

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

6/96

وزارة التربية الوطنية

MINISTRE DE L'EDUCATION NATIONALE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التكنولوجيات

BIBLIOTHEQUE - المكتبة

Ecole Nationale Polytechnique

DÉPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

**Regénération d'huile lubrifiante
moteur usagée par percolation
sur un lit fixe d'argile algerienne**

Proposé par :

Pr C. E. CHITOUR

Etudié par :

Mlle N. I. KABBES
Mr S. BENZAGHOU

Dirigé par :

Pr C.E. CHITOUR
Mme F. MOHELLEBI

PROMOTION JUIN 1996

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

A la mémoire de mon père,

BENZAGHOU YAHIA DJAMEL

Dédicaces



je dédie ce mémoire.

A ma MÈRE

*Sans que rien de ce que je suis,
Ni de ce que j'ai fait,
Ou je serai n'aurait été.*

A ma soeur NAËJLA

pour ses précieux conseils et son soutien.

A ma soeur REJLA

A mon adorable soeur FATHONNEË

A toute ma famille

A mes amis et amies

A tous ceux qui me sont chers

OSAROM



A la mémoire de mes grands parents.

A ma chère MÈRE

Pour ses encouragements et son affection,

A mon cher PÈRE,

Pour ses précieux conseils et son soutien,

A ma sœur SANA

A mes frères NAFAA et AMONE

A toute ma famille,

A la mémoire de mon regretté ami

MOSOUH,

A tous ceux qui me sont chers

NOTHARÉ

- Remerciements -



A l'issue de la présentation de notre travail, nous nous rendons compte que sans le concours précieux et les éclairages qui nous ont été donnés par monsieur le professeur C-E CHITOUR, nous n'aurions pu mener à bien notre étude. Nous tenons donc à remercier particulièrement Monsieur le professeur C.E CHITOUR qui nous a dirigés et suivi pendant toute cette étape.

Nous avons pu apprécier à sa juste valeur tant sur le plan humain, que sur le plan technique et scientifique Madame F. MOHELLEBI qui a contribué aussi dans une grande partie à la réussite de notre travail.

Il est certain que la finalité de notre thèse ne sera concluante que lorsque Monsieur A. BENDJAMAA qui doit présider notre jury donnera son aval. Sa longue expérience et son attachement aux valeurs de l'ENP font que c'est un honneur pour nous qu'il préside notre jury.

Nous n'omettons pas de remercier vivement Madame MEZIANI qui a accepté de donner un avis critique sur le travail qui a été fait.

Nous n'oublierons pas de citer et de remercier la direction et le personnel du CERHYD pour le soutien qui nous a été donné lors de nos manipulations.

Nous présentons nos plus vifs remerciements à toutes les personnes qui ont collaboré à l'élaboration de cette thèse en leur exprimant notre plus grande gratitude. Celle - ci s'adresse tout particulièrement à SOFIANE et KAMEL.

- ملخص -

في إطار إعادة إستعمال زيت المحرك المستعملة، هذا العمل يشكّل مساهمة لدراسة إحدى الطرق المستعملة في إعادة تكرير الزيوت ألا وهي طريقة التصفية.

الجزء الأول من العمل تمثّل في تحديد خصائص الزيت الجديدة والزيت المستعملة بطرق تحاليل معيرة وطرق تحاليل طيفية (تحت الأحمر، مضمون المعادن).

الجزء الثاني تركّز على دراسة إمتزاز الزيت المستعملة على البننتونيت بإستعمال أنبوب مخبري. البننتونيت تم تحضيرها بطريقتين: تحفيز حراري وتحفيز كيميائي.

المرحلة الثالثة تمثّلت في دراسة إمكانية إستعمال الزيت الناتجة كوقود بإضافتها إلى الغيول.

في الأخير، خضعت الزيت المستعملة إلى تكسير حراري من أجل الحصول على البنزين.

Résumé

Le présent travail a pour objet la récupération des huiles usagées moteurs. Il constitue une contribution à l'étude d'un des procédés de régénération à savoir : le procédé par percolation.

La première partie du travail a consisté en la caractérisation de l'huile neuve et de l'huile usagée par le biais d'essais normalisés ainsi que par deux méthodes spectrales d'analyse : La spectrométrie infra-rouge et la spectrométrie d'émission.

Dans la deuxième partie, nous avons étudié l'adsorption en lit fixe de l'huile usagée sur de la bentonite dans une colonne analytique. La bentonite a été prise sous deux états : naturelle, activée thermiquement ou chimiquement.

La troisième étape a consisté en l'étude de la possibilité d'utiliser l'huile régénérée obtenue comme combustible en adjonction à du fuel.

Enfin, nous avons procédé au cracking thermique de l'huile usagée en vue d'obtenir des fractions plus légères susceptibles de donner des essences après traitement.

ABSTRACT

The present work constitutes a contribution to the study of one of the regeneration processes of used engine oil which is commonly called « process by percolation ».

The first step of the work consisted in the characterization of new and used oil through standardized tests as well as two analysis spectral methods : the infra-red spectrometry and the emission spectrometry.

In the second step, we studied the adsorption of used oil on the bentonite by using an analytic column. The bentonite was taken in two states : The natural one, heat activated and chemical activated.

The third step consisted in the study of the possibility to use used engine oil as a combustible by adding the fuel.

Finally, we proceeded to heat cracking of used oil in order to obtain lighter fractions likely to give gas after treatment.

Table des matières

- Introduction

- Partie théorique

Chapitre I

Généralités sur les lubrifiants

I - 1 - Définition d'un lubrifiant	3
I - 2 - Fonctions dévolues aux lubrifiants.	2
I - 3 - Origine et classification des lubrifiants.	12
I - 3 - 1 - Les lubrifiants solides	
I - 3 - 2 - Les lubrifiants semi-solides ou plastiques.	
I - 3 - 3 - Les lubrifiants liquides.	
I - 3 - 4 - Les lubrifiants gazeux.	
I - 4 - Action d'un lubrifiant	14
I - 5 - Principaux types de frottements.	16
I - 5 - 1 - Frottement de glissement.	
I - 5 - 2 - Frottement de roulement	
I - 5 - 3 - Frottement de pivotement	
I - 5 - 4 - Frottement fluide	

I - 6 - Régimes de lubrification.



Chapitre II

Les huiles moteurs.

II - 1 - Introduction

II - 2 - Classification commerciale des huiles moteurs.

II - 3 - Composition des huiles moteurs

II - 3 - 1 - Les huiles de base

a - Origine

b - Procédés de fabrication des huiles de base

c - Les différentes tendances des huiles

II - 3 - 2 - Les additifs.

a - Définition

b - Rôle des additifs

c - Les différents types d'additifs.

Chapitre III

Les huiles usagées

III - 1 - Définition d'une huile usagée.

III - 2 - La pollution de l'huile

III - 2 - 1 - L'usure

III - 2 - 2 - Pollution liquide

III - 3 - Conséquences pour l'huile

III - 4 - Conséquences pour le matériel

III - 5 - Aperçu sur les propriétés des huiles usagées moteurs

Chapitre IV

Regénération des huiles usagées moteurs

IV - 1 - Définition

IV - 2 - Importance de la régénération

IV - 3 - Problèmes posés par la régénération des huiles usagées.

IV - 4 - Processus général de régénération

IV - 5 - Les procédés de régénération

IV - 5 - 1 - Procédé Acide-Terre

IV - 5 - 2 - Procédé Matthys-Garap

IV - 5 - 3 - Procédé BERC

IV - 5 - 4 - Procédé KTI

IV - 5 - 5 - Procédé PROP

IV - 5 - 6 - Traitement des lubrifiants usagés par adsorption.

IV - 5 - 7 - Procédé IFP

IV - 6 - Comparaison des méthodes de régénération

IV - 7 - La régénération des huiles usagées en Algérie

IV - 7 - 1 - Introduction

IV - 7 - 2 - Moyens mis en oeuvre pour la récupération des huiles usagées.

IV - 7 - 3 - Taux de récupération national

IV - 7 - 4 - Production des huiles neuves.

Partie expérimentale

I - Analyse physico-chimique de l'huile neuve SAE 20W50 et de l'huile usagée

I - 1 - Introduction

I - 2 - Définition des caractéristiques d'une huile lubrifiante et des essais effectués

I - 3 - Méthodes spectrales.

a - Spectrométrie d'émission

b - Spectrométrie infra-rouge

I - 4 - Caractérisation de l'huile neuve SAE 20W50

I - 4 - 1 - Analyse physico-chimique de l'huile neuve

I - 4 - 2 - Composition de l'huile neuve

I - 4 - 3 - Variation de la viscosité de l'huile neuve avec la température.

I - 4 - 4 - Analyse des métaux en trace dans l'huile neuve.

I - 4 - 5 - Analyse de l'huile neuve SAE 20W50 par spectrométrie infra-rouge

I - 5 - Caractérisation de l'huile usagée

I - 5 - 1 - Caractéristiques du moteur

I - 5 - 2 - Echantillonnage

I - 5 - 3 - Analyse physico-chimique de l'huile usagée

I - 5 - 4 - Composition de l'huile usagée

I - 5 - 5 - Variation de la viscosité de l'huile usagée avec la température

I - 5 - 6 - Analyse des métaux en trace dans l'huile usagée

I - 5 - 7 - Analyse de l'huile usagée par spectrométrie infra-rouge

II - Choix de l'adsorbant.

II - 1 - Généralités sur les terres décolorantes

II - 2 - Caractéristiques de la montmorillonite

II - 3 - Les argiles montmorillonitiques : la bentonite

II - 3 - 1 - Définition

II - 3 - 2 - Analyse chimique de la bentonite

II - 3 - 3 - La granulométrie

II - 4 - Activation de la bentonite

II - 4 - 1 - Activation thermique

II - 4 - 2 - Activation chimique

III - Traitement de l'huile usagée

III - 1 - Notion de percolation

III - 2 - Test de percolation avec bentonite non activée



III - 3 - Test de percolation avec bentonite-activée thermiquement

III - 4 - Optimisation de la hauteur du lit de bentonite

III - 4 - 1 - Première expérience

III - 4 - 2 - Deuxième expérience

III - 4 - 3 - Troisième expérience

III - 4 - 4 - Quatrième expérience

III - 5 - Test de percolation d'une huile régénérée

III - 6 - Test de percolation avec bentonite activée chimiquement

III - 7 - Analyse des métaux en trace dans l'huile régénérée

III - 8 - Isotherme d'adsorption de l'huile usagée sur de la bentonite activée thermiquement

III - 9 - Méthodes d'expression des données expérimentales et interprétation des résultats

III - 9 - 1 - Etude des courbes de percée

a - Variation des courbes de percée en fonction de la hauteur

a - 1 - Calcul de la capacité fractionnaire

a - 2 - Calcul de la hauteur de la ZTM

b - Variation des courbes de percée en fonction du mode d'activation de la bentonite

b - 1 - Calcul de la capacité fractionnaire

b - 2 - Calcul de la hauteur de la ZTM

c - Conclusion

d - Détermination de la quantité d'huile usagée traitée au point de percée

III - 9 - 2 - Conclusion

IV - Incorporation de l'huile régénérée au fuel

V - Craquage thermique de l'huile usagée

V - 1 - Craquage thermique

V - 2 - Craquage thermique de l'huile usagée

V - 2 - 1 - Analyse de la charge et conditions opératoires

V - 2 - 2 - Résultats expérimentaux et bilan de matière

V - 2 - 3 - Analyse par chromatographie en phase gazeuse des produits de craquage

V - 2 - 4 - Exploitation des résultats

V - 2 - 5 - Conclusion

VI - Conclusion.

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

INTRODUCTION

Introduction : [1]

Les quantités importantes de lubrifiants utilisés chaque année de par le monde, leur coût économique et écologique considérable rendent utile, voir nécessaire l'étude des moyens de prolonger la durée de vie des huiles afin de les réinjecter dans les circuits économiques. Les différentes formes d'utilisation des huiles usagées dépendent de la politique qu'entendent suivre les différents pays. Elles peuvent être classées comme suit :

a/- Utilisation directe :

- **Incineration** : Les huiles usagées fortement polluées sont brûlées dans des incinérateurs avec ou sans récupération de chaleur. Il s'agit donc d'une forme d'élimination d'un déchet polluant.
- **Fours rotatifs** : L'huile usagée peut être brûlée dans des fours rotatifs où les résidus solides se retrouvent mélangés aux agrégats routiers. Ce type d'utilisation a été étendu aux fours à ciment.

b/- Utilisation après pré-traitement :

L'huile usagée, après un traitement de decantation et de filtration pour éliminer l'eau libre et les solides en suspension peut être utilisée en tant que :

- **Lubrifiant de grade inférieur.**
- **Fuel pour chaudière industrielle** : L'utilisation directe de l'huile usagée nécessite des brûleurs spéciaux et des coûts de maintenance élevés. L'adjonction de l'huile usagée (2 à 10 %) au fuel permet d'éviter les problèmes de colmatage des brûleurs. Le taux maximal de dilution est par contre lié à la norme en vigueur d'émission de polluants contenus dans l'huile usagée.
- **Carburant diesel** : Les mélanges (95 % Gasoil - 5 % huile usagée) ont été expérimentés avec succès sur des moteurs stationnaires.

- **Recyclage dans les raffineries** : L'injection de l'huile dans le brut permet d'améliorer les rendements en coupes lubrifiantes. Cette utilisation est très limitée parcequ'elle crée des problèmes de corrosion et d'empoisonnement de catalyseur.

c/- Régénération :

Le but de la régénération est de rétablir ce qui a été altéré lors de l'utilisation de l'huile. On vise alors à débarasser l'huile des impuretés qu'elle contient. Contrairement aux installations de raffinage des huiles de base, Les unités de régénération installées dans plusieurs pays ont été réalisées avec des investissements relativement faibles. Par contre, la rentabilité de la régénération est souvent liée à des dégrèvements fiscaux accordés par l'état aux reraffineurs dans le cadre de la protection de l'environnement. Ces mesures compensent l'effet d'échelle qui défavorise les unités industrielles de reraffinage caractérisées par de faibles capacités de traitement.

Dans le cadre de ce travail, nous nous proposons en premier lieu de présenter les procédés de fabrication des huiles lubrifiantes et d'établir leurs fiches signalétiques par le biais d'essais normalisés. Ces derniers serviront aussi à l'évaluation de leurs performances et degré de contamination. La deuxième étape de ce travail consiste en l'étude expérimentale d'un procédé de purification d'une huile usagée moteur catégorie SAE 20W50 par la technique de percolation en lit fixe sur adsorbant naturel, la bentonite algérienne, pris sous deux états activé et non activé. L'huile effluente issue de la percolation sera alors utilisée comme combustible en adjonction à du fuel.

Partie théorique

CHAPITRE I

Généralités sur les lubrifiants

I-1- Définition d'un lubrifiant [2]

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

I-2- Fonctions dévolues aux lubrifiants [2]

L'utilisation des lubrifiants a pour but de réduire les frottements parasites ou résistances passives des machines ce qui conduirait à une augmentation du rendement mécanique. le lubrifiant permet également de combattre l'usure et la corrosion des organes des machines ce qui se traduit par des économies d'entretien. Il participe aussi à l'équilibre thermique des machines en évacuant une bonne partie de la chaleur perdue. Enfin, il contribue à parfaire l'étanchéité aux gaz et aux liquides et facilite l'évacuation des impuretés dont l'accumulation serait de nature à compromettre le bon fonctionnement des machines.

I- 3- Origine et classification des lubrifiants [2, 3]

Les premiers lubrifiants utilisés par l'homme furent exclusivement des huiles d'origine animale ou végétale. Actuellement, ce sont les huiles minérales dérivées du pétrole qui constituent la majeure partie des huiles lubrifiantes. Les huiles de synthèse obtenues par synthèse organique à partir de produits organiques sont également utilisées pour des applications spécifiques dans le domaine de l'aviation ou encore dans les installations équipant les méthaniers.

Les lubrifiants peuvent être classés en quatre grandes catégories :

I- 3-1. Les lubrifiants solides :

Ils sont utilisés dans le garnissage de dispositifs travaillant dans des conditions extrêmes (eau profonde, hors de l'atmosphère). Parmi les lubrifiants solides, nous pouvons citer le graphite, le talc, le bisulfure de molybdène...

I- 3-2- Les lubrifiants semi - solides ou plastiques :

Ces lubrifiants sont constitués de corps gras d'origine animale ou végétale, de corps gras saponifiés de gels divers..., ils sont utilisés essentiellement dans le garnissage ainsi que dans les mécanismes tels que les roulements, les joints...

I- 3-3- Les lubrifiants liquides :

Les lubrifiants liquides les plus utilisés sont les huiles minérales d'origine pétrolière (auxquelles on ajoute des additifs pour qu'elle puissent remplir leur fonction désirée). Ils sont fréquemment employés dans les mécanismes chargés tels que les moteurs alternatifs.

I- 3-4- Les lubrifiants gazeux :

Ils sont utilisés dans les ultra centrifugeuses, rectifieuses tournant à grande vitesse... les gaz tels que l'air, l'azote... possédant un faible coefficient de frottement sont souvent employés dans les machines industrielles alimentaires, où toute contamination doit être évitée.

I- 4-Action d' un lubrifiant [4]

Le lubrifiant est composé de molécules qu'on peut assimiler à de minuscules billes qui adhèrent entre elles et aux parois métalliques des pièces en présence du fait de l'état de surface de ces pièces. Quand les surfaces métalliques commencent à glisser l'une sur l'autre, les molécules d'huile forment un film d'épaisseur $h = 3,5 \times \sqrt{\tau \cdot u \cdot R}$ qui empêche les surfaces rugueuses d'entrer en contact.

(h : épaisseur minimum du film d'huile en microns, τ : viscosité de l'huile en poises à la température d'utilisation, u : vitesse relative de déplacement des surfaces en mètres par seconde, R : rayon de courbure moyen des surfaces en mètres)

Il n'y a donc plus que les frottements des billes d'huile les unes sur les autres c'est à dire frottement interne du lubrifiant c'est ce qu'on appelle la viscosité.

L'établissement d'un film lubrifiant permet donc de réduire le contact effectif entre les surfaces opposées ce qui a pour résultat d'éviter l'usure et l'échauffement des surfaces.

I-5- Principaux types de frottements : [5]

Les actions de contact entre deux surfaces rugueuses qui glissent l'une sur l'autre engendrent une résistance au mouvement. Cette résistance, est appelée frottement. En réalité, lorsque deux corps de structures différentes vont frotter l'un sur l'autre, les conditions de température et de pression microlocalisées vont amener les atomes superficiels à s'associer.

Si les deux corps sont des solides, le frottement est dit solide, il peut être du type glissement, du type roulement du type pivotement. Si l'un des deux corps est un fluide, on dit du frottement qu'il est fluide.

I-5-1/- Frottement de glissement :

C'est un frottement qui se produit lorsqu'on déplace, sans la faire rouler, la surface d'un corps solide sur la surface d'un autre corps solide : exemple piston glissant dans un cylindre.

I-5-2/- Frottement de roulement :

C'est un frottement qui se produit lorsqu'un cylindre ou une sphère roule sur une surface plane ou de courbure moindre exemple: roulements à rouleaux ou à billes.

I-5-3/- Frottement de pivotement :

Il se produit lorsqu'une surface oscille, tourne en reposant par le même point sur une autre surface exemple : toupie en mouvement.

I-5-4/- Frottement fluide :

Lorsqu'on introduit un liquide entre deux corps solides et que l'on déplace l'un de ces corps par rapport à l'autre, le film lubrifiant formé, se partage en plusieurs couches. La résistance du fluide à cette action de partage, la tendance que les différentes couches de lubrifiants ont à coller les unes aux autres, est appelée frottement fluide.

I-6- Regimes de lubrification : [6]

On rencontre sur un moteur, deux régimes de lubrification :

- fluide (hydro dynamique ou élastohydrodynamique)
- Limite

En régime hydrodynamique, les surfaces métalliques sont séparées par un film lubrifiant et l'usure est nulle en théorie. lorsque le fonctionnement s'accompagne de déformations élastiques des surfaces (cas des engrenages, des roulements), le régime est elasto-hydrodynamique.

Le régime limite apparaît quand le ^{film} fluide ne peut être maintenu parce que la charge ou la température sont trop élevées ou parce que la vitesse relative des pièces en regard est trop faible. Les lois du frottement sont dans ce cas très complexes car des phénomènes d'interaction entre le lubrifiant et les surfaces métalliques entrent en jeu. L'usure des organes a lieu lorsque ceux-ci fonctionnent en régime limite. L'apparition de ce régime s'accompagne d'une augmentation de frottements.

Enfin, les différents organes du moteur peuvent être soumis à un régime mixte intermédiaire entre la lubrification fluide et la lubrification limite c'est à dire qu'on constate simultanément en certaines zones un effet de portance fluide et des contacts sévères. C'est le cas pour les contacts segment-cylindre au voisinage des points morts haut et bas.

CHAPITRE II

Les huiles moteurs

II-1- Introduction

L'interaction des pièces d'un moteur mécanique en fonctionnement exige l'utilisation d'un lubrifiant qui a pour rôle d'éviter le contact metal-metal et de faciliter le mouvement. La fonction principale d'une huile moteur est donc la lubrification assurée grâce à une certaine viscosité. La viscosité conditionne également l'épaisseur du film d'huile qui s'interpose entre les surfaces en mouvement et qui réduit l'usure des organes du moteur.

II-2- Classification commerciale des huiles moteurs [7] :

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

- Society of Automotive Engineers (SAE)
- American Petroleum Institute (API)
- Comité des constructeurs d'automobiles du marché commun (CCMC) devenu récemment Association Européenne de Constructeurs d'Automobiles (ACEA)
- Specifications militaires Military Lubricant (MIL.L)

La classification quasi-internationale adoptée pour les huiles moteurs minérales pures et avec additifs est celle de la SAE. Cette dernière a repertorié les huiles moteurs sur base de leur viscosité. Il existe sept nombres SAE différents (5w, 10w, 20w, 20, 30, 40, 50). A ces nombres correspondent en fait des intervalles de viscosité dont les valeurs de base sont exprimées en " Second - Saybolt - Universel " .

Le tableau n°1 indique pour chaque nombre SAE les valeurs de la viscosité absolue cinématique exprimée en centistokes obtenues par transformation des viscosités relatives données par la SAE.

Tableau N°1: limites de viscosité absolue cinématique des différents nombres SAE d'huiles moteurs.

Nombre SAE de viscosité	Viscosité cinématique (CST)			
	à - 18° C		à 98,9° C	
	Min	Max	Min	Max
5 W	-	869		
10 W	1303	2606		
20 W	2606	10423		
20			5,73	9,62
30			9,62	12,93
40			12,93	16,77
50			16,77	22,68

Actuellement, on utilise généralement des huiles multigrades qui contiennent un améliorant d'indice de viscosité (V[improver). Le but de ce V[improver est d'assurer à l'huile une viscosité suffisamment faible au démarrage (à base température) et suffisamment forte à la température de travail (à haute température). Ces huiles multigrades sont reconnaissables par le fait qu'elles reprennent deux valeurs SAE dont la première est suivie du suffixe « W ». Le premier chiffre donne la classe de viscosité à basse température (« W » = w inter). 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 20 W à basse température et à une SAE 50 à haute température.

Les huiles multigrades sont le plus communément disponibles à l'heure actuelle en Europe sous les doubles nombres SAE ci-dessous :

<u>Doubles nombres SAE</u> <u>d'huiles multigrades usuelles.</u>	<u>Indice de</u> <u>viscosité.</u>
5 W 20	140
10 W 30	132
20 W 40	115

L'indice de viscosité minimal de cette classe d'huile étant supérieur à 100, la plupart des formules d'huiles commercialisées contiennent des proportions variables de différents additifs agissant sur la viscosité et l'indice de viscosité. La classification de viscosité SAE d'une huile multigrade SAE 20W50 est représentée par la figure n°1.

II-3- Composition des huiles moteurs :

Les huiles modernes pour moteurs sont composées :

- d'huiles de base.
- d'additifs (dont la teneur globale est comprise entre 2 et 20 % selon le type d'huile) servant soit à renforcer les propriétés de l'huile, soit à conférer à l'ensemble des caractéristiques spécifiques.

II-3-1- Les huiles de base:

a /- Origine : [8]

Les huiles lubrifiantes d'automobiles actuellement sur le marché sont préparées à partir :

- d'huiles de base dites « minérales » produites selon des procédés traditionnels de raffinage du pétrole brut, elles couvrent l'essentiel des besoins les plus courants (plus de 90% du marché)

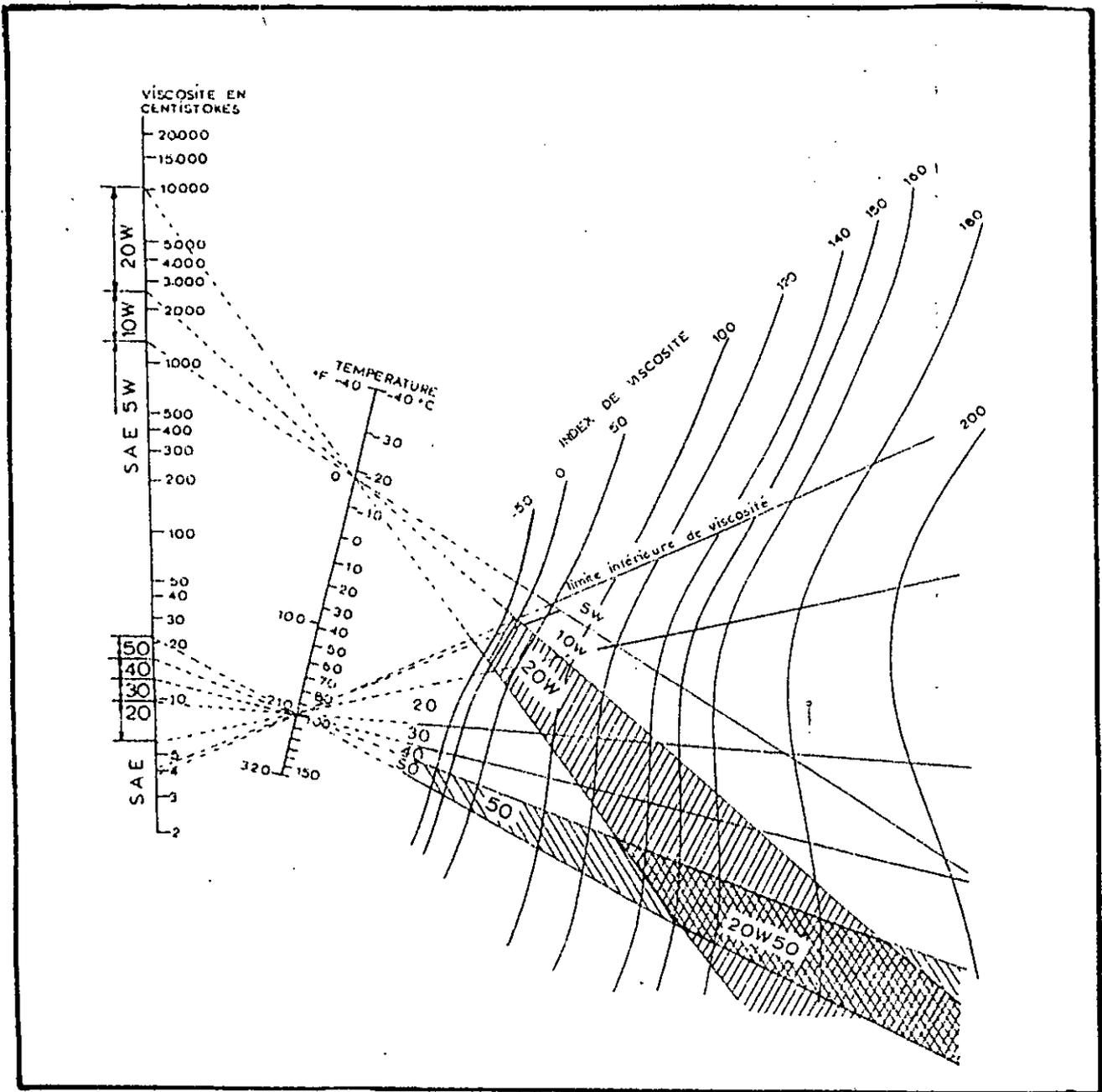


FIGURE N° 1 : REPRESENTATION SUR L'ABAQUE DE J. GROFF DE LA CLASSIFICATION DE VISCOSITE SAE ET D'UNE HUILE MULTIGRADE SAE 20 W 50

- d'huiles de base minérales « non conventionnelles », elles aussi issues du raffinage du pétrole brut, mais produites au moyen de procédés de raffinage particuliers
- d'huiles de base de synthèse provenant de la chimie.

Cette gamme de produits de base donne au formateur la possibilité de confectionner toute une palette d'huiles lubrifiantes (classiques, semi-synthétiques, et synthétiques) bien adaptées au niveau de performance visé.

a-1- Les bases minérales conventionnelles :

Ces produits obtenus par raffinage « classique » du résidu et des fractions issues de la distillation sous vide du pétrole brut, sont caractérisés par une teneur relativement élevée en hydrocarbures possédant une structure chimique « iso-paraffinique » leur conférant une faible variation de leur viscosité avec la température (indice de viscosité élevé : 95-105). On note dans ces huiles une proportion de composés aromatiques relativement importante mais néanmoins tolérable, ainsi que de faibles quantités de produits soufrés et azotés. La gamme de viscosité très large des bases minérales et leur faible prix de revient sont des avantages déterminant pour leur utilisation dans la préparation des lubrifiants d'usages les plus courants (par exemple les huiles de grade 15 W 40).

a-2- Les bases minérales non conventionnelles

a-2-1- Les bases hydro raffinées :

Ces bases minérales obtenues à partir d'un procédé qui consiste à craquer sous forte pression d'hydrogène certaines molécules indésirables du résidu et des coupes de distillation sous vide du pétrole brut ont un indice de viscosité identique à celui des bases minérales classiques (95-105). Elles s'en différencient par une proportion plus faible en composés aromatiques et par une teneur en soufre et azote réduite. La pureté améliorée de ces bases constitue une avancée importante en termes de protection des utilisateurs et de l'environnement.

L'huile de synthèse, produit homogène et stable, a de meilleures propriétés que l'huile minérale qui se présente comme un mélange d'hydrocarbures. La première jouit d'une viscosité bien définie aux températures basses et élevées, d'une bonne stabilité à l'oxydation, d'une faible volatilité et d'une bonne tenue à chaud. Néanmoins, l'utilisation des huiles de synthèse reste limitée pour des raisons de prix (quatre à cinq fois plus coûteuses que les bases minérales classiques) et de compatibilité médiocre avec certains additifs très polaires.

b / - Procédé de fabrication des huiles de base : [7] [9]

Nous allons, à titre d'exemple, décrire les traitements de raffinage appliqués à des fractions lubrifiantes tirées d'un brut à tendance paraffinique et plus précisément un pétrole brut du moyen orient. Ce dernier subit tout d'abord une distillation atmosphérique, puis les traitements suivants :

b-1- Distillation sous vide :

La distillation sous vide est réservée pour des produits lourds ayant une température d'ébullition élevée et surtout pour des produits nobles pour lesquels il faut éviter toute trace d'altération par décomposition chimique. La distillation sous vide permet la fabrication de distillats lubrifiants, qui après traitement serviront de base pour les huiles commerciales.

L'installation de distillation atmosphérique et sous vide du pétrole brut est représentée par le schéma n°1

b-2- Desasphaltage au propane :

Cette opération permet de débarasser les huiles lourdes des matériaux asphaltiques et résineux qui nuisent à leur stabilité thermique. Le choix du propane est dû essentiellement à ses propriétés intéressantes pour le desasphaltage. En effet, le propane dissout mieux l'asphalte aux températures moyennes (40-50° C) et précipite bien selectivement les matières asphaltiques et résineuses.

L'unité de desasphaltage au propane est représentée par le schéma suivant :

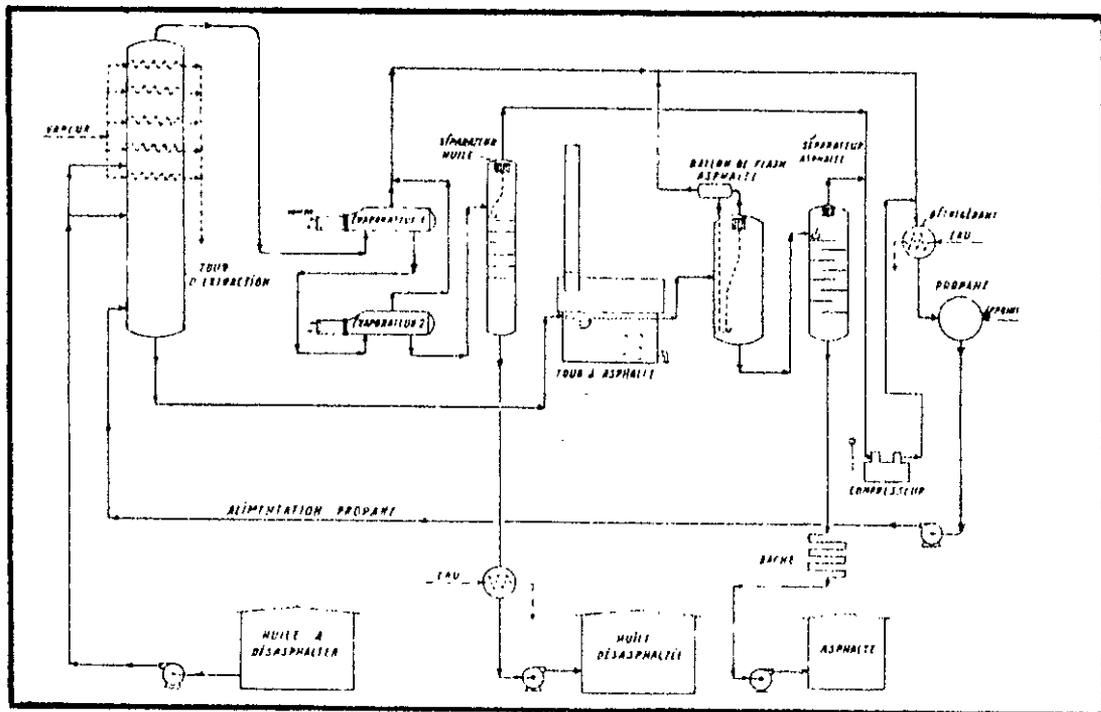


Schéma d'une unité de desasphaltage au propane

b-3- Raffinage au furfural :

L'élimination des constituants indésirables des distillats est réalisée par l'emploi de divers solvants sélectifs doués de pouvoir solvant différent à l'égard des différentes familles d'hydrocarbures (aromatiques, naphéniques). Ces solvants laissent sous forme insoluble le raffinat qui se présente comme une huile épurée et enrichie en fraction paraffinique. Le furfural est certainement le plus utilisé des nombreux solvants employés dans l'industrie pour effectuer la séparation de ces groupes de constituants. L'unité de raffinage au furfural est représentée par le schéma suivant :

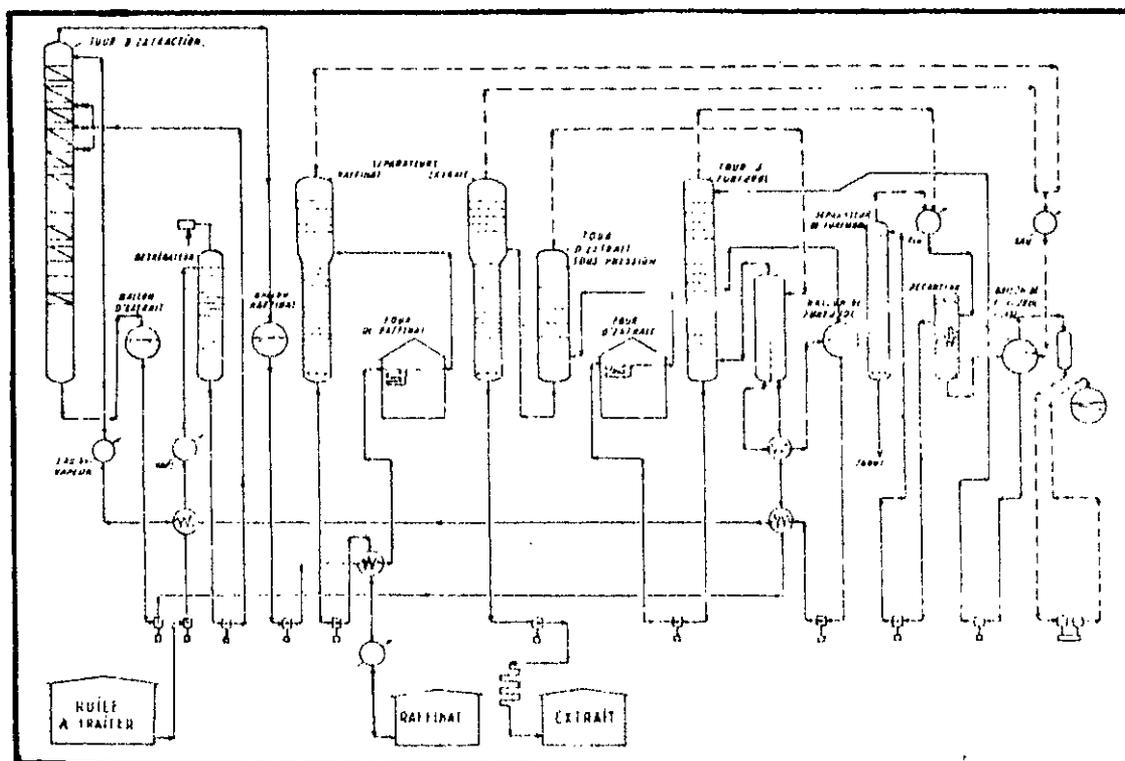


Schéma d'une unité de raffinage au furfural

b-5- Traitement de décoloration :

Le traitement aux adsorbants c'est à dire aux terres naturelles ou activées a pour but la décoloration par l'élimination des produits d'oxydation, des composés et impuretés colorées responsables de la coloration rouge-brun des fractions lubrifiantes. Les quantités de terres décolorantes utilisées varient de 2 à 5 % suivant les résultats désirés. Une telle unité est représentée par le schéma suivant :

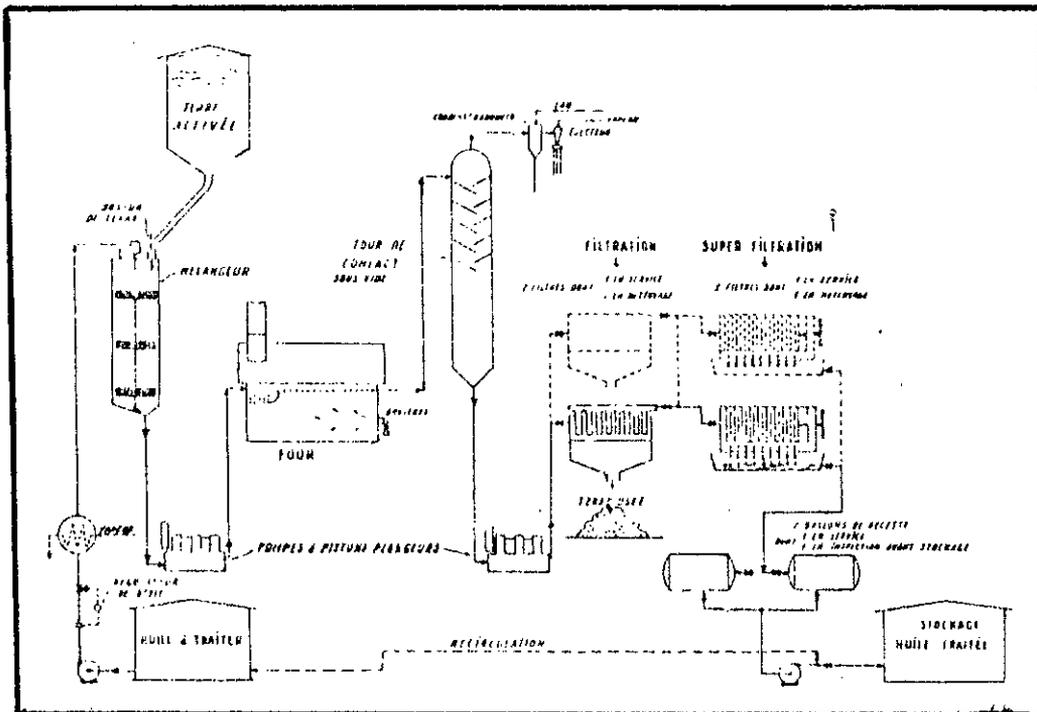


Schéma d'une unité de traitement aux terres spéciales

b-6- Nouvelles méthodes de traitement des fractions lubrifiantes :

Parmi les nouvelles méthodes, il y a lieu de citer notamment :

- **Le traitement par hydrogénation catalytique :** Ce traitement consiste à faire passer l'huile et l'hydrogène à travers un lit de catalyseur sous des conditions modérées de température et de pression. Les huiles ainsi obtenues ont une meilleure résistance à l'oxydation que lorsqu'elles le sont par traitement à l'acide et la terre.
- **Le procédé par diffusion thermique :** Ce procédé consiste à chauffer une paroi de l'unité et maintenir l'autre froide, les meilleures molécules lubrifiantes sont alors conduites vers la paroi chaude. Des huiles ayant des indices de viscosité de 150 sans additifs ont été ainsi obtenues.

c / - Les différentes tendances des huiles : [7]

Les huiles de bases répondent à trois grandes tendances chimiques de caractères spécifiques particuliers, ce sont :

c-1/- La tendance paraffinique :

On y trouve des hydrocarbures saturés à chaînes droites ou ramifiées sans cycles. Les caractères de cette famille des huiles riches en hydrocarbures paraffiniques sont :

- Une variation relativement faible de la viscosité en fonction de la température.
- Une faible densité (0,880-0,890)
- Un faible pouvoir solvant caractérisé par un point d'aniline élevé (80 à 85° C)

En pratique, cela se traduit par une tendance prononcée à la précipitation des produits d'altération des huiles. L'intervalle de température de distillation de l'huile de viscosité déterminée est d'autant plus élevé que l'huile est paraffinique.

c-2/- La tendance naphténiq

Elle est caractérisée par les composés saturés ayant un ou plusieurs cycles avec des arrangements moléculaires très complexes. Les caractères de cette famille des huiles riches en hydrocarbures naphténiq

- Une variation rapide de la viscosité en fonction de la température.
- Une densité relativement élevée par une viscosité donnée (0,9 - 0,95)
- Une plus grande volatilité.
- un pouvoir solvant élevé.

c-3/- La tendance aromatique : Elle est représentée par les hydrocarbures non saturés ayant un ou plusieurs cycles aromatiques condensés ou non, sur lesquels sont fixés une ou plusieurs chaînes latérales.

Ces Lubrifiants ont une faible importance du fait de leur densité élevée et de leur faible indice de viscosité. Ils sont caractérisés par un point d'aniline très bas ce qui se traduit par un pouvoir solvant élevé. Cependant, ils sont facilement oxydables et provoquent la formation de produits asphaltiques accompagnés de dérivés corrosifs.

II-3-2- Les additifs : [7]

a/- Définition :

Les additifs sont des produits complexes qui même ajoutés en faible quantité (2 à 20 %) modifient profondément le comportement des propriétés physiques d'une huile. Ils ne corrigent pas un défaut dans l'huile mais rendent encore meilleures certaines propriétés.

b/- Rôle des additifs :

La réaction d'un additif dépend d'une part de la composition chimique de cet additif, d'autre part de la quantité qui est utilisée, de la nature chimique prépondérante de l'huile de base.

Les additifs présents dans l'huile sont nombreux; leur utilisation permet :

- De réduire l'oxydation
- De protéger contre la corrosion.
- De réduire l'usure.
- D'exercer un effet détergent et dispersant sur les dépôts qui se forment dans les moteurs.
- D'éliminer la mousse.
- D'augmenter l'adhésivité et l'onctuosité.
- D'améliorer l'indice de viscosité
- D'abaisser le point d'écoulement.

Enfin, de former avec l'eau des émulsions stables.

c/- Les différents types d'additifs :

Plusieurs types d'additifs sont présents dans l'huile. On se limitera aux plus importants qui sont :

c-1- Les additifs détergents-dispersifs

Les huiles détergentes sont utilisées pour empêcher l'encrassement et non pour nettoyer les moteurs encrassés.

L'action des huiles détergentes-dispersives se limite à la seule mise en suspension des produits d'oxydation de l'huile et de ceux provenant de la combustion des carburants et combustibles passant entre segments et cylindres. Ces huiles exercent en plus un rôle important dans la réduction de l'usure de certaines parties des moteurs.

Ces additifs sont toujours associés avec des additifs anti-oxydants et anti-corrosifs, parce qu'ils accusent toujours une certaine action pro-oxydante.

Les additifs détergents-dispersants peuvent être divisés en deux grandes classes :

- Les additifs renfermant un métal dans leur molécule.
- Les additifs non métalliques ou sans cendres.

Les additifs détergents-dispersants renfermant un métal :

Les familles chimiques qui se rencontrent le plus souvent sont :

- Les sulfonates neutres ou basiques.
- Sels esters de salicylate
- Phosphonates et thiophosphonates neutres et basiques
- Sels de phénates et de sulfure de Phénol.
- Salicylates d'alkyl substitués

Les additifs dispersants sans cendres

Il existe des produits actifs entièrement organiques dont la structure ne renferme pas de métal. Ces additifs ne conduisent pas à la formation des cendres par combustion : Ils comportent dans leur structure chimique une partie polaire le plus souvent azotée, leur action consiste à se fixer par leur partie polaire sur les particules solides et les polluants liquides contenus dans les lubrifiants (produits solides d'oxydation, particules d'usure, poussières eau, suies de combustion, etc). Il résulte de cette absorption à l'interface sol / liq ou liq / liq, la formation d'une suspension stable extrêmement divisée, ayant une tendance beaucoup moins prononcée à s'agglomérer en grosses particules, à former des dépôts dans les parties froides des mécanismes et à obstruer les circuits de lubrification.

Ce sont : - Des polymères contenant des substituants basiques azotés. Cette basicité leur confère des propriétés neutralisantes et anti-corrosives.

- Des copolymères de méthacrylates ou d'acrylates avec des comonomères contenant des groupes polaires, tels que des amines, amides, éthers.

- Succinimides à longues chaînes alkenyles substituées.
- Esters et polyesters de poids moléculaire élevés.
- Sels d'amine d'acides organiques de hauts poids moléculaires.
- Copolymères d'esters de fumurate vinylacetate.

c-2- Les additifs anti-mousse

Pour corriger la tendance au moussage du lubrifiant, moussage lié notamment à la présence de quantités notables d'additifs détergents et dispersants dans le paquet de performances, on utilise de très faibles quantités d'additifs anti-mousse (quelques parties par million : ppm). Ces additifs anti-mousse agissent en modifiant, soit la quantité soit la stabilité de la mousse. Ils sont souvent à base de silicone. Les silicones ont une structure chimique assez comparable à celles des hydrocarbures. Les plus simples des structures de silicone sont les polyméthylsiloxanes. Les composés de silicone sont utilisés dans les huiles de graissage à des teneurs comprises environ entre 2 et 15 PPM. Comparées aux hydrocarbures, les huiles silicones sont beaucoup plus stables à la chaleur et résistantes à l'oxydation avec une très faible variation de la viscosité en fonction de la température.

c-3- Les additifs anti-usure et anti-grippage

Ils agissent, en régime de lubrification limite et mixte en formant avec les surfaces métalliques un film protecteur autolubrifiant par réaction chimique. Ils servent à améliorer le pouvoir d'une couche limite résistante.

On distingue parmi ces additifs :

- Les phosphites organiques.
- Les oléfines sulfurées.
- Les dithiophosphates de zinc.
- Les additifs alcalins

c-4- Les additifs anti-oxydants et anti-corrosifs :

La durée de vie d'un lubrifiant dépend d'abord de sa résistance à l'oxydation. Bien que ce phénomène ne puisse jamais être totalement évité, il est possible de le limiter en utilisant des composés chimiques dotés d'une activité particulière sur une ou plusieurs des différentes étapes chimiques de la réaction d'oxydation des hydrocarbures. On distingue :

- Les phosphites organiques
- Dithiocarbamates métalliques.
- Olefines sulfurées.
- Dithiophosphates de zinc.

Tous ces composés ont une fonction anti-oxydante et anti-corrosive.

Les composés phénoliques, les sélénures et les amines présentent seulement une fonction anti-oxydante. Enfin, les terpènes phosphosulfurés ont une fonction anti-corrosive.

Les inhibiteurs d'oxydation sont utilisés pour diminuer l'effet d'oxydation de l'huile.

c-5- Les améliorations d'indice de viscosité

Ces produits ont pour action d'épaissir le lubrifiant lorsque la température s'élève; de ce fait, ils remédient au moins partiellement à la chute de la viscosité enregistrée à chaud sans pour autant perturber trop le comportement rhéologique de l'huile à basse température.

Il s'agit le plus souvent de :

- Polyisobutènes
- Polyméthacrylates
- Copolymères de vinylacétate dialkyl-fumarate
- Polyacrylates.

- Copolymères d'acrylates et de méthacrylates avec des comonomères contenant des groupes polaires.
- Polystyrène alkylé.
- Copolymères éthylène-propylène

Les poids moléculaires de ces composés sont plus élevés que ceux des huiles de base.

c-6- Les améliorants du point de congélation

L'abaissement du point de congélation est obtenu par l'addition de composés à grosses molécules qui gênent le développement des cristaux de paraffine dans l'huile. Les additifs utilisés sont :

- Naphtalènes alkylés
- Polymères et copolymères de l'alkyl-méthacrylate
- Polymères et copolymères d'oléfines.
- Polymères et copolymères d'ester de vinyle.
- Polystyrènes alkylés.

CHAPITRE III

Les huiles usagées

III-1- Definition d'une huile usagée [1]

Une huile usagée est une huile qui ne répond plus aux spécifications désirées, c'est donc une huile qui a été contaminée de manière considérable au cours de son utilisation.

L'analyse d'une huile usagée peut nous apporter un certain nombre d'informations sur l'enveloppe dans laquelle elle circule. L'usure des mécanismes se traduit par une libération de fines particules métalliques qui sont entraînées par l'huile. L'acidité de l'huile nous révèle si l'huile n'est pas oxydée suite à des températures trop élevées, une trop forte humidité ou tout simplement si l'huile n'est pas depuis trop longtemps en service.

La viscosité est un paramètre important et doit être conforme aux exigences du constructeur.

La basicité, ou plutôt la chute de la basicité de l'huile indique si l'huile se trouve en contact avec des acides organiques.

L'analyse de l'huile usagée montre que celle-ci ne renferme que 15 à 20 % d'impuretés.

III-2- La pollution de l'huile :

Les causes de cette pollution sont d'origines diverses :

a- Causes venant de l'extérieur du système :

On peut citer :

- Les poussières d'environnement.
- Les liquides : huile polluée
: mélange avec d'autres huiles
: eau.

b- Causes venant des systèmes ouverts :

- Chaînes
- Câbles
- Roues dentées en contact avec la poussière, l'eau

c- Causes venant des systèmes fermés :

On peut citer :

Les impuretés provenant :

- De la fabrication (soudures).
- Du montage (poudre de polissage, pâtes de silicone, poussières).
- De l'entretien (chiffons d'essuyage)
- Des joints usés ou détériorés
- Du réservoir ouvert
- De l'usure (voir ci-après)
- Du sludge (détérioration de l'huile)
- De matières carbonneuses (dues à la combustion)
- De l'acide (oxydation de l'huile, soufre du gasoil)
- De la température
- Du carburant
- De l'antigel

III-2-1- L'usure [6]

La cause principale de la détérioration d'une huile est l'usure. On entend par usure la perte de matière subie par une surface frottante. Dans un moteur, on distingue les formes d'usure suivantes :

a- Usure adhesive :

L'usure adhesive est le type d'usure le plus fondamental. Elle existe lorsque les surfaces ne sont pas séparées complètement par un film d'huile. Elle peut être sévère ou modérée suivant les paramètres du frottement (vitesse de roulement, vitesse de glissement...).

b- Usure abrasive :

L'usure abrasive est provoquée par des particules dures soit véhiculées entre les deux surfaces en contact soit enchassées dans l'une d'elles généralement la plus tendre. Ces particules peuvent être soit des particules étrangères aux surfaces soit des débris d'usure oxydés plus durs que la surface dont ils sont issus.

c- Usure erosive :

L'usure erosive est une forme d'usure abrasive due au contact avec un fluide en mouvement relatif (huile, eau, air) contenant des particules solides très dures et très fines. La forme d'usure et son importance dépendent essentiellement de l'angle d'incidence des particules.

d- Usure corrosive :

C'est l'enlèvement par frottement mécanique des produits de réaction formés par attaque chimique des surfaces métalliques par des agents corrosifs contenus dans l'ambiance (gaz de combustion dans le cas des moteurs : CO, CO₂, H₂O) ou formés dans le lubrifiant par altération : oxydation de l'huile de base, décomposition thermique.

e- Usure par fatigue superficielle :

Elle est basée, surtout sur les mécanismes de roulements. La répétition cyclique des contraintes conduit à l'apparition de petites criques ou cavités à la surface du métal qui se développent en grosses lamelles : C'est le phénomène « d'écailage ».

III-2-2- Pollution liquide : [1]

Les différents contaminants d'une huile moteur peuvent être répartis en trois grandes catégories :

a- Les produits volatils :

Les composés volatils les plus connus des huiles moteurs usagées sont : l'eau, les carburants et les produits chlorés. L'eau provient de la condensation à l'intérieur du moteur, tandis que les carburants s'introduisent dans l'huile du carter par l'effet de la dilution.

b- Les composés solubles dans l'huile :

Les composés solubles dans l'huile comprennent les produits d'oxydation tels que les résines et les asphaltènes, les glycols provenant des circuits de refroidissement et surtout les additifs tels que les composés organo-metalliques et les polymères améliorants d'indice de viscosité. Ces derniers peuvent être présents sous leur forme active d'origine, ou comme complexes moins actifs.

c- Les composés insolubles dans l'huile :

Il s'agit principalement des particules de carbone qui sont présentes dans l'huile sous une forme colloïdale due à la présence de détergents. Leurs dimensions sont très faibles (inférieur au micron). La fraction inorganique des produits insolubles dans l'huile comprend des poussières atmosphériques, des débris métalliques et des oxydes de plomb provenant de la combustion

III-3- Consequences pour l'huile : [10]

III-3-1- Cas des particules d'usure :

Certaines particules métalliques, le fer ou le cuivre par exemple, peuvent jouer un rôle de catalyseurs dans l'oxydation de l'huile.

III-3-2- Les acides :

Une trop forte acidité de l'huile peut être cause d'usure corrosive. Les acides peuvent être neutralisés par la présence d'un additif alcalin dans l'huile (sa présence est mesurée par le TBN ou Total Base Number)

III-3-3- L'eau :

L'eau est un poison pour l'huile et pour la machine. Elle peut influencer la viscosité de l'huile :

- En formant une émulsion.
- En réagissant avec certains additifs

L'eau peut inhiber la fonction des inhibiteurs. Elle peut également hydrolyser des additifs à base de zinc.

III-3-4- La température :

Températures élevées et présence d'oxygène (ou d'eau) accélèrent l'oxydation de l'huile, en formant des acides et en augmentant la viscosité de l'huile ainsi qu'en provoquant la corrosion des métaux.

Pour la plupart des huiles minérales, l'oxydation se produit à partir de 80° C. Elle double à chaque augmentation de 10° C.

Pour éviter ce problème d'oxydation :

- On peut utiliser des huiles qui contiennent des additifs anti-oxydants, et / ou des additifs détergents ou dispersifs.
- On peut utiliser des huiles synthétiques résistantes aux températures plus élevées.

III-4- Conséquences pour le matériel :

Le matériel subit :

- Une usure
- Des vibrations qui induisent :
 - * Perte d'efficacité
 - * Augmentation de la consommation d'énergie
 - * Chute de la productivité.
 - * Chute de rendement
 - * Diminution de la durée de vie
 - * Hausse des coûts d'entretien.
 - * Perte d'huile.
 - * Danger.

III -5- Aperçu sur les propriétés des huiles usagées moteurs [11]

L'huile usagée peut être considérée, dans tous les cas, comme un produit possédant une valeur intrinsèque. Il importe donc de traiter ce produit comme il le mérite, depuis l'utilisateur, en passant par le collecteur et le retraits, afin de lui donner une seconde utilisation.

Les analyses standards faites périodiquement sur les huiles usagées moteurs ne suffisent pas à estimer leur reponse au rerafinage. C'est la raison pour laquelle des tests supplémentaires doivent être faits comme par exemple :

- L'essai à la tache sur papier absorbant : Ce test simple et rapide apporte de précieuses indications quant aux propriétés dispersives et détergentes des huiles de moteur, à la teneur en suies, à l'oxydation.
- TAN (Total Acide Number) : C'est la détermination quantitative de l'acidité totale d'une huile. Le TAN est exprimé en mg de KOH / g nécessaire pour neutraliser l'acide.
- TBN (Total Base Number) : C'est la détermination quantitative de la basicité totale (réserve alcaline) d'une huile. Il est également exprimé en mg KOH / g. 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. Ces acides proviennent surtout de la teneur en soufre du carburant et de l'oxydation de l'huile et des additifs. Si l'huile reste trop longtemps en service, son TBN continuera à descendre.
- Test de laboratoire à l'acide sulfurique pour examiner le comportement de l'huile vis à vis de ce réactif et la manière dont se séparent les boues acides.
- Séparation fine de type dialyse ou ultrafiltration sur les huiles usagées deshydratées.

Les analyses classiques donnent la densité, la viscosité, l'indice de viscosité, le point d'écoulement, le point d'éclair, l'indice d'acide, le carbone Conradson, les cendres, les insolubles dans divers hydrocarbures légers, les métaux et les metalloïdes. Bien entendu d'autres déterminations peuvent être faites comme la true Boiling Point (TBP) qui nous renseigne sur le contenu en essence et gas-oil ainsi que sur les proportions en différentes classes de viscosité d'huile.

CHAPITRE IV

Regénération des huiles usagées moteurs

IV -1- Définition : [1]

On regroupe sous le nom de régénération tous les procédés qui éliminent les différents polluants (eau, solvants, carburants, produits d'oxydation, additifs...) contenus dans l'huile usagée. On obtient alors une ou plusieurs huiles de base.

IV -2- Importance de la régénération : [11]

Les quantités de plus en plus importantes d'huiles usagées résultent de l'utilisation croissante des huiles lubrifiantes dans divers domaines. Ces huiles usagées constituent un rejet très polluant :

- En recouvrant les eaux d'un film d'huile imperméable à l'air, la réoxygénation des rivières est supprimée.
- Les additifs contenus dans l'huile peuvent présenter une toxicité non négligeable vis à vis des organismes vivants.

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

Toutes ces raisons créent un climat favorable à la mise en place d'unités de régénération dont les résultats souhaités sont :

- La contribution et la sauvegarde de l'environnement en éliminant les rejets de produits polluants.
- La diminution des importations d'huiles de base sachant que la régénération une fois réalisée, pourrait répondre à une partie non négligeable des besoins du marché
- La valorisation des huiles usagées et par la même la diminution du gaspillage en produits pétroliers.

Il est à noter qu'une collecte sélective en amont des huiles usagées favorise la régénération parce que deux propriétés fondamentales sont normalement sauvegardées, C'est à

dire le point de congélation et l'indice de viscosité. La conservation de ces deux propriétés est essentielle car elle dispense de remettre en oeuvre les procédés coûteux qui ont servi à les obtenir en raffineries et qui sont l'extraction au solvant et le déparaffinage.

IV -3- Problèmes posés par la régénération des huiles usagées [1]

Les problèmes de la régénération des huiles usagées sont nombreux et différents. Ils dépendent du procédé choisi, de la législation existante dans le pays et d'autres facteurs. Nous représentons ici les problèmes généraux de la régénération des huiles usagées, qui se posent dans une mesure plus ou moins grande dans tous les pays.

IV -3-1- Problème de la collecte

L'efficacité et la rentabilité de la technologie de recyclage sont fortement liées à la qualité et au taux de récupération de l'huile usagée. Ce taux de récupération dépend, en plus des moyens matériels investis dans la collecte, de la nature du lubrifiant et de son mode d'utilisation. Les moyens d'actions complémentaires qui permettent d'améliorer les taux de récupération sont d'ordre :

a- Législatif :

Institution d'une réglementation stricte en matière de rejets industriels (cas de la RFA)

b- Economique :

Dans certains pays, la réglementation s'est avérée ne pas être un moyen suffisant pour inciter tous les utilisateurs à récupérer leur huile usagée et la remettre au service de la collecte. En Italie, l'huile usagée est considérée comme un produit commercial et à ce titre les fournisseurs reçoivent un intéressant pecunier.

c- Technique :

L'organisation d'un système de collecte approprié permet d'améliorer l'efficacité de la récupération. Ce système doit entre autre prévoir :

- Le contrôle de qualité de l'huile ramassée.
- La segregation des différentes huiles.
- Le suivi des fournisseurs.

Le tableau ci après, montre l'état de la collecte des huiles usagées en France, en Allemagne de l'ouest et aux Etats Unis.

Tableau n°2 : Etat de la collecte en France, en Allemagne de l'ouest et aux Etats Unis

	<u>RFA (*)</u>	<u>FRANCE (*)</u>	<u>USA (**)</u>
Non récupérée (T)	32	-	42,7
Combustible (T)	6,2	3	39,3
Re-raffinée (T)	26,7	13,1	4,1
Bio-dégradée (T)	-	-	1,6
Autres (T)	34,6	7,5	12,3

(*) 1971

(**) 1976

IV -3-2- Problèmes de l'élimination des déchets :

Les procédés classiques de régénération produisent des acides dont la décharge est assez coûteuse, ces matériaux résiduels constituent alors une des premières sources de pollution de l'environnement. Dans les nouveaux procédés par contre (procédé de l'extraction aux solvants et de traitement à l'hydrogène) tous les sous produits sont utilisables et de ce fait, ils ne contribuent pas à la pollution de l'environnement.

IV -4- Processus général de régénération : [7, 11]

La régénération comprend en général les phases successives suivantes :

IV -4-1/- La décantation :

Elle a pour but d'éliminer les corps solides, les grosses impuretés et l'eau libre.

IV -4-2/- La séparation des impuretés en suspension dans l'huile :

Elle représente l'étape la plus difficile de la régénération du fait de la présence de particules très fines en suspension dans les huiles détergentes.

IV -4-3/- Le dé-essencement et la deshydratation :

Dans cette étape, l'eau est éliminée en même temps que les hydrocarbures légers provenant de la contamination par l'essence.

IV -4-4/- Le traitement à l'acide :

Ce traitement conduit à la floculation des suspensions carbonées et à la sulfonation des produits oxydés. L'huile et l'acide sulfurique à 98 % sont mélangés. L'utilisation d'un tel traitement a pour but de diminuer les teneurs en métaux dans l'huile.

IV -4-5/- La neutralisation :

Ce traitement permet de transformer les différents acides contenus dans l'huile (en particulier les acides sulfoniques) en sels. Le carbonate de chaux et la soude sont souvent employés.

IV -4-6/- Le passage à la terre :

Cette étape a pour but de désodoriser et de décolorer les coupes d'huile. On utilise pour cela des terres décolorantes (Bentonite, Tuf, Kieselguhr) qui adsorbent les fines particules restant en suspension.

IV -5- Les procédés de régénération :

Les procédés de régénération sont nombreux, ils diffèrent les uns des autres par la nature des moyens mis en oeuvre pour éliminer les contaminants de l'huile. Parmi les plus connus, nous pouvons citer :

- Procédé Acide-Terre
- Procédé MATTHYS-GARAP
- Procédé BERC.
- Procédé KTI
- Procédé PROP
- Procédé par percolation
- Procédé IFP

IV -5-1- Procédé Acide-Terre [7]

C'est le plus vieux procédé, le plus simple et le plus utilisé dans le monde.

Dans ce procédé, l'élimination des contaminants est réalisée au moyen d'une précipitation acide. Un volume d'acide sulfurique à 98 % est mélangé à l'huile usée déshydratée dans un bac de décantation à fond conique. Les boues acides qui en résultent sont précipitées dans le fond du bac. Après le traitement à l'acide, l'huile subit les opérations suivantes :

- La neutralisation qui permet de transformer les différents acides contenus dans l'huile en sels. On utilise pour cela la chaux ou la soude.

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

L'inconvénient majeur de ce procédé est de fournir une très grande quantité de boue, environ 30 % du volume d'huile qui a subi le pretaitement. L'élimination de ces boues acides pose de sérieux problèmes notamment vis à vis de la protection de l'environnement.

IV -5-2- Procédé Matthys-Garap : [12]

Ce procédé applique la précipitation acide aux fractions issues de la distillation, ce qui permet de diminuer le volume d'acide sulfurique utilisé et donc de boues acides formées.

Les quantités d'acide sulfurique utilisées sont réduites du fait qu'une grande partie des contaminants est retrouvée dans le résidu de distillation.

Ce procédé comprend les étapes suivantes :

- Une décantation
- Une deshydratation.
- Une distillation fractionnée
- Une acidification.
- Une séparation des boues par centrifugation.
- Un traitement de finition avec une terre activée.

IV -5-3- Procédé BERC (bout-les-ville energy research center) : [12]

Dans ce procédé, l'utilisation de solvants dans l'étape de précipitation provoque la coagulation des différentes suspensions contenues dans l'huile usée. Il comporte les étapes suivantes :

- Une deshydratation par une distillation atmosphérique.
- Une distillation sous vide pour éliminer les hydrocarbures ayant un point d'ébullition inférieur à 300° C.

- Un traitement aux solvants (mélange d'alcools butylique et isopropylique et de methyl ethylcetone) pour l'extraction des métaux.
- Une récupération et élimination des boues.
- La récupération des solvants.
- Une distillation fractionnée.
- Une finition par une hydrogenation ou à la terre activée.

On obtient ainsi des boues neutres avec un rendement de 75 à 85 %, seulement ce procédé nécessite une grande consommation d'énergie pour le prétraitement.

IV -5-4- Procédé KTI (Kinethics Technology Incorporation) [12]

Ce procédé utilise un évaporateur sous vide à couche mince. Il comprend les étapes suivantes :

- La déshydratation et l'élimination des produits volatils par distillation atmosphérique.
- Un stripping sous vide pour produire le gasoil.
- Une distillation sous vide pour retirer la fraction lubrifiante.
- Une hydrogenation de la fraction lubrifiante.
- Une distillation fractionnée pour soutirer l'huile de base.

Il nécessite de faibles pressions (vide) mais donne un rendement de l'ordre de 75 à 80 %, de plus, Il fait intervenir seulement l'hydrogène comme agent chimique de traitement.

IV -5-5- Procédé PROP (Philips Petroleum Compagny) [12]

L'épuration de l'huile dans ce procédé se déroule à chaud (150 à 200° C) sous une pression de 25 Kg/cm² et ce, au moyen d'une solution aqueuse de sel d'ammonium (le phosphate de diammonium). Ce procédé comprend :

- Une deshydratation de l'huile, qui est réalisée après la précipitation.
- Une élimination des composés métalliques par action du sel sus-cité sous forme de phosphates métalliques.
- Un traitement de finition qui est assuré par une combinaison de traitement, à la terre et d'une hydrogénation catalytique.

Ce procédé non polluant (pas de boues acides) présente un rendement de 75 à 90 %. Il est à noter qu'il ne peut être facilement intégré à une usine de traitement existante car il nécessite un double traitement de finition.

IV -5-6- Traitement des lubrifiants usagés par adsorption

Ce traitement fait appel à la technique d'adsorption sur terres naturelles ou activées.

a) Généralités sur l'adsorption [14]

L'adsorption fait partie des opérations physiques de séparation des mélanges. Elle se manifeste lorsqu'on met en contact un fluide et un solide, par une différence de composition entre la phase adsorbée au voisinage immédiat du solide, et la phase fluide.

Actuellement, l'adsorption n'est utilisée industriellement que dans des domaines assez restreints (séchage, traitement des huiles, traitement des gaz).

a-1- Equilibres d'adsorption sur un solide

L'adsorption d'un fluide par un solide se manifeste par l'existence, à l'interface solide-fluide, d'une couche où la répartition des molécules est différente de celle régnant au sein du fluide. L'existence d'une couche adsorbée est due au fait qu'à la surface d'un solide, les molécules ou atomes qui le constituent ont des liaisons incomplètes avec le reste du solide. Lorsque celui-ci est mis en présence d'un fluide, les liaisons non compensées tendent à se saturer à l'aide de molécules du fluide en les adsorbant.

Cette adsorption se produit spontanément et s'accompagne d'une diminution de l'énergie libre du système.

C'est un phénomène toujours exothermique. Les adsorbants industriels étant tous des solides poreux, c'est généralement l'étape de transfert interne qui limite la vitesse d'adsorption.

a-2- Loi d'adsorption [9]

L'adsorption des impuretés par la terre décolorante obéit sensiblement à la loi empirique de FREUNDLICH. Le poids des impuretés adsorbées par la terre est une fonction exponentielle de la concentration à l'équilibre.

$$\frac{i}{m} = KC^P$$

i : masse d'impuretés éliminées par la terre

m : masse de terre employée

c : concentration de l'huile en impuretés à l'équilibre

K et P des constantes qui doivent être déterminées expérimentalement.

En fait, il est très difficile d'évaluer les masses d'impuretés. On préfère évaluer la couleur de l'huile qui lui est directement rattachée. Si donc sur du papier à échelle logarithmique on trace la courbe de la couleur en fonction de la proportion de terre employée, on trouve généralement que c'est une droite, ce qui vérifie donc à peu près la loi de Freundlich.

b) Types d'adsorption [13]

b-1/ Adsorption par contact

Cette méthode est utilisée lorsque la concentration du corps à éliminer est faible et qu'il est beaucoup plus fortement adsorbé que le reste de la solution : c'est le cas pour le traitement des huiles dit par contact au moyen des terres naturelles ou activées. Le temps de contact nécessaire pour la mise en équilibre de l'huile et de la terre dépend de l'agitation, de la vitesse de transfert diffusionnel dans la phase liquide et de la taille des particules. L'huile est mélangée avec une terre naturelle dans un mélangeur chauffé à la vapeur. La température est de 60 à

80°C. La terre est ensuite séparée de l'huile par filtration et généralement jetée. Ce traitement permet d'obtenir des huiles complètement incolores et présentant un bas indice de désémulsion. Il convient pour les huiles médicinales, les huiles de turbine et les huiles de transformateur.

Dans un deuxième cas, l'huile est mélangée avec une terre activée, sous pression réduite, à une température de 10 à 20° C inférieure à son point d'inflammabilité. Ce traitement permet d'obtenir des huiles de qualité uniforme possédant un bon reflet et de réduire simultanément l'acidité et la couleur. Mais, il est assez coûteux.

b-2/ Procédé par percolation

L'opération d'adsorption 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- l'huile à traiter s'écoule à travers un lit épais d'adsorbant composé de grains de résistance mécanique suffisante et de granulométrie adéquate pour éviter la formation de canaux préférentiels - L'écoulement du fluide est dû à la gravitation. Dans tous les cas, l'opération se déroule de manière semi-continue et cyclique.

Chaque cycle comprend essentiellement 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'adsorbat; au terme de cette désorption, l'adsorbant est prêt pour une nouvelle adsorption.

L'adsorption est arrêtée quand l'effluent n'a plus les qualités requises.

Dans le cadre de notre travail, nous avons utilisé ce principe de purification de l'huile lubrifiante moteur SAE 20 W 50 par percolation sur de la bentonite algérienne.

IV 5-7- Procédé IFP [15]

a- Ancien procédé

1^{ère} étape de reraffinage :

a-1 La déshydratation et l'élimination des volatiles :

L'eau présente à des concentrations variables (0,5 à 5 %) est éliminée en même temps que les polluants volatils de type phenols et autres dérivés d'additifs. Une partie des volatils est automatiquement éliminée avec l'eau du fait des interactions moléculaires. L'élimination de ces produits est essentielle à cause de leur effet nuisible possible sur le traitement subséquent.

2^{eme} étape de reraffinage :

a-2 Purification physique profonde :

La purification physique peut se faire de deux manières différentes :

- Soit par clarification au propane.
- Soit par ultrafiltration en présence de diluant.

a-2-1 La clarification au propane :

Ce procédé permet d'éliminer les particules en suspension dans l'huile (carbone, poussière, métaux d'usure, dérivés d'additifs). L'huile est ensuite traitée à l'acide et à la terre activée avant et après séparation en coupes de viscosité recherchées.

a-2-2 Ultrafiltration avec diluant :

Dans ce procédé, on fait circuler l'huile deshydratée diluée le long d'une membrane organique semi-perméable à vitesse élevée. L'action mécanique due à la vitesse de circulation maintient la membrane propre et la protège contre l'encrassement par les particules qui sont en suspension dans l'huile. L'action d'autonettoyage est renforcée par la présence d'additifs détergents dispersants dans l'huile usagée moteur.

3^{eme} étape

a-3 Raffinage

Lorsque l'huile est ainsi purifiée par clarification au propane ou ultrafiltration avec diluant, un raffinage léger est alors nécessaire. A ce stade, l'objectif est de retrouver les

propriétés de l'huile de base par élimination des composés solubles d'oxydation et de dérivés de composés autres que les hydrocarbures qui n'ont pas été éliminés par le propane ou les membranes.

a3-1- Emploi de l'acide sulfurique

L'emploi de l'acide sulfurique s'effectue de deux manières

- La première utilisation dite conventionnelle consiste à ajouter à l'huile deshydratée une quantité massive d'acide sulfurique « 15 à 18 % pds ». Encore acceptable, il y'a 10 ans, ce procédé est devenu desuet pour de nouvelles installations en raison de la gêne et du coût que représente l'utilisation importante d'acide et la production des rejets correspondants. En outre ce procédé manque d'efficacité dans le cas d'huile usagée encore très active.
- La seconde utilisation, consiste à ajouter seulement quelques pourcents d'acide, non plus pour obtenir l'indispensable séparation des boues, mais l'ajustement de la quantité d'acide requise pour obtenir une huile comparable à l'huile vierge, après contact sur une quantité appropriée de terre activée.

a-3-2 Hydrogénation catalytique

Lorsque la capacité de l'usine et la fourniture de l'hydrogène le permettent, l'hydrogénation catalytique apparait comme un traitement flexible et non polluant pour assurer l'étape de raffinage. Le problème essentiel consiste à fournir au réacteur catalytique une huile suffisamment purifiée pour éviter une désactivation trop rapide du catalyseur.

La Purification de l'huile s'effectue de la manière suivante :

- Soit par clarification au propane précédée d'un prétraitement thermique.
- Soit par ultrafiltration associée à un prétraitement approprié.

L'effluent provenant de l'unité de traitement à l'hydrogène est ensuite séparé par une distillation sous vide en coupes de viscosités différentes.

Le residu sous vide est avantageusement traité avec quelques pourcents de terre pour améliorer sa couleur et le rendre limpide. Un tel contact est nécessaire sur le résidu huileux car au niveau des réactions catalytiques, des particules sont relarguées dans le milieu et doivent être donc séparées de l'huile.

a3-3 Adsorption

Ce procédé consiste à adsorber les impuretés résiduelles de l'huile diluée sur des résines polymériques, ou la terre activée.

Ce traitement apparait particulièrement adapté à l'ultrafiltration car le même solvant de dilution peut être utilisé pour ces deux étapes.

a-4- Etape finale : traitement de finition

La plupart des procédés de raffinage comprennent une étape de finition que l'on peut considérer comme un paramètre supplémentaire d'obtention des caractéristiques désirées ainsi que la limpidité et la désodorisation des coupes d'huile.

Une adsorption sur faible quantité de terre peut être considérée comme un moyen d'ajuster la couleur, le carbone Conradson, l'indice d'acide aux spécifications.

b Nouveau procédé IFP :

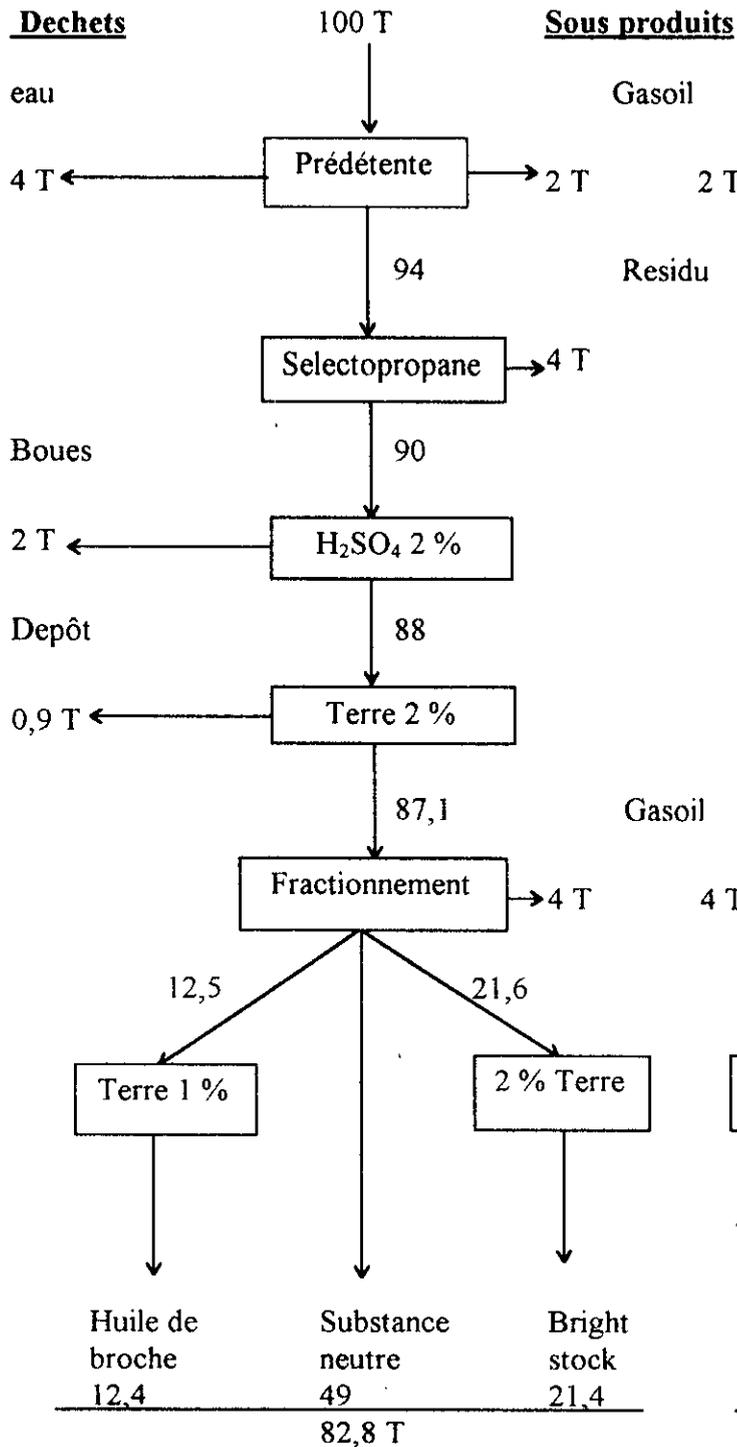
Une des principales difficultés rencontrées dans les traitements conventionnels est liée aux additifs présents en quantités importantes dans certaines huiles et à leur nature. L'institut Français du pétrole (IFP) a travaillé sur une méthode de prétraitement thermique effectué dans des conditions de températures et de temps strictement déterminés ce qui permet de dégrader les additifs et de faciliter l'élimination des métaux. Appliqué dans le cadre d'un traitement conventionnel à l'acide, ce procédé présente des avantages indiscutables en permettant notamment un gain de 50 % sur la consommation d'acide sulfurique.

IV 6- Comparaison des méthodes de régénération [16]

On peut comparer ci dessous deux schémas de reraffinage : Un schéma conventionnel et un schéma IFP avec prétraitement et clarification au propane :

Selecto propane IFP

combiné avec traitement à l'acide



Schéma

conventionnel.

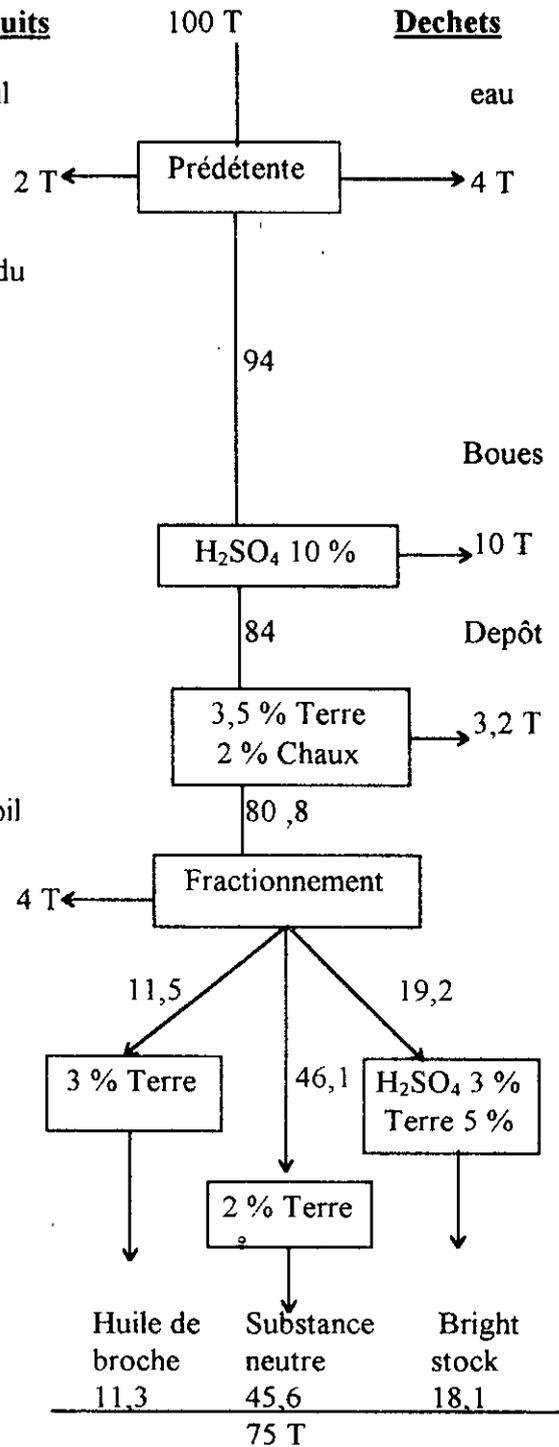


Schéma n° 2 Comparaison entre deux types de procédé de régénération d'huiles lubrifiantes usagées types moteur

IV 7- La régénération des huiles usagées en Algérie : [17]

IV 7-1- Introduction :

La régénération des huiles usagées est un problème qui doit être traité en relation avec les besoins, les ressources et les capacités d'une région ou d'un pays. Cette activité met en oeuvre des procédés onéreux et non rentables s'ils ne sont pas subventionnés par l'état. Pour cette raison, l'activité de recyclage n'existe pas en Algérie. Néanmoins, pour protéger l'environnement, un réseau de collecte des huiles usées (vidanges) a été mis en place. Les huiles récupérées sont exportées par NAFTAL vers des pays qui disposent d'installations de retraitement.

Au courant de l'année 1984, un contrat fut conclu concernant 8000 T / an d'huiles usagées qui devaient être exportées vers la Tunisie pendant quatre ans, assurant ainsi une marche à 70 % de l'unité.

Des accords ont été établis avec la Grèce en 1989 sur la base de 62 Dollars US / T et d'une quantité de 10000 T / an (contrat renouvelable chaque année).

Enfin, des consultations ont eu lieu avec plusieurs partenaires potentiels pour une exportation de 15000 à 20.000 T. Les offres ont varié de 30 dollars US à 65 dollars US la tonne.

IV 7-2- Moyens mis en oeuvre pour la récupération des huiles usagées : [17]

a/- Collecte

L'entreprise NAFTAL a mis en place un système de collecte qui a permis de ramasser environ 25875 tonnes en 1990.

L'évolution de la collecte des huiles usagées est représentée par le tableau suivant

Tableau N° 3 : Evolution de la collecte des huiles usagées en Algerie

	1985	1986	1987	1988	1989	1990
Est	540	2050	3802	4409	5247	9085
Centre	-	2270	4928	5938	5938	10660
Ouest	-	1634	3326	4683	4683	6130
National	540	5954	12056	15082	15868	25875

b /- Stockage :

Les capacités de stockage disponibles au 31.12.89 sont estimées à 36.630 T

Les stocks, à la fin de l'exercice 1989, sont évalués à 14017 T soit 38 % des capacités installées.

c /- Transport :

Les opérations de collecte et de transfert sont assurées par une flotte d'une capacité de 610 T (53 camions). Ces moyens sont vetustes (taux d'immobilisation 60 %) et non appropriés à ce genre d'opérations.

Tableau N° 4 : Moyens mis en oeuvre par région en 1989.

	Capacité de stockage (T)	Transport			Pompes		Quantités récupérés	
		Nre	%	%	%	(T)	%	
Est	8955	20	25	37	15	38	5247	33
Centre	126633	18	34	35	14	36	5938	37
Ouest	150042	15	41	28	10	26	4683	30
Total	36630	53	100	100	39	100	15868	100

Source : NAFTAL.

Tableau N° 5 : Evolution des valorisations de l'huile usagée.

Année	Réalisation					Prévision
	1985	1986	1987	1988	1989	2000
Quantités exportées (T)	-	1300	1700	4032	17686	28300
Quantités incorporées au fuel (T)	540	650	900	1010	1132	25000

Source : NAFTAL

IV 7-3- Taux de récupération national : [17]

Le taux de récupération avoisine les 14 %. Ce taux est jugé faible par rapport au taux pratiqués dans les pays développés (50 % en moyenne). Le taux algérien est différent pour les raisons suivantes :

- L'activité des huiles usagées est récente (1985)
- L'Algérie n'étant pas un pays producteur de véhicules automobiles à grande échelle, possède un parc relativement vétuste. C'est un inconvénient car les moteurs âgés consomment de l'huile dans des proportions anormales.

- Le climat algérien relativement chaud, diminue la récupération des huiles en favorisant l'augmentation de la température dans la culasse. Il y a dilatation du piston et des joints qui laissent brûler davantage l'huile.
- Il existe énormément de petites unités industrielles éparses et quelque fois impénétrables, donc non recensées.
- La région de l'extrême sud ne peut faire remonter les huiles usagées jusqu'au nord pour des raisons évidentes d'économie.

IV 7-4- Production des huiles neuves : [18]

Les quantités d'huiles produites de 1991 à 1994 sont resumées dans le tableau suivant :

Tableau N° 6 : Production d'huiles neuves à diverses fins.

Désignation	Prévisions (T)				Réalisations (T)			
	1991	1992	1993	1994	1991	1992	1993	1994
Huiles moteurs Essence	37000	36200	34000	33000	31904	35649	12504	12505
Huiles moteurs Diesel	66000	65219	62963	59618	55712	66900	21551	21551
Huiles Transmission	6300	5700	6000	5450	4466	6974	2144	2144
Huiles rinçage	-	100	100	100	131	8	3	3
Huiles industrielles	28191	20781	20503	16095	20977	19825	5945	5945
Total	137491	128000	123566	114263	113190	129356	42147	42148

PARTIE experimentale

I

**Analyse physico-chimique de l'huile
neuve SAE 20W50 et de l'huile
usagée**

I. 1/- Introduction

Les analyses physico-chimiques de l'huile neuve (SAE 20 W 50) et de l'huile usagée nous permettent de mieux connaître notre produit, ainsi que les causes de son éventuelle dégradation. En effet, les résultats obtenus donnent une idée sur le degré de contamination ou de détérioration de l'huile usagée et ce comparativement aux propriétés de l'huile neuve. Le choix de l'huile SAE 20 W 50 est dû à sa grande utilisation en Algérie. Les normes utilisées pour la caractérisation des deux échantillons d'huile sont relatives à des essais tirés de l'American Society of Testing Materials 1986 (ASTM). Le protocole opératoire de ces essais est décrit dans les normes citées au tableau n° 7

Tableau n° 7 : Identification des différents essais selon les normes utilisés.

<u>Analyse</u>	<u>Norme ASTM</u>
Densité	D 1298
Viscosité (CST)	D 445
Indice de viscosité	2270
Viscosité engler	Conversion
Point d'écoulement (°C)	D 97
Point d'aniline (°C)	D 611
Point éclair (°C)	D 92
Teneur en eau (%V)	D 95
Résidu Conradson (%Pds)	D 189
Couleur (%T)	D 155
TAN (mg KOH / gr)	D 664

TBN (mg KOH / gr)	D 2896
Pouvoir calorifique (cal / g)	D 240
Indice de refraction	D 1218
Dilution	D 322

I.2/- Définition des caractéristiques d'une huile lubrifiante et des essais effectués :

- **La viscosité** : La viscosité est la résistance qu'oppose le fluide à tout glissement interne de ses molécules les unes sur les autres, on distingue :
 - ♦ La viscosité dynamique
 - ♦ La viscosité cinématique : Elle est représentée par le rapport de la viscosité absolue à la densité mesurée à la même température. Elle s'exprime en stocks ou centistocks. La détermination de la viscosité cinématique est effectuée par mesure du temps d'écoulement de l'huile entre deux traits repérés d'un tube capillaire calibré du type Ubbelohde. La viscosité cinématique est calculée d'après la formule suivante :

$$V = Ct - \frac{B}{T}$$

Où :

V : représente la viscosité cinématique en centistocks (CST)

C : constante d'écoulement du viscosimètre.

T : durée d'écoulement observé en secondes.

B : constante expérimentale.

• Indice de viscosité :

L'indice de viscosité permet de caractériser la variation de la viscosité en fonction de la température. Plus ce nombre est élevé, moins la viscosité varie avec la température.

Etant donné que le fonctionnement du moteur n'est pas isotherme, il faudrait rechercher une huile dont la viscosité varie le moins possible avec la température et qui assure au mieux à froid et à chaud les fonctions qui lui sont dévolues à savoir :

- ◆ La lubrification réalisée grâce à une certaine viscosité.
- ◆ L'élimination des calories et le nettoyage du moteur grâce à une circulation active favorisée par une grande fluidité.

Afin de caractériser cette qualité, DEAN et DAVIS ont sélectionné deux familles d'huiles étalons:

- ◆ Famille d'huile « H » de Pensylvanie : de type nettement paraffinique ayant une faible variation de viscosité avec la température et affectée par convention d'un VI = 100.
- ◆ Famille d'huile « L » du Golf Coast : de nature naphthenique présentant une importante variation de viscosité en fonction de la température et affectée d'un VI = 0.

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

L'huile à analyser et les deux huiles étalons possèdent à 100° C une même viscosité, à 40° C chacune des huiles à une viscosité différente.

L'indice de viscosité de l'huile à analyser est défini par la formule suivante :

$$VI = \frac{L - U}{L - H} \quad [14]$$

Où U représente la viscosité de l'huile à analyser à 40° C. L'indice de viscosité est directement lié à la nature de l'huile : il est élevé pour les hydrocarbures paraffiniques, moyen pour les naphténiques et faible pour les hydrocarbures aromatiques.

- **La densité** : La densité d'une substance, à une température donnée est le rapport de la masse d'un certain volume de cette substance à celle du même volume d'eau prise à 4° C. La détermination de cette caractéristique est très importante car elle permet d'estimer le degré de contamination de l'huile. La mesure de cette propriété se fait à l'aide d'un picnomètre.
- **Point d'écoulement** : Le point d'écoulement d'une huile est la température la plus basse à laquelle l'huile coule encore lorsqu'elle est refroidie sans agitation dans des conditions normalisées.

La connaissance du point d'écoulement permet entre autre d'apprécier les limites de température à respecter dans la mise en oeuvre des produits en particulier pour le démarrage des moteurs en hiver.

- **Point d'aniline** : C'est la température la plus basse à laquelle dans un mélange de volumes égaux de produits à essayer et d'aniline pure fraîchement distillée se manifeste la miscibilité des deux composants. Cette miscibilité est détectée lorsqu'on chauffe lentement le mélange par l'apparition d'un trouble net à une température donnée : C'est le point d'aniline. Le point d'aniline permet de caractériser la tendance aromatique de l'huile : cette température est d'autant plus élevée que la teneur en hydrocarbures aromatiques du lubrifiant est faible.
- **Teneur en eau** : La mesure de la teneur en eau est intéressante pour les huiles moteurs. Les causes possibles de l'introduction d'eau sont :

a) La condensation :

- ◆ Température de travail trop basse;
- ◆ Mauvaise ventilation du carter;

- ◆ Obstruction du système d'échappement.

b) L'infiltration :

- ◆ Fuites au joint de culasse;
- ◆ Fuites au joint d'embase de chemises;
- ◆ Fêlure du bloc-moteur.

L'eau est un poison pour l'huile et pour la machine. Elle peut influencer la viscosité de l'huile :

- ◆ En formant une émulsion.
- ◆ En réagissant avec certains additifs.

L'eau peut inhiber la fonction des inhibiteurs. Elle peut hydrolyser des additifs à base de Zinc.

- **Teneur en métaux** : Le repérage de l'évolution de la teneur en métaux d'une huile lubrifiante nous renseigne sur la manière dont s'est faite l'usure de certaines parties du moteur. et la dégradation de certains additifs à base de calcium, magnésium, barium et zinc. Toute augmentation anormale en 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 et le lieu où s'est faite l'usure.
- **Teneur en carbone conradson** : C'est le résidu résultant du traitement thermique d'un produit du pétrole dans des conditions normalisées. Une teneur en carbone élevée est un signe de mauvaise carburation ou mauvaise injection, ou d'un défaut d'étanchéité de segmentation. C'est une caractéristique essentielle pour une huile moteur, car outre qu'elle peut dénoter un mauvais fonctionnement du moteur, elle donne également les limites d'utilisation de l'huile. Au dessus de 3 % en carbone, l'huile ne peut plus remplir son rôle et doit être éliminée.

- **Point éclair** : C'est la température à laquelle explose un mélange d'air et des vapeurs de l'huile, réalisée sous l'action d'une flamme de dimension déterminée dans des conditions bien définies. Ce test nous renseigne sur les risques que peut représenter une huile ainsi que sa teneur en carburant.

- **TAN** :

C'est la quantité de base exprimée en milligrammes de potasse (KOH) nécessaire pour neutraliser les acides forts présents dans 1 g de matière à analyser (mg KOH / g).

Cette caractéristique reflète le degré d'oxydabilité qu'a subie l'huile car des acides se forment à partir des oxydes. Vérifier la teneur en acide nous permet de juger si la capacité résiduelle du lubrifiant à l'oxydation et sa tenue thermique sont suffisantes.

- **TBN** :

C'est la base, présente en général dans les additifs nécessaire pour la neutralisation des acides qui se forment. Cette réserve alcaline existe dans l'huile neuve et est consommée au fur et à mesure de l'utilisation de l'huile. 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. Ces acides proviennent surtout de la teneur en soufre du carburant et de l'oxydation de l'huile et des additifs. Si l'huile reste trop longtemps en service, son TBN continuera à descendre.

Une diminution anormale du TBN peut être due à :

- ◆ Une forte oxydation de l'huile à cause d'un service trop prolongé, d'un niveau d'huile insuffisant, ou d'un mauvais système de refroidissement;
- ◆ Utilisation d'un carburant à forte teneur en soufre
- ◆ Utilisation d'une huile inadéquate ou contamination de l'huile par du carburant ou de l'eau.

- **Pouvoir calorifique** : C'est un test normalisé qui nous donne une idée sur les propriétés combustibles de l'huile. Avec l'usure, l'huile perd certaines de ses propriétés. Elle peut alors être retraitée et utilisée comme combustible si elle a un grand pouvoir calorifique.
- **La couleur** : La couleur des huiles lubrifiantes est fonction des traitements de raffinage qu'elles ont subies jaune - rouge pour les fractions paraffiniques, bleu - vert pour les fractions naphthéniques. L'intensité de la couleur est elle même fonction du degré de raffinage. La mesure de cette propriété se fait à l'aide d'un colorimètre.
- **Indice de refraction** : La mesure de l'indice de refraction permet d'avoir très rapidement une idée de la composition d'un mélange liquide. En effet, les valeurs de cet indice étant sensiblement différentes selon la nature des hydrocarbures (paraffinique, naphthénique, aromatique), les changements de composition pourront être rapidement détectés.

L'indice de refraction est en général pour les huiles minérales compris entre 1,47 et 1,55. Il est mesuré au moyen d'un réfractomètre.

- **Dilution** : Ce test a pour but de déterminer la teneur en carburant dans l'huile usagée. Un mélange d'huile usagée et d'eau est placé dans l'appareil de distillation à reflux. Au cours du chauffage, les vapeurs d'essence sont entraînées par les vapeurs d'eau, le mélange des vapeurs se condense dans un tube gradué sur lequel on détermine le pourcentage d'essence contenue dans l'huile usagée. La connaissance du taux de dilution est importante car elle permet de repérer des mauvais fonctionnements de moteurs (Température du circuit de refroidissement trop basse, carburation ou injection défectueuse)
- **Essai à la tache d'huile** :

Cet essai permet un contrôle rapide qui peut donner selon son interprétation des informations sur la qualité de l'huile étudiée. Il 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. L'examen d'une tache révèle :

- ◆ Une zone centrale dont l'opacité caractérise l'état d'encrassement de l'huile usagée en rapport avec sa teneur en matières charbonneuses, les plus grosses particules se concentrent au milieu de cette zone.
- ◆ Une auréole foncée qui délimite la partie centrale et correspond à l'étalement maximal de l'huile sur la surface du papier.
- ◆ Une zone de diffusion sombre à l'extérieur de l'auréole qui caractérise le pouvoir dispersif de l'huile détergente.

Seules les huiles contenant en suspension des particules charbonneuses dont la dimension est inférieure à $0,5 \mu$ donnent une zone de diffusion.

- ◆ Une zone translucide imbibée d'huile à l'extérieur de la zone de diffusion. La coloration plus ou moins jaunâtre de cette zone peut donner une idée sur l'état d'oxydation de l'huile ou de la présence de fractions lourdes oxydées de carburant. Cet essai, réalisable facilement à diverses températures permet d'examiner l'état de dispersion de la suspension dans les huiles.

I. 3/- Méthodes spectrales :

a - La spectrométrie d'émission :

C'est une méthode d'analyse rapide et précise permettant d'évaluer la teneur en métaux d'additivation et d'usure contenus dans l'huile. L'appareil utilisé est une torche à PLASMA ICD système avec logiciel de traitement de données. Le fonctionnement de ce système est relativement simple : Une radiation haute fréquence est utilisée pour chauffer un courant d'argon et former un PLASMA par l'intermédiaire d'une bobine d'induction. La température du plasma est de l'ordre de 10.000°C .

L'échantillon introduit dans le plasma est réduit à l'état d'atomes indépendants, ces atomes excités et ionisés par le plasma transmettent l'énergie qu'ils ont acquise sous forme d'un rayonnement électromagnétique. Ce rayonnement est composé de longueurs d'ondes caractéristiques correspondant aux différents éléments présents dans l'échantillon.

b - La spectrométrie infra-rouge :

La spectrométrie infra-rouge donne une évaluation de la structure moléculaire d'un produit en faisant apparaître les longueurs d'onde pour lesquelles une absorption du rayonnement infra-rouge signale une vibration de résonance dans la molécule.

L'analyse des échantillons est réalisée à l'aide d'un spectro-photomètre : PERKIN ELMER 983G. L'échantillon placé dans une cellule est traversé par les rayons infra rouge qui vont être absorbés par l'échantillon, cette absorption est directement enregistrée sur écran et sera représentée sur un SPECTROGRAMME.

I.4/- Caractérisation de l'huile neuve SAE 20W50

I - 4 - 1 Analyse physico-chimique de l'huile neuve :

Pour mieux apprécier le degré de détérioration de l'huile lubrifiante moteur en service, il est nécessaire de procéder à la caractérisation physico-chimique d'une huile de même catégorie mais à l'état neuf.

Les principales caractéristiques physico-chimiques de l'huile neuve déterminées selon les essais normalisés sont regroupées dans le tableau n° 8

Tableau n° 8 : Analyse physico-chimique de l'huile neuve.

Caractéristique	HN. 20 W 50
Densité	0,8793
Viscosité à 40° C (CST)	153,84
Viscosité à 100° C (CST)	17,04
Indice de viscosité VI	119,42
Viscosité engler à 40° C	20,38

Point d'aniline (°C)	110
Point d'écoulement (°C)	-22
Point d'éclair (°C)	244
Résidu comradson (% Pds)	0,668
couleur (% T)	99
Teneur en eau (% V)	0
Dilution	0
Pouvoir calorifique (cal/g)	10891,75
TAN (mg KOH / gr)	1,35
TBN (mg KOH / gr)	5,4
Indice de refraction	1,485

I - 4 - 2 Composition de l'huile neuve :

La détermination de la composition globale de l'huile neuve en chacune des familles d'hydrocarbures peut se faire par deux méthodes différentes :

- **Methode ndpa** : Elle est basée sur la mesure de l'indice de refraction, de la densité, du point d'aniline et sur l'utilisation des deux formules linéaires citées en annexe n° 1.

Les résultats obtenus sont les suivants :

$$\% CA = 0,93$$

$$\% C_N = 13,78$$

$$\% C_P = 85,29$$

- **Méthode ndm** : Pour pouvoir appliquer cette méthode, il est nécessaire de connaître la masse molaire moyenne de l'huile. Pour la déterminer, nous avons utilisé la corrélation de Robert citée en annexe n° 1

La valeur trouvée de la masse molaire est de : 443,64 g / mole. La composition est déterminée à partir du tableau décrit en annexe n° 1.

Après calcul on trouve :

$$V = - 0,0032 < 0$$

$$W = 0,0172 > 0$$

Donc :

$$\% C_A = 6,10$$

$$\% C_N = 30,54$$

$$\% C_P = 63,36$$

- **Conclusion** : Les résultats obtenus montrent que l'huile présente une tendance paraffinique. La composition déterminée par la méthode ndm paraît correcte étant donné que les valeurs obtenues se rapprochent de celles correspondant à la composition des fractions lourdes.

La connaissance de la composition nous permet de choisir le solvant approprié pour effectuer la dilution de l'huile. Etant donné que l'huile a une tendance paraffinique, nous pouvons la diluer dans de l'heptane pour mesurer les pourcentages de transmission.

I - 4 - 3 - Variation de la viscosité de l'huile neuve avec la température :

Il nous a paru intéressant d'étudier la variation de la viscosité de l'huile neuve en fonction de la température. Cette propriété est directement liée à la cohérence du film lubrifiant une rupture de ce film (viscosité faible) peut créer des points chauds pouvant provoquer une usure accélérée des organes moteurs. La variation de la viscosité de l'huile neuve avec la température est représentée par le tableau n° 9 et la figure n° 2

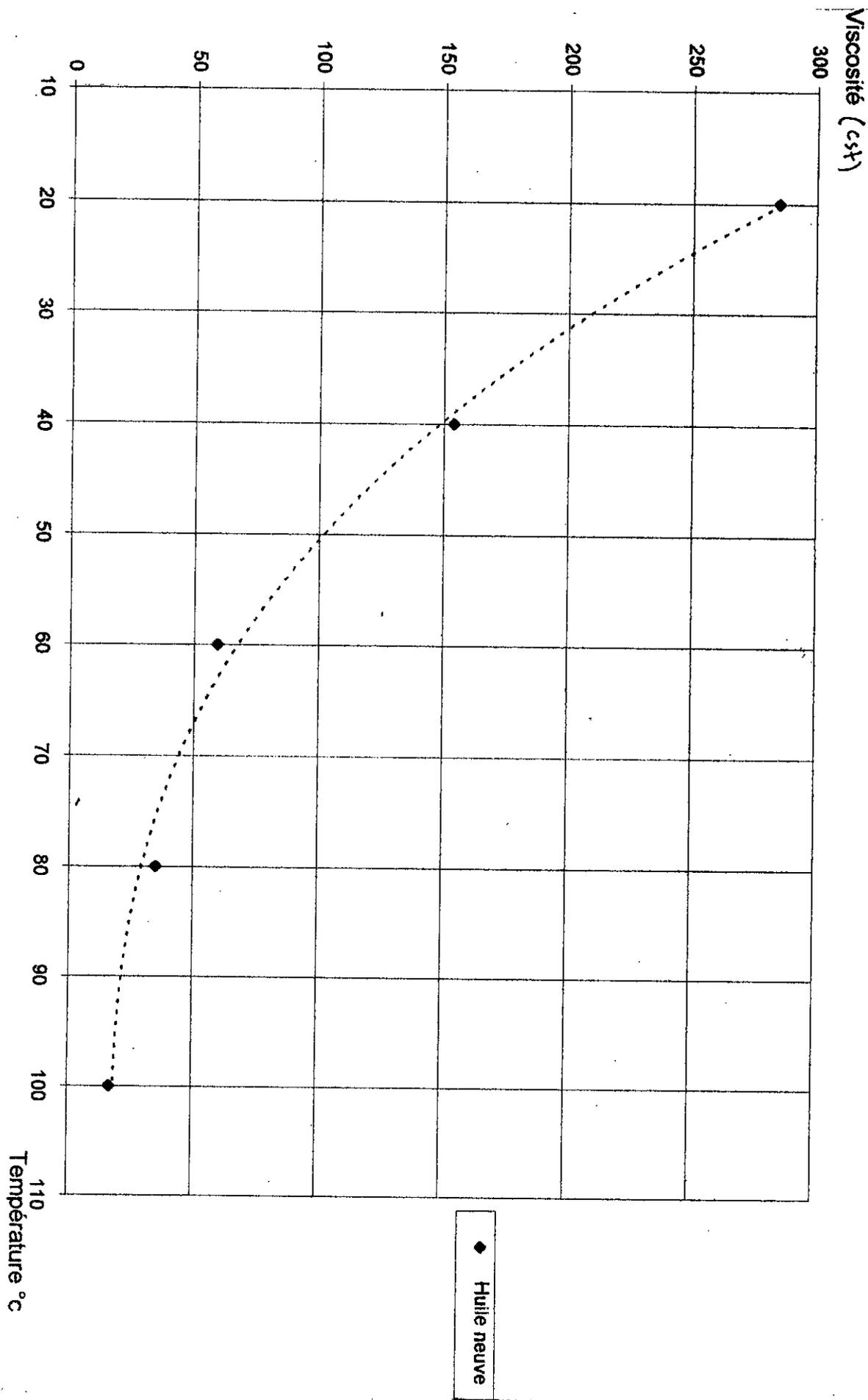


FIGURE N° 2 : VARIATION DE LA VISCOSITE DE L'HUILE NEUVE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE.

Tableau n° 9 : Variation de la viscosité cinématique de l'huile neuve avec la température.

T (°C)	20	40	60	80	100
Viscosité (CST)	284,66	153,84	59,33	35,00	17,04

En utilisant le logiciel « EXCEL » nous avons obtenu pour la courbe tracée l'équation polynomiale de degré (3) suivante :

$$V = - 311,896.10^{-6} T^3 + 108,980 10^{-3} T^2 - 12,555 T + 496,066$$

Les caractéristiques du lubrifiant associées à ses propriétés d'écoulement et de fluidité sont importantes en ce qui concerne le rendement organique du moteur qui est directement lié au glissement des pièces en mouvement

Cependant, il est nécessaire de ne pas descendre en dessous d'une certaine valeur sous peine d'obtenir une rupture du film lubrifiant, à 100° C, cette valeur ne doit pas descendre en dessous de 16,3 cst.

L'allure de la courbe obtenue est globalement de même type que celle des liquides en général.

I - 4 - 4 Analyse des métaux en trace dans l'huile neuve :

La spectrométrie d'émission nous a permis de déterminer les teneurs en métaux contenus dans l'huile neuve.

Les résultats obtenus au cours de l'expérience sont donnés dans le tableau n° 10, les unités sont en PPM :

Tableau n° 10 : Teneur en métaux contenus dans l'huile neuve.

HN 20 W 50	Fe	Cu	Zn	Mg
métaux	-	-	3,16	0,04

I - 4 - 5 Analyse de l'huile neuve SAE 20 W 50 par spectrométrie infra-rouge :

Le tableau n° 11 regroupe les résultats de la spectrophotométrie infra-rouge de l'huile neuve, les principales bandes d'absorption et leurs diagnostics.

Le spectre infra-rouge aussi obtenu est présenté en annexe n° 2 - a

Tableau n° 11 : Interprétation de l'analyse infra-rouge de l'huile neuve SAE 20W50

Absorbance cm^{-1}	Transmittance %	Type de vibration	Diagnostic significatif
2919	3,65	C-H vibration de Valence	Paraffine et naphténe
1462	0,66	N = O vibration de Valence	nitrate organique
1377	13,38		
1169	-	So3 vibration de Valence	Sulfonate détergente améliorant de la viscosité.
722	49,47	C-S vibration de Valence	Anti-oxydant

Le tableau n° 12 ci dessous reflète la spectrométrie infra-rouge des lubrifiants moteurs [31]

Tableau n° 12 : Spectrophotométrie infra-rouge des lubrifiants.

Première absorbance cm ⁻¹	Deuxième absorbance cm ⁻¹	Type de vibration	Diagnostic significatif
3300-3500	1600	OH vibration de Valence	Eau, oxydation du glycol.
2760-2990	-	C-H vibration de Valence	paraffine, naphténe.
1700-1750	1100-1200	C = O vibration de Valence	améliorants de la viscosité, oxydation.
1630	1270	N = O vibration de Valence	Nitrate organique
1100-1200	-	So ₃ vibration de Valence (asymétrique)	Sulfonate détergente
1040	-	C = O vibration de Valence	glycol, anti oxydant
900-1050	-	P-O-C vibration de Valence	DDZ anti-oxydant
600-1000	1600	C-H vibration de déformation	Dilution
686-795	-	C-S	anti-oxydant

I - 5/- Caractérisation de l'huile usagée :

I - 5 - 1 Caractéristiques du moteur :

Le véhicule utilisé est de type AUDI 80, l'année de mise en service est 1987. Le moteur disposé à l'avant comprend 4 cylindres à arbres, à cames. Les caractéristiques techniques donnés par le constructeur sont :

- Alesage 81 mm
- course 77,4 mm
- Cylindrée 1595 cm³
- Puissance fiscale 7 cv
- Taux de compression 9
- Carburateur à réglage électronique.

Regime de marche du moteur :

- Vitesse moyenne de fonctionnement = 90 Km / h
- Type de trajet : Ville 60 %
: autoroute 40 %
- Kilométrage journalier : 50
- Même conducteur.

I - 5 - 2 Echantillonnage :

Avant de remplir le carter par l'huile neuve SAE 20 W 50, nous avons procédé au rinçage du moteur avec deux litres d'huile neuve SAE 20 W 50 pendant dix minutes et ce afin d'éliminer toute trace d'huile usagée résiduelle de la vidange précédente. nous avons également

mis en place un nouveau filtre à huile. Le prélèvement a été effectué après 1000 Km dans les conditions citées précédemment.

I - 5 - 3 Analyse physico-chimique de l'huile usagée :

L'analyse de l'huile usagée est comparable avec un examen de sang chez l'être humain. En effet, tout comme le sang, l'huile contient un nombre d'informations sur l'enveloppe dans laquelle elle circule.

Le tableau n° 13 met en évidence les changements subits par l'huile en service - de couleur noire - chargée visqueuse. Tous les paramètres physico-chimiques y figurant ont été déterminés par le biais d'essais normalisés du type ASTM.

Tableau n° 13 : Analyse physico-chimique de l'huile usagée à 1000 Km

Caractéristique	Huile neuve SAE 20 W 50	Huile usagée
Densité	0,8793	0,8901
Viscosité 40° C (CST)	153,84	97,00
Viscosité 100° C (CST)	17,04	11,42
Indice de viscosité	114,19	104,15
Viscosité engler à 40° C	20,38	12,70
Point d'aniline (°C)	110	96
Point d'écoulement (°C)	- 22	- 21
Point d'éclair (°C)	244	236
Résidu comradson (% Pds)	0,668	2,14
Couleur (% T)	99	20

Teneuren eau (% V)	0	0,02
Dilution (% V)	0	1,2
Pouvoir calorifique (cal / g)	10891,75	10715,80
TAN (mg KOH / gr)	1,35	3,16
TBN (mg KOH / g)	5,4	3,29
Indice de refraction	1,485	1,482

Commentaire : En comparant les principales propriétés de l'huile neuve et de l'huile usagée, nous remarquons les points suivants :

- **densité :** La densité de l'huile usagée est supérieure à celle de l'huile neuve. Cette augmentation denote d'une part, l'existence de matières charbonneuses provenant du cracking de l'huile ou encore des poussières atmosphériques et d'autre part, la présence de certains métaux en trace dans l'huile. Les métaux résultent de l'usure des pièces du moteur. L'augmentation de la densité peut également provenir de la présence d'eau dans l'huile qui est due à un mauvais fonctionnement du moteur.

Viscosité : la viscosité cinématique de l'huile usagée diminue par rapport à celle de l'huile neuve. Cette diminution s'explique par les phénomènes suivants :

- ◆ Cracking catalytique des molécules à longues chaînes hydrocarbonées en molécules ayant des chaînes hydrocarbonées plus courtes et caractérisées par une faible viscosité.
- ◆ Dilution par le carburant à travers la segmentation.
- ◆ Cisaillement des améliorants d'indice de viscosité.

la variation de la viscosité entraîne les conséquences suivantes :

- ◆ Difficulté de démarrage.

- ◆ Cisaillement du film d'huile.
- ◆ Mauvaise lubrification.
- ◆ Augmentation de la consommation du carburant.
- ◆ Formation de boue noire (black sludge).

L'indice de viscosité :

Il est primordial de caractériser la variation de la viscosité avec la température pour une huile lubrifiante. On la repère par un indice de viscosité. plus cet indice est élevé, moins la viscosité varie. Les valeurs obtenues des indices de viscosité montrent que l'indice de viscosité de l'huile usagée est plus faible que celui de l'huile neuve. Nous pouvons donc conclure que la variation de la viscosité avec la température est plus importante pour une huile usagée.

Point d'aniline : L'abaissement du point d'aniline peut s'expliquer par l'aromatization des paraffines et des naphthènes ainsi que la desalkylation des longues chaînes hydrocarbonées contenant des cycles aromatiques.

Ces réactions sont favorisées par l'élévation de la température et par la présence de certains composés pouvant jouer le rôle de catalyseurs.

point d'écoulement : les valeurs obtenues des points d'écoulement sont très rapprochées et ne permettent pas de faire une comparaison significative. Toutefois, nous pouvons constater une légère augmentation du point d'écoulement due, d'une part à une faible dégradation des additifs améliorant le point de congélation et d'autre part à la présence de traces d'eau dans l'huile usagée.

point éclair : L'abaissement du point éclair est dû essentiellement à la dilution de l'huile usagée par le carburant. En effet, chaque % de dilution abaisse le point éclair de 5 à 7° C. La détermination de cette propriété est très importante car elle permet de mesurer le risque d'auto-inflammation dans le carter.

Dilution : La dilution est essentiellement due à une mauvaise combustion du carburant

- à l'utilisation du starter.
- à un mauvais réglage des soupapes ou compression insuffisante .
- à une défectuosité à l'admission d'air.

Une forte dilution a pour conséquences :

- L'usure de toutes les pièces en mouvement .
- La diminution des qualités lubrifiantes de l'huile .
- L'accentuation de la pollution atmosphérique dûe aux vapeurs issues du carter.

La limite est fix e à 4 %.

Teneur en eau : Cette caractéristique est directement li e à l'état de fonctionnement du moteur (usure, mauvais entretien) la faible teneur en eau de l'huile usagée dénote la bonne  tanch e du moteur . La limite supérieure à ne pas dépasser est fix e à la valeur de 0,2 %

- **Residu conradson :**

L'augmentation du carbone conradson est dûe à la présence :

- ◆ De particules de coke issues du cracking catalytique des molécules à longues chaînes hydrocarbonées.
- ◆ De cendres provenant des réactions de combustion ainsi que d'additifs dégradés.

La présence d'autres polluants tels que les poussières atmosphériques contribue également à augmenter la teneur en carbone.

TAN :

L'augmentation de l'indice d'acide s'explique par les phénomènes suivants :

- ◆ Oxydation de l'huile (dégradation de l'additif anti - oxydant).

- ◆ Présence de contaminants.
- ◆ Précipitation des additifs d'alcalinités (formation de produits sulfuriques)

La limite admise est de 2 mg KOH / g pour une huile additivée.

TBN :

La TBN est une réserve nécessaire pour la neutralisation des acides formés au cours du service, ces acides proviennent de l'oxydation de l'huile.

La diminution de l'indice de basicité s'explique par une dégradation des additifs détergents - dispersants dûe à la neutralisation par les acides formés au cours du fonctionnement du moteur. Au delà de 50 % de diminution par rapport au TBN de l'huile neuve, l'huile ne peut assurer son rôle convenablement.

Couleur : la détérioration de la couleur peut s'expliquer par la formation de produits d'oxydation (asphaltes - résines) qui confèrent à l'huile sa coloration noire.

Essai à la tache d'huile :

L'essai à la tache d'huile nous donne une approche qualitative sur la dégradation de l'huile. L'interprétation de cet essai est résumée dans le tableau n° 14

Tableau n° 14 : Interprétation de l'essai à la tache d'huile

Zone centrale	Auréole	Zone de diffusion	Zone translucide
Opaque	Moyenne	Moyenne	Faible
-Encrassement de l'huile		Perte du pouvoir dispersif	Faible oxydation de l'huile.
-Dilution			

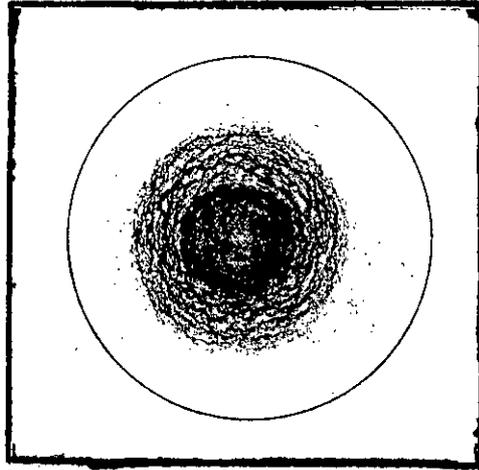


Figure n° 3 : Essai à la tache d'huile

Conclusion : Les résultats obtenus indiquent que les caractéristiques de détergence-dispersion de l'huile restent encore satisfaisantes malgré son degré de pollution.

I - 5 - 4 Composition de l'huile usagée :

Afin de déterminer la composition globale de l'huile usagée en chacune des familles d'hydrocarbures, nous utilisons la méthode ndm. La masse molaire moyenne calculée à partir de la corrélation de Robert est : $M = 383,35 \text{ g / mole}$.

$$V = - 0,02153 < 0$$

$$W = 0,03133 > 0$$

donc :

$$\% C_A = 6,87$$

$$\% C_N = 44,91$$

$$\% C_P = 48,22$$

Nous constatons une diminution du pourcentage en paraffines dûe au cracking des molécules à longues chaînes hydrocarbonées. La tendance de l'huile reste toujours paraffinique.

I -5 - 5 Variation de la viscosité de l'huile usagée avec la température :

La variation de la viscosité de l'huile usagée avec la température est représentée par le tableau n° 15 et la figure n° 4

Tableau n° 15 : Variation de la viscosité de l'huile usagée à 1000 Km avec la température.

T (°C)	20	40	60	80	100
Viscosité de l'huile à 1000 Km (cst)	203,50	97	39,25	26,66	11,42
Viscosité de l'HN (cst)	284,66	153,84	53,33	35	17,04

En utilisant le logiciel « excel nous avons obtenu pour la courbe tracée l'équation polynomiale de degré trois (3) suivante :

$$V = - 535,417 \times 10^{-6} T^3 + 137,032 \times 10^{-3} T^2 - 12,206 T + 397,716$$

L'évolution de la viscosité des deux huiles avec l'élévation de la température est représentée par la figure n° 5

Commentaire :

Les courbes représentant la variation de la viscosité en fonction de la température ont une allure de même type pour les deux huiles. Cependant, la viscosité de l'huile usagée varie plus rapidement que celle de l'huile neuve. Avec l'huile usagée, les risques de rupture du film lubrifiant sont plus importants.

L'écart entre les valeurs de viscosité des deux huiles diminue avec l'augmentation de la température. A température élevée, les deux huiles possèdent la même viscosité mais la lubrification est toujours assurée par l'huile neuve. La viscosité ne permet donc pas de juger de la cohérence du film lubrifiant à haute température.

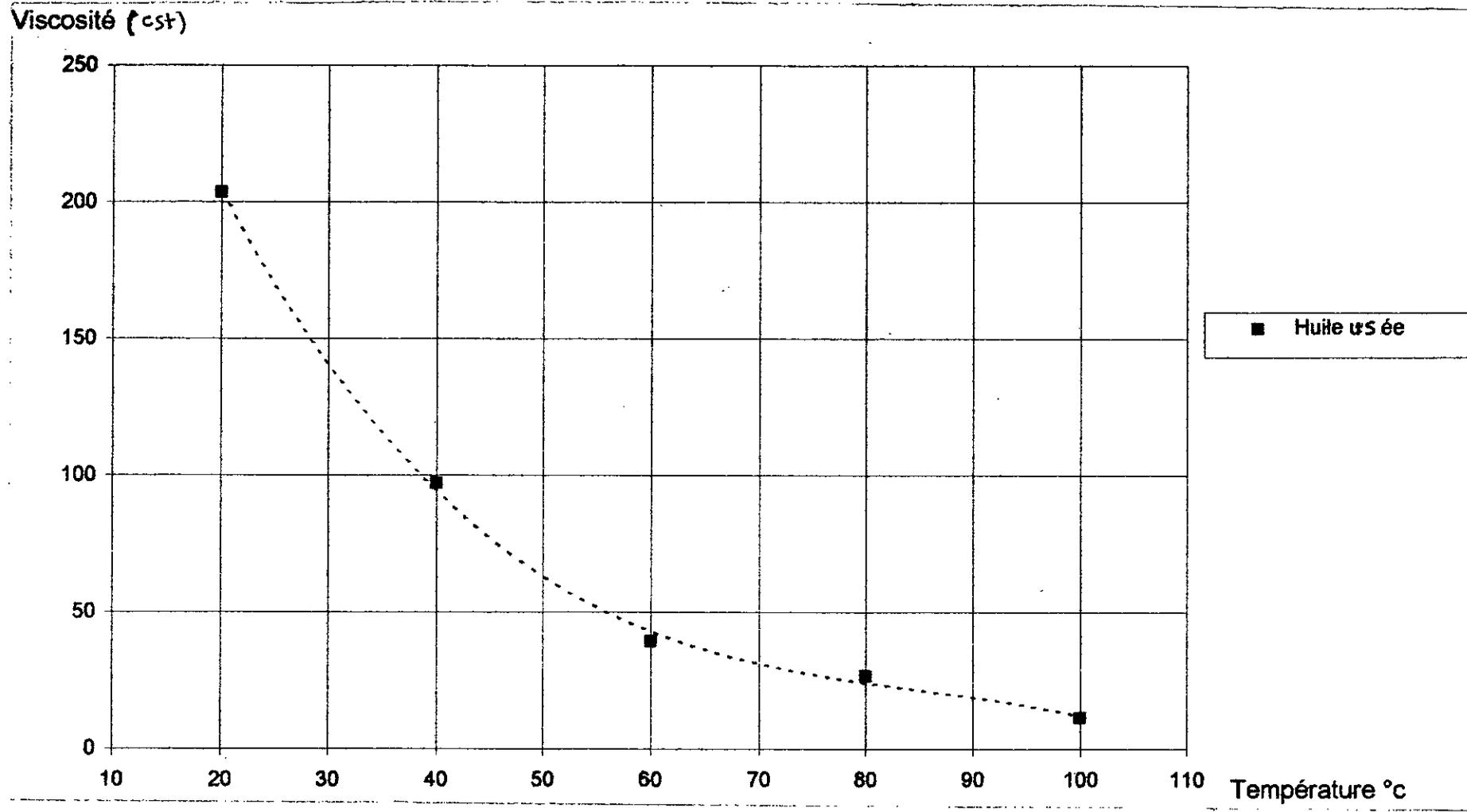


FIGURE N° 4: VARIATION DE LA VISCOSITE DE L'HUILE USAGEE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

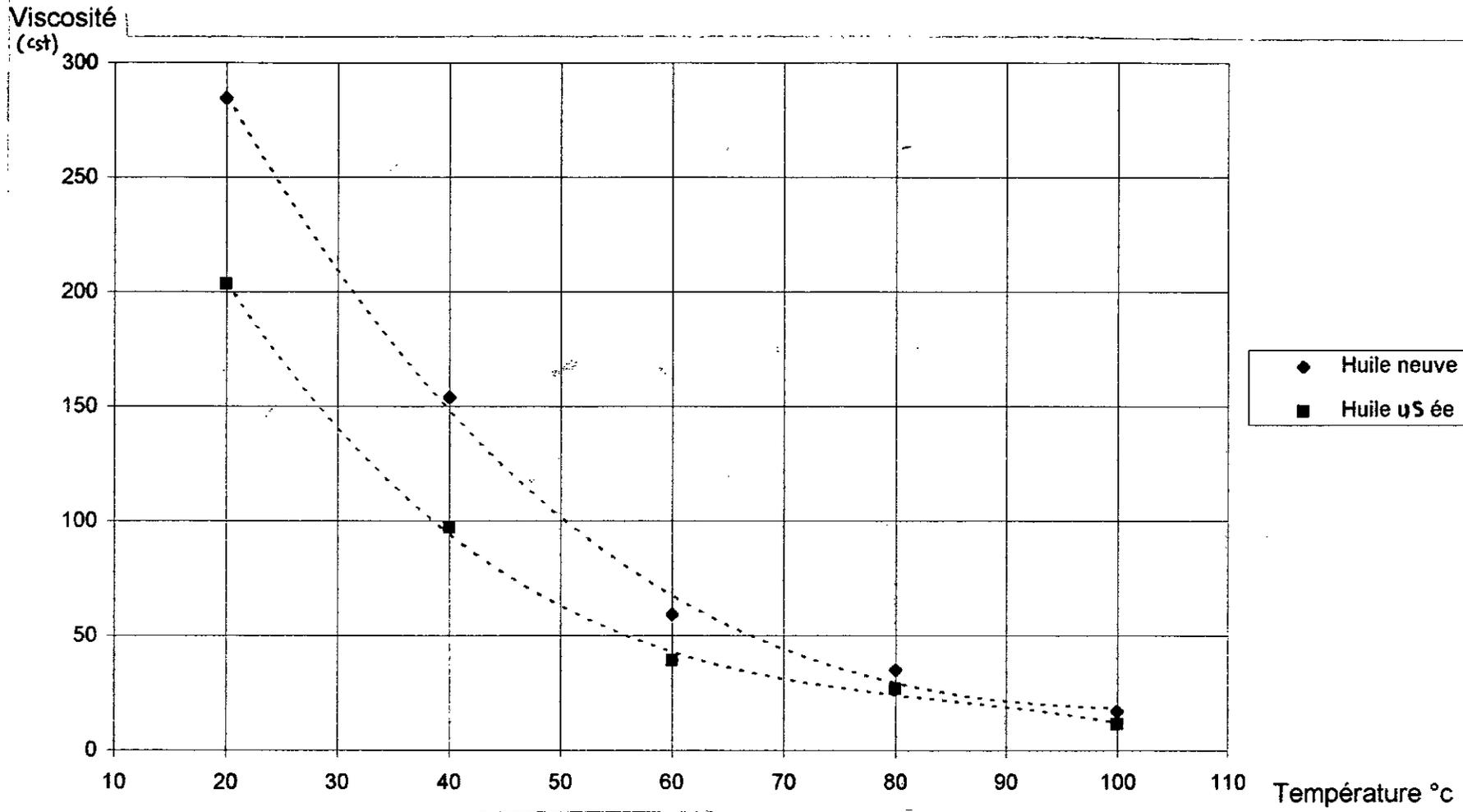


FIGURE N° 5: VARIATION DE LA VISCOSITE DES HUILES EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

I - 5 - 6 Analyse des métaux en trace dans l'huile usagée :

Les résultats de l'analyse des métaux en trace dans l'huile usagée sont donnés dans le tableau n° 16

Tableau n° 16 : Teneur en métaux (ppm)

Métaux	Fe	Pb	Cu	Al	Zn	Cr	Mg
Hn	-	-	-	-	3,16	-	0,04
Hu 1000 Km	0,55	110	-	0,68	3,39	1,16	1,33

Commentaire :

En plus des éléments métalliques provenant des additifs présents en teneurs relativement importantes, les huiles usagées contiennent d'autres métaux lourds qui sont : Le plomb, le fer, le cuivre, l'aluminium et le chrome.

- La dilution de l'huile explique bien les traces de plomb dans l'échantillon d'huile usagée.
- La présence du fer est due à l'érosion des pièces du moteur.
- Le chrome, l'aluminium, le cuivre constituent les alliages qui rentrent dans la composition des organes du moteur, et le phénomène d'érosion explique bien leur présence dans l'huile usagée.

Tableau n° 17 : Eléments métalliques contenus dans l'huile usagée. [30]

Elément	Origine	Causes
Fer	Cames, segments, chemises	- Usure
Plomb	- Palier en cu - Pb - Résidu combustion essence	- Usure du palier - Dilution
Chrome	- Segments chromés - chemise - Eau de refroidissement	- Usure - Fuite du circuit de refroidissement
Aluminium	- Coussinets Al - Sn - Piston	- Usure coussinets - Usure piston
Zinc	Additif	- -
Magnesium	Additif	- -
Cuivre	- Palier en Cu - Pb - Bagues en bronze.	- Usure paliers et bagues

I - 5 - 7 Analyse de l'huile usagée par spectrométrie infra-rouge :

Toute modification dans la composition de l'huile usagée par rapport à l'huile neuve se traduit par une bande d'absorption. Les bandes dirigées vers le bas (absorbances positives) correspondent à l'apparition de produits nouveaux, vers le haut, elles décelent la disparition de certains constituants de l'huile neuve.

Le contrôle des additifs est le principal avantage de l'emploi de l'infra-rouge. Aucune méthode ne permet de fournir de manière aussi rapide et significative des renseignements de ce genre.

Les résultats de l'analyse spectrophotométrique de l'huile usagée sont résumés dans le tableau n° 18

Le spectre infra-rouge est présenté en annexe n° 2 - b

Tableau n° 18 : Interprétation de l'analyse infra-rouge de l'huile usagée

Absorbance Cm ⁻¹	Transmittance %	Type de vibration	Diagnostic significatif
2909	3,55	C - H Vibration de Valence	Paraffines et naphtés
1605	65,95	C - H Vibration de Valence	- Dilution - Eau - Oxydation du glycol
1462	3,17	N = 0	Nitrates organiques
1377	17,71		
1169	0,50	So ₃ Vibration de Valence	Détergence moyenne
72,2	51,85	C - S Vibration de Valence	Dégradation moyenne de l'anti-oxydant

Commentaire :

Nous remarquons que les spectres d'huile usagée sont peu différents de ceux de l'huile neuve, du fait de la faible alteration des chaînes hydrocarbonées et la consommation modérée de certains additifs. Les pourcentages de transmission correspondant à des pics identiques varient de l'huile neuve vers l'huile usagée pour les même raisons citées précédemment.

II

Choix de l'adsorbant

II - 1 - Généralités sur les terres décolorantes : [23]

Le traitement des huiles se fait par un produit adsorbant sélectif comme la terre décolorante naturelle ou activée.

Les terres décolorantes sont des argiles dont les constituants les plus actifs sont l'attapulgite et la montmorillonite. L'attapulgite de formule chimique $Mg_5 Al_5 Si_8 O_{22} (OH)_4 \cdot 4H_2O$ et de structure fibreuse possède une surface spécifique de l'ordre de $200 \text{ m}^2/\text{g}$. Les montmorillonites de formule chimique $5 SiO_2 Al_2 O_3 (MgCa) O, nH_2O$ sont des argiles gonflantes formées de feuillets entre lesquels l'eau et d'autres molécules polaires peuvent pénétrer. Les argiles ne sont jamais pures mais souvent accompagnées d'impuretés minérales (Quartz, muscovite, calcite...).

La plupart des terres décolorantes ont un pouvoir naturel après séchage, par contre d'autres n'ont aucun pouvoir décolorant naturel mais elles sont susceptibles d'acquies une puissance considérable de décoloration par activation à l'acide sulfurique ou chlorhydrique à chaud (90°C).

Cependant, il est conseillé d'employer la terre activée de préférence à la terre naturelle en raison de son pouvoir décolorant beaucoup plus grand (trois fois plus élevé que celui de la terre naturelle).

II - 2 - Caractéristiques de la montmorillonite : [24]

La montmorillonite est une argile formée par l'empilement de feuillets composés d'une couche octaédrique entre deux couches tétraédriques, les liaisons entre les feuilles sont faibles ce qui permet une pénétration d'eau dans l'espace interfoliaire au cours de l'hydratation du minéral. Des substitutions isomorphiques localisées pour l'essentiel dans la couche octaédrique provoquent des déficits de charges positives qui induisent une charge négative globale indépendante du PH. Cette charge est neutralisée par l'adsorption en surface de cations échangeables compensateurs (le plus souvent Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+}). Ces cations hydrophiles localisés dans l'interfeuille (surface interne) et sur la surface externe

s'hydratent, et leur nature détermine le processus de gonflement caractéristique de cette argile.

L'eau adsorbée sur les cations échangeables est très dissociée et présente un caractère acide très marqué. Les protons ainsi libérés peuvent jouer un rôle dans les mécanismes d'adsorption des molécules organiques sur les surfaces.

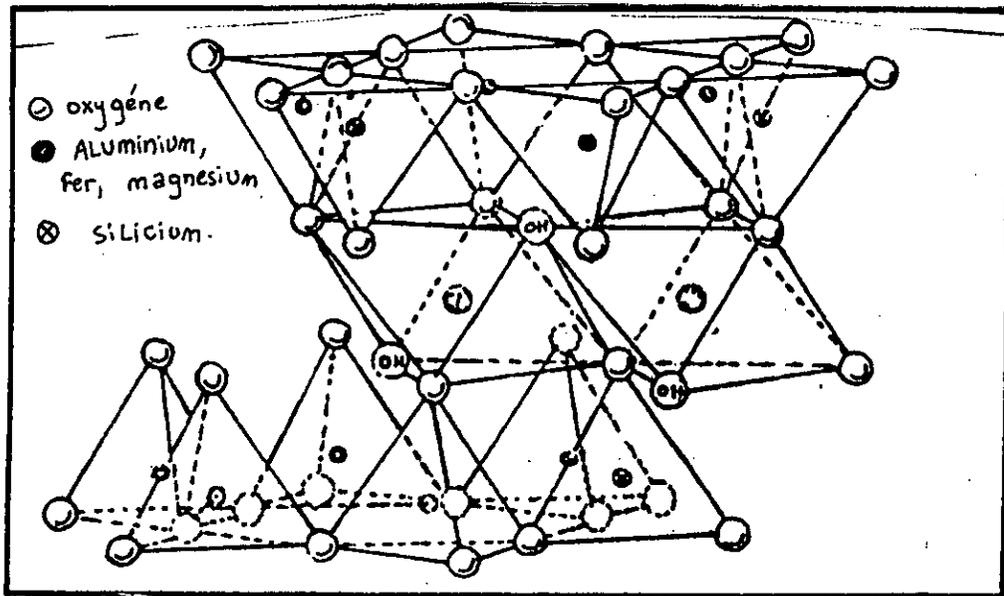


Figure n° 6 : Structure de la montmorillonite.

II - 3 - Les argiles montmorillonitiques : la bentonite

II - 3 - 1 - Définition :

On appelle bentonite les minerais riches en montmorillonite. Ces argiles étant naturellement décolorantes, ne subissent après extraction et avant usage qu'un simple conditionnement physique à savoir séchage à température élevée et granulation. En dehors de leur pouvoir décolorant et déshydratant, les montmorillonites présentent après traitement convenable une grande selectivité d'adsorption en phase liquide de certains composés organiques

II - 3 - 2 - Analyse chimique de la bentonite :

L'adsorbant choisi pour effectuer l'essai de percolation de l'huile usagée est une argile de type montmorillonite ($d = 2,66$) prélevée sur le site dénommé bloc 3 du gisement de M'ZILA à Mostaganem. Cette argile présente une coloration brun clair. L'analyse chimique qui a pour but de déterminer la teneur en SiO_2 , Al_2O_3 ,... dans l'argile a donné les résultats suivants ;

Tableau n° 19 - a : Composition chimique en % de l'échantillon de bentonite à l'état naturel

Si O_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Mg O	Ca O	Na_2O	$\text{K}_2\text{ O}$	Ti O_2	$\text{P}_2\text{ O}_5$	Cr	MnO	PAF	Total
56,62	16,44	4,32	3,21	1,39	2,70	0,78	0,47	0,11	0,02	0,03	12,53	98,68

Il ressort de l'examen des résultats regroupés au tableau n° 19-a que : l'échantillon de bentonite est une silicate à tendance aluminoferrique. La valeur du rapport $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$ de l'argile est élevé (3,44).

Cela peut s'expliquer par la forte teneur en SiO_2 (Silice libre). La perte à feu de l'échantillon est assez élevée. C'est une bentonite qui absorbe beaucoup d'eau.

II - 3 - 3 - La granulométrie :

On entend par granulométrie, la détermination de la dimension des grains et de leur distribution dans le matériau. Parmi les nombreuses méthodes utilisées en granulométrie, nous avons choisi la sédimentométrie utilisant la pipette type ROBINSON.

- Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau n° 19 - b : Composition granulométrique de l'échantillon d'argile.

Répartition des particules argileuses en % en fonction de leurs dimensions en mm				
1 - 0,06	0,06 - 0,01	0,01 - 0,005	0,005 - 0,001	< 0,001
0,53	12,91	8,72	28,96	48,88

A travers ces résultats, on voit que pour l'échantillon d'argile, la fraction inférieure à 0,001 mm prédomine (48,88 %). Cela peut s'expliquer par la structure phylliteuse de la montmorillonite.

La porosité du lit a été déterminé par la méthode de mesure mentionnée en annexe n° 4. Elle est égale à 0,45.

II - 4 - Activation de la bentonite :

II-4-1 - Activation thermique :

La bentonite subit tout d'abord un traitement de déshydratation à l'étuve sous une température de 105 - 110° C. Ensuite, elle est broyée dans un mortier puis tamisée. La fraction que nous recueillons est comprise entre 450 µ et 1 mn. Suite à cette opération, l'échantillon de bentonite est chauffé pendant six heures sous une température constante de 220° C. La composition chimique de l'échantillon traité thermiquement a été déterminée par la méthode classique d'analyse des silicates. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant : (densité : 2,71)

Tableau n° 20 : Composition chimique de l'échantillon de bentonite activée thermiquement.

Si O ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Mg O	Ca O	Na ₂ O	K ₂ O	Ti O ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	PAF
58,02	17,54	4,39	3,39	1,44	2,91	0,77	0,47	0,11	1,10	8,70

Commentaire :

En comparant les résultats de l'analyse chimique de la bentonite activée, et de la bentonite naturelle nous constatons une augmentation de la teneur en SiO_2 , en aluminium, en fer, en magnésium et en calcium. Cette augmentation est due à la disparition relative des autres composés de l'argile considérée.

A la température de 220°C , l'eau de mouillage a disparu. Une augmentation de la température provoque le départ de l'eau de constitution, l'élimination des carbonates et au delà de 900°C , on assiste à une destruction de la structure cristalline de la montmorillonite [25]

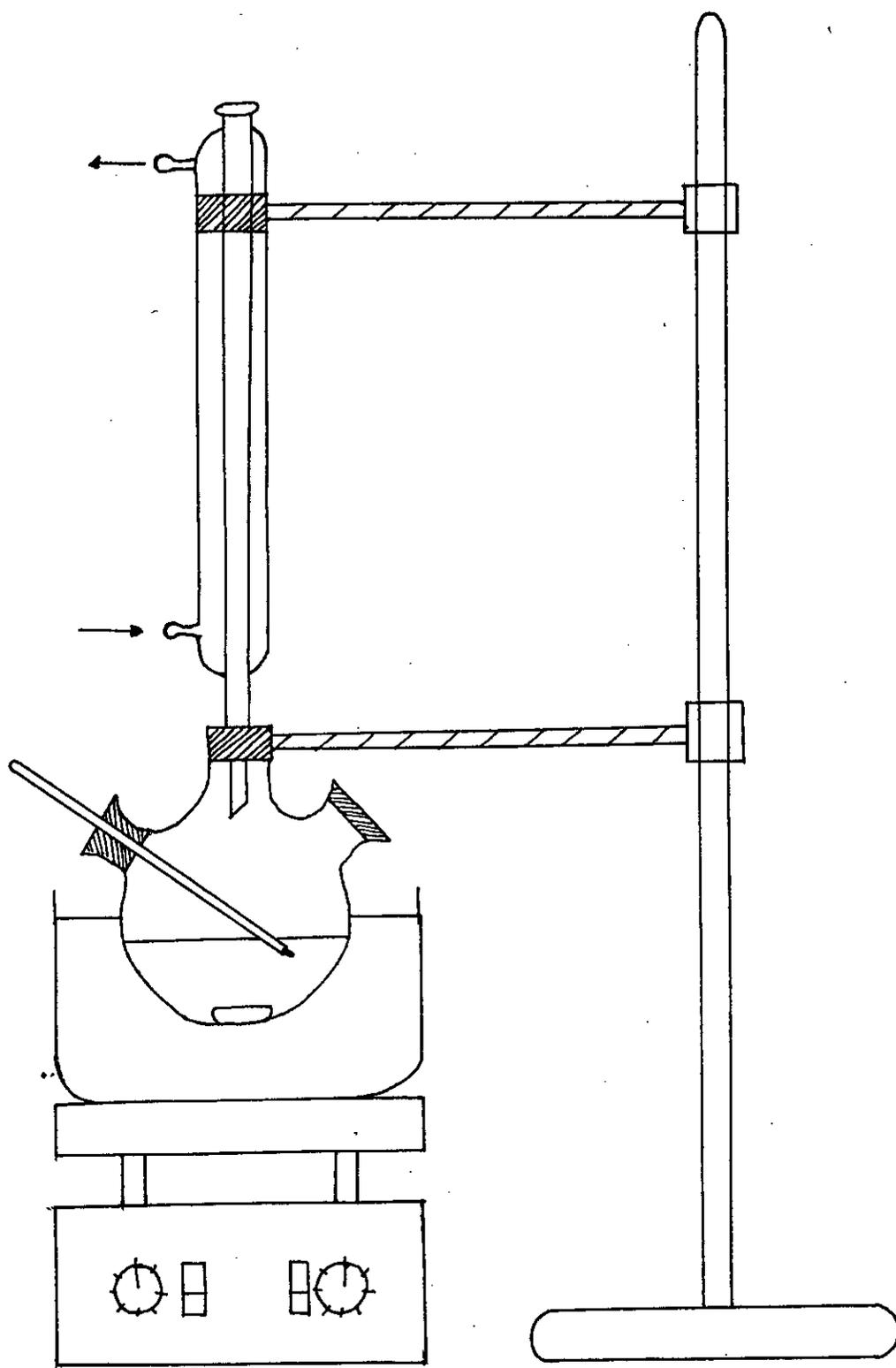
pour expliquer la capacité sorptionnelle des bentonites activées thermiquement, plusieurs hypothèses ont été avancées : Certains auteurs pensent que le changement du pouvoir décolorant des bentonites activées thermiquement est dû à la libération des positions d'échange occupées par l'eau de mouillage. D'autres croient que l'amélioration de la capacité décolorante des bentonites activées par chauffage est le résultat de la formation des acides argiliques sur la surface des mailles montmorillonitiques. [26]

II-4.2 - Activation chimique :

Le schéma n° 3 représente le montage avec lequel nous avons réalisé l'activation chimique de la bentonite.

De la bentonite préalablement séchée, broyée et tamisée sous une granulométrie comprise entre $450\ \mu$ et $1\ \text{mm}$ est introduite avec de l'acide chlorhydrique à 5 % dans un ballon de 1000 ml muni d'un réfrigérant. Le rapport massique bentonite / acide est égal à 1 / 1. Le mélange est porté à une température de 98°C , température que l'on maintient constante pendant six heures au moyen d'un bain d'huile.

Une fois ce temps écoulé, le produit obtenu est filtré, puis lavé à l'eau distillée jusqu'à disparition totale des traces d'acides, le contrôle est assuré à l'aide d'un réactif AgNO_3 sensible à l'acide chlorhydrique.



SCHEMA N°3 ACTIVATION CHIMIQUE

Après une telle activation, l'atmosphère ionique de la bentonite est modifiée et l'argile obtenu est une bentonite sous forme hydrogénée. L'analyse chimique de l'échantillon traité chimiquement a donné les résultats suivants : (densité : 2,61).

Tableau n° 21 : composition chimique en % de l'échantillon de bentonite activée chimiquement.

Si O ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Mg O	Ca O	Na ₂ O	K ₂ O	Ti O ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	PAF
58,46	14,55	4,01	3,09	0,93	1,01	0,49	0,49	0,11	0,90	14,58

Commentaire :

L'examen simultané des résultats de la composition chimique de l'argile naturelle et activée montre que le traitement de l'argile par attaque à l'acide chlorhydrique entraîne :

- Une augmentation de la teneur en SiO₂ due à l'élimination de certaines impuretés telles que le calcaire, la dolomie...
- Une diminution de l'aluminium, du fer, du sodium, du magnésium et du potassium.

Cette diminution peut s'expliquer par les phénomènes suivants :

- Remplacement des cations en position échangeable (Ca⁺⁺, Mg⁺⁺, Na⁺, K⁺...) par des cations H⁺.
- Remplacement de l'aluminium par l'hydrogène et passage de Al⁺⁺⁺, Fe⁺⁺⁺ en solution.

On remarque aussi que la perte à feu dans l'argile activée augmente. Un tel résultat était prévisible car l'activation acide provoque une augmentation de la surface spécifique ce qui entraîne une plus grande adsorption d'eau.

III

Traitement de l'huile usagée

III - 1 - Régénération de l'huile usagée par percolation :

Dans le traitement des huiles par percolation, la terre décolorante est disposée à l'état de granulés en lit fixe dans un ou plusieurs grands filtres cylindriques. L'huile à traiter traverse le lit épais d'adsorbant à une température aussi basse que le permet la viscosité. L'écoulement est dû à la gravitation. Les premières gouttes de l'huile sont généralement très décolorées et les suivantes le sont de moins en moins au fur et à mesure de l'épuisement des propriétés décolorantes de la bentonite.

La figure n° 7 représente l'appareillage avec lequel nous avons réalisé le test de percolation de l'huile usagée. Il comprend une colonne en verre munie à son extrémité inférieure d'un tamis de boues de forage. L'alimentation en huile usagée se fait par l'intermédiaire d'une ampoule à décanter située en haut de la colonne. L'effluent est recueilli dans un tube à essai placé en bas de colonne.

III' - 2 - Test de percolation avec bentonite non activée :

Pour nous rendre compte des capacités sorptionnelles de la bentonite à l'état naturel, nous avons effectué un test de percolation d'un échantillon d'huile usagée à 1000 Km déessenciée et desydratée par flash à 150° C. Le choix de la granulométrie a été déterminé sur la base des essais effectués avec de la bentonite tamisée sous différentes granulométries :

- Pour des fractions inférieure à 450 μ , nous obtenons une perte de charge importante. Par contre, pour une granulométrie comprise entre 450 μ et 1 mm, nous recueillons des échantillons avec des temps de percolation acceptables.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- Diamètre de la colonne : 2,4 cm
- quantité de bentonite naturelle : 50 g
- Hauteur du lit : 9,5 cm

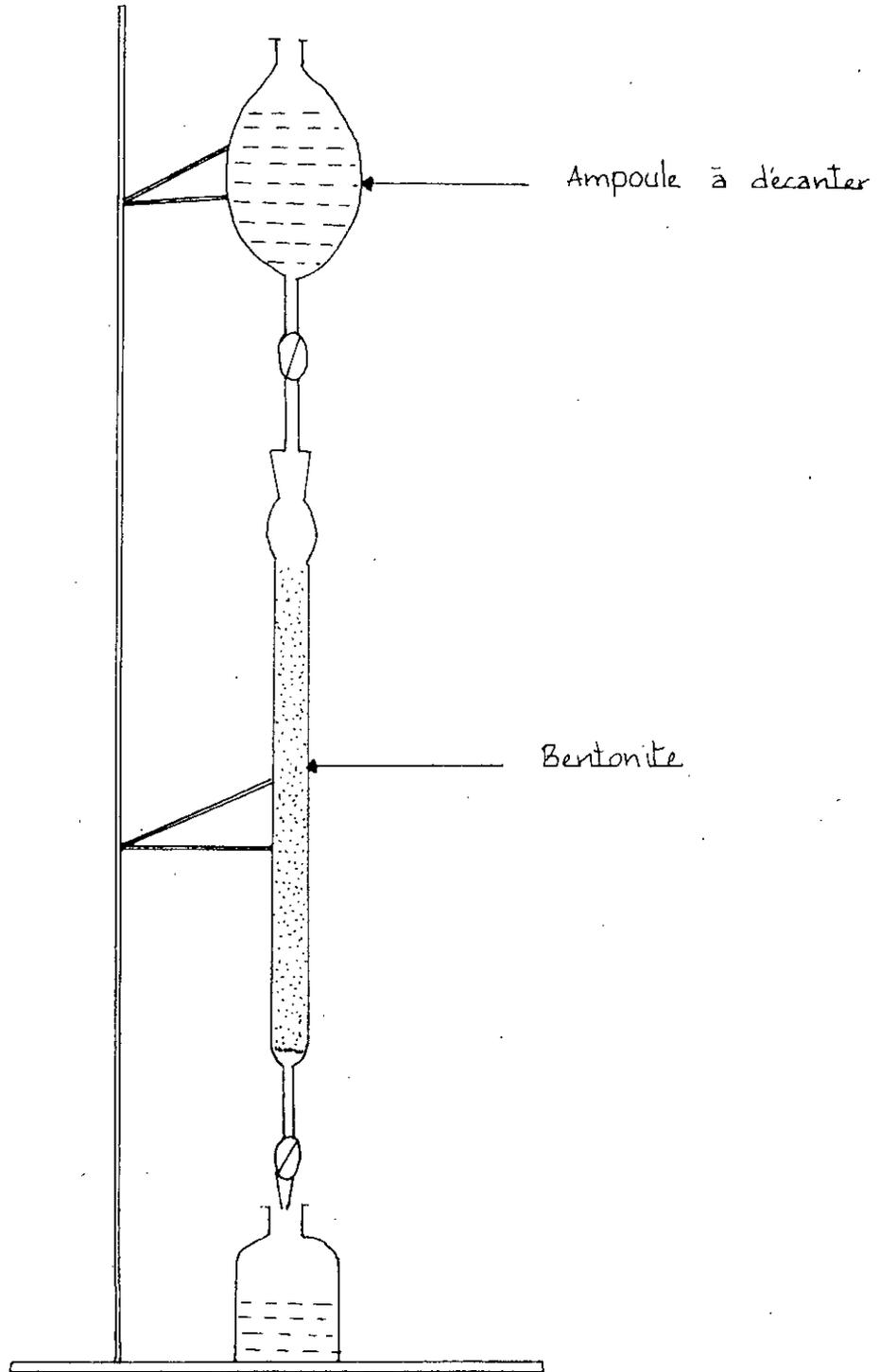


FIGURE N° 7.

schéma du montage

- Température de l'expérience : 20° C

- Quantité d'huile percolée : 150 ml

Les fractions d'huiles régénérées sont recueillies en fonction du temps de percolation. Les analyses physico-chimiques effectuées sur ces fractions ont donné les résultats présentés dans le tableau n° 22

Tableau n° 22 : Caractéristiques physico-chimiques de HR1

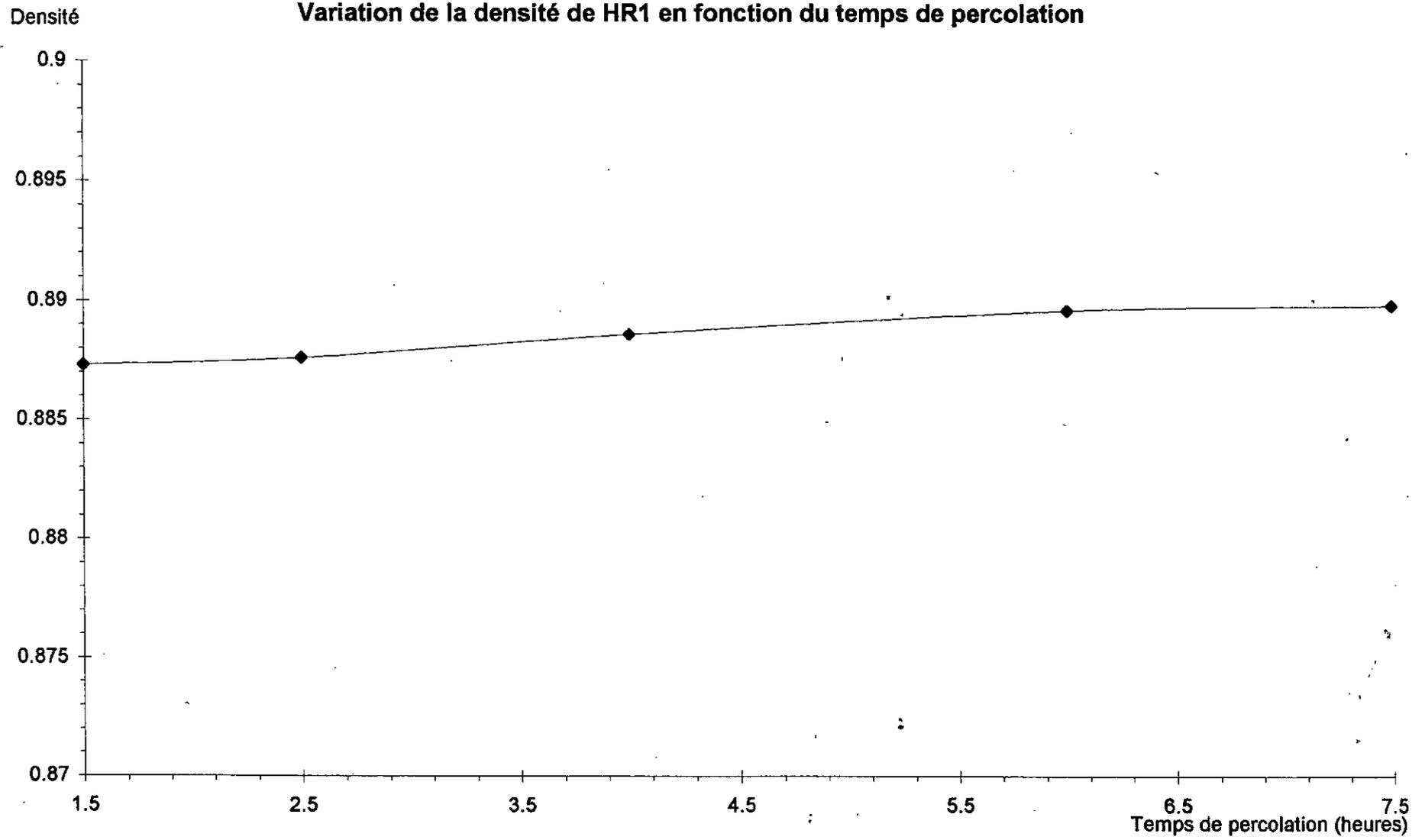
Caractéristique	HR1.1	HR1.2	HR1.3	HR1.4	HR1.5	HN	HU 1000 Km
Densité	0,8873	0,8876	0,8886	0,8896	0,8898	0,8793	0,8901
Viscosité à 40° C (cst)	94,57	93,42	92,40	91,50	90,75	153,84	97
Viscosité à 100° C (cst)	10,61	10,50	10,40	10,09	9,57	17,04	11,42
Indice de viscosité	103,42	103,11	102,76	97,19	89,55	119,42	111,67
carbone conradson (% Pds)	1,60	1,73	1,77	1,83	1,92	0,668	2,14
Couleur (% T)	30	25	24	17	15	99	20
Temps (h)	1	2	4	6	7	-	-

Commentaire :

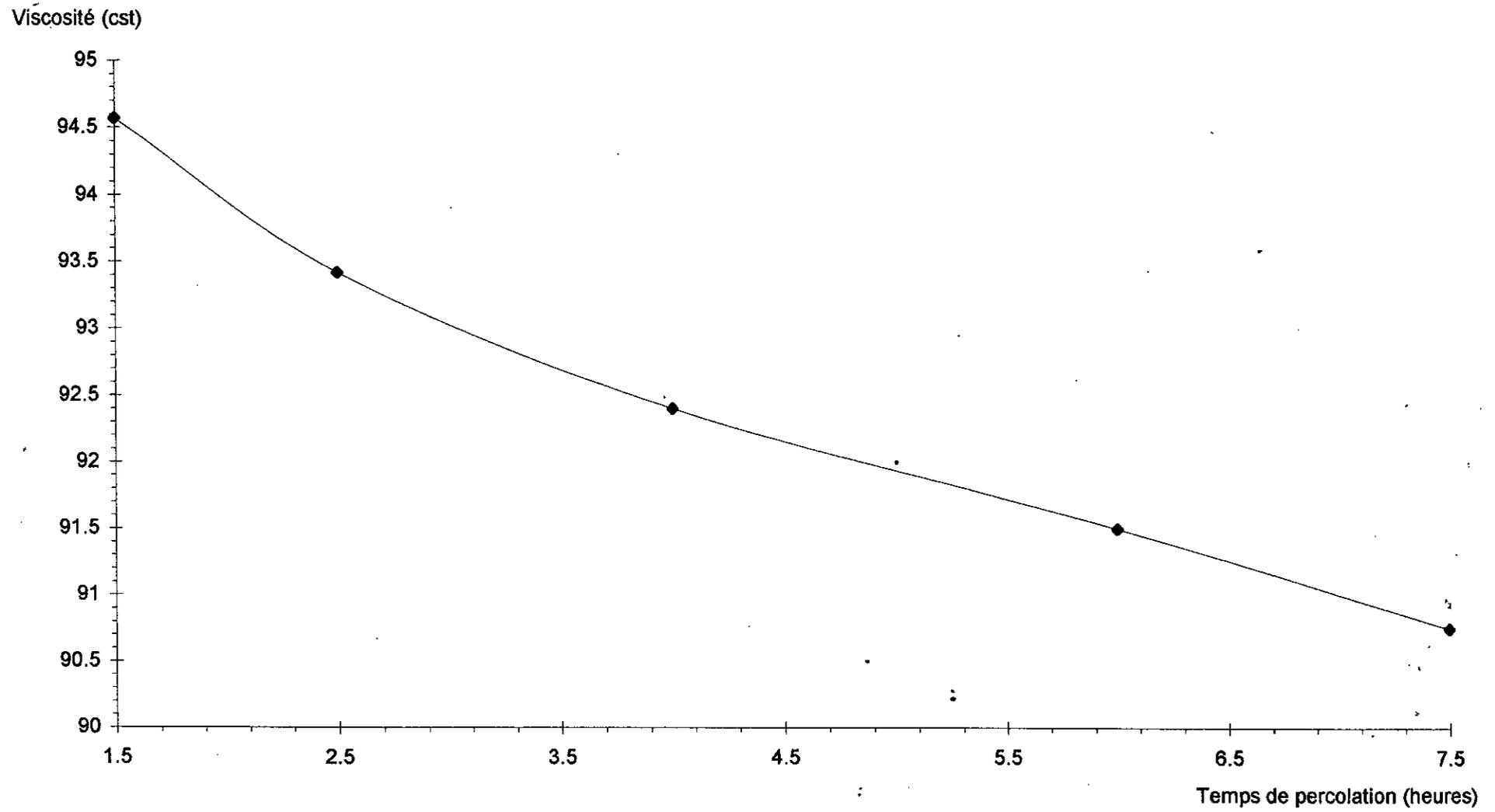
Nous constatons d'une manière générale une amélioration des caractéristiques physico-chimiques de l'huile usagée. L'évolution des différentes propriétés des échantillons recueillis peut être expliquée par la raison suivantes :

Couleur : Nous remarquons une nette amélioration de la couleur notamment pour les premiers échantillons recueillis. En effet, le pourcentage de transmission du premier échantillon

Variation de la densité de HR1 en fonction du temps de percolation

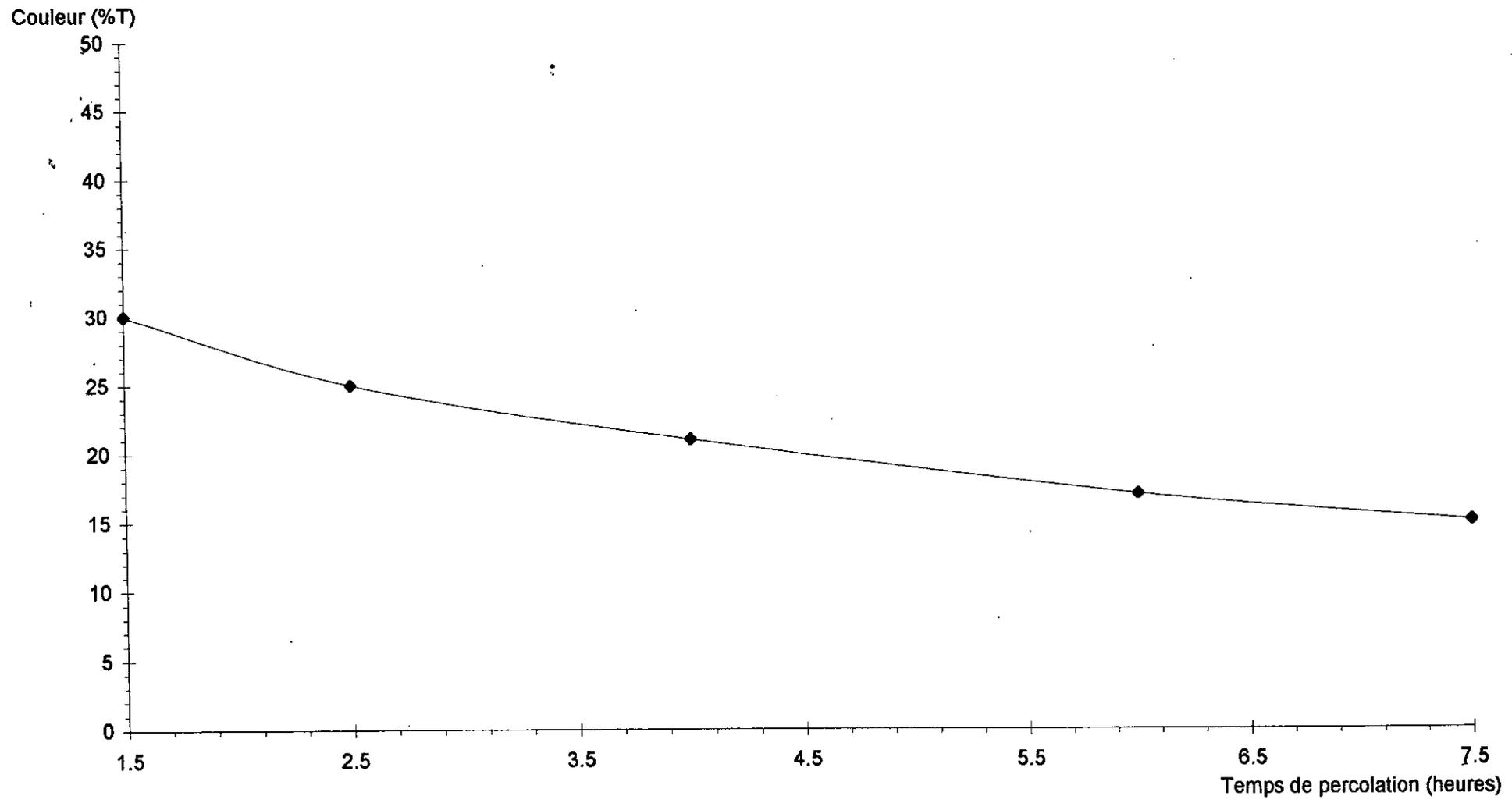


Variation de la Viscosité à 40°C de HR1 en fonction du temps de percolation



- 90 -

Variation de la Couleur (% T) de HR1 en fonction du temps de percolation



est de 30 % alors que celui de l'huile usagée est de 20%. Cette augmentation s'explique par l'adsorption des particules d'oxydation qui confèrent à l'huile sa coloration noire. Cependant, le pourcentage de transmission diminue en fonction du temps de percolation jusqu'à devenir inférieur à celui de l'huile usagée. Ceci est dû au fait que les sites actifs de la bentonite se sont saturés et qu'elle n'arrive plus à retenir les produits d'oxydation.

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

Carbone conradson : L'augmentation du carbone conradson révèle la saturation progressive des sites actifs de la bentonite. De ce fait, les matières charbonneuses responsables de l'augmentation du taux de carbone ne sont plus retenues par la bentonite.

Viscosité : La viscosité des fractions d'huiles régénérées est plus faible que celle de l'huile usagée. Ceci peut s'expliquer par l'adsorption des additifs améliorant la viscosité ainsi que les produits d'oxydation qui ont épaissi l'huile usagée.

III-3 - Test de percolation avec bentonite activée thermiquement :

Dans le but d'étudier l'influence de l'activation thermique de la bentonite sur l'essai de percolation de l'huile usagée, nous avons choisi de travailler dans les mêmes conditions que celles citées précédemment à savoir :

- Diamètre de la colonne : 2,4 cm
- quantité de bentonite activée thermiquement : 50 g
- Hauteur du lit : 9,5 cm
- Température de l'expérience : 20° C
- quantité d'huile percolée : 150 ml

L'analyse des échantillons recueillis a donné les résultats présentés dans le tableau n° 23

Tableau n° 23 : Caractéristiques physico-chimiques de HR2

Caractéristique	HR2.1	HR2.2	HR2.3	HR2.4	HR2.5	HN	HU 1000 Km
Densité	0,8847	0,8857	0,8880	0,8885	0,8900	0,8793	0,8901
Viscosité à 40° C (cst)	95,70	95,40	94,65	93,90	90,90	153,84	97
Viscosité à 100° C (cst)	10,70	10,60	10,50	10,20	9,95	17,04	11,42
Indice de viscosité	103,45	102,27	101,60	97,46	96,90	119,42	111,67
carbone conradson (% Pds)	1,42	1,45	1,53	1,84	2,15	0,668	2,14
Couleur (% T)	32	27	24	21	17	99	20
Temps (h)	2	3	5	9	15	-	-

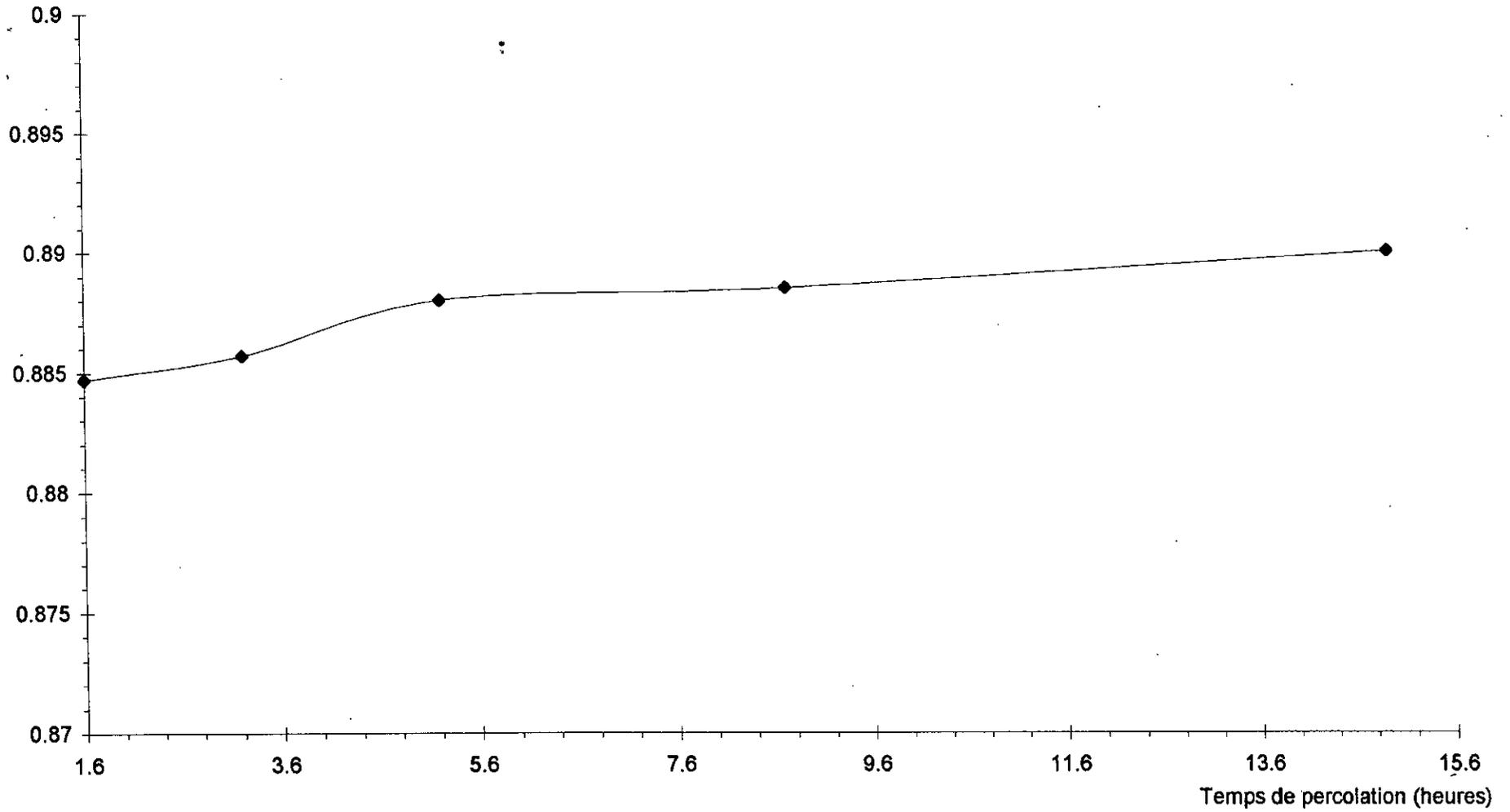
Commentaire :

Les résultats obtenus lors de ce deuxième essai de percolation dénotent une nette amélioration des caractéristiques physico-chimiques de l'huile usagée. En effet, l'activation thermique de la bentonite a permis la libération d'un nombre important de sites d'échange ce qui signifie une augmentation de la capacité sorptionnelle de la bentonite. Les résultats de l'analyse des échantillons recueillis révèlent une diminution du taux de carbone conradson et de la densité. Cette diminution due à l'adsorption des produits d'oxydation est vérifiée par le test de couleur où l'on note une augmentation du pourcentage de transmission. (32 % pour le premier échantillon.

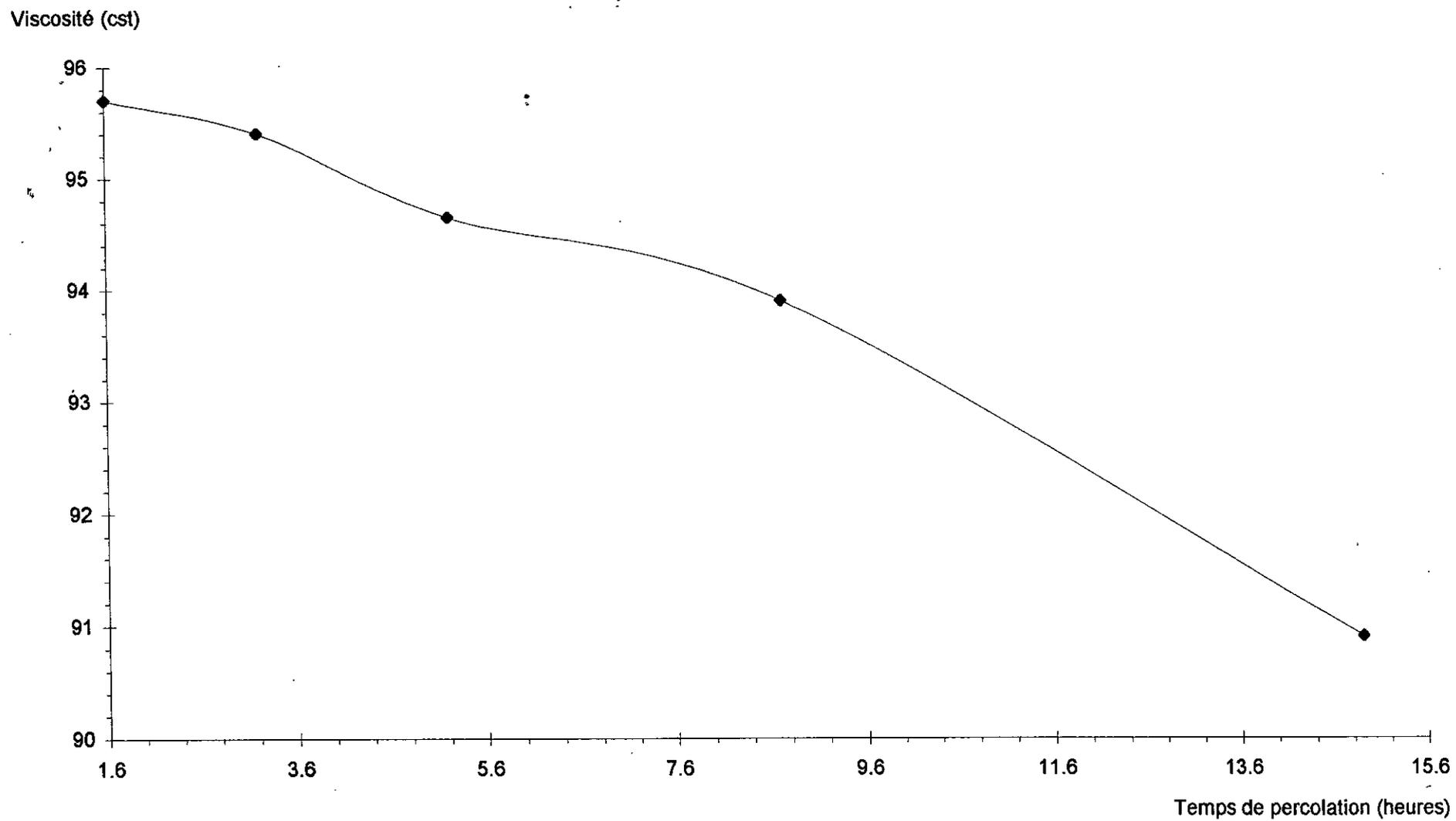
Nous préconisons donc l'utilisation de la bentonite activée thermiquement dans les essais de percolation qui seront effectués ultérieurement.

Variation de la densité de HR2 en fonction du temps de percolation

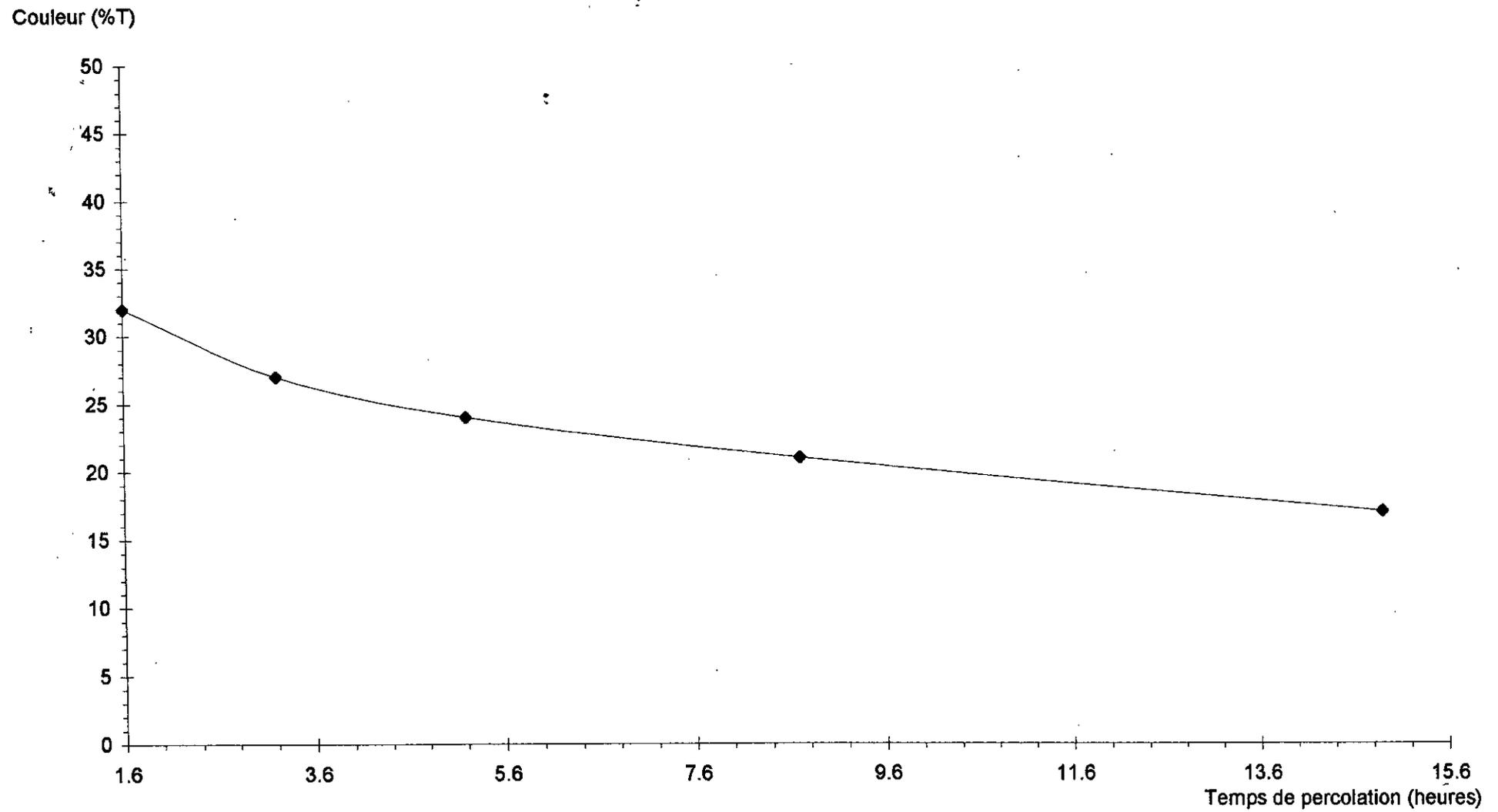
Densité



Variation de la Viscosité à 40°C de HR2 en fonction du temps de percolation



Variation de la Couleur (% T) de HR2 en fonction du temps de percolation



III - 4 - Optimisation de la hauteur du lit de bentonite :

Afin d'optimiser la hauteur du lit de bentonite, nous avons effectué l'essai de percolation de l'huile usagée dans quatre colonnes de différents diamètres avec toujours la même quantité de bentonite activée thermiquement. Pour chaque colonne, nous avons analysé les fractions d'huiles régénérées recueillies en fonction du temps de percolation.

III-4.1 - Première expérience :

Cette expérience est celle que nous avons effectuée lors de la détermination des capacités sorptionnelles de la bentonite activée.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- Diamètre de la colonne : 2,4 cm
- quantité de bentonite activée : 50 g.
- Hauteur de lit : 9,5 cm
- Température de l'expérience : 20° C
- Quantité d'huile percolée : 150 ml.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau n° 23

III-4-2 - Deuxième expérience :

La colonne utilisée a un diamètre de 1,8 cm

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- Diamètre de la colonne : 1,8 cm
- Quantité de bentonite : 50 g
- Hauteur du lit : 21 cm

- Température d'expérience : 20° C

- quantité d'huile percolée : 150 ml.

L'analyse physico-chimique des échantillons obtenus a donné les résultats présentés dans le tableau n° 24

Tableau n° 24 : Caractéristiques physico-chimiques de HR3.

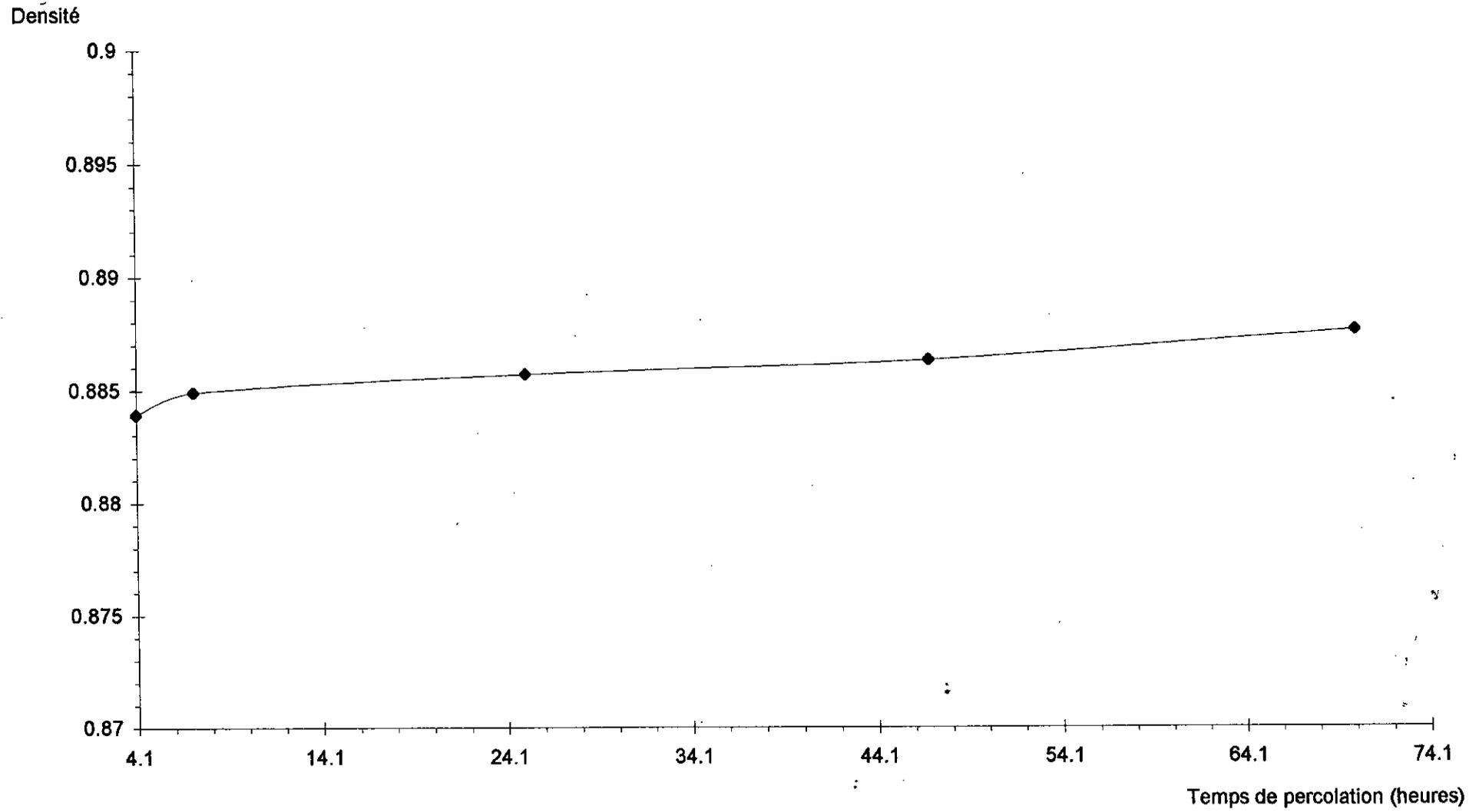
Caractéristique	HR3.1	HR3.2	HR3.3	HR3.4	HR3.5	HN	HU 1000 Km
Densité	0,8839	0,8849	0,8857	0,8863	0,8876	0,8793	0,8901
Viscosité à 40° C (cst)	95,79	93	92,47	91,12	90,90	153,84	97
Viscosité à 100° C (cst)	10,71	10,40	10,33	10,22	10,01	17,04	11,42
Indice de viscosité	103,50	102,01	101,52	101,08	98	119,42	111,67
carbone conradson (% Pds)	1,39	1,44	1,65	1,74	1,96	0,668	2,14
Couleur (% T)	33	28	25	23	20	99	20
Temps (h)	4	7	25	47	70	-	-

III-4-3 - Troisième expérience :

Nous avons travaillé avec une colonne de 1,2 cm de diamètre. Les conditions opératoires sont résumées comme suit :

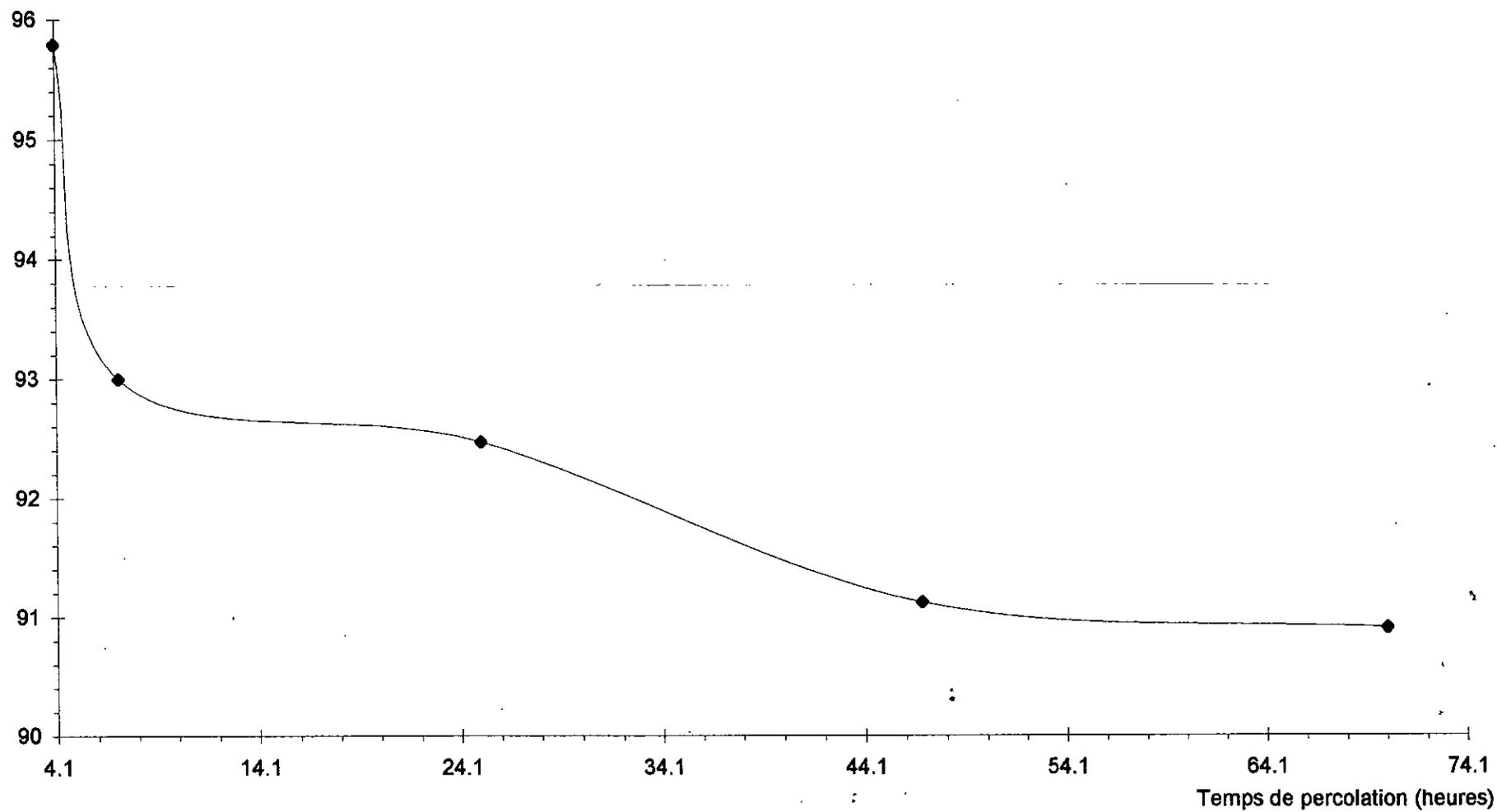
- Diamètre de la colonne : 1,2 cm

Variation de la densité de HR3 en fonction du temps de percolation



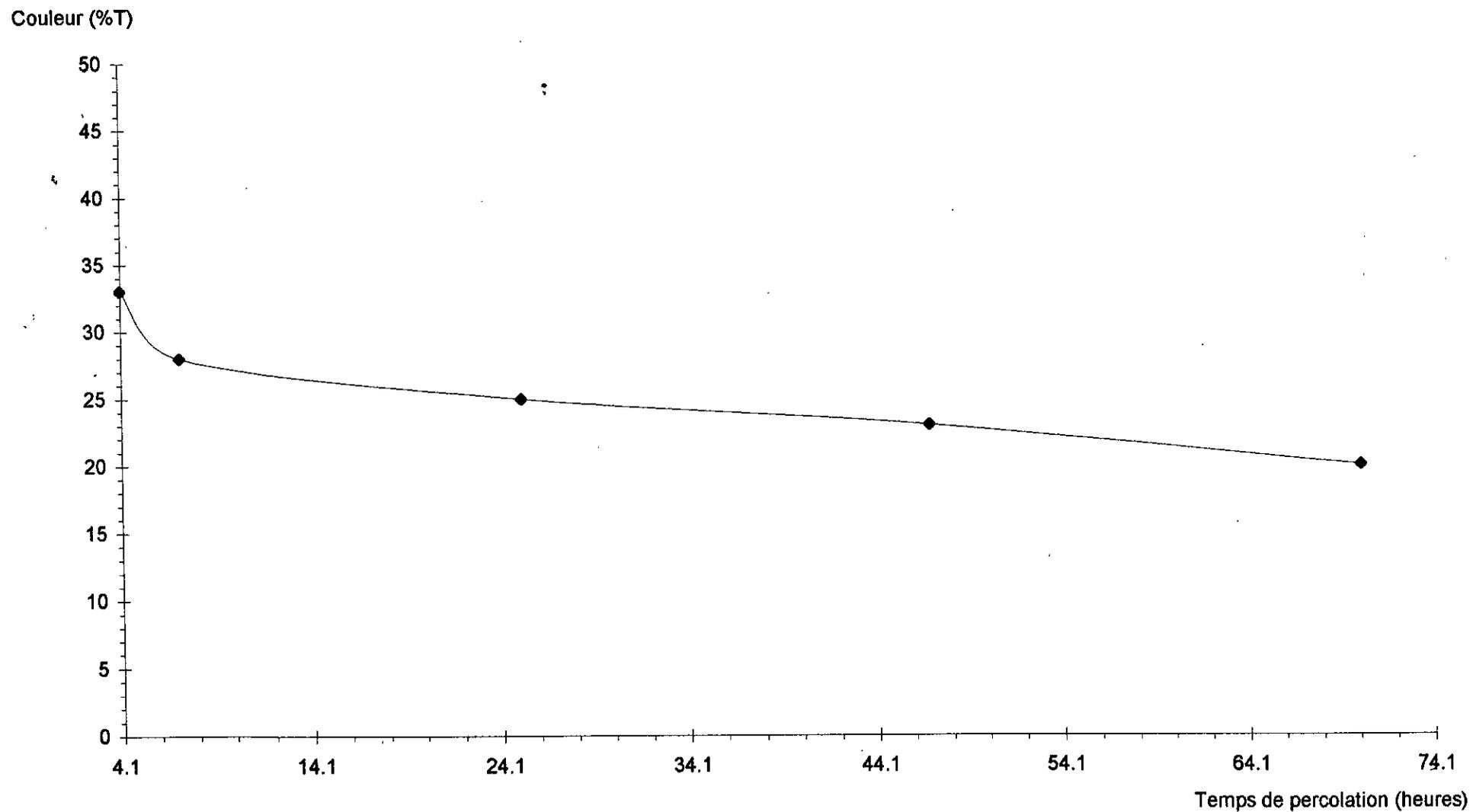
Variation de la Viscosité à 40°C de HR3 en fonction du temps de percolation

Viscosité (cst)



- 100 -

Variation de la Couleur (% T) de HR3 en fonction du temps de percolation



- Quantité de bentonite : 50 g
- Hauteur du lit : 40 cm
- Température d'expérience : 20° C
- Quantité d'huile percolée : 150 ml

L'analyse des échantillons recueillis a donné les résultats présentés dans le tableau n° 25

Tableau n° 25 : Caractéristiques physico-chimiques de HR4

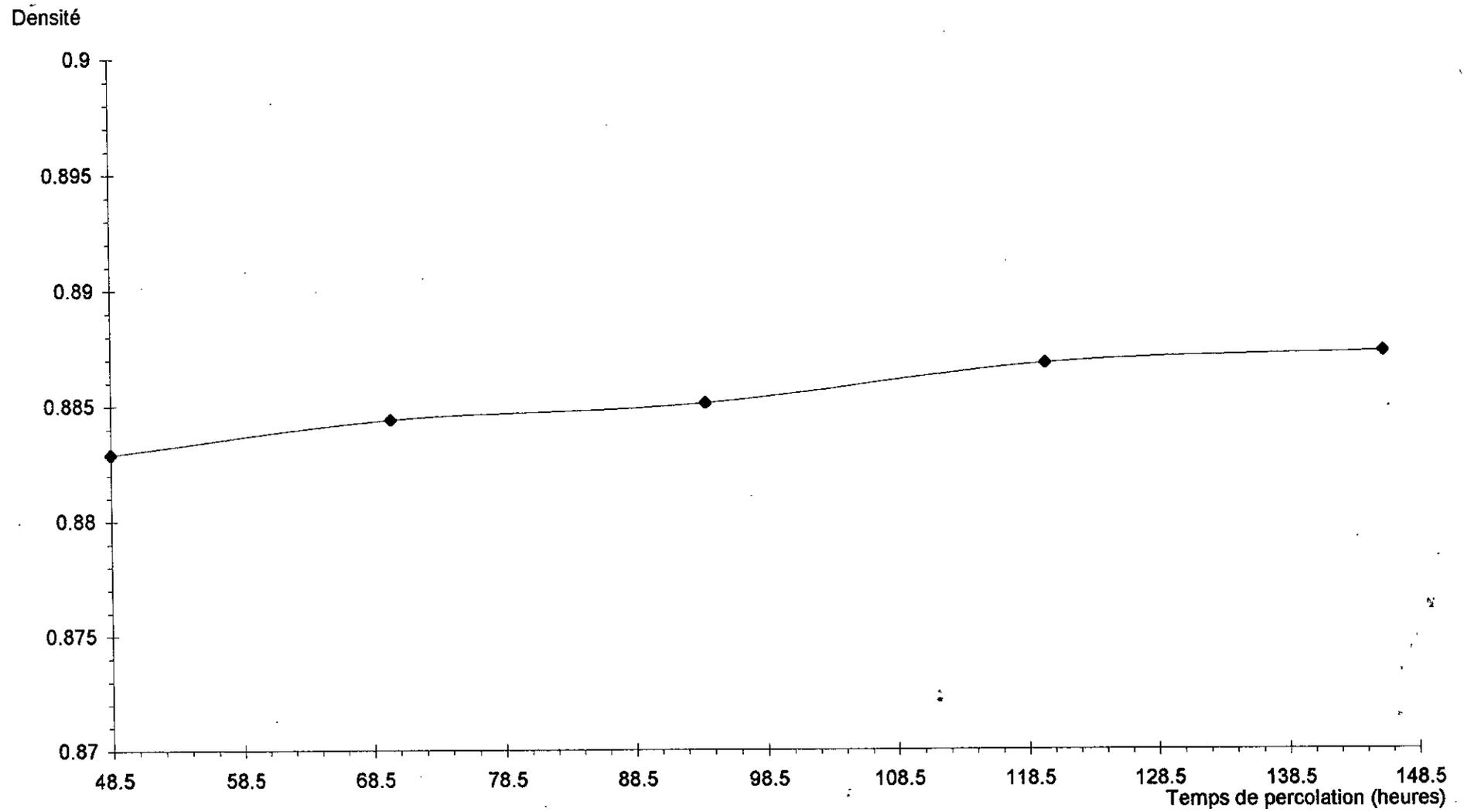
Caractéristique	HR4.1	HR4.2	HR4.3	HR4.4	HR4.5	HN	HU 1000 Km
Densité	0,8829	0,8844	0,8851	0,8868	0,8873	0,8793	0,8901
Viscosité à 40° C (cst)	95,85	93,93	93,03	91,20	90,60	153,84	97
Viscosité à 100° C (cst)	10,75	10,40	10,24	10,10	10,04	17,04	11,42
Indice de viscosité	104,04	100,85	99,28	99,21	98,95	119,42	111,67
carbone conradson (% Pds)	0,82	0,97	1,59	1,98	2,11	0,668	2,14
Couleur (% T)	34	29	26	25	20	99	20
Temps (h)	48	70	94	120	146	-	-

III-4-4 - 4^{eme} expérience :

La colonne se présente comme un tube fin de diamètre égal à 0,9 cm. La hauteur du lit de bentonite est de 1 m

Les conditions opératoires sont les suivantes :

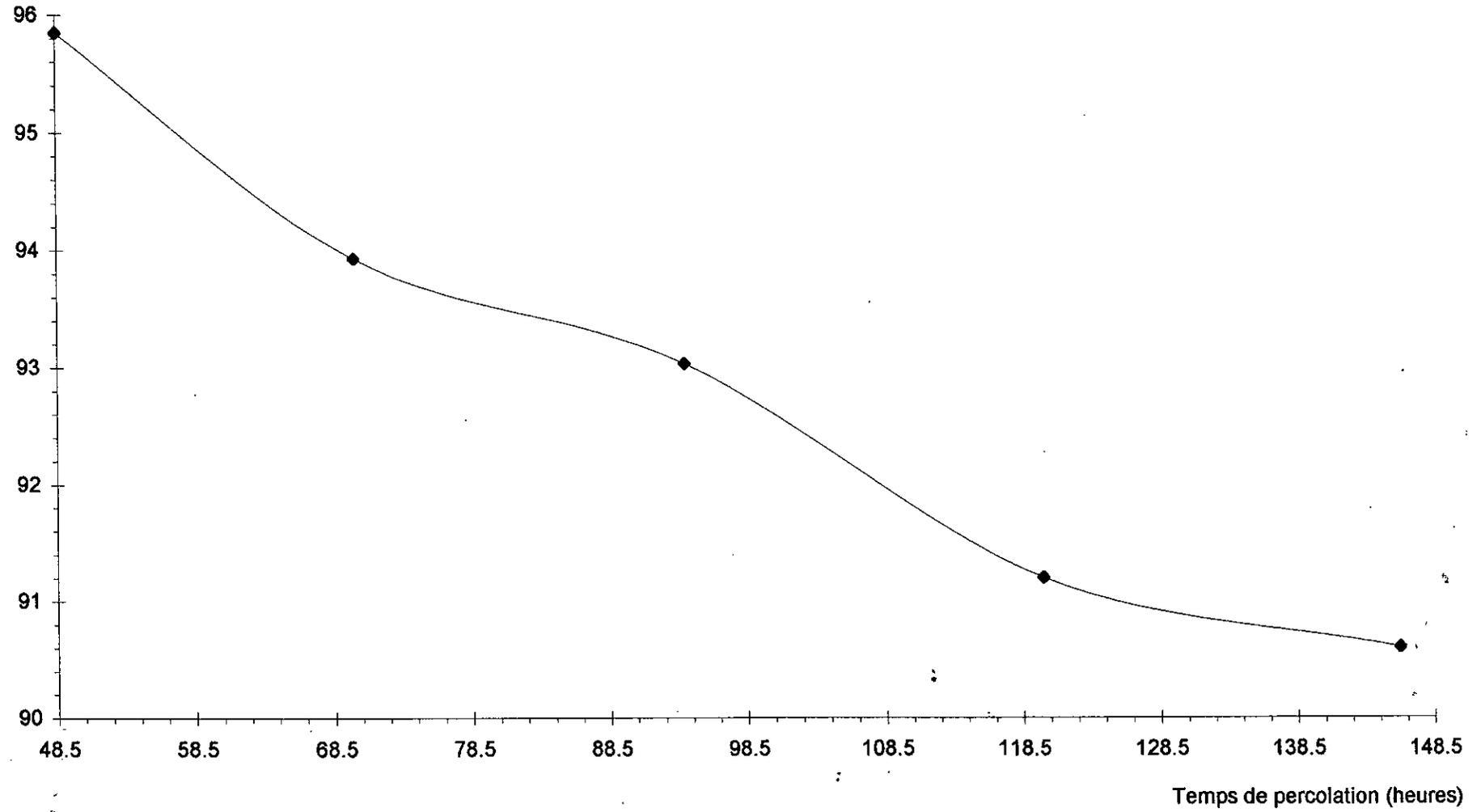
Variation de la densité de HR4 en fonction du temps de percolation



- 103 -

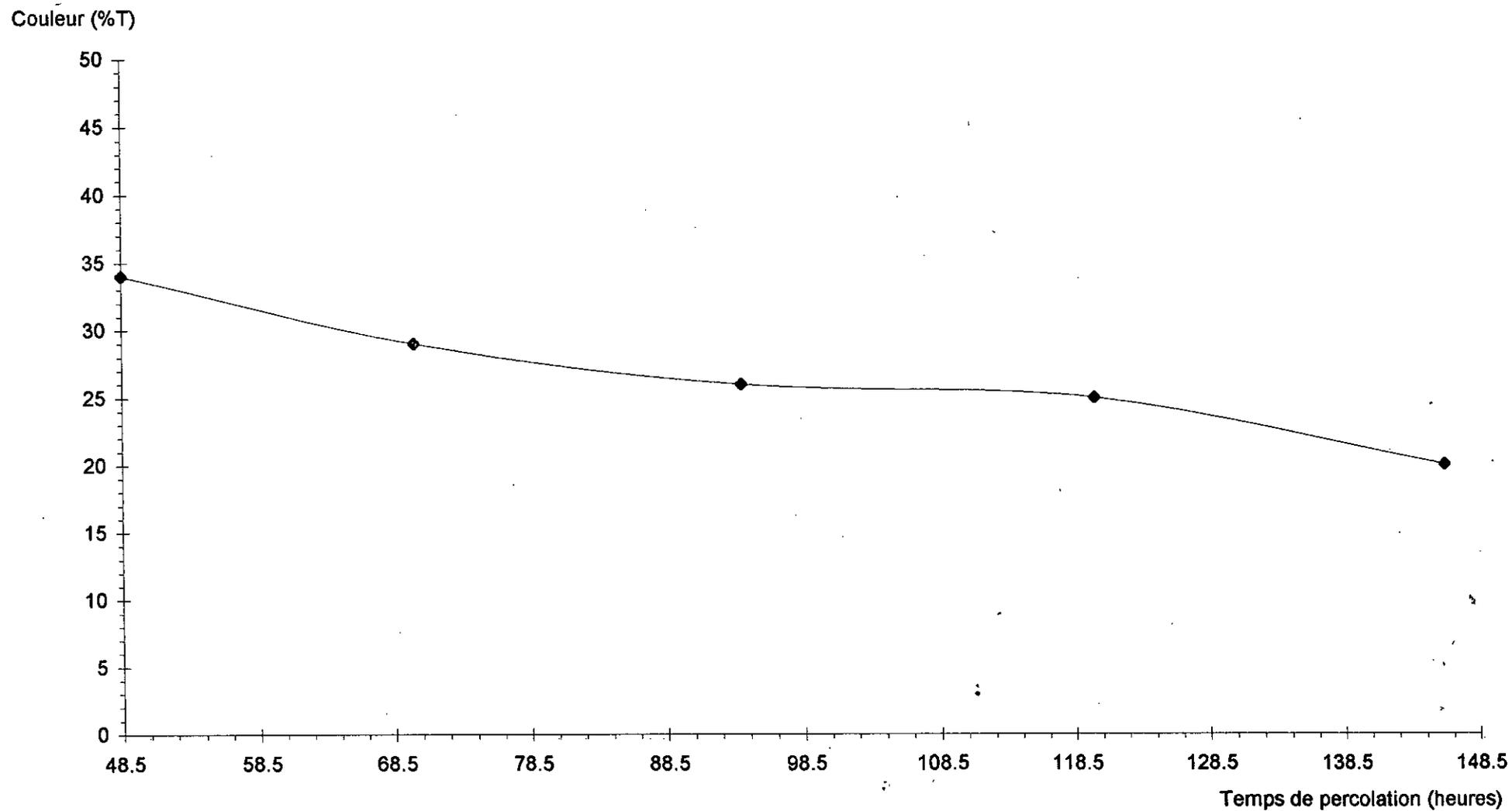
Variation de la Viscosité à 40°C de HR4 en fonction du temps de percolation

Viscosité (cst)



- 104 -

Variation de la Couleur (% T) de HR4 en fonction du temps de percolation



- Diamètre de la colonne : 0,9 cm
- quantité de bentonite : 50 g
- Hauteur du lit : 100 cm
- Température d'expérience : 20° C
- quantité d'huile percolée : 150 ml

Les résultats obtenus sont resumés dans le tableau n° 26.

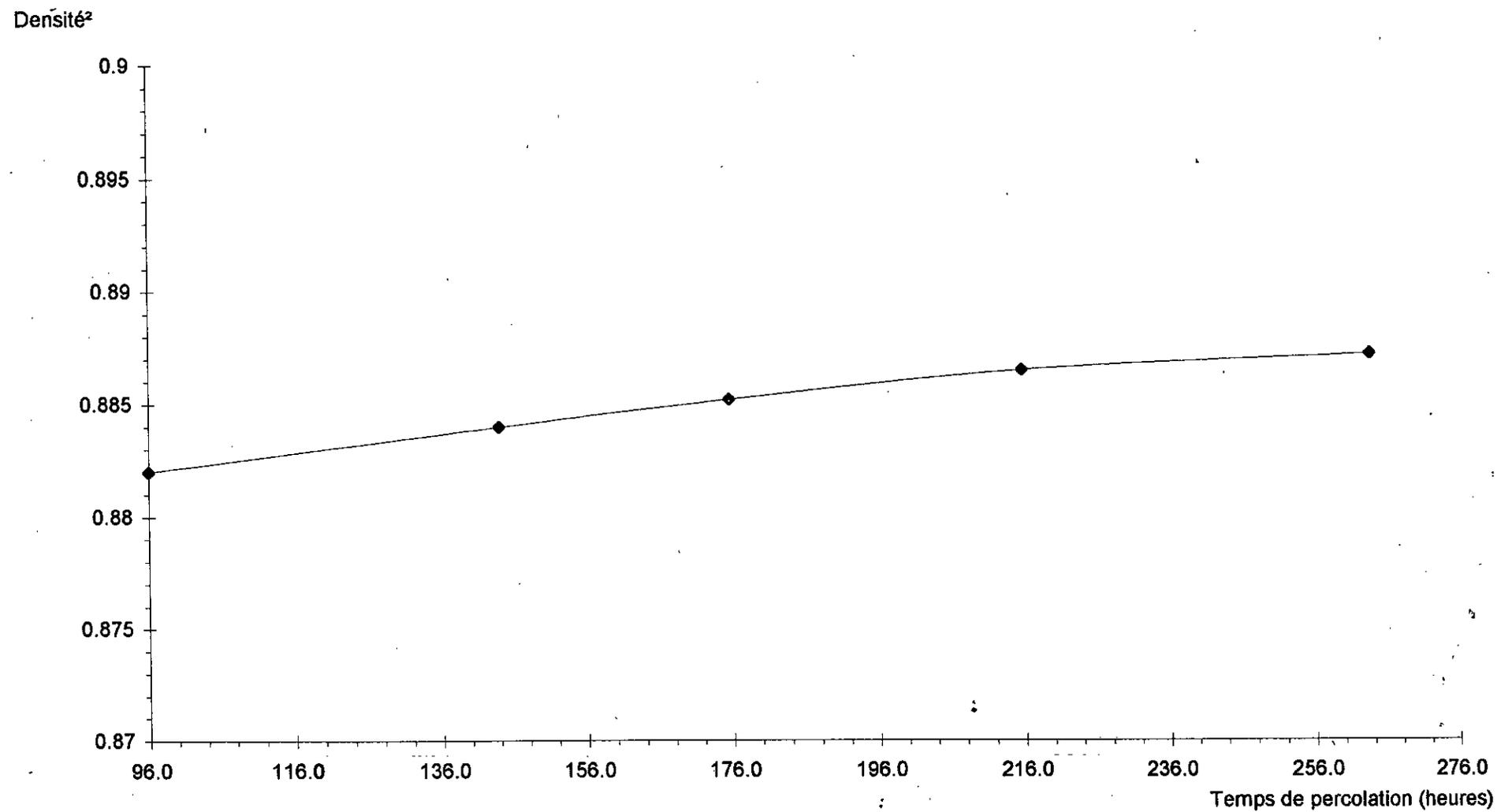
Tableau n° 26 : Caractéristiques physico-chimiques de HR5

Caractéristique	HR5.1	HR5.2	HR5.3	HR5.4	HR5.5	HN	HU 1000 Km
Densité	0,8820	0,8840	0,8852	0,8865	0,8872	0,8793	0,8901
Viscosité à 40° C (cst)	95,94	94,41	93,00	91,80	90,72	153,84	97
Viscosité à 100° C (cst)	10,80	10,58	10,45	10,24	10,10	17,04	11,42
Indice de viscosité	104,68	103,15	102,83	100,87	99,85	119,42	111,67
carbone conradson (% Pds)	0,77	0,97	1,59	1,78	1,94	0,668	2,14
Couleur (% T)	49	44	41	35	22	99	20
Temps (h)	96	144	176	216	264	-	-

Conclusion :

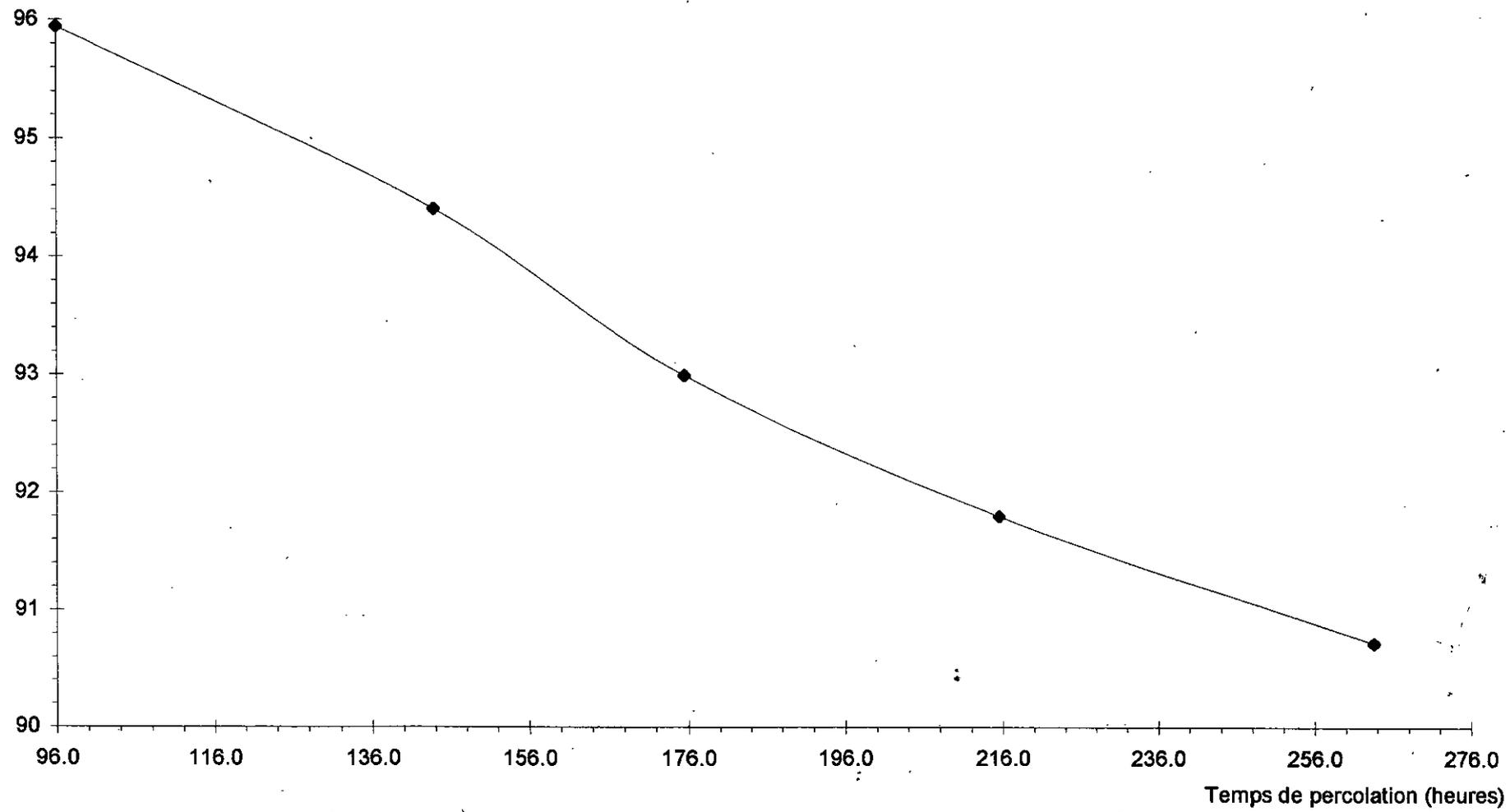
En se basant sur les résultats d'analyse des fractions issues des différentes manipulations, nous constatons une importante amélioration des propriétés physico-chimiques de l'huile usagée, notamment pour les fractions d'huiles régénérées issues de la quatrième expérience.

Variation de la densité de HR5 en fonction du temps de percolation



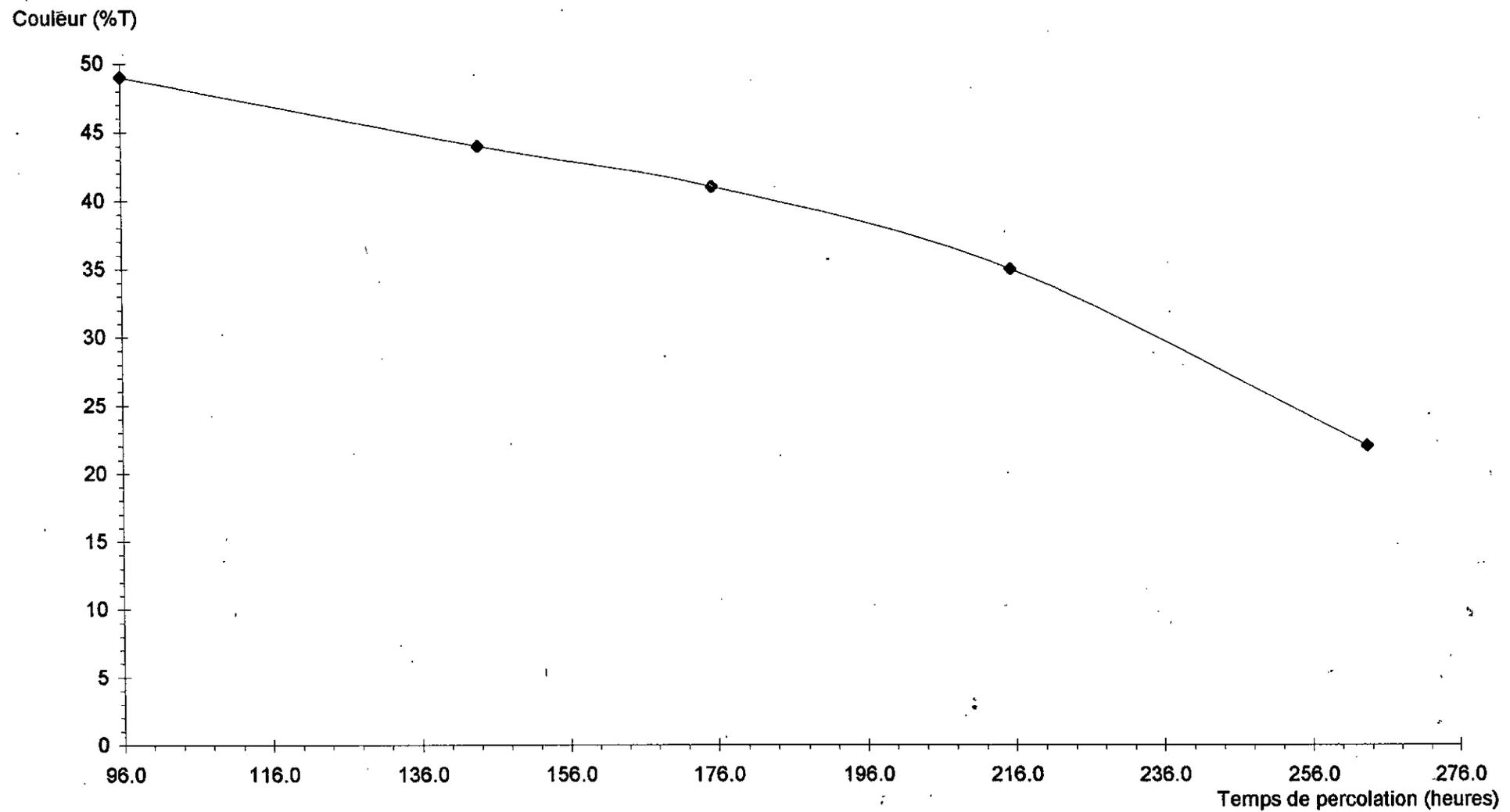
Variation de la Viscosité à 40°C de HR5 en fonction du temps de percolation

Viscosité (cst)



- 108 -

Variation de la Couleur (% T) de HR5 en fonction du temps de percolation



- 109 -

L'augmentation de la hauteur du lit favorise donc l'adsorption d'une plus grande quantité de contaminants. Cependant, les temps de percolation correspondant à des hauteurs de lit élevées sont très longs.

En s'appuyant sur cette constatation, notre choix s'est porté sur la colonne de 1,2 cm de diamètre qui donne une hauteur de lit de 40 cm.

III - 5 Test de percolation d'une huile régénérée :

Les essais de percolation effectués précédemment ont donné des résultats satisfaisants. Cependant pour améliorer ces résultats, nous avons fait un test de percolation d'un échantillon d'huile régénérée (HR4). Les conditions opératoires sont les suivantes :

- Diamètre de la colonne = 1,2 cm
- Quantité de bentonite = 50 g.
- Hauteur du lit = 40 cm.
- Quantité d'huile régénérée = 100 ml.
- Température de l'expérience = 20° C.

Les résultats de l'analyse des fractions recueillies sont résumés dans le tableau n° 27

Tableau n° 27 : Caractéristiques physico-chimiques de HR6

Caractéristique	HR6.1	HR6.2	HR6.3	HR6.4	HN SAE 20W50	HU 1000 Km
Densité	-	0,8825	0,8841	0,8865	0,8793	0,8901
Carbone conradson (%Pds)	0,80	0,88	0,98	1,27	0,668	2,14
Couleur (%T)	54	43	40	32	99	20
Temps (h)	21	42	67	92	-	-

Commentaire :

Nous remarquons une importante amélioration des propriétés physico-chimiques de l'huile régénérée. En effet, les valeurs de la densité et du carbone conradson diminuent considérablement par rapport aux valeurs obtenues lors de la première percolation de l'huile usagée. De même, le pourcentage de transmission connaît une importante augmentation notamment pour les premiers échantillons. Une deuxième percolation d'une même huile usagée permet donc d'obtenir une huile régénérée présentant une meilleure qualité.

III - 6 Test de percolation avec bentonite activée chimiquement :

Pour la détermination de la meilleure terre activée, nous avons fait appel aux caractéristiques les plus importantes de l'huile et qui sont : la densité, le carbone conradson et la couleur. Nous avons effectué l'essai de percolation de l'huile usagée dans une colonne de 1,2 cm de diamètre. Les conditions opératoires sont les suivantes :

- Diamètre de la colonne = 1,2 cm.
- Quantité de bentonite activée chimiquement = 50 g.
- Hauteur du lit = 40 cm

- Quantité d'huile percolée = 150 ml.
- Température de l'expérience = 20° C.

L'analyse des échantillons d'huiles régénérées recueillis en fonction du temps de percolation a donné les résultats présentés dans le tableau n° 28

Tableau n° 28 : Caractéristiques physico-chimiques de HR7.

Caractéristique	HR7.1	HR7.2	HR7.3	HR7.4	HN SAE 20W50	HU 1000 Km
Densité	0,8821	0,8838	0,8871	0,8885	0,8793	0,8901
Carbone conradson (%Pds)	0,78	0,85	0,94	1,42	0,668	2,14
Couleur (%T)	65	45	27	25	99	20
Temps (h)	4	23	71	95	-	-

Commentaire :

En comparant les résultats du tableau n° 28 avec ceux du tableau n° 25 (obtenus lors de l'essai de percolation effectué avec de la bentonite activée thermiquement), nous remarquons une amélioration des propriétés physico-chimiques de l'huile usagée notamment le pourcentage de transmission qui passe de 34% à 65%.

L'amélioration de la capacité sorptionnelle des bentonites traitées par les acides se traduit par une augmentation de la surface spécifique, phénomène qu'on peut attribuer au développement de la porosité, par suite du départ d'eau de mouillage, de carbonates, d'hydrocarbures de fer...

Variation de la couleur (% T) de HR7 en fonction du temps de percolation (heures)

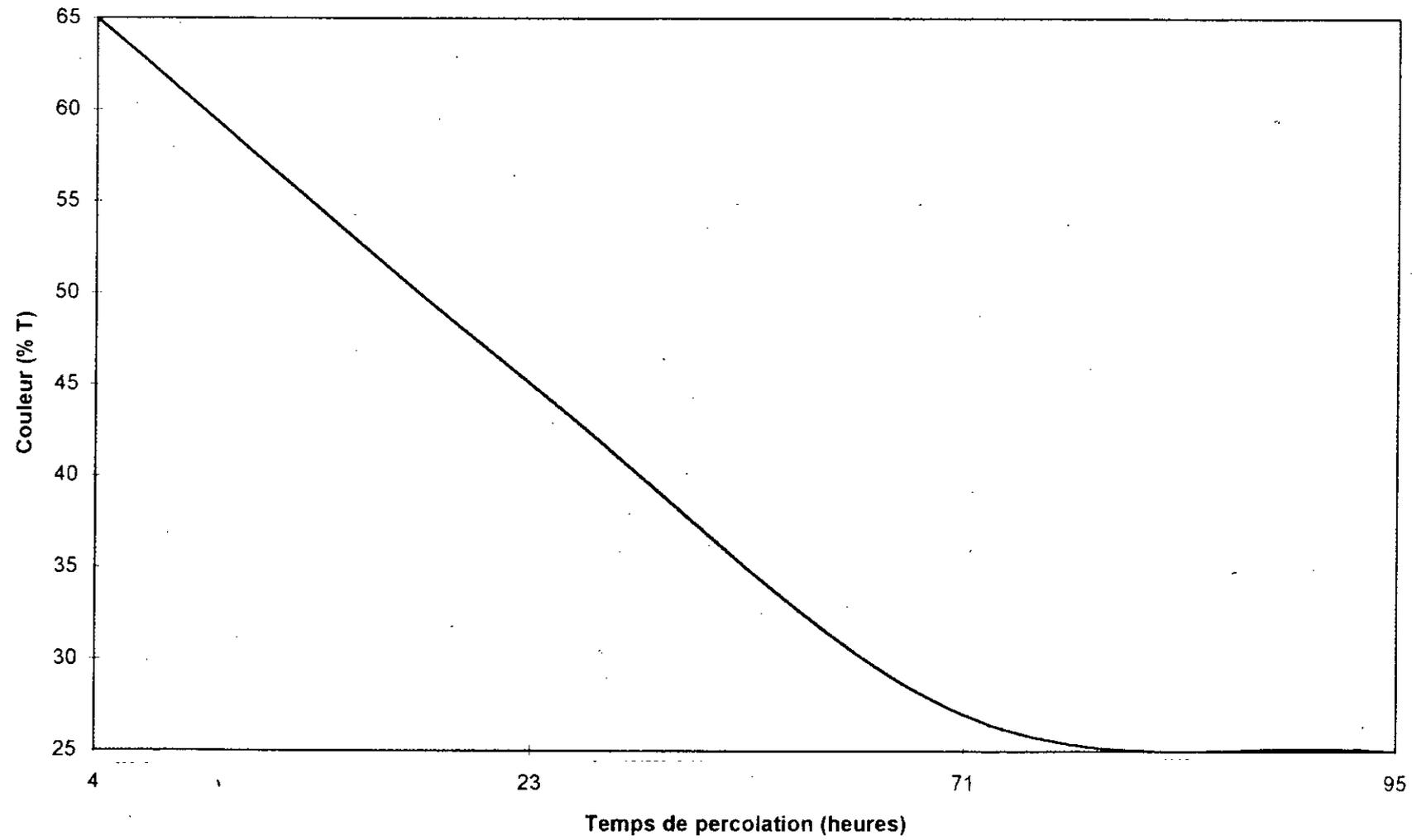
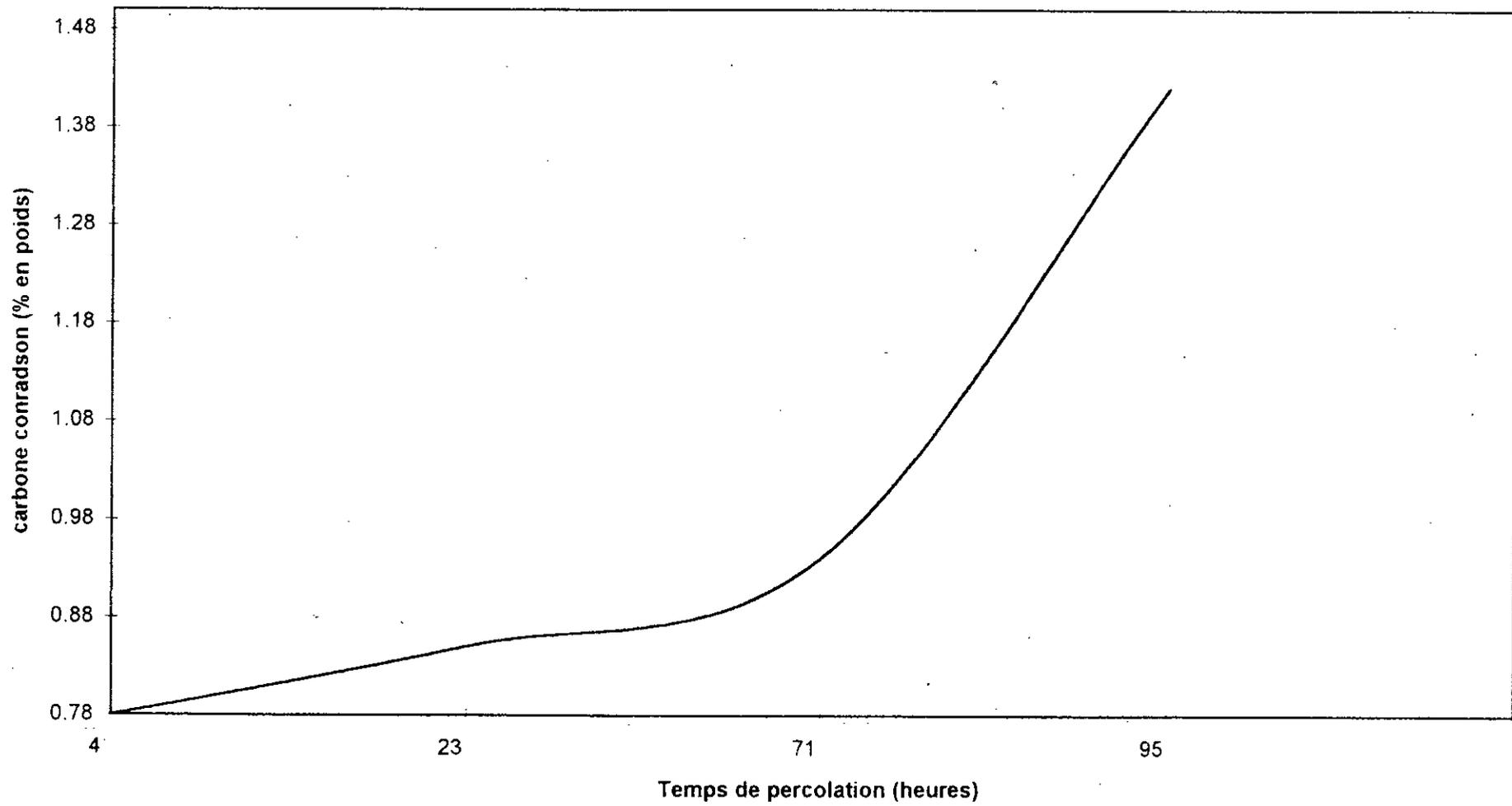


Fig n° 8 : Variation de la teneur en carbone conradson (% en poids) de HR7 en fonction du temps de percolation



III - 7 Analyse des métaux en trace dans l'huile régénérée

L'analyse des métaux en trace dans l'huile régénérée a pour but d'estimer la capacité sorptionnelle des bentonites activées thermiquement et chimiquement. Dans cette étude, nous avons pris uniquement en considération le cuivre, le fer, le zinc et le magnésium. La méthode que nous avons adoptée pour doser ces métaux est celle par absorption atomique. Pour réaliser cette étude, Nous avons utilisé les échantillons suivants :

- L'échantillon « HR4 » recueilli lors de l'essai de percolation effectué dans une colonne de 1,2 cm de diamètre et utilisant comme adsorbant de la bentonite activée thermiquement.
- L'échantillon « HR7 » recueilli lors de l'essai de percolation effectué dans une colonne de 1,2 cm de diamètre et utilisant comme adsorbant de la bentonite activée chimiquement.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant : les unités sont en PPM.

Tableau n° 29 : Analyse des métaux en trace contenus dans HR4 et HR7.

Métaux	Cu	Fe	Zn	Mg
HN SAE 20W50	-	-	3,16	-
HU 1000 Km	-	0,55	3,39	1,33
HR4	-	0,50	6,19	1,10
HR7	-	0,38	2,69	0,91

Commentaire :

L'analyse des métaux révèle :

- Une diminution de la teneur en fer, en zinc et en magnésium de l'échantillon HR7.
- Une diminution relativement faible de la teneur en fer et en magnésium de l'échantillon HR4. Par contre, on note une augmentation de la teneur en zinc.

De ces observations, il ressort clairement que l'utilisation de la bentonite activée chimiquement permet d'abaisser considérablement la teneur en métaux contenus dans l'huile usagée. L'amélioration de la capacité sorptionnelle des bentonites traitées par les acides est due essentiellement à la formation des (bentonite-H⁺) qui résulteraient de la modification des liaisons octaédriques de la couche centrale formée de quatre atomes d'aluminium. La modification de la structure de la bentonite entraîne une adsorption plus importante des ions métalliques ainsi qu'une amélioration du pouvoir décolorant (adsorption des produits d'oxydation).

III -8 Isotherme d'adsorption de l'huile usagée sur de la bentonite activée thermiquement

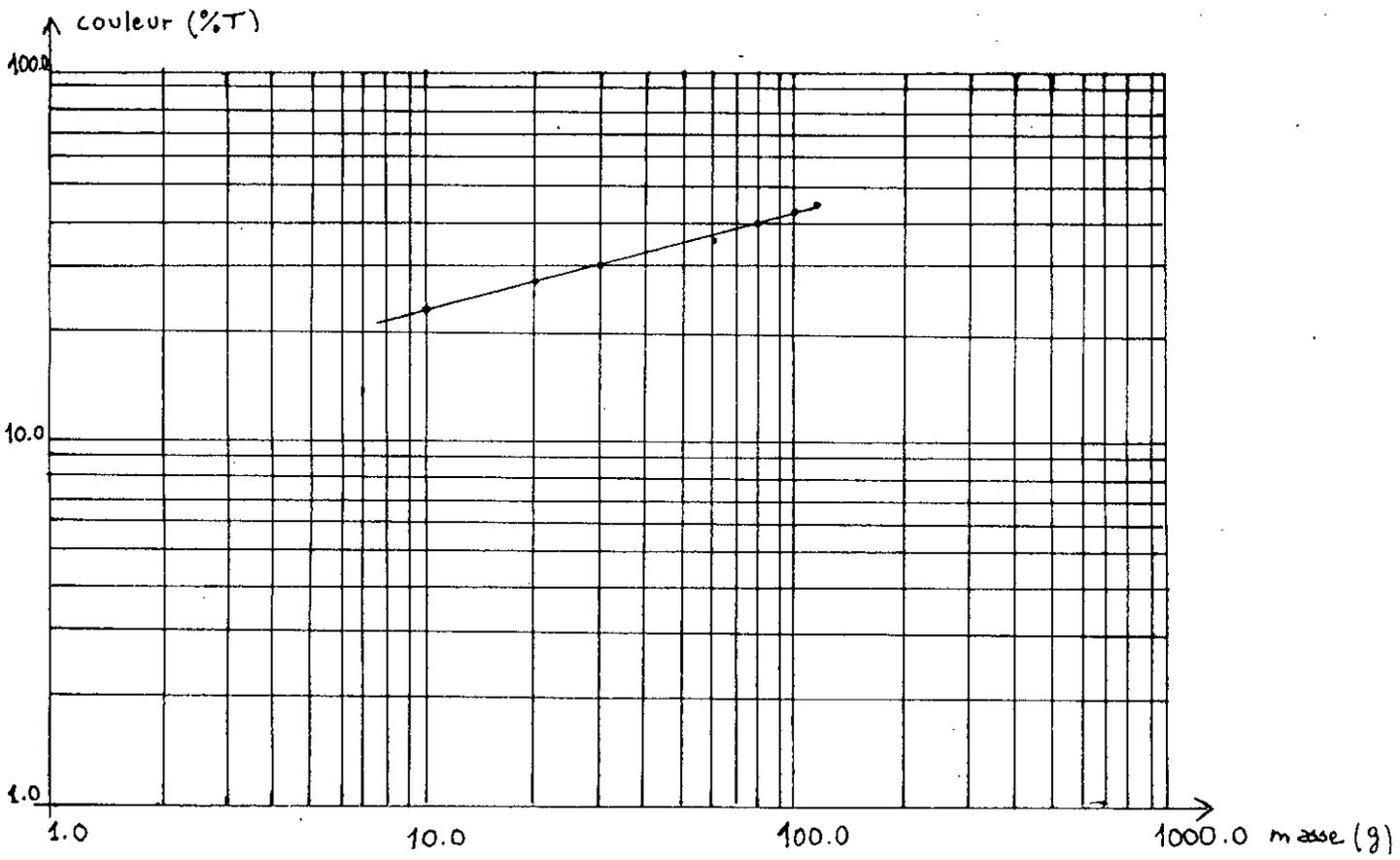
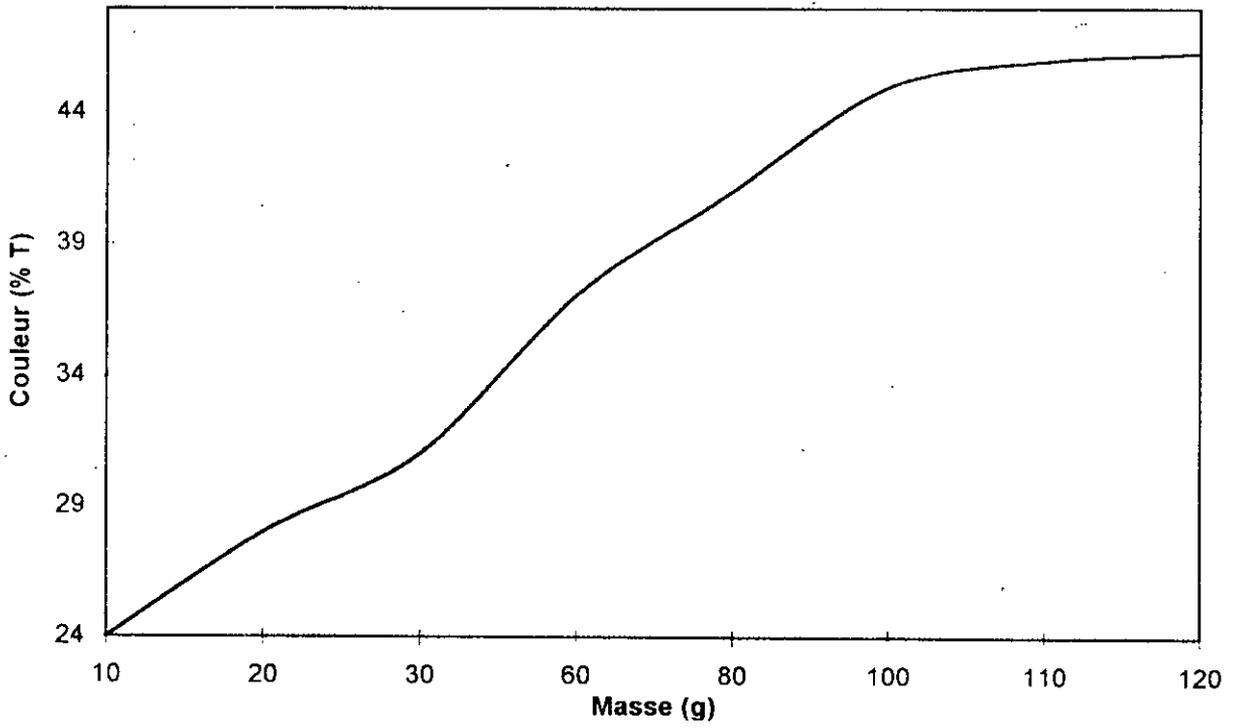
Etant donné qu'il est très difficile d'évaluer les masses d'impuretés adsorbées par la bentonite, nous avons étudié l'évolution de la couleur de l'huile en fonction de la proportion d'adsorbant employé.

procédure expérimentale:

Nous avons travaillé sur quatre colonnes de même diamètre (1,2 cm) avec des quantités de bentonite variant de 20 à 120 g. La température de l'expérience a été fixée à 20° c. Le suivi de la couleur par le biais du pourcentage de transmission a donné les résultats présentés dans le tableau n° 30 ..

Tableau n° 30 : Evolution de la couleur en fonction de la quantité de bentonité employée.

quantité de bentonite (g)	10	20	30	60	80	100	110	120
hauteur du lit (cm)	9	17	27	50	75	82	92	101
couleur (%T)	24	28	31	37	41	45	46	46,3



Evolution de la couleur en fonction de la quantité de bentonite employée

Commentaire :

En traçant sur un papier à échelle logarithmique, la courbe de la couleur en fonction de la quantité de bentonite, nous obtenons une droite ce qui vérifie la loi de Freundlich. L'isotherme obtenue est de type " L ". Ce type d'isotherme est obtenu quand l'adsorption devient de plus en plus difficile lorsque le nombre de sites occupés croît. (convexité de la branche montante de l'isotherme). Les molécules ne sont pas orientées verticalement sur le substrat. Il y a absence d'interactions latérales entre les molécules absorbées. Le palier d'adsorption traduit la saturation de la surface minérale, initialement disponible par l'huile usagée. Nous pouvons expliquer le phénomène d'adsorption de l'huile usagée sur la bentonite de la manière suivante :

Les structures polyaromatiques condensées s'adsorbent préférentiellement sur la surface minérale avant saturation (rôle des électrons π des plages aromatiques, des composés polaires propres à ces structures, de la masse élevée des molécules qui les rend moins facilement désorbables après l'adsorption initiale). La surface saturée par ces composés, en grande partie issus des asphaltènes et d'une fraction des résines, adsorbe par la suite des composés plus légers et moins polaires qui viennent en quelque sorte reconstituer sur la surface, la structure de l'huile usagée. la surface est alors saturée en huile usagée et la monocouche est dépassée. [24]

Conclusion :

L'adsorption de l'huile usagée sur la surface de la bentonite peut être considérée comme une interaction de faible énergie entre les plages polyaromatiques de l'huile et les sites polarisants de la surface.

III- 9 Methodes d'expression des données expérimentales et interprétation des résultats

Introduction :

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

Le dimensionnement d'une unité industrielle d'adsorption ne doit se faire qu'avec l'établissement de ces relations. De plus, leurs résolutions nécessitent toujours une étude au laboratoire sur pilote. Les différentes méthodes habituellement proposées peuvent être groupées en deux catégories :

- **La méthode mathématique :**

Elle 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'adsorbat entre les deux phases. La résolution des équations obtenues nécessite toujours des considérations simplificatrices ce qui fait que les solutions trouvées sont des cas limites.

- **La méthode expérimentale :**

On l'appelle aussi méthode de la zone de transfert de matière. Elle ne tient compte que de l'étape prépondérante, c'est-à-dire, là où la résistance au transfert de matière est la plus importante. C'est une méthode simple et efficace qui permet de trouver rapidement des corrélations pour les systèmes d'adsorption.

Plusieurs hypothèses doivent être au préalable vérifiées pour pouvoir développer ce modèle :

- Un lit uniforme
- Un débit volumique et une concentration uniformes pour la phase liquide.

- Pas de changement de phase - énergie d'adsorption négligeable
- Pas d'interactions entre molécules adsorbées.

Evolution des concentrations dans un lit fixe. Onde de saturation [14]

Examinons l'évolution des concentrations dans un lit fixe au cours de l'adsorption. A mesure que le processus se poursuit, les premières couches d'adsorbant se saturent de soluté (C'est-à-dire atteignent un état d'équilibre avec le soluté). Les couches ne fixent donc plus de soluté et ce sont les couches situées en aval qui vont se saturer progressivement. Il y a donc propagation au travers du lit, d'une onde de saturation. Lorsque celle-ci atteint les dernières couches du lit, le soluté commence à apparaître dans l'effluent. On atteint le temps de percée quand la concentration dans l'effluent atteint une certaine valeur. C'est vers ce moment qu'on arrête l'adsorption. toutefois, si on continue d'envoyer le fluide dans la colonne, tout l'adsorbant finit par être en équilibre avec la charge. Le lit entier est saturé. Le temps au bout duquel la concentration de l'effluent est pratiquement égale à celle de la charge est le temps de saturation.

Définition de la zone de transfert de masse :

Si on mesure la concentration de l'effluent et qu'on trace le diagramme de ses variations en fonction du temps, on obtient ce qu'on appelle la courbe de percée. La zone où la concentration varie s'appelle la zone de transfert ou l'onde d'adsorption.

Calcul des différents paramètres de la ZTM [27]

• **Capacité fractionnaire d'un lit : « F »**

La capacité fractionnaire d'un lit mesure l'efficacité d'élimination de l'adsorbat. Elle indique quelle est la fraction solide qui participe au phénomène d'adsorption. On la définit comme étant la quantité d'adsorbat effectivement éliminée par rapport à la capacité potentielle d'élimination de l'adsorbant à l'intérieur de la ZTM.

Calcul de la capacité fractionnaire :

La quantité de produit éliminée par la Z.T.M entre les points de percée et de saturation est déterminée graphiquement à partir de la figure n° 9

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

Q_z : Quantité de produits éliminés par la Z.T.M.

V_s : Volume d'effluent collecté au point de saturation.

V_p : Volume d'effluent collecté au point de percée.

C_o : Concentration de l'influent.

C : Concentration instantanée de l'effluent.

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

$$Q_{\max} = C_o (V_s - V_p) = C_o V$$

Par conséquent, la fraction d'adsorbant, à l'intérieur de la Z.T.M qui participe effectivement au phénomène de transfert est :

$$F = \frac{Q_z}{Q_{\max}} = \frac{\int_{V_p}^{V_s} (C_o - C) dV}{C_o (V_s - V_p)} = \frac{\int_{t_p}^{t_s} (C_o - C) dt}{C_o (t_s - t_p)}$$

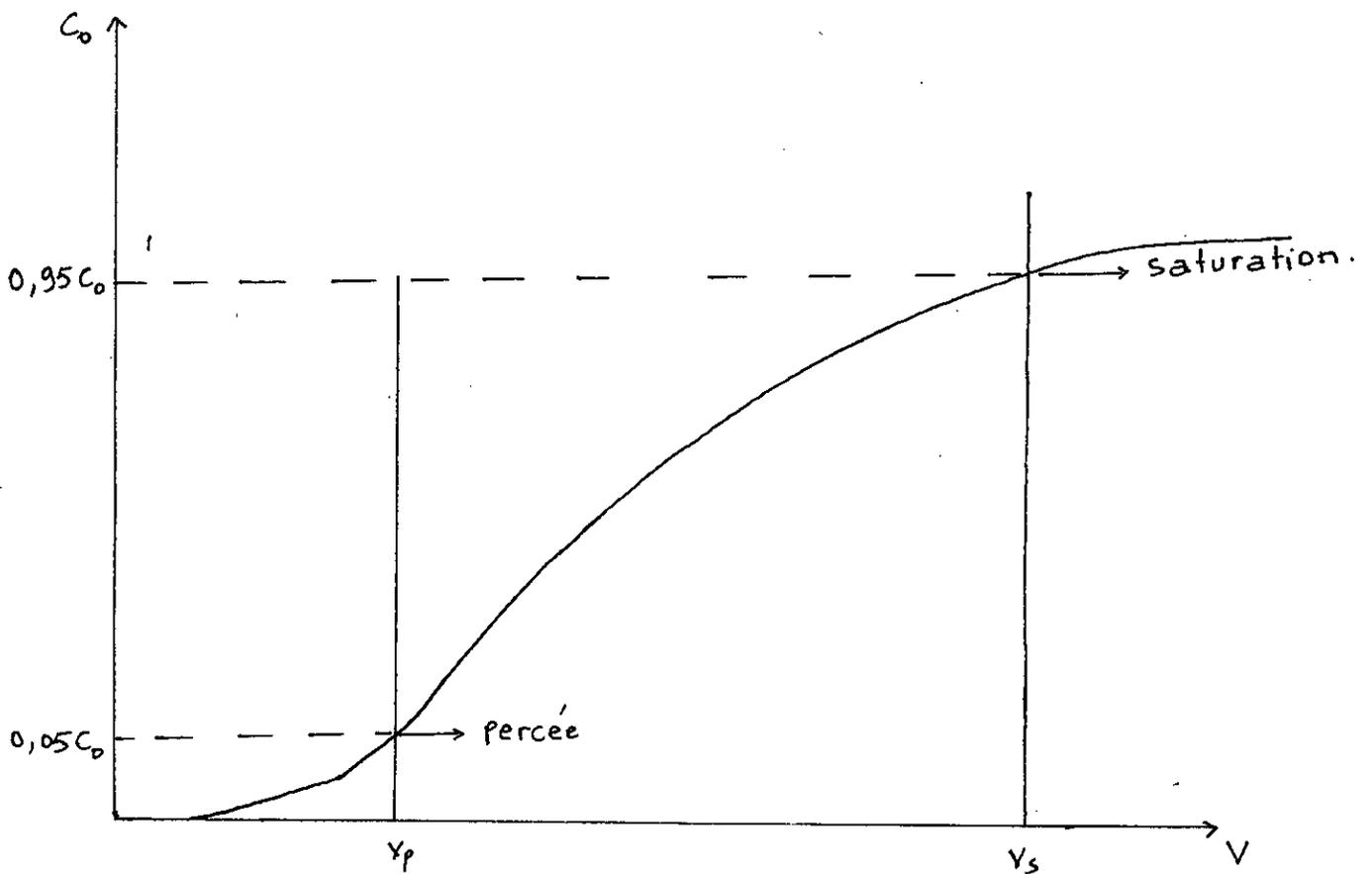


Figure n°9 : Evolution de la concentration de l'effluent en fonction du volume total recueilli

Hauteur de la zone de transfert de matière :

Elle mesure la vitesse d'élimination du soluté par le lit. C'est la zone du lit où s'effectue l'adsorption et où la concentration de l'influent passe de la concentration de percée C_p à celle de saturation C_s . Il est clair que le choix de C_p et C_s sont arbitraires.

Cependant, C_p est habituellement prise comme concentration minimale détectable ou maximale admissible.

La hauteur de la Z.T.M notée H_z peut être déterminée par la relation

$$H_z = U_z \cdot t_z$$

U_z : Vitesse de déplacement de la Z.T.M.

t_z : Temps requis par la z.t.m pour se déplacer de sa propre profondeur, il est proportionnel au volume V_z .

A part sa période de formation, la z.t.m se déplace le long de la colonne avec une vitesse constante égale à :

$$U_z = \frac{H_t}{t_s - t_f}$$

t_f : Temps de formation de la z.t.m.

t_s : Temps pour atteindre la saturation.

La seule inconnue dans l'équation est le temps de formation de la Z.T.M, il peut être estimé de la manière suivante :

- Si $F = 0$ cela veut dire que l'adsorbant est entièrement saturé, et le temps de formation de la Z.T.M. est pratiquement égal au temps que met cette dernière à parcourir sa propre profondeur donc $t_f = t_z$
- Si $F = 1$, cela veut dire que l'adsorbant est exempt d'adsorbat et le temps de formation de la z.t.m est extrêmement court et à la limite, peut être considéré comme nul $t_f = 0$

On en déduit une relation simple qui vérifie ces deux conditions et qui permet d'estimer ce temps à savoir :

$$t_f = (1-F) t_z$$

$$\text{Donc } U_z = \frac{H_T}{t_s - t_f} = \frac{H_t}{t_s - (1 - F)(t_s - t_p)}$$

Nous avons $H_z = U_z t_z$

$$\text{Donc } H_z = \frac{H_T(t_s - t_p)}{t_s - (1 - F)(t_s - t_p)}$$

$$H_z = \frac{H_T(t_s - t_p)}{t_p + F(t_s - t_p)}$$

III - 9.1- 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 hauteur de la zone de transfert de matière « H_z ».

a/- Variation des courbes de percée en fonction de la hauteur :

L'analyse des échantillons HR2, HR3, HR4, HR5 nous a permis de tracer les variations de la teneur en carbone conradson en fonction du temps de percolation. Les différents résultats expérimentaux sont représentés sur les figures n° 10, 11, 12, 13

a - 1 - Calcul de la capacité fractionnaire « F » :

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

$$F = \frac{\int_{t_p}^{t_v} (C_o - C) dt}{C_o(t_s - t_p)}$$

C_0 : Concentration de l'influent.

C : Concentration instantanée de l'effluent.

t_p : Temps de percée correspondant à une concentration de l'effluent égale à 0,85 %

t_s : Temps de saturation correspondant à une concentration de l'effluent égale à 95 % de la concentration de l'influent soit 2,03 %

La connaissance de l'évolution du carbone conradson en fonction du temps de percolation nous permet de déterminer les valeurs de la capacité fractionnaire. Un exemple de calcul est donné en annexe n° 4

Fig n° 10 : Variation de la teneur en carbone conradson (% en poids) de HR2 en fonction du temps de percolation

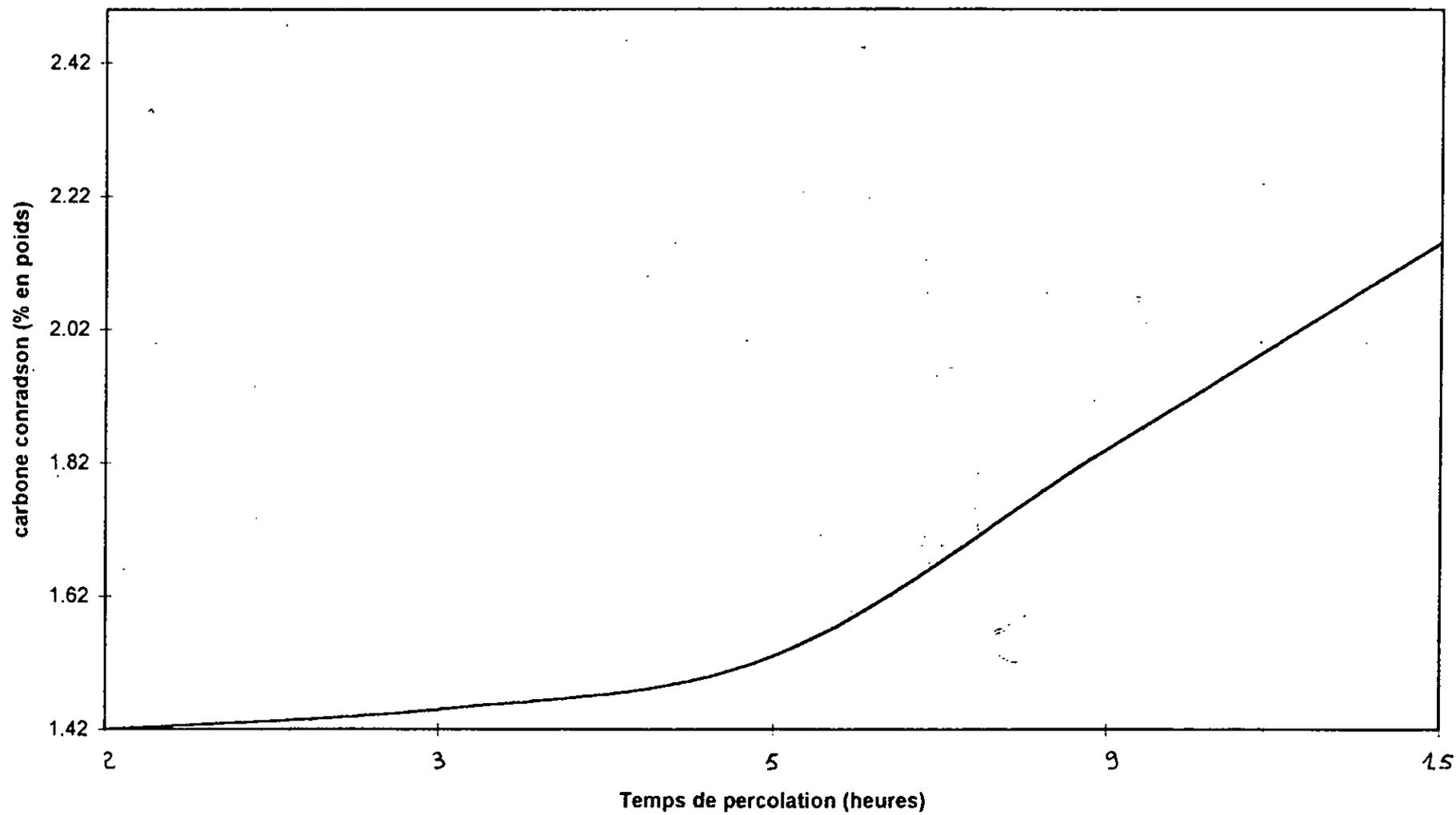


Fig n° 11 : Variation de la teneur carbone conradson (% poids) de HR3 en fonction du temps de percolation

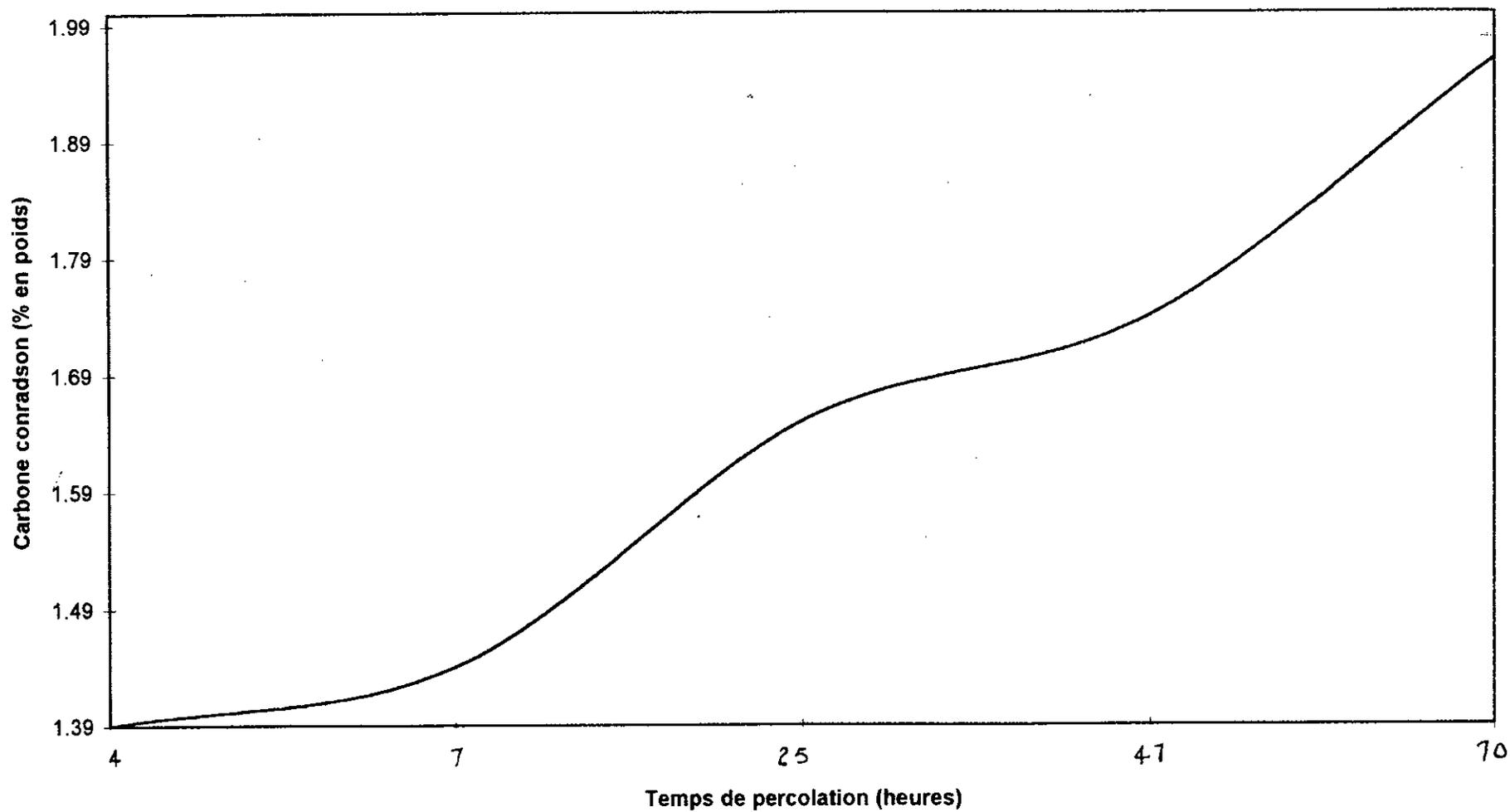


Fig n° 12 : Variation de la teneur carbone conradson (% poids) de HR4 en fonction du temps de percolation

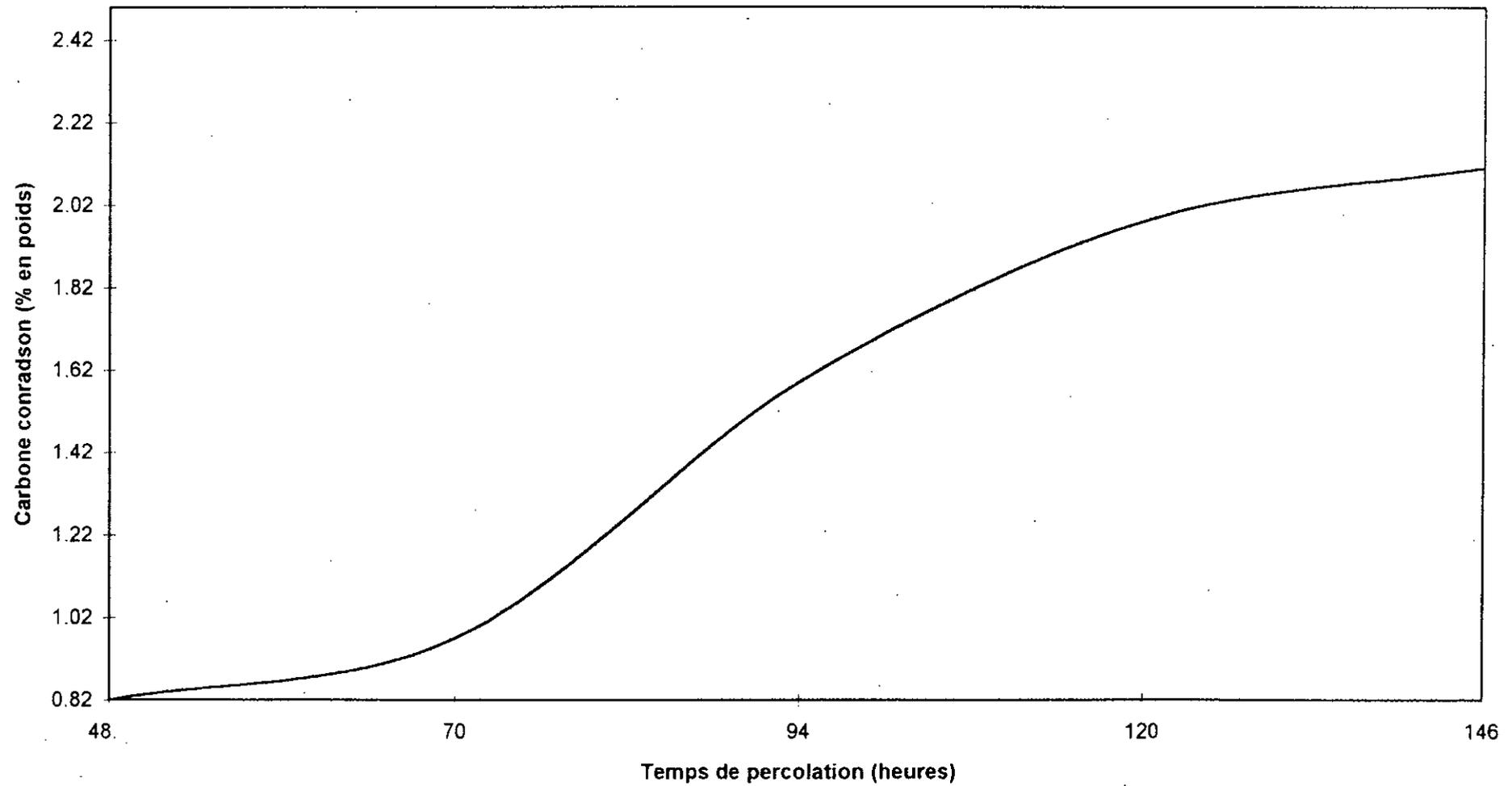


Fig n° 13 : Variation de la teneur en carbone conradson (% en poids) de HR5 en fonction du temps de percolation

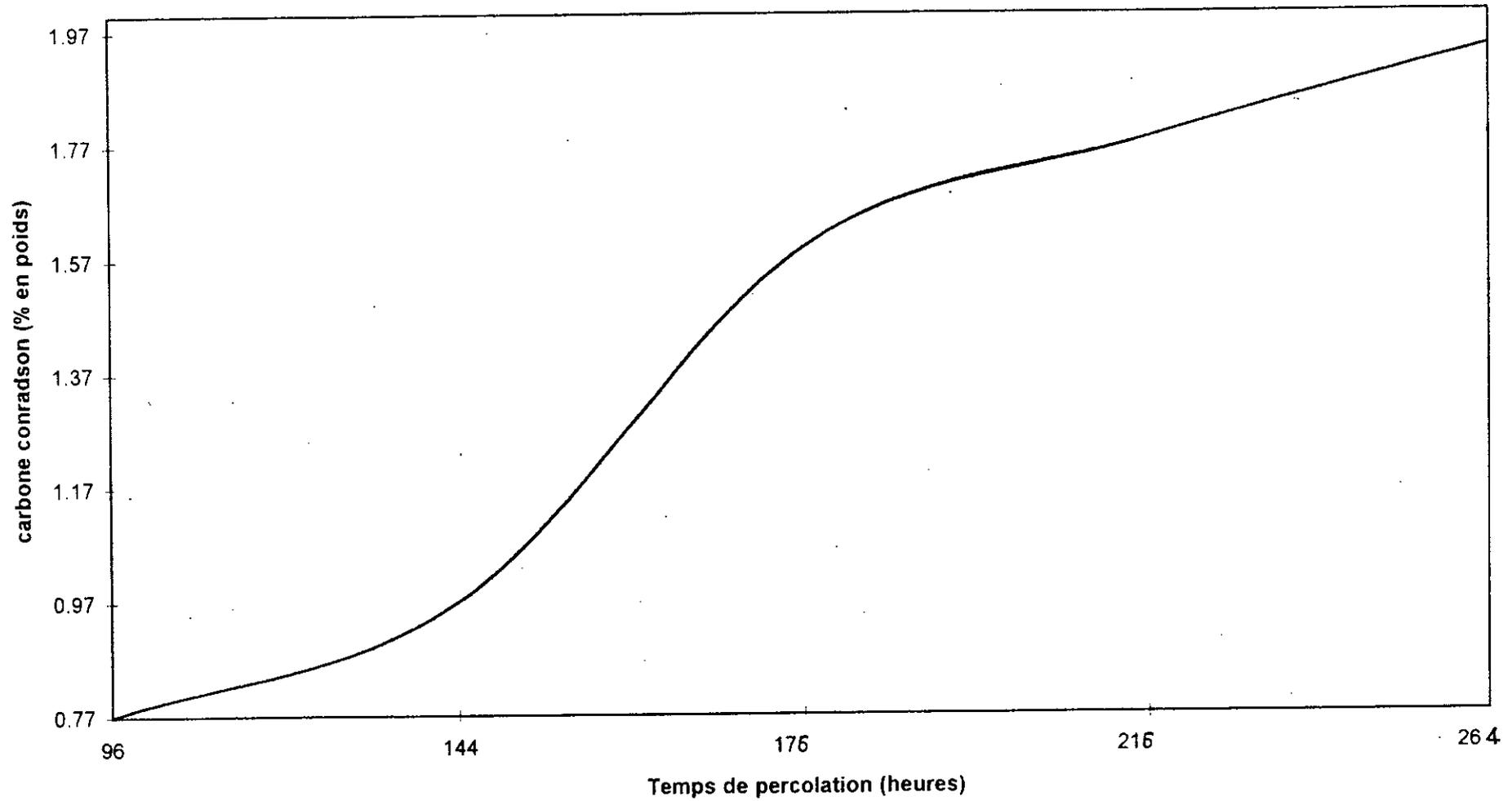


Tableau n° 31 : Variation de la capacité fractionnaire en fonction de la hauteur du lit

Diamètre de la colonne (cm)	2,4	1,8	1,2	0,9
Hauteur du lit (cm)	9,5	21	40	100
F	0,140	0,156	0,272	0,324

Commentaire :

Nous remarquons que la capacité fractionnaire augmente avec la hauteur du lit mais elle tend vers une valeur limite. Ceci est dû au fait qu'en augmentant la hauteur du lit, on permet l'établissement de la zone de transfert de matière et donc on améliore le processus d'adsorption. Mais dès que la ZTM s'établit, la variation de la capacité fractionnaire avec les conditions hydrodynamiques est très faible et à la limite, on peut dire que pour un système travaillant dans des conditions opératoires optimales, la capacité fractionnaire est une caractéristique physique de l'adsorbant.

a/2- Calcul de la hauteur de la ZTM :

La hauteur de la ZTM est considérée comme une vitesse d'adsorption. Plus faible est cette hauteur et plus rapide est la vitesse d'échange. Elle est donnée par la relation :

$$H_z = \frac{H_T(t_s - t_p)}{t_p + F(t_s - t_p)}$$

Les valeurs de H_z sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau n° 32 : Variation de la hauteur de la ZTM en fonction de la hauteur du lit.

Diamètre de la colonne (cm)	2,4	1,8	1,2	0,9
Hauteur du lit (cm)	9,5	21	40	100
Hauteur de la ZTM (cm)	22,35	30,04	39,14	97,76

Commentaire :

La hauteur de la ZTM est un des plus importants paramètres dans la dynamique d'adsorption. Elle mesure la vitesse d'échange du soluté entre phases et par conséquent, plus rapide est cette vitesse, plus efficace est l'adsorption. Les résultats obtenus montrent que la hauteur de la ZTM augmente avec la hauteur du lit. Ceci s'explique par le fait qu'en augmentant cette variable on augmente le temps de séjour des molécules dans la colonne. Si la hauteur de la ZTM est supérieure à la hauteur du lit, le lit dans ce cas est inadapté à l'emploi pour lequel il est destiné.

b/ Variation des courbes de percée en fonction du mode d'activation de la bentonite :

Dans le but d'étudier l'influence du mode d'activation de la bentonite sur la dynamique d'adsorption, nous avons tracé pour une même hauteur ($h = 40$ cm) la variation de la concentration de l'effluent en fonction du temps de percolation. La bentonite a été prise sous deux états : activée thermiquement et activée chimiquement. L'analyse des échantillons HR4 et HR7 a donné les résultats représentés respectivement sur les figures n° 12 et 8

b/1- Calcul de la capacité fractionnaire :

En utilisant la formule précédemment établie, nous avons calculé la capacité fractionnaire des deux échantillons de bentonite. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau n° 33 : Variation de la capacité fractionnaire en fonction du mode d'activation de la bentonite.

Hauteur du lit (cm)	40	40
Echantillon	HR4	HR7
Mode d'activation	Thermique	Chimique
F	0,227	0,342

Commentaire :

Nous constatons d'après ces résultats que la bentonite activée chimiquement est plus performante quant à l'élimination des produits d'oxydation que celle activée thermiquement. Ceci suppose que la bentonite activée chimiquement a une meilleure affinité pour l'adsorbat.

b/2- Calcul de la hauteur de la ZTM :

La connaissance de la hauteur de la ZTM nous permet de caractériser les phénomènes d'échange entre le fluide et l'adsorbant. L'étalement du front de saturation peut être provoqué par les résistances aux transferts internes et externes qui causent des retards à l'établissement de l'équilibre d'adsorption et des perturbations apportées par la diffusion radiale. Les valeurs de H_z sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau n° 34 : Variation de la hauteur de la ZTM en fonction du mode d'activation de la bentonite.

Hauteur du lit (cm)	40	40
Echantillon	HR4	HR7
Mode d'activation	Thermique	Chimique
H_z (cm)	39,140	37,55

Commentaire :

Nous observons une légère diminution de la hauteur de la ZTM ce qui entraîne une augmentation du rendement de la colonne quand la bentonite est activée chimiquement. En effet, l'adsorbant est d'autant plus efficace que l'onde d'adsorption est plus étroite. Pour une charge donnée, plus l'adsorbant est efficace et plus la quantité de fluide traitée au point de percée est grande.

c/ Conclusion :

L'étude de l'influence des différents paramètres sur la dynamique d'adsorption nous a permis de déduire les conclusions suivantes :

- L'augmentation de la hauteur du lit n'a que peu d'effet sur les caractéristiques du système (augmentation faible de la capacité fractionnaire « F »)
- L'utilisation de la bentonite activée chimiquement entraîne une augmentation de l'efficacité d'élimination (diminution de la hauteur de la ZTM).

d/ Détermination de la quantité d'huile usagée traitée au point de percée :

En négligeant la quantité de soluté non adsorbé présent dans la colonne, la quantité de charge traitée au point de percée sera :

$$Q_p = Q_m t_p$$

$$Q_m = \text{Débit moyen de l'effluent.}$$

$$t_p = \text{Temps de percée.}$$

Etant donné que l'écoulement se fait par gravité, nous avons calculé une valeur moyenne du débit à partir des courbes représentant les variations du débit instantané en fonction du temps de percolation. Le débit est donné par la formule suivante :

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

$$Q_i : \text{Débit volumique instantané.}$$

En se basant sur les résultats précédemment obtenus, nous allons considérer la colonne qui présente le meilleur rendement :

Diamètre de la colonne : 1,2 cm

Hauteur du lit : 40 cm.

Adsorbant : bentonite activée chimiquement.

• **Calcul du débit moyen (ml / h) :**

L'évolution du débit en fonction du temps de percolation est donnée dans le tableau n°35

Tableau n° 35 : Variation du débit en fonction du temps de percolation :

Q (ml/h)	0,263	0,075	0,055
temps(h)	23	71	95

La figure n° 14 nous permet de calculer graphiquement la valeur du débit moyen de l'effluent. Nous trouvons que $Q_m = 0,130$ ml / h.

Connaissant le temps de percée, nous déduisons alors Q_p :

$$Q_p = 0,130 \times 23 = 3 \text{ ml.}$$

III - 9 - 2 Conclusion :

Au cours des expériences effectuées, nous avons déterminé les différents paramètres caractérisant le phénomène d'adsorption à savoir la capacité fractionnaire de l'adsorbant et la hauteur de la ZTM susceptible de fournir un produit en quantité et pureté données, à un débit fixé. Les résultats obtenus nous ont permis de déduire les conditions optimales de travail. La colonne qui présente le meilleur rendement a les caractéristiques suivantes :

Diamètre de la colonne = 1,2 cm.

Adsorbant : bentonite activée chimiquement.

Hauteur du lit : 40 cm

Les calculs effectués montrent que pour un débit d'effluent (huile régénérée) égal à $0,130 \text{ ml / h}$, la quantité de charge à traiter susceptible de fournir un produit de concentration égale à $0,85 \%$ est de 3 ml . Le temps au bout duquel nous recueillons l'échantillon d'huile régénérée est de 23 heures .

Le but de la présente étude est donc l'évaluation de l'influence de certains paramètres intervenant dans le processus d'adsorption de l'huile usagée sur la bentonite. Les résultats obtenus peuvent être ajoutés aux différents critères de dimensionnement pour optimiser le système.

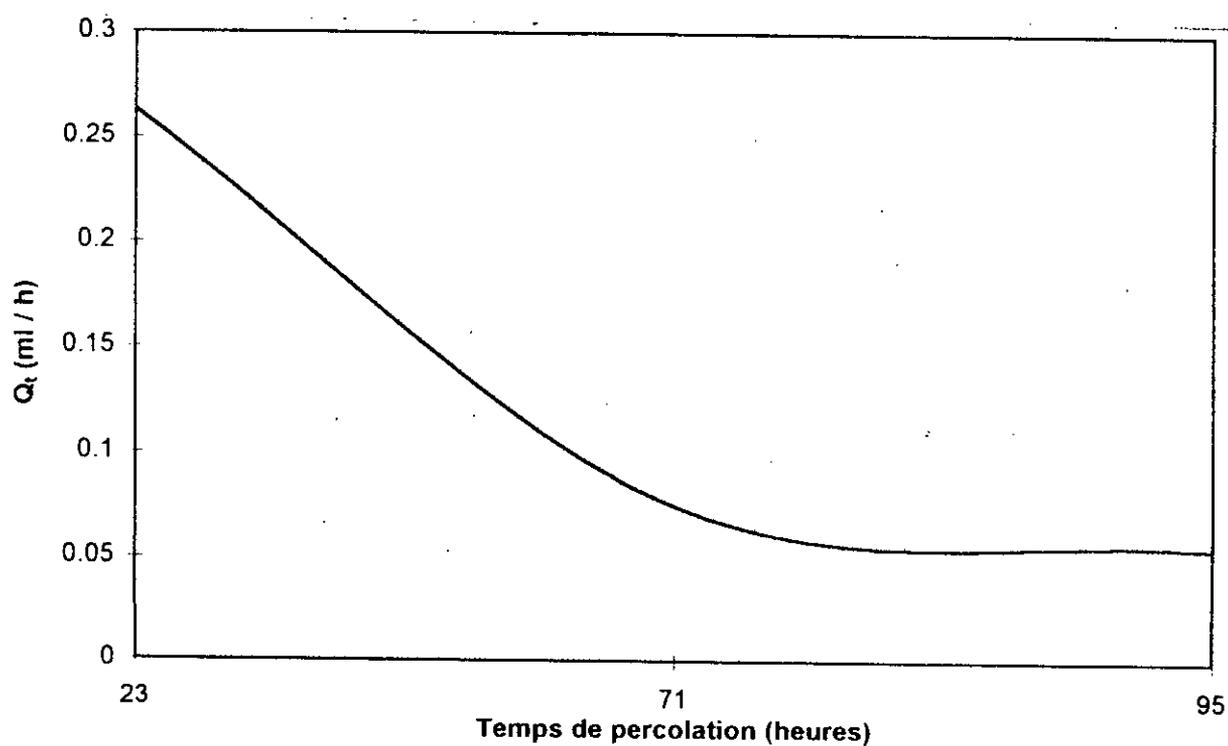


Figure n° 14 : Variation de débit de l'effluent en fonction du temps de percolation

IV

Incorporation de l'huile régénérée dans le fuel lourd

Introduction : [1] [30]

Les fuels lourds sont utilisés dans les moteurs diesel lents, du type de ceux montés sur les navires et également pour les installations de chauffage de toutes puissances, c'est à dire que leur combustion est réalisée soit au moyen d'injecteurs, soit dans des brûleurs. Selon la taille de l'appareil utilisateur, il ya lieu d'employer un fuel oil plus ou moins lourd. Les spécifications des fuels lourds algériens sont présentés en annexe n°5.

Dans le cadre de ce travail, nous avons étudié la faisabilité de mélanger de l'huile régénérée au fuel d'exportation. La valorisation de l'huile régénérée sous forme de fuel ne représente pas un intérêt économique certain, mais pourrait constituer une alternative intéressante dans une conjoncture d'exportation défavorable pour l'huile usagée (absence de marché, surstockage...)

Methodologie :

Dans le but de déterminer le taux d'huile régénérée pour lequel le fuel reste conforme aux spécifications, nous avons considéré quatre mélanges de fuels contenant respectivement 5, 10, 15 et 20 % d'huile régénérée. Nous avons par la suite, déterminé les valeurs des propriétés physico-chimiques des bases et des mélanges fuel- huile régénérée. Les résultats obtenus sont résumés dans les tableaux suivants :

Tableau n° 36 - Analyse des bases :

Caractéristique	Fuel lourd	huile régénérée
Densité	0,9157	0,8849
Viscosité à 50 c° (CST)	80,75	66,21
Point d'écoulement (C°)	14	-21
Teneur en eau (%v)	0,07	0,02

Residu conradson (%PDS)	3,43	1,41
Teneur en soufre (%PDS)	0,316	0,125

Tableau n° 37 - Analyse des melanges huile regénérée- fuel lourd :

% Volumique d'huile regénérée	5	10	15	20
Densité	0,9144	0,9137	0,9089	0,9052
viscosité à 50° C (CST)	79,73	77,50	76,75	74,38
Point d'écoulement(°C)	13,5	12	11	11
Teneur en eau (%V)	0,067	0,065	0,062	0,060
Résidu conradson (%PDS)	3,24	3,15	2,97	2,77
Teneur en soufre (%PDS)	0,306	0,297	0,287	0,277

Conclusions :

Incorporation au fuel combustible TBTS

L'examen des résultats d'analyse montre que toutes les caractéristiques physico-chimiques des mélanges à 5, 10, 15 et 20% volume d'huile regénérée sont conformes aux spécifications des fuels TBTS. Il est donc possible d'incorporer une faible quantité d'huile regénérée sans déclasser le fuel TBTS. Dans notre cas d'étude, ce taux de dilution serait d'environ 20% volume d'huile regénérée.

Aux états-unis, l'API recommande des taux de dilution faibles à cause des normes EPA de pollution (émission de plomb). en effet, le plomb contenu dans l'huile est entièrement rejeté vers l'atmosphère sous la forme de particules de diamètre moyen inférieur au micron, ce qui ne permet pas l'installation d'un système de contrôle de rejet des particules solides.

Incorporation au fuel de craquage:

Il est connu qu'une partie du fuel algérien sert à alimenter des unités de conversion. La demande en fuel de craquage augmente sensiblement avec l'augmentation du prix du pétrole brut. Le fuel de craquage est un produit ayant une teneur en métaux faible. Pour cette raison, il est recommandé de ne pas incorporer de l'huile régénérée dans une charge de craquage catalytique. En effet, la présence des métaux même à l'état de traces dans l'huile régénérée peut provoquer une perte d'activité irréversible du catalyseur du cracking.

Incorporation au Bunker " C " :

Il est possible d'incorporer jusqu'à 20 % d'huile usagée au Bunker " c ". La teneur en soufre et les problèmes d'utilisation du fuel TBTS en tant que charge de cracking ne sont plus des contraintes. Le taux de dilution sera contrôlé par la viscosité du mélange qui doit être supérieure à 110 cst à 50° C.

V

**Craquage thermique de l'huile
usagée**

V - 1 - Craquage thermique [14]

Introduction

Le craquage thermique est le procédé de transformation des hydrocarbures qui met en jeu la température comme agent d'activation.

Le craquage thermique consiste en la rupture des molécules d'hydrocarbures, sous la seule influence de la température, suivie elle-même d'autres ruptures ou de recombinaisons partielles des tronçons initialement formés. Le phénomène de la rupture des molécules sous l'influence de la température est, ou a été, utilisé dans des buts divers:

- Valoriser un produit bon marché en un produit à forte demande, par exemple transformation d'un gasoil en essence.
- Créer des produits rares sur le marché, par exemple production d'oléfines légères pour la pétrochimie.
- Améliorer les qualités d'un produit : augmentation du nombre d'octane d'une essence ou réduction de la viscosité d'un fuel lourd.
- Faire disparaître un produit dont les débouchés sont restreints, par exemple transformation complète d'un fuel lourd en gaz, en essence et coke.

Craquage d'un mélange d'hydrocarbures :

La composition chimique d'une coupe de pétrole est complexe, ce qui augmente le nombre de réactions possibles et leur interaction. L'application directe des mécanismes proposés pour le craquage d'hydrocarbures purs est impossible.

En règle générale, la stabilité thermique décroît lorsque le poids moléculaire des hydrocarbures augmente.

Abordons l'étude du comportement thermique d'un mélange aussi complexe en considérant celui de chaque classe d'hydrocarbures.

Les paraffines

En général la température provoque la rupture d'une liaison C-C. C'est la réaction primaire. Il ya formation d'une oléfine et d'une paraffine, la formation de coke est attribuée aux réactions secondaires mettant en jeu les oléfines formées par les réactions primaires, vers 400, 428° C, n- pentane, n- hexane commencent leur décomposition.

Les oléfines :

Le craquage des oléfines longues doit s'effectuer par décomposition en une paraffine et une oléfine plus courte. sous pression élevée, oléfines et dioléfines peuvent donner des hydrocarbures naphthéniques. Ainsi se forment les aromatiques, le butadiène étant peut être un produit intermédiaire.

Les naphthènes

Pendant le craquage, des chaînes de 5 à 6 atomes de carbone alkylés sur des chaînes aliphatiques plus ou moins longues, se brisent donnant des oléfines longues et un court groupement méthyl ou éthyl attaché à l'anneau naphthénique. Cet anneau peut s'ouvrir sous l'influence de plus hautes températures formant des oléfines et des dioléfines.

Les aromatiques :

A $T = 500^{\circ} C$, apparaissent les réactions de dés hydrogénation, suivies de condensation entre molécules, qui conduisent à des noyaux de plus en plus, complexes jusqu' au coke et au carbone. Les chaînes latérales alkylés sur les noyaux aromatiques se comportent comme les paraffines. Leur rupture entraîne entre autre la formation de styrène et de toluène.

La déshydrogénation des chaînes latérales peut également conduire par cyclisation et condensation à des hydrocarbures aromatiques. Ce sont ces réactions qui sont à l'origine de la formation d'aromatiques cancérigènes. Par condensation, les molécules complexes deviennent de plus en plus lourdes et aboutissent aussi à la formation de coke et de carbone

Analyse par chromatographie en phase gazeuse (C.P.G) [32]

Définition de la chromatographie en phase gazeuse

La chromatographie est une méthode physique de séparation des composants d'un mélange. Les échanges de matière ont lieu entre deux phases distinctes non miscibles dont l'une est stationnaire et à grande surface tandis que l'autre est fluide et mobile. Les composés de l'échantillon à analyser ayant une plus grande affinité pour la phase stationnaire migreront plus lentement que ceux distribués préférentiellement dans la phase mobile.

En chromatographie en phase gazeuse, la phase mobile est toujours gazeuse, la phase stationnaire peut être solide (adsorbant) ou liquide (support revêtu de la phase stationnaire liquide). Dans le premier cas, le phénomène responsable de la séparation est l'adsorption, dans le second cas c'est la différence de solubilité présentée par les composés à séparer entre la phase stationnaire liquide et la phase mobile gazeuse.

Définition du volume de rétention et du temps de rétention

La chromatographie en phase gazeuse est le plus souvent une chromatographie d'élution. Un soluté parcourt la colonne à une vitesse qui dépend de la vitesse linéaire du gaz porteur et des propriétés propres vis-à-vis de la phase fixe. Après un certain temps, le soluté émerge donc de la colonne suivant un régime de concentration idéalement gaussien, et l'on nomme volume de rétention la quantité de gaz porteur qui s'est écoulée dans la colonne depuis l'entrée du soluté jusqu'à la sortie. Si l'on divise le volume de rétention par la vitesse d'écoulement du gaz porteur (mesurée en ml par unité de temps) on obtient une nouvelle quantité appelée : temps de rétention.

Identification par graphique : log tr- indice de KOVATZ

Méthode des indices de KOVATZ

Cette méthode permet d'identifier les pics chromatographiques en tenant compte de l'élution du produit entre deux alcanes normaux pris comme références. Cette méthode est basée sur le fait de l'existence d'une relation linéaire entre log tr (logarithme décimal du temps de rétention) d'un alcane et l'indice de KOVATZ. Il suffit d'injecter 2 ou 3 composés de

chaque série pour établir la pente de la droite et identifier ainsi les autres termes de la série à température fixe. Si la température varie, la pente de la droite variera.

L'indice de KOVATZ (I_k) d'un alcane normal est égal à $100 Z$ (Z est le nombre d'atomes de carbone) quelque soit la phase liquide et la température.

V-2- Craquage thermique de l'huile usée

V-2-1- Analyse de la charge et conditions opératoires

Analyse de la charge

Nous avons utilisé de l'huile usagée 20 W 50 à 1000 km.

Les caractéristiques de l'huile usagée sont mentionnées dans le tableau n° 13

Conditions opératoires

- **La température**

Le cracking étant endothermique, la conversion sera favorisée par des hautes températures de l'ordre de 450 à 550 C°.

Nous avons travaillé à une température de 500 C°

- **La pression**

Le processus est réalisé à une pression égale à la pression atmosphérique

- **Volume de la charge** : Il est égal à 19 ml.

- Débit de la charge = 0,56 ml / min

- Masse de la brique réfractaire (support inerte déposé dans le réacteur) : 38,044 g.

- Durée du craquage = 40 minutes

Description de l'appareillage

Le système que nous avons utilisé au laboratoire comporte trois sections :

1. Une section d'alimentation en liquide réactif. Le liquide est soutiré à l'aide d'une pompe doseuse. La charge est préchauffée à une température $T = 70^{\circ} \text{C}$ vue qu'elle est visqueuse.
2. Une section réactionnelle comportant un réacteur tubulaire en acier inoxydable, son volume est de 93 CC, son diamètre est de 0,9 cm. Le chauffage est assuré par un four tubulaire atteignant de hautes températures, celles ci sont mesurées par un thermocouple intégré.
3. Une section de récupération, et séparation des effluents liquides et gazeux. A la sortie du réacteur, les produits de réaction sont condensés, puis récupérés dans des flacons.

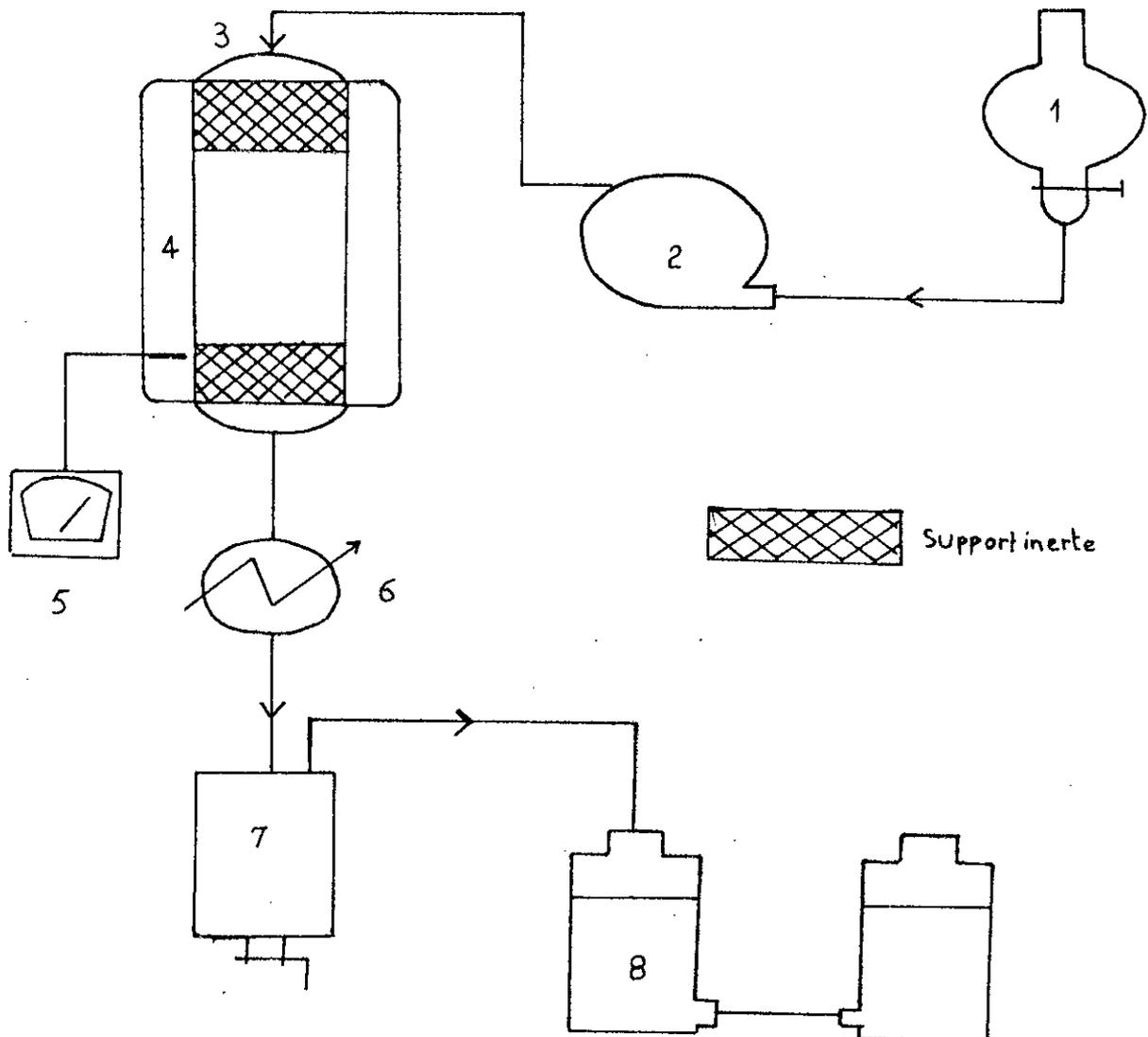
Le schéma de l'appareillage est représenté par la figure n° 15.

V -2 - 2 Résultats expérimentaux et bilan de matière :

- Masse finale de la brique réfractaire : 53,7949 g.
- Volume du liquide collecté : 9,2 ml.
- Masse du coke : 1,328 g.
- Volume des gaz : 600 ml.

Analyse de l'échantillon liquide recueilli :

- Indice de refraction : 1,474
- couleur (%T) : 94 %
- Densité d : 0,819.
- Point d'aniline : 58°C
- Point de congélation : $< - 30^{\circ} \text{C}$.



- 1 Récipient d'alimentation
- 2 Pompe doseuse
- 3 Réacteur
- 4 Four tubulaire

- 5 Affichage de température
- 6 Réfrigérant
- 7 Recette des produits liquides
- 8 Recette des produits gazeux

Figure n° 15 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour la réaction du cracking thermique

Bilan de matière :

Le bilan de matière est donné dans le tableau n° 38, tous les pourcentages sont massiques (voir annexe n° 7 pour le calcul du bilan de matière).

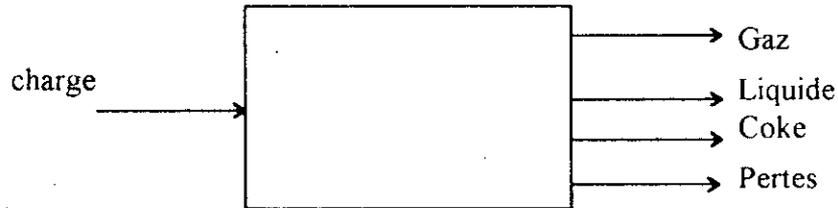


Tableau n° 38 : Bilan de matière du craquage de l'huile usagée à 1000 Km

T (°C)	Liquide (%)	Gaz (%)	Coke (%)	Pertes (%)
500	45,27	4,85	7,98	41,90

Commentaire :

% gaz = le volume des gaz est faible, contrairement à ce qui se dit en théorie, où l'élévation de température favorise la production de gaz. Ce dernier est aussi obtenu par craquage secondaire des essences.

% en coke = Le pourcentage en carbone conradson de la charge est de 2,14 %, cette valeur relativement faible explique le faible pourcentage en coke après craquage de l'huile usée.

% pertes = les pertes sont dûes aux fuites au niveau des raccords.

V - 2 - 3 Analyse par chromatographie en phase gazeuse des produits de craquage :

Conditions opératoires :

- Chromatographe : 5710 A
- Détecteur : FID.
- Colonne : apolane capillaire (Longueur = 50 m, diamètre = 0,23 mm)
- Gaz vecteur : Azote.
- Température du détecteur : 300° C.
- Température d'injection : 100° C
- Volume injecté : 0,2 µ L.
- Programmation de température :
 - 40° C pendant 8 minutes
 - 8° C / min de 40 à 131° C

Identification des produits de craquage :

L'identification des produits de craquage est réalisée par la méthode des indices de KOVATZ (voir annexe n° 8) les constituants les plus probables sont mentionnés dans le tableau n° 39.

Tableau n° 39 : Identification des produits de craquage par la méthode des indices de KOVATZ

Composés	Nombre de C	Nature	% massique
Trans 2 - Pentène	5	O	4,68
Pentane	6	P	71,54
Ethyl 2 Butène	6	O	3,51
Dimethyl 4-4 Pentène 1	7	O	0,97
Methyl 2- cis hexène 3	7	O	1,17
1 trans 2-Dimethyl cyclopentane	7	N	2,73
Methyl 3-Trans3 Hexène	7	O	1,95
Dimethyl 5-5 Trans 2 Hexène	8	O	1,56
Methyl 4 trans 2 heptène	8	O	3,70
Methyl 4 cis 2 heptène	8	O	3,31
Dimethyl 1-4 cis cyclo hexane	8	N	1,36
Methyl 1 - ethyl 2 cis cyclopentane	8	N	0,58
Dimethyl 1-2 cis cyclohexane	8	N	2,53
Trimethyl 2-3-5 hexane	9	P	0,41

Composition des produits de craquage :

Après avoir identifié un par un les constituants pour le produit de cracking, nous les avons regroupés par famille et présentés dans le tableau n° 40. La composition des produits de craquage a été déterminée par la méthode « ndpa »

Tableau n° 40 : Rendement en différentes familles d'hydrocarbures

	Huile usagée	Produits
%A	6.87	34.25
%P	48.22	61.30
%N	44.91	4.45
Total	100	100

Commentaire :

La charge qui est de nature paraffinique a donné après craquage sur support inerte un pourcentage en aromatiques élevé. Ceci est dû probablement à la complexité du mélange que constitue l'huile et donc aux grandes possibilités réactionnelles qu'offre cette dernière.

V - 2 - 4 Exploitation des résultats

1- Calcul du rendement en essence

• Calcul de la conversion

La conversion sera calculée en considérant tous les hydrocarbures qui éluent avant le n décane. Nous avons pris ce dernier pour le point final théorique des essences.

La conversion peut être calculée comme suit :

Conversion (% poids) = rendement en essence / charge + % gaz.

Le rendement en essence / charge est calculé par la formule :

Rendement en essence / charge = rendement en essence / produit × % liquide

Le rendement en essence / produit est calculé par C.P.G :

Le calcul se fait en sommant les aires relatives aux corps sortant avant le nC 10.

% rendement en essence / charge : 12.88

Le rendement en essence est faible car il n'ya pas eu craquage total de la charge

La conversion = 17.73 %

2 - Calcul du nombre d'octane (NO)

Le NO est l'une des caractéristiques les plus importantes dans une essence. Nous nous proposons donc de le calculer pour les produits de craquage obtenus. Le calcul est fait en considérant les indices individuels (NO_i) des constituants éluant avant le nC₁₀. En supposant que le NO est une propriété additive, nous pouvons écrire

$$NO = \frac{\sum V_i NO_i}{\sum V_i}$$

Où V_i : % en volume du constituant i , $V_i = X_i / d_i$.

X_i : % en masse du constituant « i »

d_i , densité du constituant i $NO = \frac{3319,8}{39,77} = 83,47$

Commentaire :

Nous constatons, que le produit de craquage présente un NO moyen, ce qui est prévisible vu qu'il présente une teneur en oléfines et aromatiques élevée.

Tableau n° 41 : Calcul du nombre d'octane de l'essence.

N°	d_i	X_i	V_i	NO_i	$V_i NO_i$
1	0,656	4,68	7,134	80	570,7
2	0,649	71,54	-	-	-
3	0,680	3,51	5,16	89,8	463,3
4	0,691	0,97	1,40	104,4	146,1
5	0,702	1,17	1,66	96,4	160
6	0,751	2,73	3,36	80,6	271
7	0,691	1,95	2,82	82,2	231,8
8	0,714	1,56	2,18	96,2	209,7
9	0,717	3,70	5,16	70,2	362,2
10	0,716	3,31	4,62	94,4	436,1
11	0,782	1,36	1,74	71,7	124,7
12	0,785	0,58	0,74	81,7	60,4
13	0,796	2,53	3,18	71,7	228
14	0,659	0,41	0,62	90	55,8

V - 2 - 5 - Conclusion

Le cracking de l'huile usagée à une température de 500° C a permis d'obtenir un rendement en fraction liquide de l'ordre de 40 % ainsi qu'un faible pourcentage de gaz et de coke. L'huile craquée obtenue se présente comme un liquide non visqueux de couleur rougeâtre. L'analyse chromatographique de l'échantillon d'huile craquée nous a permis d'identifier les produits issus du craquage. Il est à noter que cette analyse a été effectuée dans des conditions particulières. En effet, nous avons tout d'abord chauffé l'échantillon jusqu'à une température de 100° C et ce pour enlever le résidu lourd contenu dans l'huile usagée.

Nous avons par la suite dilué la fraction légère obtenue dans le pentane puis nous l'avons injectée dans la colonne. Après avoir identifié les constituants de cette fraction, nous avons calculé le rendement en essence. La valeur trouvée est faible, elle est de l'ordre de 13 %. L'indice d'octane a également été déterminé, il est égal à 83,47. Les valeurs obtenus montrent qu'il y a eu un faible craquage de l'huile.

VI

CONCLUSION

Conclusion

- Dans le cadre de ce présent travail, nous avons étudié la possibilité d'utiliser un adsorbant naturel pour la purification d'huile lubrifiante usagée type moteur. Le but ultime est l'obtention d'une huile pouvant servir de combustible en adjonction à du fuel par la réalisation, en laboratoire, d'un procédé cyclique en lit fixe d'une argile algérienne : la bentonite. L'huile lubrifiante étudiée est de catégorie SAE 20W50. 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 AUDI 80 année 1987 a révélé une dégradation de la majorité des caractéristiques principales de l'huile, notamment la couleur, la viscosité et le carbone Conradson. Pour mieux affiner cette caractérisation, nous avons fait appel à deux méthodes spectrales d'analyse : la spectrométrie infra-rouge et la spectrométrie d'émission. La première technique citée a montré une faible dégradation des additifs entrant dans la composition intime de l'huile. Nous avons constaté une présence plus importante de métaux lourds dans l'huile usagée.

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 alors attachés à la détermination des conditions opératoires optimales de percolation de cette huile en service à travers un lit fixe de bentonite prise sous trois états différents : naturel, activé thermiquement, activé chimiquement. Pour cela, nous avons effectué trois séries de manipulations :

Dans la première série, nous avons effectué un premier essai de percolation de l'huile usagée sur de la bentonite naturelle.

La deuxième série a été consacrée à l'optimisation de la hauteur du lit en utilisant de la bentonite activée thermiquement. 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 que la purification est meilleure pour une hauteur de lit égale à 100 cm avec pour inconvénient majeur, un temps de percolation élevé. De ce fait notre choix s'est porté sur la colonne de hauteur utile égale à 40 cm car elle présente un temps de percolation moyen pour un degré de purification acceptable.

Dans la troisième série de manipulations, nous avons tout d'abord effectué un essai de percolation d'une huile régénérée sur de la bentonite fraîche activée thermiquement. L'huile effluente obtenue est de meilleure qualité.

Dans le but d'étudier l'influence du mode d'activation de la bentonite sur la dynamique d'adsorption, nous avons fait un test de percolation avec de la bentonite activée chimiquement par HCl 5 %. L'analyse des échantillons d'huiles régénérées a montré une amélioration des propriétés physico-chimiques de l'huile usagée notamment le pourcentage de transmission. De même, l'analyse par spectrométrie d'émission a montré que l'activation chimique favorise l'adsorption des métaux.

Cette huile régénérée a été valorisée par mélange, à des proportions bien définies, à du fuel. L'expérience a montré que ce mélange pouvait se faire jusqu'à 20 % en volume d'huile régénérée.

L'autre façon de valoriser cette matière première qu'est l'huile lubrifiante usagée, outre l'utilisation en tant que combustible, est l'obtention d'essences par cracking thermique à une température de 500° C.

Il est bien entendu que ce travail est loin de répondre à une étude exhaustive du sujet. Il serait souhaitable qu'une continuation des travaux se fasse par les promotions à venir et porterait essentiellement sur :

- L'utilisation d'une pompe en vue d'optimiser le débit de charge pour pouvoir extrapoler à l'échelle semi-pilote.
- Effectuer les essais à l'échelle semi-pilote avec les conditions optimales de travail déterminées au laboratoire.

ANNEXE

NOMENCLATURE

BIBLIOGRAPHIE

- Annexe n° 1 -

Composition de l'huile neuve SAE 20W50 et de l'huile usagée à 1000 Km.

• Methode n-d-PA :

Cette méthode est basée sur la mesure de l'indice de refraction à 20° C (n), de la densité à la même température (d) et du point d'aniline en °C (PA). Le calcul de la composition se fait en utilisant les formules suivantes :

$$\% C_A = 1039,4 n - 470,4 d - 0,315 PA - 1094,3$$

$$\% C_N = -1573,3 n + 840,15 d - 0,4619 PA + 1662,2$$

$$\% C_p = 100 - (\% CA + \% CN).$$

• La méthode ndm :

Pour déterminer la composition d'un groupe structural d'un produit pétrolier, il est nécessaire de connaître son indice de refraction, sa densité et sa masse moléculaire et éventuellement le pourcentage en soufre (quand le % S est supérieur à 0,02). La méthode nécessite les calculs suivants :

Pour les fractions liquides (n et d mesurés à 20° C)

$$V = 2,51 (n - 1,4750) - (d - 0,8510)$$

$$W = (d - 0,8510) - 1,11 (n - 1,4750)$$

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

et

$$R_A = 0,44 + 0,055 MV$$

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

et

$$R_A = 0,44 + 0,080 MV$$

$$\text{Si } W > 0 \quad \% C_R = 820 W - 3S + 10000 / M$$

et

$$R_T = 1,33 + 0,146 M (W - 0,005S)$$

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

et

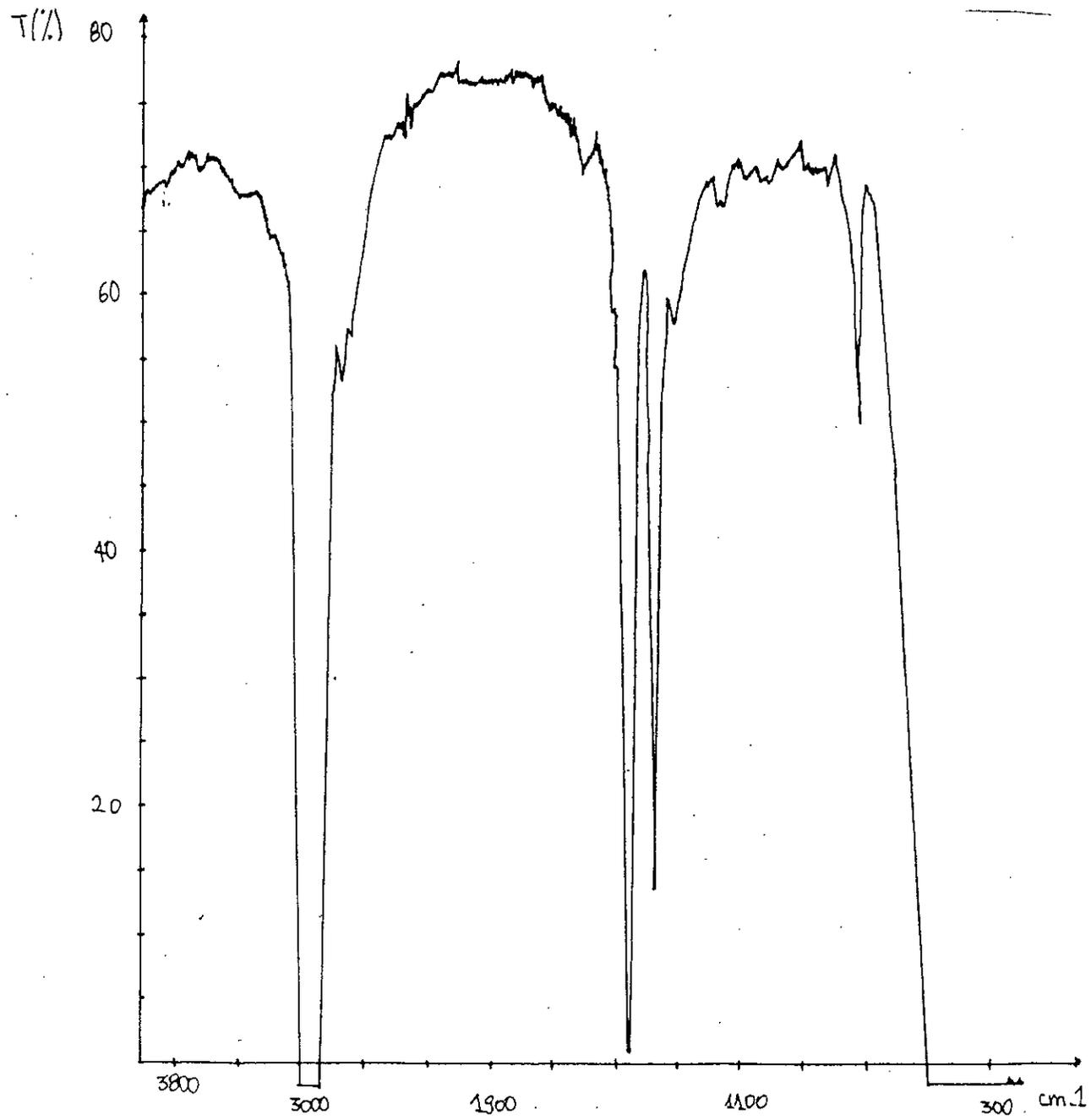
$$R_T = 1,33 + 0,180 M (W - 0,005S)$$

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

$$\% C_P = 100 - \% C_R$$

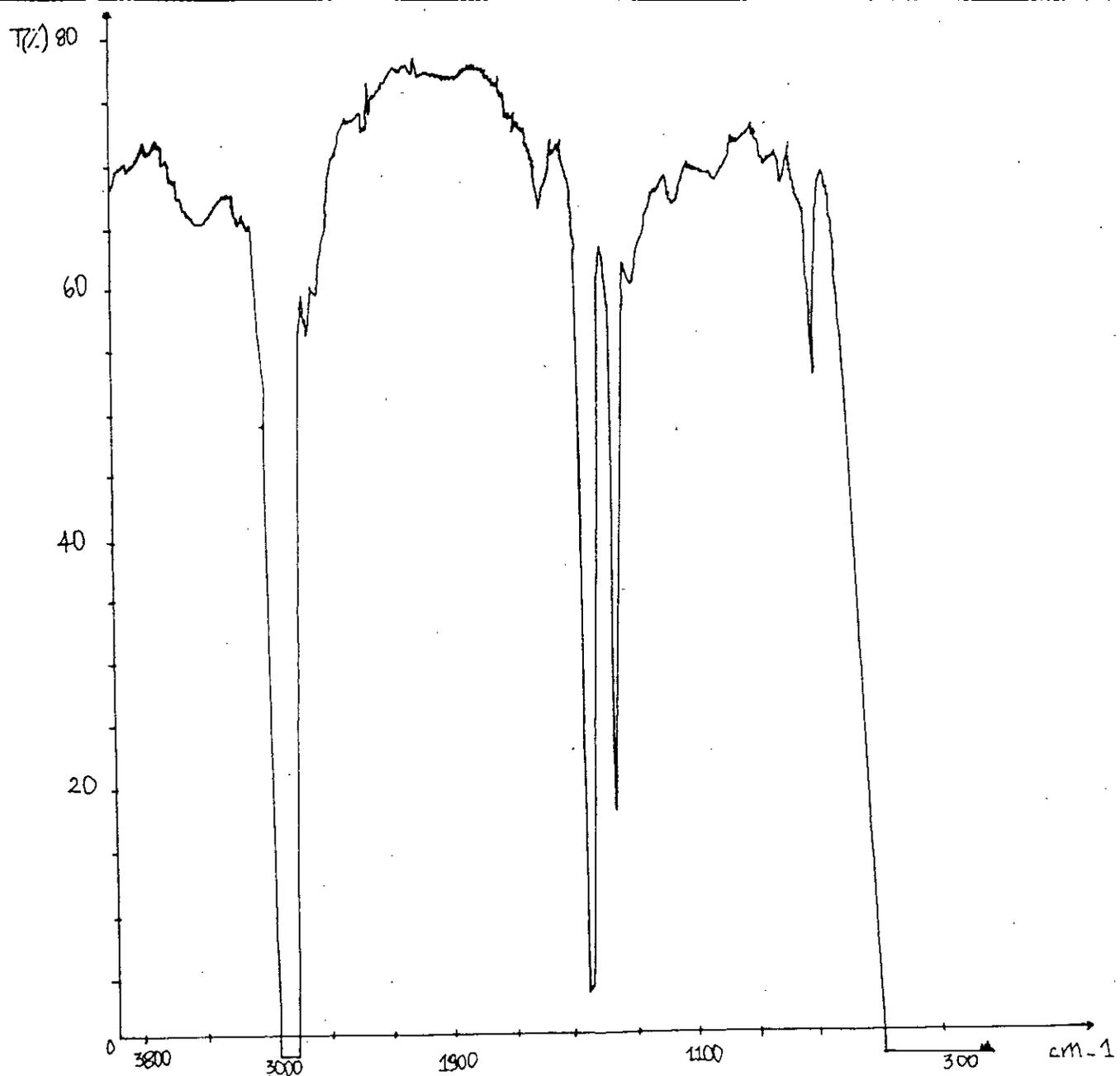
La masse molaire moyenne peut être calculée par la corrélation de Robert :

$$MM = 1705,45 n + 792,93 d + 4,553 PA - 3287$$



Annexe n° 2 - a

Spectre infra - rouge de l'huile neuve



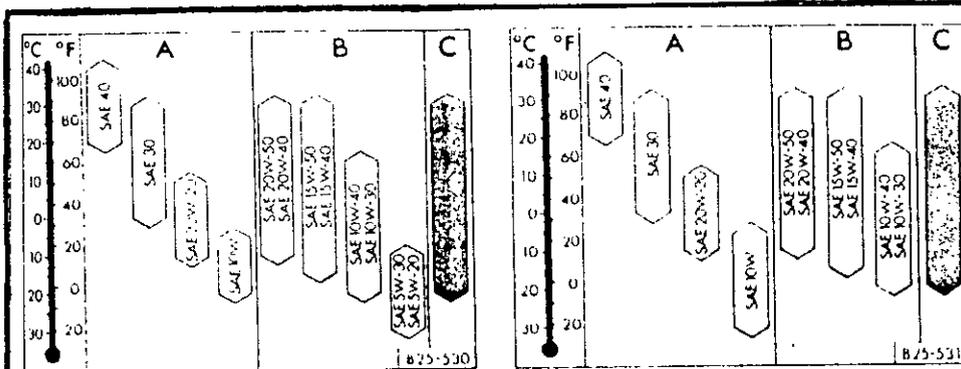
Annexe n° 2 - b.

Spectre infra - rouge de l'huile usagée.

- Annexe n° 3 -

Caractéristiques du moteur

CARACTERISTIQUES DES MOTEURS				
<p>Dans la mesure où il n'est pas fait une mention différente, toutes les caractéristiques techniques sont valables en République fédérale d'Allemagne pour les véhicules de série avec ou sans catalyseur.</p> <p>Ces valeurs peuvent être différentes pour les véhicules spéciaux et les véhicules destinés à d'autres pays.</p> <p>Il faut tenir compte du fait que les données portées dans les documents officiels du véhicule ont toujours un caractère prioritaire.</p>	Moteurs à carburateur sans catalyseur	51 kW¹⁾		
	Puissance ¹⁾ kW (ch) à 1/min	51 (70) / 5200		
	Couple maxi Nm à 1/min	123 / 2700		
	Cylindres	4		
	Cylindrée cm ³	1595		
	Course mm	77,4		
	Alésage mm	81,0		
	Compression	9,0		
	Carburant	ordinaire ¹⁾		
	Consommation d'huile maxi l/1000 km	1,5		
		55 kW	66 kW	
Puissance ¹⁾ kW (ch) à 1/min	55 (75) / 5200	66 (90) / 5200		
Couple maxi Nm à 1/min	125 / 2700	150 / 3300		
Cylindres	4	4		
Cylindrée cm ³	1595	1781		
Course mm	77,4	86,4		
Alésage mm	81,0	81,0		
Compression	9,0	10,0		
Carburant	ordinaire ¹⁾	super ³⁾		
Consommation d'huile maxi l/1000 km	1,5	1,5		



B25-530 – Moteurs a essence

B25-531 – Moteurs diesel et Turbo-Diesel

A – Huiles monogrades. B – Huiles multigrades. C – Huiles superlubrifiantes

Moteur

■ Le moteur est rempli à l'usine d'une huile multigrade spéciale, de qualité supérieure, qui peut être utilisée toute l'année – sauf dans les zones au climat extrêmement froid.

■ Pour faire l'appoint ou la vidange d'huile on peut utiliser des huiles minérales ou synthétiques vendues dans le commerce. On peut aussi mélanger ces huiles. Le bidon d'huile doit porter la spécification prescrite pour chaque moteur – voir la colonne de droite.

■ Choisissez la catégorie de viscosité à l'aide des tableaux. Si la température extérieure dépasse, pendant une courte durée, les gammes de température indiquées, l'huile n'a pas besoin d'être vidangée.

■ En cas d'utilisation d'huiles monogrades SAE 10 W ou d'huiles multigrades SAE 5 W-20 ou SAE 5 W-30, vous devez éviter de faire tourner le moteur longtemps à régime élevé et de le soumettre à de fortes sollicitations continues si les températures dépassent les gammes indiquées.

Spécifications d'huile

Moteurs a essence

- Huiles de marque, spécification: API-SF ou
- Huiles superlubrifiantes, spécification: VW 50000

Moteurs diesel (sauf Turbo-Diesel)

- Huiles de marque, spécification: API-CC ou API-CD ou
- Huiles pour moteurs Turbo-Diesel, spécification: VW 50500 ou
- Huiles superlubrifiantes, spécification: VW 50000

Moteurs Turbo-Diesel

- Huiles pour moteurs Turbo-Diesel, spécification: VW 50500. Pour faire l'appoint, on peut éventuellement aussi utiliser des huiles de marque de la spécification API-CD

Boîte mécanique avec transmission

- Huile de boîte de vitesses G 50

Différentiel de l'essieu arrière

(Audi 80 quattro)

- Huile de boîte de vitesses G 50

Boîte de vitesses automatique

- Transmission: Huile de boîte de vitesses API-GL5, SAE 90

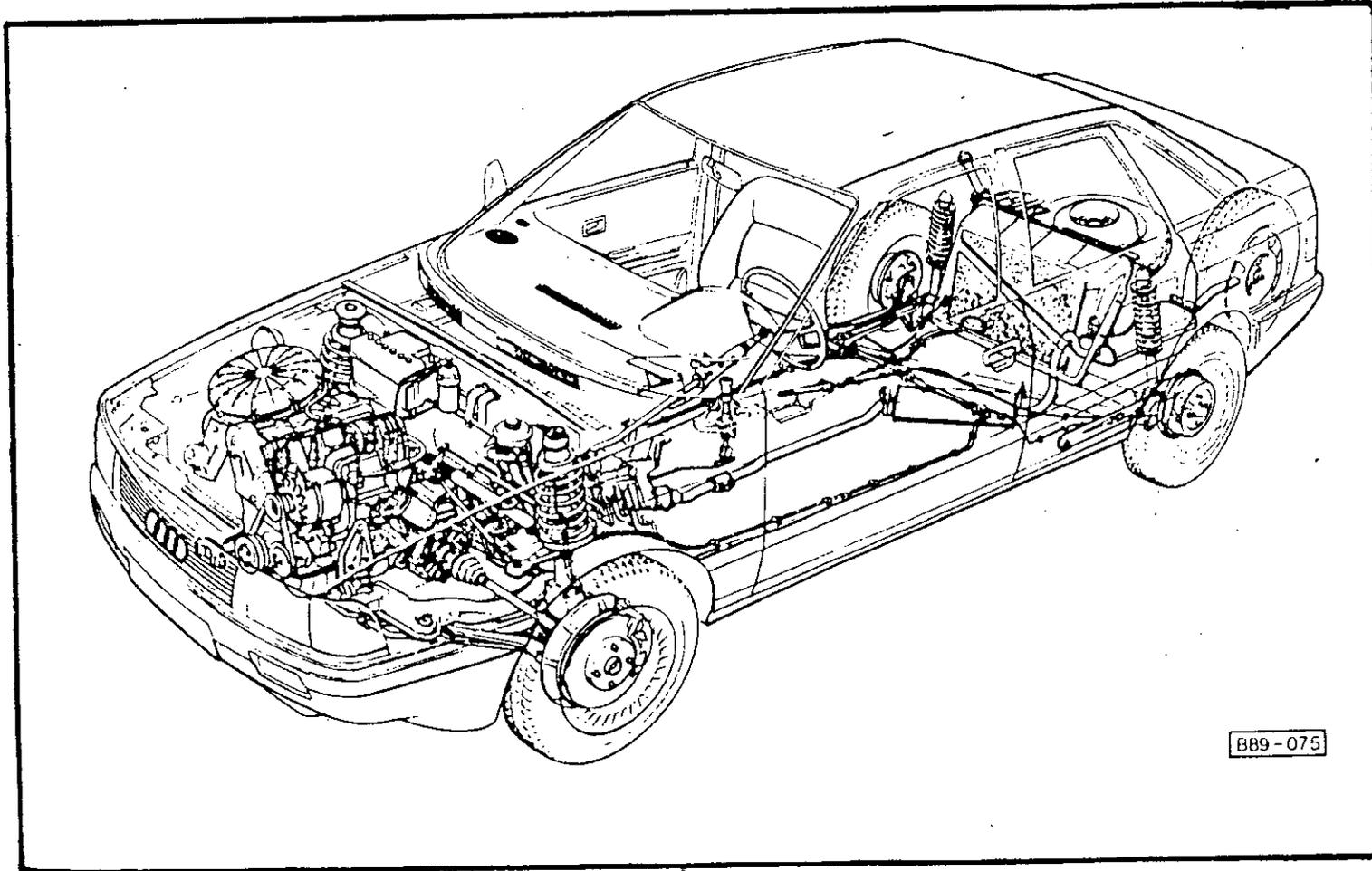
- Partie automatique: ATF Dexron™

Direction assistée

- Huile hydraulique Volkswagen/Audi, référence G 002000.

Additifs

Aucun additif ne doit être mélangé aux huiles de graissage. Les avaries provoquées par ces produits sont exclues de la garantie.



- Annexe n° 4 -

La porosité du lit

Dans l'étude des lits fixes, on utilise une grandeur liée à la taille et la forme des particules, ainsi qu'à la manière dont elles sont disposées : la porosité ε , fraction volumétrique du lit constituée par l'espace laissé libre entre les particules.

La porosité globale d'un milieu poreux est le rapport du volume non occupé par la phase solide au volume total ou volume apparent du milieu poreux.

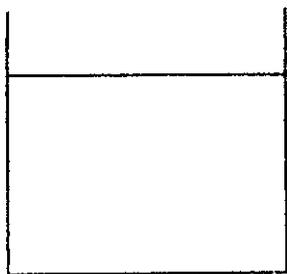
$$\varepsilon = \frac{V_a - V_s}{V_a}$$

V_a : Volume apparent.

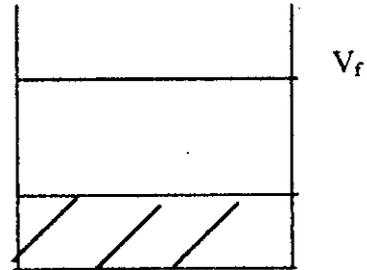
V_s : Volume des particules solides

Méthode de mesure :

Détermination de la porosité du lit de granulométrie comprise entre $450 \mu\text{m}$ et 1mm en utilisant de l'heptane dans une éprouvette de $1,2 \text{cm}$ de diamètre.



$V_i = 10 \text{ ml}$
d'Heptane



$V_i = 10 \text{ ml}$ (Volume de l'heptane)

$V_f = 15,5$ ml (Volume de l'heptane et de la bentonite activée thermiquement)

$V_{lit} = 10$ ml

$V_{grains} = V_f - V_i = 5,5$ ml.

$V_{vide} = V_{lit} - V_{grains}$

$= 10 - 5,5 = 4,5$ ml.

$$\varepsilon = \frac{V_{vide}}{V_{lit}} = \frac{4,5}{10} = 0,45.$$

Détermination de la porosité du lit de granulométrie comprise entre $450 \mu m$ et $1 mm$ en utilisant l'huile neuve SAE 20W50 dans une éprouvette de $1,2$ cm de diamètre.

$V_{grains} = V_f - V_i = 6$ ml

Volume du lit = 11 ml.

$V_{vide} = V_{lit} - V_{grains} = 5$ ml

$$\varepsilon = \frac{5}{10} = 0,45.$$

- Annexe n° 5 -

Exemple de calcul de la capacité fractionnaire :

Considérons la figure n° 12 (variation du carbone conradson de HR4 en fonction du temps de percolation)

$C_o = 2,14 \%$ (Concentration de l'influent).

Le temps de percée correspondant à une concentration de l'effluent égale à 0,85 % est de 52,80 heures

Le temps de saturation correspondant à une concentration de l'effluent égale à 2,033 % est de 130 heures.

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

$$F = \frac{\int_{t_p}^{t_s} (C_o - C) dt}{C_o (t_s - t_p)} = \frac{I}{C_o (t_s - t_p)}$$

I représente l'aire comprise entre la droite parallèle à l'axe des abscisses (d'équation $C = C_o$) et la courbe entre les points t_p et t_s

Après calcul, nous trouvons que :

$$I = 37,50$$

$$\text{Donc : } F = \frac{37,50}{(2,14)(130 - 52,8)} = 0,227$$

- Annexe n° 6 -

Spécifications contractuelles des fuels lourds d'exportation

(SONATRACH)

1/ FUEL - OIL LOURD TBTS *

		<u>Normes</u>
- SPECIFIC GRAVITY	0,900 - 0,930	ASTM D - 1298
- TENEUR EN SOUFRE	0,30 % PDS MAX.	ASTM D - 1551 - 129 (ARZEW) ASTM D - 1552 (SKIKDA)
- POINT D'ÉCOULEMENT	+ 15 °C MAX.	ASTM D-97
- BSW % VOL.	0,5 MAX.	ASTM D - 1796
- FLASH POINT P.M. °C	69°C MIN.	ASTM D - 93
- VISCOSITE A 100°F	32 CST MIN.	ASTM D - 445

* Disponible à ARZEW et SKIKDA.

2/ BUNKER FUEL OIL (*)

		<u>NORMES</u>
-TENEUR EN SOUFRE, % POIDS	3,5 MAX	ASTM D-129
- TENEUR EN EAU, %VOL.	0,5 MAX	ASTM D-95
- TENEUR EN SEDIMENTS		
%POIDS	0,2 MAX	ASTM D-473

- POINT D'ECLAIR PM, °C	70 MIN	ASTM D-93
- VISCOSITE A 50 °C, CST	110 A 380	ASTM D-445
- DISTILLATION :		ASTM D-86
- MOINS DE 65% VOL.	à 250°C	
- MOINS DE 85% VOL.	à 350°C	
- DENSITE A 15°C	0,9 MIN	ASTM D-1298

* Ce produit est commercialisé par NAFTAL.

3/ Fuel de craquage.

Le traitement de conversion dépend essentiellement de la qualité du brut réduit. Actuellement, on distingue quatre catégories de qualité de charge de conversion selon les teneurs en métaux et en carbone résiduel :

<u>classes</u>	<u>metaux (PPM)</u>	<u>carbone résiduel</u>	<u>observations :</u>
1	≤ 10	≤ 5	qualité supérieure.
2	10-30	5-10	Rendement plus faible
3	30-150	10-20	Prétraitement nécessaire
4	> 150	> 20	Pas de conversion catalytique.

Le brut réduit produit à partir du brut algérien est classé comme charge de cracking de qualité supérieure car il a une teneur en métaux ($N_I + V_a$) de 3,3 PPM et un carbone Conradson égal à 2,8. De plus, sa faible teneur en soufre (0,3 % Pds) accroît sa valeur commerciale.

- Annexe N° 7 -

Calcul du bilan de matière.

- Volume de la charge = 18,7 ml, $d_{\text{charge}} = 0,8901$

masse de la charge = 16,645g

- Volume des gaz = 600 ml $d_G = 1,345 \cdot 10^{-3}$ [33]

Masse des gaz = 0,807g

- Volume du liquide = 9,2 ml $d_l = 0,819$

Masse du liquide = 7,535g

- Masse du coke = masse du support après craquage - masse du support avant craquage.

$m_c = 53,7949 - 52,4665$

$m_c = 1,328\text{g}$

- M pertes = m charge - (m coke + m liq + m gaz)

$= 16,645 - (1,328 + 7,535 + 0,807)$

$= 6,975\text{g}$

$$\% \text{ liq} = \frac{\text{masse du liquide} \times 100}{\text{masse de la charge}} = 45,27$$

$$\% \text{ gaz} = \frac{\text{masse de gaz} \times 100}{\text{masse de la charge}} = 4,85$$

$$\% \text{ Coke} = \frac{\text{masse du coke} \times 100}{\text{masse de la charge}} = 7,98$$

$$\% \text{ pertes} = \frac{\text{masse des pertes}}{\text{masse de la charge}} \times 100 = 41,90$$

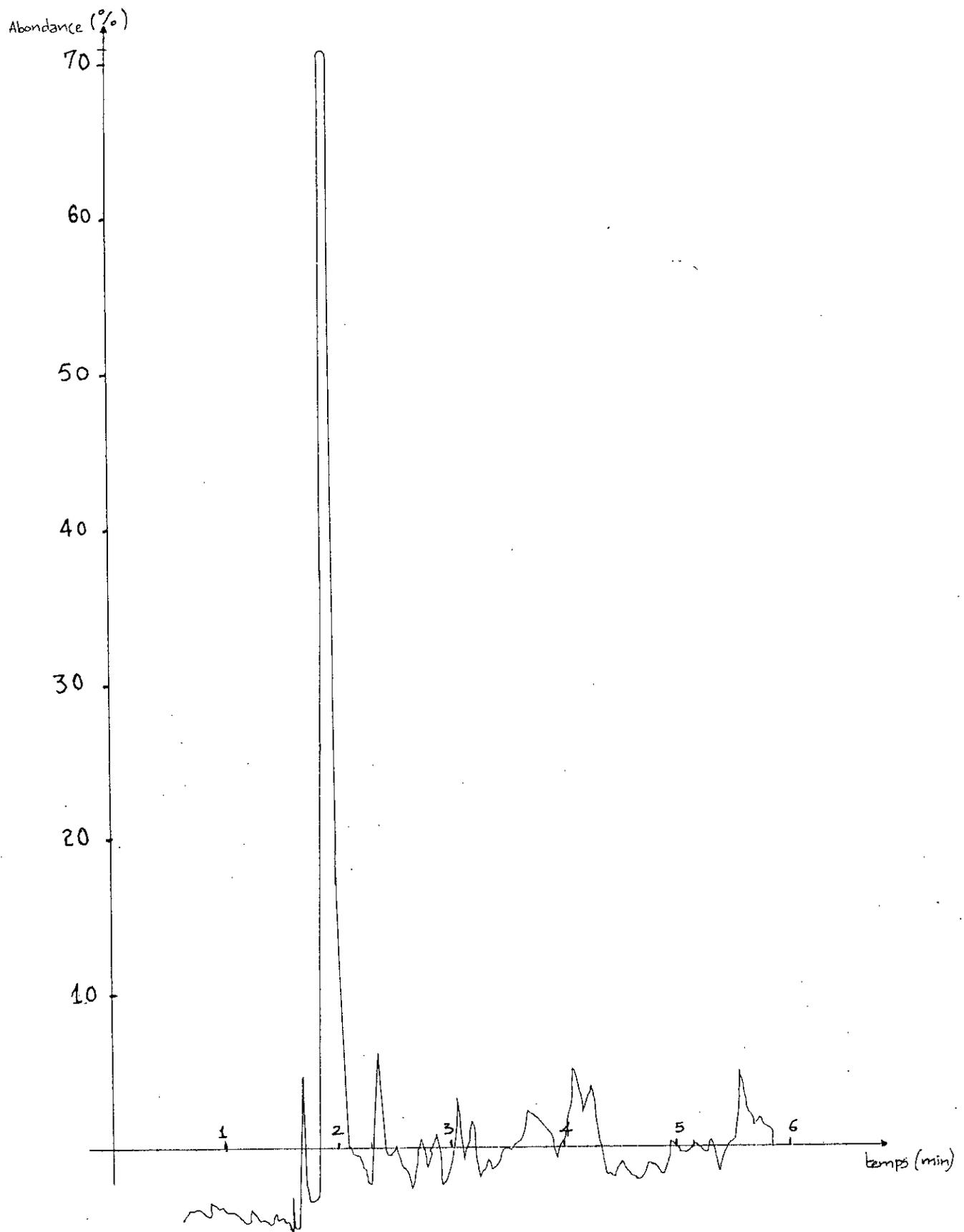
- Annexe n° 8 -

a- Etalonnage - methode de KOVATZ :

Composé	t_r (min)	T_{eb} (°C)
n pentane	1,7	36,06
n Heptane	3,3	98,44
n - octane	4,9	125,7
n - nonane	13,5	150,5
n - decane	17,7	174,1
n - undecane	21,1	195,94
n - dodecane	24	216,3
n - tetradecane	29	252,5
n - Hexadecane	33,4	287,5

b- Courbe d'et alonnage de KOVATZ :

Après avoir injecté les n- alcanes, nous avons mesuré leurs temps de retention (t_r) puis nous avons tracé le logarithme de t_r en fonction de I_k . D'autre part, nous avons porté l'indice de KOVATZ « I_k » en fonction de la température d'ébullition des n- alcanes. En utilisant les courbes $\log t_r = f(I_k)$ et $I_k = f(t_{eb})$ représentées respectivement par les figures n°16 et n°17, nous avons déterminé les températures d'ébullition et les indices de KOVATZ des composés inconnus. En se référant aux données de la littérature, nous avons déterminé la nature et le nom des hydrocarbures correspondant à ces composés.



Chromatogramme de l'huile usagée après craquage
thermique ($t = 500^{\circ}\text{C}$)

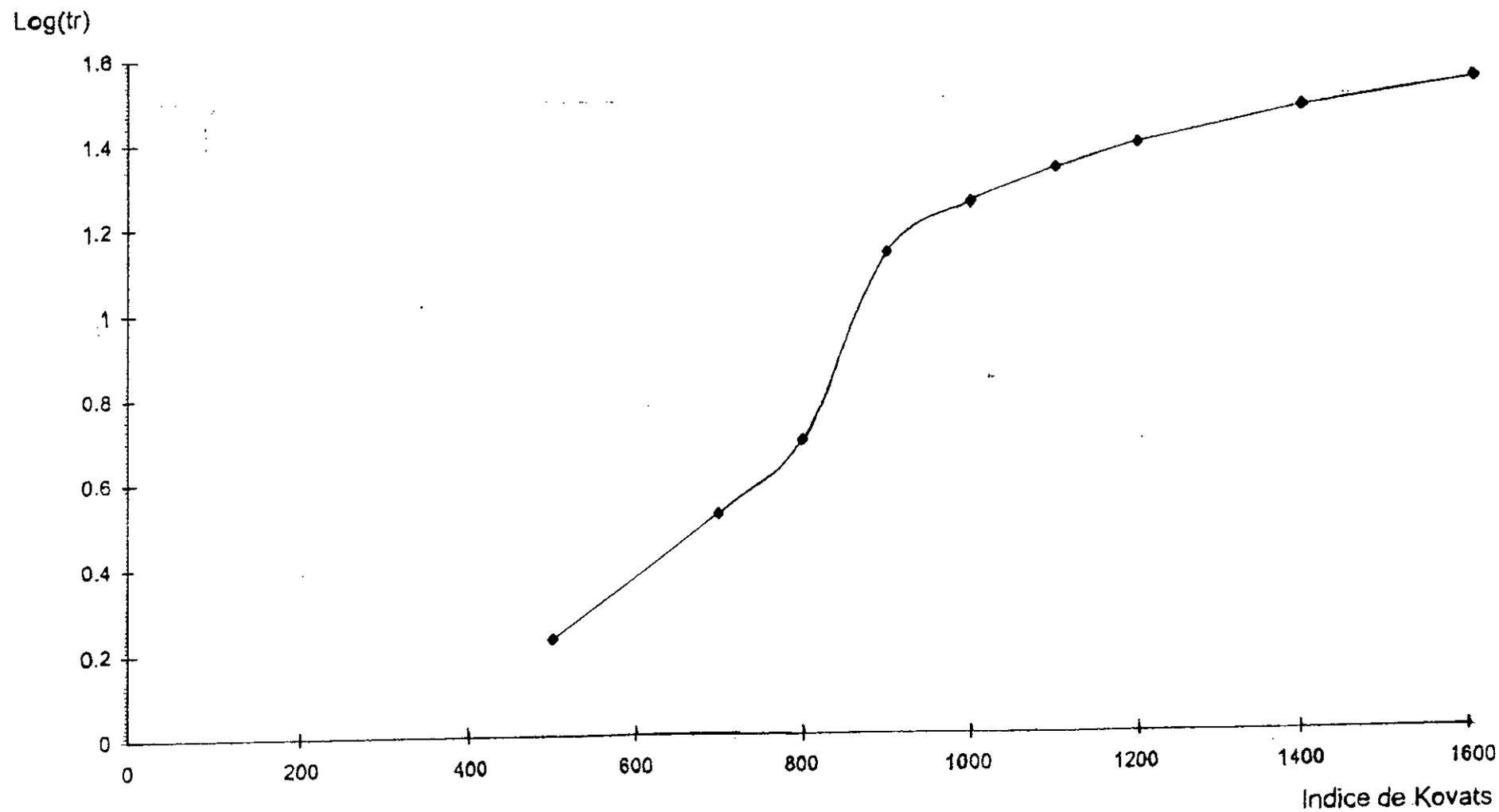


figure N°6: Log(tr) en fonction de Ik

Indice de Kovatz

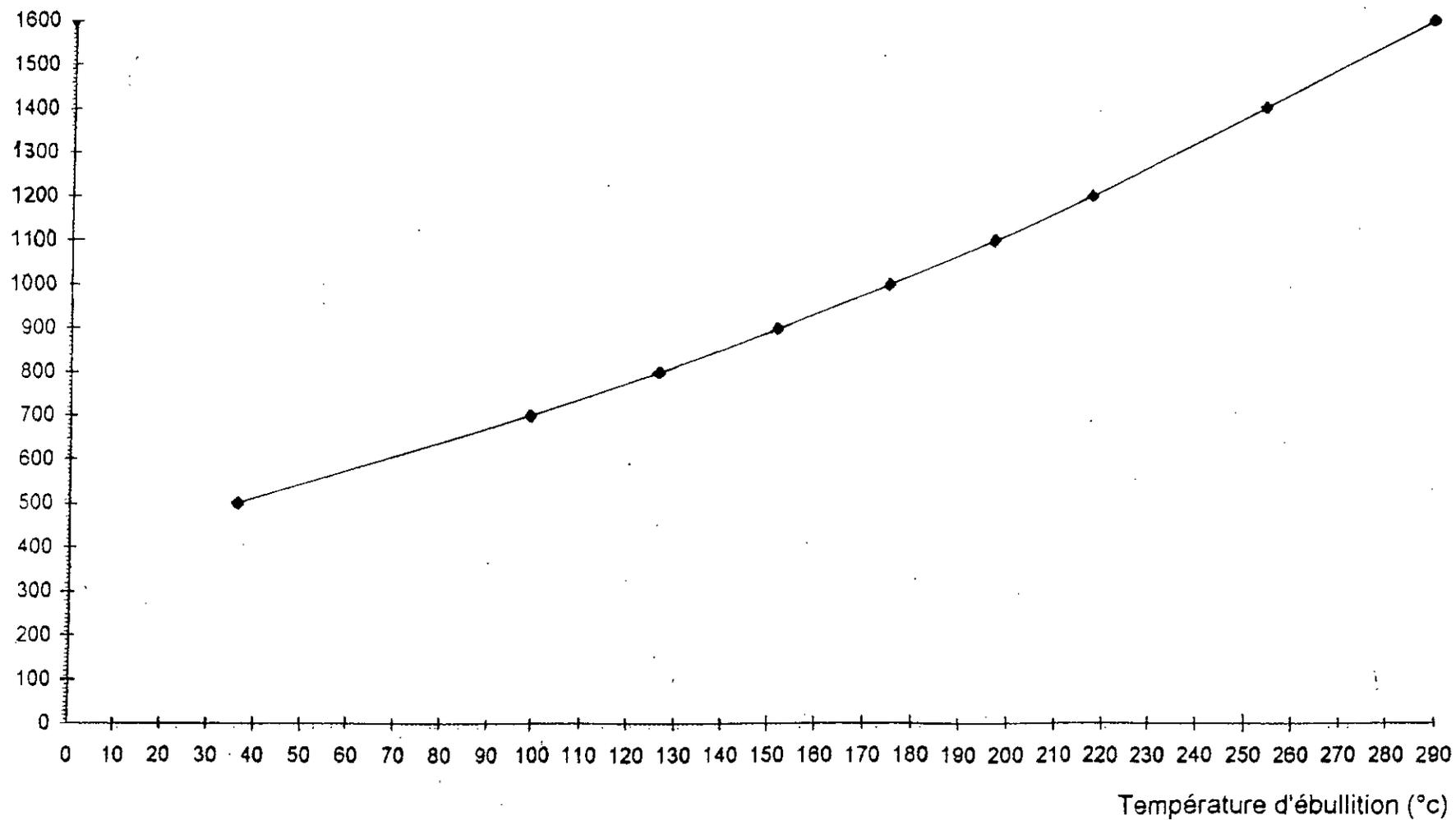


Figure N° 17 Indice de Kovatz en fonction de la température d'ébullition

- NOMENCLATURE -

HN ou HN 20W50 : Huile neuve catégorie SAE 20W50.

HU ou HU 1000 Km : Huile usagée et vidangée à 1000 Km.

VI : Indice de viscosité.

% T : Pourcentage en transmission.

% V : Pourcentage volumique.

% Pds : Pourcentage en poids.

HR1 : Huile régénérée sur 50 g de bentonite naturelle (h = 9,5 cm)

HR2 : Huile régénérée sur 50 g de bentonite activée thermiquement (h = 9,5 cm).

HR3 : Huile régénérée sur 50 g de bentonite activée thermiquement (h = 21 cm).

HR4 : Huile régénérée sur 50 g de bentonite activée thermiquement (h = 40 cm).

HR5 : Huile régénérée sur 50 g de bentonite activée thermiquement (h = 100 cm).

HR6 : HR4 régénérée sur 50 g de bentonite activée thermiquement (h = 40 cm).

HR7 : Huile régénérée sur 50 g de bentonite activée chimiquement (h = 40 cm).

ZTM : zone de transfert de matière

F : capacité fractionnaire

H_z : hauteur de la Z.T.M

Q : débit d'effluent

Bibliographie

(1) - O Bensalem - O Mehni

Etude de l'incorporation de l'huile usagée au fuel lourd CERHYD (Mars 1987)

(2) - J. L. E Groff

ABC du graissage

Edition technip PARIS(1968)

(3) - J. Richard; F. Roux

Lubrifiants

Techniques de l'ingénieur B590 (1986)

(4) - R. Benamor.

Conception, dimensionnement et validation d'un procédé de régénération des huiles usagées moteurs.

Thèse de DEA. PARIS(1994)

(5) - R. Lefèvre

Tribotechnique et graissage TOM I.

Edition : Technip(1975)

(6) - X

Les lubrifiants moteurs : perte par frottements et usure.

edition : Technip PARIS (1979)

(7) - A. Schilling

Huiles pour moteurs et le graissage des moteurs TOM I et II

édition Technip PARIS(1976).

(8) - C. Gauthier, Th Gauthier, J.C Hipeaux, M. Thebault « l'huile moteur, un produit technique » petrole et technique n°362 (Mars 1991).

journée AFTP, salon mondial de l'automobile et du transport, porte de versailles(8oct 1990).

(9) - X. Normand

Leçons sommaires sur l'industrie du raffinage du pétrole TOM II

édition technip PARIS(1978).

(10) - A - verlinden « Le contrôle des lubrifiants en service »

ALPHA Maintenance systems SC, Etats généraux de la lubrification

Louvain la neuve(Nov 1993).

(11) - F. Audibert.

Procédés de régénération des lubrifiants usagés.

REVUE de l' IFP (Nov, Dec 1978).

(12) - M.L V HISMAN

New rerefining technologies of the western world

Lubrification engineering(May 1979).

(13) - T. GUENDOUZI

contribution à l'étude de la régénération des huiles moteurs usagées

Thèse de Magister Alger(1991).

(14) P. wuithier.

Le pétrole, raffinage et genie chimique TOM I et II

édition technip PARIS(1971).

(15) - A. Forge - M. LEMEE - S. ILIC - N. MARJANOVIC

Régénération des huiles usagées par une voie non polluante éprouvée industriellement.

2ème Congrès européen sur le recyclage des huiles usagées (1980).

(16) - M. Maes.

Les résidus industriels-Technologie propre, traitement, valorisation,législation

TOM II collection technique et documentation

Entreprise moderne d'édition PARIS(1977) .

(17) - M. DAHMANI , A. Boughedda.

Distribution des lubrifiants.

Sanatrach(Juin 1990) .

(18) - Entreprise NAFTEC, Direction commercialisation,département programmation.

Bilan statistique des 4 années en lubrifiants (1991 à 1994)

(19) - C.E CHITOUR

Raffinage du pétrole

TOM I et II.

Edition : OPU Alger (1983).

(20) - IFP.

Methodes rapides d'analyse des huiles usagées.

Collection colloques et seminaires.

Association française des techniciens du pétrole et société des ingénieurs de l'automobile

edition : technip PARIS (1971).

(21) - X

Methodes d'essais des produits pétroliers.

Edition : AFNOR PARIS (1970).

(22) - R. DELION.

Généralités sur les essais normalisés des produits pétroliers.

Edition : Technip PARIS (1970).

(23) - X

Adsorption industrielle

Techniques de l'ingénieur J 2730 (1988)

(24) - L. Frouin

Etude expérimentale des interactions surfaces minérales-bitumes, cas particulier des argiles.

Rapport de recherche LCP PARIS (1989)

[25] - F. Mohellebi

Contribution à l'étude de la bentonite de Mostaganem et échange des cations Cu^{++} et Zn^{++}
Thèse de Magister Alger (1983).

[26] - A. Bendjamaa.

Etude des bentonites algériennes, application à la décoloration des huiles végétales.

Thèse de Magister Alger (1981).

[27] - N - ABDELKADER

Contribution à l'étude de l'adsorption dynamique du système « phenol- charbon actif »
Thèse de Magister Alger (1991).

[28] - E. ORVILLE - L. ADAMS.

Traité élémentaire du moteur diesel.

Edition : DUNOD - PARIS (1970).

[30] - PINTA

Recherche et dosage des éléments en trace spectrophotométrie d'absorption.

Edition DUNOD PARIS (1962).

[31] - Browning.

Methodes spectroscopiques.

Edition MASSON PARIS (1974).

[32] J. TRANCHANT

Manuel pratique de la chromatographie en phase gazeuse.

Edition Masson PARIS (1968)

[33] DOUAR. R. ZETTILI. R

Contribution à l'élaboration des catalyseurs de cracking à base de KIESELGUHR.

Projet de fin d'étude Alger (1992).