

Régénération à l'acide sulfurique de l'huile de lubrification Repsol32 utilisée dans le compresseur de synthèse d'ammoniac (Fertial-Annaba)

F. Bouzid ¹ et N. Khellaf ² *

¹ Laboratoire de Synthèse Organique

Modélisation et Optimisation des Procédés Chimiques
Université Badji Mokhtar, B.P. 12, 23000 Annaba, Algérie

² Département de Génie des Procédés, Faculté des Sciences de l'Ingénierie
Université Badji Mokhtar, B.P. 12, 23000 Annaba, Algérie

(reçu le 10 Novembre 2016 - accepté le 15 Février 2017)

Résumé - La régénération des huiles lubrifiantes peut être considérée comme une option privilégiée à la conservation des ressources énergétiques et à la réduction des dommages causés à l'environnement. Dans ce contexte, le présent travail a été élaboré en vue de démontrer la faisabilité de régénérer l'huile usagée Repsol32 utilisée comme lubrifiant dans le compresseur de synthèse d'ammoniac du complexe Fertial, Annaba. Le traitement à l'acide sulfurique a montré que pour un ratio V_{Acide}/V_{Huile} égal à 1/20 et une température de 40 °C, la viscosité cinématique et la teneur en eau de l'huile usagée sont nettement améliorées. Les valeurs des différents paramètres physicochimiques entrant dans la caractérisation de l'huile traitée (viscosité, humidité, indice de réfraction et densité) répondent bien aux normes d'utilisation des huiles minérales dans les processus de lubrification.

Abstract - The regeneration of lubricating oils can be considered a favoured option for the conservation of energy resources and the reduction of damage to the environment. In this context, this work was done with the objective to demonstrate the feasibility of regenerating a used Repsol32 oil that is used as a lubricant in the ammonia synthesis compressor of the Fertial complex in Annaba. The sulfuric acid treatment showed that for an acid/oil (v/v) ratio equal to 1/20 and a temperature of 40°C, the kinematic viscosity, and the water content of the oil are clearly improved. The values of the different physicochemical parameters that are used to characterise the treated oil (viscosity, humidity, refraction index, and density) meet the standards of use of mineral oils in lubrication process.

Mots Clés: Lubrifiant - Ratio - Viscosité - Indice de réfraction - Humidité - Densité - Régénération.

1. INTRODUCTION

Les huiles industrielles extraites du pétrole sont utilisées pour la lubrification des surfaces métalliques mobiles, le refroidissement des moteurs qui chauffent par friction, l'inhibition de la corrosion et l'étanchéité. Elles peuvent être de nature paraffinique, naphthénique ou aromatique. Des huiles de synthèse peuvent également être utilisées; elles sont produites par synthèse chimique et ne contiennent généralement pas de composés instables ou impuretés décelables dans les huiles minérales et qui peuvent nuire à une bonne lubrification.

Les huiles lubrifiantes à base d'hydrocarbures extraits du pétrole sont soigneusement raffinés, auxquels on ajoute des adjuvants (détergent, anti mousse, antioxydant, émulsifiant, etc.) leur permettant d'atteindre les spécifications d'emploi des huiles finies [1, 2]. Suite à une utilisation régulière et prolongée, les huiles se détériorent et perdent de leur performance lubrifiante. Elles s'oxydent en cours d'usage et subissent des

* khellafdaas@yahoo.fr

changements dans leurs paramètres physico-chimiques (viscosité, humidité, point d'éclair, etc.) les rendant inefficaces à l'usage [3].

Cependant, l'analyse des huiles usagées a montré que ces substances gardent leur huile de base et sont donc susceptibles d'être régénérées pour un éventuel recyclage. De plus, d'un point de vue législatif, ces huiles usagées, très polluantes, ne peuvent être rejetées dans aucun écosystème naturel (sol, rivière, lac ou océan) [4]. Dans ce contexte, plusieurs études ont été réalisées en vue de tester des procédés de régénération des huiles usagées. De façon générale, ces procédés consistant en une séparation de l'huile des impuretés, des produits de dégradation thermique et de l'eau incluent la sorption par des argiles et zéolithes [2,5,6], l'extraction par solvants et liquides supercritiques [7,8] et la régénération à l'acide [9].

Le complexe Fertial de Annaba est spécialisé dans la fabrication d'engrais minéraux et d'autres produits chimiques comme l'acide sulfurique, l'hypochlorite de sodium et l'ammoniac. Ce dernier est synthétisé par un procédé à haute pression (1000 atm) nécessitant un compresseur fonctionnant avec l'huile de lubrification Repsol32 importée d'Espagne. Le problème majeur de ce compresseur est la formation de gommages due à l'usure de l'huile lubrifiante. Un traitement de cette huile usagée est toujours possible pour un éventuel recyclage. Ainsi, l'objectif principal de la présente étude est la régénération à l'acide sulfurique de l'huile Repsol32 après une utilisation de quatre semaines. Deux paramètres sont sélectionnés pour démontrer la possibilité de régénérer cette huile, il s'agit du ratio $V_{\text{Acide}} / V_{\text{Huile}}$ et de la température d'opération.

2. MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES

2.1 Huile Repsol32

L'huile Repsol32 est une huile minérale, spécialement élaborée pour répondre aux exigences de lubrification des paliers de turbines à vapeur et à gaz, ainsi que d'autres organes rattachés à leur technologie. Cette huile admet aussi pour rôle de refroidir les turbo-alternateurs et d'assurer l'étanchéité. C'est aussi une huile à caractère antirouille admettant une bonne résistance à l'oxydation et à la corrosion et un bon pouvoir désémulsifiant. Les propriétés physico-chimiques de cette huile, importée d'Espagne et procurée par l'unité Ammoniac de Fertial (Annaba), sont données dans le **Tableau 1**.

Tableau 1: Caractéristiques physico-chimiques de l'huile Repsol32 utilisée dans la présente étude

Propriété	Unité	Valeur
Densité à 20°C	/	0.88
Viscosité cinématique à 50 °C	Cst	25 à 35
Indice de viscosité	/	90
Point d'écoulement	°C	-18
Humidité	%	0.2
Acidité	mgKOH/g	0.05 à 0.25
Point éclair	°C	200
Point d'aniline	°C	90

2.2 Echantillonnage et techniques analytiques

Les échantillons d'huile neuve sont prélevés du bac de stockage; ceux de l'huile usagée sont repiqués de la purge se trouvant au niveau de la console d'huile du compresseur de synthèse d'ammoniac après une utilisation d'environ quatre semaines. Les différents échantillons sont transportés au laboratoire dans des flacons propres et

secs et sont conservés à froid. Les analyses effectuées concernent la mesure de la viscosité cinématique, de l'humidité, de l'indice de réfraction, de la densité, ainsi que la quantification des boues. Les techniques utilisées pour ces mesures sont résumées dans le **Tableau 2**.

Tableau 2: Techniques d'analyse des propriétés de l'huile Repsol32

Propriété	Technique ou appareil	Norme
Densité à 20 °C	Densimètre (0.800-0.890)	NFT60101/59-ASTM D 1298
Viscosité cinématique	Viscosimètre d'Ostwald	NFT60100/70-ASTM 445/68
Humidité	Titreur Karl Fischer	NF ISO 12937
Indice de réfraction	Réfractomètre	ASTM D 1747
Quantification des boues	Décantation / pesée	/

2.3 Essais de traitement à l'acide sulfurique

L'élaboration du procédé de traitement de l'huile Repsol32 se fait en trois (03) étapes: le prétraitement, la régénération à l'acide et l'étape de fin de traitement. [9]

a- Le prétraitement

L'huile lubrifiante usagée est filtrée pour éliminer les impuretés susceptibles de la contaminer. Cette opération se fait à l'aide d'un entonnoir muni d'un papier filtre. Après la filtration, l'huile est centrifugée à raison de 1300 tr/min pendant 10 minutes afin de séparer une éventuelle couche de liquide qui se forme à la surface. Une distillation serait nécessaire si l'huile contenait beaucoup d'humidité; l'analyse a révélé que notre échantillon n'est pas très humide (40 ppm) et ne nécessitait donc pas de distillation.

b- La régénération à l'acide

Les différentes manipulations sont réalisées sur 200 ml d'huile usagée avec un certain volume de H₂SO₄ concentré à 98 %. Le mélange huile + acide est placé dans un erlenmeyer sous agitation modérée; ce dernier est immergé dans un bain thermostaté afin d'opérer à température constante. Le temps de traitement est fixé à une heure. Après traitement, le mélange est laissé reposer pendant 24 heures dans une ampoule à décanter. On constate la formation de deux phases, l'huile prétraitée en haut, et la boue en bas (figure 1). Après décantation, la boue est retirée du bas de l'ampoule pour être quantifiée.

c- L'étape de fin de traitement

Après l'attaque de l'huile usagée avec du H₂SO₄, on procède à la neutralisation de l'acide restant par ajout de 33 ml de solution de NaOH à 10 %. La neutralisation se fait sous agitation pendant 15 minutes.

Une deuxième décantation pendant 30 minutes est alors nécessaire. La phase alcaline formée à la partie inférieure de l'ampoule est alors enlevée (figure 2). Les échantillons de l'huile traitée sont conservés dans des flacons en verres hermétiquement fermés.



Fig. 1: Décantation après traitement à l'acide de l'huile usagée



Fig. 2: Neutralisation de l'acide et son élimination par décantation

3. RESULTATS ET DISCUSSION

3.1 Effet du traitement sur l'aspect physique de l'huile

Le traitement à l'acide sulfurique de l'huile usagée Repsol32 semble être une réaction chimique entre H_2SO_4 et les impuretés présentes dans l'huile usée. La couleur, originellement marron foncée se transforme en couleur noire puis en beige jaunâtre après traitement finale de l'huile. De plus, l'aspect physique, bien qu'il n'apporte que peu d'informations sur l'efficacité d'une huile de lubrification peut cependant être indicateur d'un traitement préalable que l'huile a subi. La couleur marron foncée a complètement changé après la régénération à l'acide. Les impuretés causées par l'oxydation et la détérioration peuvent affecter la couleur qui est d'origine beige jaunâtre, et qui s'accroît au fur et à mesure que l'huile est utilisée après son utilisation en tant que huile lubrifiante.

3.2 Effet du ratio $V_{H_2SO_4} / V_{huile}$ sur l'efficacité du traitement

La quantité d'acide nécessaire à traiter un certain volume d'huile usagée est très important. Afin d'évaluer son effet, le ratio V_{Acide} / V_{huile} a été varié; les valeurs choisies dans le présent travail sont: 1/10, 1/20, 1/40, 1/60 et 1/80. La quantification des boues peut nous donner une idée sur le volume d'acide nécessaire à une régénération optimale. Ces boues se composent essentiellement d'acide sulfurique utilisé dans l'expérience et d'impuretés initialement présentes dans l'huile usagée.

Ces impuretés correspondent aux composés solubles ou insolubles ou aux produits de décomposition qui se forment lors de l'oxydation de l'huile lubrifiante. La figure 3a montre que la quantité de boues augmente chaque fois qu'on ajoute de l'acide au mélange. A partir du ratio $V_{Acide} / V_{huile} = 1/20$, cette quantité (exprimée sous forme de pourcentage de boues) reste constante même après variation de la quantité d'acide et n'influe plus sur le pourcentage de boues produites (figure 3b). La valeur 1/20 est considérée comme valeur optimale à la purification de l'huile usagée Repsol32 dans les conditions opératoires choisies. C'est cette valeur qui est prise dans les différentes manipulations.

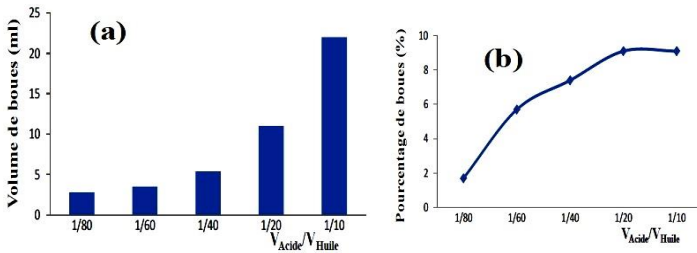


Fig. 3: Variation (a) du volume de boues

et (b) du pourcentage de boues avec le ratio V_{Acide} / V_{huile}

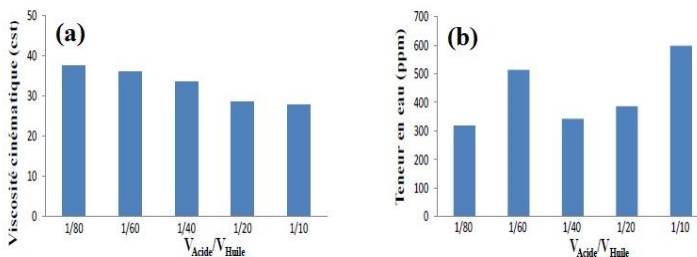
Les résultats des analyses de certaines propriétés physicochimiques de l'huile Repsol32 traitée (figure 4) montrent que, globalement, il y a un changement dans la valeur de la viscosité cinématique, la teneur en eau, la densité et l'indice de réfraction chaque fois que le ratio augmente.

La viscosité cinématique est inversement proportionnelle au ratio. Chaque fois qu'on augmente le volume d'acide dans le mélange, la viscosité de l'huile diminue (figure 4a). Pour le ratio 1/20, la viscosité de l'huile traitée est de 28.49 cst, valeur restante dans l'intervalle de variation de la viscosité de l'huile Repsol32 neuve (**Tableau 1**).

La teneur en eau est très élevée pour tous les ratios (figure 4b); ceci est probablement causé par la solution de NaOH ajoutée en fin de traitement pour la neutralisation de l'acide résiduel. La présence de l'eau même en faible quantité peut causer des dégâts dans un lubrifiant et influencer sur sa viscosité en formant une émulsion [2]. Cette eau peut aussi réagir avec quelques additifs du lubrifiant.

Il est important de prévoir une méthode efficace d'élimination de cette eau afin d'atteindre les normes préconisées pour l'utilisation d'une huile en lubrification. L'indice de réfraction augmente quand on augmente le ratio $V_{H_2SO_4}/V_{huile}$ (figure 4c). Les différentes quantités d'acide sulfurique peuvent conduire à une différence dans la composition chimique des espèces existant dans l'huile.

Pour la densité, on constate une légère différence dans les valeurs (figure 4d). Ceci est peut-être dû aux différentes quantités d'eau et d'autres particules présentes dans l'huile. Même après une longue utilisation de l'huile, la densité ne varie pas beaucoup. Cette caractéristique ne présente pas beaucoup d'intérêt, elle est plutôt une caractéristique d'identification [2].



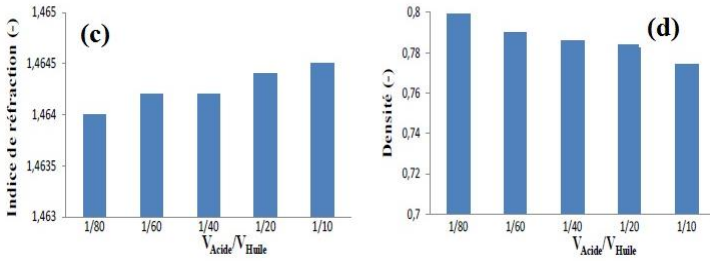


Fig. 4: Effet du ratio V_{Acide} / V_{Huile} sur (a) la viscosité cinématique, (b) la teneur en eau, (c) l'indice de réfraction et (d) la densité de l'huile Repsol32 traitée à l'acide

3.3 Effet de la température sur l'efficacité du traitement

Les expériences permettant d'examiner l'effet de la température du mélange sur la purification de l'huile Repsol32 sont mises en œuvre avec variation de la température de 25, 30, 35 et 40 °C, dans les conditions opératoires suivantes: $V_{Huile} = 200$ ml, $T_{traitement} = 60$ min et $V_{Acide} / V_{Huile} = 1/20$. Les différents résultats reportés sur la figure 5 montrent qu'en général, les paramètres concernés par l'analyse ont changé avec la variation de la température du mélange.

La viscosité cinématique de l'huile a légèrement varié (figure 5a). On remarque que les trois premières valeurs sont proches alors que celle obtenue à 40 °C admet une valeur plus élevée égale à 35.53 cts; cette valeur est très proche de celle de la viscosité de l'huile neuve (**Tableau 1**). Une température de 40 °C semble être nécessaire à un traitement à l'acide de l'huile Repsol32.

La teneur en eau admet des valeurs presque identiques pour toutes les températures; on note une différence de quelques ppm (figure 5b). Dans le cas des huiles lubrifiantes, il est important d'avoir une humidité faible dans le but d'avoir une huile avec une bonne performance. Le traitement à l'acide à 40 °C produit une huile avec une teneur en eau de 96 ppm, valeur nettement inférieure à la norme préconisée par la législation en vigueur.

L'indice de réfraction est nettement proportionnel à la température comme il est indiqué sur la figure 5c. Cette propriété restant beaucoup plus une caractéristique d'identification, n'a pas un intérêt significatif du présent procédé de purification.

La densité ne subit pas une grande variation, mais les valeurs ne dépassent pas la limite maximale ($d = 0.88$) préconisée pour l'huile Repsol32 dans son état neuf (figure 5d).

La quantité de boues évaluée augmente avec l'augmentation de la température. A la température de 40 °C, on a pu récupérer plus de boues (10 ml de boue) qu'avec des températures inférieures (données non montrées). Cela peut être dû à la cinétique de la réaction entre l'acide et les impuretés de l'huile qui est dépendante de la température.

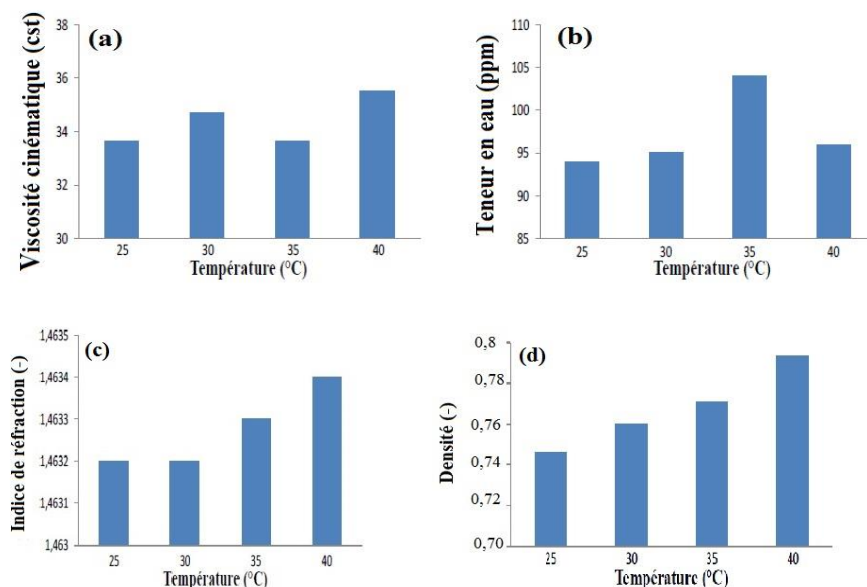


Fig. 5: Effet de la température sur (a) la viscosité cinématique, (b) la teneur en eau (c) l'indice de réfraction et (d) la densité de l'huile Repsol32 traitée à l'acide

4. DISCUSSION

L'étude et l'analyse des huiles lubrifiantes sont essentielles dans l'industrie, du point de vue économique et environnementale. Ces huiles, des liquides mobiles insolubles dans l'eau et généralement moins denses que l'eau sont susceptibles de se disperser sur les surfaces des masses d'eau causant des dommages à la vie aquatique. Leur traitement et recyclage contribuera non seulement à la sauvegarde de l'environnement mais assurera sans doute une valeur économique certaine puisqu'elles peuvent être réutilisées en tant qu'agent lubrifiant [10].

L'huile lubrifiante Repsol32 utilisée dans le compresseur du gaz de synthèse d'ammoniac constitue une préoccupation pour les gestionnaires, administrateurs, et techniciens du complexe Fertial, Annaba qui tentent de trouver une solution au problème de la détérioration et l'oxydation de l'huile lubrifiante après usage. Ainsi, plusieurs projets ont été proposés dans un cadre technologique, environnemental et/ou économique.

Dans cette perspective, le projet qui nous a été proposé, concerne la régénération de l'huile Repsol32 dans le but d'étudier la faisabilité de son traitement par l'acide sulfurique concentré à 98 %. Un procédé de régénération des huiles lubrifiantes est toujours indispensable dans un complexe industriel comme celui de Fertial.

Les résultats du présent travail nous a permis de déduire l'effet de quelques paramètres sur l'efficacité du procédé. En particulier, la viscosité a augmenté et a été améliorée au cours du procédé car une bonne partie de la contamination du fluide (produits d'oxydation, abrasives) a été éliminée qu'il s'agisse de composées solubles ou insolubles ou de produits de décomposition qui se forment lors de son oxydation [1]. Le traitement adopté a montré que l'acide sulfurique a contribué à l'amélioration de l'indice de viscosité de cette huile. Aussi, une température d'opération de 40 °C a nettement amélioré ce paramètre important.

Parallèlement, nous avons relevé une légère variation de l'indice de réfraction. Ceci est probablement dû à l'élimination des espèces chimiques qui se produisaient au cours de l'utilisation de l'huile dans le compresseur. La différence dans leur composition chimique a causé l'augmentation de l'indice de réfraction dans l'huile usagée. Les grands ratios ont fait augmenter l'indice de réfraction comme il a été montré dans les résultats des différents essais. De plus, l'augmentation de la température a conduit à l'élévation de l'indice de réfraction.

En ce qui concerne la densité, la variation était trop petite et les valeurs étaient proches de la norme, celle de l'huile neuve ($d = 0.88$). La densité augmente proportionnellement avec la température et aussi avec la diminution du ratio des volumes d'acide et d'huile. Cet effet ne peut s'expliquer par l'élimination d'une quantité d'eau et probablement d'autres impuretés. Cette caractéristique, reste une caractéristique d'identification et ne présente pas beaucoup d'intérêt dans le cas du présent procédé.

Nous avons pu montrer que le volume d'acide sulfurique utilisé influe sur la quantité de boues produites. Cette quantité diminue avec la diminution du volume d'acide jusqu'à un ratio optimal égal à 1/20. D'un autre côté, l'augmentation de la température fait augmenter la quantité de boues.

La teneur en eau de l'huile Repsol32 paraît être l'un des paramètres les plus importants à prendre en considération. Une concentration élevée d'eau dans un lubrifiant peut causer la détérioration à la fois de la performance de graissage et le pouvoir anticorrosif de l'huile. Ainsi, une usure excessive et un endommagement des surfaces métalliques peuvent être le résultat d'une huile contaminée par l'eau. Il est impératif de procéder efficacement à l'élimination de la teneur en eau dans une huile destinée à lubrifier des moteurs et surfaces métalliques. Le présent procédé effectué à 40 °C avec un ratio $V_{\text{Acide}}/V_{\text{Huile}}$ égal à 1/20 donne une huile avec une teneur en eau de 96 ppm, valeur nettement inférieure aux seuils préconisés pour son utilisation dans un processus de lubrification.

5. CONCLUSION GENERALE

Les prévisions inquiétantes des ressources pétrolières encouragent à réaliser des recherches en vue de trouver une solution au recyclage des huiles lubrifiantes extraites du pétrole. L'objectif du présent projet était d'étudier la faisabilité du traitement de l'huile Repsol32 utilisé dans le compresseur de synthèse d'ammoniac (complexe Fertial, Annaba) par l'acide sulfurique concentré à 98 %. Les résultats ont montré que ce procédé est efficace et conduit à une huile répondant aux normes d'utilisation en tant qu'agent lubrifiant. Une réutilisation de cette huile traitée dans le compresseur de synthèse d'ammoniac est cependant nécessaire afin de confirmer définitivement sa performance et son pouvoir lubrifiant.

REFERENCES

- [1] Y.P Merai, '*Re-refining of Used Lubricating Oil*', International Journal of Scientific & Engineering Research, Vol. 6, N°3, pp. 329 - 332, 2015.
- [2] F. Mohellebi, A. Bouchekhou, N. Harbi, R. Hadjoudj et C.E. Chitour, '*Etude de la Purification d'huiles Usagées de Type Moteur au Moyen d'une Argile Montmorillonitique*', Oil & Gas Science and Technology, IFP, Vol. 54, 3, pp. 403 - 418, 1999.

- [3] F. Danane, A. Ahmia, A. Bakiri and N. Lalaoui, '*Experimental Regeneration Process of Used Motor Oils*', *Revue des Energies Renouvelables* Vol. 17, N°2, pp. 345 - 351, 2014.
- [4] M.A. Scapin, C. Duarte, M.H.O. Sampa and I.M. Sato, '*Recycling of the Used Automotive Lubricating Oil by Ionizing Radiation Process*', *Radiation Physics and Chemistry*, Vol. 76, N°11-12, pp. 1899 - 1902, 2007.
- [5] A.J. Jafari and M. Hassanpour, '*Analysis and Comparison of used Lubricants, Regenerative Technologies in the World*', *Resources, Conservation and Recycling*, Vol. 103, pp. 179 - 191, 2015.
- [6] G. Majano and S. Mintova, '*Mineral Oil Regeneration Using Selective Molecular Sieves as Sorbents*', *Chemosphere*, Vol. 78, pp. 591-598, 2010.
- [7] J. Rincon, P. Canizares and M.T. Garcia, '*Regeneration of Used Lubricant Oil by Ethane Extraction*', *Journal of Supercritical Fluids*, Vol. 39, pp. 315 - 322, 2007.
- [8] A. Kamal and F. Khan, '*Effect of Extraction and dsorption on Re-refining of Used Lubricating Oil*', *Oil & Gas Science and Technology, IFP*, Vol. 64, N°2, pp. 191 - 197, 2009.
- [9] R. Mazouzi, B. Khelidj, A. Karas et A. Kellaci, '*Régénération des Huiles Lubrifiantes Usagées par Processus de Traitement à l'Acide*', *Revue des Energie Renouvelables* Vol. 17, N°4, pp. 631 - 637, 2014.
- [10] S. Boyde, '*Green Lubricants. Environmental Benefits and Impacts of Lubrication*', *Green Chemistry*, Vol. 4, pp. 293 - 307, 2010.