

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES

Faculté des Hydrocarbures et de la Chimie



Département Génie des Procédés Chimiques et Pharmaceutiques

Mémoire de Master

Présenté par

BOUMEZOUED Asmaa

Filière : Hydrocarbures

Spécialité : Génie des Procédés-Raffinage

Suivi des paramètres d'exploitation de l'huile diathermique TORADA TC 32

Devant le jury :

BEDDA Kahina	MCA	UMBB	Présidente
SAOUD Abdessalem	MCA	UMBB	Examineur
MIMOUN Hadj	Prof	UMBB	Encadrant

Année Universitaire : 2022/2023

Dédicace

Chers **Parents**,

Vous avez été mes piliers, mes guides et mes plus grands soutiens tout au long de ma vie. Vos sacrifices incessants ont rendu possible mon parcours d'études. Vous êtes ma source d'inspiration, et je vous dédie tout particulièrement ce mémoire de fin d'études.

***Maman**, tu as fait preuve d'un dévouement incommensurable envers notre famille. Tu as surmonté d'innombrables obstacles avec grâce et persévérance, faisant preuve d'une résilience sans faille. Tu es un exemple vivant de courage.*

***Papa**, tu es un pilier de force et un soutien inébranlable. Tu m'as inculqué la confiance en moi, m'encourageant sans relâche à briller et à atteindre mes objectifs les plus ambitieux. Ta foi en mes capacités a été la pierre angulaire de ma croissance et de mes réalisations.*

À mes chères sœurs, je vous remercie du fond du cœur pour votre soutien inconditionnel. Votre présence à mes côtés et vos encouragements m'ont donné la force nécessaire pour surmonter tous les obstacles de ma vie.

À mes chers frères, l'amour fraternel qui nous unit est sans pareil. Je suis fière et reconnaissante d'avoir une famille aussi merveilleuse. Puissent notre esprit de famille se fortifier au fil des années et notre fraternité demeurer toujours intacte.

À mes proches, je vous suis extrêmement reconnaissante d'avoir été à mes côtés dans les moments de joie et de difficulté de ma vie. Votre présence et votre amitié précieuse ont illuminé ma vie et m'ont rappelé l'importance des liens qui nous unissent.

*Et enfin, à **tous mes amis**, je dédie ce mémoire en témoignage des souvenirs que nous avons créés ensemble.*

Ce mémoire de fin d'études représente le fruit de mes 17 années d'études. C'est grâce à vous tous que j'ai pu atteindre cet objectif, et je vous en serai éternellement reconnaissante.

Asmaa BOUMEZOUED

Remercîments

Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail

Je tiens à remercier mon encadrant Mr. MIMOUN Hadj, Professeur à l'Université de Boumerdès, pour l'orientation, et les conseils qu'il m'a prodigués, je remercie également Mr. KADDOUR Omar pour l'apport considérable sans lequel ce travail n'aurait pas pu être mené au bon port.

Je tiens aussi à adresser mes plus sincères remerciements à Mme. FARES Rabia pour l'aide compétente qu'elle m'a apportée et ses encouragements, et tout le personnel du département caractérisation des produits pétroliers (CPPS), direction gisement, division laboratoires (DLAB), SONATRACH

Un grand merci à mes mentors : A. Doucha, W.BOUBEKEUR, A.SALESSE pour leur aide et leur soutien inestimable

Je remercie les membres du jury de m'avoir fait l'honneur d'examiner mon travail.

Je remercie mes enseignants de la faculté des Hydrocarbures et de la Chimie pour leurs efforts voués à nous transmettre le savoir, en particulier ceux du département de génie des procédés chimiques et pharmaceutiques

Je voudrais exprimer ma reconnaissance aux membres du SPE Student Chapter – Petroleum Club qui m'ont apporté leur soutien moral et intellectuel tout au long de ma démarche.

Pour finir, nous tenons à remercier tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail

« Qui fait revivre la science, Vivera à jamais...

..Et qui a la richesse de pensée ne rencontra jamais la pauvreté »

Ali ibn Abi Talib (psl)

Liste des abréviations

GPL : Gaz du pétrole liquéfié.

API : American Petroleum Institute.

AIE : Agence Internationale de l'Energie.

ISO: International Organization for Standardization.

SAE: Society of Automotive Engineers.

ACEA : Association des Constructeurs Européens Automobiles.

CCMC : Comité des Constructeurs du Marché Commun.

CPG : Chromatographie en Phase Gazeuse.

DSV : Distillation Sous Vide.

ATM : Atmosphérique.

MVO : Mi- visqueuse

VO : Visqueuse.

PPM : Partie Par Million.

RSV : Résidu sous vide.

TBP: True boiling point.

TAN: Total Acid Number.

PI: Point initial.

% pds : Pourcentage en poids.

Tébu : Température d'ébullition.

cSt : centistokes.

PAO : Polyalphaoléfine.

Table des matières

Dédicace.....	I
Remercîments	III
Liste des abréviations.....	IV
Liste des tableaux	IX
Liste des figures	X
Liste des annexes	XIII
Résumé	XIV
Introduction générale.....	1
Etude Bibliographique	3
I Chapitre I : Généralités sur le pétrole.....	4
I.1 Introduction	4
I.2 L'origine du pétrole et formations des gisements pétroliers	4
I.2.1 Théorie de l'origine non organique du pétrole.....	4
I.2.2 Théorie de l'origine organique du pétrole.....	4
I.3 Composition du pétrole brut et des produits pétroliers.....	5
I.3.1 Hydrocarbures purs	6
I.3.2 Composés organiques hétéroatomiques.....	8
I.3.3 Composés organométalliques	9
I.4 Le traitement du pétrole brut	9
I.4.1 La séparation	9
I.4.2 Le dessalage	10
I.4.3 La stabilisation	10
I.4.4 La distillation atmosphérique	11
I.4.5 La distillation sous vide.....	12
I.5 Classification des produits pétroliers en fonction de leur masse moléculaire	14
I.6 Principaux critères de qualité des grands produits pétroliers	15
I.7 Conclusion.....	16
II Chapitre II : les huiles lubrifiantes.	17
II.1 Introduction	17
II.2 Définition d'un lubrifiant	17
II.3 Classification des lubrifiants	17
II.3.1 Lubrifiant gazeux.....	17
II.3.2 Lubrifiant solide	18
II.3.3 Lubrifiant liquide.....	18
II.4 Composition d'une huile lubrifiante.....	18

II.4.1	Huile de base	18
II.4.2	Additifs	20
II.5	Classification des huiles lubrifiantes	22
II.5.1	Classification des huiles moteur	22
II.5.2	Classification des huiles industrielles.....	26
II.5.3	Types des huiles industrielles.....	27
II.6	Procédés de fabrication des huiles de base.....	27
II.6.1	Procédé de fabrication d'une huile de base minérale (groupe I)	28
II.6.2	Procédé de fabrication d'une huile de base minérale (groupe II)	30
II.6.3	Procédé de fabrication d'une huile de base minérale (groupe III).....	31
II.6.4	Procédé de fabrication d'une huile de base synthétique (groupe IV).....	31
II.6.5	Procédé de fabrication d'une huile de base synthétique (groupe V)	32
II.7	Conclusion.....	33
III	Chapitre III : Les huiles diathermiques	34
III.1	Introduction	34
III.2	Définition et rôle d'une huile diathermique	34
III.3	Choix du fluide thermique.....	35
III.4	Le circuit de l'huile chaude	35
III.4.1	Réchauffeur	37
III.4.2	Pompe	37
III.4.3	Vase d'expansion	37
III.4.4	Système de tuyauterie.....	37
III.5	Technique de nettoyage du circuit de l'huile diathermique : Le drainage	39
III.5.1	Points de drainage.....	39
III.5.2	Vannes de drainage.....	39
III.5.3	Tuyaux de drainage	39
III.5.4	Récipients de collecte	39
III.5.5	Dispositifs de sécurité.....	40
III.5.6	Mesures de nettoyage et de purge pour l'intégrité du circuit	40
III.6	Propriétés des huiles diathermiques	40
III.6.1	Propriétés massiques	40
III.6.2	Propriétés optiques	41
III.6.3	Propriétés rhéologiques	41
III.6.4	Propriétés thermiques	43
III.6.5	Propriétés chimiques	43
III.7	Conclusion.....	45
IV	Chapitre VI : La stabilité thermique et la dégradation des huiles diathermiques	46

IV.1	Introduction	46
IV.2	La stabilité thermique de l'huile caloporteuse.....	46
IV.3	Evolution de la température dans les circuits de l'huile chaude.....	46
IV.3.1	La température globale	47
IV.3.2	La température superficielle	47
IV.4	La contamination des huiles diathermiques.....	49
IV.4.1	Les contaminants et leurs sources	49
IV.4.2	La contamination interne par le procédé	49
IV.4.3	La contamination externe	50
IV.5	La dégradation thermique.....	50
IV.6	La dégradation oxydative	53
IV.6.1	Les signes visibles du processus d'oxydation	53
IV.6.2	Le mécanisme d'oxydation de l'huile diathermique	54
IV.7	Conclusion.....	56
Etude Expérimentale.....		57
V	Chapitre V : Matériels et méthodologies.....	58
V.1	Introduction	58
V.2	Définition de l'huile TORADA TC32.....	58
V.3	Essais effectués leur normes et intérêts	59
V.4	L'analyse des propriétés massiques de l'huile TORADA TC32.....	61
V.4.1	La masse volumique à 20°C (ASTM D4052)	61
V.5	L'analyse des propriétés Optiques de l'huile TORADA TC32.....	62
V.5.1	La couleur (ASTM D1500)	62
V.6	L'analyse des propriétés rhéologiques de l'huile TORADA TC32.....	64
V.6.1	La viscosité cinématique à 40°C, 100°C et l'indice de viscosité (ASTM D445).....	64
V.7	L'analyse des propriétés thermiques de l'huile TORADA TC32	65
V.7.1	Point d'éclair et point de feu (ASTM D9).....	65
V.7.2	Point d'écoulement (ASTM D97)	67
V.8	L'analyse des propriétés chimiques de l'huile TORADA TC32.....	69
V.8.1	Total Acid number (TAN) (ASTM D664)	69
V.8.2	Teneur en eau par Karl Fisher (ASTM D 6304).....	70
V.8.3	Point initial d'ébullition (ASTM D1160)	72
V.8.4	Teneur en résidu de carbone (ASTM D4530)	73
V.8.5	Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectroscopie du masse	74
VI	Chapitre VI : Résultats, argumentations et interprétations.....	76
VI.1	Suivi de la variation des propriétés physicochimiques de l'huile en service	76
VI.1.1	La masse volumique	77

VI.1.2	La viscosité cinématique	78
VI.1.3	Le point d'éclair à vase ouvert	79
VI.1.4	Le point de feu.....	80
VI.1.5	Le point d'écoulement.....	81
VI.1.6	Couleur ASTM (échelle)	82
VI.1.7	Total acid number (TAN).....	83
VI.1.8	Point initial d'ébullition.....	84
VI.1.9	Teneur en eau	88
VI.1.10	Teneur en résidu de carbone.....	89
VI.1.11	La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectroscopie du masse	90
VI.1.12	Interprétations des résultats trouvés	91
VI.2	L'influence de la température sur les paramètres physicochimiques de l'huile en service ...	92
VI.2.1	Commentaire	96
VI.2.2	Interprétation	97
VI.3	Les mélanges huile neuve- huile en service	97
VI.3.1	Commentaires et interprétations.....	100
VI.4	Variation des paramètres d'exploitation.....	101
VI.4.1	Définition de calculateur Maxwell-Bonnel	102
VI.4.2	Résultats obtenus à partir du calculateur	102
VI.4.3	Interprétation	103
VI.5	Argumentations et recommandations générales	103
Conclusion générale		105
Bibliographie.....		106
Annexes		108

Liste des tableaux

Tableau I.1: Constantes physiques de quelques paraffines.	6
Tableau I.2: Constantes physiques de quelques naphènes.	7
Tableau I.3: Constantes physiques de quelques aromatiques	8
Tableau I.4: Classification des produits pétroliers.	14
Tableau I.5: Principaux critères de qualité des grands produits pétroliers.....	15
Tableau II.1: Méthode de fabrication des huiles de base	28
Tableau VI.1: L'évolution de la masse volumique à 20°C, 15°C de l'huile en service.	77
Tableau VI.2: L'évolution de la viscosité cinématique de l'huile en service.	78
Tableau VI.3: L'évolution du point d'éclair.	79
Tableau VI.4: L'évolution du point de feu de l'huile en service.	80
Tableau VI.5: L'évolution du point d'écoulement.	81
Tableau VI.6: L'évolution de la couleur ASTM de l'huile en service.	82
Tableau VI.7: L'évolution du TAN de l'huile en service.....	84
Tableau VI.8: Valeurs des fonctions $f(dT)$ de transformation d'une ASTM D1160 à 10 mm Hg en TBP à 10 mm Hg.....	86
Tableau VI.9: L'évolution du point initial d'ébullition de l'huile en service.	87
Tableau VI.10: L'évolution de la teneur en eau de l'huile en service.	88
Tableau VI.11: L'évolution de la teneur en résidu de carbone.	89
Tableau VI.12: La concentration des hydrocarbures présents dans l'huile en service.	91
Tableau VI.13: L'évolution des propriétés physicochimiques de l'huile TORADA TC 32 en fonction de la température de chauffe.....	93
Tableau VI.14: L'évolution des propriétés physicochimiques des mélanges.	97
Tableau VI.15 : Résultats obtenus à partir du calculateur Maxwell-Bonnel.....	103

Liste des figures

Figure I.1 : Origine du pétrole brut	5
Figure I.2: Séparation multiphasique du pétrole	10
Figure I.3: Le dessaleur électrostatique.....	10
Figure I.4: Schéma d'une unité de stabilisation de brut.....	11
Figure I.5: La distillation sous vide.....	12
Figure I.6: Les procédés de raffinage	13
Figure I.7: Schéma des procédés de raffinage.....	16
Figure II.1: Classification des huiles de base	19
Figure II.2: Exemple d'une huile multigrade.....	23
Figure II.3: Les grades SAE des huiles moteurs	24
Figure II.4: Classification ISO des huiles industrielles.....	26
Figure II.5: Procédé de fabrication d'une huile minérale du groupe I.....	29
Figure II.6: Procédé de fabrication d'une huile minérale du groupe II.....	30
Figure II.7: Procédé de fabrication d'une huile minérale du groupe III	31
Figure III.1: Circuit de transfert de chaleur de l'huile diathermique	36
Figure III.2: Circuit de transfert de chaleur de l'huile diathermique dans une unité de traitement du gaz	38
Figure III.3: Indice de viscosité des huiles.....	42
Figure IV.1: Craquage thermique d'une molécule de 26 atomes de carbone	51
Figure IV.2: Dépôts lourds de carbone	51
Figure IV.3: Le cycle de craquage thermique.	52
Figure IV.4: La décoloration progressive du fluide caloporteur due à l'oxydation.....	54
Figure V.1: Appareil de mesure de la masse volumique à 20°C.....	61

Figure V.2: Appareil de détermination de la couleur ASTM.....	63
Figure V.3: Appareil de mesure de la viscosité cinématique à 40°C, 100°C et l'indice de viscosité.....	64
Figure V.4: Appareil de mesure du point d'éclair et point de feu.	66
Figure V.5: Appareil de mesure du point d'écoulement.....	68
Figure V.6: Appareil de mesure du TAN.	70
Figure V.7: Appareil de mesure de la teneur en eau.	71
Figure V.8: Appareil pour la détermination du point initial d'ébullition.....	73
Figure V.9: Appareil de mesure du résidu de carbone Conradson.....	74
Figure V.10: Appareil de la chromatographie en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse.....	75
Figure VI.1: Courbe d'évolution de la masse volumique à 20°C, 15°C en fonction du temps de service.....	77
Figure VI.2 : Courbe d'évolution de la viscosité cinématique en fonction du temps de service.	78
Figure VI.3: Courbe d'évolution du point d'éclair en fonction du temps de service.	79
Figure VI.4: Courbe d'évolution du point de feu en fonction du temps de service.....	80
Figure VI.5: Courbe d'évolution du point d'écoulement en fonction du temps de service.	81
Figure VI.6: Courbe d'évolution de la couleur en fonction du temps de service.	82
Figure VI.7: Courbe d'évolution du TAN en fonction du temps de service.....	83
Figure VI.8: Transformation des résultats de la distillation D1160 en résultats de la distillation D2892(TBP).	84
Figure VI.9: Courbe de la variation du point initial d'ébullition en fonction du temps de service.....	87
Figure VI.10: Courbe d'évolution de la teneur en eau en fonction du temps de service.....	88

Figure VI.11: Courbe d'évolution de la teneur en résidu de carbone en fonction du temps de service.....	89
Figure VI.12: Chromatogrammes de l'huile neuve & l'huile en service	90
Figure VI.13: Histogramme de l'évolution de la masse volumique à 20°C de l'huile neuve en fonction de la température de chauffe.	93
Figure VI.14: Histogramme de l'évolution de la masse volumique à 15°C de l'huile neuve en fonction de la température de chauffe.	94
Figure VI.15: Histogramme de l'évolution de la viscosité cinématique à 40°C d'huile neuve en fonction de la température de chauffe	94
Figure VI.16 : Histogramme de l'évolution de la viscosité cinématique à 40°C d'huile neuve en fonction de la température de chauffe.	94
Figure VI.17: Histogramme de l'évolution de la viscosité cinématique à 40°C d'huile neuve en fonction de la température de chauffe.	95
Figure VI.18: Histogramme de l'évolution du point d'éclair d'huile neuve en fonction de la température de chauffe.	95
Figure VI.19: Histogramme de l'évolution du point de feu d'huile neuve en fonction de la température de chauffe.	95
Figure VI.20: Histogramme de l'évolution de la couleur ASTM d'huile neuve en fonction de la température de chauffe.	96
Figure VI.21: Histogramme de l'évolution de la couleur ASTM d'huile neuve en fonction de la température de chauffe.	96
Figure VI.22: Histogrammes de la variation de la masse volumique des mélanges.	98
Figure VI.23: Histogrammes de la variation du point d'éclair et point de feu des mélanges. .	99
Figure VI.24: Histogramme de la variation du de la teneur en résidu de carbone des mélanges.	99
Figure VI.25: Histogrammes de la variation de la variation du point initial des mélanges.	99
Figure VI.26: Histogrammes de la variation de la viscosité cinématique des mélanges.	100

Figure VI.27: Histogramme de la variation de l'indice	100
Figure VI.28: Le calculateur Maxwell-Bonnel.	102

Liste des annexes

Annexe I : Température d'ébullition et nombres d'atomes de carbone des principaux produits pétroliers.....	100
Annexe II : Fabrication des additifs pour lubrifiants.....	108
Annexe III : Comparaison des propriétés entre les différentes familles d'huile minérales	109
Annexe IV : Variation du point d'ébullition initial des huiles en fonction de la variation de la pression et la température.....	110

Résumé

La variation des propriétés physicochimiques des huiles diathermiques utilisées dans les circuits de transfert de chaleur au fil du temps est influencée par plusieurs facteurs tels que la contamination, la dégradation thermique et oxydative.

Notre objectif dans cette thèse est de prévenir, étudier et ralentir la dégradation des huiles diathermiques. Pour cela, on commence par suivre la variation des propriétés physicochimiques de l'huile TORADA TC 32 dans le circuits de chaleur d'une unité de traitement du gaz en fonction du temps de service et des conditions sévères de température et d'oxygène. Ensuite, on propose des solutions visant à assurer une durée de vie plus longue, notamment en utilisant des mélanges d'huile neuve et en service à différents pourcentages. Enfin, on cherche à modifier les paramètres d'exploitation afin d'augmenter le point d'ébullition initial de l'huile, garantissant ainsi que notre huile reste monophasique tout au long du circuit.

Mots clés : Huiles lubrifiantes, fluides caloporteurs, les propriétés physicochimiques, la dégradation

Abstract

The variation in physicochemical properties of diathermic oils used in heat transfer circuits over time is influenced by several factors such as contamination, thermal degradation, and oxidative degradation. Our objective in this thesis is to prevent, study, and slow down the degradation of diathermic oils. To achieve this, we begin by monitoring the variation in physicochemical properties of TORADA TC 32 oil in the heat circuit of a gas processing unit over the course of service time and under severe temperature and oxygen conditions. Subsequently, we propose solutions aimed at ensuring a longer lifespan, including the use of blends of new and in-service oil at different percentages. Finally, we seek to modify operating parameters to increase the initial boiling point of the oil, thereby ensuring that our oil remains single-phase throughout the circuit.

Keywords: Lubricating oils, heat transfer fluids, physicochemical properties, degradation.

ملخص

تتأثر تباين الخصائص الفيزيوكيميائية للزيوت الحرارية المستخدمة في دورات نقل الحرارة مع مرور الوقت بعوامل عدة مثل التلوث والتدهور الحراري والأكسدة.

هدفنا في هذه الأطروحة هو الوقاية والدراسة وتباطؤ تدهور الزيوت الحرارية. لتحقيق ذلك، نبدأ بمتابعة تباين الخصائص الفيزيوكيميائية للزيت في دائرة الحرارة لوحدة معالجة الغاز بناءً على وقت الخدمة والظروف الشديدة للحرارة والأكسجين. بعد ذلك، نقترح حلولاً تهدف إلى ضمان عمر أطول، بما في ذلك استخدام خلطات من الزيوت الجديدة والمستخدمة بنسب مختلفة. وأخيراً، نسعى لتعديل معلمات التشغيل لزيادة نقطة الغليان الأولية للزيت، مما يضمن بقاء الزيت ثانوي الوجه طوال الدائرة.

الكلمات الرئيسية: الزيوت التشحيم، سائل نقل الحرارة، الخصائص الفيزيوكيميائية، التدهور

Introduction générale

Le pétrole brut, souvent appelé or noir, est une source d'énergie fossile cruciale pour l'économie mondiale, car il fournit une grande partie de l'énergie utilisée dans le monde et en raison de sa valeur économique, les pays qui possèdent d'importantes réserves de pétrole peuvent en tirer des revenus importants grâce à l'exploration de cette ressource. Le pétrole est également considéré comme un moteur de l'économie mondiale à cause de l'impact des fluctuations de son prix.

Le brut sorti du puits ne peut être utilisé tel quel, il est donc indispensable d'utiliser différents processus du raffinage du pétrole, afin de tirer le maximum de produits à haute valeur commerciale tels que : l'essence, le diesel, le Kérosène et les huiles lubrifiantes.

Il existe plusieurs types de lubrifiants, classés en fonction de leur composition et de leurs propriétés. Les lubrifiants sont produits à partir d'une combinaison d'huiles de base et d'additifs. Les huiles de base sont sélectionnées en fonction de leur composition chimique et de leurs propriétés physiques.

L'utilisation des huiles diathermiques dans l'industrie pétrolière est courante pour de nombreuses applications différentes. Les huiles diathermiques, également appelées huiles de transfert de chaleur ou fluides caloporteurs, sont des fluides qui ont une capacité élevée à transférer la chaleur d'un endroit à un autre.

Dans le but de nous préparer à notre prochaine entrée dans la vie professionnelle, nous étions amenés à effectuer un stage en entreprise d'une durée de trois (03) mois. Ce stage est sanctionné par la rédaction d'un mémoire de fin d'études qui décrit notre projet réalisé. En ce qui nous concerne, nous avons effectué notre stage de fin d'études au sein des laboratoires du service caractérisation des huiles lubrifiantes (CHL), département caractérisation des produits pétroliers (CPPS), direction gisement, division laboratoires (DLAB), SONATRACH, Boumerdès.

Problématique

L'utilisation prolongée des huiles diathermiques peut entraîner leur dégradation. Ce qui est un problème inévitable et courant dans les processus industriels à haute température. La dégradation des huiles diathermiques peut causer une baisse d'efficacité du transfert de chaleur,

une formation de dépôts et de la corrosion. Il en résulte inévitablement des temps d'arrêt plus longs pour l'entretien, ce qui entraîne des dépenses imprévues.

Solution

L'objectif de notre projet est d'analyser l'huile TORADA TC 32 en service, afin de déterminer la variation de ses propriétés physicochimiques au cours de son fonctionnement, avec des mélanges de l'huile neuve – huile en service. Aussi à suivre son comportement dans les conditions sévères, pour proposer la solution par la fin qui sert à augmenter la durée de vie du fluide caloporteur et l'efficacité de transfert de chaleur.

Développement de l'étude

Notre travail est réparti en 6 chapitres il s'ensuit :

Introduction générale,

Etude bibliographique : Comprend :

Chapitre I : On abordera des généralités sur le pétrole et les différents procédés de traitements et de séparation qui produisent des produits pétroliers valorisés

Chapitre II : On présentera les huiles lubrifiantes, ses classifications et les procédés de fabrication de chaque groupe d'huile.

Chapitre III : Il sera consacré aux huiles diathermiques, ses propriétés physico-chimiques et le circuit de chaleur de ses huiles.

Chapitre IV : On développera les phénomènes de dégradation des huiles diathermiques, ses causes et ses effets.

Partie expérimentale : Comprend :

Chapitre V : On présentera le mode opératoire de toutes les analyses physicochimiques effectuées.

Chapitre VI : Il englobe les interprétations, argumentations et recommandations des résultats obtenus à partir des analyses effectuées.

Conclusion générale.

Etude Bibliographique

Chapitre I : Généralités sur le pétrole

I.1 Introduction

Le pétrole brut est une substance complexe qui se trouve dans les gisements souterrains et sous-marins, un mélange de différents composés organiques contenant des atomes de carbone et d'hydrogène, ainsi que de petites quantités d'autres éléments tels que le soufre, l'azote, l'oxygène et les métaux, accompagnés d'impuretés provenant du gisement ou du transport tel que: eau, sédiments et sel minéraux.

L'industrie du raffinage met en œuvre des techniques de séparation et de transformation permettant de produire à partir du pétrole brut l'éventail complet des produits commerciaux allant des gaz aux asphaltes et au coke. Les produits peuvent être classés en fonction de divers critères : leurs propriétés physiques, en particulier la volatilité, leur voie d'obtention (produits de première distillation ou de conversion). La classification la plus intéressante est celle liée à l'usage, dont les spécifications des produits sont généralement liées.

I.2 L'origine du pétrole et formations des gisements pétroliers

Les origines du pétrole constituent un problème qui malgré de nombreuses recherches menées dans ce domaine par un grand nombre de chimistes et géologues éminents, n'a pu jusqu'à présent être résolu et continue toujours à faire l'objet de débats scientifiques.

Les diverses théories et hypothèses sur l'origine du pétrole peuvent être réparties en deux groupes principaux : [1]

I.2.1 Théorie de l'origine non organique du pétrole

D.I.Mendéleiev, auteur de la première, et certains autres chimistes, tentent de motiver la génération du pétrole par le résultat de réactions géochimiques de l'eau et du gaz carbonique avec des matières non organiques telles que des carbures métalliques. [1]

I.2.2 Théorie de l'origine organique du pétrole

Elaborée par l'académicien Goubkine, soutient que la génération du pétrole est due à la transformation d'organismes végétaux et animaux qui vécurent au cours de périodes

géologiques bien déterminées.

L'étude géologique des gites pétroliers prouve que la condition essentielle de leur formation est la présence d'une couche poreuse (sables, grès, poudingues), fissurée ou vacuolaire (calcaires, dolomies) dans laquelle le pétrole, sous l'effet des forces auxquelles il est soumis (pression de gaz, gravité, capillarité, charge hydrostatique d'eau, pression des roches..) a pu se concentrer en quantité considérable. La couche pétrolifère doit en outre être limitée par des roches imperméables (argile, argilo-Schiste, marne argileuse) susceptibles d'empêcher par la suite la fuite du pétrole et du gaz accumulés.

Le second facteur essentiel contribuant à la formation d'amas pétroliers d'intérêt industriel (exploitables) est une structure géologique favorable des couches pétrolifères. [1] [2]

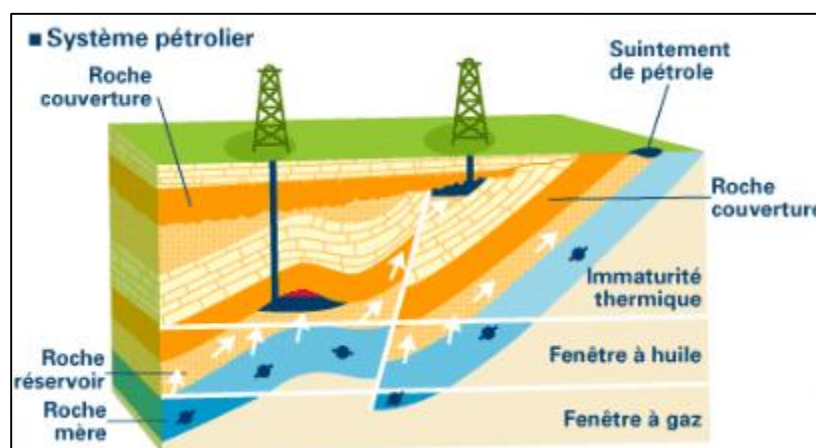


Figure I.1 : Origine du pétrole brut. [2]

I.3 Composition du pétrole brut et des produits pétroliers

Les pétroles bruts ont des caractéristiques physiques et chimiques très variables d'un champ de production à un autre et même à l'intérieur du même gisement.

La caractérisation la plus grossière, mais néanmoins lourde de conséquences économiques, est la classification en pétroles lourds et légers. Etant essentiellement constitué de molécules hydrocarbonées, la densité d'un pétrole sera d'autant plus faible que son rapport atomique H/C sera grand. C'est ainsi que la densité des divers pétroles bruts va de 0,7 à 1, cette densité pouvant souvent se rencontrer exprimée en degré API lequel varie alors de 70 à 5. Il est clair, comme nous le verrons, que cette densité variable reflète des compositions en familles chimiques elles-mêmes très différentes.

À cause des différences existant entre la qualité des différentes coupes de distillation et celles résultant de leurs traitements ultérieurs, il est intéressant de les classer selon le caractère dominant, à savoir leur répartition dans les trois familles chimiques principales qui les constituent : paraffiniques, naphténique et aromatique, dont les réactivités chimiques, au point de vue moléculaire, sont classées de la manière suivante : Paraffiniques < naphténiques < aromatiques. [3]

I.3.1 Hydrocarbures purs

I.3.1.1 Paraffines

Ils sont constitués d'un enchaînement d'atomes de carbone portant chaque un de 0 à 3 atomes d'hydrogène, leur formule générale est : C_nH_{2n+2} . Ils peuvent être structurés en chaînes droites : ce sont les paraffines normales, ou en chaînes ramifiées : ce sont les isoparaffines.

Leur point d'ébullition s'élève avec le nombre d'atomes de carbone. Dans les premiers termes, l'addition d'un carbone augmente le point d'ébullition d'environ 25°C ; cet incrément est ensuite plus faible. La masse volumique croît avec le poids moléculaire, elle reste inférieure à 1. [3]

Tableau I.1: Constantes physiques de quelques paraffines. [3]

	Formule globale	Formule développée	Masse molaire	Temp.ébul. °C (1 atm)	D^{15}_4 (liquide)
Méthane	CH ₄	C	16.0	-161.5	0.260
Ethane	C ₂ H ₆	C-C	30.1	-88.6	0.377
Propane	C ₃ H ₈	C-C-C	44.1	-42.1	0.508
n-Butane	C ₄ H ₁₀	C-C-C-C	58.1	-0.5	0.585
Isobutane	C ₄ H ₁₀	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C} \end{array}$	58.1	-11.7	0.563
n-Pentane	C ₅ H ₁₂	C-C-C-C-C	72.1	+36.1	0.631

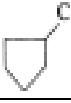
n-Heptane	C ₇ H ₁₆	C-C-C-C-C-C-C-C	100.2	95.4	0.688
-----------	--------------------------------	-----------------	-------	------	-------

I.3.1.2 Naphtènes

Dans ces hydrocarbures, il y a cyclisation de tout ou partie du squelette carboné. Le nombre d'atomes de carbone du cycle ainsi formé peut varier.

La formule générale des naphtènes comprenant un cycle est C_nH_{2n}. Ils ont des températures d'ébullition et des masses volumiques supérieures à celles des paraffines à même nombre d'atomes de carbone. [3]

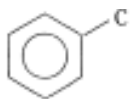
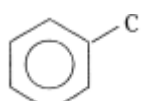
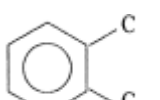
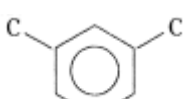
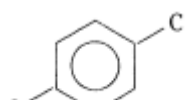
Tableau I.2: Constantes physiques de quelques naphtènes. [3]

	Formule globale	Formule développée	Masse molaire	Temp.ébul. °C (1 atm)	D ¹⁵ ₄ (liquide)
Cyclopentane	C ₅ H ₁₀		70.1	49.3	0.750
Méthylcyclopentane	C ₆ H ₁₂		84.2	71.8	0.753
Cyclohexane	C ₆ H ₁₂		84.2	80.7	0.783
Méthylcyclohexane	C ₇ H ₁₄		98.2	100.9	0.774

I.3.1.3 Aromatiques

Ce sont des hydrocarbures cycliques polyinsaturés présents en forte concentration dans les pétroles bruts. La présence dans leur formule d'au moins un cycle à trois doubles liaisons conjuguées leur confère des propriétés remarquables. En effet, les premiers termes (benzène, toluène, xylènes) sont des matières premières fondamentales de la pétrochimie (ils contribuent également à augmenter l'indice d'octane d'une essence) alors que les homologues supérieurs sont en général néfastes (problèmes d'environnement, de santé publique, de détérioration de l'activité de catalyseurs par leur capacité à former du coke...). [3]

Tableau I.3: Constantes physiques de quelques aromatiques. [3]

	Formule globale	Formule développée	Masse molaire	Temp.ébul. °C (1 atm)	D ¹⁵ ₄ (liquide)
Benzène	C ₆ H ₆		78.1	80.1	0.884
Toluène	C ₇ H ₈		92.2	110.6	0.871
Ethylbenzene	C ₈ H ₁₀		106.2	136.2	0.871
O-xylène	C ₈ H ₁₀		106.2	144.4	0.884
M-xylène	C ₈ H ₁₀		106.2	139.1	0.868
P-xylène	C ₈ H ₁₀		106.2	138.4	0.865

I.3.2 Composés organiques hétéroatomiques

I.3.2.1 Composés soufrés

Le soufre est l'hétéroélément le plus répandu dans les pétroles bruts, Sa concentration peut aller de 0.1 à plus de 8 % en poids ; cette teneur est d'ailleurs corrélée avec la densité du brut et donc sa qualité (léger ou lourd).

Il peut être présent sous forme inorganique : S élémentaire, hydrogène sulfuré H₂S, oxysulfure de carbone COS ou engagé dans des molécules organiques telles que : les sulfures, les disulfures, les thiols ou mercaptans, les thiophènes et leur dérivés.

La connaissance de ces produits est importante car ils sont nocifs à divers titres : odeur désagréable, production de SO₂ par combustion, empoisonnement des catalyseurs. Nombre de procédés de raffinage ont pour but l'élimination des molécules soufrées. [3]

I.3.2.2 Composés oxygénés

L'oxygène peut jouer un rôle non négligeable ; en particulier, il est responsable de l'acidité des pétroles. On trouve l'oxygène dans : les phénols, les furanes et benzofuranes, les acides carboxyliques et les asters [3]

I.3.2.3 Composés azotés

Dans les pétroles bruts, l'azote se retrouve préférentiellement dans les fractions de point d'ébullition supérieur à 250 °C et est particulièrement concentré dans les résines et les asphaltènes. On trouve l'azote sous forme : d'amides (soit saturées, soit aromatiques) d'amines, de carbazoles et de pyridines. [3]

I.3.3 Composés organométalliques

Dans les fractions les plus lourdes telles que résines et asphaltènes se trouvent des atomes métalliques comme le Nickel et le Vanadium. Ils appartiennent en partie à des molécules de la famille des porphyrines où le motif de base est constitué par un ensemble de quatre cycles pyrroliques, le métal étant au centre de cet ensemble sous la forme Ni^{++} ou VO^{+} . [3]

I.4 Le traitement du pétrole brut

Le pétrole brut contient souvent de l'eau, des sels inorganiques, des solides en suspension et des traces de métaux solubles dans l'eau. La première étape du raffinage consiste à éliminer ces contaminants par certaines opérations physiques :

I.4.1 La séparation

A la sortie du puits le pétrole est accompagné par l'eau, le gaz et les sédiments. Il va être débarrassé de ces substances dans un appareil appelé séparateur. Cet appareil permet de séparer les trois phases à savoir, l'eau, le gaz et le pétrole. Selon la pression du gisement la séparation peut s'effectuer en deux, trois ou quatre étapes c.à.d. dans deux, trois ou quatre séparateurs successifs, disposés en série : on aura alors une séparation en haute, moyenne et basse pression (HP, MP et BP). [4] [5]

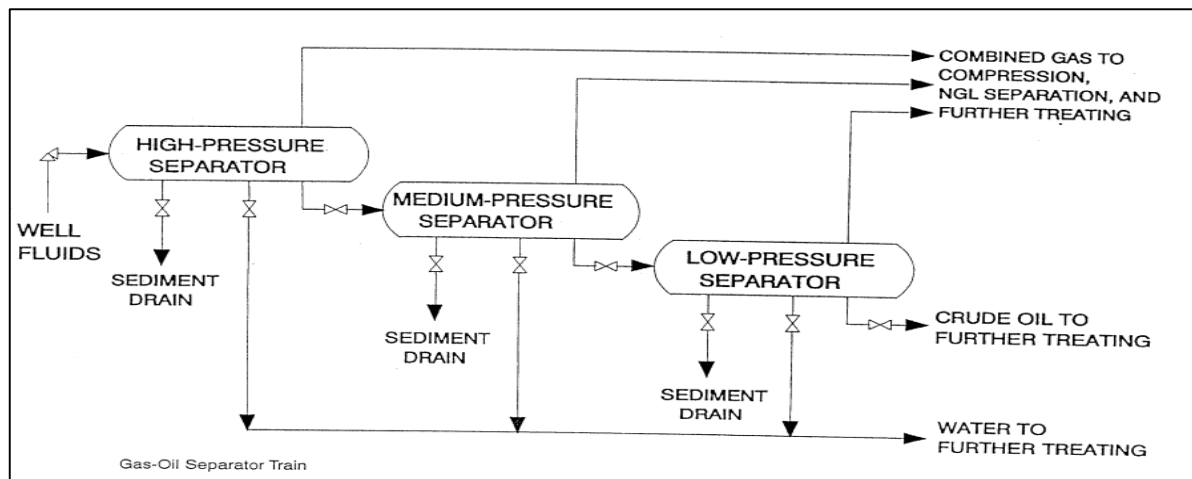


Figure I.2: Séparation multiphasique du pétrole. [5]

I.4.2 Le dessalage

Le pétrole brut à la sortie du séparateur est envoyé vers le dessaleur. Avant son introduction à la base du dessaleur le pétrole brut est additionné d'eau douce afin de dissoudre certains sels en suspension ; le mélange étant assuré par la vanne. Le mélange ainsi préparé arrive au sein du dessaleur par la rampe de distribution qui le répartit entre les deux électrodes où règne un champ électrostatique de 20 à 40 Kilovolts. L'effet de ce champ crée la coalescence des petites gouttelettes en de grosses globules de masse et de volume importants pour décanter au fond du dessaleur d'où elles sont évacuées sous forme d'eau salées, tandis que le pétrole déshydraté et dessalé quitte le dessaleur par la partie supérieure. [4]

I.4.3 La stabilisation

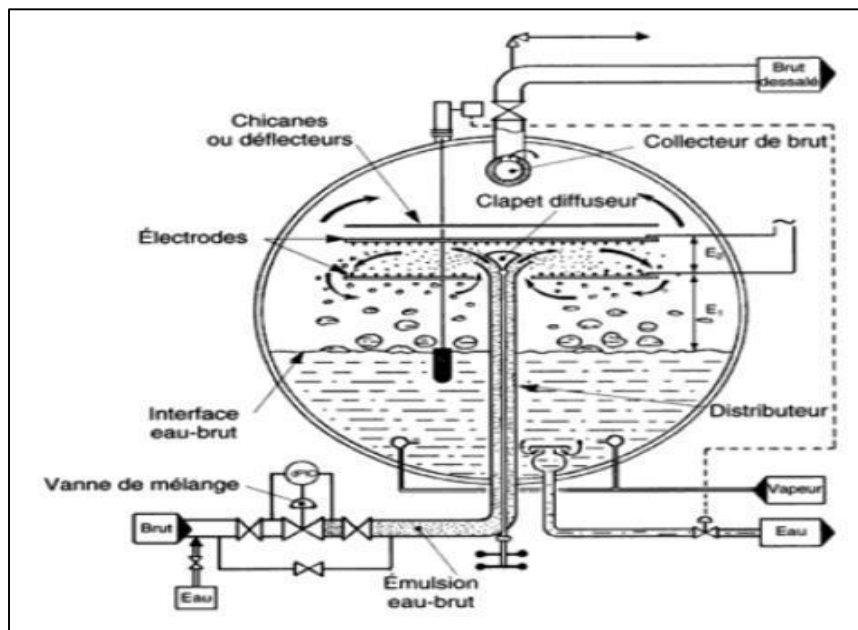


Figure I.3: Le dessaleur électrostatique. [4]

La stabilisation des bruts légers consiste à éliminer les fractions trop volatiles. L'installation comporte une unité de distillation simplifiée. Le brut est réchauffé sur le fond de tour avant de pénétrer dans la colonne dont la pression est réglée en fonction de la teneur en fractions volatiles. [4]

I.4.4 La distillation atmosphérique

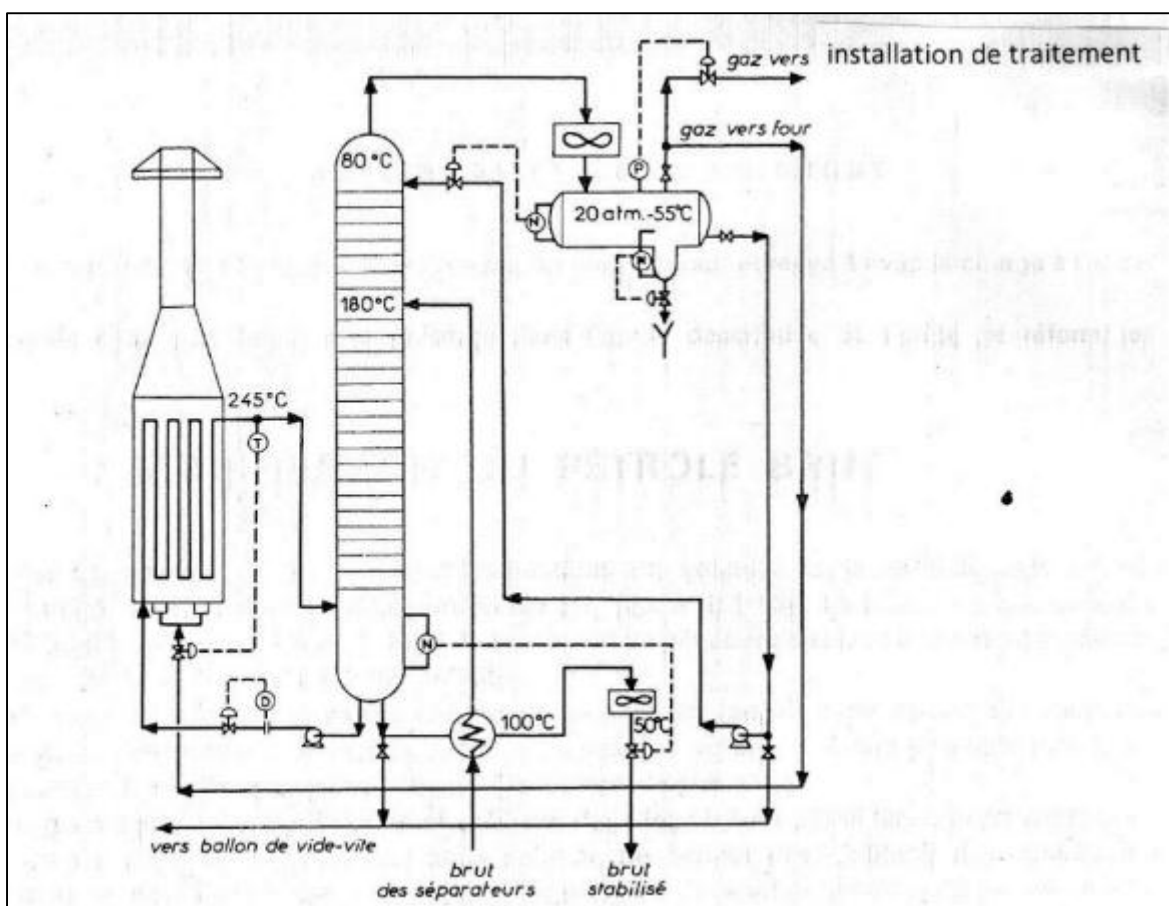


Figure I.4: Schéma d'une unité de stabilisation de brut. [4]

Dans les tours de distillation atmosphérique, le pétrole brut dessalé est préchauffé en utilisant la chaleur recyclée provenant des procédés. Cette charge est ensuite acheminée vers un réchauffeur à chauffage direct, puis vers le bas d'une colonne de distillation verticale, à des pressions légèrement supérieures à la pression atmosphérique et à des températures allant de 343 °C à 371 °C, pour éviter tout craquage thermique indésirable qui se produirait à des températures plus élevées. Les fractions légères (à bas point d'ébullition) se diffusent dans la partie supérieure de la tour, d'où elles sont soutirées en continu et acheminées vers d'autres unités en vue de subir un traitement plus poussé avant d'être mélangées et distribuées.

Les fractions ayant les points d'ébullition les plus bas, comme le gaz combustible et le naphta léger, sont soutirées au sommet de la tour sous forme de vapeurs. Le naphta, ou essence de distillation directe, est repris à la partie supérieure de la tour comme produit de tête. Ces produits sont utilisés comme matières premières et de reformage, essences de base, solvants et gaz de pétrole liquéfiés.

Les fractions ayant un intervalle d'ébullition intermédiaire, dont le gazole, le naphta lourd et les distillats, sont soutirées latéralement dans la section médiane de la tour. Elles sont soumises à des opérations de finition en vue d'être utilisées comme kérosène, carburant diesel, mazout, carburateurs, matières premières des unités de craquage catalytique et essences de base. Certaines de ces fractions liquides sont débarrassées de leurs produits plus légers qui sont réinjectés dans la tour comme reflux descendants.

Les fractions plus lourdes à point d'ébullition plus élevé (appelées résidus, queues de distillation ou résidus de première distillation) qui se condensent ou qui restent dans la partie inférieure de la tour sont utilisées comme fiouls ou matières premières pour les unités de production de bitume ou de craquage, ou sont acheminées vers un réchauffeur et une tour de distillation sous vide pour subir un fractionnement plus poussé. [6]

I.4.5 La distillation sous vide

Dans la distillation sous vide, la pression est suffisamment basse pour empêcher le craquage thermique lors de la distillation atmosphérique où la température est plus élevée.

La distillation sous vide du résidu atmosphérique permet d'obtenir différentes coupes appelées distillats sous vide de viscosités variables, et un produit très lourd, le résidu sous vide destiné à la fabrication des bitumes et des huiles lubrifiantes les plus visqueuses dans l'unité de désasphaltage au propane. [6] [7]

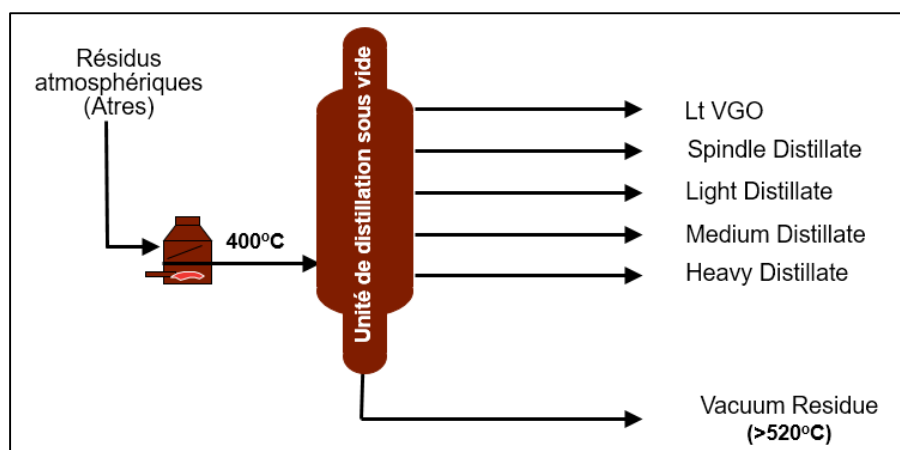


Figure I.5: La distillation sous vide. [5]

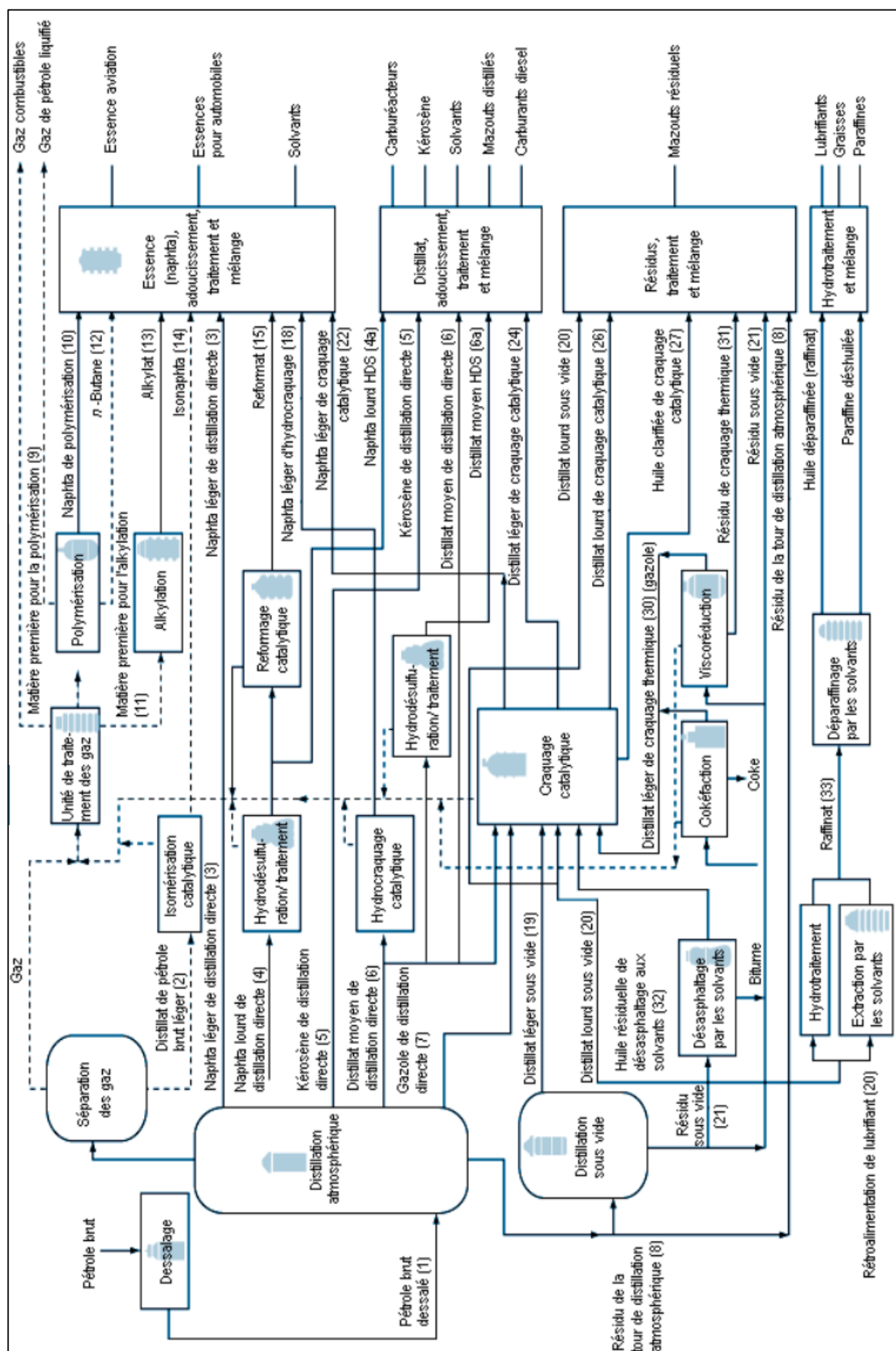


Figure I.6: Les procédés de raffinage. [6]

I.5 Classification des produits pétroliers en fonction de leur masse moléculaire

Une raffinerie fabrique trois types de produits :

- Produits finis livrables à la consommation tels que l'essence et le gasoil.
- Produits semi-finis qui serviront de base à des mélanges ultérieurs et nécessiteront encore l'addition de substances chimiques pour parfaire leur qualité ; ce sont surtout les coupes lubrifiantes pour la fabrication des huiles.
- Sous-produits ou produits intermédiaires, tels que les matières premières pour la pétrochimie. [4]

La classification de ces différents produits en fonction de la masse moléculaire des hydrocarbures qui les composent, peut s'établir comme suit :

Tableau I.4: Classification des produits pétroliers. [3]

Produits	Désignation/destination
Gaz	Hydrogène et hydrocarbures légers (gaz industriels et pétrochimie)
Gaz liquéfié ou GPL	Propane et butane commerciaux pour usage domestiques et industriels et carburant
Carburants	Pour moteurs automobile et aviation
Essences spéciales et solvants	Détachants, solvants pour peintures, solvants industriels pour extraction des graisses, des parfums...etc.
Carburéacteurs	Jet Fuels pour avion à réaction, turbine à gaz...
Pétrole lampant	Eclairage, chauffage, signalisation...
Gasoil	Carburant pour moteur Diesel rapide
Fuel oil domestique	Combustible pour installation de chauffage domestique ou installation industrielle de faible puissance.
Huiles légères (spindles)	Bases lubrifiantes entrant dans la composition des huiles moteurs ou encore huiles de graissage pour petites mécaniques (machines

	à coudre, bicyclettes, textiles, horlogerie)
Huiles lourdes (BS)	Base visqueuse entrant dans la composition des huiles moteurs.
Huiles cylindres	Lubrifiants pour machines à vapeur et usages grossiers.
Paraffines et cires	Protection en alimentation, isolation électrique.
Fuels oils lourds	Combustibles pour installations de chauffage de grande puissance, pour les centrales électriques ou carburant pour gros Diesel fixes ou marins ou locomotives.
Asphalte	Bitume routier, étanchéité en construction emballage et moulage
Coke	Combustible industriel

I.6 Principaux critères de qualité des grands produits pétroliers

Tableau I.5: Principaux critères de qualité des grands produits pétroliers. [4]

Produit	Propriétés	Critères
Gaz de pétrole liquéfiés	Composition	Sécurité de fonctionnement des installations
Carburants- auto	Volatilité Indices d'octane RON et MON	Qualité d'utilisation : démarrages, reprises, encrassement moteur. Aptitude à une combustion sans cliquetis dans le moteur à allumage commandé
Carburéacteur Jet A1	Composition Qualité de la combustion Tenue au froid	Sécurité Aptitude à une combustion sans risques de détérioration des turbines de réacteurs. Aptitude à rester liquide à basse température en altitude

Gazole moteur Fuel oil domestique	% soufre Tenue au froid Indice de cétane	Pollution Aptitude à rester liquide à basse température Aptitude à la combustion dans un moteur diesel (démarrage, bruit...)
Fuels lourds	Viscosité % soufre	Aptitude à la pulvérisation pollution, corrosion
Huiles de base moteurs	Viscosité Indice de viscosité Tenue au froid	Aptitude à la lubrification dans toutes les conditions d'utilisation
Bitumes	Pénétrabilité Ramollissement	Dureté de bitume Tenue en température

I.7 Conclusion

D'après l'étude faite au long de ce chapitre on conclure que le pétrole est à la fois une source d'énergie primaire utilisée pour la production de carburants et de combustibles, une matière première de l'industrie chimique et un générateur de produits spéciaux aux usages les plus variés. Il est extrait, ensuite traité et raffiné par différents procédés, comprenant la distillation, le reformage catalytique, l'isomérisation et le désasphaltage, qui permettent de séparer les différentes fractions de pétrole brut et de les transformer en produits finis ayant des caractéristiques spécifiques telles que la viscosité, le point d'éclair, l'indice de cétane et l'indice d'octane qui déterminent leurs utilisations finales.

Le chapitre suivant est consacré aux huiles lubrifiantes, la composition, la classification et les procédés de fabrication de différents groupes des huiles.

Chapitre II : les huiles lubrifiantes.

II.1 Introduction

La consommation en produits pétroliers non énergétiques s'accroît d'année en année, selon l'Agence internationale de l'énergie (AIE), la consommation d'hydrocarbures non énergétiques a augmenté de manière constante ces dernières années, passant de 9,3 millions de barils par jour en 2010 à 10,4 millions de barils par jour en 2020.

La gamme de ces produits est particulièrement large, elle va des essences spéciales et solvants jusqu'au coke, en passant par les lubrifiants, les cires, les paraffines et les bitumes.

Les lubrifiants jouent un rôle essentiel dans le bon fonctionnement des machines et des mécanismes. Que ce soit dans les moteurs de voitures ou dans les équipements industriels, ils peuvent être classés en différentes catégories en fonction de leur composition et de leur utilisation.

II.2 Définition d'un lubrifiant

Un lubrifiant est une substance d'origine minérale ou synthétique, qui placée entre deux surfaces en mouvement, permet de réduire le frottement, et donc réduire l'usure des pièces en mouvement les unes par rapport aux autres.

Un lubrifiant peut se présenter sous toutes les formes de la matière : solide, liquide, gazeux [8]

II.3 Classification des lubrifiants

II.3.1 Lubrifiant gazeux

L'air est le lubrifiant gazeux le plus courant. C'est le lubrifiant idéal dans certains paliers employés dans les industries alimentaires, textiles et chimiques où toute contamination doit être évitée. De nombreux autres gaz ont été considérés dans des applications particulières tels que les hydrocarbures halogénés, le gaz carbonique, l'hélium, l'hexafluorure de soufre, vapeurs organiques diverses, etc. [9]

II.3.2 Lubrifiant solide

De nombreux matériaux peuvent être utilisés comme lubrifiants solides sous forme de poudres ou de films minces. La difficulté de reformer le film s'il a été rompu constitue la difficulté majeure des lubrifiants solides, d'où le développement des agents de liaison. [9]

II.3.3 Lubrifiant liquide

Ce sont de loin les plus utilisés, la caractéristique la plus importante est la viscosité. Les lubrifiants liquides peuvent provenir de diverses origines : animale, végétale, minérale ou synthétique. [9]

Dans ce qui suit on s'intéressera essentiellement aux huiles lubrifiantes d'origine minérale ou synthétique.

II.4 Composition d'une huile lubrifiante

Les huiles lubrifiantes actuellement utilisées sont généralement constituées d'un fluide de base appelé « base de lubrifiant », auquel sont ajoutés de nombreux additifs dont la nature varie avec la destination du produit. [10]

II.4.1 Huile de base

L'American Petroleum Institute (API) a classé les huiles de base en cinq catégories. Les trois premiers groupes sont raffinés à partir de pétrole brut.

Les huiles de base du groupe IV sont des huiles entièrement synthétiques (polyalphaoléfine). Le groupe V est pour toutes les autres huiles de base non incluses dans les groupes I à IV. Avant que tous les additifs soient ajoutés au mélange, les huiles lubrifiantes commencent comme un ou plusieurs de ces cinq groupes API. [9]

API BASE OIL CATEGORIES					
Base Oil Category		Sulfur (%)		Saturates (%)	Viscosity Index
Mineral	Group I (solvent refined)	>0.03	and/or	<90	80 to 120
	Group II (hydrotreated)	<0.03	and	>90	80 to 120
	Group III (hydrocracked)	<0.03	and	>90	>120
Synthetic	Group IV	PAO Synthetic Lubricants			
	Group V	All other base oils not included in Groups I, II, III or IV			

Figure II.1: Classification des huiles de base. [11]

II.4.1.1 Le groupe I

Les huiles de base du groupe I sont classées comme ayant moins de 90 pour cent de saturés, plus de 0,03 pour cent de soufre et avec une plage d'indice de viscosité de 80 à 120. La plage de température de ces huiles est de 32 à 150 degrés F. Les huiles de base du groupe I sont des solvants. -raffiné, qui est un processus de raffinage plus simple. C'est pourquoi ce sont les huiles de base les moins chères du marché. [11]

II.4.1.2 Le groupe II

Les huiles de base du groupe II sont définies comme étant à plus de 90 pour cent de produits saturés, moins de 0,03 pour cent de soufre et avec un indice de viscosité de 80 à 120. Elles sont souvent fabriquées par hydrocraquage, qui est un processus plus complexe que celui utilisé pour la base du groupe I. huiles. Puisque toutes les molécules d'hydrocarbures de ces huiles sont saturées,

Les huiles de base du groupe II ont de meilleures propriétés antioxydantes. Elles ont également une couleur plus claire et coûtent plus cher que les huiles de base du groupe I. Pourtant, les huiles de base du groupe II deviennent très courantes sur le marché aujourd'hui et leur prix est très proche des huiles du groupe I. [11]

II.4.1.3 Le groupe III

Les huiles de base du groupe III contiennent plus de 90 pour cent de saturés, moins de 0,03 pour cent de soufre et ont un indice de viscosité supérieur à 120. Ces huiles sont encore

plus raffinées que les huiles de base du groupe II et sont généralement fortement hydrocraquées (pression et chaleur plus élevées). Ce processus plus long est conçu pour obtenir une huile de base plus pure.

Bien qu'elles soient fabriquées à partir de pétrole brut, les huiles de base du groupe III sont parfois décrites comme des hydrocarbures synthétisés. Comme les huiles de base du groupe II, ces huiles sont également de plus en plus répandues. [11]

II.4.1.4 Le groupe IV

Les huiles de base du groupe IV sont des polyalphaoléfines (PAO). Ces huiles de base synthétiques sont fabriquées par un processus appelé synthèse. Ils ont une plage de température beaucoup plus large et sont parfaits pour une utilisation dans des conditions de froid extrême et des applications à haute température. [11]

II.4.1.5 Le groupe V

Les huiles de base du groupe V sont classées comme toutes les autres huiles de base, y compris le silicone, l'ester de phosphate, le polyalkylène glycol (PAG), le polyoester, les biolubes, etc. Ces huiles de base sont parfois mélangées avec d'autres huiles de base pour améliorer les propriétés de l'huile. Un exemple serait une huile de compresseur à base de PAO qui est mélangée avec un polyolester.

Les esters sont des huiles de base courantes du groupe V utilisées dans différentes formulations de lubrifiants pour améliorer les propriétés de l'huile de base existante. Les huiles d'ester peuvent supporter plus d'abus à des températures plus élevées et fourniront une détergence supérieure par rapport à une huile de base synthétique PAO, ce qui augmente à son tour les heures d'utilisation. [11]

II.4.2 Additifs

Malgré les progrès continuels du raffinage du pétrole et de la pétrochimie, les huiles de base minérales ou synthétiques pures ne possèdent pratiquement jamais toutes les propriétés requises pour leurs principales applications. Aussi, est-il nécessaire d'incorporer aux lubrifiants finis (huiles et graisses) des additifs dont la teneur peut varier de moins de 1 % pour certaines huiles industrielles à plus de 25 % pour les dernières huiles pour moteurs Diesel de véhicules industriels très sollicités ou pour certains lubrifiants de travail des métaux. [12]

II.4.2.1 Les principales classes d'additifs

Les principales classes d'additifs sont [3]:

- Les additifs de VI, pour améliorer l'indice de viscosité : polyméthacrylates, polyacrylates, polymères d'oléfines,
- Les additifs pour abaisser le point d'écoulement : polyacrylates,
- Les additifs détergents et dispersants : sulfonates, thiophosphonates, phénates, salicylates plus au moins surbacés, succinimides,
- Les additifs antiusure et extrême-pressure : esters phosphoriques, dithiophosphates, produits soufrés (esters gras, terpènes sulfurés) ou chlorés (paraffines chlorées),
- Les additifs de lubrification limite : esters gras, acide gras, etc.,
- Les additifs antioxydants et désactivateurs : phénols substitués, dithiophosphates, dithiocarbamates, amines aromatiques alkylées,
- Les inhibiteurs de corrosion : esters partiels d'acide succinique, acides gras, sulfonates, phénates, phosphates d'amine,
- Les antimousses : polydiméthylsiloxanes, fluorosilicones, acrylates.

Il existe des molécules d'additifs ne possédant qu'une seule fonction tandis que d'autres, à structure souvent plus complexe, sont multifonctionnelles. C'est ainsi le cas des dialkyldithiophosphates de zinc, à la fois antioxydants, antiusure, anticorrosifs et légèrement dispersants. On utilise aussi la possibilité de greffer sur une molécule ayant une action spécifique, par exemple un polymère améliorant l'indice de viscosité, un motif chimique destiné à lui conférer une autre propriété comme un pouvoir dispersif dû au greffage d'un motif polaire azoté, par exemple. [12]

II.4.2.2 Les grandes sociétés généralistes d'additifs

Les grandes sociétés généralistes d'additifs qui étaient encore au nombre de huit en 1990, n'étaient plus que quatre dix ans plus tard [13] :

- Lubrizol Corp., une société nord-américaine spécialisée dans les additifs pétroliers depuis la fin des années 30 et qui, en 1999, a pris le contrôle de la société britannique Adibis, filiale de BP Chemicals ;

- Infineum résultant de la fusion de la division additifs Paramins d'Exxon Chemical et de Shell Additives ;
- Oronite la division additifs de Chevron Chemical Cy ;
- Ethyl Corporation, une société nord-américaine, autrefois spécialisée dans les additifs antidétonants pour carburants, qui s'est diversifiée en achetant la société britannique Edwin Cooper (additifs Hitec), puis, plus tard Amoco Additives et Texaco Additives.

II.4.2.3 Le marché mondial des additifs

Le marché mondial des additifs, assez difficile à connaître avec précision, était de l'ordre de 2,5 millions de tonnes en 1990. Avec un taux de croissance estimé entre 2,5 et 3 % par an, il était, en 2000, compris entre 3,2 et 3,5 millions de tonnes, ce qui, comparé aux quelque 38 millions de tonnes de lubrifiants consommés par an dans le monde, entre 1995 et 2000, représente une teneur moyenne en additifs comprise entre 8,4 et 9,2 %. [13]

II.5 Classification des huiles lubrifiantes

II.5.1 Classification des huiles moteur

En principe il existe deux types de classifications pour les huiles moteur, qui sont différentes mais également complémentaires, pour indiquer un certain produit :

II.5.1.1 Classification selon la viscosité

II.5.1.1.1 La norme SAE

Le besoin d'un système de classification simple pour les huiles moteur au niveau international à fait naître la « Society of Automotive Engineers » ou SAE qui a élaboré un système qui porte son nom. Ce système définit uniquement des catégories de viscosité. [11]

Une huile moteur se caractérise par un indice de viscosité appelé grade c'est son aptitude à s'écouler) à chaud mais aussi à froid. Soit avec un seul grade SAE 40 ce sera une huile monograde, soit avec 2 grades SAE 15W40 ce sera une huile multigrade.



Figure II.2: Exemple d'une huile multigrade. [14]

Pour cet exemple précis, 15W c'est l'indice de viscosité à froid (le W veut dire « winter»). Plus le chiffre est près de 0 et plus l'huile est fluide à température basse. En gros, la lubrification du moteur à froid sera de meilleure qualité car l'huile sera plus liquide. Pour ce qui est du chiffre 40, il correspond à l'indice de viscosité à chaud. Plus ce chiffre est élevé et plus la lubrification à chaud sera de qualité. En gros, la lubrification du moteur à chaud sera de meilleure qualité car l'huile restera épaisse [14]

La viscosité d'une huile multigrade varie beaucoup moins en fonction de la température, que celle d'une huile monograde. Suffisamment fluide à temps froid pour permettre un bon démarrage et une lubrification immédiate, sa viscosité reste également suffisamment haute pour assurer un film d'huile permanent. L'indice de viscosité des huiles multigrade est toujours supérieur à 100 [14]

GUIDE DE SÉLECTION DES GRADES SAE DES HUILES MOTEURS		
Plage de températures ambiantes	Multigrades SAE	Grade SAE
°C	°F	
-40 °C à +40 °C	-40 °F à +104 °F	0W-8 et 0W-16
-40 °C à +40 °C	-40 °F à +104 °F	0W-20 et 0W-30
-35 °C à +40 °C	-31 °F à +104 °F	5W-20 et 5W-30
-30 °C à plus de +40 °C	-22 °F à plus de +104 °F	10W-30 et 10W-40
-25 °C à plus de +40 °C	-13 °F à plus de +104 °F	15W-40
-20 °C à plus de +40 °C	-4 °F à plus de +104 °F	20W-50
Monogrades SAE		
-30 °C à +20 °C	-22 °F à +70 °F	10W
-20 °C à +30 °C	-4 °F à +86 °F	20W
0 °C à plus de +40 °C	+32 °F à plus de +104 °F	30
+5 °C à plus de +40 °C	+40 °F à plus de +104 °F	40
+10 °C à plus de +40 °C	+50 °F à plus de +104 °F	50

Figure II.3: Les grades SAE des huiles moteurs. [15]

II.5.1.2 Classification selon le service

La classification SAE se réfère seulement à la viscosité, elle ne donne pas une réponse définitive au niveau qualitatif.

Des grands organismes ont rédigé des spécifications, en fonction des prestations, qui sont exigées des huiles moteur. Chacune de ces spécifications est un ensemble de tests faits en laboratoire, qui ont été sélectionnés pour tester les qualités des lubrifiants examinés. [11]

Les qualités, qui sont considérées à un certain niveau, sont les suivantes [11] :

- Le niveau de détergence ou la propriété, que l'huile possède pour maintenir propres les parties en mouvement, particulièrement les segments de piston mais également tous les autres organes qui sont lubrifiés à une température élevée.
- Le pouvoir dispersant ou la propriété qu'une huile possède qui permet de tenir les impuretés en suspension et de les éliminer lors de la vidange.

- La résistance contre l'oxydation ou la possibilité pour supporter des températures très élevées, sans que l'huile ne se dégrade. La résistance contre l'usure, qui est directement couplée à la durée de vie du moteur.
- Les propriétés antirouille, qui assurent la protection des parties internes, comme par exemple les coquilles de palier

Ces organismes sont :

- API (American Petroleum Institutes),
- CCMC (Comité des Constructeurs du Marché Commun) remplacé par
- ACEA (Association des Constructeurs Européens Automobiles),
- Ou des constructeurs

Les classifications les plus employées sont :

- La norme API
- La norme ACEA

II.5.1.2.1 La norme API

Depuis 1970, l'American Petroleum Institute (API), l'American Society for Testing and Materials (ASTM) et la Society of Automotive Engineers (SAE) collaborent pour mettre à jour le système définissant les classes de service API auxquelles sont soumis les moteurs. Ce système permet de définir et de choisir les huiles moteurs selon leurs caractéristiques de rendement et le type de service auquel elles sont destinées.

Cette norme quantifie les performances de l'huile par une combinaison de lettres et de chiffres. Pour les huiles moteur, le service API s'indique avec deux lettres, la première indique le type de carburant utilisé dans le moteur (S = essence et C = Diesel), la deuxième indique la performance elle-même, plus la lettre est élevée dans l'alphabet et plus la performance est importante. [15]

II.5.1.2.2 La norme ACEA

Les Normes ACEA pour les huiles moteur sont composée de quatre classes différentes ; une pour les huiles destinées aux moteurs essence, une pour les diesels légers, une pour les diesel lourds et une pour les essences et diesel de hautes performance :

La lettre A indique que l'huile est destinée à un moteur essence, plus le chiffre est grand

plus l'huile est de qualité. A1, A2 etc.

La lettre B indique que l'huile est destinée à un moteur diesel véhicule léger.

La lettre E indique que l'huile est destinée à un moteur diesel poids-lourd, plus le chiffre est grand plus l'huile est de qualité. B1, B2... ou E1 E2 ...etc.

La lettre C indique que l'huile est destinée à des moteurs essences et diesel de hautes performances équipés de pots catalyseurs ou de filtres à particules. Plus le chiffre est grand plus l'huile est de qualité. [15]

II.5.2 Classification des huiles industrielles

II.5.2.1 La norme ISO

L'Organisation internationale de normalisation (ISO) est destinée aux huiles industrielles monograde. Elle désigne une huile par un grade et un service rendu par cette. La viscosité indiquée dans le grade est fixée à 40 °C en centistokes (cSt) avec une tolérance autour de cette valeur médiane.

Système de viscosité des lubrifiants fluides industriels ^A – ASTM D2422 – 97 (2013)			
Identification du grade selon le système de viscosité	Viscosité médiane, cSt (mm ² /s) à 40,0 °C	Limites de viscosité cinématique, cSt (mm ² /s) à 40,0 °C ^{B,C}	
		min	max
ISO VG 2	2,2	1,98	2,42
ISO VG 3	3,2	2,88	3,52
ISO VG 5	4,6	4,14	5,06
ISO VG 7	6,8	6,12	7,48
ISO VG 10	10	9,00	11,0
ISO VG 15	15	13,5	16,5
ISO VG 22	22	19,8	24,2
ISO VG 32	32	28,8	35,2
ISO VG 46	46	41,4	50,6
ISO VG 68	68	61,2	74,8
ISO VG 100	100	90,0	110
ISO VG 150	150	135	165
ISO VG 220	220	198	242
ISO VG 320	320	288	352
ISO VG 460	460	414	506
ISO VG 680	680	612	748
ISO VG 1000	1 000	900	1 100
ISO VG 1500	1 500	1 350	1 650
ISO VG 2200	2 200	1 980	2 420
ISO VG 3200	3 200	2 880	3 520

Figure II.4: Classification ISO des huiles industrielles. [15]

Chacun de ces grades a une viscosité 50 % supérieure au grade de viscosité précédent.

Ces limites sont établies à un niveau de tolérance de 10 pour cent au-dessus et au-dessous du grade médian. Tout produit ayant une viscosité hors de ces niveaux de tolérance n'est pas un grade de viscosité ISO reconnu [15]

II.5.3 Types des huiles industrielles

Les huiles industrielles sont utilisées dans de nombreuses applications différentes, selon leur application, on trouve les types des huiles industrielles suivants [16]:

1. Les huiles de Lubrification des machines : utilisées pour la lubrification des pièces en mouvement dans les machines industrielles, telles que les roulements, les engrenages, les paliers, les moteurs et les compresseurs. Elles réduisent les frictions, minimisent l'usure, dissipent la chaleur et protègent les surfaces métalliques contre la corrosion.
2. Les huiles hydrauliques : sont utilisées dans les systèmes hydrauliques pour transmettre la puissance et contrôler les mouvements des équipements industriels,
3. Les huiles de coupe : sont utilisées lors des opérations de coupe, de perçage, de fraisage et de tournage des métaux. Elles réduisent la chaleur générée pendant le processus, lubrifient les outils et évacuent les copeaux métalliques.
4. Les huiles diathermiques : sont utilisées dans les systèmes de refroidissement et de transfert de chaleur industriels, tels que les circuits de refroidissement des moteurs, les systèmes de chauffage, les échangeurs de chaleur et les fours industriels.
5. Les huiles diélectriques sont utilisées dans les équipements électriques tels que les transformateurs, les disjoncteurs et les condensateurs pour leurs propriétés isolantes et leur capacité à dissiper la chaleur.

II.6 Procédés de fabrication des huiles de base

La méthode de fabrication varie selon le groupe de l'huile de base :

Tableau II.1: Méthode de fabrication des huiles de base. [13]

Groupe API	Méthode de fabrication
Groupe I	Raffinage au solvant
Groupe II	Hydrotraité
Groupe III	Hydrotraitement rigoureux
Groupe VI	Oligomérisation
Groupe V	Divers

II.6.1 Procédé de fabrication d'une huile de base minérale (groupe I)

On extrait d'abord du pétrole brut, par distillation atmosphérique (I.4.4), les hydrocarbures légers comme l'essence, le carburant diesel, etc. Les substances les plus lourdes sont ensuite chargées dans une tour de distillation sous vide (I.4.5) afin d'obtenir différentes coupes appelées distillats sous vide de viscosités variables, et un produit très lourd, le résidu sous vide destiné à la fabrication des bitumes et des huiles lubrifiantes les plus visqueuses dans l'unité de désasphaltage au propane. [15] [7]

II.6.1.1 L'extraction au solvant des composés polycycliques

Ce procédé est destiné à séparer les aromatiques des hydrocarbures contenus dans les distillats sous vide et l'huile désalphatée, pour améliorer l'indice de viscosité.

Le furfural est choisi généralement comme solvant vu ses avantages : sélectivité vis-à-vis les composés aromatiques et polycycliques qui sont éliminés sous forme d'extraits aromatiques.

L'extraction s'effectue en injectant le furfural et la charge dans une colonne à disque rotatif [7]

II.6.1.2 Le déparaffinage

Le procédé est conçu pour traiter les charges provenant de l'extraction des aromatiques. Il consiste en l'élimination plus ou moins poussée, selon le point d'écoulement visé, des cristaux de paraffines indésirables en dissolvant l'huile dans un mélange de solvants

spécifiques (MEK/ Toluène). Le mélange huile-solvant est refroidi ; les paraffines qui cristallisent sont séparées par filtration sur tambours. [7]

II.6.1.3 Le traitement de finition

Parachève éventuellement le raffinage en éliminant les derniers constituants indésirables (aromatiques résiduels, composés soufrés, azotés, oxygénés) [7].

Deux méthodes sont employées :

II.6.1.3.1 Le traitement à la terre

Consiste à filtrer l'huile sur des terres activées (silicates d'alumine) qui retiennent les impuretés polaires par adsorption [7] ;

II.6.1.3.2 Le traitement à l'hydrogène (hydrofinition)

Plus moderne, consiste à pratiquer une hydrogénation catalytique des composés instables qui se transforment en composés saturés ou en composés gazeux que l'on élimine. On pratique quelquefois, avant l'hydrogénation, une redistillation pour étêter certaines bases fluides afin de diminuer leur volatilité. [7] [17]

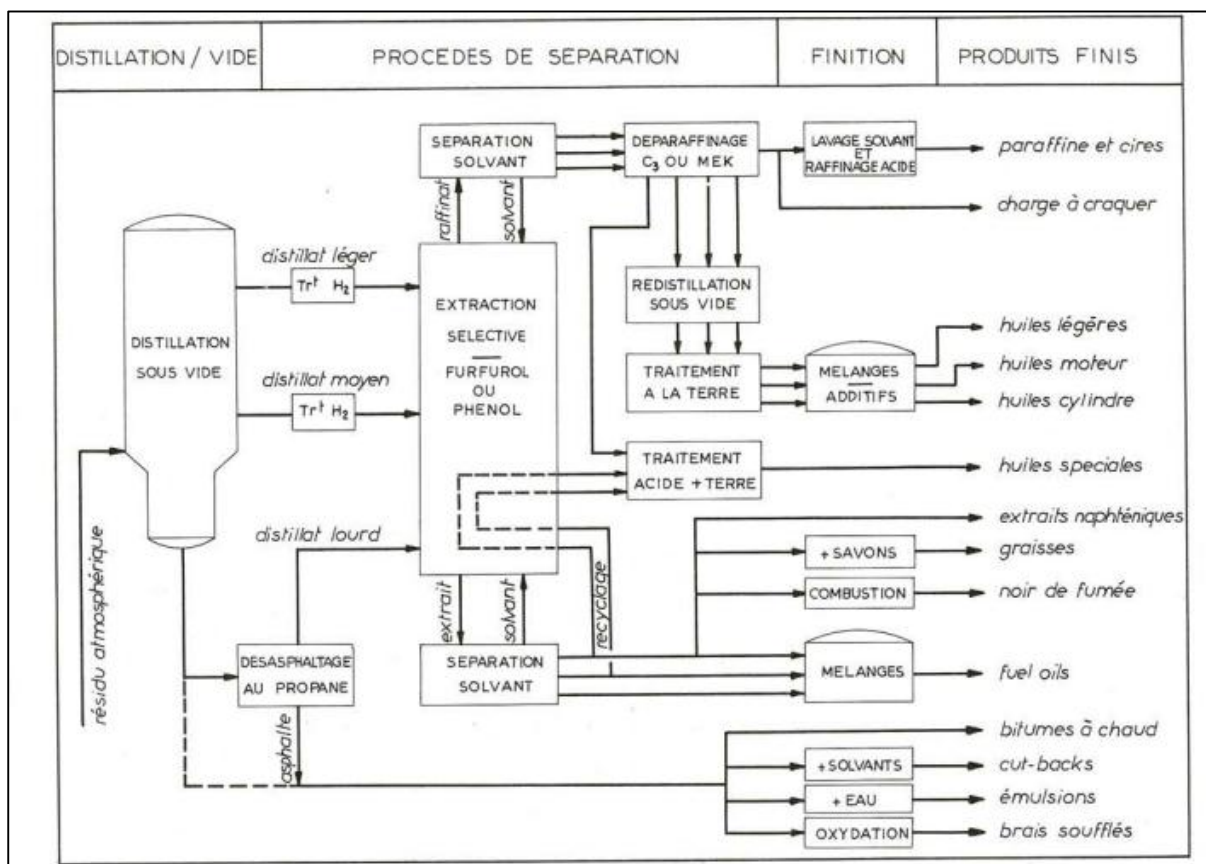


Figure II.5: Procédé de fabrication d'une huile minérale du groupe I. [17]

II.6.2 Procédé de fabrication d'une huile de base minérale (groupe II)

Les huiles de base du groupe II sont obtenus par le e procédé d'hydrotraitement rigoureux qui élimine les aromatiques et les composés polaires en faisant réagir la charge d'alimentation avec de l'hydrogène, en présence d'un catalyseur, à une température et à une pression élevées. Plusieurs réactions diverses ont lieu au cours de ce procédé. En voici les principales :

- Extraction des composés polaires non souhaités ou indésirables contenant du soufre, de l'azote et de l'oxygène ;
 - Transformation des hydrocarbures aromatiques en hydrocarbures cycliques saturés,
 - Craquage des polycycloparaffines lourdes en hydrocarbures saturés plus légers
- Ces réactions se produisent à des températures atteignant 400 °C/752 °F, à des pressions aux alentours de 3 000 psi et en présence d'un catalyseur. Les molécules d'hydrocarbures qui se forment sont très stables et conviennent donc très bien à une utilisation comme huiles de base pour lubrifiants.

Le procédé d'hydrotraitement rigoureux s'effectue en deux étapes. La première élimine les composés polaires indésirables et transforme les composés aromatiques en hydrocarbures saturés. Après la séparation des hydrocarbures selon les grades de viscosité désirés par distillation sous vide, les lots d'huiles de base paraffiniques ainsi obtenus sont déparaffinés par réfrigération. Ils sont ensuite traités dans un deuxième hydrotraiteur haute pression qui effectue

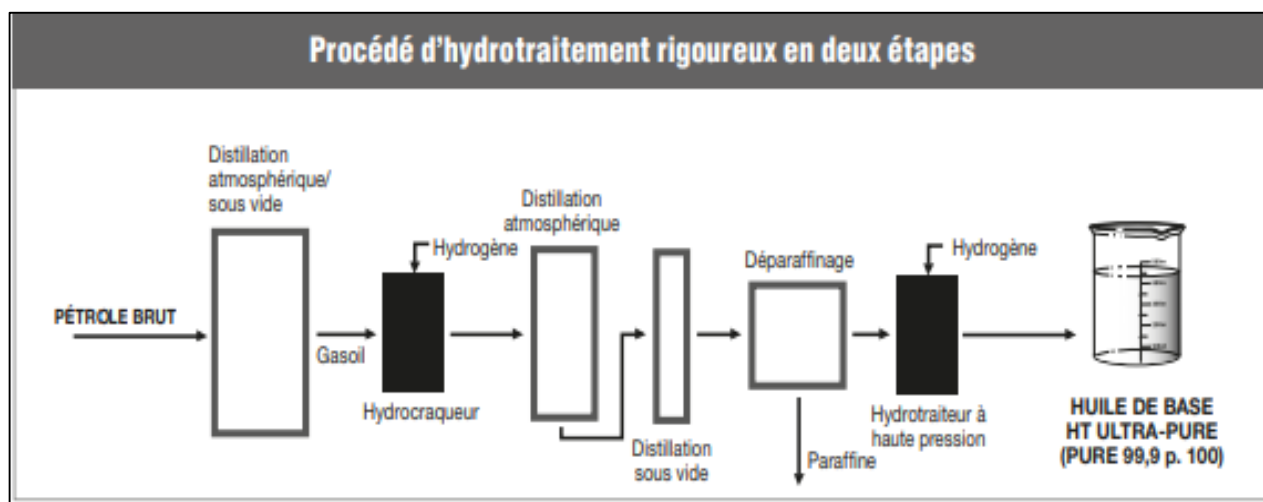


Figure II.6: Procédé de fabrication d'une huile minérale du groupe II. [15]

une saturation encore plus complète. Cette dernière étape maximise la stabilité de l'huile de base en enlevant les dernières traces de molécules aromatiques et polaires, ce qui produit une huile de base blanche limpide et pure à 99,9 %. [15]

II.6.3 Procédé de fabrication d'une huile de base minérale (groupe III)

En plus, d'un procédé d'hydrotraitement rigoureux, le procédé d'hydroisomérisation fait appel à un catalyseur spécial, pour isomériser sélectivement les paraffines (mélanges de normales-paraffines à chaîne longue) en huile de base isoparaffinique ayant un indice de viscosité (IV) élevé de 115 à 127 et un point d'écoulement bas inférieur à -25 °C/-13 °F. Ce procédé permet d'obtenir des huiles de base ayant des IV plus élevés et un rendement en produits amélioré comparativement aux procédés de déparaffinage classiques utilisés antérieurement, et des caractéristiques se traduisent par une performance qui se rapproche beaucoup de celle des lubrifiants formulés à l'aide de polyalphaoléfines (PAO). [15]

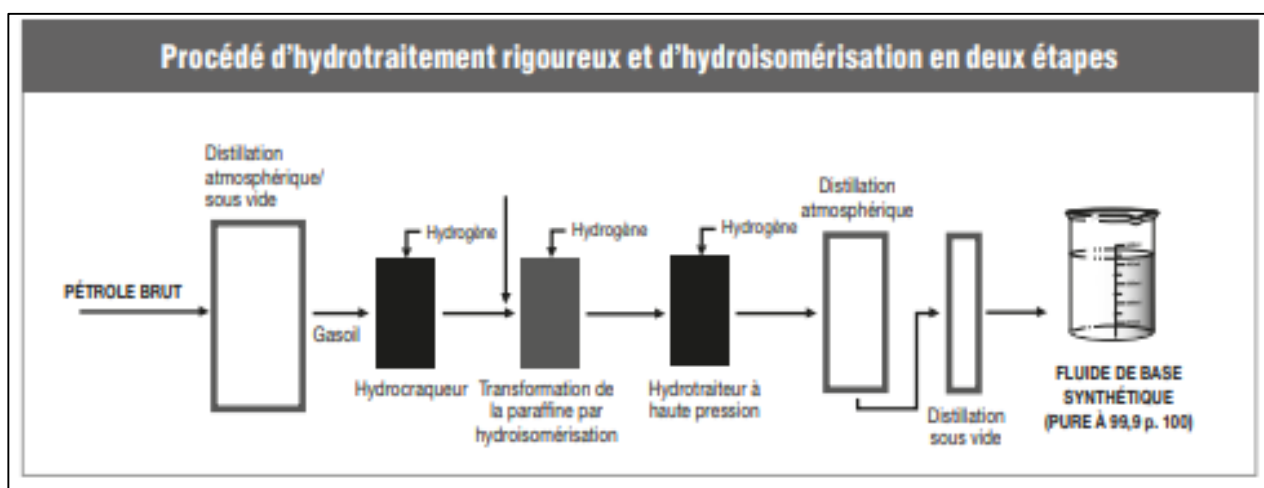


Figure II.7: Procédé de fabrication d'une huile minérale du groupe III. [15]

II.6.4 Procédé de fabrication d'une huile de base synthétique (groupe IV)

Les huiles de base synthétiques de groupe IV : les Polyalphaoléfines hydrogénés (PAO) d'usage très répandu car ayant les mêmes domaines d'utilisation que les huiles minérales, Ils sont obtenues par oligomérisation du n-décène-1 après transformation de l'éthylène. Le mélange obtenu est ensuite hydrogéné puis distillé en différentes fractions. Ces produits, entièrement isoparaffiniques, sont caractérisés par une absence totale en composés aromatiques et en impuretés, par des indices de viscosité très élevés. [9]

Les PAO sont désignées par un chiffre indiquant leur viscosité cinématique en mm²/s à

100°C (exemple PAO 6). Leur structure chimique présente une grande analogie avec les meilleurs hydrocarbures contenus dans les huiles minérales et leur confère un ensemble de propriétés qui justifie leur développement actuel. Un IV de l'ordre de 120 pour les plus fluides, jusqu'à 160/170 pour les plus visqueuses et par une gamme de viscosité très large, pratiquement entre 1,7 et 100 mm²/s à 100°C. Leurs points d'écoulement sont très bas : de -73°C pour la PAO 2 à -30°C pour la PAO 100. [9]

Les PAO sont très résistantes à la thermo-oxydation après adjonction d'additifs antioxydants et par conséquent, forment peu de dépôts en service. A viscosité égale, leur volatilité est très inférieure à celle des huiles minérales classiques. Elles possèdent un 91 pouvoir solvant très faible qu'il faut corriger par l'adjonction d'une certaine quantité d'ester (3 à 15%) pour y solubiliser les additifs incorporés.

Toutes ces caractéristiques exceptionnelles font de ces bases un choix de tout premier ordre pour préparer les lubrifiants de haut de gamme. [9]

II.6.5 Procédé de fabrication d'une huile de base synthétique (groupe V)

Les huiles synthétiques du groupe V sont obtenus par synthèse chimique (addition d'un produit sur lui-même ou polymérisation, addition d'un produit sur un autre comme l'estérification, l'alkylation, la fluoration ...) de composants provenant de la pétrochimie, de la carbochimie, de la lipochimie et de la chimie minérale (oléfines, aromatiques, alcools, acides, composés halogénés, phosphorés, siliciés ...) [7], parmi ces huiles synthétiques on retrouve :

II.6.5.1 Les Polyoléfines Internes (PIO pour Poly Internanl Olefin)

Récemment mises sur le marché (1994) intéressantes pour leur biodégradabilité supérieure à celle des PAO et un prix de revient moins élevé en raison du prix de la matière première (n-paraffines). Quant aux autres caractéristiques elles sont voisines des PAO. Elles sont fabriquées à partir des n-paraffines extraites du kérosène et/ou du gazole transformées en n-oléfines en C15 /C16 puis en oligomérisant celles-ci en présence de catalyseurs. Le mélange d'oligomères obtenu (dimères en C30 , trimères en C45 et tétramères en C60+) est ensuite neutralisé pour éliminer les composés acides, puis hydrogénés pour saturer les doubles liaisons et enfin distillé pour éliminer les produits légers résiduels et séparer les produits en coupe de viscosité différents (actuellement 4, 6 et 8 mm²/s à 100°C). [9]

II.6.5.2 Les Polybutènes et PolyIsoButènes (PIB)

Ce sont des mélanges de polybutènes et de polyisobutènes en proportion variable et existent dans une très large gamme de viscosité (de très fluides jusqu'à des viscosités de plus de 4000 mm²/s à 100°). Leurs propriétés lubrifiantes sont comparables à celles des huiles minérales mais leur VI est assez bas. [9]

II.6.5.3 Les Polyglycols

Fabriqués à partir d'oxyde d'éthylène solubles dans l'eau mais sont insolubles dans l'huile minérale et les Polyglycols fabriqués à partir d'oxyde de propylène insolubles dans l'eau et peu solubles dans l'huile minérale : polyalkylène glycols, polypropylène glycols, polybutènes, polyisobutènes, alkylbenzènes.

Il existe d'autres formes de polyglycols faits du mélange des deux oxydes et qui présentent des propriétés intermédiaires. Leur VI naturel est d'environ 200 et leur plage de température d'utilisation va de -30°C jusque 250°C. Ils sont incompatibles avec la plupart des élastomères sauf le Nitrile (donc recourir aux élastomères fluorés). [9]

II.7 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les huiles lubrifiantes, qui sont des produits non énergétiques composé d'une huile de base et d'additifs. Selon la teneur en soufre, en composés saturés et l'indice de viscosité, l'API class les huiles de base en 5 groupes, dont 3 premiers sont minérales produites à partir du pétrole et les 2 autres sont synthétiques. Chaque groupe a le procédé de fabrication qui lui convient. Selon leur utilisation on distingue : les huiles moteurs et les huiles industrielles.

Dans le prochain chapitre, nous examinerons de manière approfondie les huiles diathermiques, qui sont également connues sous le nom de fluides caloporteurs. Nous étudierons les différentes utilisations et applications de ces huiles, et nous discuterons des critères de sélection permettant de choisir le fluide caloporteur le plus approprié. Nous aborderons également une description détaillée du circuit de transfert de chaleur, avec tous ses différents composants. En outre, nous parlerons du système de nettoyage et de drainage du circuit, qui joue un rôle crucial dans le maintien d'une performance optimale et d'une longue durée de vie de l'huile diathermique. Enfin, nous examinerons les propriétés physico-chimiques des huiles caloporteuses, en examinant leurs propriétés massiques, optiques rhéologiques et thermiques.

Chapitre III : Les huiles diathermiques

III.1 Introduction

Il existe de nombreux types d'huiles industrielles, chacune ayant des propriétés spécifiques pour répondre aux exigences particulières de différentes applications.

Les huiles diathermiques est un type des huiles industrielles conçu pour transférer de la chaleur.

L'utilisation des huiles diathermiques dans l'industrie pétrolière est courante pour de nombreuses applications différentes. Les huiles diathermiques, également appelées huiles de transfert de chaleur ou fluides caloporteurs, sont des fluides qui ont une capacité élevée à transférer la chaleur d'un endroit à un autre. Dans l'industrie pétrolière, les huiles thermiques sont utilisées dans le raffinage du pétrole, la production de gaz naturel et la récupération assistée du pétrole.

III.2 Définition et rôle d'une huile diathermique

Une huile diathermique est un fluide caloporteur organique à base minérale ou synthétique qui possède une faible pression de vapeur et une température de congélation basse. L'huile diathermique a pour rôle d'assurer le transport de la chaleur d'une source thermique à un puits thermique. Elle est donc capable :

- D'emmagasiner l'énergie produite par une source de chaleur sous forme généralement de chaleur sensible (chauffage du fluide), mais également de chaleur latente (grâce à l'évaporation du fluide, comme cela est le cas en particulier dans un tube caloduc ;
- De véhiculer cette énergie jusqu'à son point d'utilisation par circulation naturelle (comme cela est le cas dans un circuit à thermosiphon ou dans un caloduc) ou, plus fréquemment, par circulation forcée grâce à l'utilisation de pompes, de ventilateurs ou de compresseurs dans le circuit caloporteur ;
- De transmettre l'énergie thermique par contact direct avec le produit comme dans un four de cuisson ou par contact indirect grâce à un échangeur comme dans grand nombre de procédés industriels [18]

III.3 Choix du fluide thermique

La spécification du fluide caloporteur est la décision la plus importante à prendre lors de la spécification d'un nouveau système de fluide thermique. Les propriétés du fluide doivent être adaptées aux exigences du procédé, et le procédé et l'équipement de chauffage doivent être adaptés aux propriétés du fluide. La sélection d'un fluide à spécifier pour un système, répond à une démarche basée sur l'évaluation de nombreux critères :

- Economique : Les couts d'investissement et d'exploitation ;
- Adaptation aux températures d'usage : les valeurs minimale et maximale d'utilisation ;
- Compatibilité avec les matériaux du dispositif technique ;
- Performances énergétiques et pouvoir caloporteur.
- Toxicité et inflammabilité,
- Impacts environnementaux : effet sur la couche d'ozone et leur contribution à l'effet de serre. [18] [19]

III.4 Le circuit de l'huile chaude

Les systèmes de chauffage à l'huile thermique fournissent une source de chaleur efficace pour les processus qui nécessitent des températures élevées. Ils sont souvent moins coûteux à exploiter que les systèmes vapeur et nécessitent généralement moins d'entretien. De plus, ils sont plus efficaces thermiquement et ne perdent pas de chaleur dans l'atmosphère par des pièges et des fuites comme le font les systèmes à vapeur. Cependant, les systèmes à fluide thermique sont plus sûrs que les systèmes à vapeur à condition qu'ils soient conçus et entretenus correctement. La clé du fonctionnement à faible coût d'un réchauffeur d'huile thermique est la simplicité de sa conception et la sécurité inhérente à son fonctionnement à basse pression.

En général, un système d'huile thermique se compose d'un réchauffeur thermique, d'un échangeur de chaleur, d'un vase d'expansion ventilé et d'une pompe et de système de tuyauterie. Le vase d'expansion peut être purgé avec un gaz inerte tel que l'azote pour empêcher l'oxydation du fluide, mais dans la plupart des cas, il est mis à l'atmosphère. [18] [19]

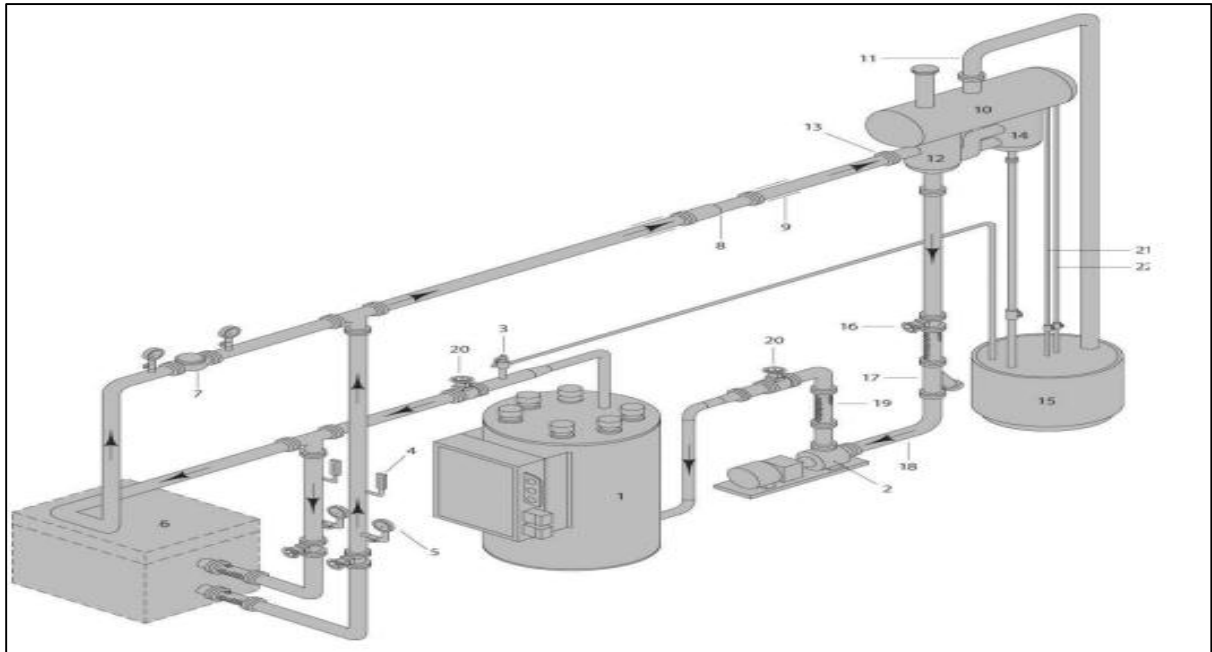


Figure III.1: Circuit de transfert de chaleur de l'huile diathermique. [20]

Les éléments numérotés sur la figure III.1 sont identifiés ci-dessous :

- | | |
|--|--|
| (1) Réchauffeur de fluide thermique, | (22) Ligne de test manuel de haut niveau |
| (2) Pompe de circulation de fluide thermique, | (12) Réservoir désaérateur, |
| (3) Soupape de décharge de sécurité, | (13) Entrée du réservoir désaérateur, |
| (4) Thermomètre, | (14) Réservoir tampon thermique, |
| (5) Manomètre, | (15) Réservoir de récupération pour la vidange de la soupape de surpression, le joint froid, le vase d'expansion et l'évent, |
| (6)Équipement chauffé par fluide thermique, | (16) Vanne, |
| (7) Vanne de dérivation pour maintenir le plein débit vers le réchauffeur, | (17) Crépine, |
| (8) Joints de dilatation | (18) Raccord de remplissage du système, |
| (9) Guides d'ancrage et de tuyau, | (19) Flexible Connexion, |
| (10) Vase d'expansion, | (20) Vanne d'isolement, |
| (11) Tuyauterie de ventilation, | (21) Ligne de test manuel de bas niveau, |

III.4.1 Réchauffeur

Un réchauffeur d'huile thermique doit être dimensionné en fonction des exigences de charge thermique du procédé, des températures de fonctionnement et des exigences de débit. Lors du calcul de la charge thermique, les pertes de chaleur, généralement comprises entre 10 % et 20 %, doivent être autorisées. [20]

III.4.2 Pompe

La pompe à huile thermique est un élément clé de tout système à huile thermique. Lors de la sélection d'une pompe, la température de fonctionnement, la température de démarrage à froid et les propriétés de l'huile thermique doivent toutes être prises en compte. Les moteurs de pompe doivent être sélectionnés en fonction des conditions de démarrage à froid et du service requis. Il est conseillé de sélectionner une pompe sans joint avec refroidissement par air ou par eau pour les systèmes à fluide thermique à haute température. [20]

III.4.3 Vase d'expansion

Son objectif principal est de permettre au fluide caloporteur de se dilater lorsqu'il est chauffé et de puiser du fluide lorsqu'il est refroidi. C'est également un réservoir de réserve intégré pour le système, donc s'il y a une fuite, le vase d'expansion alimentera le système pour maintenir le système plein. C'est pourquoi il est important de surveiller quotidiennement le niveau du vase d'expansion. Si le niveau baisse par rapport à sa position normale, cela signifie que le système a développé une fuite. [21]

III.4.4 Système de tuyauterie

Lors de la conception de la tuyauterie d'un système à huile thermique, le concepteur doit être certain que les composants du système répondent aux exigences de température et de pression du système. L'acier au carbone, l'acier moulé, l'acier inoxydable et la fonte ductile sont des matériaux adaptés à une utilisation dans les systèmes à huile chaude. Cependant, le laiton, le bronze, l'aluminium et la fonte ne sont pas acceptables car ils sont des catalyseurs d'oxydation. [20]

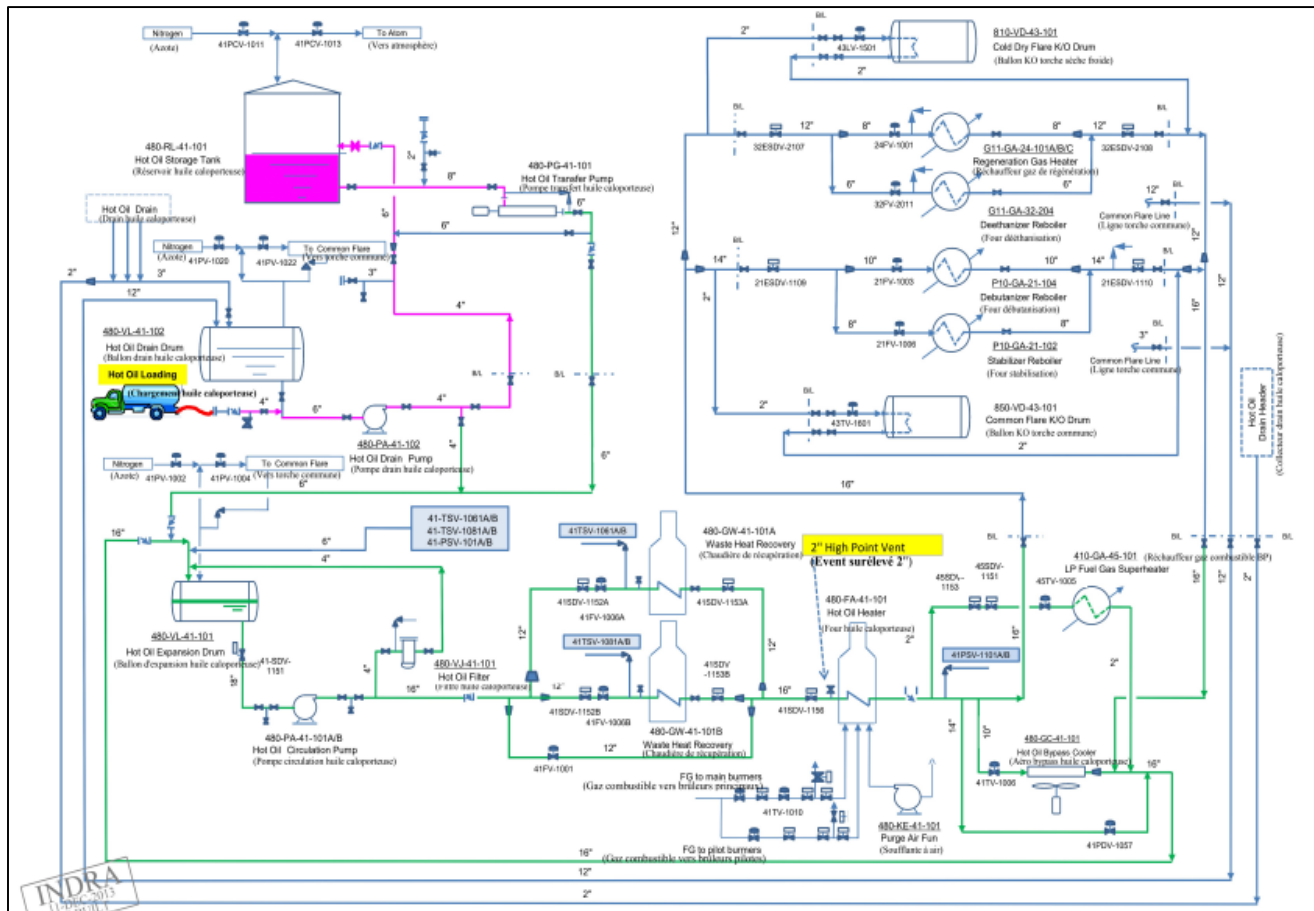


Figure III.2: Circuit de transfert de chaleur de l'huile diathermique dans une unité de traitement du gaz. [22]

Le système d'huile chaude consiste en une boucle fermée de circulation de l'huile chaude. L'huile chaude est pompée à partir de la cuve d'expansion d'huile chaude (480-VL-41-101) en passant par les réchauffeurs d'huile utilisant la chaleur perdue (480-GW-41-101A/B) et le réchauffeur d'huile à gaz (480-FA-41-101), puis circule à travers les échangeurs de chaleur suivants afin de servir de milieu chauffant :

- (1) G11-GA-24-101A/B/C Réchauffeur de gaz de récupération
- (2) G11-GA-32-204 Rebouilleur du déséthaniseur
- (3) P10-GA-21-102 Rebouilleur du stabilisateur
- (4) P10-GA-21-104 Rebouilleur du débutaniseur
- (5) 410-GA-45-101 Surchauffeur de gaz combustible BP
- (6) 810-VD-43-101 Ballon tampon du réseau de torches froid et sec

- (7) 850-VD-43-101 Ballon tampon du réseau commun de torches

Après le transfert de chaleur à travers les échangeurs de chaleur susmentionnés, l'huile chaude retourne au cylindre d'expansion d'huile chaude (480-VL-41-101).

Un inertage à l'azote est prévu dans le cylindre d'expansion d'huile chaude afin de maintenir une pression positive. [22]

III.5 Technique de nettoyage du circuit de l'huile diathermique :

Le drainage

Le système de drainage du circuit d'huile thermique est conçu pour permettre l'évacuation contrôlée de l'huile usagée du circuit. Il est un processus partiel où seule une partie de l'huile est retirée, tandis que la vidange consiste à retirer complètement toute l'huile présente dans le circuit. Le drainage comprend généralement les éléments suivants :

III.5.1 Points de drainage

Des points de drainage sont prévus à des endroits stratégiques du circuit où l'huile usagée a tendance à s'accumuler, tels que les réservoirs d'accumulation, les réservoirs tampon.

III.5.2 Vannes de drainage

Des vannes spécifiques sont installées aux points de drainage pour permettre l'ouverture ou la fermeture du passage de l'huile. Ces vannes sont utilisées pour contrôler le moment où l'huile usagée est évacuée du circuit.

III.5.3 Tuyaux de drainage

Des tuyaux sont connectés aux vannes de drainage pour acheminer l'huile usagée vers un endroit désigné de collecte ou de traitement. Ces tuyaux sont dimensionnés pour faciliter un écoulement efficace de l'huile usagée.

III.5.4 Récipients de collecte

L'huile usagée est dirigée vers des récipients appropriés, tels que des fûts, des bacs ou des cuves de stockage, pour être collectée en vue d'une élimination ou d'un traitement approprié.

III.5.5 Dispositifs de sécurité

Des dispositifs de sécurité peuvent être inclus dans le système de drainage pour prévenir les fuites ou les déversements d'huile. Cela peut inclure des vannes de sécurité (des soupapes de sécurité), des bacs de rétention ou d'autres dispositifs conformes aux normes de sécurité applicables. [23]

III.5.6 Mesures de nettoyage et de purge pour l'intégrité du circuit

Des mesures doivent être prises pour assurer que le système a été nettoyé de tous les contaminants potentiels. En particulier, les projections de soudure, l'acide de décapage et l'eau peuvent tous causer des problèmes s'ils sont piégés dans le système. Les projections de soudure et autres matériaux solides peuvent provoquer une usure rapide des pompes ainsi qu'une érosion interne de la tuyauterie. [24]

Lorsque le système est rempli à nouveau, il faut également prévoir de purger tout le gaz du système afin d'éviter les bouchons d'air. Des vannes et conduites de purge de petit diamètre appropriées doivent être installées aux points hauts du système. La présence de poches d'air peut entraîner des dommages potentiels aux pompes, une surchauffe du tube du four, etc. La purge du système peut prendre un certain temps et la conception des lignes doit être aménagée avec des chutes appropriées pour faciliter le processus de purge de l'air. [24]

III.6 Propriétés des huiles diathermiques

III.6.1 Propriétés massiques

III.6.1.1 La masse volumique (ASTM D4052)

La masse volumique d'un liquide à une température donnée est la masse de l'unité de volume ; elle était autrefois désignée masse spécifique, exprimée en kg/m^3 ou encore en kg/dm^3 ou g/cm^3 . Elle diminue assez sensiblement lorsque la température s'élève.

Pour la méthode ASTM D4052, on utilise un densimètre digital déterminant la masse volumique par calcul à partir de la mesure de la fréquence propre d'un volume calibré de liquide.

La densité d'une huile, souvent donnée est le rapport de la masse d'un certain volume de

cette huile à une température donnée (généralement 15 ou 20 °C) à celle du même volume d'eau à 4 °C. Elle est désignée par et est sans dimension. [25]

III.6.2 Propriétés optiques

III.6.2.1 Couleur ASTM (D1500)

C'est par transparence que l'on évalue la couleur d'une huile en la comparant à celles de verres étalons. Elle est d'autant plus claire qu'elle est mieux raffinée, elle évolue en cours d'utilisation par oxydation ou en raison de pollution.

Pour la méthode ASTM D1500, elle est obtenue en comparant l'huile par transparence sous épaisseur donnée à l'un des 16 verres étalons de l'échelle ASTM graduée de 0,5 depuis 0,5 (clair) à 8 (foncé = rouge brun). Pour les couleurs trop foncées, l'échantillon peut être dilué (Dil). [25]

III.6.3 Propriétés rhéologiques

III.6.3.1 Viscosité cinématique (ASTM D445)

Mesure la résistance du fluide à l'écoulement, elle est généralement effectuée aux températures de 40 et de 100 °C.

Une hausse de la viscosité indique la présence de fractions à haut point d'ébullition et une réduction de la capacité du fluide à transférer la chaleur. Une diminution de la viscosité indique le contraire, soit la présence de fractions à bas point d'ébullition (entraînant une baisse du point d'éclair et possiblement de la température d'auto-inflammation) et possiblement qu'un craquage thermique du fluide est en train de se produire. La limite d'avertissement est une augmentation >30 %; à ce point, des mesures doivent être prises, comme un remplacement partiel ou complet de l'huile. [26]

III.6.3.2 Indice de viscosité

C'est un nombre caractérisant, dans une échelle conventionnelle, la variation de viscosité de l'huile en fonction de la température. Plus cette variation est faible, plus l'indice de viscosité est élevé, ce qui, évidemment, constitue un critère de qualité.

L'échelle qui, à l'origine, s'étendait de 0 à 100, a été ensuite extrapolée à des indices supérieurs à 100. La définition de base correspondant à l'indice dit de Dean et Davis. On choisit deux familles d'huiles de référence, l'une caractérisée par une faible pente viscosité-température, l'autre présentant au contraire une pente élevée. La première famille de nature paraffiniques est désignée par le signe H (High), l'autre, à caractère naphthénique, est représentée par le symbole L (Low).

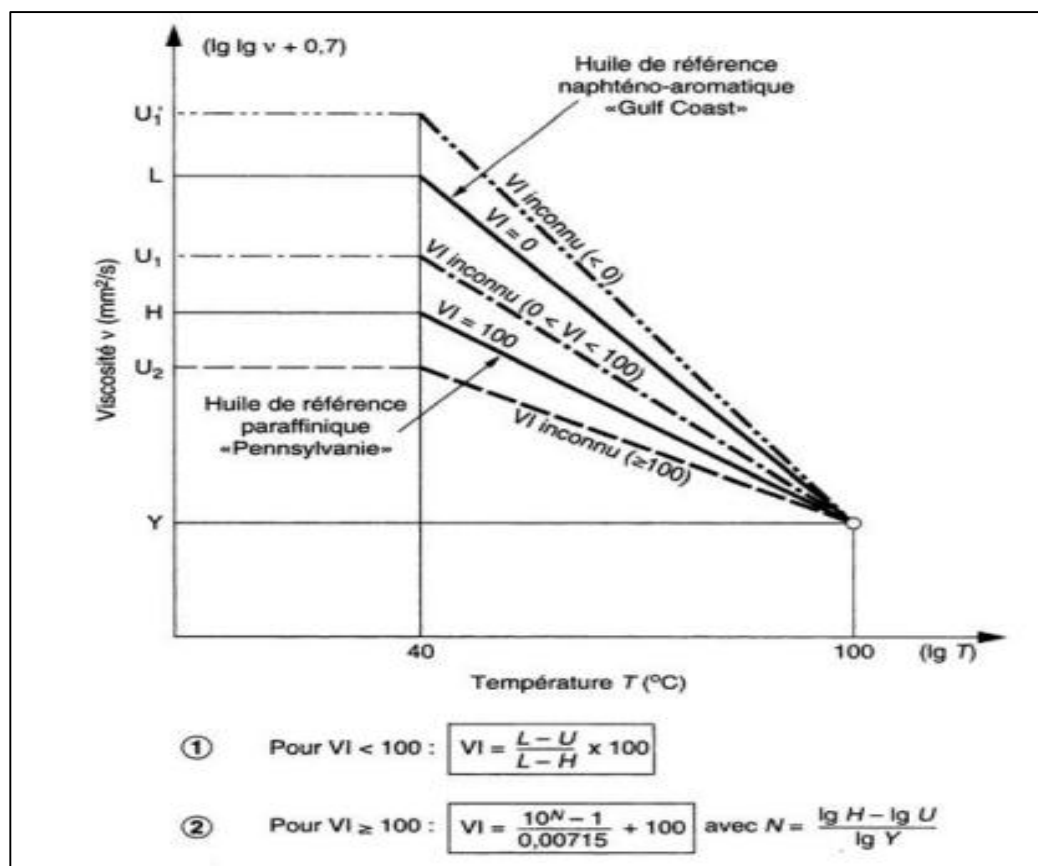


Figure III.3: Indice de viscosité des huiles. [7]

Elles se voient attribuer respectivement des indices de viscosité de 100 et 0. Considérons une huile commerciale présentant une viscosité cinématique (mm²/s) Y à 100 °C et U à 40 °C. Soient H et L les viscosités à 40 °C des huiles de référence d'indice 100 et 0, présentant la viscosité Y à 100 °C. [20]

III.6.3.2.1 Relation viscosité, température et indice de viscosité

La viscosité d'une huile décroît fortement lorsque la température s'élève. Toutes les huiles voient leur viscosité chuter avec la température, mais de façon plus ou moins rapide,

selon leurs structures chimiques, les plus mauvaises étant les hydrocarbures aromatiques. [18]

III.6.4 Propriétés thermiques

III.6.4.1 Point d'écoulement (ASTM D97)

C'est la plus basse température à laquelle l'huile coule encore lorsqu'elle est refroidie sans agitation, dans des conditions normalisées. Le point d'écoulement est exprimé en degré Celsius et est défini à 3°C près. [27]

III.6.4.2 Point d'éclair (ASTM D92)

Mesure la plus faible température à laquelle les vapeurs du fluide s'enflammeront momentanément (lorsqu'en contact avec une source d'inflammation). Lorsqu'il est plus bas que d'habitude, cela indique souvent une contamination et une dégradation thermique. [26]

III.6.4.3 Point de feu (ASTM D92)

C'est la température à laquelle les vapeurs émises par une huile, chauffée dans des conditions bien précises et normalisées, s'enflamment en contact d'une flamme et continuent à brûler pendant au moins 5 secondes. [28]

III.6.5 Propriétés chimiques

III.6.5.1 L'indice d'acidité (TAN) (ASTM D664)

Le TAN représente par définition le nombre de milligrammes de potasse nécessaire à la neutralisation des acides organiques ou minéraux contenus dans un gramme d'huile, selon la norme ASTM D664.

Cette propriété mesure les composés acides et, par conséquent, permet de déterminer indirectement dans quelle mesure le fluide s'est oxydé. La plupart des fluides neufs ont un indice d'acidité de 0,05 à 0,10 mg KOH/g, la limite critique est d'environ 1,0 mg KOH/g, après quoi la formation de dépôts aura tendance à augmenter.

Les huiles de base pures de type minérale sans additifs ne doivent présenter aucune acidité à l'état neuf tandis que les huiles formulées peuvent présenter, au départ, un indice d'acide non négligeable. Celui-ci est dû à la présence de certains additifs et ne présente aucun danger.

L'indice d'acide est calculé d'après la formule suivante :

$$I = \frac{56,09 \times V \times N}{g}$$

- V : volume de KOH nécessaire pour neutraliser l'échantillon (ml).
- N : normalité de la solution alcoolique de KOH.
- g : la masse de l'échantillon en gramme (g).
- 56,09 : la masse molaire de KOH.

Dans les systèmes soumis à la dégradation oxydative, il s'agit d'un test extrêmement utile et informatif pour suivre la vitesse et le degré d'oxydation. [29]

III.6.5.2 Point initial d'ébullition (ASTM D1160)

C'est la température qui correspond à l'apparition de la première goutte de l'huile lorsqu'elle est distillée dans des conditions normalisées suivant la norme ASTM D1160.

Cette méthode est réservée aux fractions lourdes. Elle correspond à vaporiser le produit sous basse pression : de 1 à 50 mm hg et à relever les températures correspondant aux volumes de distillats recueillis. Les températures sont les plus souvent converties en températures équivalentes atmosphériques. [3] [30]

III.6.5.3 Teneur en eau (ASTM D6304)

L'eau présente dans l'huile diathermique est un polluant potentiellement nocif pour les installations. Malheureusement, les traces d'eau dans l'huile diathermiques en service sont souvent inévitables.

Suivant la norme ASTM D6304, la teneur en eau des huiles est mesurée par titrage Karl-Fischer. La limite d'avertissement est de 1 000 ppm (l'équivalent de 0,1 % en poids) pour la plupart des systèmes, à moins que des concentrations plus faibles n'aient perturbé le fonctionnement. [26]

III.6.5.4 Teneur en résidu de carbone (ASTM D4530)

Cette mesure caractérise la tendance d'une huile à former des dépôts charbonneux lorsqu'elle est soumise à une carbonisation.

Lorsqu'une huile est exposée à une température élevée en atmosphère confinée pendant une période prolongée, elle se décompose thermiquement et laisse un résidu de coke plus ou

moins important et facilement friable. Le pourcentage de carbone qui se transforme en coke est appelé Résidu de Carbone Conradson (CCR) [14]

III.7 Conclusion

En conclusion de ce chapitre, les huiles diathermiques sont des fluides caloporteurs essentiels pour assurer le bon fonctionnement des systèmes de chauffage industriels. Elles présentent des propriétés physicochimiques qui leur permettent de résister à des températures élevées tout en offrant une bonne stabilité chimique. Le choix de l'huile diathermique doit être fait en fonction de plusieurs critères afin de garantir une performance optimale du système de chauffage.

Le circuit du chauffage doit être conçu de manière à minimiser les pertes de chaleur et d'optimiser l'efficacité énergétique du système. Le circuit de drainage est tout aussi important que le circuit de chauffage. Il permet de vidanger l'huile diathermique du système pour permettre la maintenance et le nettoyage du système.

Dans le prochain chapitre, nous allons nous concentrer sur la stabilité thermique de l'huile diathermique, qui peut être affectée par différents facteurs tels que le craquage thermique, la contamination et l'oxydation. La compréhension de ces phénomènes est essentielle pour maintenir la qualité de l'huile diathermique et éviter les problèmes de fonctionnement du circuit de chauffage.

Chapitre VI : La stabilité thermique et la dégradation des huiles diathermiques

IV.1 Introduction

La dimension et la conception de chaque système de transfert de chaleur sont établies selon les propriétés physiques d'un fluide neuf et non contaminé. Les performances du système dépendent du maintien du fluide dans des conditions optimales.

Le défi pour les exploitants est que le fluide caloporteur – l'élément vital du système – se dégrade lentement, ce qui entraîne l'encrassement des surfaces où se produit l'échange de chaleur. Cette dégradation augmente à son tour l'énergie nécessaire pour maintenir la température et finit par faire baisser l'efficacité et la productivité. Il en résulte inévitablement des temps d'arrêt plus longs pour l'entretien, ce qui entraîne des dépenses imprévues. Lorsque le fluide subit une dégradation, il n'a plus les mêmes propriétés qu'initialement et celles-ci continuent de changer à mesure que la dégradation s'aggrave.

IV.2 La stabilité thermique de l'huile caloporteuse

La stabilité thermique d'une huile ou d'un fluide est simplement définie comme la capacité inhérente de l'huile de transfert de chaleur à résister à la fissuration moléculaire due au stress thermique. Elle est le facteur principal pour déterminer sa température de fonctionnement maximale du fluide en vrac. Il s'agit de la température maximale recommandée par le fabricant d'huile pour l'utilisation de l'huile tout en maintenant un niveau acceptable de stabilité thermique. Étant donné que les taux de dégradation des fluides sont étroitement liés à la température, une utilisation continue au-dessus de la température de fonctionnement maximale de l'huile en vrac augmentera la dégradation excessive et la formation subséquente de sous-produits de dégradation comprennent une augmentation de la cokéfaction et de l'encrassement, des difficultés mécaniques et une diminution de l'efficacité du transfert de chaleur [20]

IV.3 Evolution de la température dans les circuits de l'huile chaude

L'évolution de la température dans les circuits d'huile chaude est essentielle pour comprendre le comportement thermique du système et garantir son bon fonctionnement. Elle peut varier en fonction de plusieurs facteurs tels que le type d'huile diathermique, la conception

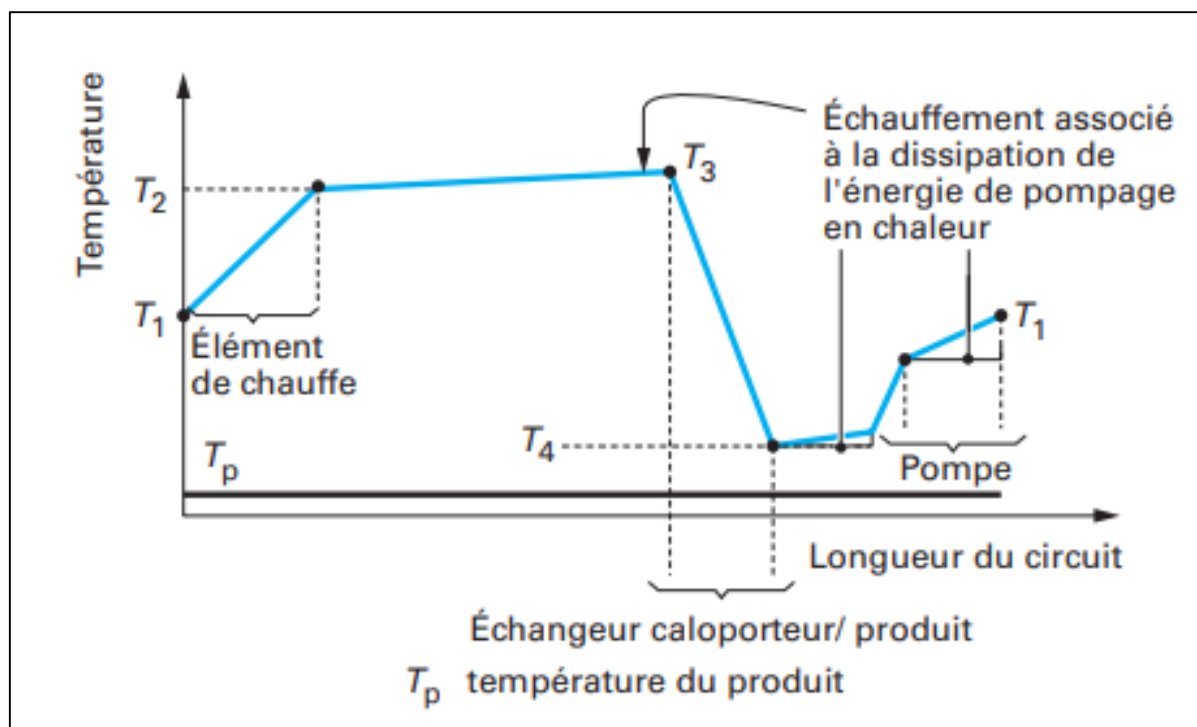


Figure IV.1: Evolution de la température du fluide caloporteur lors de la circulation. [18]

du système et les paramètres de fonctionnement spécifiques.

Il y a deux températures de fluide à prendre en compte lorsque celui-ci circule dans le système : Température globale et température superficielle.

IV.3.1 La température globale

La température globale (T_{glob}) est la température réglée par l'utilisateur en tant que température programmée prévue du fluide à la sortie de la source de chaleur. Par exemple, dans une chaudière où le fluide caloporteur circule dans un tuyau entouré de chaleur (comme illustré à la Figure 1), la T_{glob} est censée représenter la température des molécules d'huile au centre du tuyau.

IV.3.2 La température superficielle

La température superficielle (T_{sup}), Aussi connue sous le nom de température de paroi,

est la température des molécules de fluide qui sont directement en contact avec la paroi du tuyau, l'élément chauffant ou toute surface qui sépare le fluide de la source de chaleur directe.

Elle est calculée lors des calculs d'échange énergétique dans la phase de conception du

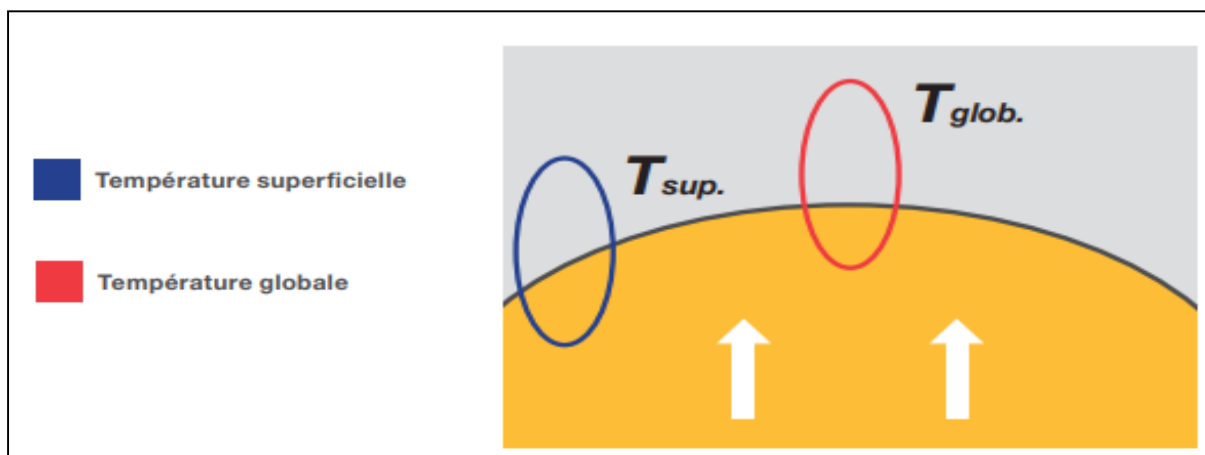


Figure IV.2: La température globale et superficielle de l'huile diathermique. [29]

système. Toute modification ou extension de la configuration du système ou de la température de fonctionnement nécessite un nouveau calcul de la température supérieure.

Dans tous les cas, la T_{sup} sera supérieure à la $T_{glob.}$, mais, dans un régime à écoulement turbulent, le mouvement des molécules tentera de forcer une redistribution de la chaleur à l'intérieur de l'huile vers le centre du tuyau.

L'écart entre la température superficielle et la température globale est fonction des paramètres du système (la capacité de la pompe, l'état du réchauffeur, le diamètre du tuyau, etc.) et les conditions de fonctionnement (la vitesse du fluide, l'énergie thermique fournie par la source de chaleur, etc.). Cependant, si un fluide a une viscosité élevée (en raison de la dégradation ou lorsqu'il fait froid au démarrage du système) ou que le débit diminue (en raison d'un problème de pompe ou de l'obstruction d'un tuyau), l'énergie nécessaire pour maintenir la T_{glob} requise augmentera et fera en sorte que la T_{sup} sera beaucoup plus élevée que la T_{glob} . Dans une telle situation, un fluide fonctionnant près de sa T_{glob} maximale peut soudainement être exposé à une température superficielle considérablement plus élevée que celle qu'il peut tolérer de façon sûre, ce qui accélère le craquage thermique.

Toutefois, il est plus important encore de savoir que plus la T_{sup} se rapproche du point d'ébullition et de la température d'auto-inflammation, plus cela augmente le risque de danger grave pour la sécurité. [29]

Avec ces différences de température à l'esprit, nous pouvons explorer trois des menaces les plus courantes pouvant réduire la durée de vie utile du fluide : La dégradation thermique, la dégradation oxydative et la contamination.

IV.4 La contamination des huiles diathermiques

IV.4.1 Les contaminants et leurs sources

L'encrassement des systèmes de fluides caloporteurs est causé par les contaminants suivants [31] :

1. Rouille, saleté et poussière : la rouille et la saleté sont les sources les plus courantes de matières solides dans les systèmes de fluides caloporteurs. Habituellement, elles s'infiltreront dans le système pendant la construction ou la maintenance.
2. Les produits solides de l'oxydation : l'oxydation du fluide caloporteur est de loin la source de contamination la plus courante. Une oxydation excessive peut créer des solides et des composés à haute viscosité qui nuisent à l'efficacité du système.
3. Les produits de dégradation thermique : Qui peuvent être des composés de poids moléculaire plus élevé voire des solides (coke). La formation et l'accumulation de carbone peuvent se produire lorsque les surfaces métalliques atteignent des températures excessives.
4. Les contaminants du procédé : Des solides, des boues, des produits de décomposition et des produits de réaction sont possibles.

IV.4.2 La contamination interne par le procédé

Bien que la logique veuille que la contamination soit peu probable, car la pression est plus grande du côté du fluide, l'expérience sur le terrain démontre que la matière à traiter peut pénétrer dans le flux de fluide caloporteur. L'urgence avec laquelle il faut réparer une fuite dépend de la composition chimique du contaminant, du fluide utilisé et de la gravité de la situation. S'il est facile de trouver une fuite, il est plus difficile pour l'utilisateur final d'en déterminer l'origine exacte.

Le gaz d'hydrocarbures provenant du procédé peut pénétrer dans le fluide. Ce gaz se mélange très bien avec un fluide à base d'huile minérale, et la viscosité de toute la charge sera réduite, tandis que la volatilité augmentera.

La présence d'eau libre dans un système de transfert de chaleur peut entraîner des problèmes de volatilité tels qu'un écoulement diphasique, une cavitation de la pompe et une pressurisation excessive, en particulier lors des démarrages du système.

L'asphalte est aussi un contaminant que l'on retrouve couramment qui peut avoir l'effet opposé et considérablement augmenter la viscosité de l'huile et le nombre de fractions à haut point d'ébullition qui encrassent la tuyauterie.

Le vanadium est un élément révélateur de la pénétration d'asphalte dans le système. Dans certains cas, le contaminant peut être inerte pour le fluide, mais il peut réagir avec des traces d'humidité pour former des composés acides ou insolubles qui menacent d'accélérer la corrosion et la dégradation du fluide. [26]

IV.4.3 La contamination externe

À part les fuites provenant du procédé interne, la contamination peut provenir de l'exposition aux éléments, de la condensation, ainsi que de l'introduction de liquides étrangers et de contaminants aéroportés.

Pour les systèmes où le réservoir d'expansion se trouve à l'extérieur et où il est ventilé à l'atmosphère, cela permet à de l'eau de pluie et à de la neige de s'infiltrer dans le réservoir d'expansion, augmentant la teneur en eau et la quantité de poussière abrasive circulant dans le système.

Bien que l'eau dans le système de transfert de chaleur soit facilement détectée, elle est impitoyable et potentiellement dangereuse lorsqu'elle bout et se transforme en vapeur pendant que le fluide circule. L'eau nuira aux différents fluides de différentes manières. [26]

IV.5 La dégradation thermique

La dégradation thermique se produit habituellement lorsque les molécules du fluide reçoivent plus d'énergie thermique qu'elles peuvent absorber et transporter. Cet excès d'énergie provoque la rupture des liaisons entre les atomes de cette molécule. Dans les fluides caloporteurs à base minérale, le craquage thermique rompt les liaisons carbone-carbone ou carbone-hydrogène, qui sont normalement stables et dont la dégradation nécessite une grande quantité d'énergie. Ce type de dégradation dépend à la fois de la capacité intrinsèque de l'huile à absorber la chaleur et du flux de chaleur à l'intérieur de la source de chaleur durant son temps

de séjour.

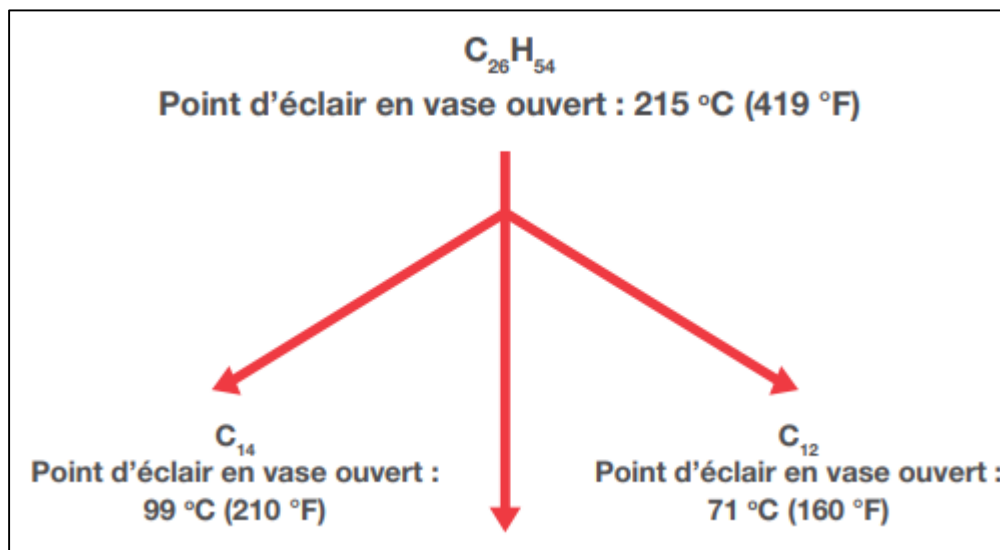


Figure IV.1: Craquage thermique d'une molécule de 26 atomes de carbone. [26]

Cette figure illustre ce qui arrive à un fluide caloporteur typique à base d'huile minérale ayant un grade de viscosité ISO 32 durant le craquage thermique. L'énergie excédentaire fragmente les longues molécules d'hydrocarbures, principalement 26 atomes de carbone de longueur, en deux molécules plus courtes comprenant respectivement 12 et 14 atomes de carbone. La concentration de ces fractions à bas point d'ébullition augmente avec le temps, la volatilité du fluide augmente et cela se traduit directement par une diminution du point d'éclair, du point de feu et possiblement de la température d'auto-inflammation.

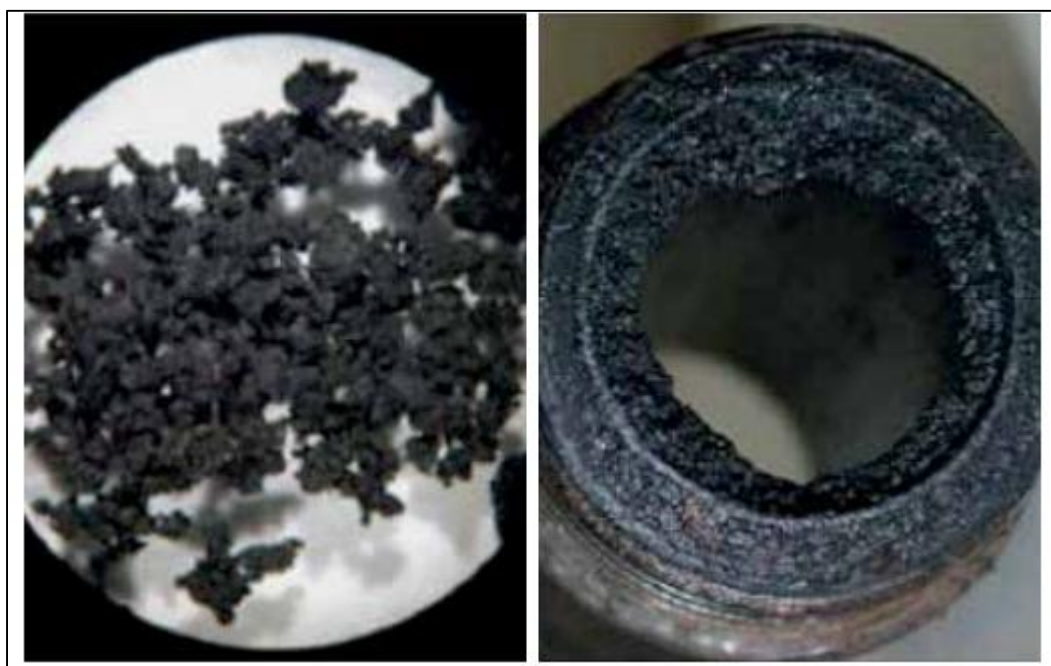


Figure IV.2: Dépôts lourds de carbone. [26]

Une autre préoccupation relative au craquage thermique est la formation de résidus semblables à du coke dans le système (comme illustré à la Figure 2). Cela se produit lorsque le craquage thermique crée des fractions à haut point d'ébullition par condensation des fractions légères formées. Comme ces molécules abrasives, semblables à du coke, continuent à se former et à s'accumuler, elles contribuent à l'encrassement des surfaces de la source de chaleur, obstruant les conduites et les coudes et endommageant les joints des pompes.

Les résidus deviennent un problème lorsque le réchauffeur, réglé à une certaine température, doit ensuite produire plus d'énergie thermique de sorte que la chaleur puisse traverser non seulement la paroi du tuyau, mais également la couche carbonée pour atteindre le fluide. La chaleur supplémentaire élève la T_{sup} du système, ce qui fait augmenter l'écart entre la T_{sup} et la T_{glob} . Cela crée un cycle de dégradation thermique (voir la Figure 3).

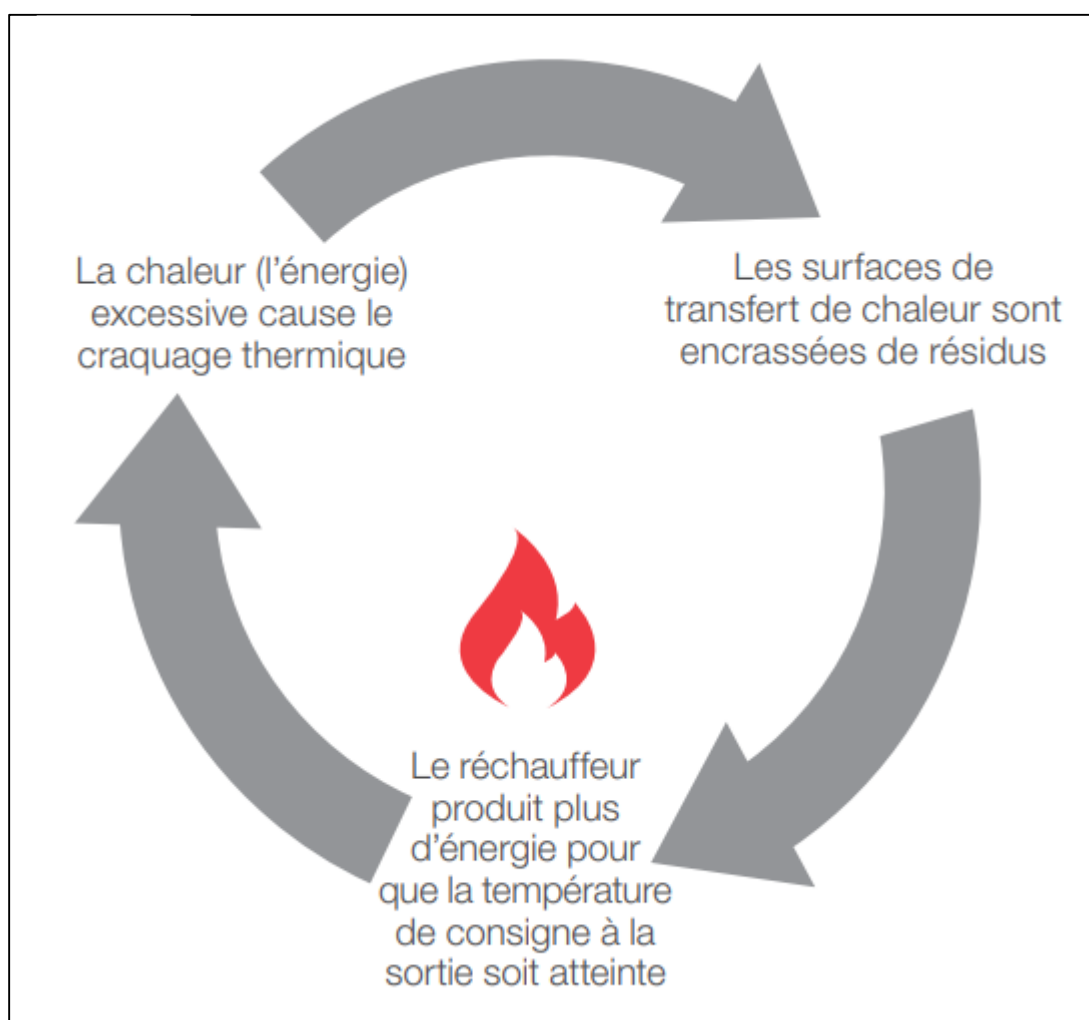


Figure IV.3: Le cycle de craquage thermique. [26]

Le craquage thermique du fluide caloporteur qui se produit à la source de chaleur peut créer des fractions à haut point d'ébullition – de longues molécules qui s'agglomèrent et cuisent sur la surface chaude de la source de chaleur ou de la paroi du tuyau. Avec le temps, les résidus carbonés forment une couche sur la source de chaleur, qui agit comme un isolant. Le réchauffeur doit ensuite produire plus d'énergie pour élever la température du fluide jusqu'à la température de consigne, ce qui en retour cause davantage de craquage thermique. Ainsi, un cycle de dégradation thermique se produit. [26]

IV.6 La dégradation oxydative

L'oxydation peut se produire en raison de la réaction du fluide caloporteur avec l'oxygène contenu dans l'air. À l'instar de toute autre matière organique, un fluide exposé à de l'oxygène se dégrade.

L'oxydation est largement reliée à la température. Plus la température est élevée, plus le taux d'oxydation est rapide. En règle générale, pour chaque augmentation de 10 °C de la température, le taux d'oxydation double. Les sous-produits de la dégradation dans le cas des huiles minérales peuvent inclure des substances comme des acides carboxyliques, des cétones et des aldéhydes. Les acides sont nocifs de deux manières. Premièrement, les acides ont tendance à accélérer la décomposition moléculaire du fluide caloporteur. Deuxièmement, ils ont tendance à former des solides insolubles qui accélèrent la détérioration mécanique des joints, vannes, pompes, etc. [26]

IV.6.1 Les signes visibles du processus d'oxydation

Les premiers signes visibles du processus d'oxydation sont :

- La décoloration graduelle du fluide (voir Figure 4),
- L'augmentation de la viscosité,
- La formation de composés insolubles et de boue



Figure IV.4: La décoloration progressive du fluide caloporteur due à l'oxydation [26]

IV.6.2 Le mécanisme d'oxydation de l'huile diathermique

L'oxydation des hydrocarbures en phase liquide est un mécanisme radicalaire en chaîne conduisant à des radicaux libres. Ceux-ci sont des espèces extrêmement réactives, à durée de vie très courte, qui proviennent initialement de la coupure homolytique d'une liaison carbone-hydrogène covalente et sont désignés par $R \cdot$.

Ils propagent l'oxydation par un processus de réaction en chaîne. Durant sa courte vie, un radical libre provoque l'oxydation avant de se désactiver.

Les produits primaires de la réaction en chaîne sont les hydroperoxydes (ROOH). La décomposition de ces produits donne lieu à de nouveaux radicaux libres induisant de nouvelles réactions en chaîne d'oxydation.

Pour les huiles diathermiques, dont la température dans le circuit est supérieure à 120°C, les différentes phases de l'oxydation sont les suivantes :

IV.6.2.1 Initiation

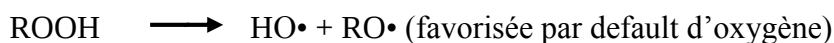
Formation des radicaux libres avec une vitesse maximale : une décomposition des produits lourds et en même temps les produits relativement légers



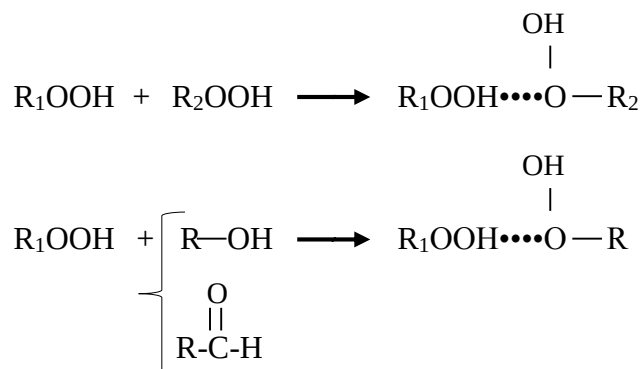
- Pour les produits légers on peut avoir la formation des radicaux ayant le même nombre de carbone que la matière première.
- Pour les produits lourds on obtient plusieurs radicaux :



IV.6.2.2 Propagation de la réaction en chaîne



La formation de complexes d'hydroperoxydes se produit entre les peroxydes relativement stables, ainsi qu'entre les peroxydes stables et les produits oxygénés résultant de la décomposition des hydroperoxydes à structures ramifiées.



La complexation se produit uniquement lorsque la concentration d'hydroperoxyde est élevée. Ces conditions peuvent se manifester soit en présence d'un excès d'oxygène, soit avec le temps, dans le cas où les peroxydes sont relativement stables.

En général, les huiles sont utilisées dans des conditions où le processus se déroule avec un défaut d'oxygène.

L'augmentation de la concentration des hydroperoxydes est principalement due à leur stabilité thermique. Le procédé passe de conditions moins sévères et avec un défaut d'oxygène à des conditions plus sévères et avec un excès d'oxygène. L'excès d'oxygène nous permet d'obtenir des produits d'oxydation qui favorisent l'augmentation de l'acidité.

IV.7 Conclusion

En conclusion, la stabilité thermique de l'huile diathermique est essentielle pour assurer une performance optimale du circuit de chauffage. Les paramètres de température doivent être rigoureusement contrôlés pour éviter une dégradation prématurée de l'huile. La dégradation de l'huile diathermique peut se produire sous l'effet de l'oxydation et de la contamination, ce qui peut affecter la capacité de l'huile à transférer la chaleur de manière efficace et réduire la durée de vie du circuit de chauffage. Par conséquent, il est important de suivre des procédures de maintenance régulières pour surveiller la qualité de l'huile et remplacer l'huile de manière appropriée pour assurer une performance constante et fiable du circuit de chauffage.

Etude Expérimentale

V.3 Essais effectués leur normes et intérêts

Propriétés et Normes	L'intérêt de mesure
Masse volumique à 20°C (g/cm ³) / ASTM D4052	Tout écart par rapport à la plage de masse volumique propre à l'huile diathermique indique la présence de points d'ébullition élevés/bas (produits de dégradation) ou d'une contamination du fluide par une substance de masse volumique différente.
Masse volumique à 15°C (g/cm ³) / ASTM D1250	
Viscosité cinématique à 40°C (cSt) / ASTM D445	Elle représente la propriété essentielle intervenante dans les problèmes d'écoulement et de pompabilité des liquides. La mesure est utile pour la détection précoce de l'oxydation, de la polymérisation et de la défaillance thermique de l'huile. Elle sert également pour la détection de contaminants, dilution et émulsion avec de l'eau, qui réduiront la viscosité.
Viscosité cinématique à 100°C (cSt) / ASTM D445	
Indice de viscosité / ASTM D445	Il caractérise la qualité de l'huile, elle doit posséder une viscosité adéquate et que cette viscosité varie le moins possible avec la température et assurer au mieux à froid et au chaud ses fonctions.
Point d'éclair à vase ouvert (°C) / ASTM D92	Le point d'éclair et le point de feu sont des tests courant utilisés pour déterminer la présence des molécules plus petites et plus volatiles formés par dilution ou craquage. Ils concernent aussi la sécurité des opérations de transport, de transfert et de stockage.
Point de feu (°C) / ASTM D92	
Point d'écoulement (°C) / ASTM D97	L'intérêt de ce point est de définir une limite de température pour le pompage de l'huile et de donner une idée de sa teneur en paraffines.
Couleur (échelle) / ASTM D1500	L'évolution de la couleur est un indice de vieillissement de l'huile, le début de l'oxydation sera généralement indiqué par un assombrissement de l'huile. Elle traduit également la détérioration chimique de l'huile

	s'accompagnant souvent de la formation de "sédiments" et de "gommes".
Total Acid Number (mg KOH/g) / ASTM D664	Ce test détecte des quantités infimes d'acides forts et faibles formés à partir de la contamination par des matériaux extérieurs au système, de l'oxydation ou de la dégradation du fluide caloporteur, produisant des acides. Les matériaux de procédé contenant des agents oxydants peuvent accélérer la réaction d'oxydation.
Point initial d'ébullition (°C) / ASTM D1160	La mesure permet de caractériser globalement la volatilité d'un produit, caractériser les teneurs en constituants légers, Une augmentation de la concentration de grosses et/ou petites molécules (qui bouillent respectivement à des températures plus élevées et plus basses) peut être attendue si un craquage thermique s'est produit.
Teneur en eau (ppm) / ASTM 6304	Mesurer la teneur en eau est important pour réduire au minimum le risque de non détection d'une éventuelle oxydation de l'huile, et éviter la formation de rouille l'usure et la corrosion.
Teneur en résidu de carbone (% poids) / ASTM D4530	L'intérêt de cet essai est qu'il donne des indications sur les risques de dépôts après combustion et donc l'encrassement qui résultera.
La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectroscopie de masse (GCMS)	La spectrométrie de masse couplée au chromatographe en phase vapeur permettre d'identifier les produits présents dans les différents lubrifiants mais également les nouveaux produits se formant lors de la pyrolyse de ces derniers.

V.4 L'analyse des propriétés massiques de l'huile TORADA TC32

V.4.1 La masse volumique à 20°C (ASTM D4052)

V.4.1.1.1 Principe

Mesure de la fréquence d'un tube en U oscillant contenant le produit à analyser.

V.4.1.1.2 Appareillage

- Un densimètre électronique à tube en U oscillant de marque : ANTON PAAR, il est composé des éléments suivants :
- Oscillateur mécanique en U ;
- Un thermostat intégré, capable de régler la température de la cellule à $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$;
- Bain à circulation à température constante ;
- Une cellule de mesure en verre ;
- Une pompe à air incorporée ;
- Une lampe ;
- Une table de bord pour accéder aux paramètres de calibration et de mesures ;
- Des petits écrans d'affichage de température et de densité ;
- Une seringue en plastique hypodermique de 2 cm³ pour l'injection de l'échantillon.



Figure V.1: Appareil de mesure de la masse volumique à 20°C. [33]

V.4.1.1.3 Méthode d'échantillonnage

Les échantillons doivent être manipulés de façon à minimiser les pertes des fractions légères.

V.4.1.1.4 Mode opératoire

Une fois que le densimètre est prêt : température stable à 20°C et l'écran d'affichage est à 0,0012 g/cm³ on procède selon la norme ASTM D4052 comme suit :

- On allume l'éclairage de la cellule ;
- On prélève 2 ml d'échantillon à l'aide d'une seringue et on l'injecte dans la cellule de mesure (dans le trou d'injection) jusqu'à ce qu'elle soit complètement remplie toute en évitant les bulles d'air dans la cellule car la présence de celle-ci fausse la mesure ;
- On éteint l'éclairage, car la chaleur irradiée par l'éclairage affecte la température de mesure ;
- Dès que l'équilibre est atteint, on note la valeur de la masse volumique à 20°C en g/cm³ sur un écran digital. ;
- Entre chaque essai, il faut nettoyer la cellule en utilisant le solvant de rinçage (essence SRA) pour éliminer toute trace de l'ancien échantillon, puis sécher à l'aide d'une pompe et avec le silicagel.

V.4.1.2 La masse volumique à 15°C ASTM D1250 (Table 53B)

La masse volumique de l'huile TORADA TC32 à 15°C se détermine par conversion de la masse volumique mesurée à 20°C suivant les tables ASTM D1250 (53B).

V.5 L'analyse des propriétés Optiques de l'huile TORADA TC32

V.5.1 La couleur (ASTM D1500)

V.5.1.1 Principe

La détermination de couleur s'effectue en comparant par transparence les échantillons avec des verres étalons colorés en présence d'une source de lumière spécifiée.

V.5.1.2 Appareillage

L'appareil de marque NORMALAB comprend :

- Un colorimètre à deux compartiments ;
- Une source de lumière ;
- Des étalons de verres colorés ;
- Une éprouvette pour essai de référence ;
- Des éprouvettes d'essai en verre de capacité 60 cm³ ;
- Un cache pour éprouvette ;
- Un viseur



Figure V.2: Appareil de détermination de la couleur ASTM. [34]

V.5.1.3 Méthode d'échantillonnage

Bien agité l'échantillon afin d'avoir une prise d'essai homogène et représentative.

V.5.1.4 Mode opératoire

- Placer une éprouvette remplie d'eau distillée jusqu'à une hauteur de 50 mm dans l'un des compartiments du colorimètre au travers lequel les verres étalons de couleur seront observés ;
- Placer dans l'autre compartiment une autre éprouvette remplie de la prise d'essai à examiner ;
- Couvrir les deux éprouvettes à l'aide d'un cache pour les mettre à l'abri de toute lumière extérieure ;
- Allumer la lampe et sélectionner le disque de verre étalons dont la couleur correspond le mieux avec celle de la prise d'essai ;

- Noter comme couleur de la prise d'essai, le numéro du verre de couleur identique : couleur ASTM n° du verre étalon.

V.6 L'analyse des propriétés rhéologiques de l'huile TORADA TC32

V.6.1 La viscosité cinématique à 40°C, 100°C et l'indice de viscosité (ASTM D445)

V.6.1.1 Appareillage

Le viscosimètre multi-plage Herzog (HVM 472) détermine la viscosité cinématique des liquides transparents et opaques. Le HVM 472, facile à utiliser, comprend 2 capillaires multi-plage avec une plage de mesure 100 fois plus grande, ne nécessite que 18 ml et fournit des résultats précis. Un échantillonneur automatique révolutionnaire offre un fonctionnement



Figure V.3: Appareil de mesure de la viscosité cinématique à 40°C, 100°C et l'indice de viscosité. [35]

vraiment continu, les flacons d'échantillons utilisés se déchargent automatiquement, permettant l'ajout de nouveaux échantillons à tout moment, même en cours de test. Pour une analyse rapide dans la plage de viscosité de 0,5 à 600 mm²/s, le HVM 472 offre une alternative intelligente

pour exécuter les échantillons en utilisant des capillaires à plage rapide ("FR") avec une plage de 20 fois plus grande

V.6.1.2 Mode opératoire

- Dans le bécher d'échantillon, verse l'échantillon jusqu'au trait,
- Insérez le bécher d'échantillon dans le distributeur.
- Saisissez le numéro de l'échantillon dans le logiciel et indiquez s'il s'agit d'un échantillon prioritaire ou s'il doit être ajouté à la fin de la liste d'ordre des échantillons.
- Après l'exécution de l'analyse, l'échantillon utilisé est collecté dans le plateau de déchargement.
- Les résultats obtenus s'affichent sur l'écran.

V.7 L'analyse des propriétés thermiques de l'huile TORADA TC32

V.7.1 Point d'éclair et point de feu (ASTM D9)

V.7.1.1 Principe

La prise d'essai est placée dans le vase d'un appareil automatique en vase ouvert et chauffée avec une augmentation constante de la température et sous agitation permanente, une fois une flamme est présentée le couvercle se ferme automatiquement.

V.7.1.2 Appareillage

- Équipement d'essai Cleveland à vase ouvert se compose :
- Un équipement automatique de marque OptiFlash ;
- Coupe de test avec poignée avec marquage de remplissage d'échantillon ;
- Bras de levage automatique avec dispositif d'accouplement rapide pour l'insert de test ;
- Vanne de commande de gaz ;

- Connexion d'allumeur gaz ;
- Une bouteille butane ;
- Allumeur (gaz ou électrique) ;
- Système d'extincteur d'incendie ;
- Clapet coupe-feu de la coupe de test ;
- Capteur de détection d'incendie (capteur UV)
- Connecteur pour l'allumeur électrique (gris) ;
- Connecteur pour la sonde de température d'échantillon (vert) ;
- Sonde de température d'échantillon ;
- Un système de refroidissement à ventilateur d'air intégré ;
- Écran tactile MMI (interface homme-machine).



Figure V.4: Appareil de mesure du point d'éclair et point de feu. [36]

V.7.1.3 Méthode d'échantillonnage

L'homogénéisation par agitation des produits pétroliers est nécessaire afin d'avoir une prise d'essai représentative de l'échantillon, en prenant soin de minimiser les pertes de composés volatils.

V.7.1.4 Mode opératoire

- On Remplie le vase avec l'échantillon jusqu'au repère indiqué sur la paroi interne du vase ;
- On place le vase dans son compartiment, on place les 2 thermomètres à l'endroit indiqué ;
- On choisit le programme et on fait entrer les paramètres ainsi que la température présumée ;
- Après validation, l'essai démarre. L'agitation et le chauffage sont mis en marche ;
- Lorsque les vapeurs émises par l'échantillon s'enflamment sous l'effet d'une flamme, l'appareil affiche en °C la température du point d'éclair.
- Le chauffage de l'appareil se poursuit jusqu'à l'échantillon s'enflamme pendant 5 secondes, l'équipement affiche le point de feu en °C.

V.7.2 Point d'écoulement (ASTM D97)

V.7.2.1 Principe

L'éprouvette contenant l'échantillon à tester est placée dans une jaquette hermétiquement fermée par la tête de mesure. Le test proprement dit consiste en un mouvement de basculement de la jaquette et une détection du mouvement du produit à analyser. Si le produit coule pendant le basculement, l'essai a échoué et la jaquette retourne à sa position de repos (verticale). S'il ne coule pas, le mouvement de basculement continue jusqu'à ce que la jaquette soit horizontale et la position est maintenue pendant 5 secondes.

V.7.2.2 Appareillage

L'appareil automatique de marque Normalab est composé de deux postes :

- Un poste n° 1 pour le point d'écoulement ;
- Chaque poste de mesure est constitué d'une jaquette contenant le tube à essai remplis d'échantillon à tester, et d'une tête de mesure ;
- Un système de régulation de température par poste ;
- Un système de basculement ;

- Deux tubes à essais calibrés (point de trouble à fond réfléchissant, et point d'écoulement n'ayant pas de fond réfléchissant) ;
- Une tête de mesure selon le test effectué composée de trois parties communes :
- Une sonde d'échantillon pour la mesure de la température de l'échantillon,
- Une cellule de détection permettant la détection du point d'écoulement.
- Un système de régulation composé d'une résistance chauffante et d'un circuit de refroidissement (circulation du produit réfrigérant commandée par électrovanne) ;
- Une sonde de température permettant la mesure de la température de la jaquette ;
- Un système de basculement de la jaquette lors de l'essai point d'écoulement ;
- Une cellule de détection permettant la détection du point d'écoulement.



Figure V.5: Appareil de mesure du point d'écoulement. [34]

V.7.2.3 Méthode d'échantillonnage

Bien agité l'échantillon afin d'avoir une prise d'essai homogène et représentative.

V.7.2.4 Mode opératoire

- Le Led situé en haut à gauche de l'afficheur de la température de l'échantillon s'allume ;

- La jaquette est ensuite régulée automatiquement suivant la température de l'échantillon ;
- La température de l'échantillon s'abaisse alors de façon à se rapprocher de la température de début de test ;
- Une fois cette température atteinte, les tests commencent (le test consiste en un basculement de la jaquette et à constater l'écoulement du produit à tester ;
- Si le test a échoué (si le produit coule), un autre test sera tenté 3°C plus tard ;
- Si le test est réussi (le produit ne coule pas), l'essai est terminé et le système calcule alors automatiquement le point d'écoulement ;
- L'affichage de la température clignote indiquant la valeur du point d'écoulement.

V.8 L'analyse des propriétés chimiques de l'huile TORADA TC32

V.8.1 Total Acid number (TAN) (ASTM D664)

V.8.1.1 Principe

Détermination de nombre totale d'acide contenant dans l'huile à analyser.

V.8.1.2 Appareillage

Appareil est de la marque Metrohm qui comprend :

- Une électrode ;
- Bouteille de titrant KOH 0.1N dans le méthanol ;
- Un agitateur ;
- Un écran tactile.
- Balance analytique d'une résolution de 0.01mg
- Béchers de titrage de 150 ml.

- Bouteille de solvant de titrage.



Figure V.6: Appareil de mesure du TAN. [37]

V.8.1.3 Méthode d'échantillonnage

Bien agité l'échantillon afin d'avoir une prise d'essai homogène et représentative.

V.8.1.4 Mode opératoire

- Dans un bécher, et à l'aide d'une balance, pesez 20 grammes d'échantillon à analyser,
- Ajouter 75 ml de solvant de titrage (500ml toluène + 495ml propanol) ;
- Placer le bécher dans l'appareil, placer l'électrode et l'agitateur ;
- Saisissez la masse de l'échantillon à l'aide de l'écran tactile et tapez sur OK ;
- Une fois le titrage terminé, la boîte de dialogue résultats s'affiche.

V.8.2 Teneur en eau par Karl Fisher (ASTM D 6304)

V.8.2.1 Principe

Une quantité d'échantillon est injectée dans le récipient de titrage d'un appareil coulométrique Karl Fisher dans lequel de l'iode pour la réaction de Karl Fisher est généré par coulométrie à l'anode.

Lorsque toute l'eau a été titrée, l'excès d'iode est détecté par un détecteur de point final

électrométrique et le titrage est terminé. Sur la base de la stœchiométrie de la réaction, 1 mole d'iode réagit avec 1 mole d'eau ; ainsi, la quantité d'eau est proportionnelle au courant total intégré selon la loi de Faraday.

V.8.2.2 Appareillage

Le Titreur KF Coulométrique se compose :

- Un équipement automatique de marque METTLER TOLEDO ;
- Tube desséchant de la bouteille de déchets ;
- Flacon de solvant, Kit Solvant Manager avec : Tuyau en silicone ;
- Cellule de mesure, avec Agitateur magnétique interne ;
- Électrode génératrice Électrode sans diaphragme et tube de desséchant droit ;
- Tamis moléculaire, 250 g
- Seringue, 1 ml, Aiguille d'injection
- Tige d'agitation magnétique.
- Électrode double pointe de platine DM143-SC
- Adaptateur d'aspiration et douille de rangement



Figure V.7: Appareil de mesure de la teneur en eau. [38]

- Écran tactile, Housse de protection pour écran

- Une balance d'une résolution minimum de 0.01 mg.

V.8.2.3 Méthode d'échantillonnage

L'homogénéisation par agitation des produits pétroliers est nécessaire afin d'avoir une prise d'essai représentative de l'échantillon.

V.8.2.4 Mode Opérateur

- Remplissez une seringue avec une solution étalon KF à 1 %, placez-la sur une balance et tarez la balance ;
- Tapez sur : déterminer échantillon →vous êtes invité à ajouter l'échantillon ;
- Injectez environ 0,5 à 1,0 ml de la solution étalon KF à 1 % dans la cellule de mesure ;
- Placez la seringue sur la balance et notez la masse de l'échantillon ;
- Saisissez la masse de l'échantillon à l'aide de l'écran tactile ;
- Une fois le titrage terminé, la boîte de dialogue résultats s'affiche.

V.8.3 Point initial d'ébullition (ASTM D1160)

V.8.3.1 Appareillage et mode opératoire

Le système de l'appareil réalise automatiquement la distillation sous vide D1160. Il suffit de placer l'échantillon dans le ballon à ébullition et de commencer le test. Toutes les autres étapes sont automatiques, y compris :

- Commande du vide,
- Commande du taux de distillation,
- Température du condenseur et du récepteur,
- Enregistrement des données de distillation, de la première goutte (P.I.) et les températures de la vapeur pour des volumes de 5%, 10%, 20%,.....(P.F),
- Détection de la fissuration et de la surchauffe du ballon à ébullition,
- Arrêt de la distillation, refroidissement et génération du rapport final. [39]



Figure V.8: Appareil pour la détermination du point initial d'ébullition. [39]

V.8.4 Teneur en résidu de carbone (ASTM D4530)

V.8.4.1 Mode opératoire

- Peser le creuset en verre vide, appuyer sur **tard**,
- Mesurer 5g de l'échantillon, mettre le creuset sur son support,
- Assurer le nettoyage du pot en cuivre et le cheminé par l'essence à l'aide d'un fil de fer avec tissu,
- Placer le prolongateur de cheminé et le pot en cuivre,
- Enlever le couvercle isolant puis le couvercle de four,
- Ouvrir les bouteilles de l'air et de l'azote
- Allume l'appareil, attendre l'équipement prend son temps de maintien 50°C,
- Choisir le programme 1 → entrée,

- Placer le support à l'intérieur de l'équipement l'aide d'un crochet puis placer le couvercle de four ensuite le couvercle isolant,
- Insérer la masse d'échantillon et appuyer sur entrée,
- Appuyer sur GO puis démarrer le test,
- A la fin du test, enlève le creuset, met le dans le déclicateur.
- Peser la masse de creuset, insérer là dans l'appareil, qui va afficher le résultat du résidu de carbone en pourcentage massique.



Figure V.9: Appareil de mesure du résidu de carbone Conradson [39]

V.8.5 Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectroscopie du masse

V.8.5.1 Principe

La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse, GC-MS est une technique d'analyse qui combine les performances de la chromatographie en phase gazeuse, pour la séparation des composés d'un échantillon, et de la spectrométrie de masse, pour la détection et l'identification des composés en fonction de leur rapport masse sur charge.

On désigne par spectrométrie de masse la méthode d'analyse de l'échantillon, basée sur la détermination des masses des espèces atomiques ou moléculaires individuelles. Il est constitué de trois parties : la source d'ionisation, l'analyseur et le détecteur.

V.8.5.2 Mode opératoire

- Prélever quelques millilitres de l'échantillon en question à l'aide d'une pipette.
- Introduire le dans un petit flacon de faible volume.
- Placer le dans le porte échantillon.
- Sélectionner la méthode chromatographique.
- Stabiliser l'appareil et lancer l'analyse
- Récupérer le fichier de données chromatographiques correspondant à l'échantillon analysé à partir du logiciel.



○ Figure V.10: Appareil de la chromatographie en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse. [40]

Chapitre VI : Résultats, argumentations et interprétations

VI.1 Suivi de la variation des propriétés physicochimiques de l'huile en service

La première partie consiste à observer l'évolution des propriétés physicochimiques de l'huile Torada TC 32 en fonction du temps de service. L'huile neuve a été introduite dans le système en mars 2020, et des échantillons ont été prélevés chaque année pour être analysés jusqu'en mars 2022. À partir de ce moment, les prélèvements ont été effectués tous les 6 mois, le dernier ayant eu lieu en mars 2023. Les résultats des analyses antérieures étaient disponibles, et nous avons procédé à l'analyse de l'échantillon prélevé en mars 2023. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau VI.1: L'évolution des propriétés physicochimiques de l'huile TORADA TC 32 en fonction du temps de service : Mars 2020 – Mars 2023.

Point de prélèvement	Unité de Traitement de Gaz				Huile Neuve
Date d'échantillonnage	mars-23	Sept. 2022	mars-22	mars-21	mars-20
Caractéristiques physicochimiques					
Masse volumique à 20°C (g/cm ³)	0.8589	0.8592	0.8624	0.8640	0.8599
Masse volumique à 15°C (g/cm ³)	0.8620	0.8623	0.8681	0.8671	0.8630
Viscosité cinématique à 40°C (cSt)	16.53	17.35	22.95	28.28	32.55
Viscosité cinématique à 100°C (cSt)	3.669	3.793	4.492	5.011	5.396
Point d'éclair à vase ouvert (°C)	120.0	128	173	190	204.1
Point de Feu (°C)	158.0	164	204.7	232.8	256.0
Point d'écoulement (°C)	-12	-12	-9	-9	-9
Couleur ASTM (échelle)	L8.0	7.5	L5.5	L3.5	L1.0
TAN : Total Acid Number (mgKOH/g)	0.04	0.04	0.03	0.02	0.01
Point initial d'ébullition (°C)	163.1	167.3	218.0	249.7	326.4

Teneurs en contaminants					
Teneur en eau (ppm)	39.1	39.1	35.7	29.7	17.8
Teneur en résidu de carbone (%poids)	0.763	0.688	0.213	0.026	0.004

VI.1.1 La masse volumique

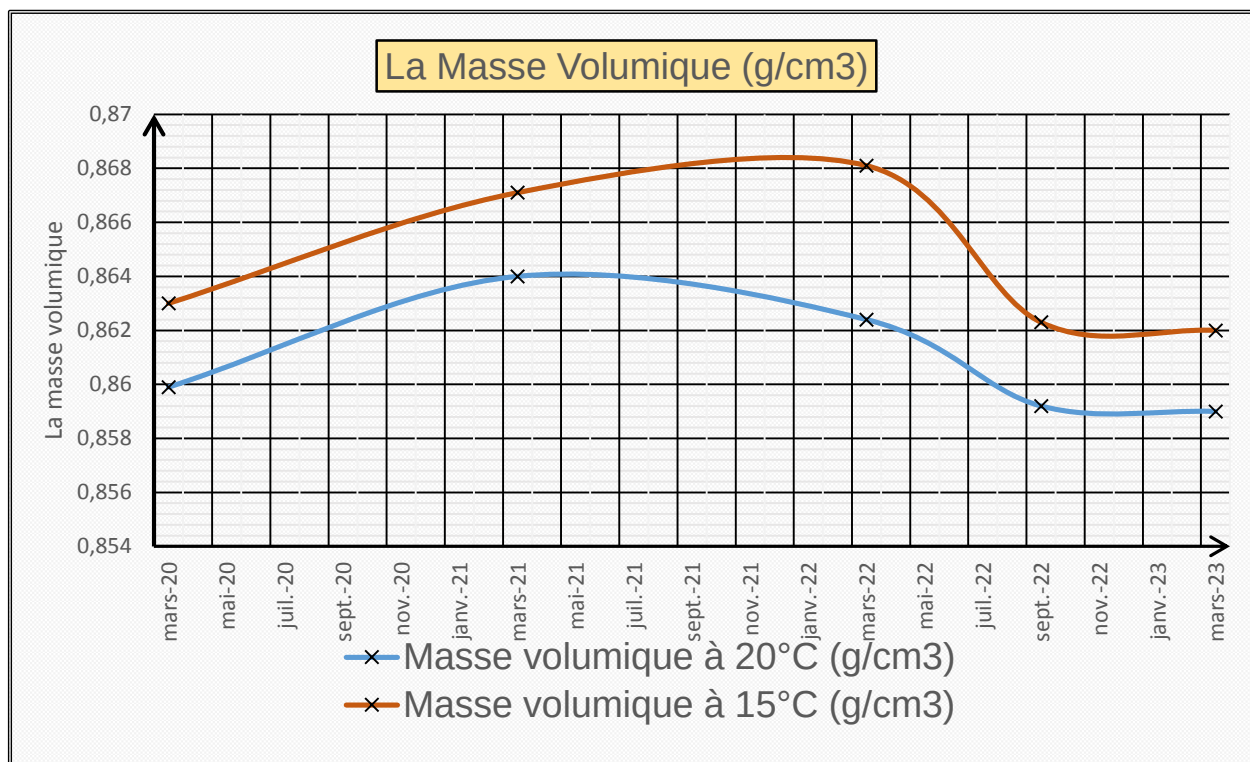


Figure VI.1: Courbe d'évolution de la masse volumique à 20°C, 15°C en fonction du temps de service.

Tableau VI.1: L'évolution de la masse volumique à 20°C, 15°C de l'huile en service.

Date d'échantillonnage	mars-20	mars-21	mars-22	sept-22	mars-23
Masse volumique à 20°C (g/cm ³)	0,8599	0,864	0,8624	0,8592	0,859
Masse volumique à 15°C (g/cm ³)	0,863	0,8671	0,8681	0,8623	0,862

VI.1.1.1 Commentaire

La courbe (Figure VI.1) présentant l'évolution de la masse volumique de l'huile diathermique mesurée à 20°C et à 15°C en fonction du temps de service dans le circuit de chaleur offre des informations précieuses sur les propriétés de l'huile et son comportement au fil du temps.

À travers la courbe, nous pouvons observer comment cette propriété varie en fonction de la durée d'utilisation de l'huile.

À première vue, nous pouvons remarquer certaines tendances générales. La masse volumique de l'huile diathermique à 20°C présente de légères variations à la fois supérieures et inférieures par rapport à celle de l'huile neuve. Elle augmente progressivement au cours des deux premières années d'utilisation, puis commence à diminuer par la suite.

D'autre part, la masse volumique mesurée à 15°C peut également présenter une évolution similaire, bien qu'elle commence à diminuer après une année de service.

VI.1.2 La viscosité cinématique

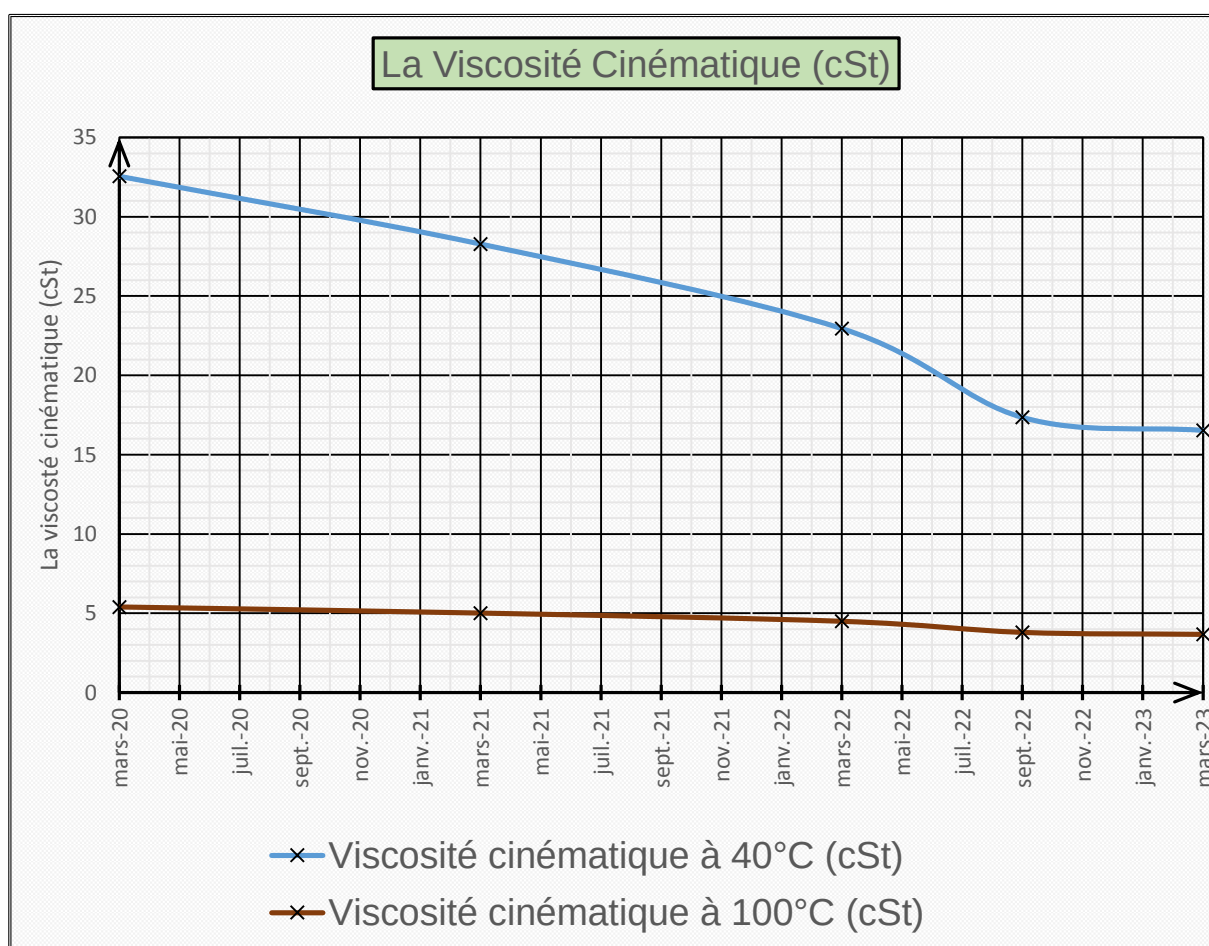


Figure VI.2 : Courbe d'évolution de la viscosité cinématique en fonction du temps de service.

Tableau VI.2: L'évolution de la viscosité cinématique de l'huile en service.

Date d'échantillonnage	mars-20	mars-21	mars-22	sept-22	mars-23
Viscosité cinématique à 40°C (cSt)	32,55	28,28	22,95	17,35	16,53

Viscosité cinématique à 100°C (cSt)	5,396	5,011	4,492	3,793	3,669
-------------------------------------	-------	-------	-------	-------	-------

VI.1.2.1 Commentaire

La figure (VI.2) illustre la variation de la viscosité de l'huile TORADA TC 32 en fonction de la durée de service, mesurée à des températures de 40°C et 100°C. On observe une diminution significative de la masse volumique pour les deux courbes. Cependant, il est important de noter que la diminution de la viscosité mesurée à 40°C est plus prononcée que celle observée à 100°C.

Nous pouvons également remarquer que la valeur de la masse volumique a dépassé la norme (la valeur minimale de la masse volumique des huiles ISO VG 32 est de 28.8 cSt, voir le titre II.5.2.1)

VI.1.3 Le point d'éclair à vase ouvert

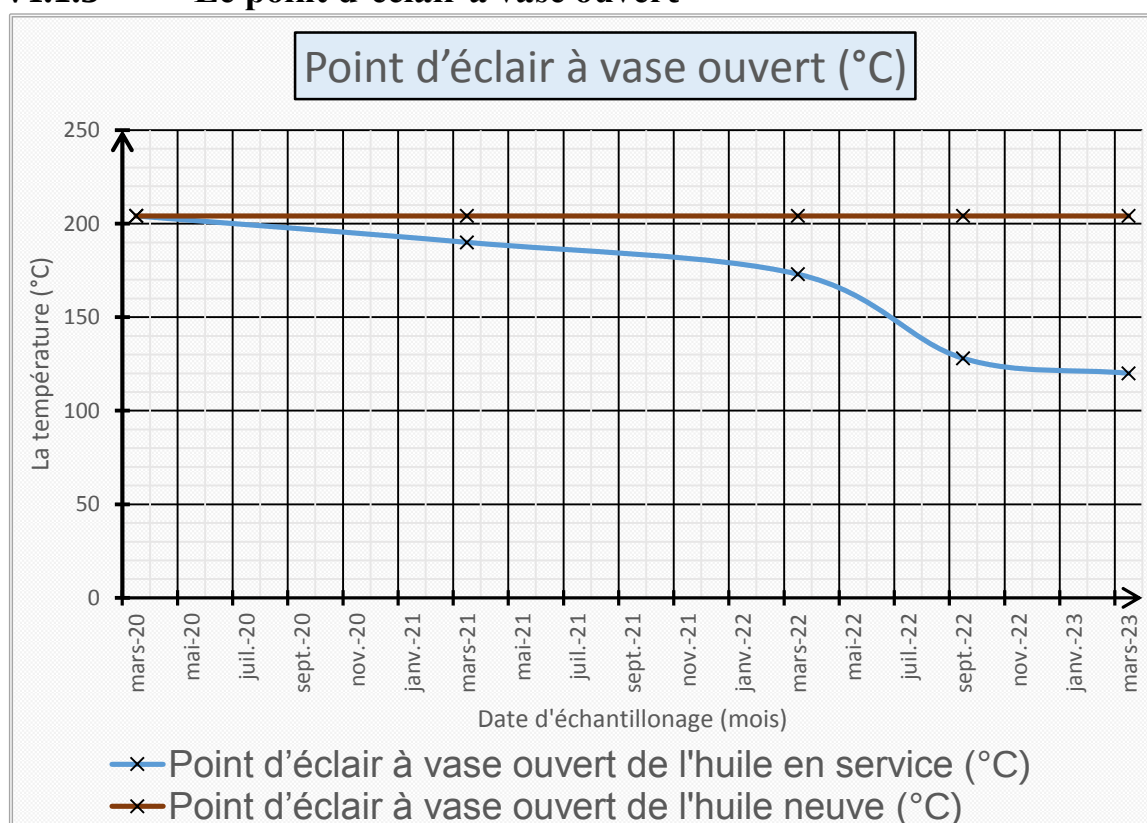


Figure VI.3: Courbe d'évolution du point d'éclair en fonction du temps de service.

Tableau VI.3: L'évolution du point d'éclair.

Date d'échantillonnage	mars-20	mars-21	mars-22	sept-22	mars-23
------------------------	---------	---------	---------	---------	---------

Point d'éclair à vase ouvert de l'huile en service (°C)	204,1	190	173	128	120
---	-------	-----	-----	-----	-----

VI.1.4 Le point de feu

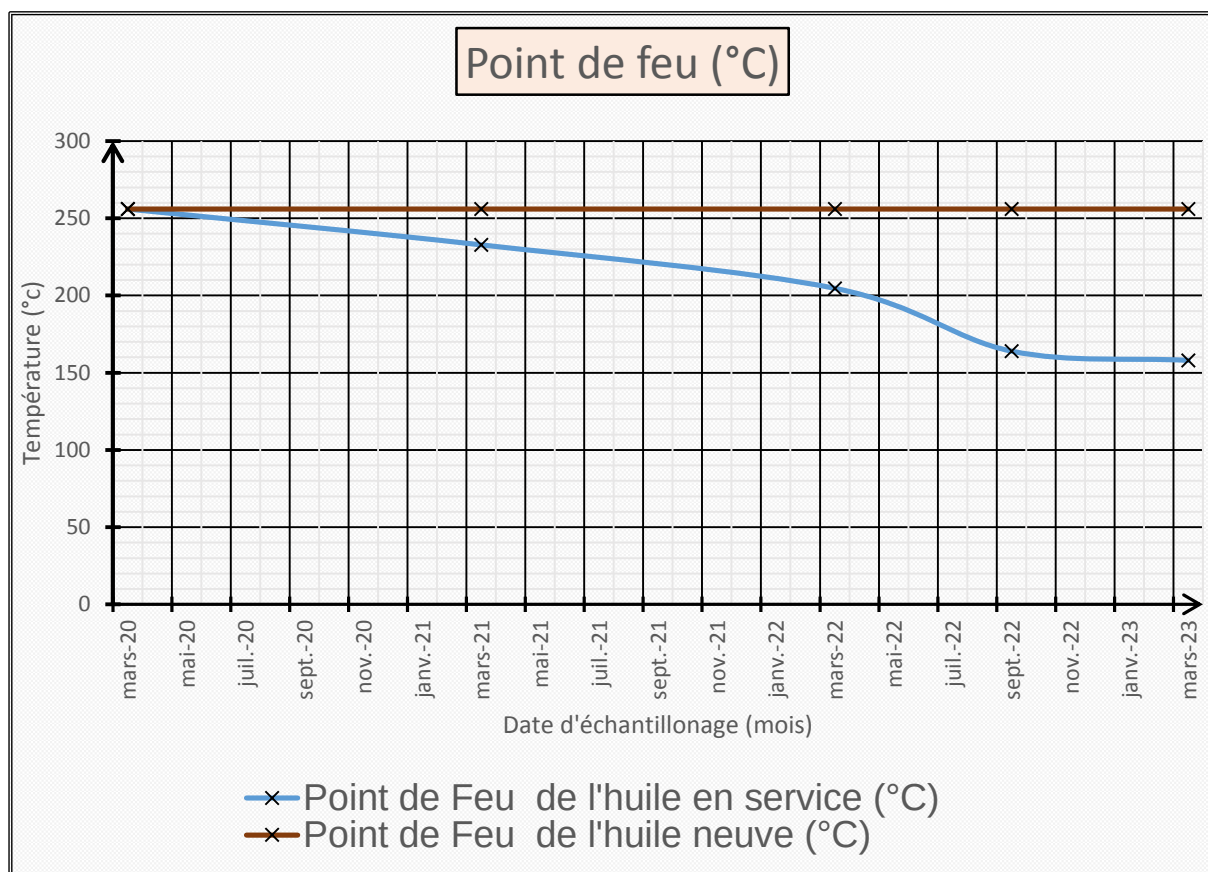


Figure VI.4: Courbe d'évolution du point de feu en fonction du temps de service.

Tableau VI.4: L'évolution du point de feu de l'huile en service.

Date d'échantillonnage	mars-20	mars-21	mars-22	sept-22	mars-23
Point de Feu de l'huile en service (°C)	256	232,8	204,7	164	158

VI.1.4.1 Commentaire

Les courbes (figure VI.3 et figure VI.4) illustrant une variation identique du point d'éclair et du point de feu de l'huile diathermique Torada TC 32 au cours de ses trois années de service révèlent une tendance à la diminution de ces points cruciaux. Cette évolution suggère des changements significatifs dans la composition chimique de l'huile au fil du temps.

Au cours des deux premières années, la diminution du point d'éclair et du point de feu de l'huile Torada TC 32 est régulière, suggérant une dégradation progressive de l'huile. Cependant,

dans la dernière année de service, la diminution s'accélère, suggérant une dégradation plus rapide de l'huile.

VI.1.5 Le point d'écoulement

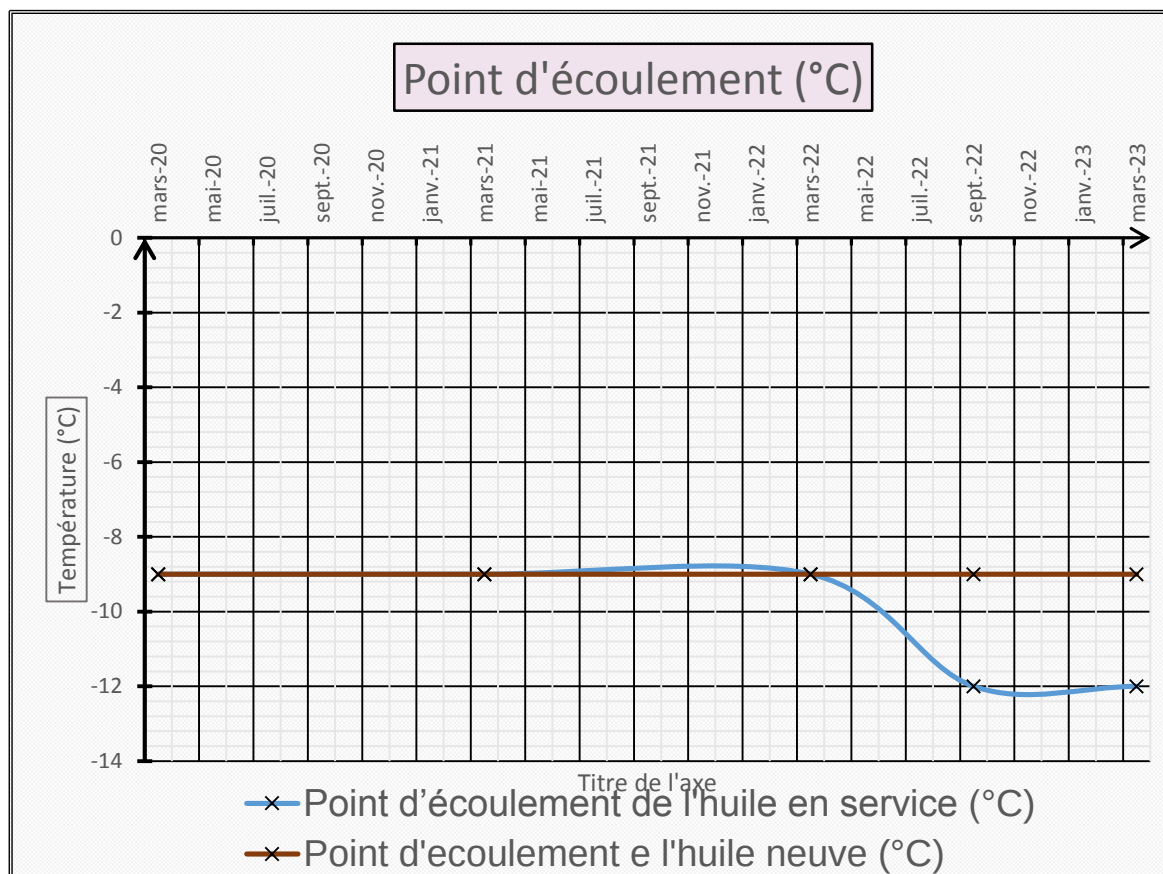


Figure VI.5: Courbe d'évolution du point d'écoulement en fonction du temps de service.

Tableau VI.5: L'évolution du point d'écoulement.

Date d'échantillonnage	mars-20	mars-21	mars-22	sept-22	mars-23
Point d'écoulement de l'huile en service (°C)	-9	-9	-9	-12	-12

VI.1.5.1 Commentaire

La courbe (figure VI.5) illustrant la variation du point d'écoulement de l'huile diathermique Torada TC 32 pendant ses trois ans de service présente une tendance intéressante. Au cours des deux premières années, le point d'écoulement reste constant à -9 °C, ce qui est équivalent à la valeur du point d'écoulement de l'huile neuve. Cela suggère que l'huile a pu maintenir ses propriétés d'écoulement malgré son utilisation prolongée.

Cependant, une observation notable se produit au cours de la dernière année de service,

où la valeur du point d'écoulement devient $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$. Cette variation peut être attribuée aux changements de composition de l'huile au fil du temps, indiquant une dégradation de l'huile diathermique Torada TC 32 après trois ans de service.

VI.1.6 Couleur ASTM (échelle)

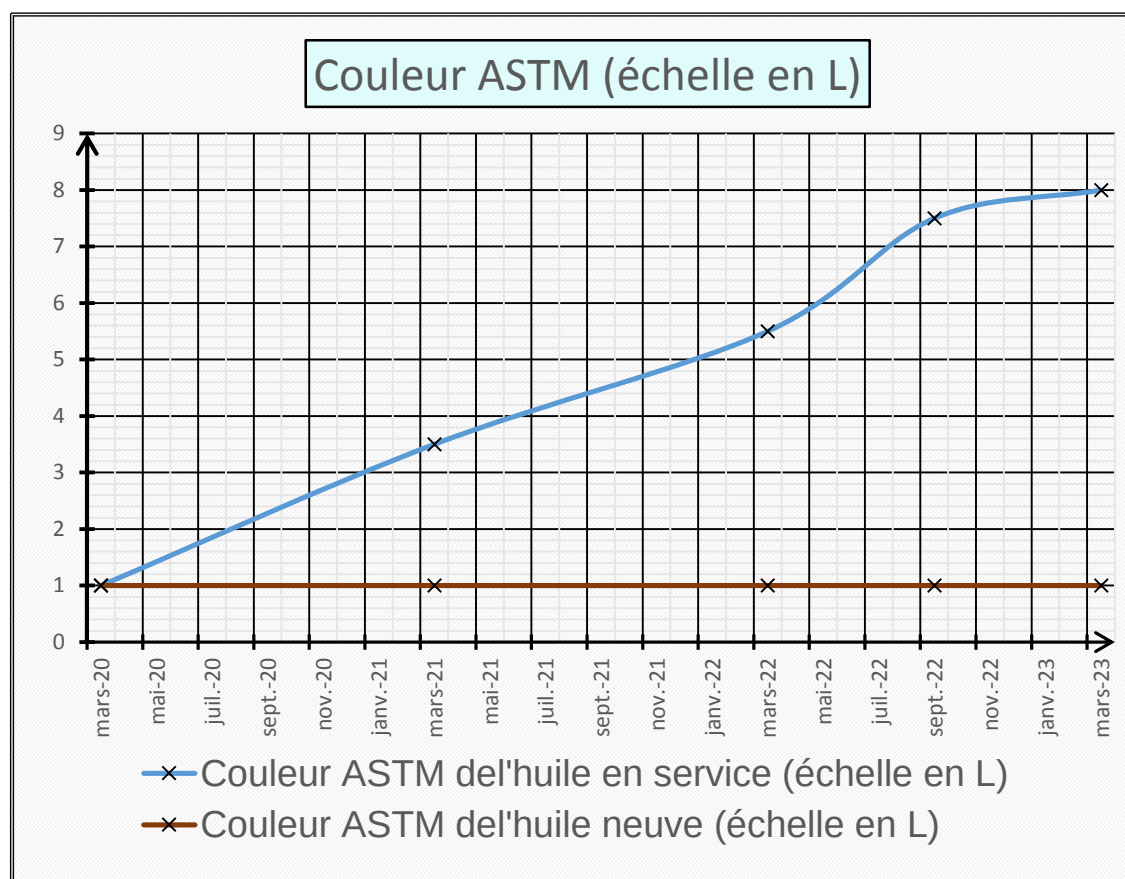


Figure VI.6: Courbe d'évolution de la couleur en fonction du temps de service.

Tableau VI.6: L'évolution de la couleur ASTM de l'huile en service.

Date d'échantillonnage	mars-20	mars-21	mars-22	sept-22	mars-23
Couleur ASTM del'huile en service (échelle en L)	1	3,5	5,5	7,5	8

VI.1.6.1 Commentaire

La courbe de variation de la couleur ASTM de l'huile diathermique Torada TC 32 au cours des trois dernières années de service présente une évolution significative.

En mars 2020, la couleur était de 1L, indiquant une teinte relativement claire de l'huile. Au bout d'un an, en mars 2021, la couleur a atteint 3,5L, montrant une légère augmentation. En mars 2022, la couleur a encore augmenté pour atteindre 5,5L, ce qui suggère une dégradation plus importante de l'huile. Une mesure ultérieure en septembre 2022 a révélé une augmentation supplémentaire de la couleur à 7,5L.

Enfin, en mars 2023, la couleur a atteint 8L, indiquant une dégradation notable de l'huile diathermique. Ces variations successives de la couleur ASTM reflètent le vieillissement progressif de l'huile au fil du temps.

VI.1.7 Total acid number (TAN)

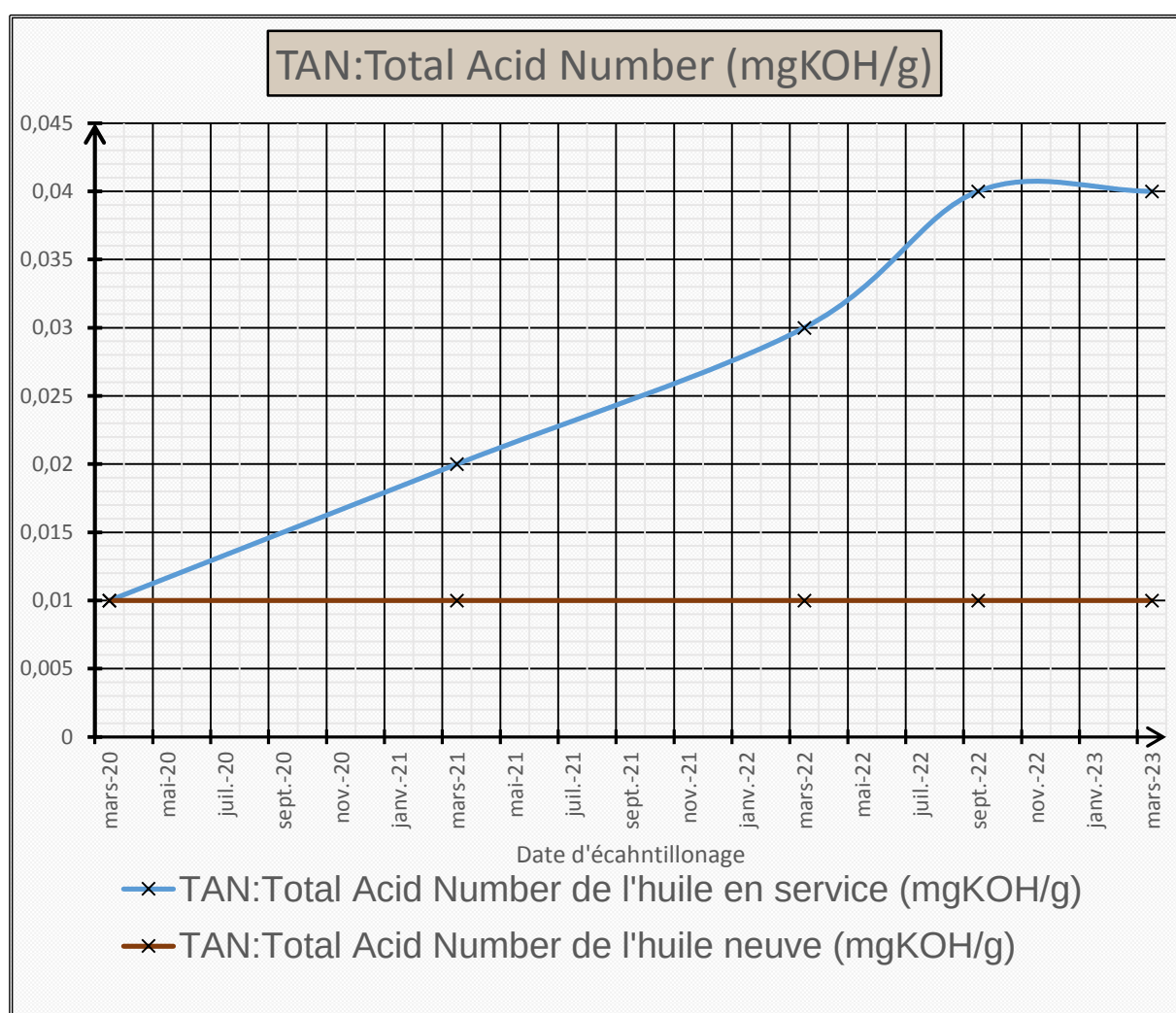


Figure VI.7: Courbe d'évolution du TAN en fonction du temps de service.

Tableau VI.7: L'évolution du TAN de l'huile en service.

Date d'échantillonnage	mars-20	mars-21	mars-22	sept-22	mars-23
TAN : Total Acid Number de l'huile en service (mgKOH/g)	0,01	0,02	0,03	0,04	0,04

VI.1.7.1 Commentaire

La courbe de variation de la TAN (Total Acid Number) de l'huile diathermique Torada TC 32 pendant trois ans de service est intéressante. Au cours des deux premières années, la TAN augmente régulièrement de 0,02 mg KOH/g. Cela représente une augmentation de 0,01 mg KOH/g par an. En septembre 2022, la TAN atteint 0,04 mg KOH/g, indiquant une augmentation plus significative à ce stade.

Cependant, il est intéressant de noter que la tendance se stabilise au mois de mars 2023 à la valeur de 0.04 mgKOH/g.

VI.1.8 Point initial d'ébullition**VI.1.8.1 Conversion du PI (ASTM D1160)**

Les résultats de la distillation D1160 peut être convertis en température équivalente atmosphérique TBP D 2892 à 760 mm hg.

Une série de transformation est représenté dans le schéma suivant :

⊖ Signifie transformation interdite

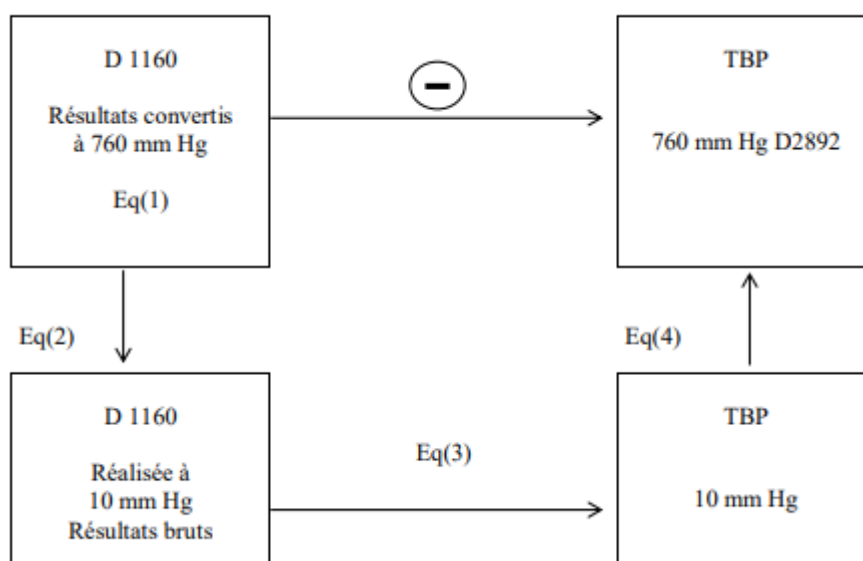


Figure VI.8: Transformation des résultats de la distillation D1160 en résultats de la distillation D2892(TBP). [3]

$$\text{Avec Eq (1) } T' = \frac{748.1 \cdot A}{1/T + 0.3861A - 5.1606 \cdot 10^{-4}} \quad \text{Où } A = \frac{5.9991972 - 0.9774472 \cdot \log p}{2663.129 - 95.76 \cdot \log p}$$

- T' : température de la D1160 à 760 mm Hg [°K].
- P : la pression (mm Hg).
- T : température expérimentale relative à la pression P [°K].
- Log : logarithme de base 10.

VI.1.8.1.1 Transformation des résultats de D 1160 à 760 mm hg à D1160 à 10 mm hg

On emploie la formule Eq [2], qui s'écrit alors :

$$\text{Eq(2) } T'' = \frac{0.683398 \cdot T'}{1 - 1.6343 \cdot 10^{-4} \cdot T'}$$

- T'' : température de la D1160 à 10 mm Hg [°K].

VI.1.8.1.2 Transformation des résultats de ASTM D1160 à 10 mm Hg en TBP à 10 mm Hg

On utilise les équations Eq (3) suivantes :

- $T50 = T''50$
- $T30 = T50 - f1(T''50 - T''30)$
- $T10 = T30 - f1(T''30 - T''10)$
- $Ti = T10 - f2(T''10 - T''i)$

Avec :

- $T50$: Température du point 50% volume distillé TBP [°C].
- $T30$: Température du point 30% volume distillé TBP [°C].
- $T10$: Température du point 10% volume distillé TBP [°C].
- Ti : Température du point initial TBP [°C].
- $T''50$: Température du point 50% volume distillé ASTM D1160 [°C].
- $T''30$: Température du point 30% volume distillé ASTM D1160 [°C].
- $T''10$: Température du point 10% volume distillé ASTM D1160 [°C].
- $T''i$: Température du point initial ASTM D1160 [°C].

Les fonctions $f_1(dT)$ et $f_2(dT)$ sont obtenues par interpolation des valeurs figurant au tableau suivant :

- dT : intervalle de température sur l'ASTM D 1160.
- $f_1(dT)$: intervalle de température sur la TBP.
- $f_2(dT)$: intervalle de température sur la TBP.

Tableau VI.8: Valeurs des fonctions $f(dT)$ de transformation d'une ASTM D1160 à 10 mm Hg en TBP à 10 mm Hg.

dT °C	$f_2(dT)$ °C	$f_1(dT)$ °C
0	0	0
10	20	13
20	35,5	24
30	47.5	34.5
40	57	44
50	64	53.5
60	70	63
70	75	72
80	82.5	81.5
90	91	90.5
100	100	100

VI.1.8.1.3 Conversion des résultats d'une distillation réalisée à basse pression en résultats équivalents à la pression atmosphérique :

Pour convertir les résultats d'une distillation réalisée à basse pression en résultats à pression atmosphérique, on utilise les équations publiées par Maxwell et Bonnel (1955). Ces relations sont les suivantes :

$$\text{Eq (4) : } T' = \frac{748.1 \cdot x \cdot T}{748.1 \cdot x \cdot T + T(0.3861x - 0.00051606)} \quad \text{Où } x = \frac{5.994296 - 0.972546 \log P}{2663.29 - 95.7 \log P}$$

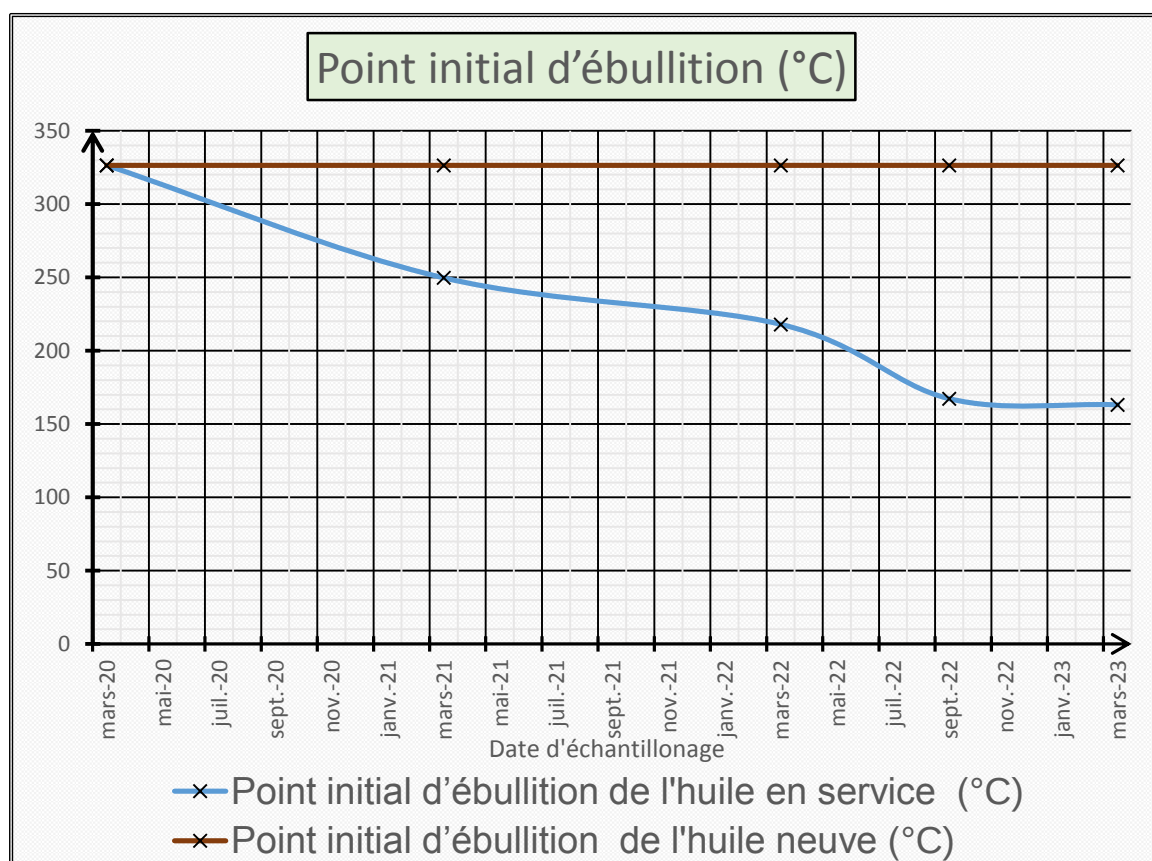


Figure VI.9: Courbe de la variation du point initial d'ébullition en fonction du temps de service

Tableau VI.9: L'évolution du point initial d'ébullition de l'huile en service.

Date d'échantillonnage	mars-20	mars-21	mars-22	sept-22	mars-23
Point initial d'ébullition de l'huile en service (°C)	326,4	249,7	218	167,3	163,1

VI.1.8.2 Commentaire

La courbe (figure VI.9) représentant la variation du point initial d'ébullition (PI) de l'huile diathermique Torada TC 32 au cours de trois années de service.

Au mois de mars 2020, le PI était de 326,4°C. Un an plus tard, en mars 2021, il avait déjà chuté à 249,7°C, soit une baisse de près de 76,7°C en seulement une année de service.

En mars 2022, le PI a atteint 218°C, ce qui représente une nouvelle baisse de 31,7°C par rapport à l'année précédente. Cette diminution continue met en évidence une détérioration progressive de l'huile, susceptible de compromettre ses propriétés thermiques et son aptitude à

transférer la chaleur efficacement. La courbe fait apparaître une autre chute significative en septembre 2022, où le PI est descendu à 167,3°C, soit une réduction supplémentaire de 50,7°C en seulement six mois.

Enfin, en mars 2023, le PI est de 163,1°C, marquant une diminution supplémentaire de 4,2°C par rapport à la mesure précédente.

VI.1.9 Teneur en eau

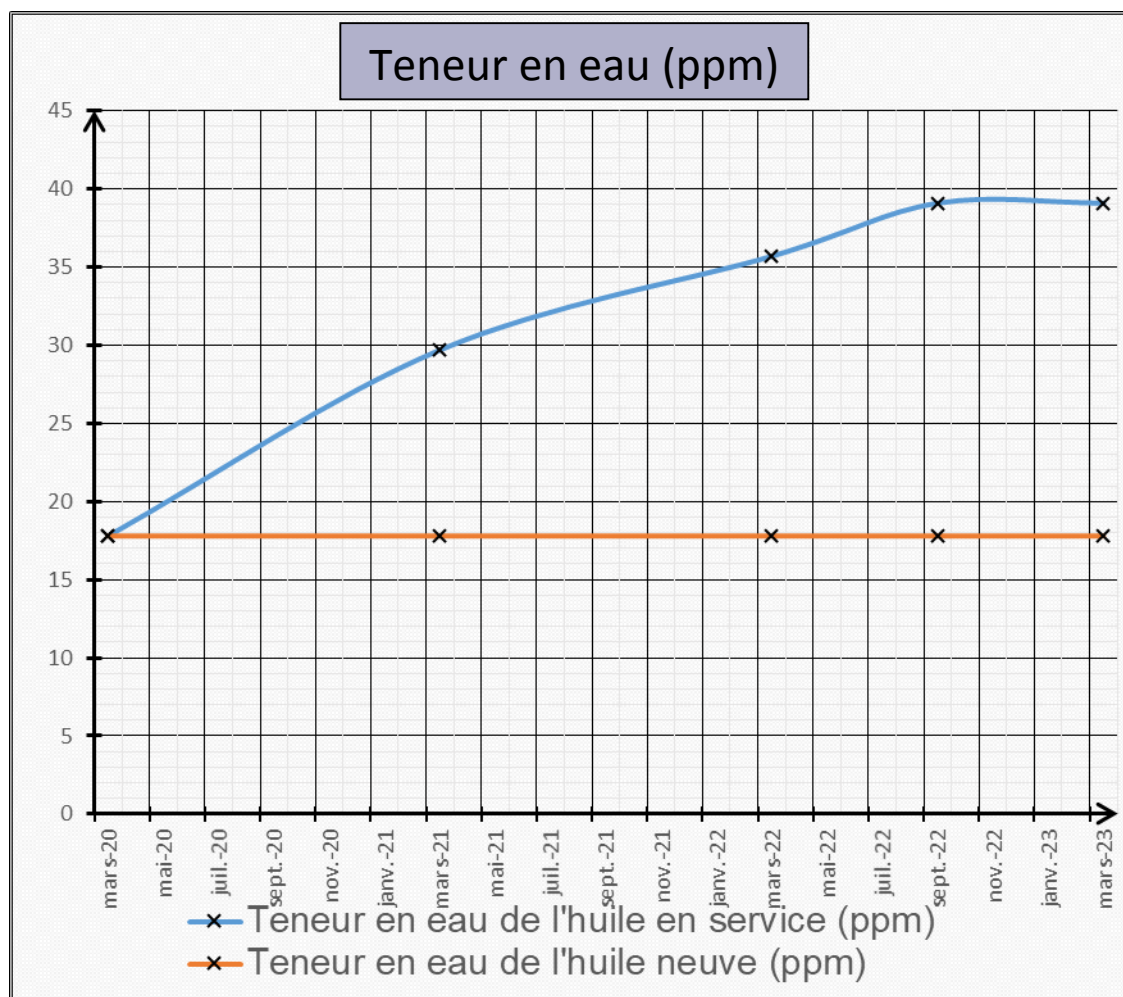


Figure VI.10: Courbe d'évolution de la teneur en eau en fonction du temps de service.

Tableau VI.10: L'évolution de la teneur en eau de l'huile en service.

Date d'échantillonnage	mars-20	mars-21	mars-22	sept-22	mars-23
Teneur en eau de l'huile en service (ppm)	17,8	29,7	35,7	39,1	39,1

VI.1.9.1 Commentaire

La teneur en eau de l'huile diathermique Torada TC 32 a montré une variation

significative au cours des 3 années de service étudiées. Initialement, en mars 2020, la teneur en eau était de 17,8 ppm. Au bout d'un an, en mars 2021, elle avait augmenté à 29,7 ppm. Cela représente une augmentation de 11,9 ppm par rapport à la mesure précédente.

La deuxième année de service a également connu une augmentation continue de la teneur en eau. En mars 2022, elle avait atteint 35,7 ppm, soit une augmentation de 6 ppm par rapport à l'année précédente.

Cependant, à partir de septembre 2022 au mars 2023, la teneur en eau a stabilisé, sur la valeur de 39.1 ppm.

VI.1.10 Teneur en résidu de carbone

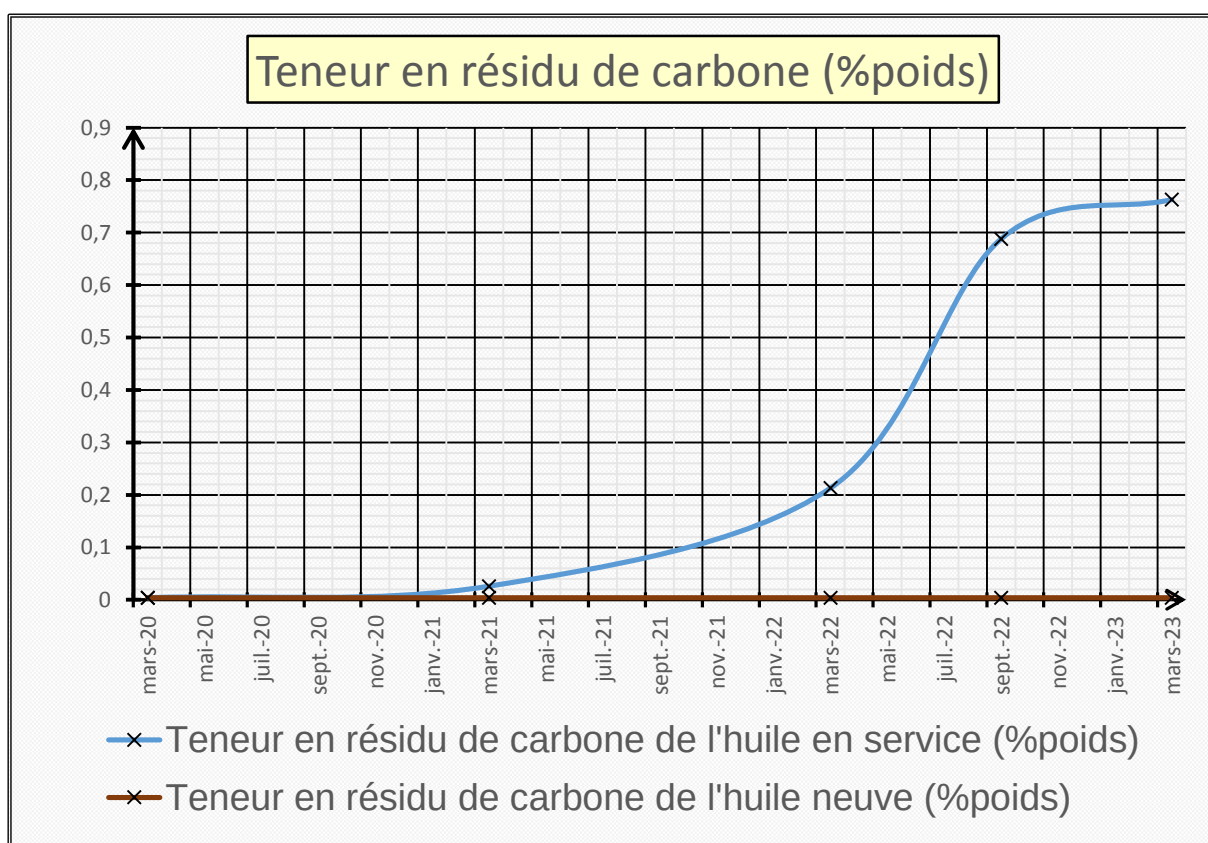


Figure VI.11: Courbe d'évolution de la teneur en résidu de carbone en fonction du temps de service.

Tableau VI.11: L'évolution de la teneur en résidu de carbone.

Date d'échantillonnage	mars-20	mars-21	mars-22	sept-22	mars-23
Teneur en résidu de carbone de l'huile en service (%poids)	0,004	0,026	0,213	0,688	0,763

VI.1.10.1 Commentaire

La courbe (figure VI.11) de variation de la teneur en résidu de carbone de l'huile diathermique Torada TC 32 au cours de trois ans de service présente une tendance croissante.

On peut observer une augmentation significative de la teneur en résidu de carbone entre mars 2022 et septembre 2022, où elle passe de 0,213% à 0,688%.

VI.1.11 La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectroscopie du masse

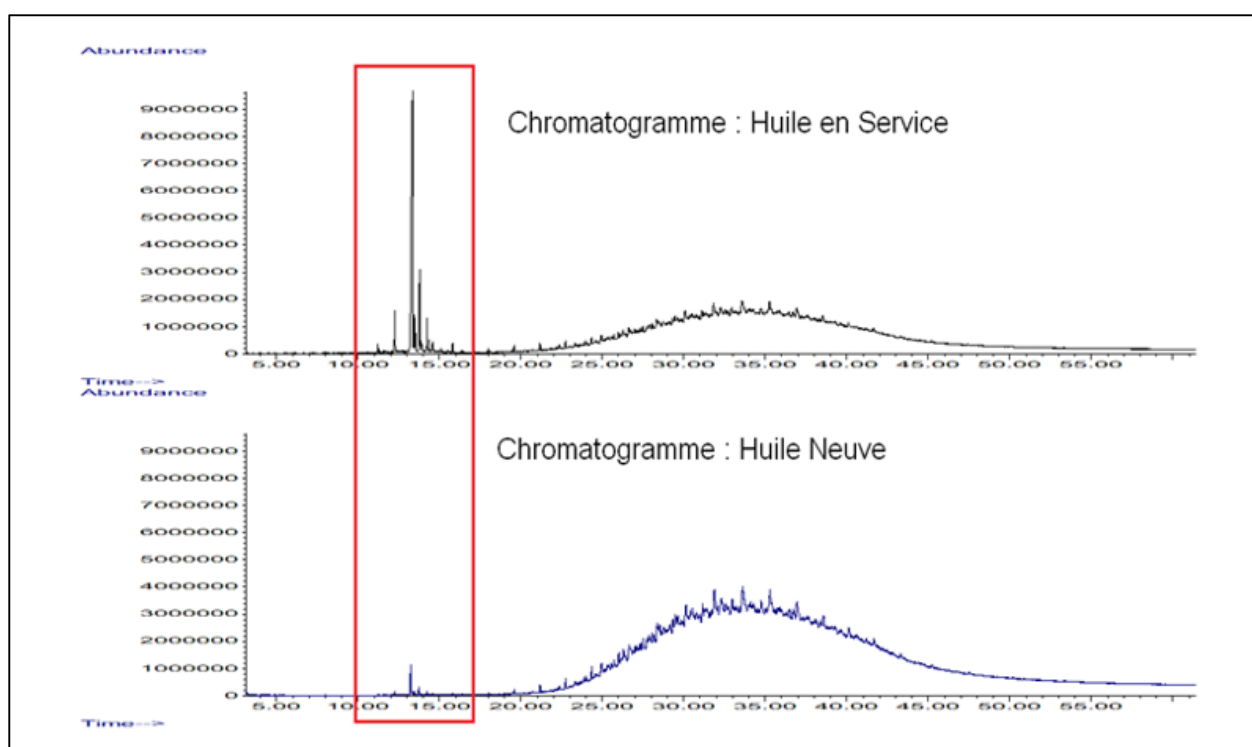


Figure VI.12: Chromatogrammes de l'huile neuve & l'huile en service

VI.1.11.1 Commentaire

La figure VI.12 présente les chromatogrammes de l'huile neuve et de l'huile en service (de mars 2023). L'analyse des chromatogrammes révèle que ces deux huiles contiennent des composés de même nature. Cependant, l'huile en service montre une présence d'hydrocarbures relativement légers d'origine aromatique. Les composés présents exclusivement dans l'huile en service sont répertoriés dans le tableau suivant, accompagnés de leur formule chimique et de leur concentration :

Tableau VI.12: La concentration des hydrocarbures présents dans l'huile en service.

Nom de la molécule	Formule chimique	Concentration
Diphenylmethane	C13H12	5.677%
Benzene, 1.1-ethylidenebis	C14H14	76.887%
5-Methyl -2-phenyl-2-hexenal	C13H16O	3.68%
Bibenzyl	C14H14	13.91%
4a, 5-Dimethyl-3-(prop-1en-2-yl)-1, 2, 3, 4,4a, 5,6-octahydronaphtalen-1-ol	C15H24O	4.91%

VI.1.12 Interprétations des résultats trouvés

Les résultats des analyses physicochimiques réalisées sur l'huile TORADA TC 32 lors de son utilisation de mars 2020 à mars 2023 ont révélé que :

D'une part, l'augmentation de la masse volumique est due au vieillissement de l'huile.

De plus, la formation de produits lourds et oxygénés ainsi que l'accumulation de contaminants au fil du temps, tels que des particules métalliques produites par l'usure et de poussière se présentant sous forme de particules en suspension, augmentent également la masse volumique.

Les résultats de l'analyse de la teneur en résidu de carbone confirment la présence de produits lourds susceptibles de se transformer en dépôts de type coke.

L'explication selon laquelle la viscosité cinématique de l'huile continue de diminuer malgré l'apparition des produits lourds est la suivante : les conditions de température élevée auxquelles l'huile est soumise pendant son fonctionnement favorisent l'apparition des produits légers à cause de la dégradation thermique progressive de l'huile, tandis que l'augmentation de la viscosité est due à la réaction de condensation. La diminution persistante de la viscosité s'explique donc par le fait que le craquage donnant les produits légers est beaucoup plus important que les réactions de condensation.

Cependant, après 2 ans de service, la masse volumique de l'huile diminue et commence à se stabiliser. À ce moment-là, on peut déduire que tous les produits relativement lourds ont été décomposés, ce qui explique la stabilité de la viscosité.

La diminution progressive, du point d'éclair, du point de feu, du point d'écoulement et principalement du point d'ébullition initial, confirme la modification de la composition chimique de l'huile par l'apparition de produits légers causés par le phénomène de craquage et d'évaporation de la fraction huileuse légère contenant dans l'huile TORADA TC 32.

Suivant les résultats de suivi de l'huile, la teneur en eau augmente de 17.8 PPM au 39.1 PPM. La quantité d'eau a été doublée, qui présente une masse volumique supérieure à celle de l'huile. Et qui nous donne la possibilité des réactions d'hydrolyse. Les produits d'hydrolyse et les produits d'oxydation favorisent l'acidité.

L'augmentation du TAN et l'assombrissement de la couleur indiquent clairement le vieillissement et l'oxydation de l'huile.

Dans les circuits de transfert de chaleur, le vase d'expansion contenant l'huile n'est pas complètement rempli. L'espace restant est occupé par l'oxygène présent dans l'air, ce qui provoque l'oxydation.

Cependant, dans notre cas, même si le vase d'expansion est protégé par l'azote N_2 , le phénomène d'oxydation s'est produit progressivement en fonction du temps. Une hypothèse suggérée est que l'oxygène peut se présenter à l'état dissous dans l'huile.

En comparant les chromatogrammes de l'huile neuve et de l'huile en service, on constate qu'ils sont similaires, mais le chromatogramme de l'huile en service présente un pic qui est absent dans le chromatogramme de l'huile neuve.

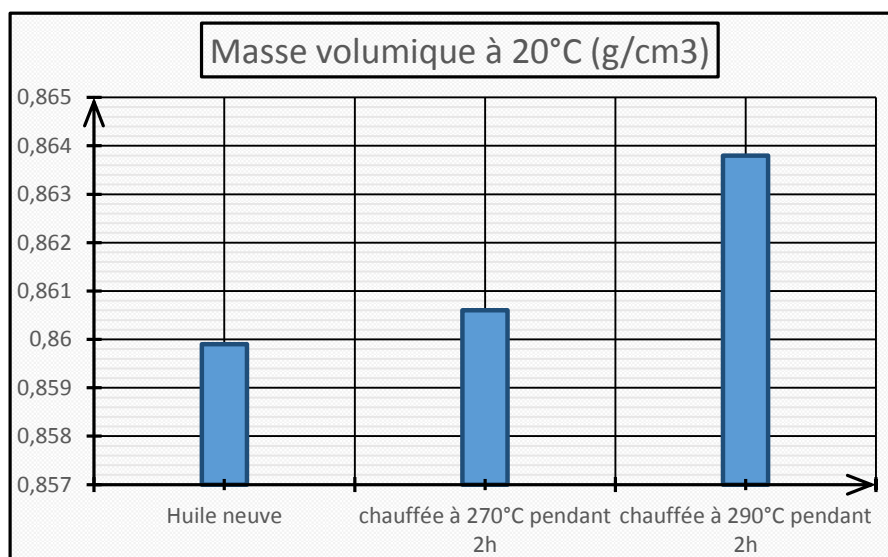
La chromatographie (CG-CPM) nous a permis de déterminer la composition des produits concernant l'apparition de ce pic. Les résultats obtenus montrent une concentration élevée en produits aromatiques produits par la déshydrogénation, cyclisation et condensation des hydrocarbures. Par ailleurs, les produits oxygénés sont générés par les réactions d'oxydation.

VI.2 L'influence de la température sur les paramètres physicochimiques de l'huile en service

Dans cette partie, nous allons étudier les résultats des analyses des propriétés physicochimiques effectuées sur une huile neuve soumise à un chauffage pendant 2 heures à deux températures différentes. La première température était de 270°C et la deuxième de 290°C. Le tableau ci-dessous présente les résultats obtenus :

Tableau VI.13: L'évolution des propriétés physicochimiques de l'huile TORADA TC 32 en fonction de la température de chauffe.

	Huile neuve	chauffée à 270°C pendant 2h	chauffée à 290°C pendant 2h
Masse volumique à 20°C	0,8599	0,8606	0,8638
Masse volumique à 15°C	0,863	0,8637	0,8669
Viscosité cinématique à 40°C (cSt)	32,55	33,047	35,16
Viscosité cinématique à 100°C (cSt)	5,396	5,45	5,651
Indice de viscosité	98,53	98,4	97,96
Point d'éclair à vase ouvert (°C)	204,1	228	222
Point de Feu (°C)	256	258	256
Couleur ASTM (échelle)	1	6,5	8
TAN: Total Acid Number (mgKOH/g)	0,01	0,25	0,72

**Figure VI.13: Histogramme de l'évolution de la masse volumique à 20°C de l'huile neuve en fonction de la température de chauffe.**

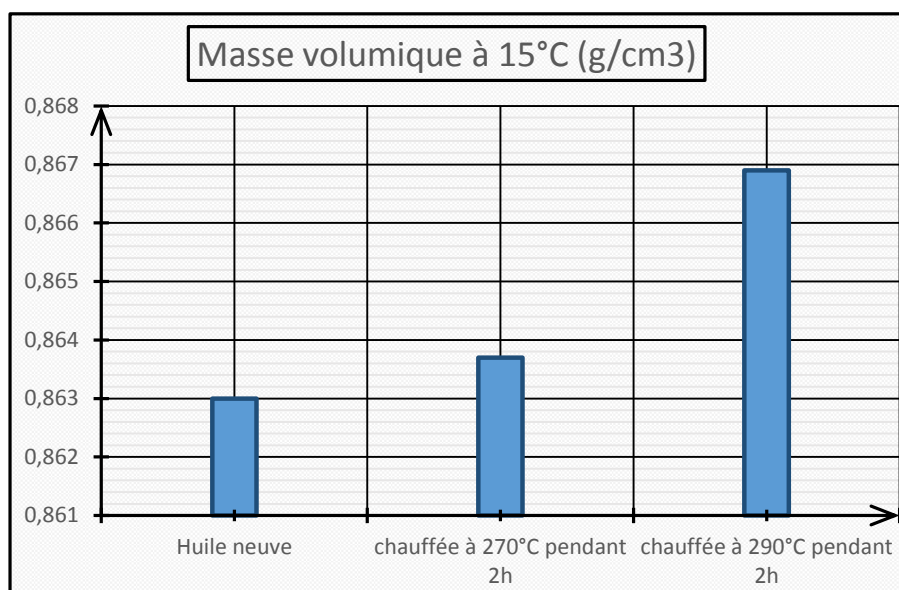


Figure VI.14: Histogramme de l'évolution de la masse volumique à 15°C de l'huile neuve en fonction de la température de chauffe.

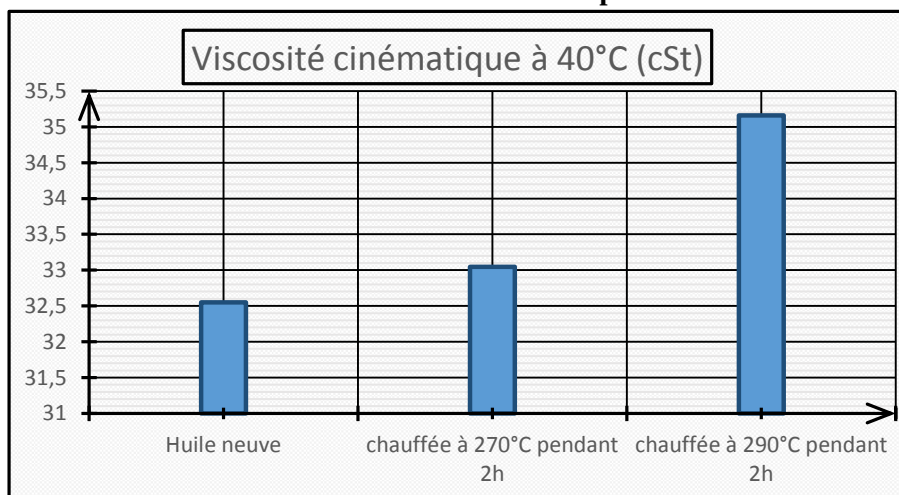


Figure VI.15: Histogramme de l'évolution de la viscosité cinématique à 40°C d'huile neuve en fonction de la température de chauffe

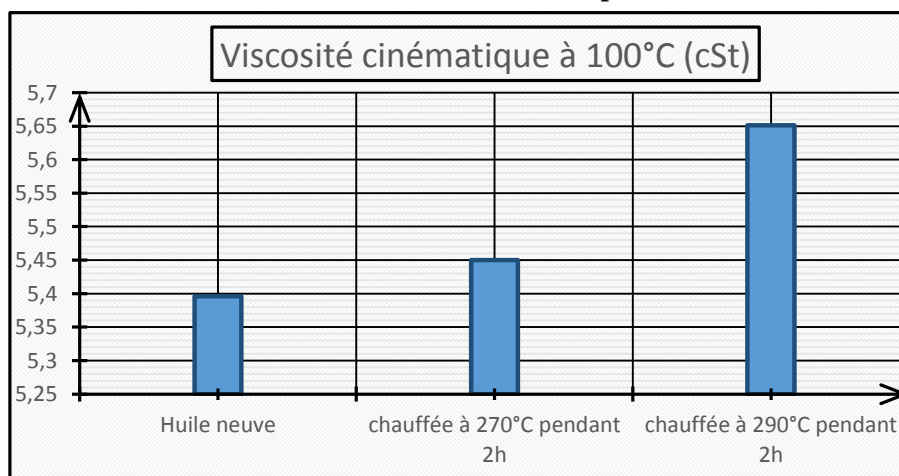


Figure VI.16 : Histogramme de l'évolution de la viscosité cinématique à 100°C d'huile neuve en fonction de la température de chauffe.

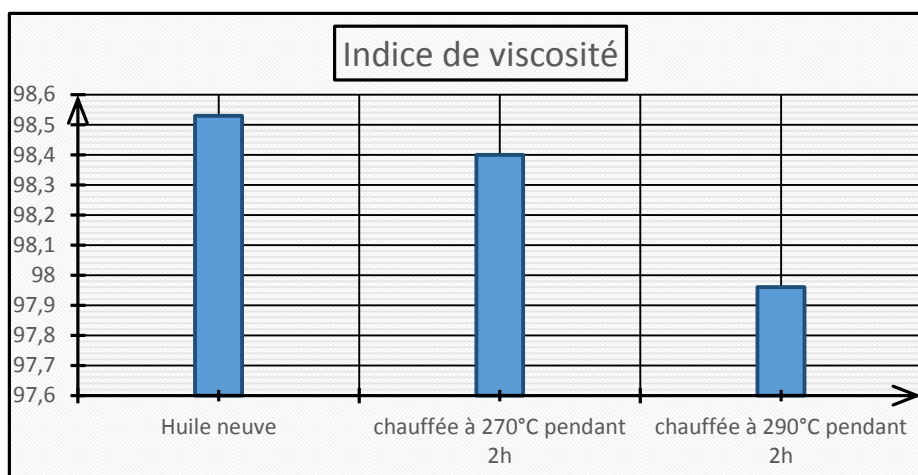


Figure VI.17: Histogramme de l'évolution de la viscosité cinématique à 40°C d'huile neuve en fonction de la température de chauffe.

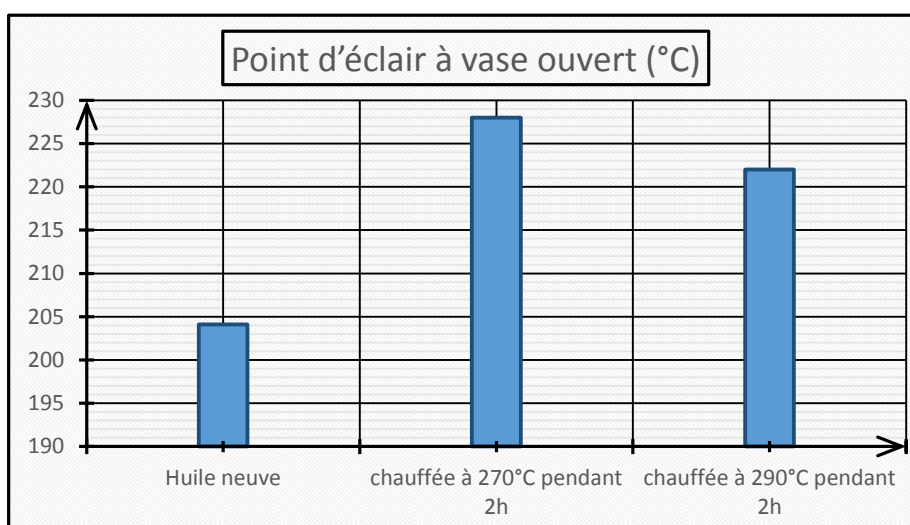


Figure VI.18: Histogramme de l'évolution du point d'éclair d'huile neuve en fonction de la température de chauffe.

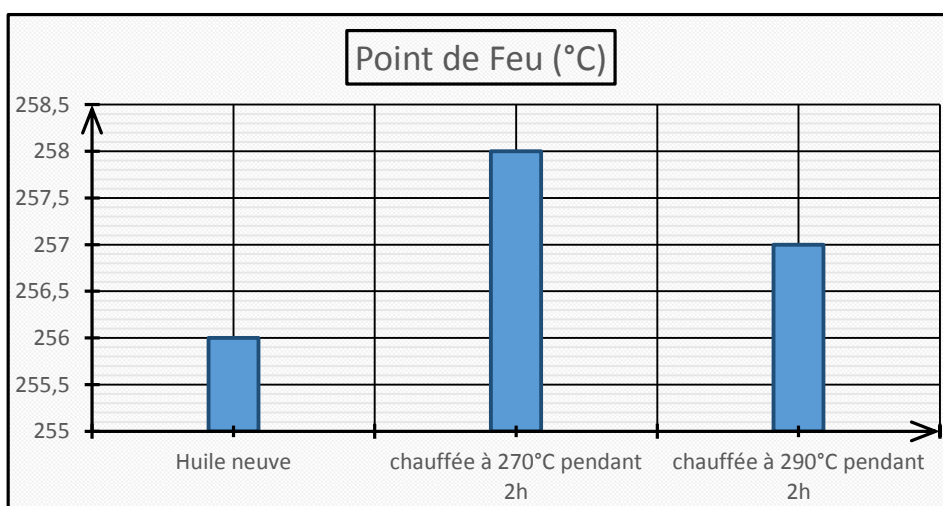


Figure VI.19: Histogramme de l'évolution du point de feu d'huile neuve en fonction de la température de chauffe.

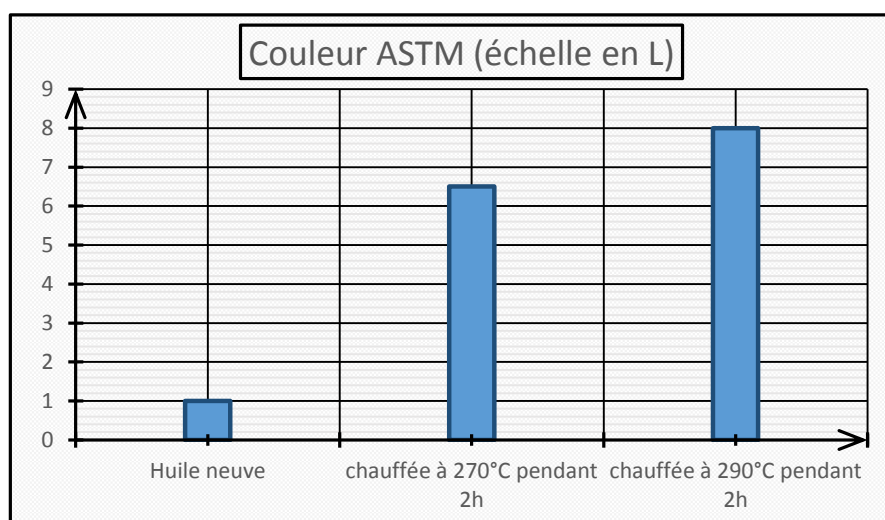


Figure VI.20: Histogramme de l'évolution de la couleur ASTM d'huile neuve en fonction de la température de chauffe.

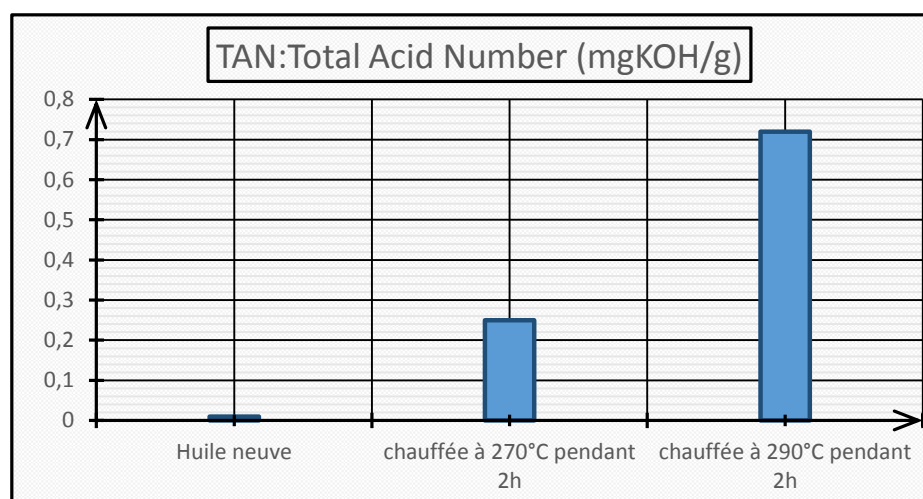


Figure VI.21: Histogramme de l'évolution de la couleur ASTM d'huile neuve en fonction de la température de chauffe.

VI.2.1 Commentaire

Les histogrammes présentés ci-dessus illustrent l'évolution des propriétés physicochimiques de l'huile TORADA TC32 en fonction de la température de chauffage. Les observations significatives sont les suivantes :

- La masse volumique à 20°C et à 15°C a augmenté lorsqu'on a chauffé l'huile à une température de 290°C par rapport à celle de 270°C.
- La viscosité cinématique à 40°C et à 100°C a augmenté pendant le chauffage de l'huile. Cependant, l'indice de viscosité a diminué.

- Le point d'éclair et le point de feu ont augmenté pour la température de chauffe de 270°C, puis on observe une diminution pour la température de 290°C.
- Une augmentation significative du TAN et l'assombrissement de la couleur ASTM sont clairement observés au cours du chauffage de l'huile.

VI.2.2 Interprétation

L'analyse des résultats obtenus a révélé que l'huile neuve TORADA TC32 chauffée a subi une altération de ses propriétés physico-chimiques, ce qui a entraîné les changements suivants :

- Une augmentation de la masse volumique et de la viscosité cinématique.
- Une augmentation suivie d'une diminution du point d'éclair et du point de feu.
- Un assombrissement de la couleur.

Ces changements indiquent le vieillissement et la dégradation de l'huile, qui sont causés par la modification de sa composition et l'apparition de nouveaux produits, comme expliqué précédemment dans la première partie.

Cependant, la variation la plus significative a été observée lors de la mesure du TAN, qui a considérablement augmenté. Et cela est dû à l'essai effectué en présence de l'oxygène.

Ainsi, les résultats de cette étude indiquent que l'indice d'acidité total (TAN) est la propriété la plus indicative du vieillissement des huiles diathermiques lors de leur utilisation.

VI.3 Les mélanges huile neuve- huile en service

La troisième partie de notre étude consiste à réaliser des mélanges d'huile neuve avec de l'huile en service à différents pourcentages, puis à suivre l'évolution des paramètres physicochimiques de l'huile. Les résultats obtenus sont mentionnés dans le tableau ci-dessous :

Tableau VI.14: L'évolution des propriétés physicochimiques des mélanges.

	M1 : 100% S	M2 : 80% S + 20% N	M3 : 60% S +40% N	M4 : 50% S + 50% N	M5 : 40% S + 60% N
Masse volumique à 20°C	0,8589	0,8593	0,8594	0,8595	0,8595

Masse volumique à 15°C	0,862	0,8624	0,8625	0,8626	0,8626
Point d'éclair à vase ouvert (°C)	120	136	166	182	183
Point de Feu (°C)	158	176	202	216	218
Teneur en résidu de carbone (%poids)	0,763	0,54	0,41	0,33	0,263
Point initial d'ébullition (°C)	163,1	163,3	163,4	163,6	163,7
Viscosité cinématique à 40°C (cSt)	16,53	19,58	22	23,35	24,65
Viscosité cinématique à 100°C (cSt)	3,669	4,053	4,306	4,476	4,624
Indice de viscosité	98,53	104	101,3	102,27	102,4

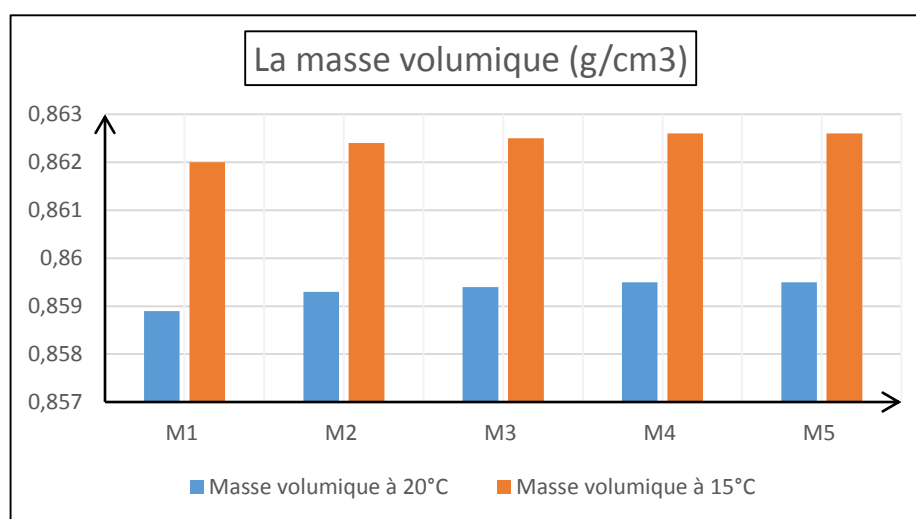


Figure VI.22: Histogrammes de la variation de la masse volumique des mélanges.

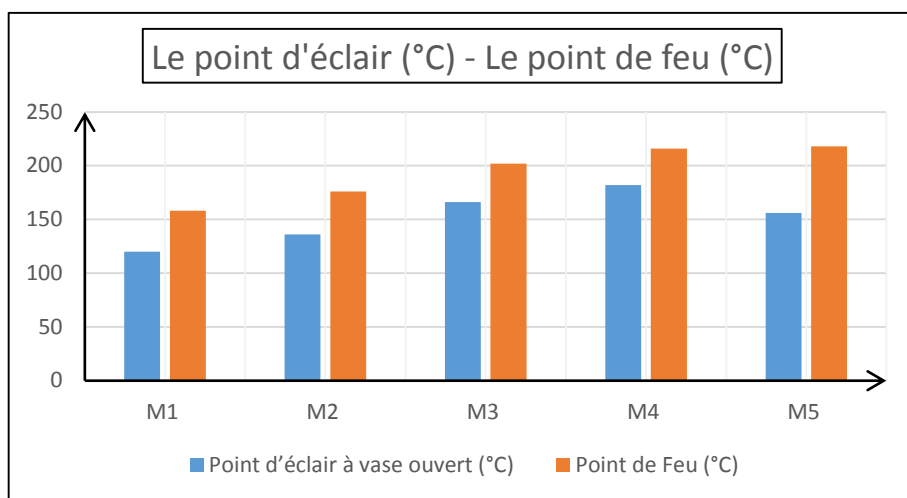


Figure VI.23: Histogrammes de la variation du point d'éclair et point de feu des mélanges.

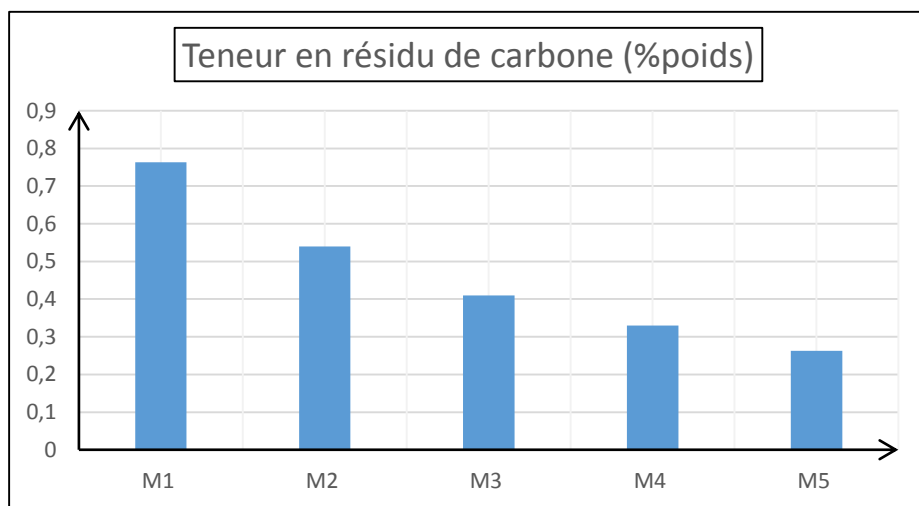


Figure VI.24: Histogramme de la variation du de la teneur en résidu de carbone des mélanges.

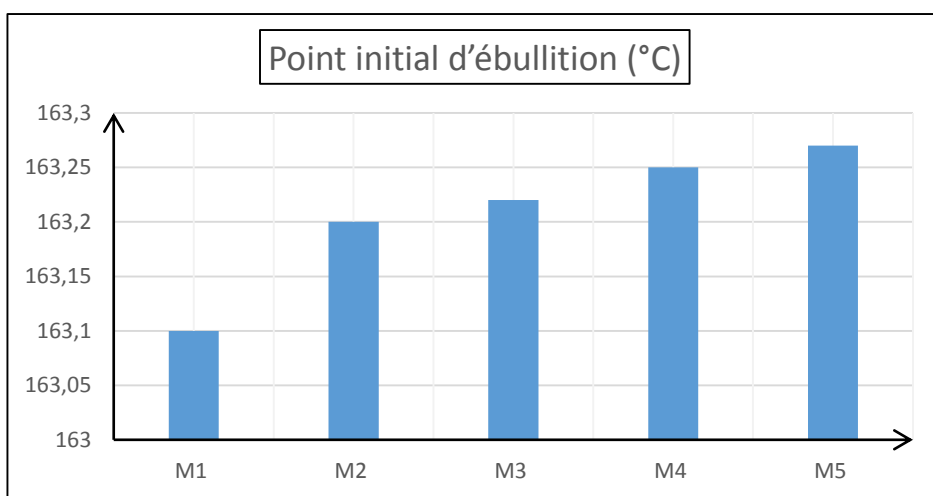


Figure VI.25: Histogrammes de la variation de la variation du point initial des mélanges.

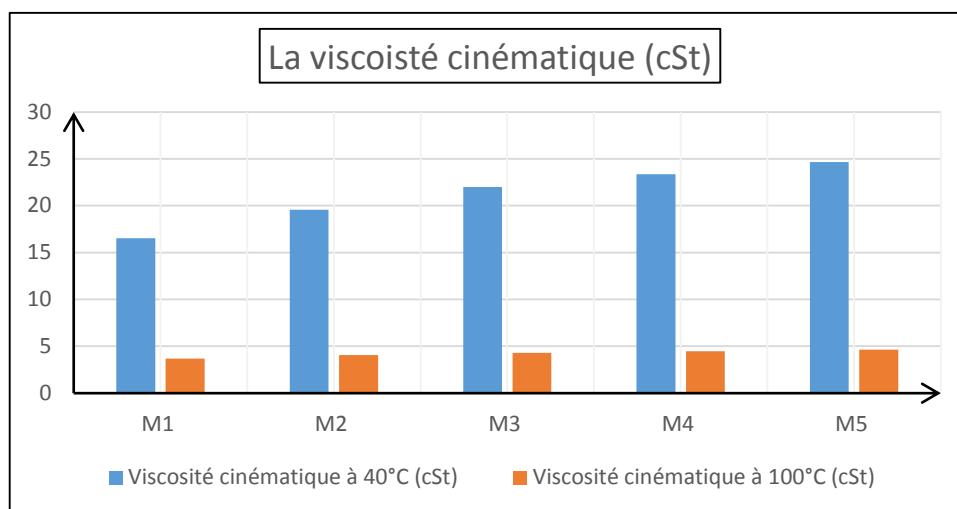


Figure VI.26: Histogrammes de la variation de la viscosité cinématique des mélanges.

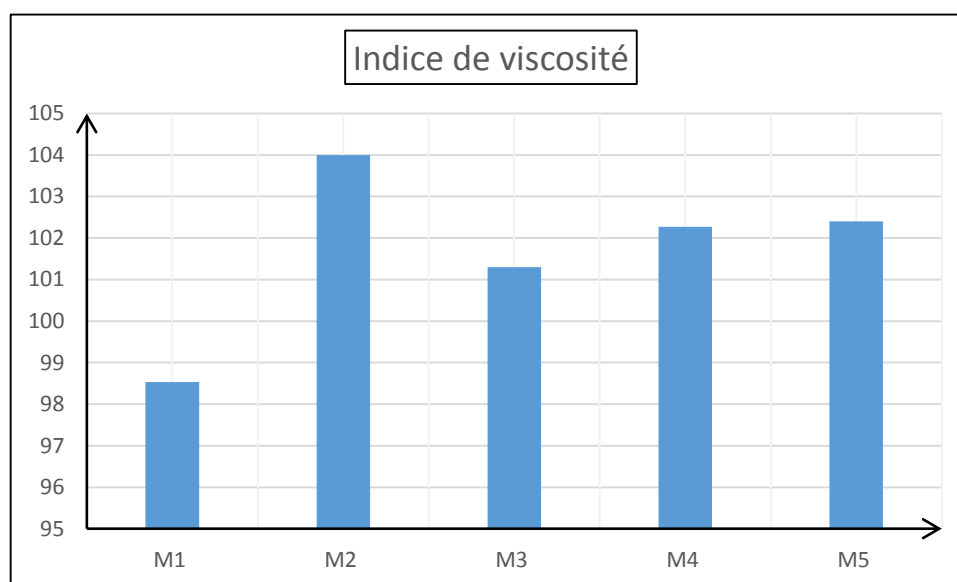


Figure VI.27: Histogramme de la variation de l'indice de viscosité des mélanges.

VI.3.1 Commentaires et interprétations

Une étude a été réalisée en mélangeant de l'huile usée et de l'huile neuve avec différents pourcentages : M1 (100% d'huile usée), M2 (80% d'huile usée et 20% d'huile neuve), M3 (60% d'huile usée et 40% d'huile neuve), M4 (50% d'huile usée et 50% d'huile neuve), M5 (40% d'huile usée et 60% d'huile neuve).

Ces formulations ont été testées selon les normes standards concernant la masse

volumique, la viscosité cinématique, le point d'éclair, le point de feu, le point initial d'ébullition, la teneur en résidu de carbone et l'indice de viscosité.

D'après l'étude précédente, il a été conclu que le vieillissement de l'huile est généralement basé sur la stabilité thermique, les produits de condensation et l'acidité.

Sur la base de ces conclusions, on peut affirmer que la masse volumique est relativement plus faible pour l'huile usée. La masse volumique minimale est due aux phénomènes de craquage qui se produisent lorsque l'huile fonctionne à haute température.

La viscosité cinématique, le point d'éclair et le point de feu augmentent tous avec l'ajout d'huile neuve, car cette dernière possède des valeurs maximales. En d'autres termes, l'ajout d'huile neuve compense la présence d'hydrocarbures légers craqués.

En ce qui concerne la teneur en résidu de carbone, elle est maximale pour l'huile usée et diminue progressivement pour les autres échantillons. La teneur maximale en résidu de carbone dans l'huile usée s'explique par la présence de produits de condensation, en particulier les aromatiques.

Il est évident qu'avec l'ajout d'huile neuve, la teneur en produits aromatiques diminue, ce qui entraîne une diminution de la teneur en résidu de carbone.

Le point initial d'ébullition reste plus ou moins constant, ce qui s'interprète par la persistance de produits légers même avec l'ajout d'huile neuve. Cette propriété caractérise la teneur en produits légers, donc malgré la diminution de la quantité de produits légers avec le mélange d'huile neuve, la valeur du point initial d'ébullition reste relativement constante.

VI.4 Variation des paramètres d'exploitation

Selon les résultats de l'étude précédente, il est conclu qu'il est difficile d'améliorer le point d'ébullition initial par des mélanges (huile neuve –huile en service). Afin d'éviter le phénomène de vaporisation de l'huile, nous proposons, dans cette partie de varier les paramètres d'exploitation de manière à augmenter la pression dans le système en utilisant la pompe située en aval de la cuve d'expansion.

Ainsi, pour chaque point d'ébullition initial donné de l'huile, correspondant à un temps de fonctionnement précis, nous déterminons la pression nécessaire en utilisant la nouvelle fonctionnalité du calculateur de Maxwell-Bonnel.

VI.4.1 Définition de calculateur Maxwell-Bonnel

Le calculateur Maxwell-Bonnel est utilisé pour convertir les températures réelles (ACT) en températures équivalentes atmosphériques (AET) et déterminer la pression nécessaire dans le système de manière à ce que l'AET corresponde à l'ACT.

Il permet de déterminer la température équivalente atmosphérique (AET) à partir de la température de vapeur observée (ACT) dans le système de distillation sous vide. Le calculateur est également capable de déterminer la température de vapeur observée (ACT) si l'AET et la pression sont connues.

Grâce à la nouvelle fonctionnalité, le calculateur Maxwell-Bonnel est doté d'une détermination de pression supplémentaire. En entrant une AET et une ACT, on peut désormais déterminer la pression nécessaire dans le système de manière à ce que l'AET corresponde à l'ACT

PILODIST[®]
Maxwell-Bonnel-Calculator

ACT to AET

Torr	°C ACT	AET
0	0	1157,2 °C

AET to ACT

Torr	°C AET	ACT
0	0	-254,8 °C

Pressure Determination

°C AET	°C ACT	Torr
0	0	762,95 torr

ACT: Temperature AET: Atmospheric Equivalent Temperature
 Version 02/2016

Figure VI.28: Le calculateur Maxwell-Bonnel.

VI.4.2 Résultats obtenus à partir du calculateur

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau VI.15 : Résultats obtenus à partir du calculateur Maxwell-Bonnel.

La date d'échantillonnage de l'huile	La température atmosphérique équivalente(AET) en (°C)	La température atmosphérique convertie (ACT) en (°C)	La pression trouvée en (Torr)	La pression convertie en (bar)
Mars 2021	163.1	300	9890.4	13,185
Mars 2022	167.3	300	9235.3	12,31
Septembre 2022	218.0	300	3856	5.14
Mars 2023	249.7	300	2130.3	2.83

VI.4.3 Interprétation

En général, la relation entre la pression et la température d'ébullition est directement proportionnelle. Lorsque la pression augmente, la température d'ébullition de l'huile augmente également (voir annexe 3). Cela est dû au fait que la pression accrue exerce une force supplémentaire sur les molécules de l'huile, ce qui nécessite une augmentation de l'énergie cinétique pour atteindre la phase de vaporisation.

En conclusion, on a pu éviter l'évaporation de l'huile pour chaque date d'échantillonnage sans atteindre la valeur limite maximale de la pression qui est de 24 Bar.

VI.5 Argumentations et recommandations générales

D'après les deux premières parties de notre étude, qui ont été réalisées et mentionnées initialement, nous avons pu conclure sur le comportement de l'huile TORADA TC 32 vis-à-vis du temps de service et des conditions sévères de température et d'oxygène. Pendant son utilisation, l'huile est susceptible de subir une contamination ainsi qu'une dégradation thermique et oxydative. Chacun de ces phénomènes se manifeste par une variation d'une ou plusieurs propriétés, indiquant ainsi qu'ils ont eu lieu, comme cela a été précédemment détaillé en se basant sur les résultats obtenus et en prenant les propriétés physicochimiques de l'huile neuve

comme référence.

Cependant, à une échelle macroscopique de l'huile, d'une part, il est possible que ces phénomènes se produisent simultanément, et d'autre part, il y a le cycle fermé de dégradation thermique qui génère à la fois des produits légers et un résidu de carbone susceptible de s'accumuler et de se transformer en coke. Ainsi, le phénomène le plus dominant détermine la valeur et la variation de la propriété correspondante qui le caractérise.

La conséquence est que le fluide caloporteur aura une durée de vie plus courte, et le système commencera à perdre son efficacité thermique, car le carbone a un effet isolant et les vapeurs présentes ont une conductivité thermique beaucoup plus faible que celle de liquide.

Suite à cela, la troisième et la quatrième partie de notre étude visent à proposer des solutions pour améliorer les performances actuelles du circuit de chaleur dans l'unité de traitement du gaz qui utilise l'huile étudiée, et pour prolonger la durée de vie de ce fluide caloporteur.

Nous avons d'abord procédé à des mélanges d'huile usée de mars 2023 et d'huile neuve à différents pourcentages afin d'améliorer les propriétés physicochimiques de l'huile en service. Nous avons effectivement obtenu des résultats satisfaisants. Cependant, l'ajout de grandes quantités d'huile neuve n'affecte pas le point initial d'ébullition qui maintient sa valeur plus ou moins constante à cause de la présence persistante de produits légers.

Par conséquent, nous recommandons d'adopter cette solution en ajoutant un pourcentage précis d'huile neuve au niveau du vase d'expansion, après une période courte et précise de fonctionnement. En effet, après trois ans de service, l'huile subit une forte dégradation, et en raison des caractéristiques des huiles minérales du premier groupe, lorsqu'une molécule se dégrade, elle contamine rapidement les autres.

Ce résultat nous a amenés à envisager de varier les paramètres d'exploitation pour une limitation des produits légers, afin de garantir que notre huile à l'intérieur du four soit totalement monophasique. Cela est le principe de la quatrième partie de notre étude.

Elle consiste à utiliser le calculateur Maxwell-Bonnel pour déterminer la pression nécessaire à appliquer pour assurer que notre huile ait un point d'ébullition initial supérieur à 290°C pour chaque période de fonctionnement définie, tout en respectant la valeur maximale de pression pouvant être atteinte

Conclusion générale

L'huile diathermique TORADA TC 32 est une huile minérale de groupe I, un fluide caloporteur de type organique. Elle a pour fonction de transférer la chaleur qu'elle possède depuis le four de chauffe vers l'échangeur, qui est l'organe récepteur dans le circuit de chaleur étudié dans une unité de traitement du gaz.

Cependant, au cours de sa durée de service, l'huile chaude subit une diminution de ses propriétés physico-chimiques due aux phénomènes de dégradation. Par conséquent, elle aura une durée de vie courte et une conductivité thermique plus faible.

Ce projet de fin d'études s'inscrit dans le cadre du suivi des propriétés de l'huile en fonction de sa durée de service, ainsi que dans l'étude de son comportement dans des conditions sévères. L'objectif est de trouver des solutions afin d'augmenter sa durée de vie et de minimiser les phénomènes de dégradation rencontrés.

Pour cela, nous envisageons d'abord de réaliser des mélanges d'huile en service et d'huile neuve avec différentes proportions, puis de suivre l'évolution des propriétés physico-chimiques de chaque mélange. Ensuite, nous varierons le paramètre de la pression pour chaque période en utilisant le calculateur Maxwell –Bonnell, afin d'éviter l'évaporation de l'huile, qui accélère sa dégradation et diminue sa conductivité thermique.

En atteignant l'objectif qui nous est assigné, nous espérons que notre projet trouvera sa concrétisation sur le terrain et apportera une contribution aux connaissances et au progrès au sein de notre université. Enfin, nous espérons que ce travail servira de base de départ pour notre future vie professionnelle et bénéficiera aux promotions futures.

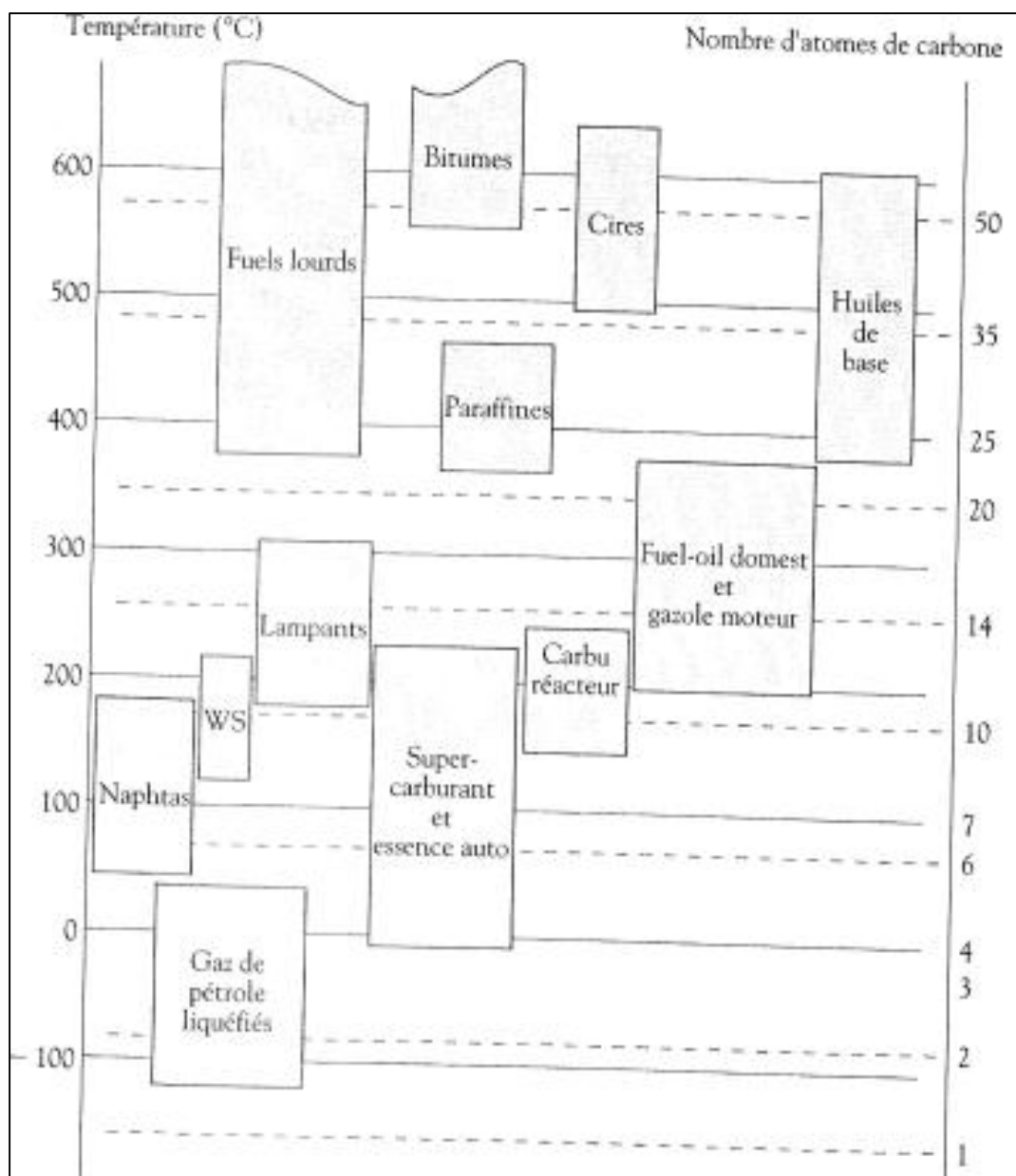
Bibliographie

- [1] I. Krivocheine, Raffinage du pétrole, Moscou.
- [2] IFP Energies nouvelles, «Energies fossiles, tout savoir sur le pétrole».
- [3] J.-P. WAUQUIER, Le raffinage du Pétrole, 1: Produits Pétroliers, Shémas de fabrication, Edition Technip, 1994.
- [4] Technologie du traitement de pétrole.
- [5] «Introduction au raffinage».
- [6] R. S. Kraus, «Le raffinage du pétrole».
- [7] J. AYLE, Lubrifiants, techniques de l'ingénieur.
- [8] «Production et traitement des lubrifiants».
- [9] B. M. said, *Lubrifiants*, 2016.
- [10] «Total Energies,» [En ligne].
- [11] JC.GIROUD, «Fluids & Lubricants,» [En ligne].
- [12] J. AYEL, Lubrifiants: additifs à action chimique, Techniques de l'ingénieur.
- [13] J. AYLE, Lubrifiants: pour en savoir plus, Techniques de l'ingénieur.
- [14] *Utilités: Lubrifiants*, TOTAL Energies.
- [15] Guide des lubrifiants, Petro- Canada lubrifiants.
- [16] les huiles industrielles, Q8- Oils.
- [17] P. WUITHIER, Raffinage et Génie chimie, TOME: 1, Technip.
- [18] Fluides caloporteurs et frigoporteurs - Définitions, critères de choix, Techniques de l'ingénieurs, Edition Technip.
- [19] J. HUDSON, FLUIDES ET SYSTÈMES DE FLUIDES THERMIQUES, Process heating.
- [20] *Technical Investigation into Thermal Oil*, Northern innovation, Technologie de l'huile thermique.
- [21] M. E. Smith, *L'utilisation d'un système de fluide caloporteur à l'huile chaude*, Die Casting Engineer Magazine.
- [22] Manuel d'exploitation de l'unité du traitement de gaz- Algeria.
- [23] hot oil system, Sigma thermal.

- [24] T. Ennis, Safety in design of thermal fluid heat transfert system.
- [25] J. AYLE, Lubrifiants: Propriétés et caractéristiques, Techniques de l'ingénieur, Edition Technip.
- [26] N. BUCHANAN, Heat transfer fluid life, Petro Canada.
- [27] M.born, Lubrifiants et fluides pour l'automobil, Edition Technip.
- [28] H. Hamrouni, les huiles lubrifiantes, Editions universitaires européennes.
- [29] Normalab.
- [30] Les essais normalisés de controle et de qualité des produits pétroliers, IFP Training, Formation industrie, 2006.
- [31] La contamination: Bulettin d'informations techniques, Eastman.
- [32] Fiche technique de l'huile TORADA TC32, Naphtal.
- [33] «Anotn PAAR. Site officiel de la marque Anton Paar, la marque de l'appareil de mesure de la masse volumique à °C,» [En ligne]. Available: <https://www.anton-paar.com/ca-fr/produits/details/analyseur-de-masse-volumique>.
- [34] «Normalab: Marque spécialisée dans la conception d'instruments de laboratoire pétrolier et pétrochimique,» [En ligne]. Available: [/www.normalab.com/](http://www.normalab.com/).
- [35] « HERZOG, by PC, HVM-472 Brochure».
- [36] Apareil de mesure du point d'éclair et point de feu, aptechafrica.fr/instruments-de-laboratoire/marques-2/herzog/.
- [37] Appareil de mesure du TAN, METROHM, [/www.metrohm.com/fr_fr/products/titration/ti-touch.html](http://www.metrohm.com/fr_fr/products/titration/ti-touch.html).
- [38] Appareil de meure de la teneur en eau, Karl Fischer, www.hogentogler.com/-karl-fischer-coulometer-titrator..
- [39] Noramalab, Analyseur de l'huile: analyseur de résidu de carbone Conradson, [/www.directindustry.fr/prod/normalab-sa/product](http://www.directindustry.fr/prod/normalab-sa/product).
- [40] Chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse, [/crapcexpertise.dz/activity/technologies/cgms/](http://crapcexpertise.dz/activity/technologies/cgms/).
- [41] «Distillation sous vide D1160 entièrement automatique,» [En ligne]. Available: <https://brinstrument.com/fr/astm-d1160-fully-automatic>.

Annexes

Annexe I : Température d'ébullition et nombres d'atomes de carbone des principaux produits pétroliers



Annexe II : Fabrication des additifs pour lubrifiants.

Pays	Société	Site de production	Pays	Société	Site de production
Allemagne	Ciba Spécialités chimiques Infiniteum (ex Exxon Chemical) Rohmax Additives Rhein Chemie Rheinau	Marienberg Cologne Darmstadt Mannheim	Italie	Agip Infiniteum (ex Exxon Chemical)	Robassomero Vado Ligure
Belgique	Ethyl Europe Ethyl Europe Infiniteum (ex Shell Additives)	Feluy Gand Gand	Pays-Bas	C.R. Witco S.A.	Amsterdam
France	Atofina Chevron Chemical S.A. Infiniteum (ex Exxon Chemical) Infiniteum (ex Shell Additives) Lubrizol Lubrizol PCAS Rohmax France	Gonfreville Marseille Gravenchon Berre Le Havre Rouen Couterne Lauterbourg	Royaume-Uni	Albright & Wilson Infiniteum (ex Exxon Chemical) Infiniteum (ex Shell Additives) Lubrizol Lubrizol (ex Adibis)	Oldbury Fawley Stanlow Bromborough Hull
			Suisse	Ciba Spécialités chimiques Ciba Spécialités chimiques	Kaisten Schweizerhall

Annexe III : Comparaison des propriétés entre les différentes familles d'huile minérales.

Huiles	paraffiniques	naphthéniques	aromatiques
hydrocarbures dominants	Aliphatiques saturés (alcane)	alicycliques saturés (cyclanes)	cycliques insaturés (aromatiques)
masse volumique	faible (<0,9 kg/dm ³)	Plus élevée (≥ 0,9 kg/dm ³)	forte (> 0,92 kg/dm ³)
point d'éclair	élevé	moins élevé	variable
Point d'écoulement	Mauvais (-9/-18°C)	Très bas (-20/-45°C)	Variable
Indice de viscosité	Elevé (~100)	Faible à moyen (0 à 60)	Très faible (<0)
Stabilité chimique	Très bonne	Bonne	Mauvaise
Stabilité thermique	Assez bonne	Un peu moins élevée	Variable
Résistance à l'oxydation	Bonne	Moins bonne	Faible
Pouvoir solvant	Moyen à faible	Assez élevé	Très élevé
Pouvoir dispersant	Faible	Appréciable	Appréciable
Pouvoir d'étalement	Elevé	Très élevé	très élevé
Compatibilité avec les élastomères	Bonne	Moins bonne	Mauvaise
Toxicité	La plus faible	Intermédiaire	Mauvaise
Biodégradabilité	Limitée	Faible	Très faible

Annexe IV : Variation du point d'ébullition initial des huiles en fonction de la variation de la pression et la température

