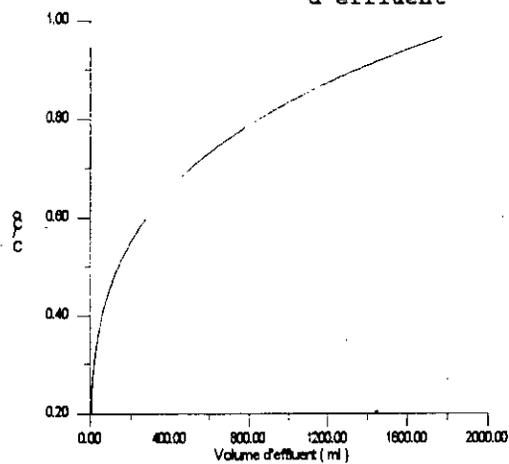


Figure - 15 -: Variations du rapport de la concentration de HT3 avec le volume d'effluent

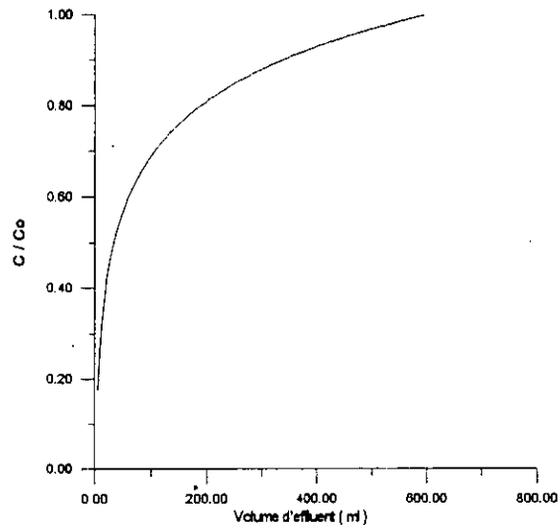
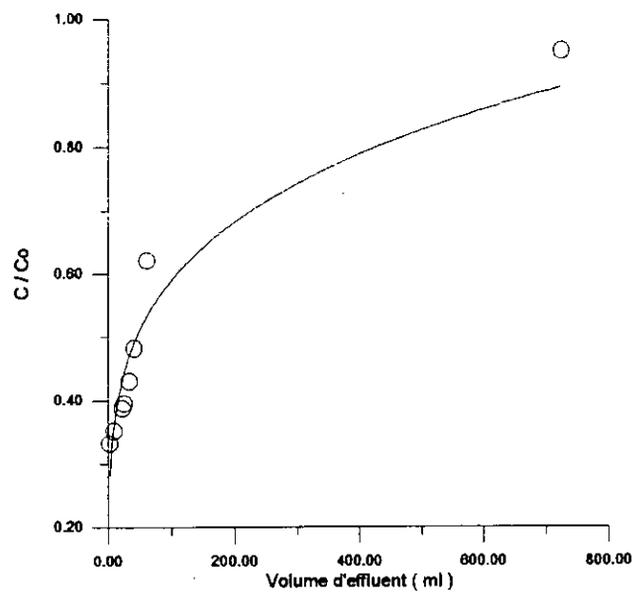


Figure - 16 -: Variations du rapport de la concentration de HT4 avec le volume d'effluent



Les valeurs des capacités fractionnaires et des volumes recueillis jusqu'à saturation obtenus par extrapolation sont donnés dans le tableau 27 suivant:

Tableau 27 : Valeurs des capacités fractionnaires des lits et des volumes traités jusqu'à saturation

Dc(cm)	7	4.2	2.4	1.2
U _i (cm/hr)	1.05	0.567	0.253	0.540
F	0.215	0.310	0.275	0.318
V _s (ml)	1174	1773	665	725.1

Les calculs effectués pour HT3 sont très approximatifs et nous donnent seulement une idée vague sur la quantité d'huile pouvant être traitée par le lit de bentonite car ce dernier n'est pas uniforme (voir figure - 11 -).

Nous remarquons que le lit contenu dans la colonne 1.2 cm de diamètre a la valeur de la capacité fractionnaire la plus élevée (huile de meilleure qualité) mais le lit contenu dans la colonne 4.2 cm de diamètre permet de traiter une plus grande quantité d'huile. Le temps de contact liquide/solide étant grand dans ces deux cas ($U_i = 0.540$ cm/hr, $U_i = 0.567$ cm/hr), la bentonite adsorbe le maximum de produits de dégradation de l'huile.

b) Calcul de la vitesse de déplacement de la zone de transfert de matière et détermination du temps de saturation

La vitesse de déplacement de la ZTM nous donne une idée sur la vitesse de saturation du lit, elle est donnée par la formule suivante:

$$U_z = \frac{H_t}{t_p + F(t_s - t_p)}$$

tels que:

H_t : Hauteur du lit (cm).

t_p : Temps de percée (hr).

t_s : Temps de saturation (hr) correspondant à $C/C_0 = 0.95$.

F: Capacité fractionnaire du lit.

Pour déterminer t_p et t_s nous traçons les courbes $C/C_0 = f(t)$

Figure - 17 - : Variations du rapport de la concentration de HT1 avec le temps de percolation

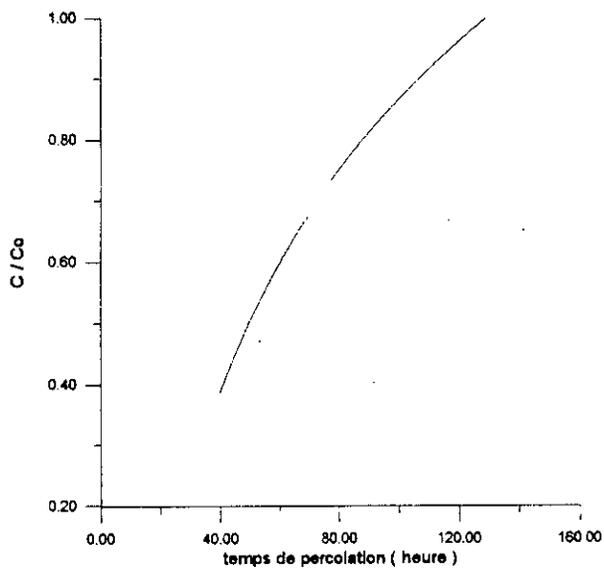


Figure - 18 - : Variations du rapport de la concentration de HT2 avec le temps de percolation

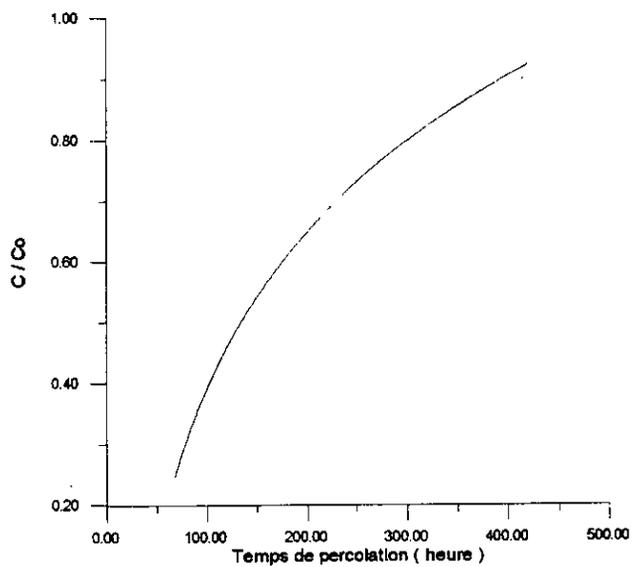


Figure - 19 -: Variations du rapport de la concentration de HT3 avec le temps de percolation

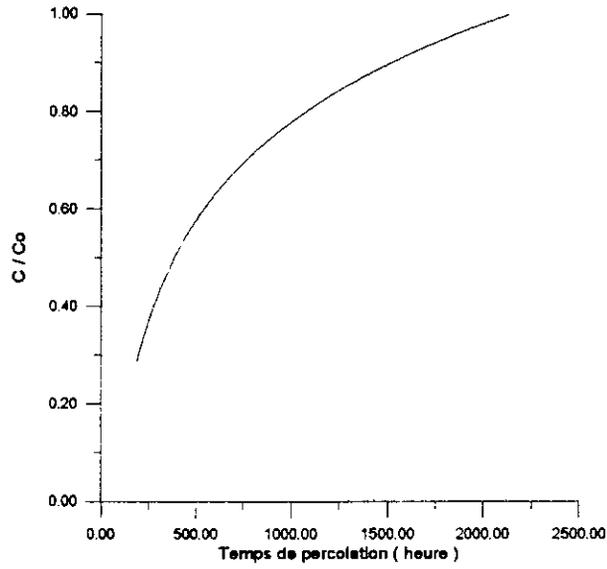
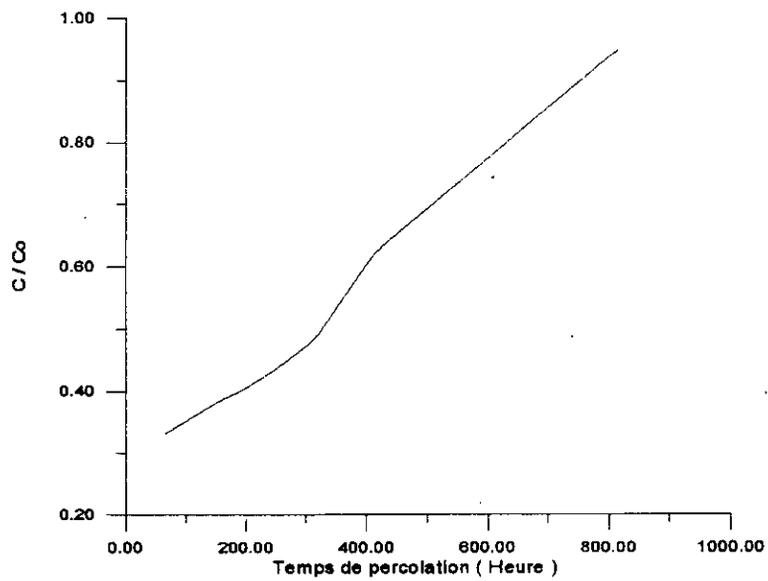


Figure - 20 -: Variations du rapport de la concentration de HT4 avec le temps de percolation



Le tableau 28 nous donne les valeurs des temps de saturation de chaque lit obtenus par extrapolation ainsi que les vitesses de déplacement de la ZTM:

Tableau 28 : Valeurs des temps de saturations et vitesses de déplacement de la ZTM

Dc (cm)	7	4.2	2.4	1.2
t _s (hr)	135	485	2600.9	923.2
U _Z (cm/hr)	0.662	0.205	0.05	0.124

c) Définition de la quantité d'huile traitée par unité de masse

Nous définissons une grandeur *q* comme étant la quantité d'huile traitée par unité de masse de bentonite. Celle ci nous donne une idée sur la quantité traitée par gramme d'adsorbant.

$$q = \frac{V_s}{M_b}$$

tels que:

q: quantité d'huile traitée par unité de masse (ml/g).

V_s: volume d'huile traité jusqu'à saturation (ml)

M_B: Masse de la bentonite (g)

d) Définition de la quantité d'huile traitée par unité de temps

Nous définissons une grandeur T comme étant la quantité d'huile traitée par unité de temps. Elle est donnée par la formule suivante:

$$T = \frac{V_s}{t_s - t_a}$$

tels que:

V_s: volume d'huile traitée jusqu'à saturation (ml)

T: quantité d'huile traitée par unité de temps (ml/hr).

t_s: temps de saturation (hr).

t_a: temps nécessaire pour le passage d'huile à travers une certaine quantité de bentonite (hr)

Le tableau 29 nous donne les valeurs des quantités d'huile traitées par unité de masse de bentonite et des quantités traitées par unité de temps:

Tableau 29 : Quantités d'huile traitées par unité de masse et quantités d'huile traitées par unité de temps

Dc (cm)	7	4.2	2.4	1.2
Ui (cm/hr)	1.050	0.567	0.253	0.540
Vs (ml)	1174	1773	665	725.1
t _s (hr)	135	485	2600.9	923.2
t _a (r)	39	64	163	65
M _B (g)	1526	547	210	1.2
T (ml/hr)	12.23	4.21	0.272	0.850
q (ml/g)	0.77	3.24	3.16	14.502

- La quantité d'huile traitée par unité de masse par le lit contenu dans la colonne 1.2 cm de diamètre est la plus élevée. Cependant, le temps nécessaire pour ce traitement est grand, la quantité traitée par unité de temps est de 0.850 ml/hr. La qualité de l'huile est bonne surtout pour les premières fractions car le temps de contact solide/liquide est grand ($F = 0.318$? $U_i = 0.54$ cm/hr).

- La quantité d'huile traitée par unité de masse par le lit contenu dans la colonne de 4.2 cm de diamètre est grande et la quantité traitée par unité de temps par ce lit est nettement plus élevée que celle traitée par le lit contenu dans la colonne de 1.2 cm soit de cinq fois supérieure.

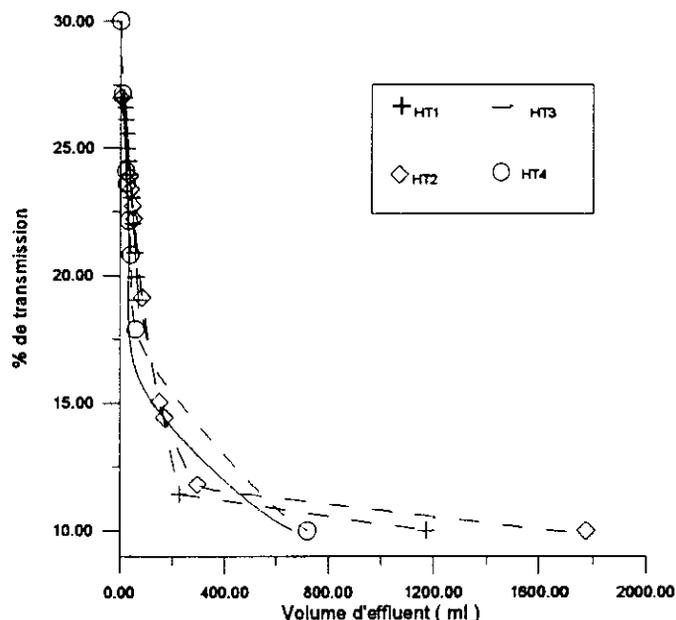
- La quantité de l'huile traitée par le lit contenu dans la colonne de 7 cm est de 12.23 ml/hr. Bien que cette valeur soit très grande nous remarquons que la quantité d'huile traitée par unité de masse est très faible. ceci veut dire que notre lit a été très mal exploité ($q = 0.77$ ml/hr, $F = 0.215$). Le temps de contact liquide/solide a été faible. La vitesse moyenne interstitielle a été estimée à 1.05 cm / hr..

- Les calculs effectués pour HT3 sont approximatifs vu que le lit n'est pas uniforme.(voir figure 11 -).

III.3.6- Etude des courbes de transmission

Afin de déclarer le degré de détérioration de l'huile, on trace la courbe pourcentage de transmission du cumul en fonction du volume d'effluent:

Figure - 21 - : Variations du pourcentage de transmission en fonction du volume d'effluent



Nous remarquons ce qui suit:

- les premières gouttes de HT4 sont les meilleures %T = 30,
- Le lit contenu dans la colonne 4.2 cm de diamètre traite la plus grande quantité d'huile,
- Les premières fractions de HT3 sont bonnes. Cependant la dégradation se fait rapidement et la quantité de l'huile traitée est relativement faible.

III.3.7- Interprétations des résultats et conclusions

- L'uniformité du lit d'adsorbant est très importante non seulement pour que la méthode ZTM soit applicable mais aussi pour que les résultats soient meilleures (cas du lit contenu dans la colonne de 2.4 cm de diamètre).

Soit un lit non uniforme composé de trois couches de densités apparentes différentes (voir figure - 22-) tel que la densité de la deuxième couche est nettement supérieure à la densité des deux autres couches

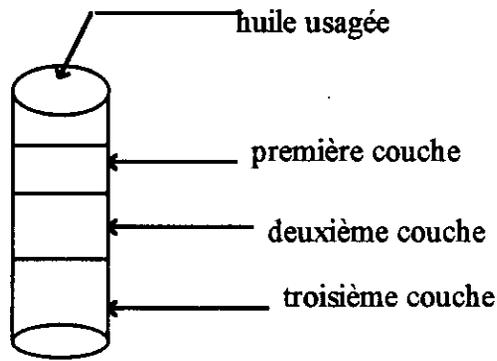


Figure -22 - : lit non uniforme

Dans une première étape, l'huile traversera la première couche et se débarrassera d'une certaine quantité de ces impuretés. Arrivée à la deuxième couche, le temps de contact liquide/solide sera grand ce qui permettra à l'huile de se débarrasser d'une quantité assez importante des produits de dégradation. A la troisième couche, une adsorption des impuretés à la surface de la bentonite aura lieu. La qualité des premières gouttes recueillies sera bonne.

Dans une deuxième étape et vu que la deuxième couche se sature plus rapidement que les deux autres, l'huile qui se déchargera de ces impuretés dans la première couche, s'en rechargera dans la précédente car le temps de contact solide/liquide est grand. Dans cette dernière, bien qu'une adsorption aura lieu à la troisième couche, les fractions recueillies auront des propriétés physico-chimiques moins bonnes.

- L'influent qui se déplace à une vitesse moyenne interstitielle de 0.540 cm/hr donne les meilleurs résultats.

- Le temps de contact solide/liquide joue un rôle important dans l'opération d'adsorption. Plus le temps est grand, meilleur est le résultat obtenu si la condition d'uniformité est respectée.

- Travailler avec une plus grande quantité de bentonite permet de traiter une plus grande quantité d'huile.

L'étude des lits uniformes ayant les mêmes densités apparentes feront l'objet de la deuxième série d'expériences.

III.4 DEUXIEME SERIE D'EXPERIENCE

Nous avons vu précédemment l'importance de l'uniformité des lits et que pour les obtenir il ne suffisait pas de faire vibrer les colonnes.

Dans la deuxième série d'expériences, nous avons rempli nos colonnes avec de la bentonite activée thermiquement d'une manière graduelle jusqu'à atteindre la hauteur de 40 cm. Nous nous sommes fixés une densité apparente du lit égale à 1. La hauteur de l'huile au dessus du lit est fixée à 10 cm et la température de l'expérience varie de 25 à 30°C .

Les masses de bentonite constituant les lits sont donnée par le tableau 30 suivant:

Tableau 30: diamètres des colonnes et masses de bentonite constituant les lits

Dc (cm)	4.2	2.4	1.2
M _B (g)	554	181	45
d _l (g/cm ³)	1	1	1

III.4.1 Etude hydrodynamique

La détermination des paramètres hydrodynamiques se fait de la même manière que précédemment

a) Porosité moyenne des lits

Les porosités moyennes des lits sont données par le tableau 31:

Tableau 31: Porosité moyenne des lits

Dc (cm)	4.2	2.4	1.2
ϵ_{moy}	0.374	0.335	0.42

Les figures 23, 24, 25 nous renseignent sur le degré d'uniformité des lits

Figure - 23 - : Degrés d'uniformité du lit contenu dans la colonne 1' de diamètre 4.2 cm

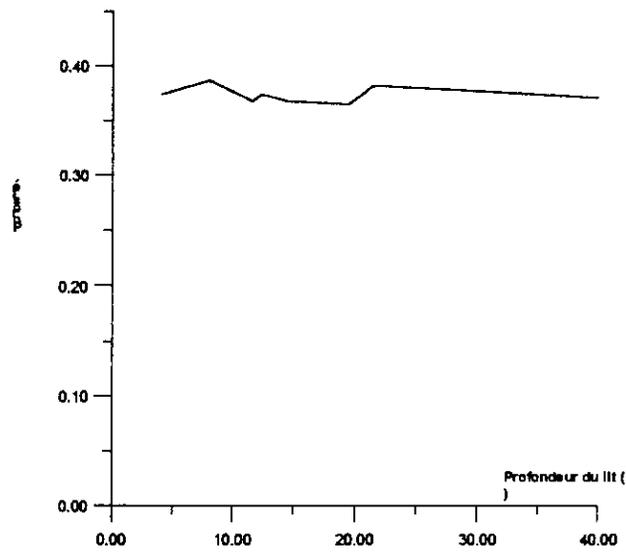


Figure - 24 - : Degrés d'uniformité du lit contenu dans la colonne 2' de diamètre 2.4 cm

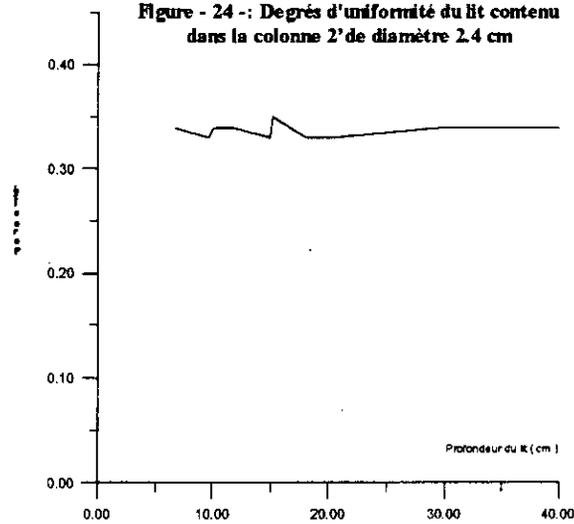
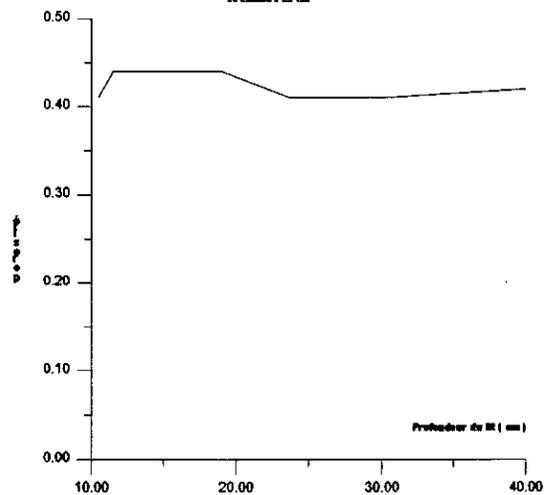


Figure - 25 - : Degrés d'uniformité du lit contenu dans la colonne 3' de diamètre 1.2 cm



Les figures (23, 24, 25) confirment la nécessité de remplir graduellement les colonnes avec de la bentonite activée thermiquement si nous voulons obtenir des lits uniformes.

III.4.2 Résultats des analyses physico-chimiques des fractions

Les temps nécessaires pour l'apparition des effluents issus de chaque colonne sont donnés par le tableau 32 suivant:

Tableau - 32 - : Temps nécessaires pour l'apparition de l'effluent

Dc (cm)	4.2	2.4	1.2
t (hr)	24.25	26.33	16

Etant donnée que la porosité moyenne du lit contenu dans la colonne de 1.2 cm de diamètre est la plus grande, l'effluent apparaît après un temps très court évalué à 16 heures. Il est nécessaire de rappeler que la température ambiante varie de 25 à 30°C

a) Résultats des analyses physico-chimiques de HT1'

Le temps nécessaire pour l'apparition de l'effluent est de 24.25 heures. Le tableau 33 donne les résultats des analyses physico-chimiques des fractions issues de la colonne 4.2 cm de diamètre:

Tableau 33 : Résultats des analyses physico-chimiques de HT1'

N°Fraction	V _F (ml)	%Tf	Df	%Ref	temps (hr)
1	10	21	0.8797	1.05	27.25
2	10	19	0.8800	1.13	29.91
3	40	17	0.8808	1.30	47.60
4	14	15.5	0.8814	1.43	50.6
5	10	13	0.8817	1.50	54.97
6	50	11	0.8820	1.70	71.83
7	20	10	0.8836	1.78	78.97
8	180	9	0.8837	1.8	95.43
9	160	9	0.8837	1.8	143

b) Résultats des analyses physico- chimiques de HT2'

Le temps nécessaire pour l'apparition de l'effluent est de 26.33 heures. Les résultats des analyses physico-chimiques des fractions issues de la colonne de 2.4 cm de diamètre sont regroupés dans le tableau 34:

Tableau 34: Résultats des analyses physico-chimiques de HT2'

N°Fraction	V _F (ml)	%Tf	Df	%Rcf	temps (hr)
1	10	22	0.8790	0.91	30.08
2	10	21	0.8793	0.95	50
3	7	20	0.8797	0.99	57
4	25	19	0.8799	1.2	73.18
5	12	18	0.8804	1.28	81
6	80	13	0.8815	1.65	97
7	40	9	0.8837	1.1.8	120

c) Résultats des analyses physico-chimiques de HT3'

Le temps nécessaire pour l'apparition de l'effluent est de 16 heures. Les résultats des analyses physico-chimiques des fractions issues de la colonne de 1.2cm de diamètre sont données par le tableau 35:

Tableau 35 : Résultats des analyses physico-chimiques de HT3'

N°Fraction	V _F (ml)	%Tf	Df	%Rcf	temps (hr)
1	14	19	0.8802	1.18	22
2	9	17	0.8806	1.22	26
3	8	16	0.8810	1.34	29.4
4	19	15	0.8818	1.46	46
5	8	10	0.8834	1.76	50
6	8	9	0.8837	1.8	53
7	22	9	0.8837	1.8	74

III.4.3- Calcul des débits moyens, des vitesses moyennes en fut vide et des vitesses moyennes interstitielles

Les valeurs des débits moyens et des vitesses moyennes en fut vide et des vitesses moyennes interstitielles sont données par le tableau 36 suivant:

Tableau 36 : Vitesses moyennes en fut vide, vitesses moyennes interstitielles et débits moyens

Dc (cm)	4.2	2.4	1.2
Qm (ml/hr)	6.970	1.900	1.178
U (cm / hr)	0.507	0.420	1.042
Ui (cm/hr)	1.34	1.25	2.48

Nous remarquons que les propriétés physico-chimiques ont subi une légère amélioration. Celle ci pouvait être meilleure si les vitesses moyennes étaient plus petites. Le contact liquide/solide était court, l'huile n'a pas eut le temps de se décharger de ces impuretés, ainsi nous remarquons que les premières fractions de HT2' sont les meilleures ($U_i=1.25$ cm/hr)

III.4.4 Détermination des propriétés des cumuls

Nous déterminons les mêmes propriétés du cumul que précédemment c'est à dire celui de la transmission et le rapport des concentrations en matières charbonneuses.

a) Propriétés du cumul de HT1'

Les propriétés du cumul de HT1' sont données par le tableau 37 suivant:

Tableau 37: Propriétés du cumul de HT1'

N°Fraction	V _F (ml)	V _t (ml)	%Tc	C/Co	temps (hr)
1	10	10	0.21	0.5790	27.25
2	10	20	0.200	0.6024	29.91
3	40	60	0.180	0.6807	47.58
4	10	70	0.175	0.6966	50.6
5	14	84	0.170	0.7191	54.97
6	50	134	0.142	0.8025	71.83
7	20	154	0.135	0.8267	78.91
8	180	334	0.108	0.9201	95.43
9	160	494	0.102	0.9460	143

b) Propriétés du cumul de HT2'

Les propriétés du cumul de HT2' sont données par le tableau 38 suivant:

Tableau 38 : Propriétés du cumul de HT2'

N°Fraction	V _F (ml)	V _t (ml)	%Tc	C/Co	temps (hr)
1	10	10	0.22	0.5029	30.08
2	10	20	0.212	0.5140	50
3	7	27	0.210	0.5227	57
4	25	52	0.200	0.5905	73.18
5	512	64	0.196	0.6126	81
6	80	144	0.155	0.7664	97
7	40	184	0.140	0.8172	120

c) Propriétés du cumul de HT3'

Les propriétés du cumul de HT3' sont données par le tableau 39 suivant:

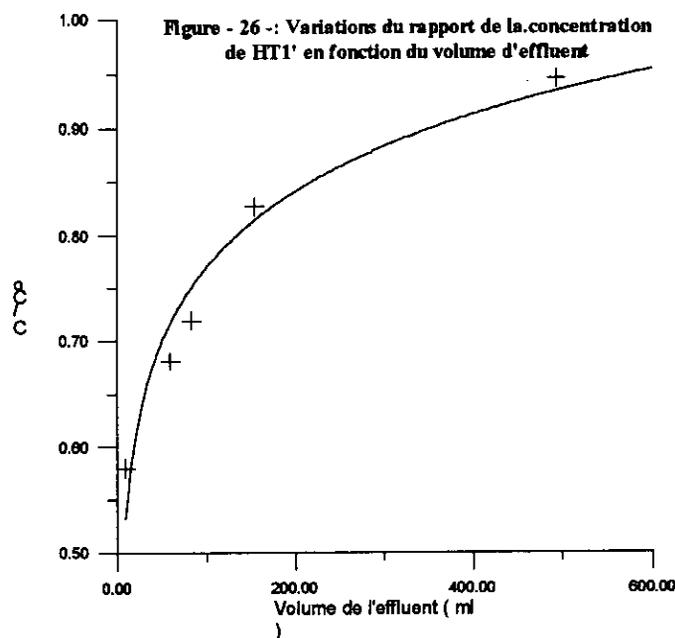
Tableau 39: Propriétés du cumul de HT3'

N°Faction	V _F (ml)	V _t (ml)	%Tc	C/Co	temps (hr)
1	10	10	0.19	0.6532	22
2	10	20	0.183	0.6617	26
3	7	27	0.175	0.6825	29.4
4	25	52	0.165	0.7306	46
5	12	64	0.154	0.7647	50
6	80	144	0.145	0.7932	53
7	40	184	0.128	0.8449	74

III.4.5- Etude des courbes de percée

a) Détermination des capacités fractionnaires des lits * F*

En traçant les courbes $C/Co = f(\text{Volume d'effluent})$, nous déterminons les capacités fractionnaires des lits comme nous l'avons fait précédemment.



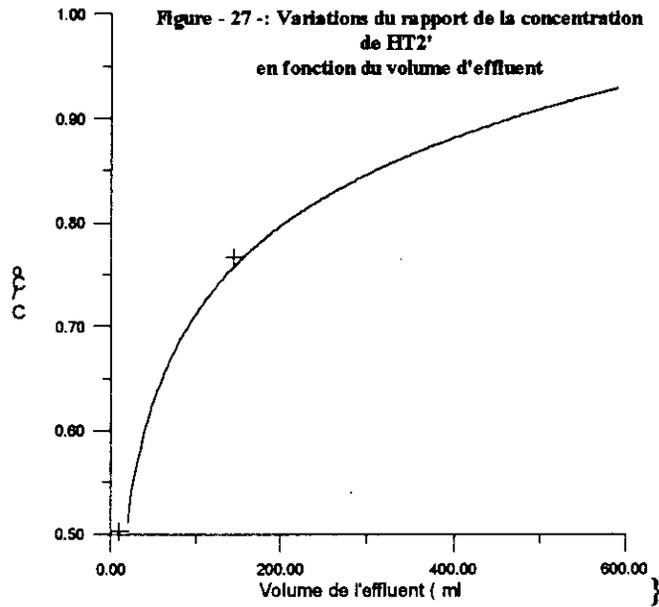
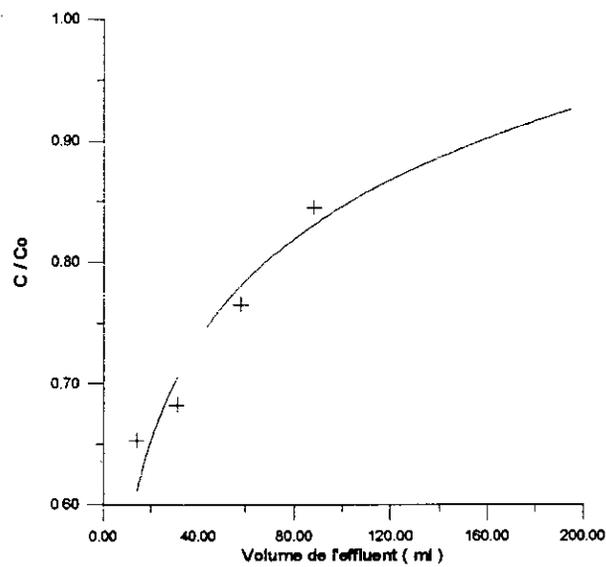


Figure - 28 - : Variations du rapport de la concentration de HT4 avec le volume d'effluent



Les capacités fractionnaires des lits et les volumes de saturation sont donnés par le tableau suivant:

Tableau - 40 - : Capacités fractionnaires des lits et volumes de saturation

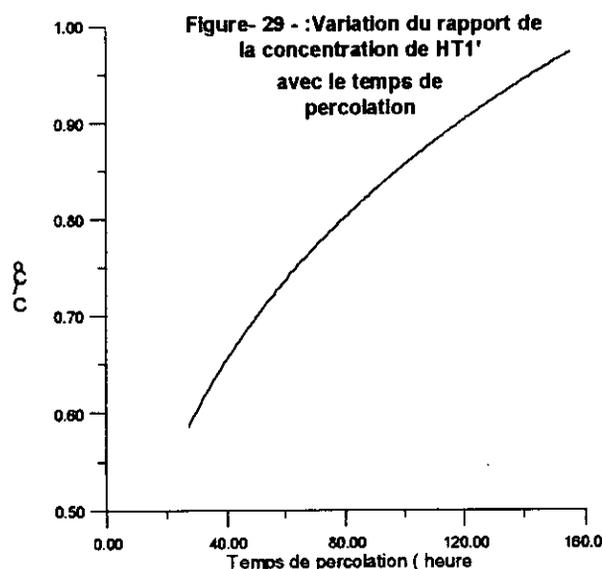
Dc (cm)	4.2	2.4	1.2
Ui (cm/hr)	1.34	1.25	2.48
F	0.107	0.170	0.100
Vs (ml)	531	591	195

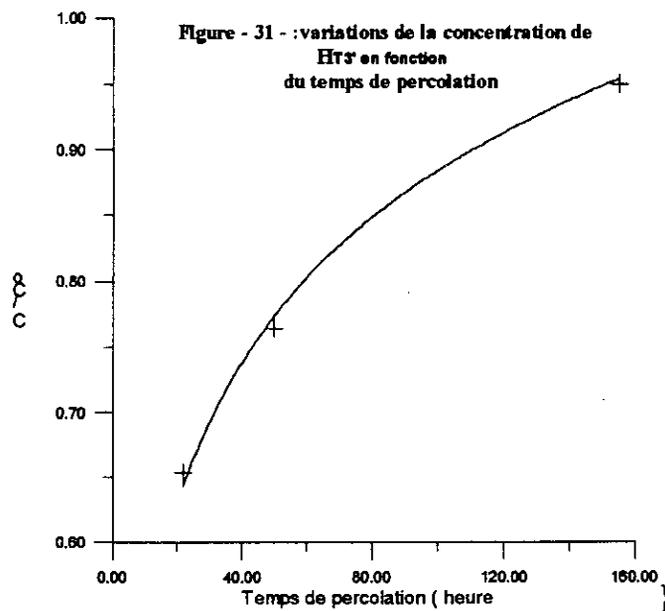
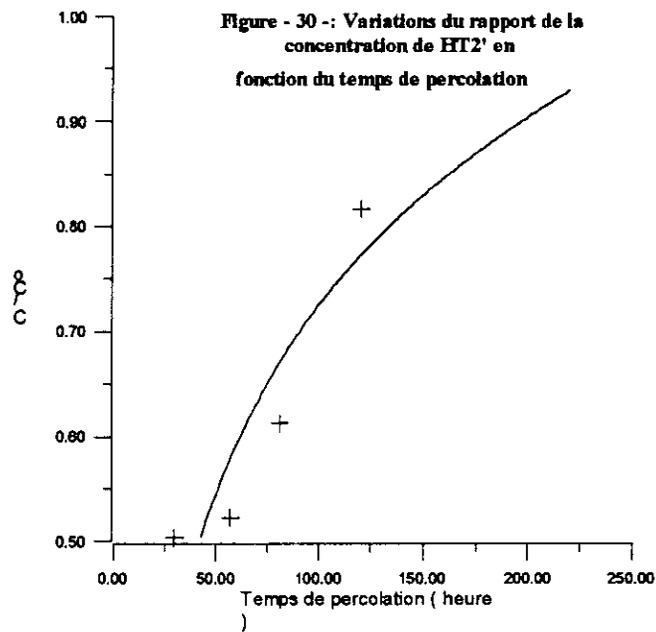
• **Commentaire:**

1. Nous remarquons que la capacité fractionnaire du lit contenu dans la colonne de 2.4 cm de diamètre est la plus grande car sa vitesse est la plus petite (vitesse interstitielle estimée à $U_i = 1.25 \text{ cm/hr}$)
2. Nous remarquons aussi la très faible capacité fractionnaire du lit contenu dans la colonne 1.2 cm de diamètre. Dans ce cas, la vitesse moyenne interstitielle est grande et elle est évaluée à 2.48 cm/hr. Le contact Liquide/solide étant faible, l'équilibre ne sera pas atteint et la bentonite jouera plus le rôle de filtrant que d'adsorbant.

b) *Calcul des vitesses de la ZTM*

Le temps de saturation est déterminé à partir des courbes $C/C_0 = f(\text{ temps de percolation })$ par extrapolation:





Les valeurs des vitesses de la ZTM ainsi que les temps de saturations sont données par le tableau 41 suivant:

Tableau 41 : Vitesse de la ZTM et temps saturation

Dc (cm)	4.2	2.4	1.2
U _Z (cm/hr)	1.030	0.666	1.290
ts (hr)	155	220	131
U _i (cm/hr)	1.34	1.25	2.48

- **Commentaire**

Quand le volume traité est de qualité médiocre, le lit d'adsorbant subit une saturation rapide. Ceci est représenté par la valeur élevée de la vitesse de la ZTM.

c) Calcul des quantités traitées par unité de temps et quantités traitées par unité de masse

Les quantités traitées par unité de temps et les quantités traitées par unité de masse sont données par le tableau 42 :

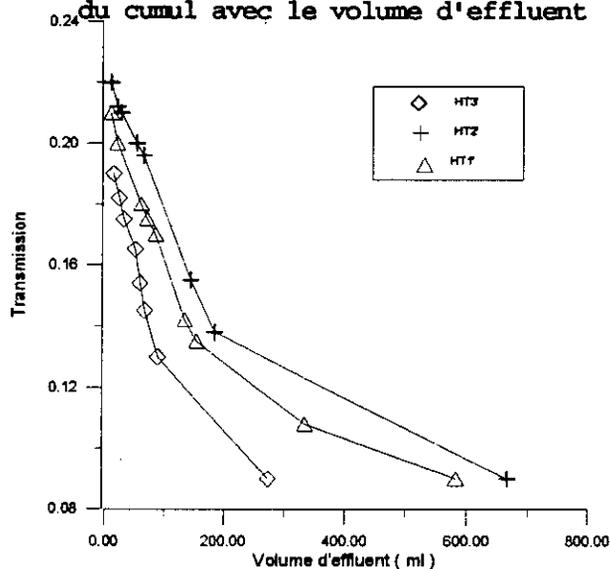
Tableau 42 : Valeurs des quantités traitées par unité de temps et quantités traitées par unité de masse

Dc (cm)	4.2	2.4	1.2
Vs (ml)	583	666	273.6
ts (hr)	155	220	131
ta (hr)	24.25	26.33	16
Mb (g)	554	181	45
T (ml/hr)	4.45	3.43	2.38
q (ml/gr)	1.052	3.680	6.08
U _i (cm/hr)	1.34	1.25	2.48

Bien que les lit ont traité des volumes d'huile assez grands en un temps assez court, leur qualité reste médiocre.

III.4.6- Etude des courbes de transmission

Figure - 32 - : Variations de la transmission du cumul avec le volume d'effluent



Nous remarquons que la variation de la couleur avec le volume d'effluent pour HT2' est la plus faible. Dans ce cas la vitesse moyenne interstitielle est inférieure à celle des deux autres, l'huile trouvera plus de temps pour se débarrasser de ces impuretés.

III.5 COMPARAISON DES DEUX SERIES D'EXPERIENCES ET CONCLUSION

Les figures (33, 34) ainsi que le tableau comparatif (43) nous permettent de comparer les résultats des deux séries d'expériences

Figure - 33 - : Variations de la transmissi avec le volume d'effluent

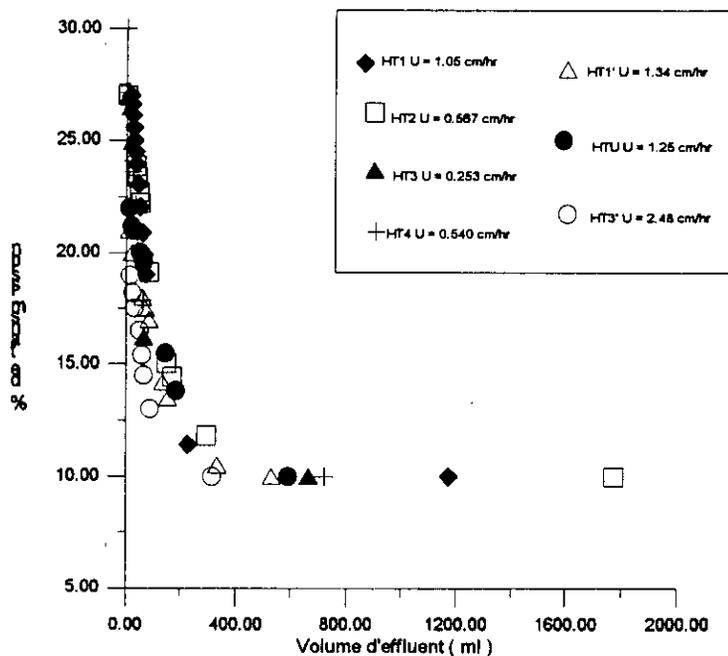


Figure - 34 - : Variations du rapport d la concentration avec le volume d'efflué

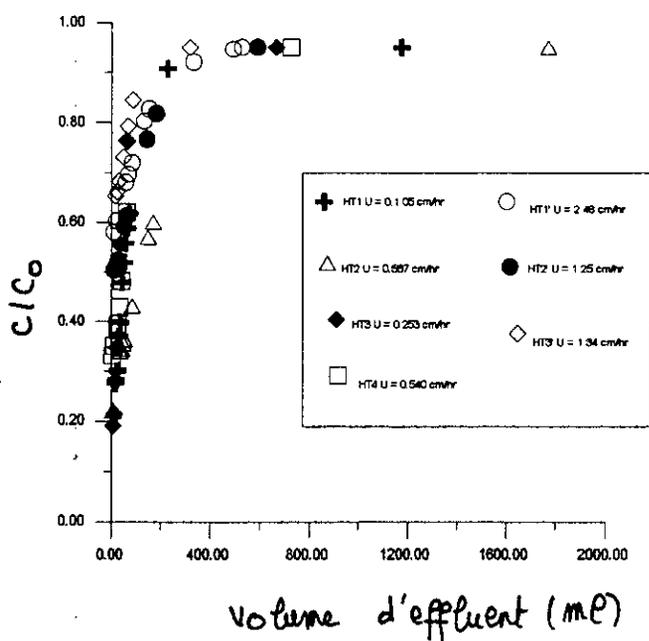
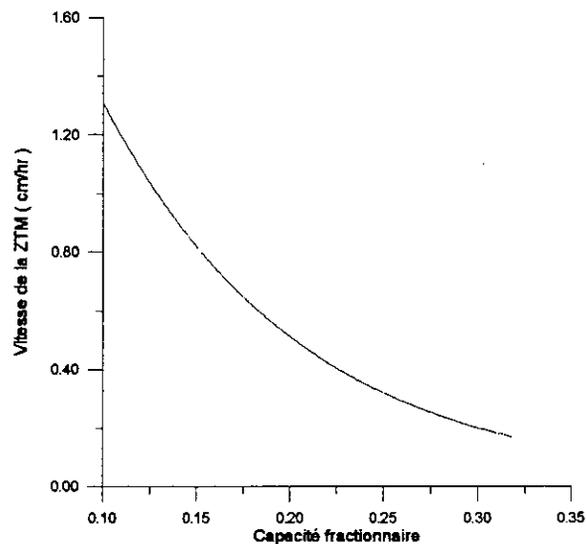


Tableau 43: Tableau récapitulatif des résultats

N°cas	M _B (g)	dl	U _i (cm/hr)	F	V _s (ml)	U _Z (cm/hr)	q (ml/gr)	T (ml/hr)
1	45	1	2.48	0.100	273.6	1.03	1.052	4.45
2	50	1.105	0.54	0.318	725.1	0.124	14.502	0.85
3	181	1	1.25	0.170	666	0.670	3.68	3.43
4	210	1.161	0.253	0.275	665	0.05	3.16	0.272
5	547	0.987	0.567	0.310	1773	0.205	3.24	4.21
6	554	1	1.34	0.107	583	1.03	1.052	4.45
7	1526	0.991	1.05	0.215	1174	0.66	0.77	12.23

Figure -35: Variations de la vitesse de saturation avec la capacité fractionnaire du lit



- Notre étude montre clairement que la vitesse ou le temps de contact solide /liquide est le facteur le plus important. A vitesse moyenne interstitielle comprise entre 1.25 cm/hr et 2.48 cm/hr, le volume traité est de qualité médiocre, l'équilibre n'étant pas établi, la bentonite ne jouera un bon rôle d'adsorbant mais sera seulement un filtrant. Ceci est démontré par la faible

valeur de la capacité fractionnaire comprise entre 0.1 et 0.17. En plus le lit d'adsorbant se sature rapidement. (Voir figure 35).

Pour une vitesse interstitielle de 1.05 cm/hr, la capacité fractionnaire est meilleure et le volume d'huile traitée est de meilleure qualité.

Pour des vitesses moyennes interstitielles faibles (0.54 cm/hr), la qualité de l'huile traitée est bonne et le volume important. dans ce cas la bentonite jouera son rôle d'adsorbant ($F = 0.318$)

- Travailler avec une plus grande quantité de bentonite permet non seulement de traiter une plus grande quantité d'huile affinée mais aussi de l'obtenir en un temps plus court (cas 1 et 5).

- Une température supérieure à 20°C fait que notre huile percole plus rapidement (diminution de la viscosité).

- Il est déconseillé de travailler avec des densités apparentes du lit supérieures à 1 car si le tassement est élevé, l'huile n'apparaîtra qu'après un temps long.

- Avoir un lit uniforme est d'une importance capitale dans la percolation et ce pour avoir une huile de qualité. Pour cela, un tassement graduel est nécessaire.

Conclusions

Les deux séries d'expériences nous mènent à faire les conclusions suivantes:

1)- Travailler avec un lit uniforme de densité apparente égale à 1 obtenu par tassement graduel.

2)- Travailler à température inférieure ou égale à 20°C.

3)- Travailler avec une plus grande quantité de bentonite

4)- Travailler à faibles vitesses interstitielles de l'ordre de 0.60 cm/hr et régler le débit d'alimentation en fonction de cela.

5)- Sachant que la bentonite a une faible surface spécifique ($39 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$), elle ne pourra être un bon adsorbant, en plus le rendement obtenu est faible. Pour ces raisons, il est préférable de faire subir à l'huile usagée moteur des prétraitements et l'adsorption sur lit fixe constituera l'étape finale.

CHAPITRE IV

REGENERATION DE LA BENTONITE

IV.1 INTRODUCTION

La désorption est l'opération au cours de laquelle l'adsorbant est débarrassé de l'adsorbat. Au terme de cette désorption, l'adsorbant est prêt pour une nouvelle adsorption. Dans cette partie, la bentonite saturée subira une opération de désorption par de l'heptane en ébullition. Puis, nous essayerons de déceler les différents composés adsorbés par la bentonite et ce, en faisant subir à l'heptane de désorption une analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à une spectrométrie de masse.

IV.2 PROCEDE DE REGENERATION DE LA BENTONITE SATUREE

Afin de débarrasser la bentonite des produits adsorbés, les étapes suivantes ont été observées:

- 1)- Traitement de la bentonite saturée par de l'heptane froid
- 2)- Traitement de la bentonite par de l'heptane en ébullition

IV.2.1- Traitement de la bentonite par de l'heptane froid

Cette opération est effectuée dans le but de débarrasser la bentonite des produits résiduels qui l'imprègnent. Pour cela, nous prenons un échantillon de bentonite saturée provenant des lits ayant subi la percolation lors de la première série d'expériences. Nous traitons ces échantillons dans un bécher avec de l'heptane froid en maintenant une agitation continue et ce, jusqu'à éclaircissement total de ce dernier. Ces échantillons d'argile sont ensuite séchés à l'étuve sous une température de 110°C jusqu'à poids constant. Les masses des prises d'essais avant et après ce traitement ainsi que les volumes d'heptane nécessaires sont donnés par le tableau 44:

Tableau 44: Masses des prises d'essais avant et après l'opération de traitement de la bentonite par de l'heptane froid

Dc (cm)	7	4.2	2.4	1.2
M _i (g)	9.98	9.90	9.84	10.83
M _f (g)	8.29	7.54	8.08	8.61
(M _i -M _f) (g)	1.69	2.35	1.75	2.22
V _{heptane} (ml)	44	70	42	65

Nous remarquons que la plus grande quantité de produits d'imprégnation se trouvent dans l'échantillon de bentonite provenant du lit contenu dans la colonne de 4.2 cm de diamètre ($(M_i - M_f) = 2.35 \text{ gr}$). Ceci était prévisible car le lit contenu dans cette dernière a permis de traiter la plus grande quantité d'huile. (voir chapitre III, page 102).

IV.2.2 Traitement de la bentonite par de l'heptane en ébullition

Une température élevée est l'un des facteurs favorisant la désorption. Dans ce cas, nos échantillons de bentonite subissent un traitement par de l'heptane en ébullition sous agitation continue pendant vingt minutes. Ils sont ensuite séchés à l'étuve sous une température de 110°C jusqu'à poids constant. Les masses finales obtenues sont données par le tableau 45:

Tableau 45: Masses finales des échantillons de bentonite ayant subi un traitement par de l'heptane en ébullition

Dc (cm)	7	4.2	2.4	1.2
masse (g)	7.72	7.38	7.59	8.49

Nous remarquons une légère baisse de masse, celle-ci peut être due soit aux pertes, soit au transfert de matières adsorbées par la bentonite. Pour pouvoir se prononcer, des analyses sur l'heptane doivent être effectuées.

IV.3 ANALYSE DE L'HEPTANE UTILISÉ POUR LE TRAITEMENT DE LA BENTONITE À FROID

Cette analyse a été effectuée dans le but de connaître d'une manière globale le contenu de l'heptane utilisé pour le traitement de la bentonite à froid. Les étapes suivantes ont été observées:

- 1)- décantation
- 2)- Récupération des produits et analyse

IV.3.1- Décantation

Cette opération consiste à laisser l'heptane au repos jusqu'à apparition de couches distinctes. Dans notre cas elles sont au nombre de deux:

- 1)- Couche huileuse + heptane

2)- Couche noire

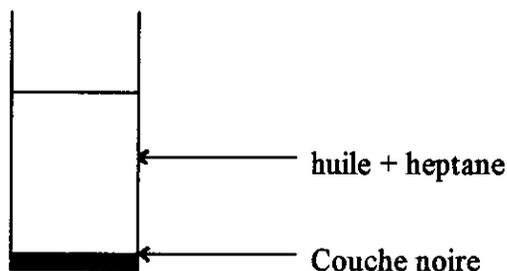


Figure 36: Résultat de la décantation de l'heptane ayant servi pour le traitement de la bentonite à froid

IV.3.2- Récupération des produits et analyses

a)- Première couche:

La première couche est récupérée en faisant attention à ce qu'il n'y ait pas mélange entre les phases. Sachant que l'heptane a une température d'ébullition égale à 99°C, on introduit l'échantillon dans l'étuve à 110°C pendant quarante minutes et ce afin d'éliminer les traces d'heptane restantes. A la fin de cette opération, on récupère une pellicule d'huile ayant un pourcentage de transmission de 89%, proche de celui de l'huile neuve (99%).

b)- Deuxième couche

Afin de voir si la deuxième couche contient des produits carbonneux, on a préparé une solution de méthyle orange ayant pour pourcentage de transmission la valeur de 62%. Cette dernière est mise en contact avec cette couche pendant trente minutes. Le méthyle orange est analysé de nouveau et on remarque une amélioration de la couleur. En effet, le pourcentage de transmission passe de la valeur de 62% à la valeur de 68% ce qui prouve qu'une adsorption a eu lieu.

Commentaire

Par une opération simple, on a pu obtenir trois composés pouvant servir ultérieurement:

1)- L'heptane récupéré peut subir une distillation servant à le débarrasser des produits résiduelles en vue de sa réutilisation.

2)- Quoiqu'il ait un bon pourcentage de transmission, on ne peut se prononcer sur la qualité de l'huile si d'autres analyses ne sont pas effectuées.

3)- L'adsorption qui a eut lieu sur le méthyle orange prouve que la couche noire est constituée de suie. Il est préférable de se débarrasser de cette dernière par prétraitement et on pourra l'utiliser comme décolorant pour certaines substances.

IV.4 ANALYSE DEL'HEPTANE NECESSAIRE POUR LE TRAITEMENT DE LA BENTONITE A EBULLITION

Pour avoir une approche approximative des substances adsorbées par la bentonite ayant subit une percolation, l'heptane recueilli après traitement de cette dernière à chaud est analysé par chromatographie en phase gazeuse couplée à une spectrométrie de masse

IV.4.1- Chromatographie en phase gazeuse

a)- Définition de la chromatographie en phase gazeuse

La chromatographie en phase gazeuse est une méthode physique de séparation des composants d'un mélange. Les échanges de matière ont lieu entre deux phases distinctes dont l'une est stationnaire et à grande surface tandis que l'autre est fluide et mobile. C'est aussi une méthode de séparation des composés gazeux ou susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans décomposition. Elle permet aussi l'analyse des mélanges éventuellement très complexes dont les constituants peuvent se différencier par leur nature et leur volatilité.

* Analyse qualitative: Identification par la méthodes des indices de Kovatz

Dans le but d'identifier les substances inconnues, Kovatz a proposé de prendre les alcanes normaux comme substance de référence puisqu'ils sont apolaires, chimiquement inertes et solubles dans les phases stationnaires courantes.

L'indice de Kovatz pour les n-alcanes est donné par la formule suivante:

$$I_p = 100 z$$

tels que:

I_p : indice de Kovatz pour le n- Alcane

Z: nombre d'atomes de carbones

L'indice de Kovatz pour une substance inconnue est donné par la relation de Van Der Dool

$$I_r = 100 \frac{(t_r)_x - (t_r)_Z}{(t_r)_{Z+1} - (t_r)_Z} + 100 Z$$

tels que:

(tr)_x: temps de rétention du constituant inconnu situé entre deux n-alcane ayant Z et Z+1 nombre d'atomes de carbones.

(tr)_Z, (tr)_{Z+1}: temps de rétention du n-alcane à Z et Z+1 nombre d'atomes de carbone respectivement.

Ir Indice de rétention du constituant inconnu

La courbe Indice de Kovatz en fonction de la température d'ébullition est tracée. En connaissant les valeurs de Ir et en se rapportant à la courbe, on tire les valeurs des températures d'ébullition des composés inconnus. Par le biais de la bibliographie, on identifie les composés les plus probables. (Annexe 7)

• * *Analyse quantitative*

Cette analyse permet de voir la quantité des composés se trouvant dans l'heptane qui a servi à la désorption et ce, par la connaissance de l'aire des pics.

• * *Conditions opératoires*

- Type d'appareil: HEWLETT PACKARD
- Colonne capillaire de 25cm de longueur et de diamètre intérieur 0.23 mm
- Phase stationnaire: CP SIL 8 CB
- Détecteur FID
- Gaz vecteur H₂, débit: 0.3 ml/min
- Température du détecteur: 250°C
- Température d'injection: 250°C
- Volume du mélange injecté: 0.5µl
- Température programmée:
 - Température de colonne: 60 à 220°C
 - Vitesse de chauffe: 4°C/min

* *Identification qualitative des produits de désorption par la méthode des indices de Kovatz et analyse quantitative.*

L'identification des composés se fait par la méthode des indices de Kovatz. Le tableau 46 suivant donne les composés les plus probables qui s'y trouvent:

Tableau 46: Identification des produits désorbés

temps de rétention (min)	Composés probables	% d'aire	T eb (°C)
10.66	(O)CH ₃ C ₆ OH, HCO ₂ CH ₂ C ₆ H ₅ , n-CH ₃ (CH ₂) ₄ CO ₂ C ₄ H ₉ , CH ₃ (CH ₂) ₄ CO ₂ H, C ₂ H ₅ O(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ OH, (m-)CH ₃ COC ₆ H ₄ NO ₂ (m-)CH ₃ C ₆ H ₄ NH ₂	2.632	202.5
15.586	(α)C ₉ H ₁₅ CHO, (C ₂ H ₅) ₂ C(CO ₂ C ₂ H ₅) ₂ , (α)C ₆ H ₅ CO ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃ , (m)CH ₃ C ₆ H ₄ N(C ₂ H ₅) ₂ C ₄ H ₃ OCO ₂ H, C ₉ H ₁₅ CH ₂ OH, (m-)CH ₃ C ₆ H ₄ NO ₂ (P) ClC ₆ H ₄ NH ₂	1.139	230
19.279	(m)CH ₃ OC ₆ H ₄ NH ₂ , C ₆ H ₅ SO ₂ Cl, C ₆ H ₅ CO ₂ H (n)C ₆ H ₅ CO ₂ C ₄ H ₉ , (2,5)Cl ₂ C ₆ H ₃ NH ₂	1.035	250
22.574	HOC ₆ H ₄ CO ₂ C ₅ H ₁₁ , (m)(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄ OH, (2,5)Cl ₂ C ₆ H ₃ NO ₂ , (C ₆ H ₅) ₂ CH ₂ , C ₆ H ₆ (CH ₃) ₆ C ₆ H ₅ CH ₂ CO ₂ H	1.361	265
25.694	(α)C ₁₀ H ₇ Br,(P) C ₆ H ₅ C ₆ H ₄ Cl	8.293	282.5
28.699	(O)C ₆ H ₄ (CO ₂ C ₂ H ₅) ₂ (2,4) (NO ₂) ₂ C ₆ H ₃ CH ₃ , (α)C ₁₀ H ₇ CO ₂ H, (α)C ₁₀ H ₇ NH ₂	34.417	300
31.443	(P)C ₆ H ₅ CO ₂ C ₆ H ₄ CH ₃ , (α)(1,2)ClC ₆ H ₃ (NO ₂) ₂	3.774	315

34.281	(C ₆ H ₅ CH ₂) ₂ CO, (CH ₂ CO ₂ C ₆ H ₅) ₂ , CH ₂ OH(CHOH) ₂ CH ₂ OH, (n)C ₁₉ H ₄₀ (P)NO ₂ C ₆ H ₄ NH ₂	1.347	330.1
36.671	C ₆ H ₄ (CH(N))C ₆ H ₄	6.626	346.3
39.101	(4,4') BrC ₆ H ₄ C ₆ H ₄ Br	4.674	357.5
41.536		5.872	367.5
44.460		4.799	375
48.185		3.436	383.8
53.092	C ₁₈ H ₁₈	8.101	390

IV.4.2- Spectrométrie de masse [27]

La spectrométrie de masse était réservée exclusivement à analyser des gaz ou des fractions légères de l'essence, cependant O'NEAL et WIER ont réussi en modifiant le système d'introduction à obtenir des spectres de masse des hydrocarbures lourds.

Cette technique est susceptible de fournir des résultats analytiques du plus grand intérêt notamment par le couplage avec la chromatographie en phase gazeuse.

Méthode d'exploitation de l'analyse

La spectrométrie de masse permet de mesurer la masse d'un ion et de déterminer son abondance. Lorsqu'une molécule polyatomique est introduite dans l'appareil, son ionisation produit généralement plusieurs types d'ions de masses distinctes. Le relevé des abondances de ces ions en fonction de leur rapport de masse - charge (rapport m/e) constitue le spectre de masse. Du point de vue analytique, un tel spectre permet de caractériser et de doser la substance contenue dans l'échantillon, de déterminer sa masse moléculaire et d'identifier certains éléments structuraux. L'identification d'un composé se fait par comparaison du spectre expérimental normalisé par rapport au pic le plus intense avec ceux des banques de données obtenus dans les mêmes conditions.

Conditions opératoires

La spectrométrie de masse est effectuée en isotherme sous les conditions opératoires suivantes:

* Type d'appareil: HEWLETT PACKARD D 5890

- * Colonne HP1 de 25m de longueur et 0.2 mm de diamètre intérieur
- * Détecteur MSD HP5971
- * Gaz vecteur : Hélium, pression: 3 Psi
- * Température de la colonne : 220°C
- * Température de l'injecteur: 250°C
- * Température du détecteur: 280°C
- * Quantité injectée: 0.1µl

Résultats de l'analyse et interprétations

Le spectrogramme obtenu est constitué de trois pics, un grand et deux petits (figure 37) Les pics ayant une faible abondance sont identifiés par comparaison avec la banque de données " WILEY 138L" intégrée dans un ordinateur de traitement des résultats. Les spectrogrammes de masse sont donnés par l'annexe 9. Le tableau 47 donnant le pourcentage de probabilité d'existence de ces substances est le suivant:

Tableau - 47 - : Identification des substances adsorbées en se référant à la banque de données

Substance inconnue	Probabilité (%)
1- Hexadécène	95
1 - Tétradécène	94
3 - Octadécène	92

pour identifier les autres composés, nous avons couplé les résultats de cette analyse avec ceux obtenus par chromatographie en phase gazeuse. La procédure est la suivante:

1- On vérifie la présence des différentes molécules identifiées par la CPG sur les spectres de masse par simple connaissance de leurs masses molaires.

2 - On compare le spectre de masse de chaque composé inconnu présent dans l'heptane à celui donné par la littérature. Les composés identifiés par cette méthode sont donnés par le tableau 48 suivant:

Tableau - 48 - : Composés identifiés par CPG/SM présents dans l'heptane ayant servi pour la désorption

Composé identifié
$\bullet\text{HCO}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$
$\text{ClC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9$
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2$
$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Br}$
$\text{ClC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$
$(\text{C}_6\text{H}_4)\text{NH}$
$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{OH}$
$\text{C}_4\text{H}_3\text{OCO}_2\text{H}$
$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{CH}_2\text{OH}$
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$
$\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$
$\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$
$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{CHO}$
$\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$
$\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{C}_5\text{H}_{11}$
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{CO}$
$(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{OH}$

On constate que la bentonite a adsorbé différents types d'hydrocarbures: des hydrocarbures oxydés, azotés et des aromatiques en grande quantité. Ces produits résultent probablement de craquage des longues chaînes paraffiniques et de la dégradation des additifs

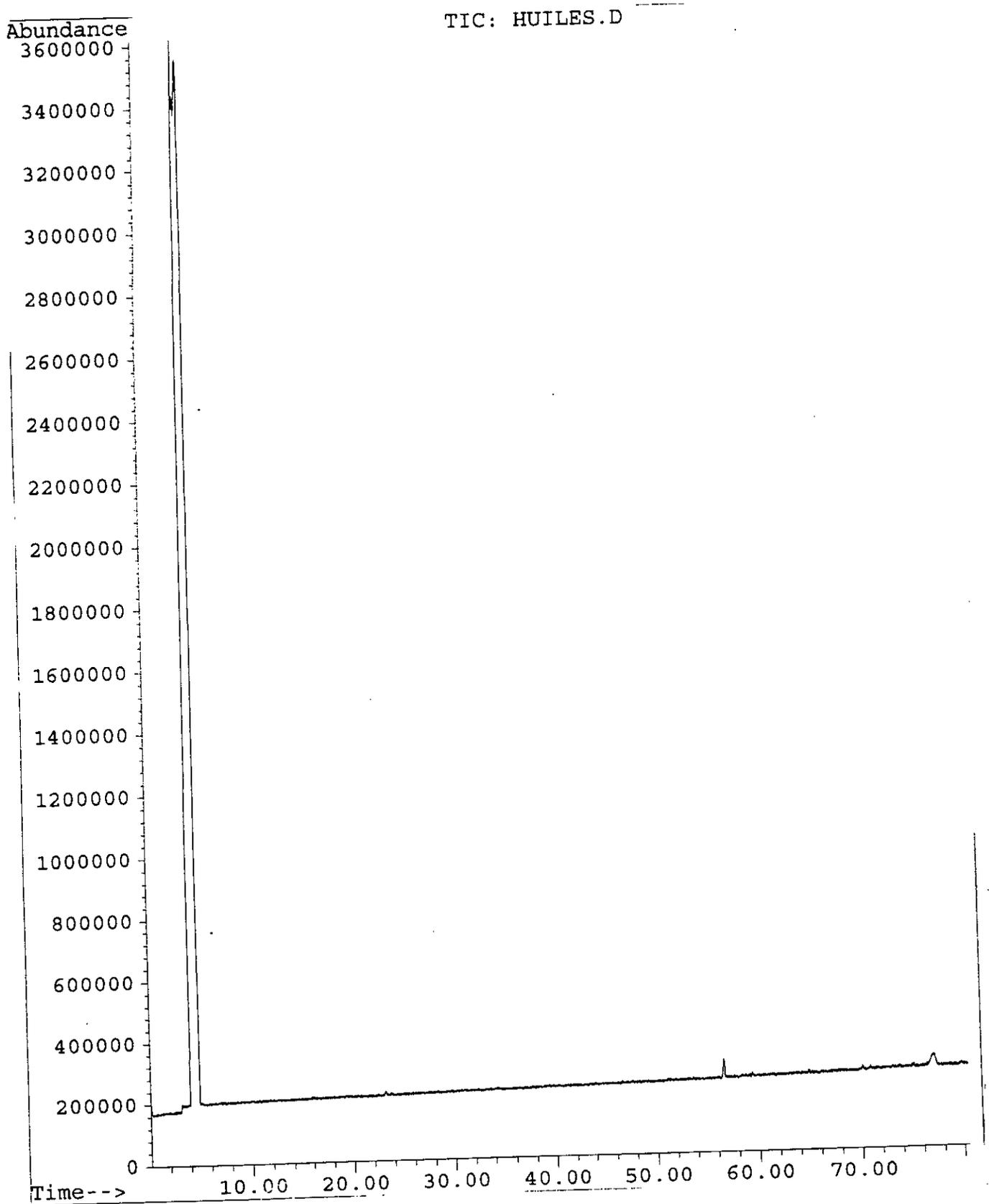


FIGURE 37: Spectrogramme de masse de l'heptane
utilisé pour le traitement de la Bentonite
à chaud

CONCLUSION

Dans le cadre de notre travail, nous avons étudié le traitement de l'huile usagée moteur à 1000 Km de catégorie SAE 20W50 sur une terre décoloante disponible en grande quantité en Algérie à savoir la bentonite. En vue d'augmenter la surface spécifique de cette, nous lui avons effectué une activation thermique. Le but ultime de cette étude est l'obtention d'une huile pouvant servir de combustible en adjonction à du fuel. La caractérisation physico chimique, par le biais d'essais normalisés de l'huile neuve et de l'huile usagée vidangée après 1000 Km de fonctionnement en régime régulier d'un véhicule type GOLF 1985 a révélé une dégradation des caractéristiques principales de l'huile notamment la viscosité, la couleur et le carbone Conradson. Pour voir le degré d'oxydation de l'huile usagée nous avons estimé sa teneur en asphaltènes et nous avons vu qu'elle n'en contenait pas. Par contre, nous avons constaté la présence de résines ce qui veut dire qu'une faible oxydation a eu lieu lors du fonctionnement du moteur.

Après avoir identifié l'ampleur et la nature de la dégradation de l'huile en service par comparaison avec une huile neuve de même catégorie, nous nous sommes attachés à l'étude de la percolation de cette huile en service à travers un lit de bentonite activée thermiquement à 220°C.

Dans une première série d'expériences, nous avons travaillé sur des colonnes analytiques de diamètres différents contenant des lits de bentonite activée thermiquement à 220°C de même hauteur. On a essayé d'obtenir leur uniformité par vibrations. Une alimentation discontinue est assurée. La température des expériences variait de 18 à 20°C.

L'étude hydrodynamique, la caractérisation des effluents recueillis des colonnes analytiques ainsi que la détermination des paramètres de la méthode expérimentale de la zone de transfert de matière ont démontré ce qui suit:

- La méthode des vibration des colonnes n'assure pas toujours l'uniformité des lits, la qualité de l'huile obtenue dans ce cas n'est pas très bonne même si le temps contact entre l'huile et la bentonite est grand.
- A faibles vitesses interstitielles de l'ordre de 0.6 cm/hr, nous obtenons une huile de bonne qualité et en grande quantité mais à un temps long.
- Une densité apparente des lits supérieure à 1 fait que notre huile n'apparaisse qu'après un temps long.

Dans la deuxième série d'expériences et dans le souci d'obtenir des lits uniformes, nous avons rempli nos colonnes analytiques de manière graduelle. La température des expériences variait de 25 à 30°C. La même étude nous a permis de faire les conclusions suivantes:

- Remplir les colonne analytiques de manière graduelle permet d'obtenir des lits uniformes.

- Travailler à des vitesses interstitielles de l'ordre de 1 cm/hr et plus implique l'obtention d'une huile de qualité médiocre. dans ce cas notre lit subit une saturation rapide.

Dans le but de réutiliser la bentonite et déceler les produits adsorbés et retenus par cette dernière, nous lui avons fait subir une régénération. L'analyse de l'heptane utilisé pour le traitement de la bentonite à froid a démontré qu'elle a retenu des produits carbonneux.

L'analyse de l'heptane utilisé pour le traitement de la bentonite à chaud par chromatographie en phase gazeuse couplée à une spectrométrie de masse a démontré que des produits de cracking des longues chaînes paraffiniques, des produits de dégradation des additifs et des aromatiques ont été adsorbés. Après sa régénération, la bentonite peut être réutilisée.

NOMENCLATURE

ANNEXES

BIBLIOGRAPHIE

Nomenclature

- v: Viscosité cinématique (Cst) ;
VI: Indice de viscosité de DEAN et DAVIS ;
%P: pourcentage en poids ;
%vol: pourcentage volumique ;
Dc: Diamètre de la colonne (cm) ;
D: Densité de l'huile ;
M_B: Masse de la bentonite constituant le lit (g) ;
dl: Densité apparente du lit ;
ε: Porosité moyenne du lit ;
C: Concentration des matières charbonneuses (g/ml) ;
Co: Concentration en matières charbonneuses de l'huile usagée (g/ml) ;
F: Capacité fractionnaire du lit ;
Vs: Volume à la saturation (ml) ;
Vp: Volume de percée (ml) ;
Qm: débit moyen (ml/hr) ;
U: Vitesse moyenne en fut vide (cm/hr) ;
U_i: Vitesse moyenne interstitielle (cm/hr) ;
U_Z: Vitesse de la zone de transfert de matière (cm/hr) ;
ts: Temps de saturation (Heures) ;
tp: Temps de percée ;
ZTM: zone de transfert de matière ;
q: Quantité d'huile traitée par unité de masse (ml/g) ;
T: Quantité d'huile traitée par unité de temps (ml/hr) ;
M_i: Masse initiale de l'échantillon de la bentonite saturée (g) ;
M_f: Masse finale de l'échantillon de bentonite ayant subi un traitement par de l'heptane froid ;
(g)
tr: Temps de rétention (min) ;
HT1: Huile traitée provenant de la colonne 1 ;
HT2: Huile traitée provenant de la colonne 2 ;
HT3: Huile traitée provenant de la colonne 3 ;
HT4: Huile traitée provenant de la colonne 4 ;
HT1': Huile traitée provenant de la colonne 1' ;
HT2': Huile traitée provenant de la colonne 2' ;
HT3': Huile traitée de la colonne 3' ;
Rc: Résidu Conradson ;
%T: Pourcentage de transmission .

Annexe 1

Méthode n.d.m et n.d.Pa

A.1.1- Méthode n.d.m

La méthode nécessite les calculs suivants:

$$V = 2.51 (n - 1.4750) - (d - 0.8510)$$

$$W = (d - 0.8510) - 1.11 (n - 1.4750)$$

Si $V > 0$: $\%C_A = 430 V + 3660/M$

et

$$R_A = 0.44 + 0.055MV$$

$V < 0$: $\%C_A = 670V + 3660/M$

et

$$R_A = 0.44 + 0.080MV$$

Si $W > 0$: $\%C_R = 820 - 3S + 10000 / M$

et

$$R_T = 1.33 + 0.145 M (W - 0.005S)$$

si $W < 0$: $\%C_R = 1440 W - 3S + 10600 / M$

et

$$R_T = 1.33 + 0.180 M (W - 0.005S)$$

$$\%C_N = \%C_R - \%C_A$$

$$\%C = 100 - \%C_R$$

La masse molaire peut être calculée par la corrélation de Robert:

$$MM = 1750.45 n + 792.93d + 4.553 Pa - 3287$$

A.1.2- Méthode n.d.Pa

Le calcul de la composition se ^{fait} en utilisant les formules suivantes:

$$\%C_A = 1039.4n - 470.4d - 0.315 Pa - 1094.3$$

$$\%C_N = -1573n + 840.15d - 0.4619 Pa + 1662.2$$

$$\%C_P = 100 - (\%C_A + \%C_N)$$

Annexe 2

Tamisage

Le tamisage est une méthode qui permet la séparation des particules selon leur grosseur. L'opération consiste à placer un échantillon de poudre sur un tamis comportant des ouvertures de taille déterminée. Les particules dont deux dimensions sont inférieures aux dimensions des ouvertures traversent le tamis lorsqu'il est mis en vibration, alors que les particules plus grosses sont retenues. Cette opération pouvant être longue, on considère le tamisage comme terminé lorsque la masse d'échantillon qui passe en cinq minutes est inférieure ou égale à 0.2% de la masse initiale

A.2.1- Tamisage à la machine

Le tamisage à la machine est effectué en empilant les tamis dans un ordre croissant des tailles d'ouverture, et en déposant la poudre sur le tamis du haut. La colonne se compose généralement de cinq ou six tamis dont les ouvertures forment une progression de raison $\sqrt{2}$. La colonne est mise en vibration pendant un temps déterminé et le refus de chaque tamis est pesé.

Pour les contrôles systématiques, les normes fixent les durées de tamisage. On recommande généralement d'annuler l'essai si les pertes au cours du tamisage dépassent 0.5% de la charge totale.

A.2.2- Norme NF X11-501

La norme NF X11-501 indique que la méthode d'échantillonnage utilisé doit être telle que l'échantillon soit représentatif du produit considéré. La méthode à adopter dépend de la nature, de la matière et de la présentation du matériau.

Elle estime que le refus et le tamisa finaux recueillis devraient être pesés à 0.1% près de la masse de la charge et que la somme de ces masses ne doit pas différer de moins de 2% de la masse de la charge initiale.

A.2.3- Résultats du tamisage

- Nombre de tamis utilisés: 5

Masse de l'échantillon: 140g

Pour de besoins d'utilisation ultérieurs nous avons utilisé un tamis de 450µm et non un tamis de 400µm comme le préconise la norme NF X11-501.

Les valeurs données par le tableau suivant sont la moyenne de trois essais:

Classe (µm)	Masse (g)
]1000, 800]	43.4
]800, 630]	28.5
]630, 500]	18.6
]500, 450]	15.1
< 450	33

Les fines particules sont éliminées.

$$\%Pertes = ((M - m)/M) \cdot 100$$

Tel que:

M: masse initiale de la charge

m: somme des masses récolté sur chaque tamis

$$\%pertes = (140 - 138.6) \cdot 100$$

$$\%Pertes = 1\%$$

Tableau donnant les valeurs du rapport de la fraction retenue à la masse totale de la charge

Classe (μm)	Masse (g)	Diamètre moyen (μm)	X_i
] 1000, 800]	43.4	900	0.410
]800, 630]	28.5	715	0.270
]630, 500]	18.6	565	0.175
]500, 450]	15.1	475	0.145

Après élimination des fines la masse totale de l'échantillon est estimée à 107g

$$X_i = (\text{masse de la fraction retenue}) / (\text{masse totale de la charge})$$

Le diamètre moyen en surface est défini comme suit:

$$d = 1/(\sum X_i/d_i)$$

Le calcul donne une valeur de $d_p = 692 \mu\text{m}$

La valeur du diamètre moyen des particules dépend de toutes les opérations dynamiques qui précèdent le tamisage.

Annexe 3

Densité et indice de réfraction en fonction de la température

Lors des détermination des densités des différentes fractions et de l'indice de réfraction de l'huile neuve et de l'huile usagée, les mesures ont été faites à température ambiante. Pour ramener les valeurs à 20°C on applique les corrélations suivantes:

* Pour la densité

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

Où K est un coefficient dépendant de la densité du produit selon le tableau suivant:

d	0.60-0.70	0.70-0.76	0.76-0.8	0.80-0.85	0.85-0.88	0.88-0.90
K	0.0009	0.00085	0.0008	0.00075	0.00065	0.00062

* Pour l'indice de réfraction

$$n_d^{20} = n_d^T - a (20 - t)$$

$$a = 0.0004$$

Annexe -4-

Exemple de calcul du débit moyen

On donne l'exemple de calcul du débit moyen circulant dans le lit contenu dans la colonne 1' de 4.2 cm de diamètre. Les résultats sont donnés par le tableau suivant:

Valeurs des débits instantanés HT1'

Volume (ml)	Temps (Heure)	débit instantané (ml/hr)
20.78	0.38	54.27
42.93	0.91	47.03
56.80	1.34	42.39
63.73	1.72	37.05
78.97	2.44	32.37
88.67	3.86	22.91
98.37	4.49	21.91
106.68	5.57	19.15
113.61	6.46	17.59
205.05	22.86	8.97
217.15	27.25	7.96
227.157	29.91	7.59
267.175	47.583	5.61
277.175	50.6	5.47
291.175	54.97	5.29
341.175	78.97	4.57
541.175	95.43	5.67
701.175	143	4.9

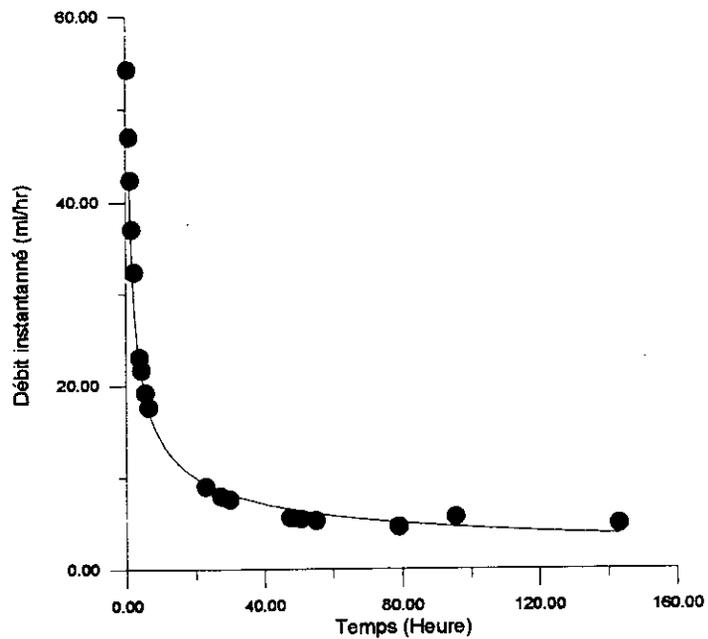
Le débit moyen est calculé à partir de la formule suivante:

$$Q_m = \frac{\int_0^t Q_t dt}{\int_0^t dt}$$

On pose $I = \int_0^t Q_t dt$

La valeur de cette intégrale est déterminée par calcul de l'aire sous la courbe suivante:

Variations du débit instantané avec le temps



On trouve $I = 996.71$

$$Q_t = 996.71 / 143 = 6.97 \text{ ml/hr}$$

Annexe 5

Exemple de calcul de la porosité moyenne du lit

On donne l'exemple de la variation de la porosité en fonction de la profondeur du lit contenu dans la colonne 1 de 7 cm de diamètre. Les résultats sont donnés par le tableau suivant:

évolution de la porosité du lit contenu dans la colonne 1 de diamètre 7cm avec la profondeur

Porosité	profondeur du lit (cm)
0.44	7
0.44	20.5
0.45	22.5
0.43	25.2
0.44	25.75
0.44	27.75
0.45	40

Etant donné que l'écart entre les différentes valeurs de la porosité est petit on peut considéré ce qui suit:

$$\varepsilon_{\text{moy}} = \sum \varepsilon_i / n$$

tel que:

n: nombre de points considérés

Dans ce cas on trouve une porosité moyenne égale à 0.441

Annexe 6

Exemple de calcul de la capacité fractionnaire du lit

Considérons la figure -13 - (Variations du carbone Conradson de HT1 en fonction du volume de percolation.

Le volume de percée correspondant à un rapport de concentration C / Co égal à 0.2 est de 6 ml

Le volume de saturation correspondant à un rapport de concentration C / Co égal à 0.95 est de 1175 ml.

La détermination de la capacité fractionnaire se fait graphiquement à partir de la relation suivante:

$$F = \frac{\int_{V_p}^{V_s} (1 - C / Co) dV}{V_p - V_s} = \frac{I}{V_p - V_s}$$

I représente l'aire entre la droite parallèle à l'axe des abscisses et la courbe entre le point V_p et V_s . Après calcul on trouve :

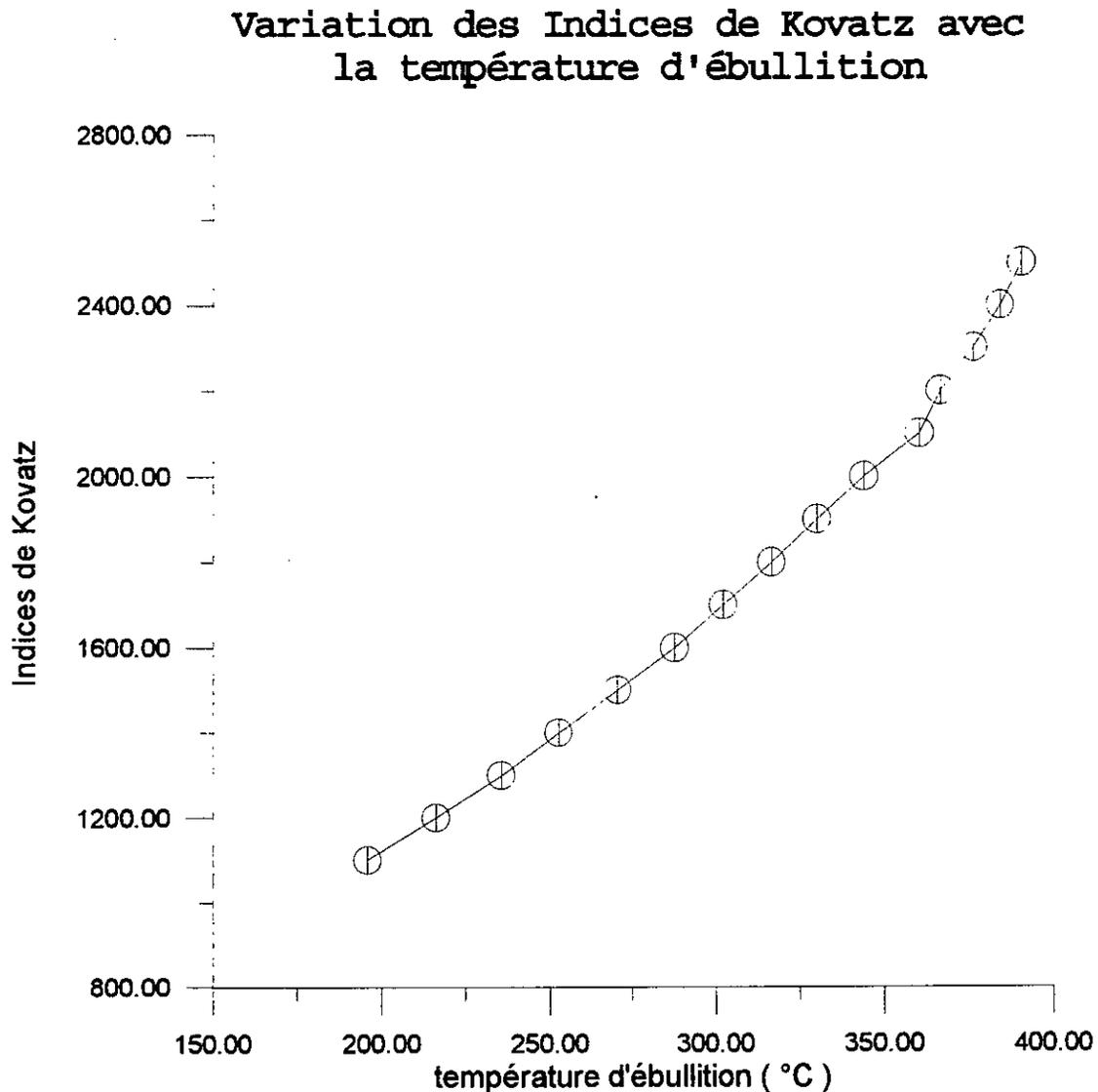
$$I = 59$$

$$F = 59 / (281 - 6) = 0.215$$

Annexe 7

Etalonnage par la méthode des indices de Kovatz

Après avoir injecter les n - alcanes et estimé leur temps de rétention, nous avons calculé leur indice de Kovatz et on a tracé la courbe indice de Kovatz en fonction de la température d'ébullition représentée par la figure suivante:



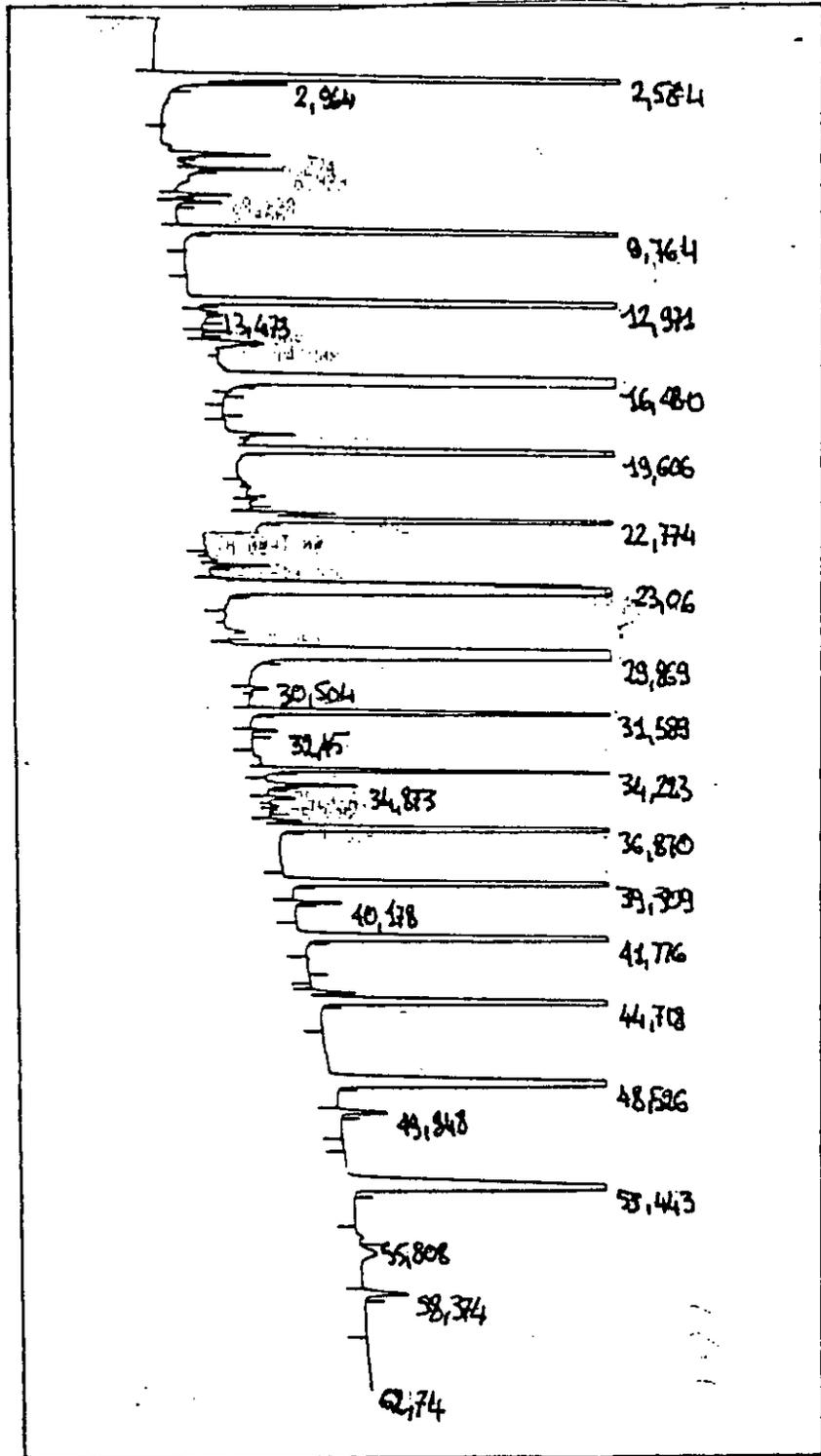
D'autre part, on a calculé les indices de Kovatz pour les constituants du mélange, on s'est référer à la courbe et on a tiré la température d'ébullition correspondante.

Les donnée de la littérature nous ont permis de déterminer la nature des hydrocarbures correspondant à ces températures.

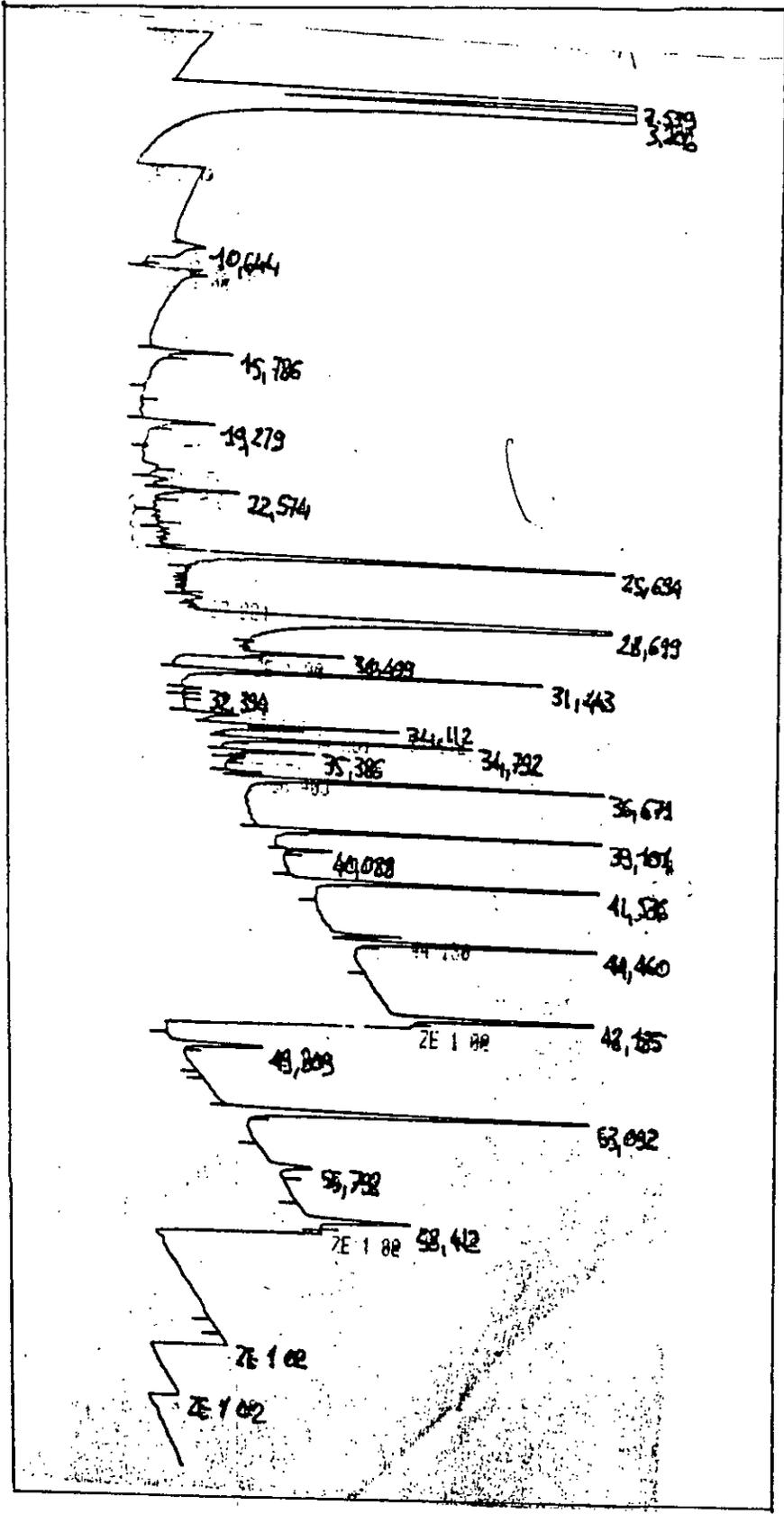
Températures des étalons et leurs temps de rétention

étalons	temps de rétention (min)	température d'ébullition (°C)
C11	9.764	195.8
C12	12.971	216.2
C13	16.484	235.6
C14	19.606	252.5
C15	22.774	270.5
C16	26.106	287.5
C17	29.069	302.0
C18	31.589	316.5
C19	34.223	330.1
C20	36.870	344.0
C21	39.309	360.0
C22	41.776	366.0
C23	44.718	376.0
C23	48.526	384.0
C24	53.443	390.3

CHROMATOGRAMME DES ETALONS N° 1

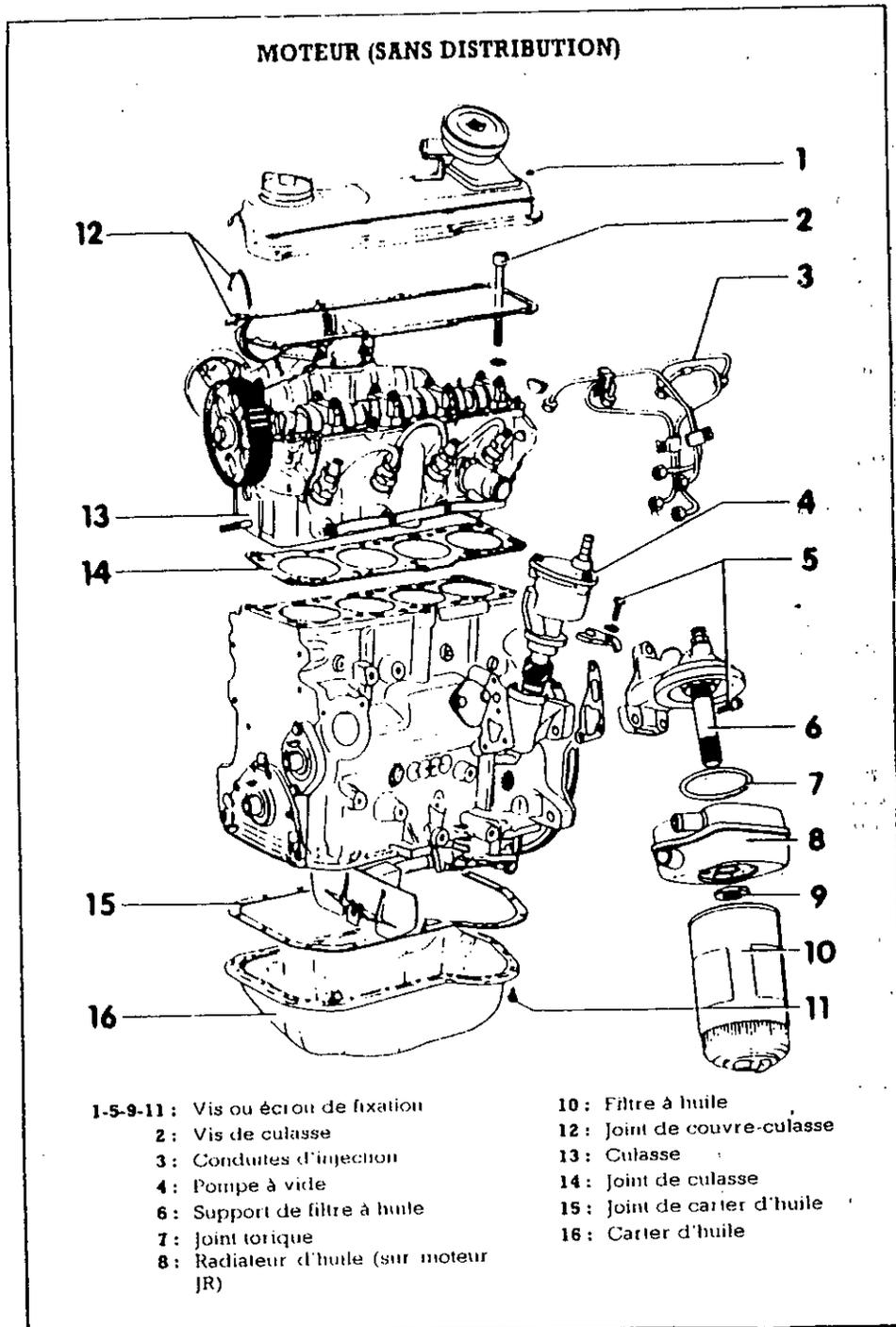


CHROMATOGRAMME DE L'HEPTANE UTILISÉ
 POUR LE TRAITEMENT DE LA BENTONITE
 A CHAUD N° 2.



Annexe 8

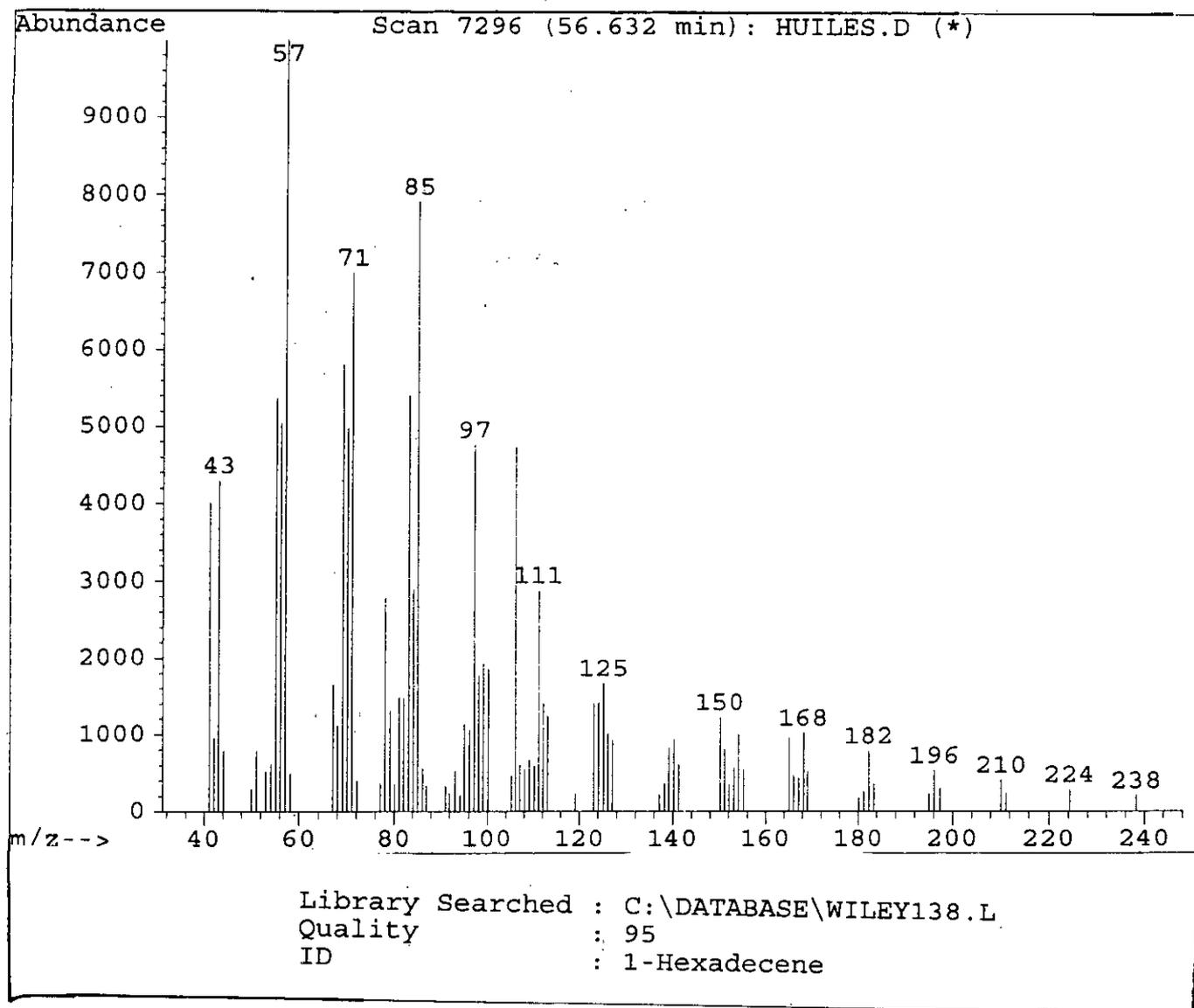
Caractéristiques du moteur



D'après le manuel pratique d'automobile 1987

Annexe 9

Spectrogrammes de masse



CHAPITRE III: TRAITEMENT DE L'HUILE USAGEE MOTEUR 1000Km PAR PERCOLATION SUR DE LA BENTONITE ACTIVEE THERMIQUEMENT

III.1- Introduction

III.2- Procédure expérimentale au laboratoire

III.3- Première série d'expérience

III.3.1 Etude hydrodynamique

III.3.2- Résultats des analyses des fractions recueillies

III.3.3- Détermination des débits moyens et des vitesses moyennes interstitielles

III.3.4- Détermination des propriétés du cumul des fractions

III.3.5- Etude des courbes de percée

III.3.6- Etude des courbes de transmission

III.3.7- Interprétation des résultats et conclusions

III.4- Deuxième série d'expériences

III.4.1- Etude hydrodynamique

III.4.2- Résultats des analyses physico - chimiques des fractions

III.4.3- Calcul des débits moyens et des vitesses moyennes interstitielles

III.4.4- Détermination des propriétés du cumul

III.4.5- Etude des courbes de percée

III.4.6- Etude des courbes de transmission

III.5- Comparaison des deux série d'expérience et conclusions

CHAPITRE IV: REGENERATION DE LA BENTONITE

IV.1- Procédé de régénération de la bentonite

IV.1.2- Traitement de la bentonite par de l'heptane à froid

IV.2.2- Traitement de la bentonite par de l'heptane en ébullition

IV.3- Analyse de l'heptane utilisé pour le traitement de la bentonite à froid

IV.3.1- Décantation

IV.3.2- Récupération des produits et analyse

VI.4- Analyse de l'heptane nécessaire pour le traitement de la bentonite en ébullition

VI.4.1- Chromatographie en phase gazeuse

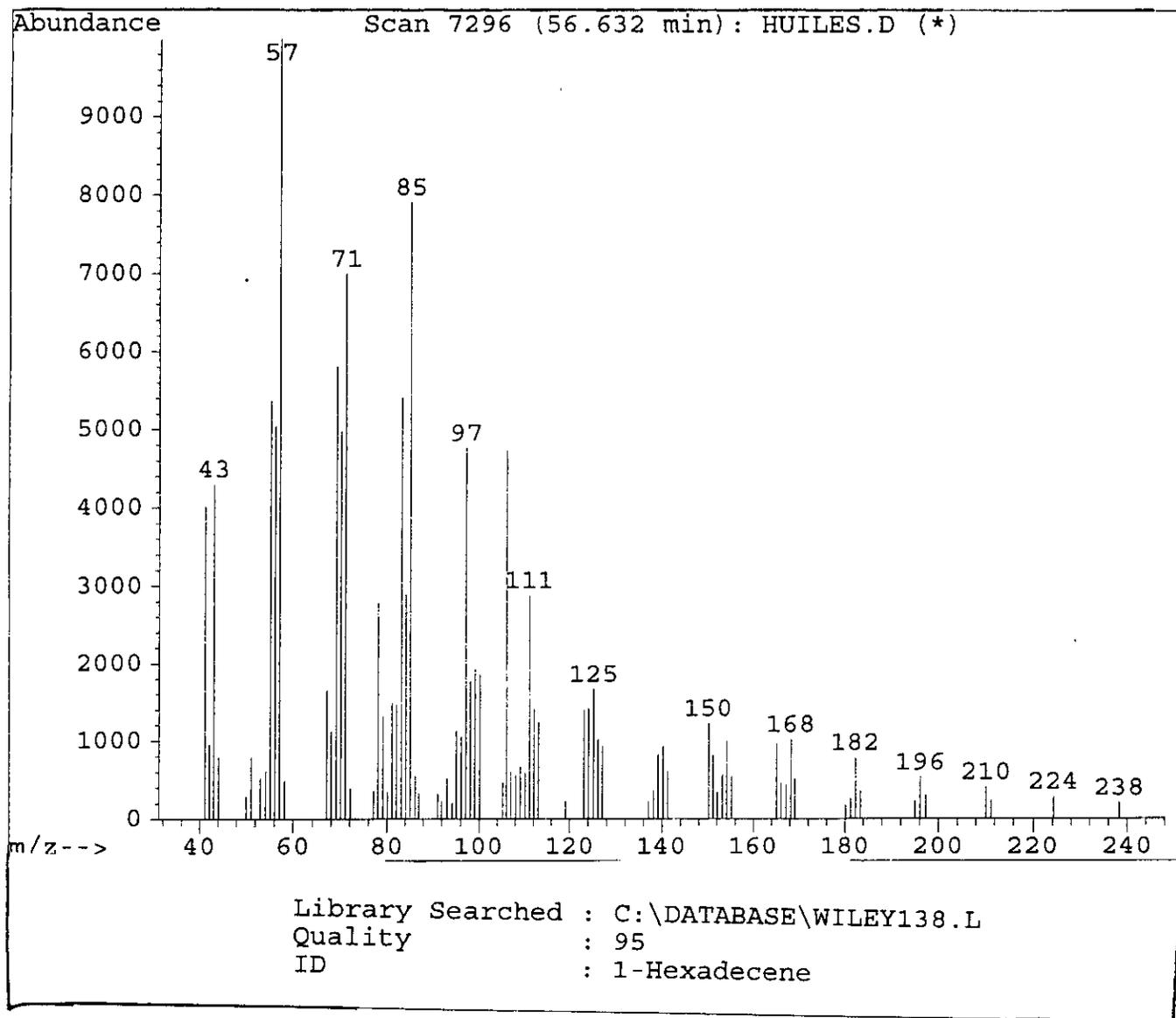
VI.4.2- Spectrométrie de masse

-CONCLUSION

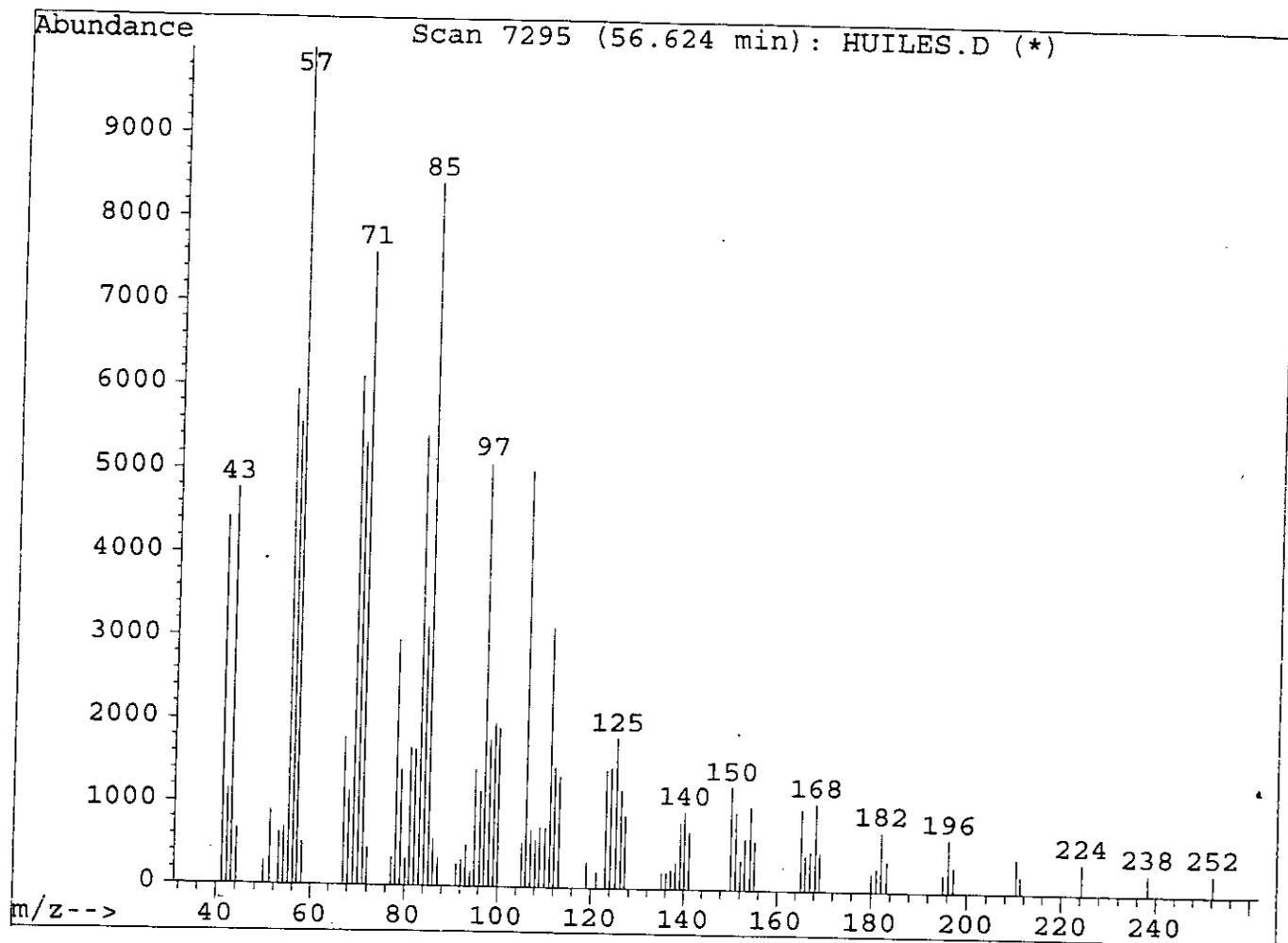
-NOMENCLATURE, ANNEXES ET BIBLIOGRAPHIE

Annexe 9

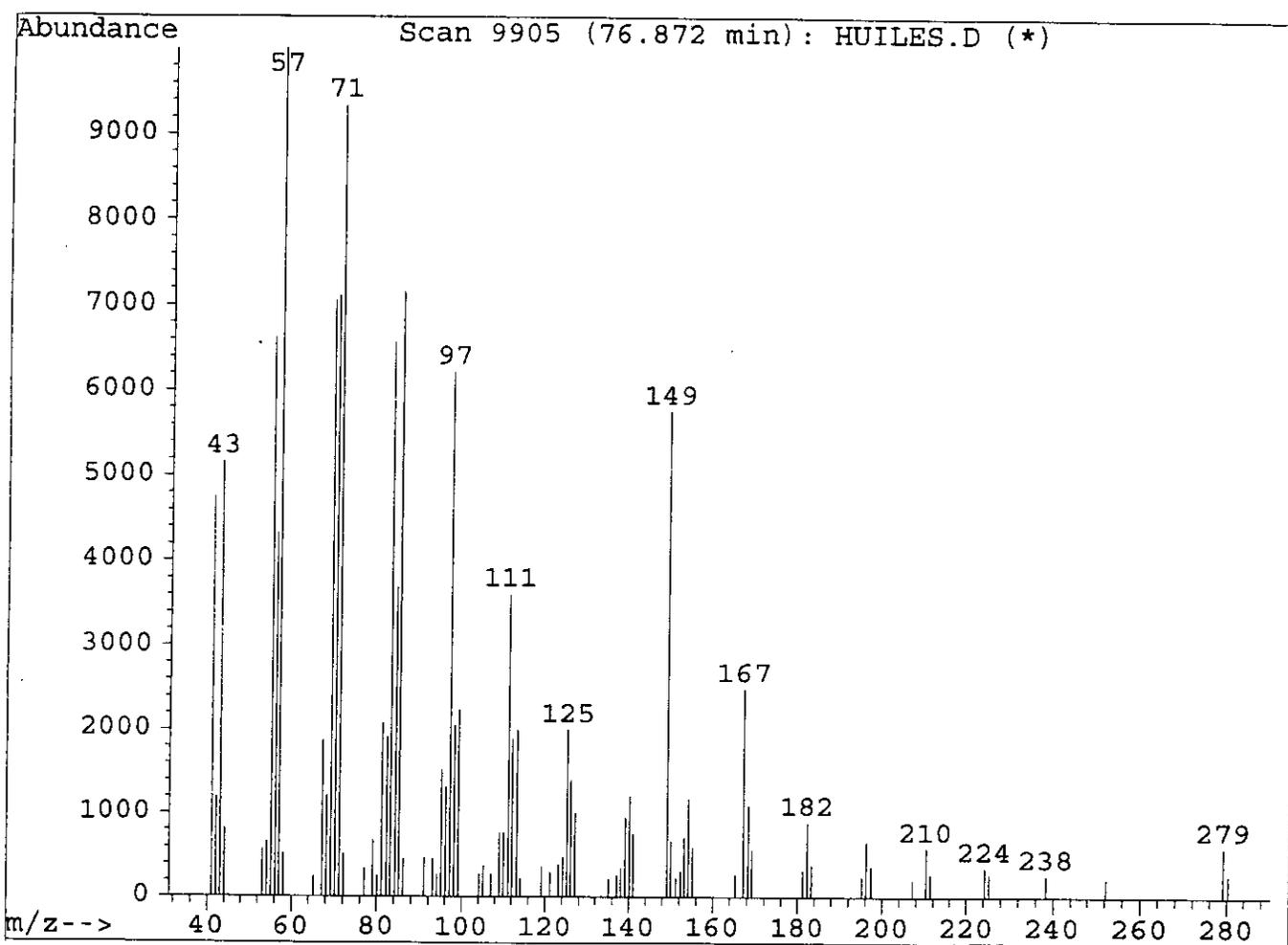
Spectrogrammes de masse



Library Searched : C:\DATABASE\WILEY138.L
Quality : 94
ID : 1-Tetradecene



Library Searched : C:\DATABASE\WILEY138.L
Quality : 92
ID : 3-Octadecene, (E)-



Bibliographie

- 1)- J. L. E Groff.
ABC de graissage.
Edition Technip. Paris 1968
- 2)- J. Richard. F. Roux
Lubrifiants.
Techniques de l'ingénieur B 590 1986
- 3)- R. Lefèvre.
Tribotechniques et graissage Tome 1
Edition Technip Paris . 1975
- 4)- X.
Les lubrifiants moteurs: Pertes par frottements et usure
Edition Technip Paris 1978
- 5)- A. Schilling.
Huiles pour moteurs et le graissage des moteurs Tome 1 .
Edition Technip. Paris 1976
- 6)- P. Whuitier.
Le pétrole, raffinage et génie chimique. Tome 1 - 2.
Edition Technip. Paris, 1971
- 7)- Entreprise NAFTEC, direction commercialisation, département programmation
Bilan statistique des quatre années en lubrifiants (1991 - 1994)
- 8)- A. Forge. M. Lemee, N. Marjanovic
régénération des huiles usagées par voie non polluante éprouvée industriellement.
Deuxième congrès Européen sur le recyclage des huiles usagées
- 9)- X
Méthodes rapides d'analyse des huiles usagées:
Edition Technip. Paris (1971)
- 10)- X.
Adsorption industrielle.
Techniques de l'ingénieur. J 2730 1988
- 11)- X.
Méthodes d'essais des produits pétroliers.
Edition AFNOR. paris 1970
- 12)- C. Gauthier, Th. Gauthier , J.C Hipeaux , M. Thelbault. Huile moteur, un produit technique . Pétrole et techniques n° 362 Mars 1991

- 13)- M. Murat.
Valorisation des déchets et sous produits industriels.
Edition Masson. Paris 1981
- 14)- J.Briant.
Propriétés rhéologiques des lubrifiants.
Edition Technip. Paris 1981
- 15)- S.Caillère.
Minéralogie des argiles Tome I.
Edition Masson 1982
- 16)- J.C.Guibet.
Carburants et moteurs tome I.
Edition Technip 1987
- 17)- X.
Analyses et diagnostics
Laboratoires Technoparc du Golf. Caen. France
- 18)- D.J.Graziano. E.J.Daniels. Assessment of opportunities to increase recovery and recycling rates of waste oil energy system division. Agronne national laboratory and operated by university of Chicago U.S department of energy. August 1995
- 19)- Kent Knabel. "for your next separation consider adsorption". Chemical engineering review n°102. Publication Mc Graw Hill company. November 1995
- 20)- Kunii.- Levenspiel.
Fluidization engineering.
Publication John Wiley. new York 1986
- 21)- F.Mohellebi.
Contribution à l'étude de la bentonite de Mostaganem et échange des cations Cu^{++} et Zn^{++} . Thèse de magister. Alger 1983
- 22)- A.Foucault. J.Raoult;
Dictionnaire de géologie.
Edition Masson.Paris 1984
- 23)- X.
Granulométrie.
Techniques de l'ingénieur J1040. (1989):
- 24)- A.Crozier. "Contribution aux méthodes d'analyse des fractions supérieures du pétrole".
Revue de l'I.F.P n°11, PP 869, 912 (1956).
- 25)- K.Van Ness et Van Westen." Aspects of the constitution of mineral oils". Elsevier co.
inc. New York (1951)

- 26)- C.E.Chitour. |
 "Correlations sur le pétrole brut et les fractions pétrolières"
 Edition OPU 1982 |
- 27)- V. Prokourikov et A:Drabkine.
 "La chimie du pétrole et du gaz".
 Edition Mir. Moscou 1984 |
- 28)- J.Briant, G.Hotier. " Etude de l'état des asphaltènes dans les mélanges d'hydrocarbures, taille des amas moléculaires"; Revue de l'I.F.P vol 38 n° 1 jan-fev, pp 83 - 99. Edition Technip 1983.
- 29)- L.Minissieux. "Interêt de l'injection d'eau alcaline en récupération assistée". revue de l'IFP. vol 41. Editon Technip. Paris 1985
- 30)- J.C.Smith.
 Unit operation of chemical engineering.
 Edition Mc.Graw Hill 1985.
- 31)- B. Bariou.
 Introduction au génie chimique tome I.
 Edition Dunod. Paris 1971 |
- 32)- J.Tranchant.
 Manuel pratique de la chromatographie en phase gazeuse.
 Edition Masson. Paris 1968
- 33)- L.S.Ettré.
 The practice of the gas chromatography.
 Edition John Wiley and son. New york 1967
- 34)- M.L. Vhisman. "New rerefining technologies of the western world". Lubrification engineering. May 1967
- 35)- H. Perry - Chilton
 Chemical engineer handbook
 Cinquième édition 1973
- 36)- A.Verliden. Le controle des lubrifiants en service. Les états généraux de la lubrification tome I. Louvain la neuve 1993

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION

PARTIE THEORIQUE.

CHAPITRE I: GENERALITES SUR LES LUBRIFIANTS

I.1- Définition d'un lubrifiant.

I.2- Origine des lubrifiants.

I.2.1- Les lubrifiants d'origine végétale ou animale.

I.2.2- Les lubrifiants d'origine pétrolière.

I.2.3- Les lubrifiants de synthèse.

I.3- Fonctions dévolues aux lubrifiants.

I.4- Les caractéristiques des lubrifiants.

I.4.1- Les caractéristiques d'identification.

I.4.2- Les caractéristiques d'utilisation.

CHAPITRE II: LES HUILES MOTEURS.

II.1- Introduction.

II.2- Classification commerciale des huiles moteurs.

II.3- Composition des huiles moteurs.

II.3.1- Introduction.

II.3.2- Les huiles de base.

II.3.3- les additifs.

CHAPITRE III: LES HUILES USAGEES.

III.1- Introduction.

III.2- Définition d'une huile usagée.

III.3- Altération des huiles.

III.3.1- Produits d'altération des huiles.

III.3.2- Différents types d'altération.

III.4- Impact d'utilisation d'une huile usagée sur le moteur.

III.5- Quelques caractéristiques des huiles usagées.

CHAPITRE IV: REGENERATION DES HUILES USAGEES.

IV.1- Introduction.

IV.2- Définition de régénération.

IV.3- Processus général de régénération.

IV.3.1- La décantation.

IV.3.2- La séparation des impuretés en suspension dans l'huile.

IV.3.3- Le dé-essenciem.

IV.3.4- Traitement à l'acide.

IV.3.5- La neutralisation.

IV.3.6- Le passage à la terre.

IV.4- Evolution des schémas de régénération sous la pression écologique.

IV.4.1- Procédé acide-terre.

IV.4.2- Procédé MATTHYS-GARRAP.

IV.4.3- Procédé B.E.R.C (Boutlesvilles.Energy.Rescearch.Center.).

IV.4.4- Procédé K.T.I (Kinetic.Technology.Incorporation.).

IV.4.5- Procédé RHÔNE-POULENC / I.F.P.

IV.4.6- Procédé sélectopropane / hydrofinissage.

IV.4.7- Procédé par percolation.

CHAPITRE V: GENERALITES SUR L'ADSORPTION.

V.1- Introduction.

V.2- Adsorption.

V.2.1- Définition de l'adsorption.

V.2.2- Types d'adsorption.

V.2.3- Désorption.

V.2.4- Les différents aspects de l'adsorption dynamique.

PARTIE EXPERIMENTALE.

CHAPITRE I: ANALYSE PHYSICO-CHIMIQUE DE L'HUILE NEUVE ET DE L'HUILE USAGEE.

I.1- Introduction.

I.2- Définition des différentes propriétés physico-chimiques des huiles lubrifiantes.

I.2.1- La viscosité.

I.2.2- Indice de viscosité (V I)de DEAN et DAVIS.

- I.2.3- La densité.
- I.2.4- La teneur en carbone conradson.
- I.2.5- Le point d'aniline.
- I.2.6- La teneur en eau.
- I.2.7- Le point éclair.
- I.2.8- La couleur.
- I.2.9 L'indice de réfraction.
- I.2.10- T.A.N (Total.Acid.Number.).
- I.2.11- La dilution.
- I.2.12- Teneur en métaux.
- I.2.13- Teneur en Asphaltènes.
- I.2.14- Essai à la tache d'huile.
- I.3- Caractérisation de l'huile neuve.
 - I.3.1- Analyse physico-chimique de l'huile neuve.
 - I.3.2- Composition de l'huile neuve.
 - I.3.3- Variation de la viscosité de l'huile neuve avec la température.
 - I.3.4- Analyse des métaux en trace dans l'huile neuve.
- I.4- Caractérisation de l'huile usagée
 - I.4.1- Caractéristiques du moteur
 - I.4.2- Régime de marche du moteur
 - I.4.3- Prise de l'échantillon
 - I.4.4- Caractéristiques physico-chimiques de l'huile usagée
 - I.4.5- Teneur en métaux
 - I.4.6- Composition de l'huile usagée
 - I.4.7- Variation de la viscosité avec la température

CHAPITRE II: CHOIX DE L'ADSORBANT

- II.1 Introduction
- II.2- Les propriétés physiques de la bentonite
- II.3- Quelques propriétés chimiques de la bentonite
- II.4- Analyse de l'adsorbant choisi à l'état naturel
- II.5- Traitement de la bentonite

CHAPITRE III: TRAITEMENT DE L'HUILE USAGEE MOTEUR 1000Km PAR PERCOLATION SUR DE LA BENTONITE ACTIVEE THERMIQUEMENT

III.1- Introduction

III.2- Procédure expérimentale au laboratoire

III.3- Première série d'expérience

III.3.1 Etude hydrodynamique

III.3.2- Résultats des analyses des fractions recueillies

III.3.3- Détermination des débits moyens et des vitesses moyennes interstitielles

III.3.4- Détermination des propriétés du cumul des fractions

III.3.5- Etude des courbes de percée

III.3.6- Etude des courbes de transmission

III.3.7- Interprétation des résultats et conclusions

III.4- Deuxième série d'expériences

III.4.1- Etude hydrodynamique

III.4.2- Résultats des analyses physico - chimiques des fractions

III.4.3- Calcul des débits moyens et des vitesses moyennes interstitielles

III.4.4- Détermination des propriétés du cumul

III.4.5- Etude des courbes de percée

III.4.6- Etude des courbes de transmission

III.5- Comparaison des deux série d'expérience et conclusions

CHAPITRE IV: REGENERATION DE LA BENTONITE

IV.1- Procédé de régénération de la bentonite

IV.1.2- Traitement de la bentonite par de l'heptane à froid

IV.2.2- Traitement de la bentonite par de l'heptane en ébullition

IV.3- Analyse de l'heptane utilisé pour le traitement de la bentonite à froid

IV.3.1- Décantation

IV.3.2- Récupération des produits et analyse

VI.4- Analyse de l'heptane nécessaire pour le traitement de la bentonite en ébullition

VI.4.1- Chromatographie en phase gazeuse

VI.4.2- Spectrométrie de masse

-CONCLUSION

-NOMENCLATURE, ANNEXES ET BIBLIOGRAPHIE

Abstract

This work is the study of regeneration's processes of used oil engine which is commonly called "process by percolation".

The first step, consisted in the characterisation of new and used oil through standardised tests. In the second step, we studied the adsorption of used oil on the heat activate bentonite on analytic columns.

Finally, the saturate bentonite is regenerated by desorption. The solvent used for this operation is analysed by gas chromatography and mass spectrometry.

Résumé

Les huiles usagées moteurs constituent un danger pour la faune et la flore. Notre travail consiste à chercher une méthode économique, efficace et non polluante de régénération de ces huiles.

Dans une première partie, nous avons analysé l'huile neuve et l'huile usagée moteur et ce pour voir le degré de contamination de cette dernière.

Dans une deuxième étape, nous avons étudié l'adsorption en lit fixe de l'huile usagée moteur par de la bentonite activée thermiquement sur des colonnes analytiques.

En dernier lieu, nous avons fait subir à la bentonite une désorption. Le produit utilisé pour cette opération a été analysé par chromatographie en phase gazeuse couplée à une spectrométrie de masse.

ملخص :

زيوت المحركات المستعملة تشكل ملوثا أساسيا للبيئة عند رميها. عملنا تمثل في البحث عن وسيلة إعادة تصفية هاته الزيوت بطريقة إقتصادية و غير ملوثة.

الجزء الأول من العمل تمثل في تحديد خصائص الزيت الجديدة و الزيت المستعملة بطرق معيرة، وهذا لمعرفة مدى تلوث هاته الأخيرة بمقارنتها مع الأولى.

الجزء الثاني تركز على دراسة إمتزاز الزيت المستعملة على البنتونيت المحضرة عن طريق التحفيز الحراري على أنابيب مخبرية.

المرحلة الثالثة و الأخيرة هي محاولة لإعادة خصائص البنتونيت المستعملة فارطا، لإستعمالها من جديد. المحاليل المستعملة لهذا الغرض خضعت إلى تحاليل طيفية (كروماتوغرافي غازية و طيف الكتلة).